

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

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA POLIMÉRICAS
COM MATRIZ DE POLIAMIDA 6 E ARGILA

Pankaj Agrawal

Campina Grande

Agosto/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 BLENDA POLIMÉRICAS
COM MATRIZ DE POLIAMIDA 6 E ARGILA**

Pankaj Agrawal

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

Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

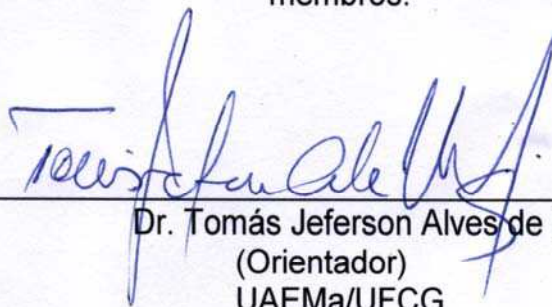
Co-orientador: Prof^ª. Dra. Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CAPES

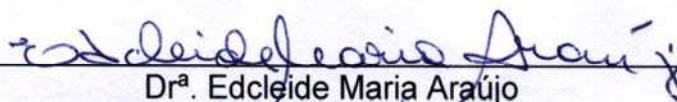
**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA POLIMÉRICAS
COM MATRIZ DE POLIAMIDA 6 E ARGILA.**

Pankaj Agrawal

Tese Aprovada em 23/082011 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
(Orientador)
UAEMa/UFCG



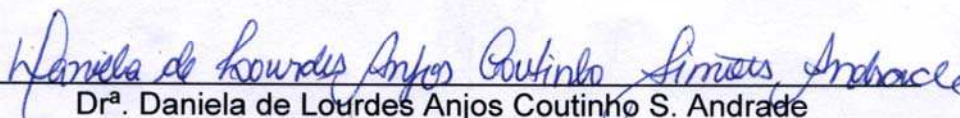
Dr.ª Edcleide Maria Araújo
(Co-Orientadora)
UAEMa/UFCG



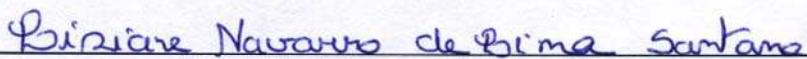
Dr.ª Wilma Sales Cavalcanti
(Examinadora Externa)
Pesquisadora da UFCG



Dr.ª Renata Barbosa
(Examinadora Externa)
UFPI



Dr.ª Daniela de Lourdes Anjos Coutinho S. Andrade
(Examinadora Externa)
Pesquisadora da UFCG



Dr.ª Lisiane Navarro de Lima Santana
(Examinadora Interna)
UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha sobrinha Krishna Nandini.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2002).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2007).

AGRADECIMENTOS

- Ao PPG-CEMat – UFCG;
- Aos professores Tomás Jeferson Alves de Mélo e Edcleide Maria Araújo, pela orientação, conhecimentos transmitidos, apoio e incentivo;
- A todos os professores do PPG-CEMat pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso;
- Aos colegas Gustavo, Bartira, Carlos Thiago, Pablicia, Akidauana, Jéssica, Shirley, Taciana, Sara, Keila, Dayanne, Josiane e Renê;
- A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho;
- À CAPES, ao MCT/CNPq e à CAPES/PROCAD – NF pelo apoio financeiro.

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA POLIMÉRICAS COM MATRIZ DE POLIAMIDA 6 E ARGILA

RESUMO

Este trabalho visa o desenvolvimento de nanocompósitos de blendas poliméricas com matriz de PA6 e argila. Por meio da reometria de torque foi avaliado o efeito dos polímeros funcionalizados polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA), polietileno enxertado com anidrido maléico (PEgMA) e do terpolímero etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EG) na PA6 e no sistema PA6/ argila CL20A. Observou-se que o PEgAA apresentou maior reatividade com a PA6. Entretanto, na presença de argila, o EG foi o que apresentou melhor resultado e foi o escolhido para ser utilizado no desenvolvimento dos nanocompósitos que foram caracterizados por difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Temperatura de Distorção Térmica (HDT), Reometria oscilatória, propriedades mecânicas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os ensaios de DRX indicaram que os sistemas ternários PA6/EG/CL20A e quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada. Os ensaios de TG mostraram que os sistemas PA6/CL20A e PA6/EG/CL20A com a argila CL20A pré-misturada na PA6 apresentaram estabilidade térmica superior à da PA6 e aos demais sistemas. Os resultados de DSC revelaram que os sistemas ternários e quaternários, onde a argila foi pré-misturada com a PA6 apresentaram um pico de fusão à $\sim 212^{\circ}\text{C}$, referente à fase γ da PA6. Os resultados dos ensaios de tração e impacto evidenciaram que apenas os sistemas ternário PA6/EG/CL20A e quaternário PA6/EG/PEAD/CL20A, onde a argila CL20A foi pré-misturada com a PA6, apresentaram propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas às da PA6. Os resultados de MEV revelaram que houve

uma boa dispersão da argila nas blendas. Os resultados de DRX, DSC e HDT indicaram que para os sistemas onde a argila foi pré-misturada com a PA6, a argila está localizada preferencialmente na fase de PA6. Já para os sistemas onde a argila foi pré-misturada com o EG, a argila se localizou preferencialmente na fase de EG.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Blendas Poliméricas, Poliamida 6.

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES FROM POLYMER BLENDS WITH PA6 MATRIX AND CLAY

ABSTRACT

The aim of this work is to develop polymer/clay nanocomposites from polymer blends with polyamide 6 (PA6) matrix. First, the effect of polyethylene grafted with acrylic acid (PEgAA) and polyethylene grafted with maleic anhydride (PEgMA) functionalized polymers and Ethylene-Methyl Acrylate – Glycidyl Methacrylate (EG) terpolymer on PA6 and PA6/Cloisite 20A (CL20A) system. It was observed that PA6 presented higher reactivity with PA6. However, in the presence of the clay, EG terpolymer showed better result and was chosen to be used in the development of the nanocomposites. The blends and the nanocomposites were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG), Differential scanning calorimetry (DSC), Heat distortion temperature (HDT), Oscillatory rheometry, Mechanical properties and Scanning electron microscopy (SEM). XRD tests results indicated that the PA6/EG/CL20A and PA6/EG/PEAD/CL20A systems presented a partially exfoliated structure. TG tests showed that the PA6/CL20A and PA6/EG/CL20A systems where the CL20A clay was premixed with PA6, showed higher thermal stability than that of PA6 and other systems. DSC results revealed the presence of a melting peak at ~ 212 ° C, in the binary and ternary systems where the clay was pre-mixed with PA6, which was attributed to the γ phase of PA6. The results of tensile and impact tests showed that only the PA6/EG/CL20A ternary and PA6/EG/PEAD/CL20A quaternary systems where the CL20A clay was pre-mixed with PA6, presented balanced mechanical properties when compared to PA6. For the systems containing clay, it was observed by SEM that the clay was well dispersed in either PA6 or in the blends without the presence of clay

agglomerates. The results of XRD, DSC and HDT indicated that for systems where the clay was premixed with PA6, the clay is preferably located in the PA6 phase. As for systems where the clay was premixed with the EG, the clay is preferably located in the EG phase.

Keywords: Nanocomposites, Polymer Blends, Polyamide 6.

PUBLICAÇÕES

- AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas com matriz de PA6. *Polímeros*, 2011. Aceito.

- AGRAWAL, P., BRITO, G. F., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Efeito da argila organofílica nas propriedades de blendas de PA6-PEAD e PA6-EG-PEAD. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – 11º CBPol. Aceito.

- AGRAWAL, P., OLIVEIRA, A. D. B., BRITO, G. F., CUNHA, C. T. C., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Nanocomposites based on polymer blends: Effect of the organoclay on the thermo-mechanical properties of PA6/HDPE and PA6/compatibilizer/HDPE blends. TMS 2011 – 140th Annual Meeting and Exhibition, 2011.

- AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Resistência ao impacto de nanocompósitos obtidos a partir de blendas poliméricas com matriz de PA6. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010.

- AGRAWAL, P., BRITO, G. F., CUNHA, C. T. C., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Propriedades Térmicas e Mecânicas de nanocompósitos de Poliamida 6/Compatibilizante/Argila. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 19 CBECiMat, 2010.

- AGRAWAL, P., RODRIGUES, A. W. B., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de blendas poliméricas de Poliamida 6 e Polietileno, 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 18 CBECiMat, 2008.

SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	vi
SUMÁRIO.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Blendas Poliméricas.....	5
3.1.1. Blendas poliméricas de Poliamida 6 e Poliolefinas.....	7
3.2. Nanocompósitos Poliméricos.....	7
3.2.1. Nanocompósitos obtidos a partir de blendas de Poliamida 6 e Poliolefinas.....	10
4. MATERIAIS e MÉTODOS.....	29
4.1. Materiais.....	29
4.1.1. Matriz polimérica.....	29
4.1.2. Fases dispersas.....	29
4.2. Métodos.....	32
4.2.1. Reometria de Torque.....	32
4.2.2. Preparação das misturas polímero/argila.....	33
4.2.3. Moldagem das amostras.....	34
4.2.4. Caracterização dos sistemas.....	34
4.2.4.1. Difração de Raios X (DRX).....	34
4.2.4.2. Termogravimetria (TG).....	35
4.2.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
4.2.4.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT).....	35
4.2.4.5. Reometria Oscilatória.....	35
4.2.4.6. Ensaio Mecânicos de Tração.....	36
4.2.4.7. Ensaio Mecânicos de Impacto.....	36
4.2.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. Reometria de Torque.....	37
5.1.1. Avaliação da reatividade dos polímeros funcionalizados e do terpolímero com a Poliamida 6.....	37
5.1.2. Influência da adição dos polímeros funcionalizados PEgAA, PEgMA e do terpolímero EG no sistema PA6/CL20A.....	40
5.1.3. Efeito da concentração de argila na reologia do terpolímero EG.....	41
5.2. Caracterização dos sistemas.....	44

	Pág.
5.2.1. Sistemas Binários.....	44
5.2.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	44
5.2.1.2. Termogravimetria (TG).....	46
5.2.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
5.2.1.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT).....	49
5.2.1.5. Reometria Oscilatória.....	50
5.2.1.6. Propriedades Mecânicas.....	52
5.2.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.2.2. Sistemas Ternários.....	56
5.2.2.1. Difração de Raios X (DRX).....	56
5.2.2.2. Termogravimetria (TG).....	58
5.2.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	60
5.2.2.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT).....	61
5.2.2.5. Reometria Oscilatória.....	62
5.2.2.6. Propriedades Mecânicas.....	64
5.2.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
5.2.3. Sistemas Quaternários.....	68
5.2.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	68
5.2.3.2. Termogravimetria (TG).....	69
5.2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
5.2.3.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT).....	71
5.2.3.5. Reometria Oscilatória.....	72
5.2.3.6. Propriedades Mecânicas.....	73
5.2.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
5.3. Comparativo entre as propriedades mecânicas dos sistemas ternários e quaternários.....	77
6. CONCLUSÕES.....	79
7. SUGESTÃO PARA PESQUISAS FUTURAS.....	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
ANEXOS.....	93
APÊNDICES.....	104

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 – Composição dos sistemas binários.....	33
Tabela 2 – Composição dos sistemas ternários.....	34
Tabela 3 – Composição dos sistemas quaternários.....	34
Tabela 4 – Temperaturas Onset e Endset da PA6 e dos sistemas binários.....	47
Tabela 5 – HDT da PA6 e dos sistemas binários.....	50
Tabela 6 – Temperaturas Onset e Endset da PA6 e dos sistemas ternários.....	59
Tabela 7 – HDT da PA6 e dos sistemas ternários.....	62
Tabela 8 – Temperaturas Onset e Endset da PA6 e dos sistemas quaternários	70
Tabela 9 – HDT da PA6 e dos sistemas quaternários.....	72
Tabela 10 – Propriedades mecânicas da PA6 e dos sistemas ternários e quaternários.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 1 – Estrutura da Montmorilonita.....	8
Figura 2 – Estrutura molecular da PA6.....	29
Figura 3 – Estrutura molecular do PEAD.....	29
Figura 4 – Estrutura molecular do sal.....	30
Figura 5 – Estrutura molecular do PEgAA.....	30
Figura 6 – Estrutura molecular do PEgMA.....	31
Figura 7 – Estrutura molecular do terpolímero EG.....	31
Figura 8 – Curvas de torque em função do tempo das blendas binárias de PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero.....	37
Figura 9 – Curvas de torque em função do tempo para as blendas de PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero (80/20) contendo 10 pcr de argila CL20A.....	41
Figura 10 – Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CL20A contendo 1-10 pcr de argila organofílica CL20A.....	43
Figura 11 – Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CLNa ⁺ contendo 1-10 pcr de argila sódica CL Na ⁺	43
Figura 12 – Difratoograma de Raios X da argila organofílica CL20A.....	45
Figura 13 – Difratoogramas de Raios X da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.....	46
Figura 14 – Curvas TG da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.....	47
Figura 15 – Curvas DSC da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.....	49
Figura 16 – Curvas reológicas da PA6 e dos sistemas binários.....	52
Figura 17 – Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.....	53

	Pág.
Figura 18 – Resistência à tração da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.....	54
Figura 19 – Resistência ao impacto da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.....	54
Figura 20 – Micrografias dos sistemas binários.....	56
Figura 21 – Difratogramas de Raios X da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).....	58
Figura 22 – Curvas TG da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A PM (PA6).....	59
Figura 23 – Curvas DSC da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A PM (PA6).....	61
Figura 24 – Curvas reológicas da PA6 e dos sistemas ternários.....	64
Figura 25 – Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).....	65
Figura 26 – Resistência à tração da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).....	66
Figura 27 – Resistência ao impacto da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).....	66
Figura 28 – Micrografias dos sistemas ternários.....	68
Figura 29 – Difratogramas de Raios X da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).....	69

	Pág.
Figura 30 – Curvas TG da PA6 e dos sistemas quaternários	86
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).....	70
Figura 31 – Curvas DSC da PA6 e dos sistemas quaternários	
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).....	71
Figura 32 – Curvas reológicas da PA6 e dos sistemas quaternários.....	73
Figura 33 – Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas quaternários	
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).....	74
Figura 34 – Resistência à tração da PA6 e dos sistemas quaternários	
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).....	75
Figura 35 – Resistência ao Impacto da PA6 dos sistemas quaternários	
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).....	75
Figura 36 – Micrografias dos sistemas quaternários.....	76

SIMBOLOS E ABREVIACOES

Å – Ångstrm

ASTM – American society for testing materials

CL20A – Argila organofílica Cloisite™ 20A.

CLNa+ – Argila Cloisite™ sódica

DMTA – Análise termodinâmico- mecânica

DRX – Difraco de raios X.

DSC – Colorimetria exploratória diferencial

E – Módulo elástico

EG – Terpolímero etileno-acrilato de metila – metacrilato de glicidila

EPRgMA - compatibilizante etileno-polipropileno enxertado com anidrido maléico

EFERX – Espectroscopia foto-eletrônica de raios X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perda

HDT – Temperatura de deflexão térmica

IF – ndice de Fluidez

IV – ndice de viscosidade

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MFA – Microscopia de força atômica

MMT – Montmorilonita

MPa – Mega-Pascal

GPa – Giga-Pascal

η^* - Viscosidade complexa

OMMT – Montmorilonita organofílica

P – Pressão

Pa - Pascal

PA6 – Poliamida 6

PBO – Composto de bis oxazolina
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
pcr – Partes por cem de resina
PM – Pré-mistura
POE – Copolímero de etileno-octeno
POEgMA – Elastômero polietileno-octeno enxertado com anidrido maléico
PP – Polipropileno
PEgAA – Polietileno de alta densidade enxertado com ácido acrílico
PEgMA – Polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maléico
PPgMA – Polipropileno enxertado com anidrido maléico
rpm – rotações por minuto
SEBSgMA – Compatibilizante estireno-etileno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maléico.
T – Temperatura
T_c – Temperatura de cristalização
TG – Termogravimetria
T_g – Temperatura de transição vítrea
T_m – Temperatura de fusão

1. INTRODUÇÃO

As blendas poliméricas, misturas de dois ou mais polímeros, são sempre uma alternativa à síntese de novos materiais poliméricos. Entretanto, como a maioria das blendas é imiscível devido à falta de afinidade química entre os seus componentes, é necessária a compatibilização, que pode ser realizada através da adição de um terceiro componente, chamado compatibilizante. Dependendo da sua estrutura molecular, o compatibilizante poderá interagir fisicamente ou quimicamente com os componentes da blenda. Caso ocorra a interação química, haverá a formação de um copolímero *in-situ*, preferencialmente na interface (Dagli et al., 1994; Fellahi et al., 1996; Halldém et al., 2001, Filippone et al., 2007).

Assim como as blendas poliméricas, desde o início da década de 90 os nanocompósitos poliméricos, compósitos onde o reforço exibe uma dimensão em escala nanométrica (10^{-9} m), têm despertado grande interesse tanto da indústria quanto do meio acadêmico. Os nanocompósitos estão sendo aplicados na indústria automobilística, de eletrodomésticos, embalagens, e equipamentos médicos, etc (Fedullo et al., 2007).

Na indústria, pesquisadores da Toyota foram os pioneiros na produção de nanocompósitos de polímero/argila. Eles sintetizaram nanocompósitos de poliamida 6, via polimerização *in-situ*, e os resultados apresentaram excelentes propriedades térmicas e mecânicas (Kiliaris & Papaspyrides, 2010). Em geral, os nanocompósitos apresentam propriedades superiores à dos polímeros puros e compatíveis com às dos compósitos convencionais, porém utilizando baixos teores de cargas (< 10% em peso). Algumas destas propriedades incluem elevados módulos de flexão e elástico, maiores resistência à tração, estabilidade térmica e dimensional, aumento nas propriedades de barreira, e retardância à chama (Fischer, 2003; Kashiwagi et al., 2004; Garcia-Lopez et al., 2005 ; Lu & Mai, 2005).

Nos últimos 10 anos, vários tipos de argilas como a bentonita, cujo argilomineral predominante é a montmorilonita, tem sido utilizados como reforço na produção de nanocompósitos poliméricos (Cho et al., 2001; Tang et al., 2004; Letwimolnun. & Vergnes, 2005 ; Ratinac et al., 2006). A argila é um

material abundante na natureza e de baixo custo, além de proporcionar uma melhora significativa nas propriedades dos polímeros, mesmo em concentrações pequenas. Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura, sobre nanocompósitos obtidos com diferentes matrizes poliméricas, e poucos com blendas poliméricas. O desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas poliméricas é interessante por ser possível a obtenção de diferentes propriedades em função da composição e morfologia com a adição de argila. Apesar de algumas propriedades mecânicas como resistência à flexão e à tração serem melhoradas, outras como a resistência ao impacto, por exemplo, são deterioradas com a incorporação da argila ao polímero. Para mitigar este problema, nanocompósitos obtidos a partir de blendas poliméricas compatibilizadas têm sido estudados. Estes nanocompósitos combinam a elevada resistência ao impacto das blendas com as principais propriedades dos nanocompósitos. Isto é importante do ponto de vista de aplicação, já que a demanda por novos materiais, com propriedades superiores ou diferenciadas das dos existentes, têm crescido significativamente. Portanto, o desenvolvimento de materiais com propriedades que atendam a demandas específicas será sempre um desafio para a pesquisa científica e aplicada, na academia e nos setores de pesquisa e desenvolvimento da indústria. Dentro desta perspectiva, esta pesquisa teve como objetivo principal, desenvolver nanocompósitos de blendas poliméricas com matriz de poliamida 6 e argila organofílica. Para tanto, foram estudados vários sistemas de blendas, como referência, e a mistura destes com argila organofílica, visando compreender o efeito desta nas diferentes propriedades estudadas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de blendas poliméricas com matriz de poliamida 6 (PA6) e argila organofílica, utilizando-se o método de intercalação por fusão.

2.2. Objetivos Específicos

- Investigar a reatividade dos polímeros funcionalizados polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA), polietileno enxertado com anidrido maléico (PEgMA) e do terpolímero etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EG) com a PA6 e a influência destes no sistema PA6/argila por meio da reometria de torque.
- Selecionar o polímero funcionalizado ou terpolímero para ser utilizado na preparação dos nanocompósitos a partir de blendas poliméricas pelo método de intercalação por fusão.
- Desenvolver nanocompósitos a partir de blendas poliméricas com matriz de PA6 com propriedades mecânicas balanceadas, ou seja, aumento da resistência ao impacto sem a perda significativa no módulo (rigidez).
- Avaliar o efeito de diferentes sequências de mistura nas propriedades e morfologia dos nanocompósitos de blendas com matriz de PA6.
- Avaliar o grau de dispersão (intercalação e/ou esfoliação) da argila nas blendas por meio da difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica varredura (MEV).

- Avaliar as propriedades termomecânicas e reológicas das blendas e dos nanocompósitos por meio da termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), temperatura de distorção térmica (HDT) e reometria oscilatória.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Blendas Poliméricas

Blenda polimérica é definida como a mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros. As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa; também podem apresentar co-continuidade de fases, dependendo da composição da blenda. A maioria das blendas é imiscível e por isso apresenta elevada tensão interfacial entre as fases, baixa adesão interfacial, coalescência da fase dispersa, morfologia instável e, conseqüentemente propriedades mecânicas indesejáveis (Folkes & Hope, 1993; Kudva *et al.* 1998; Kim *et al.*, 2008).

A miscibilidade ocorre quando dois ou mais componentes se misturam em nível molecular formando uma fase homogênea. No entanto, quando dois polímeros são misturados, o resultado mais frequente é um sistema que exibe uma separação entre as fases, levando à imiscibilidade. Isto ocorre devido à interação repulsiva entre os componentes, ocasionada pela incompatibilidade química entre os polímeros levando a imiscibilidade. Para que ocorra a miscibilidade numa mistura de dois polímeros, é necessário que a seguinte condição seja satisfeita (Lipatov & Nesterov, 1998; Utracki, 2002):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

Onde: ΔG_m = Energia livre de Gibbs

ΔH_m = Entalpia de mistura

$T\Delta S_m$ = Entropia de mistura a uma temperatura T.

Para um sistema com uma fase, as condições necessárias para a estabilidade das misturas binárias de composição ϕ a uma temperatura fixa T e pressão P são (Lipatov & Nesterov, 1998):

$$\Delta G_m < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Blendas poliméricas miscíveis são homogêneas a nível molecular e estão associadas ao valor negativo da energia livre de mistura. O valor de $T\Delta S_m$ é sempre negativo, já que há um aumento na entropia de mistura. Os pares poliméricos só formarão uma única fase se a contribuição da entropia para a energia livre for maior que a contribuição da entalpia, ou seja,

$$T\Delta S_m > \Delta H_m$$

Se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio termodinâmico. Já para o caso onde $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, apresentando duas ou mais fases.

No caso das blendas imiscíveis é necessário introduzir agentes compatibilizantes que apresentam afinidade com os componentes da blenda reduzindo a tensão interfacial entre as fases e melhorando as propriedades de interesse (Utracki, 2002; Folkes & Hope, 1993; Roeder *et al.*, 2002; Meier Haak *et al.*, 2004; Agrawal, 2007). Nas últimas décadas, grande atenção tem sido dada à compatibilização reativa entre polímeros imiscíveis no estado fundido. Isto ocorre por meio de reações químicas *in-situ* de grupos funcionais presentes nos compatibilizantes (*copolímeros enxertados ou em bloco*) com grupos funcionais presentes nos polímeros. Como resultado, a tensão interfacial entre as fases é reduzida, diminuindo o fenômeno da coalescência e o tamanho das partículas da fase dispersa, além de favorecer a dispersão e a compatibilidade entre os polímeros assegurando uma melhora na transferência de tensões entre as fases (Tzoganakis, 1989; Xanthos, 1992).

3.1.1. Blendas Poliméricas de Poliamida 6 e Poliolefinas

A poliamida 6 (PA6) é um dos termoplásticos de engenharia mais utilizados por apresentar excelentes propriedades termo-mecânicas e de barreira ao oxigênio. Entretanto a PA6 apresenta elevada absorção de umidade, baixa resistência ao impacto em temperaturas sub-ambiente e pobre estabilidade dimensional (Agrawal, 2007). Com estas características os pesquisadores foram motivados a misturá-la com outros polímeros, visando melhorar o seu desempenho e terem alternativas de aplicações tecnológicas. As poliolefinas do tipo polietileno (PE) e polipropileno (PP) que representam o maior consumo entre os polímeros comerciais são as mais utilizadas nas misturas com a PA6, pois apresentam facilidade de processamento, elevada resistência ao impacto, baixa absorção de umidade e baixo custo. Todavia, um dos problemas da mistura da PA6 com estes polímeros é que a PA6 é composta por grupos polares e as poliolefinas são compostas por grupos apolares e não contém grupos funcionais reativos o que torna a mistura imiscível e incompatível, limitando suas aplicações. Como descrito anteriormente, para mitigar este problema, é necessária a adição de um compatibilizante, um copolímero em bloco ou enxertado, que pode interagir com as fases de PA6 e poliolefinas (Dagli *et al.*, 1994; Filippi *et al.*, 2002; Ultracki, 2002).

3.2. Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos são compósitos onde o reforço exibe pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (10^{-9} m). Os nanocompósitos apresentam propriedades superiores às dos polímeros virgens e compatíveis com às dos compósitos convencionais, utilizando baixos teores de cargas (< 10% em peso). Algumas destas propriedades incluem elevado módulo e resistência mecânica, estabilidade térmica e dimensional, propriedades de barreira, e retardância à chama (Fischer, 2003; Kashiwagi *et al.*, 2004; Garcia-Lopez *et al.*, 2005, Lu & Mai, 2005).

Os nanocompósitos de polímero/argila têm recebido grande atenção ultimamente, já que a argila é um material abundante na natureza e de baixo custo, além de proporcionar uma melhora significativa nas propriedades dos polímeros. A argila mais utilizada é a bentonita cujo argilomineral predominante é a montmorilonita (Silva & Ferreira, 2008).

A bentonita pertence à família dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Paiva *et al.*, 2008; Choudalakis & Gotsis, 2009). A estrutura da montmorilonita está representada na Figura 1.

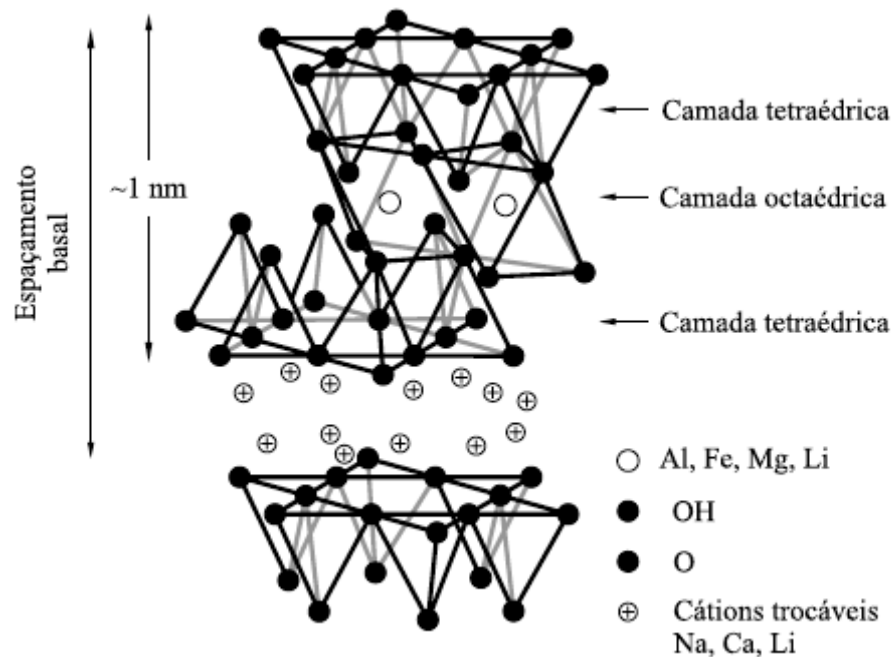


Figura 1. Estrutura da Montmorilonita (Paiva *et al.*, 2008).

As camadas apresentam espessura de aproximadamente 1nm e as dimensões laterais podem variar de 300Å até vários microns dando uma razão de aspecto (comprimento/espessura) superior a 1000. As camadas adjacentes são separadas por lacunas de van der Waals, chamadas de galerias, onde estão localizados os cátions trocáveis como Na⁺, Ca²⁺ e Li⁺. A substituição

isomórfica dos cátions tetraédricos ou octaédricos, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Li^{1+} gera cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions alcalinos e alcalinos terrosos (Choudalakis & Gotsis, 2009; Kiliaris & Papaspyrides, 2010).

Duas características, em particular, da argila desempenham um papel importante no desenvolvimento de nanocompósitos: a primeira é a habilidade das camadas da argila de se dispersarem em camadas individuais; a segunda é a possibilidade de modificar a química da sua superfície através da reação de troca de íons por cátions inorgânicos e orgânicos (Choudalakis & Gotsis, 2009).

Geralmente, o material inorgânico, como é o caso da argila, exibe pouca afinidade com os polímeros orgânicos, principalmente apolares, conduzindo à sua má dispersão na matriz polimérica. Para melhorar essa afinidade, a argila é modificada através da reação de troca de cátions, com tensoativos catiônicos como os cátions de alquil-amônio primários, secundários, terciários e quaternários tornando-a organofílica (Pavlidou & Papaspyrides, 2008; Choudalakis & Gotsis, 2009). A poliamida 6 (PA6), no entanto, por possuir grupos polares ao longo da cadeia polimérica, possui certa afinidade com a argila, o que favorece a sua dispersão. A melhoria nas propriedades dos nanocompósitos depende principalmente do grau de dispersão da argila na matriz polimérica.

Os nanocompósitos podem ser preparados por quatro métodos: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução polimérica, intercalação por fusão e tecnologia sol-gel (Pavlidou & Papaspyrides, 2008). A intercalação por fusão é a mais utilizada devido ao seu baixo custo, elevada produtividade, e compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais, tais como: extrusão e injeção. Neste trabalho, será utilizado o método de intercalação por fusão.

3. 3. Nanocompósitos obtidos de Blendas de Poliamida 6 e Poliolefinas

Diversos trabalhos na literatura descrevem nanocompósitos obtidos de blendas de poliamida 6 e poliolefinas. A seguir, estão apresentados resumos de pesquisas realizadas com estas blendas e argila.

Chow *et al.* (2003a) investigaram a influência do teor de argila e do compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maléico (PPgMA) nas propriedades sob tração e morfologia dos nanocompósitos de PA6/PP/argila organofílica. O teor de argila variou entre 2 e 10% em peso. As blendas e os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca contrarrotacional com temperatura na faixa de 220 e 230°C e as amostras para os ensaios de tração foram moldadas por injeção com temperatura na faixa de 225 a 240°C. A morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados do ensaio de tração mostraram que houve um aumento do módulo com o aumento do teor de argila. O módulo do sistema PA6/PP/argila foi maior que o da blenda PA6/PP. Foi observado um aumento da resistência à tração com o aumento do teor de argila até 4% e, acima deste percentual, houve uma redução gradual da resistência à tração. A adição do PPgMA aumentou significativamente as propriedades sob tração. O efeito sinérgico da argila e do PPgMA aumentou a resistência e a rigidez dos nanocompósitos. Os resultados de MEV mostraram que houve uma boa interação entre a PA6, o PP, o PPgMA e a argila. O PPgMA aumentou a compatibilidade entre a PA6, o PP e a argila além de melhorar a adesão entre as fases de PA6/PP/argila, e reduzir significativamente o tamanho médio das partículas de PP.

Chow *et al.* (2003b) estudaram o efeito do compatibilizante PPgMA nas propriedades mecânicas e morfologia das blendas de PA6/PP (70/30) contendo 4 partes por cem de resina (pcr) de argila montmorilonita organofílica. A mistura foi realizada em extrusora dupla-rosca e as amostras foram obtidas por meio de moldagem por injeção. Os nanocompósitos foram caracterizados por propriedades mecânicas, MEV, microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Os resultados

das propriedades mecânicas mostraram que a resistência à flexão e a rigidez dos nanocompósitos aumentaram significativamente com a adição do PPgMA, devido ao efeito sinérgico do PPgMA e da argila (montmorilonita) organofílica. Os resultados de TG mostraram que a argila organofílica perdeu 30% de sua massa quando submetida à temperatura de até 600 °C, o que foi atribuída à decomposição da octadecilamina intercalada entre as galerias da montmorilonita. Os ensaios de DSC das blendas e dos nanocompósitos mostraram que não houve alteração na temperatura de fusão (T_m) da PA6 com a adição da argila ou do PPgMA. Entretanto, houve um pequeno decréscimo da temperatura de cristalização (T_c) da PA6. Os ensaios de DMTA mostraram que houve um aumento significativo do módulo de armazenamento (G') com a incorporação de 4 pcr de argila organofílica à blenda PA6/PP. Os resultados de MET e DRX mostraram que foram formados nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada. A argila ficou localizada na PA6 e no copolímero *in-situ* PA6gPPgMA, formado na interface entre a PA6 e o PP.

Tang *et al.* (2004) investigaram o efeito de diferentes sequências de mistura na dispersabilidade da montmorilonita organofílica (OMMT) nos nanocompósitos de PP/PA6/argila. Os nanocompósitos, contendo PPgMA como compatibilizante, foram preparados em um misturador de rolos aberto (condições de processamento não especificadas pelos autores) e caracterizados por MET, DRX e teste de inflamabilidade. Os resultados de MET mostraram que houve influência da sequência de mistura na dispersabilidade da OMMT na matriz de PP/PA6. Algumas amostras apresentaram uma estrutura labiríntica, em forma de anéis concêntricos, indicando que a argila ficou localizada no copolímero PPgMA-PA6 formado *in-situ* entre as fases de PP e PA6. Os resultados de DRX mostraram que a fase cristalina predominante nos nanocompósitos de PP/PA6/OMMT foi a α (fase mais estável). Os testes de inflamabilidade mostraram que as amostras contendo anéis concêntricos em suas estruturas, foram as menos inflamáveis.

Chow *et al.* (2005a) estudaram o efeito do compatibilizante etileno-propileno enxertado com anidrido maléico (EPRgMA) nas propriedades mecânicas, reológicas e morfológicas dos nanocompósitos de PA6/PP/OMMT.

As blendas de PA6/PP (70/30) contendo 4pcr de OMMT foram compatibilizadas com 5 pcr EPRgMA. A mistura foi realizada em extrusora dupla-rosca contrarrotacional com temperatura variando de 220 até 230°C e as amostras foram obtidas por meio da moldagem por injeção. Os nanocompósitos foram caracterizados por MEV, MET, DRX e DMTA. O estudo das propriedades reológicas foi realizado em um reômetro placa/placa. Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que a resistência à flexão e a rigidez dos nanocompósitos obtidos a partir da blenda de PA6/PP aumentaram significativamente com a adição do EPRgMA. Os resultados de MEV e DRX mostraram que adição do EPRgMA às blendas de PA6/PP resultou em uma redução dos domínios de PP além de melhorar a sua dispersão. Os resultados de DMTA mostraram que os módulos de armazenamento e de perda da blenda PA6/PP aumentaram com a incorporação da argila e que este aumento foi mais pronunciado na presença do compatibilizante EPRgMA. Os resultados de reometria mostraram que os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') da blenda de PA6/PP aumentaram significativamente com a adição da montmorilonita organofílica. Este aumento foi ainda maior quando o EPRgMA foi adicionado.

Chow *et al.* (2005b) estudaram a morfologia das blendas e a dispersão da argila organofílica nos sistemas PA6/PP/argila por microscopia de força atômica (MFA). O PPgMA foi utilizado como compatibilizante. As blendas e os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca contrarrotacional com temperatura variando entre 220 e 230°C e as amostras moldadas por injeção com temperatura variando de 225 a 240°C. O estudo por MFA mostrou que nas blendas não compatibilizadas a argila ficou localizada na fase de PA6. Já nas blendas compatibilizadas com o PPgMA a argila ficou localizada na fase de PA6gPP ou seja, no copolímero *in-situ* formado, na interface entre as fases de PA6 e PP pela reação entre os grupos finais amina da PA6 com os grupos anidrido do PPgMA.

Chow *et al.* (2005c) estudaram a absorção de água e o envelhecimento higrotérmico nos nanocompósitos de PA6/PP/OMMT. O PPgMA foi utilizado como compatibilizante. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora

dupla rosca contrarrotacional com temperatura variando entre 220 e 230°C e as amostras para os ensaios de tração foram moldadas por injeção com temperatura variando entre 225 e 240°C. Para os testes de absorção de água e envelhecimento higrotérmico, as amostras foram secadas sob vácuo a 80° C até atingirem uma massa constante, e em seguida imersas em água quente nas temperaturas de 30, 60 e 90°C. Ganhos de peso foram registrados periodicamente, removendo as amostras do banho e pesando-as. Além da determinação das propriedades mecânicas a análise da morfologia foi realizada por MEV. Os resultados mostraram que a cinética de absorção de água obedeceu à lei de Fick. Tanto o módulo quanto a resistência à tração foram deterioradas após as amostras serem expostas ao envelhecimento higrotérmico. Houve boa recuperação do módulo e da resistência à tração quando a temperatura de imersão foi de 30°C. A água atuou como plastificante nos nanocompósitos de PA6/PP/OMMT. Em qualquer temperatura de imersão, os nanocompósitos compatibilizados com PPgMA apresentaram excelente capacidade de retenção e recuperação das propriedades. Além de melhorar a resistência dos nanocompósitos contra imersão direta na água, a presença do PPgMA melhorou a resistência dos nanocompósitos ao ataque higrotérmico.

Dharaiya & Jana (2005) investigaram a influência da argila organofílica no desenvolvimento da morfologia na mistura de dois polímeros imiscíveis: PA6 e PP. A mistura foi realizada em um misturador fechado a 220°C e velocidade de 70 rpm durante 7 minutos. A análise da morfologia foi feita por MEV. O estudo mostrou que as partículas de argila ajudaram na redução dos domínios da fase dispersa de PP. Para as blendas sem argila, todas as formas morfológicas, como lamelas, fibrilas e partículas da fase dispersa de PP foram observadas. As partículas de argila reduziram a tensão interfacial entre as fases de PA6 e PP. Grande fração das partículas de argila migrou para a fase de PA6. A ausência de partículas de argila na fase de PP indicou que partículas de argila não participaram na compatibilização do sistema PA6/PP.

Yoo *et al.* (2005) estudaram a influência da adição de argilas na morfologia das blendas de PA6 e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Os nanocompósitos de PA6/PELBD/Argila foram preparados em um

misturador interno Rheomix 600 da Haake, com temperatura de 230°C, velocidade dos rotores de 120 rpm e tempo de mistura variando de 2 a 10 minutos. Os nanocompósitos foram caracterizados por MEV e DRX. Os resultados de MEV mostraram que houve uma redução nos domínios da fase dispersa com o aumento do teor de argila. A argila organofílica ficou localizada predominantemente na fase de PA6 devido à sua maior afinidade com a mesma. Os resultados de DRX mostraram que a distância interplanar basal aumentou de 18,6 para acima de 28Å de acordo com a composição dos nanocompósitos. O aumento foi maior para os nanocompósitos contendo maior teor de PA6.

Gahleitner *et al.* (2006a) estudaram a morfologia e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP/PA6. Os nanocompósitos contendo argila organofílica, foram preparados em duas etapas: inicialmente um concentrado contendo argila e polímero (PP ou PA6) foi processado. Em seguida, este concentrado foi misturado aos polímeros puros ou às blendas. Nas duas etapas, a mistura foi realizada em uma extrusora dupla rosca corrotacional com velocidade das roscas de 300 rpm, taxa de alimentação de 10 kg/h e temperaturas entre 230 e 250°C. Os nanocompósitos foram caracterizados por MEV, MET e propriedades mecânicas. Os resultados de MEV e MET mostraram que em todos os casos a argila organofílica ficou localizada predominantemente na fase de PA6. Como consequência, o módulo dos nanocompósitos foi levemente superior às dos polímeros puros enquanto que a resistência ao impacto foi inferior.

Gahleitner *et al.* (2006b) estudaram a reologia, a morfologia e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP/PA6. As blendas PA6/PP e os nanocompósitos contendo montmorilonita não modificada ou OMMT foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional altamente dispersiva. Como compatibilizantes foram usados o PPgMA e o SEBSgMA. Os estudos reológicos foram realizados em um reômetro com geometria placa-placa e temperaturas de 230 e 260°C. A morfologia foi analisada por MET. Os resultados de reologia, indicaram que houve um aumento da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento quando a argila foi adicionada aos polímeros

puros. A reologia da blenda PA6/PP foi pouco afetada quando a argila foi adicionada. Os resultados de MET mostraram que a argila ficou localizada na fase de PA6. O módulo de flexão dos nanocompósitos foi ligeiramente superior ao dos polímeros puros enquanto que a resistência ao impacto foi inferior.

Hassan *et al.* (2006) estudaram o efeito do elastômero polietileno-octeno enxertado com anidrido maléico (POEgMA) nas propriedades mecânicas e na morfologia dos nanocompósitos de PA6 e PP. O POEgMA foi utilizado tanto como modificador de impacto quanto como compatibilizante para a blenda. O teor de PA6 variou entre 60 e 80% (em peso) na blenda PA6/PP. Os nanocompósitos contendo 4% (em peso) de argila foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional e as amostras para os ensaios de resistência ao impacto e à tração foram moldadas por injeção. O MEV foi utilizado para estudar a microestrutura. Os autores observaram que com adição de 10% de POEgMA às blendas PA6/PP houve um aumento considerável da resistência ao impacto e uma redução do módulo e da resistência à tração. Já a adição de 4% (em peso) de argila à blenda PA6/POEgMA/PP aumentou o módulo e a resistência à tração enquanto que a resistência ao impacto foi reduzida. Os resultados de MEV mostraram que houve a redução do tamanho médio das partículas de POEgMA com a adição da argila e com o aumento do teor de PA6 nas blendas de PA6/PP.

Wahit *et al.* (2006a) estudaram a morfologia e o comportamento termomecânico dos nanocompósitos de PA6/PP tenacificados com o copolímero de etileno-octeno (POE). O PPgMA também foi utilizado como compatibilizante. As blendas de PA6/PP contendo 10% (em peso) de POE, 5% (em peso) de PPgMA e diferentes concentrações (2-6% em peso) de OMMT foram preparadas em extrusora dupla rosca corrotacional, com velocidade das roscas de 50rpm e temperaturas variando de 200 até 240°C. As amostras para os ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto foram moldadas por injeção com temperatura de 210 até 240°C. Além das propriedades mecânicas, os nanocompósitos foram caracterizados por MEV, DRX, DSC, TG e DMTA. Os resultados mostraram que a incorporação da argila na blenda PA6/PP melhorou a resistência à tração e a rigidez, enquanto que a resistência ao

impacto foi deteriorada. A adição do POE à blenda PA6/PP aumentou a resistência ao impacto e diminuiu a resistência à tração e a rigidez. Para os sistemas PA6/PP/POE houve um aumento da resistência à tração e rigidez com o aumento da concentração de argila até 4%. Os ensaios de DMTA indicaram que os sistemas PA6/PP, PA6/PP/POE e PA6/PP/POE/argila apresentaram um declínio gradual do módulo de armazenamento (G') na faixa de temperatura entre 100 e 150°C. Houve um aumento significativo do G' com a adição da argila organofílica ao sistema PA6/PP/POE. Os resultados de DSC mostraram que a adição de argila não influenciou na temperatura de fusão e cristalinidade da PA6 e do PP. Os resultados de TG indicaram que houve uma melhora na estabilidade térmica do sistema PA6/PP/POE com a adição de até 4% de argila organofílica. O estudo da morfologia por MEV mostrou que a adição do PPgMA melhorou a compatibilidade entre a PA6 e o PP e que tanto o PP quanto o POE ficaram bem dispersos no sistema PA6/argila.

Wahit *et al.* (2006b) investigaram o efeito da argila organofílica e do copolímero de etileno-octeno (POE) na morfologia e propriedades mecânicas das blendas de PA6/PP. As blendas e os nanocompósitos contendo 4% em peso de argila organofílica foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional com velocidade das roscas de 50 rpm e perfil de temperatura de: 220-220-230-240°C. As amostras foram moldadas por Injeção. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, MEV e propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que a incorporação de 4% de argila à blenda PA6/PP aumentou consideravelmente o módulo e a resistência à tração e reduziu a resistência ao impacto. A incorporação do POE aumentou a resistência ao impacto e reduziu o módulo e a resistência à tração. As blendas contendo argila e POE apresentaram maior resistência ao impacto e maior rigidez que à blenda PA6/PP. A adição da argila à blenda PA6/PP/POE reduziu os domínios de POE e melhorou a sua dispersão e distribuição na blenda PA6/PP.

Erdmann *et al.* (2007) estudaram a estrutura e a morfologia nanocompósitos de PEAD/PA6/argila organofílica por MEV, DRX e MET. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação por fusão em

um reômetro de torque Haake Rheocord 9000 equipado com rotores do tipo roller com velocidade de 60rpm, temperatura de 245°C por 10 minutos. A concentração de argila foi de 3% (em peso) e as concentrações da PA6 e do PEAD foram de 57 e 43% (em peso) respectivamente. Filmes para ensaios de MEV, DRX e MET foram preparados por compressão a 240°C. Os ensaios de MEV mostraram que a PA6 formou a fase contínua e que o PEAD formou a fase dispersa. Os ensaios de DRX mostraram que houve uma redução significativa na intensidade do pico da argila e que este foi deslocado para ângulos menores indicando que nanocompósitos intercalados/esfoliados foram obtidos. As análises de MET mostraram que houve a formação de nanocompósitos com estrutura esfoliada.

Su *et al.* (2007) investigaram o efeito da argila organofílica nas blendas de PP/PA6 sem a presença de compatibilizantes. Os nanocompósitos foram preparados em um misturador interno 600MMX, conectado a um reômetro de torque RHEOCORD RC90, equipado com rotores do tipo sigma com velocidade de 20 rpm e temperatura de 220°C. Os nanocompósitos foram caracterizados por MEV, MET, FTIR e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (EFERX). Com base nos dados do reômetro de torque, os autores concluíram que na presença da argila a fusão da PA6 e da sua blenda com matriz de PP é mais rápida. Os resultados de MEV e MET mostraram que com a presença da argila os domínios da fase dispersa são reduzidos. A argila organofílica ficou localizada predominantemente na interface entre a matriz de PP e a fase dispersa de PA6. A argila presente na interface atua como compatibilizante para a blenda imiscível de PP/PA6, resultando em uma melhor dispersão da PA6 na matriz de PP. Os resultados de FTIR e EFERX, após a extração da PA6 com ácido fórmico, indicaram que na presença da argila organofílica, a interface ainda apresenta traços de PA6, enquanto que a fase de PA6 é completamente removida do sistema sem argila, sugerindo que há uma forte interação entre a PA6, o PP e a argila organofílica.

Fang *et al.* (2007) estudaram o efeito da argila na morfologia das blendas binárias de PA6 com polietileno de alta densidade (PEAD) e de PA6 com polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA). Os nanocompósitos de

PA6/PEAD/argila organofílica e de PA6/PEgAA/argila organofílica foram preparados em um misturador Thermo-Haake Rheomix a 220°C e velocidade da rosca de 60rpm durante 12 minutos. A influência da argila organofílica na morfologia dos nanocompósitos foi investigada por MEV. O grau de dispersão da argila nos polímeros foi investigado por DRX e MET. Os resultados de MEV mostraram que houve uma redução no tamanho da fase dispersa de PEAD e da fase de PEgAA com o aumento do teor de argila organofílica. Os resultados de DRX e MET mostraram que a argila foi predominantemente intercalada e com alguma evidência de esfoliação parcial.

Kusmono *et al.* (2008 a) estudaram a influência do compatibilizante estireno-etileno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maléico (SEBSgMA) na morfologia e propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de PA6/PP/argila organofílica. Blendas de PA6/PP (70/30) contendo 4 pcr (partes por cem de resina) de argila modificada organicamente (argila organofílica) foram preparadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional e em seguida moldadas por injeção. A estrutura dos nanocompósitos foi caracterizada por DRX e MET. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram determinadas por meio de ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto Izod. As propriedades térmicas foram determinadas por meio da TG e por DSC. Os resultados de DRX e MET indicaram uma estrutura esfoliada para os nanocompósitos de PA6/PP/Argila organofílica com e sem SEBSgMA. Com exceção da rigidez e da resistência à tração, a adição do SEBSgMA nos nanocompósitos PA6/PP/argila organofílica aumentou a ductilidade, resistência ao impacto e a tenacidade da fratura. Os resultados de DSC mostraram que o efeito da adição do SEBSgMA no comportamento da fusão e cristalização do nanocompósito PA6/PP/argila organofílica foi insignificante. Os resultados de TG mostraram que a adição do SEBSgMA aumentou a estabilidade térmica do nanocompósito.

Kusmono *et al.* (2008 b) estudaram as propriedades dos nanocompósitos de PA6/PP via organofilização da montmorilonita e compatibilização. A montmorilonita foi organofilizada com a dodecilamina tornando-se organofílica (OMMT). Os nanocompósitos de PA6/PP (70/30)

contendo OMMT e PPgMA como compatibilizante foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante com temperatura variando de 230 a 240°C e velocidade das roscas de 70 rpm. As amostras para os ensaios de resistência à tração e resistência à flexão foram preparadas por Injeção. Além de propriedades mecânicas, os nanocompósitos foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), DRX, TG, HDT e MET. Os ensaios de FTIR mostraram a presença de grupos orgânicos como -NH e -CH e os ensaios de DRX mostraram que houve a expansão da distância interplanar basal, indicando que a modificação da argila montmorilonita com dodecilamina foi realizada com sucesso. Resultados de DRX e MET revelaram que houve a formação de uma estrutura mista (intercalada e esfoliada) para os nanocompósitos de PA6/PP/OMMT enquanto que a adição do PPgMA ao sistema PA6/PP/OMT levou à formação de uma estrutura esfoliada. A adição da OMMT à blenda PA6/PP aumentou a rigidez, estabilidade térmica e HDT, mas reduziu a tenacidade. A presença do PPgMA no nanocompósito PA6/PP/OMMT melhorou a rigidez, a resistência, ductilidade, resistência ao impacto e HDT.

Kusmono *et al.* (2008 c) estudaram o efeito compatibilizante do SEBSgMA nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6/PP contendo diferentes tipos de montmorilonita organofílica (OMMT). Três tipos de OMMT foram preparados por meio da modificação da montmorilonita com sais quarternários de amônio. As OMMT's modificadas com os sais dodecilamina, ácido 12 aminolaurico e estearilamina foram denominadas D-MMT, A-MMT e S-MMT, respectivamente. Além destas, foi utilizada uma OMMT comercial denominada C-MMT. Os nanocompósitos de PA6/PP contendo 4 pcr de OMMT e 5 pcr de SEBSgMA foram preparados em uma extrusora dupla rosca corrotacional com temperatura variando entre 230 e 240°C e velocidade das roscas de 70rpm. As amostras foram obtidas por meio da moldagem por injeção. Os nanocompósitos foram caracterizados por índice de fluidez (IF), DRX, MET, propriedades mecânicas e DMTA. Os resultados do IF mostraram que a adição da OMMT à blenda PA6/PP reduziu o IF, o que foi atribuído à interação entre os grupos amina presentes nos sais de amônio com os grupos

amida da PA6. A redução no IF foi mais significativa na presença do compatibilizante SEBSgMA, e foi atribuída à reação entre os grupos finais amina da PA6 com os grupos anidrido presentes no anidrido maléico (MA). Os resultados de DRX e MET revelaram que a presença do SEBSgMA não produziu qualquer efeito aparente na dispersão da OMMT na matriz de PA6/PP. Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que a adição do SEBS-MA aos nanocompósitos melhorou a resistência, a ductilidade e a resistência ao impacto e diminuiu a rigidez. Os resultados do DMTA mostraram que a incorporação do SEBSgMA levou a uma diminuição do módulo de armazenamento dos nanocompósitos. A S-MMT apresentou maior efeito reforçante, maior distância interplanar basal e melhor dispersão na matriz de PA6/PP.

Filippone *et al.* (2008) investigaram o efeito da argila organofílica na morfologia, reologia e propriedades mecânicas das blendas de PEAD e PA6 (75/25 partes). As blendas e seus nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla-rosca corrotacional. A influência da argila na morfologia da blenda foi investigada por meio de difração de raios X de alto ângulo (WAXD), MEV, MET e experimentos de extração quantitativa. Foi observado que a argila organofílica fica localizada exclusivamente na fase mais hidrofílica de PA6 durante a mistura. O processo de extrusão promove a formação de domínios altamente alongados e separados de PA6 ricos em argila organofílica. Quando o material é fundido novamente, a morfologia torna-se co-contínua. Não houve uma melhora na adesão entre as fases de PEAD e PA6 com a adição da argila. Os testes reológicos mostraram que a microestrutura co-contínua confere ao nanocompósito de blenda várias características semelhantes às de um nanocompósito com uma única fase polimérica.

Scaffaro *et al.* (2008) estudaram nanocompósitos obtidos a partir de blendas compatibilizadas de PA6 e PEAD. O compatibilizante utilizado foi o PEGAA (contendo 6,2% de ácido acrílico) + composto de bis oxazolina (PBO.) A argila foi modificada com um sal quaternário de amônio para torná-la organofílica. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, MET, MEV, propriedades mecânicas e medidas reológicas em reômetro de placas

paralelas. Análises de FTIR e DSC foram utilizadas para investigar a possível inibição da cristalização e a degradação do modificador orgânico da argila. As análises de DRX e MET mostraram que houve uma intercalação moderada da argila, principalmente nas blendas compatibilizadas. Os resultados de MEV mostraram que a presença da argila levou a uma mudança significativa na morfologia. As blendas não compatibilizadas contendo argila apresentaram uma redução significativa no tamanho da fase dispersa, mesmo não havendo uma boa adesão entre as fases de PA6 e PEAD. Os nanocompósitos compatibilizados com o PEGAA/PBO apresentaram uma morfologia semelhante à da blenda não compatibilizada. As análises de FTIR e DRX mostraram que houve um pequeno decréscimo na cristalização, principalmente da fase de PEAD. Os resultados também indicaram que houve uma degradação significativa do composto utilizado para modificar a argila, o que levou a propriedades mecânicas indesejáveis.

Kusmono *et al.* (2009a) investigaram o comportamento de absorção de água de nanocompósitos de PA6/PP. Os nanocompósitos contendo 4 pcr de OMMT e 5 pcr de compatibilizante (SEBSgMA ou PPgMA) foram preparados em uma extrusora dupla rosca corrotacional com temperatura variando de 230 até 240°C e velocidade das roscas de 70 rpm. Amostras para ensaios de tração foram moldadas por injeção. As temperaturas utilizadas foram 190, 235, 250, 255 e 260°C. A temperatura do molde foi 110°C. Para os ensaios de absorção de água as amostras (para ensaio de tração) foram secadas em estufa sob vácuo a 80°C até que uma massa constante fosse obtida. Os dados de ganho de massa foram obtidos através da constante remoção periódica das amostras do banho de água e pesagem das mesmas em uma balança. Em seguida, foram realizados ensaios de tração. A morfologia dos nanocompósitos foi analisada por MEV. Os resultados mostraram que a cinética de absorção de água dos nanocompósitos obedeceu à Lei de Fick. A difusividade da blenda PA6/PP aumentou com a presença de argila e diminuiu na presença de compatibilizantes. Devido a absorção de água, a rigidez e a resistência à tração dos nanocompósitos diminuíram enquanto que a ductilidade aumentou

consideravelmente. A adição de compatibilizantes reduziu os domínios da fase dispersa de PP.

Kusmono *et al.* (2009b) avaliaram o efeito da modificação da argila sódica nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PA6/PP/argila. A argila sódica foi modificada utilizando-se três diferentes tipos de sais de alquil amônio: Dodecilamina, ácido 12-aminoláurico e estearilamina. Os nanocompósitos contendo 4pcc de argila modificada foram preparados pelo método de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca corrotacional com temperatura variando de 230 até 240°C e velocidade das roscas de 70 rpm. O efeito da modificação da argila nas propriedades morfológicas e mecânicas dos nanocompósitos de PA6/PP foi investigado por DRX, MET, ensaios de tração e ensaios de impacto. As propriedades térmicas foram caracterizadas utilizando-se a TG, DMA e HDT. Os resultados de DRX e MET indicaram a formação de uma estrutura esfoliada para os nanocompósitos de PA6/PP contendo argila modificada com estearilamina. Já os nanocompósitos de PA6/PP contendo argila modificada com dodecilamina ou ácido 12 aminoláurico apresentaram estrutura parcialmente esfoliada. A incorporação da argila aumentou a rigidez e diminuiu a ductilidade e a tenacidade da blenda PA6/PP. Dentre os nanocompósitos de PA6/PP, aquele contendo a argila modificada com estearilamina foi o que apresentou maior resistência à tração, maior resistência à flexão e melhores propriedades térmicas.

Filippi *et al.* (2009) avaliaram o efeito da argila organofílica na morfologia e nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e PA6 sem e com o compatibilizante SEBSgMA. As blendas e os nanocompósitos foram preparados em um misturador interno Brabender com velocidade dos rotores de 60rpm e durante 10 minutos. No caso da mistura da argila com os polímeros puros, a temperatura de mistura foi de 160°C para o sistema SEBSgMA/argila, 195°C para o sistema PEBD/argila e de 235°C para o sistema PA6/argila. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX e MEV. As amostras para os ensaios de DRX foram preparadas por compressão a 235°C. Os resultados de DRX mostraram que houve intercalação

da argila na PA6 e no PEBD e esfoliação no SEBSgMA até a concentração de 10%. Tanto o SEBSgMA quanto a argila se comportaram como agentes emulsificantes eficazes para a blenda PA6/PEBD. O SEBS aumentou a tenacidade e reduziu a rigidez enquanto a argila aumentou a rigidez e diminuiu a tenacidade. Quando a argila e o SEBS foram empregados em conjunto, em proporções apropriadas, foi possível a obtenção de um nanocompósito com excelente morfologia e um balanço satisfatório entre a rigidez e a tenacidade.

Kusmono *et al.* (2010) investigaram o efeito dos compatibilizantes PPgMA e SEBSgMA e da velocidade de ensaio nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6/PP contendo diferentes tipos de OMMT. Os nanocompósitos de PA6/PP contendo 4pcr de OMMT e 5 pcr de compatibilizantes foram preparados em extrusora dupla rosca corrotacional (230-240°C e 70rpm) e as amostras para os ensaios foram moldadas por injeção. As propriedades mecânicas foram avaliadas através dos ensaios de tração em velocidades de 50 e 500 mm/min e de ensaios de fratura, realizados em corpos de prova entalhados, em velocidades de 1, 100 e 500 mm/min. Os autores concluíram que no geral, a resistência à tração dos nanocompósitos sem e com compatibilizantes permaneceu praticamente inalterada, mas o alongamento na ruptura aumentou com o aumento da velocidade de ensaio. Houve um decréscimo acentuado da tenacidade de fratura da blenda PA6/PP com a incorporação da OMMT. Já quando PPgMA e o SEBSgMA foram adicionados, houve um aumento da tenacidade de fratura dos nanocompósitos PA6/PP/OMMT. Em velocidade de ensaio elevada, o SEBSgMA foi mais efetivo que o PPgMA devido a sua natureza elastomérica.

Motamedi & Bagheri (2010) estudaram a relação estrutura-propriedades em nanocompósitos ternários constituídos de PP/PA6/argila. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca contrarrotacional a 300 rpm e em temperaturas de 195-245°C. As amostras para os ensaios foram moldadas por injeção nas mesmas temperaturas de extrusão. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, MET, MEV e propriedades mecânicas sob tração. Os resultados mostraram que os nanocompósitos PP/PA6/argila apresentaram uma estrutura intercalada e que as partículas de

argila ficaram completamente concentradas na fase de PA6. Houve o alinhamento de partículas de argila próximo à interface entre as fases de PP e PA6. A argila e a PA6 apresentaram um efeito sinérgico no desempenho mecânico do PP, aumentando o módulo elástico e a resistência no escoamento, respectivamente.

Dintcheva *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição de pequenas concentrações de argila organofílica no comportamento termo-oxidativo das blendas de PEAD/PA6 (75/25) e PEBD/PA6 (75/25). Os nanocompósitos foram preparados em duas etapas: primeiro a argila foi misturada aos polímeros em extrusora dupla rosca corrotacional. O material foi granulado e em seguida extrudado em uma extrusora mono-rosca para a produção de filmes para os estudos de foto-oxidação. O envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara QU-V contendo 8 lâmpadas emissoras de radiação UV-B. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, FTIR, DSC, MEV e propriedades mecânicas. Segundo os autores, a presença de argila organofílica promoveu uma inesperada formação de morfologia co-contínua para a blenda de PEAD/PA6 sem uma melhora significativa da adesão interfacial, diferentemente do que aconteceu com a blenda PEBD/PA6, que exibiu uma morfologia finamente distribuída e uma aparente melhora na adesão interfacial. Os resultados do envelhecimento acelerado (UV-B) mostraram que devido ao alto grau de cristalinidade do PEAD, as blendas de PEAD/PA6 com e sem argila apresentaram maior resistência à foto-oxidação do que os sistemas contendo PEBD. Os resultados dos ensaios mecânicos e de FTIR indicaram que a presença de argila organofílica resultou em uma acelerada degradação foto-oxidativa dos sistemas contendo PEBD. Já para os sistemas contendo PEAD, a presença da argila organofílica aumentou a resistência à foto-oxidação.

Filippone *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição de diferentes concentrações de argila organofílica comercial Cloisite® 15A na morfologia de blendas de PEAD/PA6. As misturas foram preparadas em extrusora dupla rosca corrotacional, com perfil de temperatura de 140°- 200°- 240° – 240° – 240° - 220°C e velocidade de 60 rpm. A concentração de PA6 variou entre 25 e

75 (% em peso). Já a concentração de argila variou entre 1 e 20 pcr. Filmes com 1,2 mm de espessura foram preparados por compressão a 255°C aplicando-se uma pressão de ~150 bar por 2 minutos. As amostras para as análises foram retiradas destes filmes. Os sistemas foram caracterizados por MEV e MET. Os resultados da análise morfológica mostraram que a argila ficou localizada preferencialmente na fase de PA6. Quando a PA6 era a fase majoritária, a adição de argila, mesmo em pequena concentração, reduziu significativamente o tamanho médio das partículas da fase dispersa de PEAD. Já quando a PA6 era a fase minoritária, o aumento do teor de argila resultou no aumento do grau de co-continuidade da fase de PA6.

Somwangthanaroj *et al.* (2010) avaliaram as propriedades mecânicas, termo-mecânicas e a micro-estrutura dos nanocompósitos de PP/PA6/argila. As blendas e os nanocompósitos foram preparados em extrusora (não foi informado se a extrusora era mono ou dupla rosca) a 230°C e velocidade de 230 rpm. A razão PP:PA6 foi mantida constante em 13 : 6 (em peso) e os teores de PPgMA, utilizado como compatibilizante, e de argila 0,5-2 0,5-1,5 respectivamente. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, DSC, DMTA, propriedades mecânicas, MEV e MET. Os resultados de DRX e DSC indicaram que o grau de cristalinidade da PA6 diminuiu na presença do PPgMA. Houve o aumento do módulo elástico do sistema PP/PA6/PPgMA/argila com o aumento do teor de argila de 0.5 até 1.5. O módulo de armazenamento dos nanocompósitos aumentou com o teor de argila. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PP nos nanocompósitos aumentou com o aumento do teor de argila. As análises por MEV e MET indicaram que a argila ficou localizada na interface entre o PP e a PA6.

Wang *et al.* (2010) estudaram o comportamento da cristalização em nanocompósitos de PP/PA6/OMMT. As blendas sem argila e os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca a 230°C com velocidade das roscas de 50 rpm durante 25 minutos sob atmosfera de nitrogênio. O PPgMA foi utilizado como compatibilizante. Amostras na forma de placas com 1,5 mm de espessura, foram moldadas por Injeção, utilizando-se uma micro-injetora, a 240°C e caracterizadas por DRX, MEV e DSC. O

resultados de DRX indicaram que houve esfoliação da argila nos sistemas PP/PA6/OMMT e PP/PA6/PPgMA/OMMT e a mesma ficou localizada na fase de PA6. As análises por MEV mostraram que na blenda PP/PA6, a PA6 apresentou morfologia fibrilar, e que houve uma leve redução do tamanho destas fibrilas com a adição do PPgMA ou da argila. Com a adição simultânea do PPgMA e da argila ao sistema à blenda PP/PA6 houve o desaparecimento das fibrilas de PA6. As análises por DRX e DSC mostraram que as fases α do PP e γ da PA6 foram as fases cristalinas dominantes. Estudos de cristalização não isotérmica revelaram que a introdução simultânea do PPgMA e da argila à blenda PP/PA6 resultaram em uma redução significativa do tempo de cristalização.

Covas *et al.* (2011) estudaram a dispersão da argila organofílica Cloisite® 15A (CL15A) na blenda de PA6/PP em amostras extrusadas. As misturas foram realizadas em extrusora dupla rosca corrotacional a 230°C, velocidade das roscas de 200 rpm e taxa de alimentação de 4 kg/h. A composição das amostras foi de 70/30 (% em peso) para a blenda PA6/PP e de 70/30/5pcr/0 e 70/30/5pcr/5cr para os sistemas PA6/PP/CL15A e PA6/PP/PPgMA/CL15A, respectivamente. O PPgMA foi utilizado como compatibilizante. Amostras do material extrusado foram caracterizadas por DRX, reometria oscilatória com placas paralelas, MEV e MET. Os resultados de DRX mostraram que os sistemas PA6/PP/CL15A e PA6/PP/PPgMA/CL15A apresentaram estrutura intercalada. Os resultados de reometria oscilatória mostraram que a adição da argila ao sistema PA6/PP aumenta consideravelmente a magnitude da viscosidade complexa, especialmente em baixas frequências. Este aumento é ainda maior na presença do compatibilizante PPgMA (sistema PA6/PP/PPgMA/CL15A). A adição da argila organofílica à blenda PA6/PP reduziu significativamente o tamanho médio das partículas de PP. Esta redução foi mais pronunciada na presença do compatibilizante PPgMA devido a formação do copolímero na interface, pela reação entre os grupos finais amina da PA6 com os grupos anidrido do PPgMA. No sistema PA6/PP/PPgMA/CL15A, as camadas de argila ficaram localizadas na interface entre as fase de PA6 e PP.

Wang *et al.* (2011) estudaram o efeito da seqüência de mistura na morfologia das blendas de PA6/PP/PPgMA (80/20/10) contendo 5 pcr de argila organofílica. As misturas foram preparadas em um reômetro de torque a 230°C e com velocidade dos rotores de 60 rpm. Foram utilizadas 4 seqüências de mistura. Na primeira (S1), todos os componentes foram misturados simultaneamente por 10 minutos. Na segunda seqüência (S2), um concentrado previamente preparado nas mesmas condições, contendo 9:1 de PA6/PP foi misturado à blenda PA6/PP/PPgMA por 10 minutos. Na terceira seqüência (S3), o PP e PPgMA, previamente misturados com argila organofílica a 180°C durante 5 minutos, foram misturados com a PA6 durante 10 minutos. Na quarta seqüência (S4), a PA6, PP, o PPgMA, previamente misturados por 10 minutos, foram misturados à argila durante 10 minutos. Os compósitos foram caracterizados por MEV, MET, DRX, DSC e DMTA. Segundo os autores, os ensaios de DRX e MET mostraram que na S2 houve a formação de nanocompósitos com estrutura parcialmente esfoliada, enquanto que nas demais seqüências houve a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada. A argila organofílica ficou localizada no copolímero formado na interface. As análises por DSC mostraram que a argila não atuou como agente nucleante nem para a PA6 e nem para o PP. Os resultados de DMTA mostraram que independente da seqüência de mistura, a argila levou ao aumento do módulo de armazenamento das blendas. O nanocompósito produzido na S2 foi o que apresentou maior módulo de armazenamento, que os autores atribuem à maior dispersão da argila.

Mallick & Khatua (2011) avaliaram o efeito da argila organofílica na morfologia e propriedades das blendas de PA6/PEAD. As blendas de PA6/PEAD 70/30, 30/70 e 99/1 (% em peso) contendo 0-5 pcr do compatibilizante PEgMA ou de argila organofílica, foram preparadas em um misturador interno a 250°C e com velocidade dos rotores de 60 rpm durante 20 minutos. As amostras para os ensaios foram moldadas por compressão a 250°C sob pressão constante de 200 MPa. A morfologia foi analisada por MEV e MET e as propriedades por DMTA e ensaios mecânicos sob tração. Os resultados de MEV e MET mostraram que a adição de pequenas

concentrações de argila organofílica reduziu o tamanho médio da fase dispersa de PEAD. As camadas de argila ficaram localizadas principalmente na fase de PA6. Os resultados de DMTA mostraram que o módulo de armazenamento da blenda PA6/HDPE 70/30 (% em peso) diminuiu com a adição de 1 pcr de argila organofílica. Já com a adição de apenas 0,1 pcr de argila, houve o aumento do módulo, o que foi atribuído à boa dispersão da argila. Isto não foi observado para a blenda PA6/PEAD (30/70). Os resultados de ensaios mecânicos mostraram que adição de até 1 pcr de argila organofílica aumentou a resistência à tração das blendas PA6/PEAD 70/30 e 30/70 (% em peso). Já o alongamento até a ruptura caiu consideravelmente.

Com base na revisão bibliográfica sobre nanocompósitos obtidos a partir de blendas poliméricas de PA6 e poliolefinas, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- A adição da argila à blenda de PA6/poliolefina não compatibilizada, aumenta o módulo e reduz a sua resistência ao impacto.
- A adição da argila organofílica à blenda de PA6/poliolefina não compatibilizada reduz o tamanho dos domínios da fase dispersa.
- Nas blendas de PA6/poliolefina não compatibilizadas, a argila tende a ficar localizada na fase de PA6.
- Nas blendas de PA6/PP compatibilizadas com o PPgMA, a argila tende a ficar localizada no copolímero *in-situ* formado na interface pela reação entre os grupos finais amina da PA6 e os grupos anidrido do PPgMA.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Matriz Polimérica

Como matriz polimérica foi utilizada a Poliamida 6 Technyl C216 natural fornecida pela Rhodia. O peso molecular médio (M) da poliamida é de 10.500g/mol e o IV= 134mL/g, dados informados pela empresa. Outros dados técnicos encontram-se no Anexo A e a sua estrutura molecular está apresentada na Figura 2:

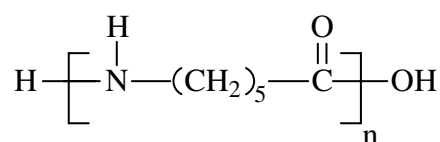


Figura 2. Estrutura molecular da PA6.

4.1.2. Fases Dispersas

- Polietileno de Alta Densidade (JV060U), IF=7g/10min, fornecido pela Braskem. Os dados técnicos encontram-se no anexo B e a sua estrutura molecular está apresentada na Figura 3:

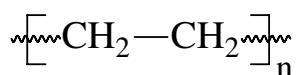
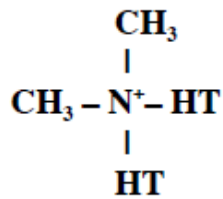


Figura 3. Estrutura molecular do PEAD.

- Argila Organofílica Cloisite® 20A (CL20A) da Southern Clay Products, U.S.A. Os dados técnicos encontram-se no Anexo C e a estrutura molecular do sal utilizado para organofilizar a argila esta apresentada na Figura 4:



Onde: HT é gordura hidrogenada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). Ânion: Cloreto.

Figura 4. Estrutura molecular do sal.

- Argila Sódica Cloisite® Na⁺. A Cloisite® Na⁺ é uma montmorilonita natural. Os dados técnicos encontram-se no Anexo D.
- Polímero funcionalizado polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico (PEgAA), Polybond 1009 (IF= 5g/10min) fornecido pela Crompton. Dados técnicos no Anexo E e estrutura molecular está apresentada na Figura 5:

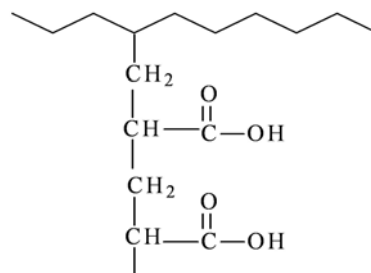


Figura 5. Estrutura molecular do PEgAA.

- Polímero funcionalizado polietileno enxertado com 1% de anidrido maléico (PEgMA) Polybond 3009 (IF=5g/10min) fornecido pela Crompton. Dados técnicos no Anexo F e estrutura molecular na Figura 6:

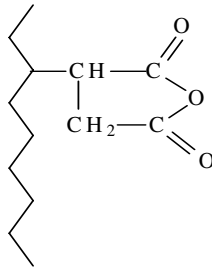


Figura 6. Estrutura molecular do PEgMA.

- Terpolímero de etileno – acrilato de metila -metacrilato de glicidila (EG), contendo 25% de éster e 8% de metacrilato de glicidila, LOTADER AX 8900 (IF= 6g/10min) fornecido pela Arkema. Dados técnicos no Anexo G e a estrutura molecular está apresentada na Figura 7:

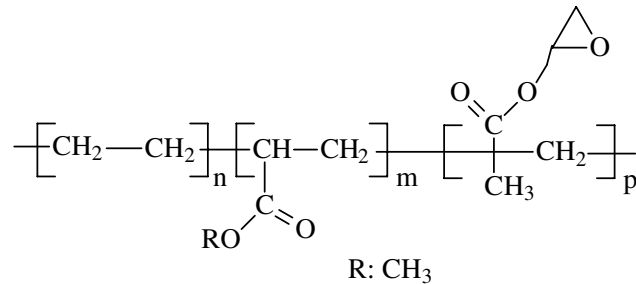


Figura 7. Estrutura molecular do terpolímero EG

OBS: A PA6 e os polímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA foram secados sob vácuo a 80°C por 24h, antes do processamento.

4.2. Métodos

4.2.1. Reometria de Torque

Os ensaios de reometria de torque foram realizados em um misturador interno Rheomix 600 da Haake Büchler acoplado a um reômetro de torque equipado com rotores do tipo roller, velocidade de 50 rpm e temperatura de 240°C durante 20 minutos. Os ensaios de reometria de torque foram realizados em três etapas:

- Na primeira etapa, o objetivo foi investigar a reatividade de dois diferentes polímeros funcionalizados e um terpolímero reativos com a PA6. A composição das amostras de PA6/polímero funcionalizado ou PA6/terpolímero foi de 80/20 (% em peso) com base em outro trabalho desenvolvido pelo autor (Agrawal, 2007). Os polímeros funcionalizados e o terpolímero foram adicionados à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque da PA6 já havia estabilizado.
- Na segunda etapa, o efeito dos polímeros funcionalizados e do terpolímero na mistura de poliamida 6 com argila (PA6/CL20A) foi investigado. Os polímeros funcionalizados e o terpolímero foram adicionados à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque da mistura PA6/CL20A já havia estabilizado. As concentrações de PA6 e polímeros funcionalizados ou terpolímero foram de 80 e 20% respectivamente, enquanto que a concentração de argila organofílica CL20A foi de 10 partes por cem de resina (ppr). Neste caso, o cálculo em ppr foi em relação à blenda PA6/polímero funcionalizado (80/20) ou PA6/terpolímero (80/20).
- Na terceira etapa foi avaliado o efeito da concentração de argila organofílica (CL20A) e da argila sódica (CLNa+) no terpolímero EG. A argila foi adicionada à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque do EG já havia estabilizado.

4.2.2. Preparação das misturas polímeros/argila

As misturas foram preparadas em duas etapas:

- Na primeira etapa, a argila CL20A foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6) ou com o terpolímero EG (PM EG) (curvas de torque em função do tempo no Apêndice A) em um misturador interno Rheomix 600 da Haake Büchler acoplado a um reômetro de torque equipado com rotores do tipo roller, velocidade de 50 rpm e temperatura de 240°C durante 10 minutos, formando um concentrado.
- Na segunda etapa, o concentrado (PA6/CL20A ou EG/CL20A) foi diluído na PA6 pura ou nas blendas (ver Tabelas 1, 2 e 3), em extrusora dupla rosca contrarrotacional, acoplada a um reômetro de torque da Haake Büchler, com filetes totalmente interpenetrantes. A velocidade das roscas foi de 50 rpm. O perfil de temperatura da zona de alimentação até a matriz foi: 160°-240°-240°-240°-240°C. O material obtido foi granulado e secado sob vácuo a 80°C por 24h. A PA6 pura e as blendas sem argila foram processadas nas mesmas condições. As composições das amostras foram divididas em sistemas binários, ternários e quaternários, e encontram-se nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1. Composição dos sistemas binários

<i>Amostras</i>	<i>PA6 (%)</i>	<i>PEAD(%)</i>	<i>EG(%)</i>	<i>CL20A (pcr)</i>	<i>PM</i>
PA6	100	-----	-----	-----	-----
PA6+CL20A	100	-----	-----	03	PA6 *
PA6+EG	80	-----	20	-----	-----
PA6+PEAD	80	20	-----	-----	-----

PM = Pré-Mistura.

* Polímero com o qual a argila foi pré-misturada.

Tabela 2. Composição dos sistemas ternários

<i>Amostras</i>	<i>PA6 (%)</i>	<i>PEAD(%)</i>	<i>EG(%)</i>	<i>CL20A (pcr)</i>	<i>PM</i>
PA6	100	----	----	----	----
PA6+EG+CL20A	80	----	20	03	EG*
PA6+PEAD+CL20A	80	20	----	03	PA6*
PA6+EG+PEAD	80	10	10	----	----
PA6+EG+CL20A	80	----	20	03	PA6*

PM = Pré-Mistura.

* Polímero com o qual a argila foi pré-misturada.

Tabela 3. Composição dos sistemas quaternários

<i>Amostras</i>	<i>PA6 (%)</i>	<i>PEAD(%)</i>	<i>EG(%)</i>	<i>CL20A (pcr)</i>	<i>PM</i>
PA6	100	----	----	----	----
PA6+EG+PEAD+CL20A	80	10	10	03	EG*
PA6+EG+PEAD+CL20A	80	10	10	03	PA6*

PM = Pré-Mistura.

* Polímero com o qual a argila foi pré-misturada.

4.2.3. Moldagem das Amostras

As amostras para as análises de DRX, ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência ao impacto e HDT foram moldadas por injeção utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 240°C e a do molde de 20°C. Já o tempo de resfriamento no molde foi de 20 segundos.

4.2.4. Caracterização dos Sistemas

4.2.4.1. Difração de Raios X (DRX)

Para avaliar o grau de dispersão (intercalação e/ou esfoliação) da argila nos polímeros (PA6 ou na blenda PA6/PEAD), foi utilizado o difratômetro de raios-X XRD 6000 da Shimadzu (radiação Cu K α) operando na faixa de 2 θ de 1,5 a 30° a uma taxa de 2°/min.

4.2.4.2. Termogravimetria (TG)

A TG foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras extrudadas. Os ensaios de TG foram realizados em um equipamento TGA 50 da Shimadzu. A taxa de aquecimento foi de 12,5°C /min. A temperatura foi de 25 até 800°C, sob atmosfera de nitrogênio.

4.2.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento DSC-60 da Shimadzu, com varreduras partindo-se da temperatura de 20°C até 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. A taxa de fluxo do nitrogênio foi de 50mL/min.

4.2.4.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

Os ensaios de HDT foram realizados em um equipamento HD300 VICAT DA CEAST. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D 648 com carga de 1820 KPa e deflexão de 0,25mm. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 4 corpos de prova.

4.2.4.5. Reometria Oscilatória

As medidas reológicas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio em um Reômetro, Physica MCR 301 da Anton Paar, equipado com placas de 25 mm de diâmetro em modo oscilatório (dinâmico). A temperatura utilizada foi de 240°C e a faixa de frequência foi de 0,5 – 650 rad/s. A amplitude de deformação utilizada variou entre 0,5 até 10% (dentro da região de viscoelasticidade linear), e foi determinada por meio da varredura de amplitude em temperatura de 230°C. Os gráficos obtidos encontram-se no Apêndice B.

4.2.4.6. Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS 100 KN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova.

4.2.4.7. Ensaio Mecânico de Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova.

4.2.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de impacto foram cobertas com ouro e a morfologia foi analisada em um equipamento SuperScan SS X550 da Shimadzu. A tensão no filamento variou entre 15 e 20 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Reometria de Torque

5.1.1. Avaliação da reatividade dos polímeros funcionalizados e do terpolímero com a poliamida 6

A Figura 8 ilustra as curvas de torque em função do tempo da PA6 e das blendas binárias de PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero. Os polímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA e o terpolímero EG reativos contendo diferentes grupos funcionais foram adicionados à PA6 após 5 minutos, quando a mesma já havia fundido.

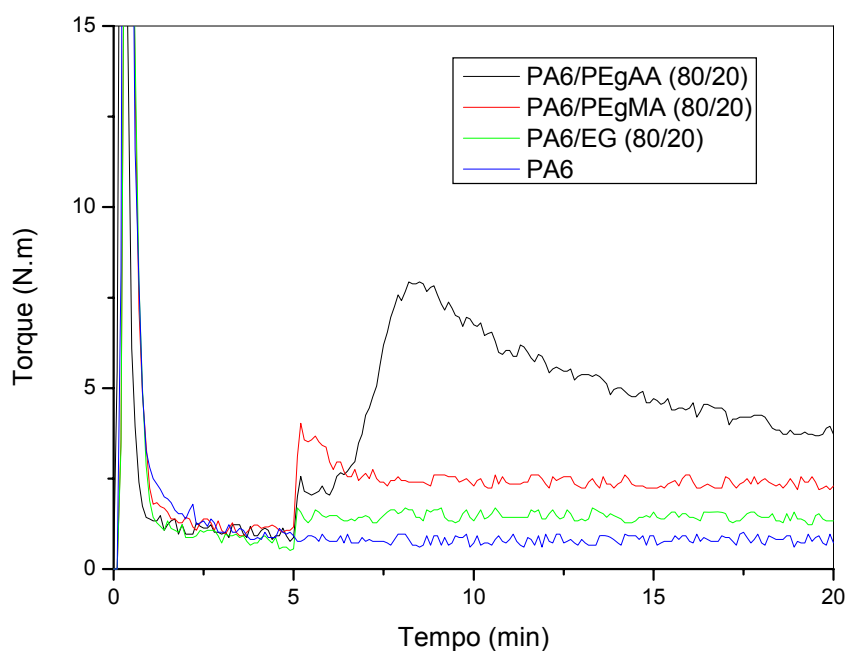
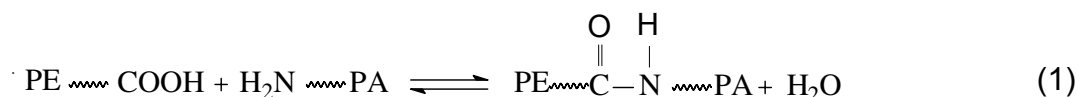


Figura 8. Curvas de torque em função do tempo das blendas binárias de PA6/polímero funcionalizados e PA6/terpolímero.

A blenda de PA6/PEgAA foi a que apresentou o maior torque logo após a adição do PEgAA quando comparada com as outras blendas e a PA6 pura. Entretanto, após algum tempo (cerca de 5 minutos após a adição do PEgAA)

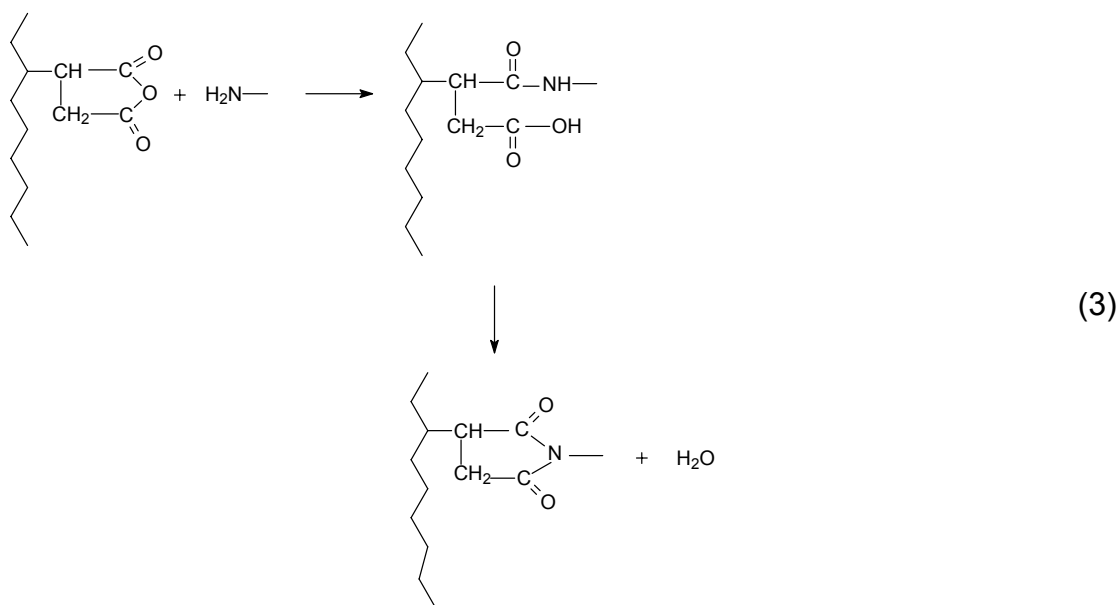
houve um decréscimo progressivo no torque, indicando redução na viscosidade. Sabe-se da literatura que os grupos terminais amina da PA6 reagem com os grupos carboxila do PEGAA formando um grupo amida e um copolímero *in-situ*, conforme mostra a reação 1. De acordo com esta reação, ocorre aumento da massa molar devido à formação do copolímero e, por conseguinte, da viscosidade. O aumento da viscosidade impõe maior esforço mecânico no equipamento, elevando o torque.



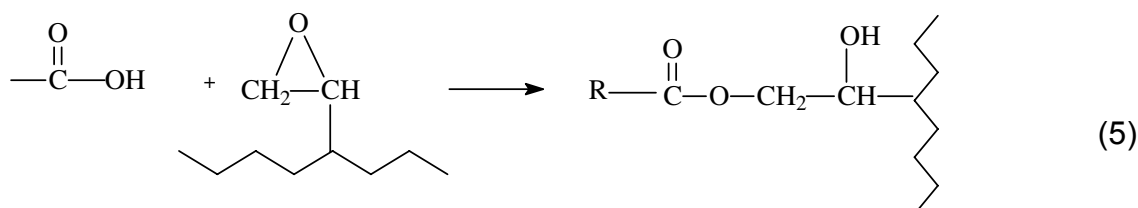
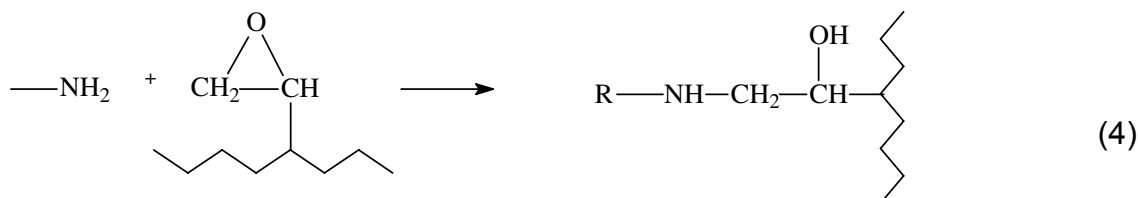
Já a redução do torque, após a formação do copolímero, pode ser resultante da degradação da PA6, já que a reação entre os grupos carboxila do PEGAA com os grupos finais amina da PA6 envolve a formação de água como subproduto, conforme a reação 2. Esta água leva a degradação das cadeias de PA6 por hidrólise, reduzindo seu peso molecular (Filippi *et al.*, 2002; Méier - Haack *et al.* 2004).



As blendas binárias contendo o polímero funcionalizado PEGMA e o terpolímero EG apresentaram também um aumento no torque quando estes foram adicionados à PA6, porém com valores menores quando comparados com o da blenda contendo o PEGAA. Sabe-se que os grupos finais amina da PA6 reagem com os grupos anidrido do PEGMA formando o grupo imida e um copolímero *in-situ* (Roeder *et al.*, 2002; Bassani *et al.*, 2005), conforme a reação 3. Esta reação também leva à formação de água como subproduto. Entretanto, pouca ou nenhuma degradação pode ser observada, já que o torque permanece praticamente constante após a reação (Figura 8). Uma possível interpretação é que a concentração de anidrido maléico presente no PEGMA é pequena, e que a água resultante da reação entre os grupos terminais amina da PA6 e os grupos anidridos do PEGMA seria insuficiente para levar à degradação da PA6 (Agrawal, 2007).



Já os grupos epóxi do EG podem reagir tanto com os grupos carboxila quanto com os grupos finais amina da PA6 formando um copolímero *in-situ* (Chiono *et al.*, 2003; Bassani *et al.*, 2005), conforme reações 4 e 5.



Para as blendas PA6/PEgMA e PA6/EG, após a reação dos grupos funcionais presentes no polímero funcionalizado PEgMA e no terpolímero EG com os grupos terminais amina da PA6, o torque permaneceu praticamente constante indicando maior estabilidade durante o tempo de processamento após a reação.

5.1.2. Influência da adição dos polímeros funcionalizados PEgAA, PEgMA e do terpolímero EG no sistema PA6/CL20A.

A Figura 9 ilustra as curvas de torque em função do tempo para as blendas de PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero (80/20 % em peso) contendo 10 pcr de argila organofílica CL20A. Os polímeros funcionalizados PEgAA e PEgMA e o terpolímero EG foram adicionados à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque da mistura PA6/CL20A já havia estabilizado. Observa-se que a adição dos polímeros funcionalizados ou do terpolímero leva a um aumento do torque. Isto acontece porque os grupos funcionais presentes nos polímeros funcionalizados e no terpolímero reagem com os grupos finais amina e/ou carboxílicos da PA6 levando a um aumento da viscosidade, conforme estudo realizado no item 5.1.1. Entretanto, comparando-se a Figura 9 com a Figura 8, onde o torque das blendas PA6/PEgMA e PA6/EG estabiliza após um determinado tempo, o torque destas mesmas blendas contendo argila organofílica aumenta com o tempo. Este aumento é mais pronunciado para a mistura PA6/EG/CL20A. Isto indica que há uma maior interação do sistema PA6/argila organofílica com o terpolímero EG do que com os dois polímeros funcionalizados utilizados neste trabalho. Na Figura 9 pode-se observar também, que a presença da argila elevou ainda mais o torque dos sistemas PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero quando comparado com a Figura 8. Isto é um indicativo de que a argila promoveu mudanças no comportamento reológico destes sistemas.

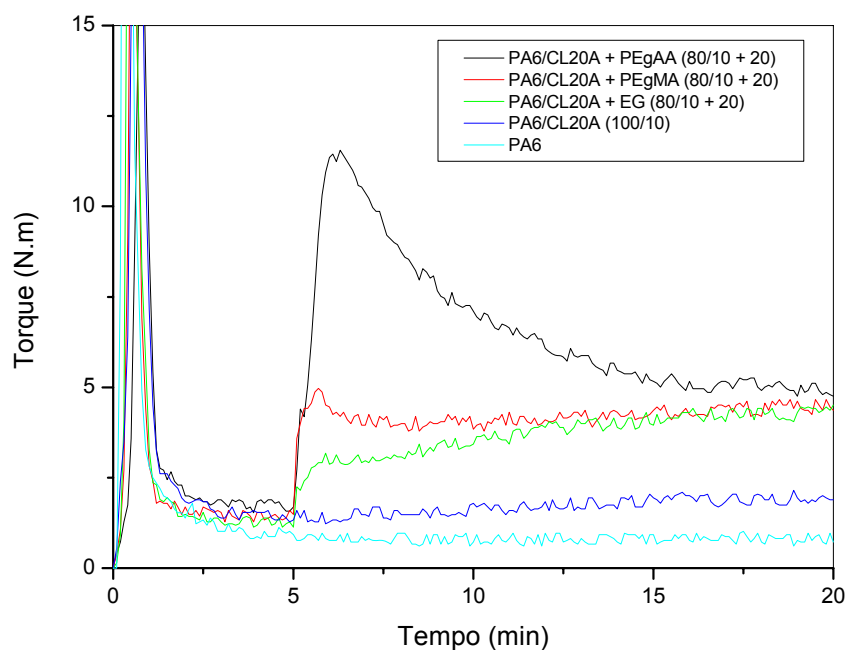


Figura 9. Curvas de torque em função do tempo para as blendas de PA6/polímeros funcionalizados e PA6/terpolímero (80/20) contendo 10 pcr de argila CL20A.

5.1.3. Efeito da concentração de argila na reologia do terpolímero EG

Com base no estudo reológico realizado anteriormente (Figura 9), neste item foi investigado o efeito da concentração das argilas organofílica CL 20A e sódica CLNa+ no terpolímero EG, a fim de confirmar as interações das argilas com esse terpolímero. Primeiro a concentração do EG foi mantida constante em 100% e a da argila CL20A variou entre 1 e 10 pcr. Os resultados estão apresentados na Figura 10, que ilustra as curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CL20A contendo 1-10 pcr de argila. Observa-se que há um aumento progressivo do torque com o aumento da concentração de argila de 1 até 10 pcr. Estes resultados corroboram com os dados obtidos anteriormente (Figura 9), ou seja, há uma maior interação da argila organofílica CL20A com o terpolímero EG, potencializada pela concentração da argila.

Para melhor compreender este comportamento, o mesmo estudo foi realizado com a argila sódica CLNa+. Os dados estão apresentados na

Figura 11. Esta figura ilustra as curvas de torque em função do tempo para a mistura EG/argila sódica contendo 1-10 pcr de argila. Da mesma forma que no procedimento anterior, a argila foi adicionada à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque do EG já havia estabilizado. Observa-se que independentemente da concentração de argila sódica CLNa⁺, não há aumento do torque com o tempo, após a adição da argila. Estes resultados indicam que a presença do sal na argila organofílica favoreceu a interação do terpolímero EG com a argila CL20A, conforme resultados apresentados na Figura 10.

Portanto, a partir desta investigação prévia por reometria de torque, foi escolhido o terpolímero EG para ser utilizado nos sistemas, devido ao mesmo apresentar aumento do torque com o tempo na presença da argila organofílica e, além disso, o EG apresenta característica mais elastomérica que os copolímeros, o que é requisito importante para ser um bom modificador de impacto. Na literatura não foram encontrados, até o presente, trabalhos onde o EG foi utilizado na obtenção de nanocompósitos de blendas e argila. Esta escolha não significa que os copolímeros PEgAA e PEgMA sejam ineficientes, apenas foi decidido que os mesmos poderiam ser utilizados em outros estudos.

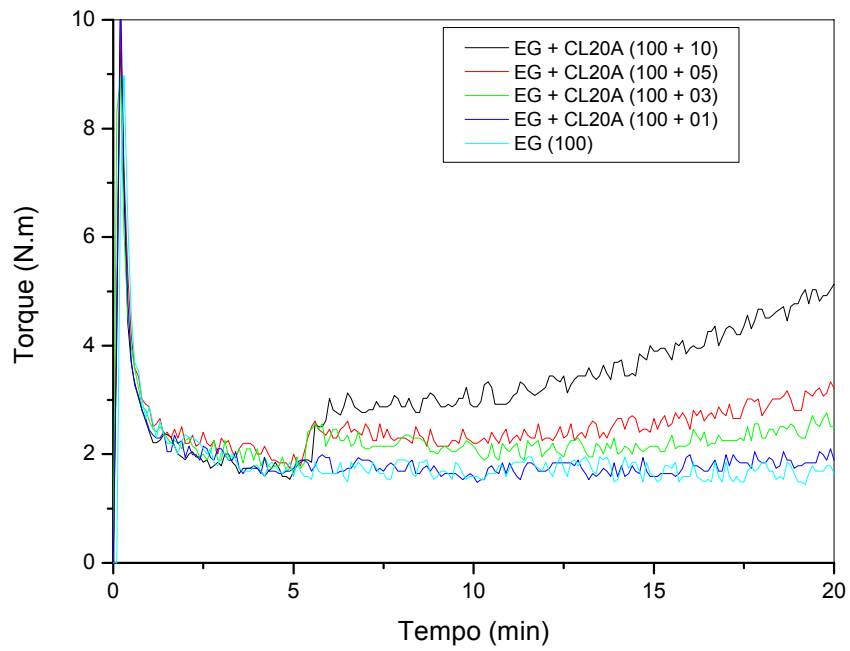


Figura 10. Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CL20A contendo 1-10 pcr de argila organofílica CL20A.

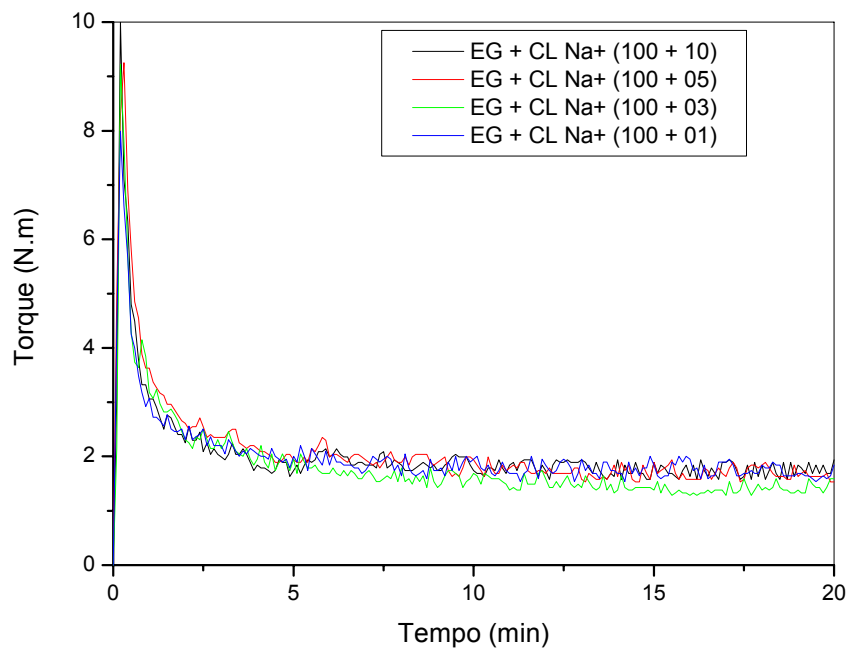


Figura 11. Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/CLNa+ contendo 1-10 pcr de argila sódica CL Na+.

5.2. Caracterização dos Sistemas

Os sistemas binários, ternários e quaternários foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Temperatura de Distorção Térmica (HDT), Reometria Oscilatória, Propriedades Mecânicas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

5.2.1. Sistemas Binários

5.2.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A DRX foi utilizada para investigar o grau de dispersão da argila organofílica CL20A nos polímeros. A Figura 12 ilustra o difratograma de raios x da argila organofílica CL20A utilizada neste trabalho. Esta argila apresenta dois picos, sendo o primeiro um pico característico em $2\theta \sim 7^\circ$, distância interplanar basal de 12,4 Å, que pode ser atribuído ao plano de reflexão (002), e um segundo pico em $2\theta \sim 3,6^\circ$, e distância interplanar $d_{(001)}$ de 24,5 Å, referente à parte das lamelas da argila que foram intercaladas pelo sal. O valor do pico principal determinado neste trabalho foi próximo do valor constante no catálogo do fabricante que é de 24,2 Å (ver no Anexo C).

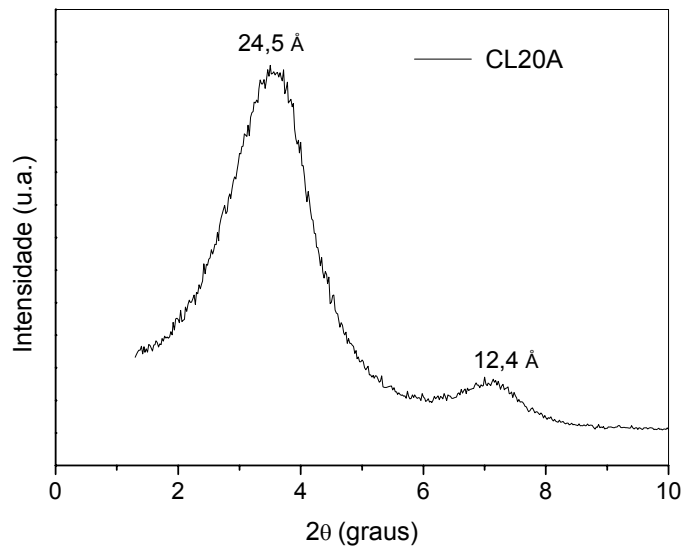


Figura 12. Difratograma de raios X da argila organofílica CL20A

A Figura 13 ilustra os difratogramas de raios X da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG, e PA6/PEAD. Observa-se que a PA6 apresenta um pico de difração em $2\theta \sim 21,1^\circ$. Segundo Yebra-Rodríguez *et al.* (2009) amostras injetadas, onde o resfriamento é rápido, com espessuras acima de 2 mm, como é o caso das amostras utilizadas neste trabalho, favorecem a ocorrência da fase γ , que se sobrepõe à fase α , mais estável e predominante na PA6. Comparando-se com a Figura 12, observa-se que quando a argila organofílica CL20A é misturada à PA6, há o deslocamento dos picos característicos da mesma para ângulos menores, sendo o segundo deslocado do ângulo 2θ de $\sim 3,6^\circ$ para $\sim 2,5^\circ$ o que corresponde a um aumento da distância interplanar basal d_{001} de 24,5 para 35,3 Å, o que indica que houve a intercalação das cadeias da PA6 na argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Filippi *et al.* (2009). Observa-se também um aumento significativo na intensidade do pico de difração da PA6. Sabe-se que a presença da montmorilonita na PA6 favorece a ocorrência da fase γ (Yebra-Rodríguez *et al.* (2009). Já a adição do terpolímero EG à PA6 leva a uma redução da intensidade do pico da PA6, o que pode implicar numa redução da

cristalinidade. Para o sistema PA6/PEAD é possível se observar dois picos de difração: o primeiro em $2\theta \sim 21,4^\circ$ correspondente à PA6 e outro em $2\theta \sim 23,8^\circ$ correspondente ao PEAD. A intensidade do pico da PA6 neste sistema foi maior que aquela da PA6 pura, o que pode indicar que há a influência do PEAD na cristalinidade da PA6. De acordo com Utracki (2002), em blendas imiscíveis, onde ambos os componentes da blenda são cristalizáveis, embora ambas as fases estejam separadas fisicamente, elas podem influenciar profundamente na cristalização uma da outra, o que pode estar acontecendo neste caso.

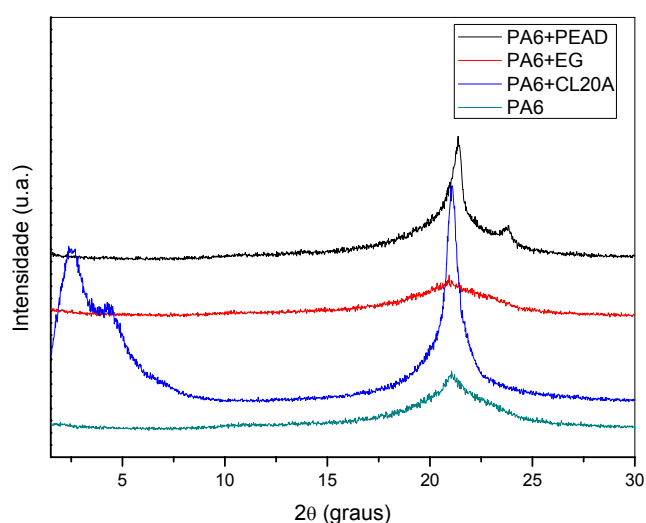


Figura 13. Difratogramas de Raios X da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

5.2.1.2. Termogravimetria (TG)

A Figura 14 ilustra as curvas TG da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD. Observa-se que a adição do PEAD ou da argila CL20A aumenta consideravelmente a estabilidade térmica da PA6. Observa-se também que os sistemas binários apresentaram estabilidade térmica superior à da PA6. A Tabela 4 apresenta as temperaturas onset (T_{onset}) e endset (T_{endset}) destes sistemas. A temperatura onset indica o início da decomposição da amostra enquanto a endset indica o final da decomposição.

Os sistemas binários PA6/CL20A e PA6/PEAD apresentaram temperaturas onset bem superiores (~20 e 23%, respectivamente) às da PA6 enquanto que a temperatura onset do sistema PA6/EG foi ligeiramente superior à da PA6. Isto mostra que tanto a argila CL20A quanto o PEAD influenciaram na estabilidade térmica da PA6, aumentando a temperatura de início da degradação da PA6. O aumento na temperatura de início da decomposição com a adição da argila CL20A à PA6 pode estar associado à razão de aspecto e à boa distribuição das camadas de argila no polímero (Kusmono *et al.*, 2009b).

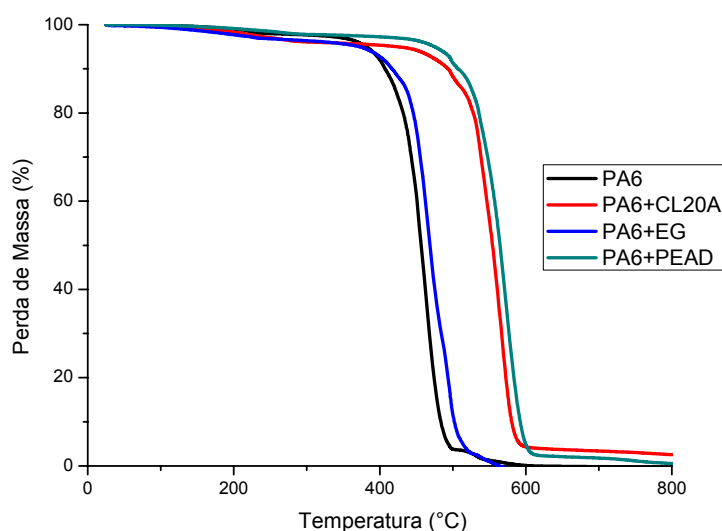


Figura 14. Curvas TG da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

Tabela 4. Temperaturas Onset e Endset da PA6 e dos sistemas binários.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)
PA6	427,1	485,7
PA6+CL20A	512,8	589,6
PA6+EG	431,0	511,4
PA6+PEAD	526,8	598,7

5.2.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 15 ilustra as curvas DSC da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD. Observa-se para a PA6, um pico endotérmico a 224,1°C referente à temperatura de fusão da mesma. Quando a argila CL20A é adicionada à PA6, observa-se que há o aparecimento de um segundo pico de fusão com formato bimodal a ~212°C, além do pico de fusão da PA6 a ~224,5°C. Segundo Hedicke *et al.* (2006), este pico bimodal pode ser atribuído à fase γ , a qual é menos estável termicamente e que possui um pico de fusão a aproximadamente 212°C. Quando o EG é adicionado à PA6, não há uma mudança significativa na temperatura de fusão da PA6. Para o sistema PA6/PEAD observa-se a presença de dois picos endotérmicos: um a ~ 131,6°C referente à temperatura de fusão do PEAD e outro a ~ 224,4°C referente à temperatura de fusão da PA6. A presença dos dois picos indica que a blenda PA6/PEAD é imiscível.

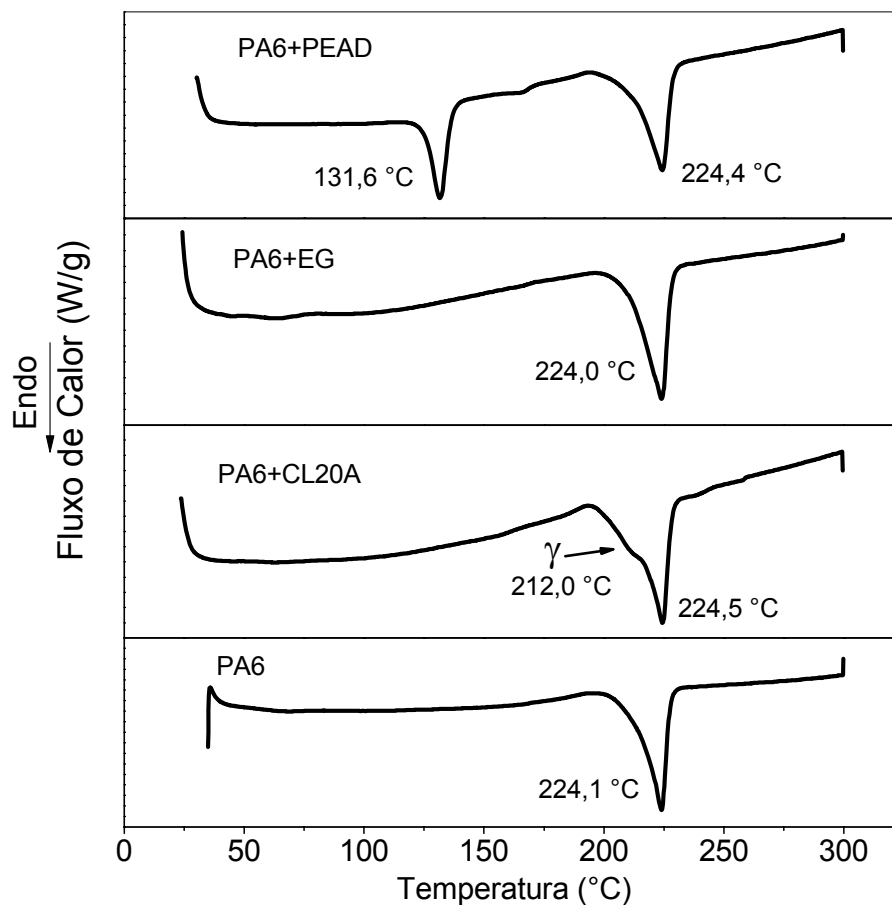


Figura 15. Curvas DSC da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

5.2.1.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A Tabela 5 apresenta os resultados dos ensaios de HDT da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD. Observa-se que o sistema PA6/CL20A apresentou HDT maior que a da PA6 e a dos demais sistemas. Isto pode ser atribuído à boa dispersão da argila na matriz de PA6, que restringiu a mobilidade dos segmentos das cadeias moleculares. Por outro lado, o EG, ao formar o copolímero *in-situ* com a PA6 pode ter aumentado a sua flexibilidade, uma vez que o EG tem cadeias mais flexíveis. Já a adição do PEAD à PA6, reduziu a HDT.

Tabela 5. HDT da PA6 e dos sistemas binários

Amostra	HDT (°C)
PA6	54,7 ± 0,9
PA6/CL20A	62,2 ± 0,4
PA6/EG	48,1 ± 0,3
PA6/PEAD	52,3 ± 0,3

5.2.1.5. Reometria Oscilatória

A Figura 16 ilustra as curvas reológicas da PA6 e dos sistemas binários. A Figura 16a ilustra as curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular. Observa-se que em baixas frequências, a adição do terpolímero EG à PA6 leva a um aumento da viscosidade. Isto pode ser atribuído à reação entre os grupos finais amina e/ou carboxila da PA6 com os grupos epóxi do terpolímero EG que levou à formação de copolímero *in-situ*. O mesmo acontece quando a argila CL20A é incorporada à PA6. De acordo com Scaffaro *et al.* (2008), o aumento de viscosidade, principalmente à baixas frequências, pode estar relacionado à intercalação ou esfoliação da argila no polímero. Já a blenda PA6/PEAD apresentou viscosidade inferior à dos demais sistemas binários e maior que a da PA6. Sabe-se que quanto mais longe de 1 é a razão de viscosidade (viscosidade da fase dispersa / viscosidade da matriz), mais difícil é a deformação da fase dispersa (Grace, 1982; Feng *et al.*, 2004). Em trabalho anterior (Agrawal, 2007), foi observado por reometria de torque que o torque, e, conseqüentemente, a viscosidade, do PEAD foi bem superior ao da PA6. Neste caso, a razão de viscosidade estaria acima de 1, dificultando a deformação da fase de PEAD, o que contribuiu para o aumento da viscosidade quando o PEAD é adicionado à PA6. Em altas frequências, não houve diferença entre as viscosidades da PA6 e as dos sistemas binários. A Figura 16b ilustra as curvas do módulo de armazenamento (G') ou módulo elástico em função da frequência angular. Observa-se que a baixas frequências, a PA6 é a que apresenta o menor módulo. Quando a argila CL20A é adicionada à PA6,

observa-se o aumento do módulo, e, além disso, a curva do sistema PA6/CL20A apresenta uma redução na inclinação em sua região terminal (indicada por um círculo), ou seja, o módulo passa a depender menos da frequência angular. Isto pode ser atribuído à formação de uma rede percolada, devido à dispersão da argila na PA6. Este efeito também foi observado por outros autores (Li *et al.*, 2003; Ren & Krishnamoorti, 2003). O sistema PA6/EG apresentou módulo de armazenamento maior que o da PA6 e com o mesmo comportamento do sistema PA6/CL20A a baixas frequências. Neste caso, a mudança no módulo é devido ao aumento da viscosidade do sistema pela formação do copolímero PA6-EG obtido por meio da reação entre os grupos finais amina ou carboxila da PA6 com os grupos epóxi do EG. Para o sistema PA6/PEAD, o módulo (G') também foi superior ao da PA6, como não há possibilidade de reação química entre os mesmos, este aumento pode estar relacionado à viscosidade maior do PEAD em relação à PA6, conforme verificado em trabalho anterior por Agrawal (2007).

A Figura 16c ilustra as curvas do módulo de perda (G'') ou módulo viscoso em função da frequência angular. Observa-se que a baixas frequências, os sistemas apresentaram a mesma tendência de comportamento do módulo de armazenamento (G').

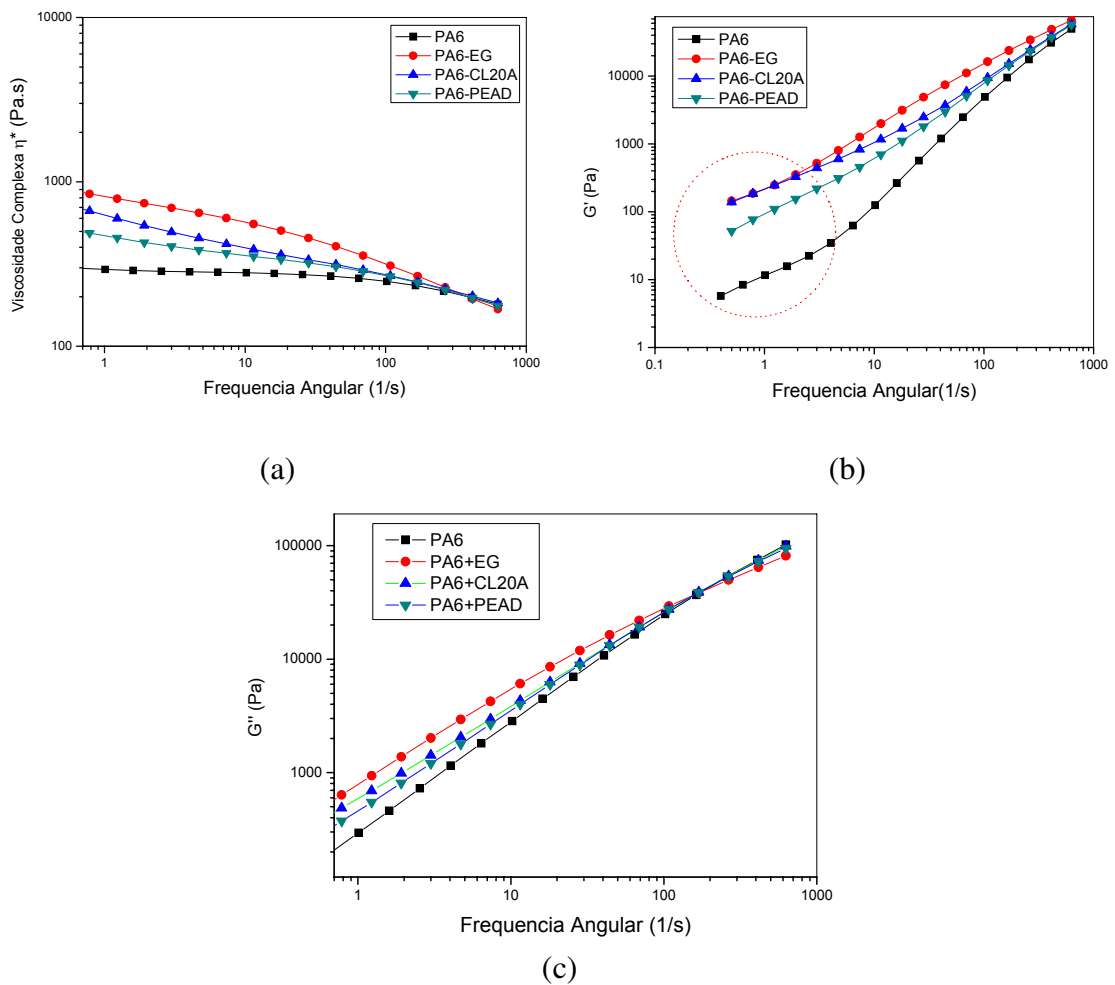


Figura 16. Curvas reológicas da PA6 e dos sistemas binários.

5.2.1.6. Propriedades Mecânicas

As Figuras 17, 18 e 19 mostram os resultados de módulo, resistência à tração e ao impacto respectivamente, da PA6 e dos sistemas binários. Observa-se que a adição da argila à PA6 aumentou o módulo e a resistência à tração. Sabe-se que a adição da argila com elevada razão de aspecto favorece ao aumento da rigidez do material (Fornes & Paul, 2003) e como consequência há uma redução na resistência ao impacto, o que também foi observado para o sistema PA6/CL20A. A adição do terpolímero EG à PA6 aumentou significativamente (em ~775%) a resistência ao impacto da PA6, embora tenha

reduzido o módulo e a resistência à tração. Isto pode ser atribuído às características elastoméricas do terpolímero EG e à formação do copolímero *in-situ*. A adição do PEAD à PA6 levou à uma redução das propriedades mecânicas. Como observado por DSC (Figura 15), a blenda PA6/PEAD é imiscível, sendo caracterizada por elevada tensão interfacial, não havendo uma boa adesão entre as fases (Agrawal et. al., 2010), o que leva a uma redução nas propriedades mecânicas.

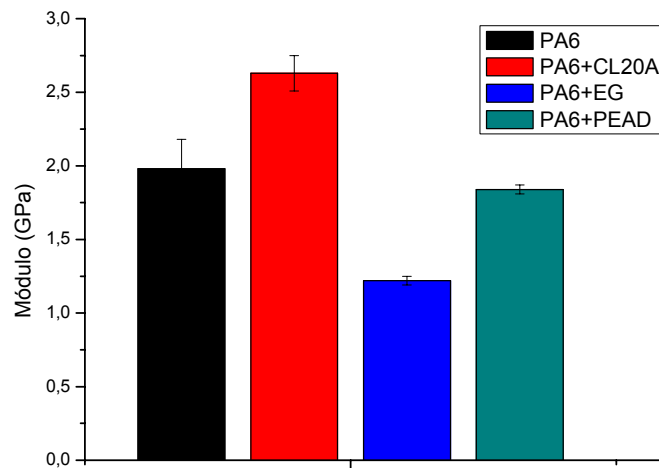


Figura 17. Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

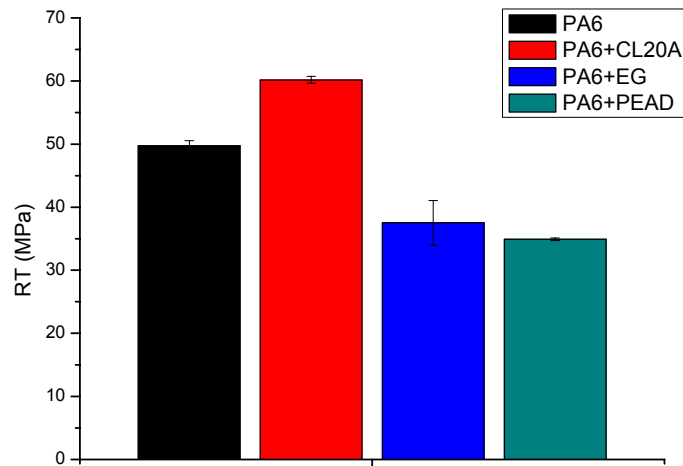


Figura 18. Resistência à tração da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

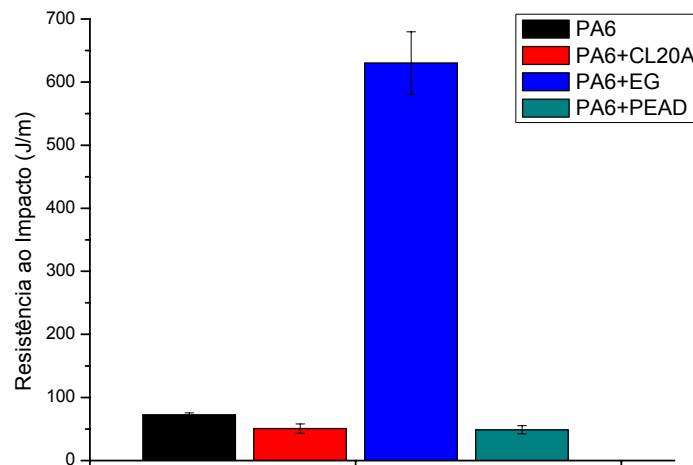


Figura 19. Resistência ao Impacto da PA6 e dos sistemas binários PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/PEAD.

5.2.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 20 ilustra as micrografias dos sistemas binários. Observa-se que para o sistema PA6/EG há uma boa adesão entre as fases de PA6 e EG, evidenciando a formação do copolímero *in-situ* na interface entre a PA6 e o EG. Isto contribuiu significativamente para o aumento da resistência ao impacto, conforme observado na Figura 19. A Figura 20b ilustra a micrografia do sistema PA6/PEAD. Observa-se que esta blenda não apresenta uma boa adesão entre as fases de PA6 e PEAD, além de um elevado tamanho médio das partículas da fase de PEAD. Isto contribuiu significativamente para a baixa resistência ao impacto deste sistema, conforme observado anteriormente (Figura 19). Já o sistema PA6/CL20A (Figura 20c) apresenta uma morfologia aparentemente homogênea, onde não é possível (para este aumento) observar aglomerados de argila, o que pode indicar que a mesma encontra-se bem dispersa na matriz de PA6.

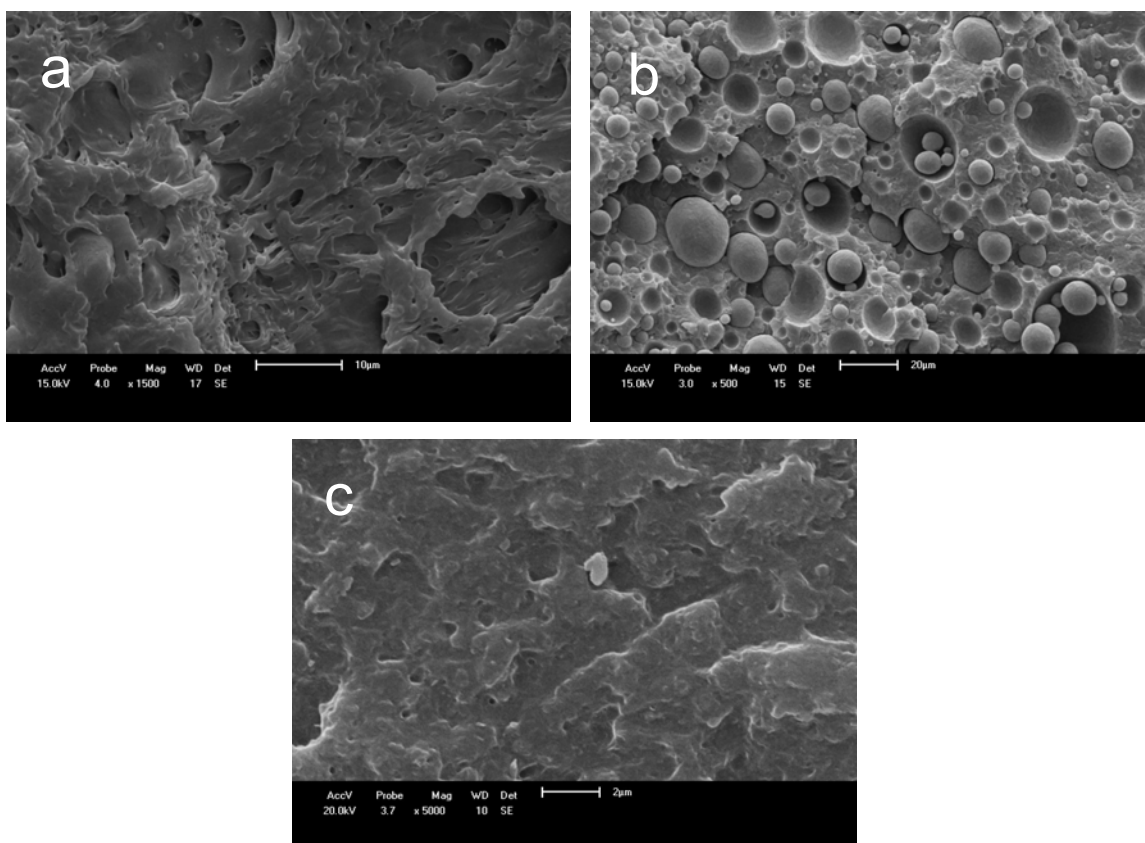


Figura 20. Micrografias dos sistemas binários: a) PA6/EG (X1500); b) PA6/PEAD (X500); c) PA6/CL20A (X5000).

5.2.2. Sistemas Ternários

5.2.2.1. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 21 ilustra os difratogramas de raios X da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) e PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6). Os resultados de DRX mostram que quando a argila CL20A é adicionada ao sistema PA6/PEAD há o deslocamento do pico da argila para ângulos 2θ menores (de $2\theta \sim 3,6^\circ$ para $2\theta \sim 2,4^\circ$), e, conseqüentemente, o aumento da distância interplanar basal (de 24,5 para $\sim 36,8 \text{ \AA}$) o que indica que houve a intercalação dos polímeros na argila. Assim como no sistema binário PA6/CL20A o aumento no pico de difração da

PA6, indica que a argila estaria localizada na fase da PA6. Observa-se também que a presença da argila levou a um aumento da intensidade do pico de difração da PA6. Como observado anteriormente, a adição da argila à PA6 favorece a fase γ , o que levou ao aumento da intensidade do pico da PA6 (Yebra-Rodríguez et al., 2009). Quando o terpolímero EG é adicionado, ao sistema PA6/CL20A, há praticamente o desaparecimento dos picos referentes à argila CL20A, o que indica que houve esfoliação parcial da argila no polímero. Portanto, por meio DRX, pode-se dizer que os sistemas com argila CL20A na presença do terpolímero EG, apresentaram estrutura parcialmente esfoliada. Entretanto, quando a argila pré-misturada com a PA6 foi adicionada ao sistema PA6/EG, houve um aumento da intensidade do pico da PA6. Já quando a argila pré-misturada com o terpolímero EG foi adicionada à PA6, não houve mudança aparente na intensidade do pico de difração da PA6. Isto indica que a forte interação da argila CL20A com o terpolímero EG durante a pré-mistura, impediu o aumento do grau cristalinidade da PA6. Estes resultados são indícios de que no sistema PA6/EG/CL20A (PM EG) a argila estaria localizada preferencialmente na fase de EG, o que também foi observado por MET (Apêndice C), enquanto que no sistema PA6/EG/CL20A (PM PA6), a argila estaria localizada preferencialmente na fase de PA6.

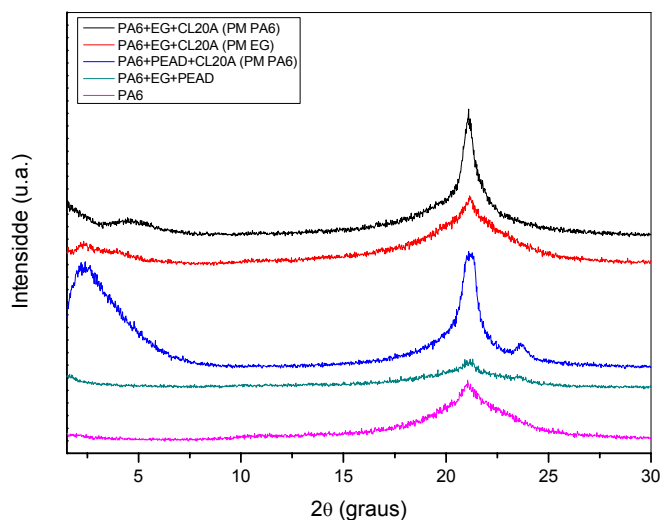


Figura 21. Difractogramas de Raios X da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

5.2.2.2. Termogravimetria (TG)

A Figura 22 ilustra as curvas TG da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6) e a Tabela 6 apresenta as temperaturas onset e endset dos sistemas ternários. Observa-se que o sistema PA6/EG/CL20A, onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG, apresentou estabilidade térmica superior à da PA6 e aos demais sistemas. Observa-se também que este mesmo sistema onde a argila foi pré-misturada com a PA6 apresentou temperatura de início da decomposição inferior à da PA6 e aos demais sistemas ternários. Como observado por reometria de torque, há uma boa interação da argila CL20A com o terpolímero EG quando estes materiais são previamente misturados em um misturador interno e em seguida misturados com a PA6 na extrusora, isto pode contribuir para o aumento da estabilidade térmica devido ao maior tempo de mistura. Quando o EG e a argila são misturados apenas na extrusora, o tempo de mistura pode não ter sido

suficiente para que ocorra uma boa mistura e interação entre a argila CL20A e o terpolímero EG, o que pode ter levado a uma estabilidade térmica inferior à do sistema onde a argila foi pré-misturada com o EG (PM EG).

Tabela 6. Temperaturas Onset e Endset da PA6 e dos sistemas ternários.

<i>Amostra</i>	T_{onset} ($^{\circ}C$)	T_{endset} ($^{\circ}C$)
PA6	427,1	485,7
PA6+EG+PEAD	433,8	514,5
PA6+PEAD+CL20A (PM PA6)	439,5	537,7
PA6+EG+CL20A (PM EG)	514,5	589,6
PA6+EG+CL20A (PM PA6)	414,6	497,0

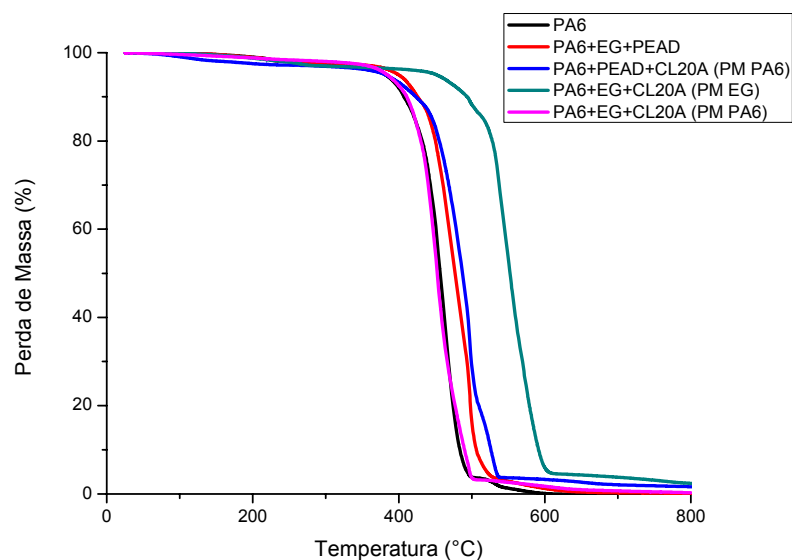


Figura 22. Curvas de TG da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

5.2.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 23 ilustra as curvas DSC da PA6 e dos sistemas ternários. Observa-se que nos sistemas ternários com ou sem PEAD, não há uma diferença significativa na temperatura de fusão da PA6. Entretanto, para os sistemas onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), há o aparecimento do pico endotérmico a $\sim 212^{\circ}\text{C}$. Este pico não aparece no sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG, indicando que neste caso a argila estaria localizada na fase de EG, conforme observado por MET (Apêndice C). Como descrito anteriormente, este pico é referente à fase γ que é menos estável termicamente e apresenta pico de fusão a $\sim 212^{\circ}\text{C}$, o que indica que a argila estaria localizada na fase de PA6. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por Difração de Raios X, onde as amostras em que a argila foi pré-misturada com a PA6 apresentaram um aumento na intensidade do pico de difração quando comparadas com a PA6.

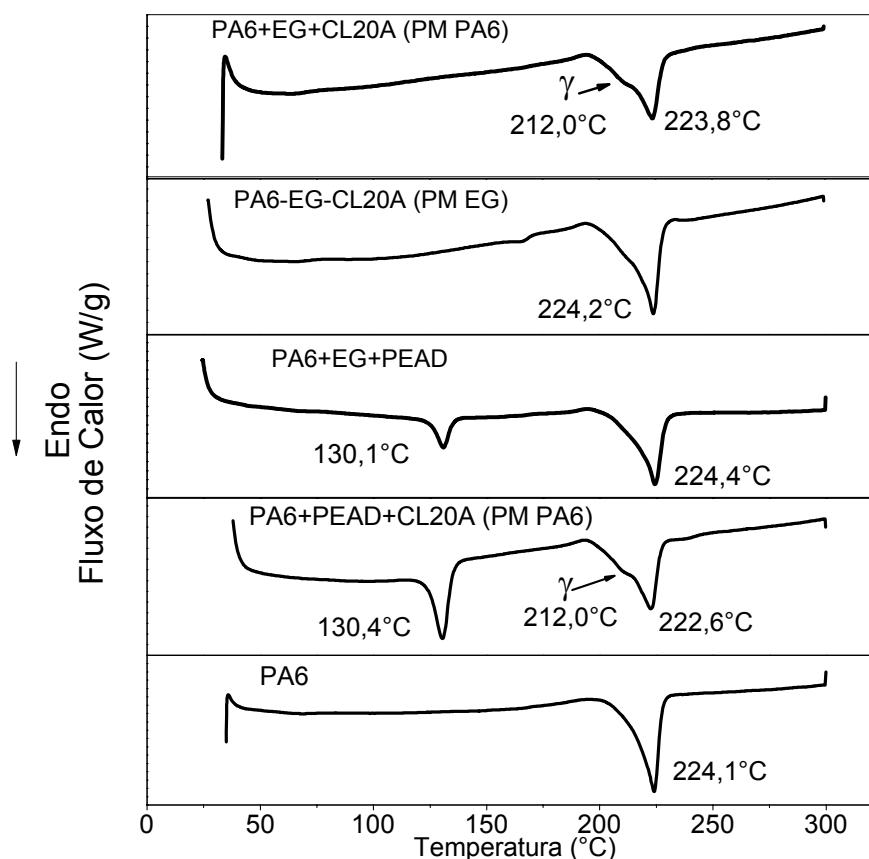


Figura 23. Curvas DSC da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

5.2.2.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A Tabela 7 mostra os resultados dos ensaios de HDT da PA6 e dos sistemas ternários PA6/PEAD/CL20A (PM PA6), PA6/EG/PEAD, PA6/EG/CL20A (PM EG) e PA6/EG/CL20A (PM PA6). Observa-se que os sistemas ternários onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6) apresentaram temperaturas de distorção térmica superiores à do sistema sem argila CL20A e à do sistema PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG). Estes resultados indicam que nos sistemas onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), a argila estaria localizada preferencialmente na fase de PA6, conforme observado também por DRX e

DSC, levando a restrição da mobilidade dos segmentos das cadeias moleculares, contribuindo para que estes sistemas apresentassem HDT superior ao sistema P6/EG/CL20A (PM EG), onde a argila estaria localizada preferencialmente na fase de EG.

Tabela 7. HDT da PA6 e dos sistemas ternários

Amostra	HDT (°C)
PA6	54,7 ± 0,9
PA6/PEAD/CL20A (PM PA6)	56,8 ± 0,1
PA6/EG/PEAD	51,5 ± 1,0
PA6/EG/CL20A (PM EG)	52,6 ± 0,6
PA6/EG/CL20A (PM PA6)	55,9 ± 0,9

5.2.2.5. Reometria Oscilatória

A Figura 24 ilustra as curvas reológicas da PA6 e dos sistemas ternários. A Figura 24a ilustra as curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular. Observa-se que o sistema PA6/PEAD/CL20A é o que apresenta maior viscosidade em baixas frequências. Isto pode ser atribuído à elevada viscosidade do PEAD e também, pela intercalação e/ou esfoliação da argila em um dos componentes da blenda. Observa-se, que este sistema também apresenta viscosidade superior ao do sistema binário PA6/PEAD (Figura 16a). De acordo com Scaffaro *et al.* (2008), a elevada viscosidade na presença da argila provoca a redução do tamanho médio das partículas da fase dispersa, efeito semelhante ao do compatibilizante. Já o sistema PA6/EG/CL20A onde a argila CL20A foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentou viscosidade maior que a do mesmo sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG). Isto pode ser atribuído à localização da argila na fase da PA6, no sistema onde a argila foi pré-misturada com a PA6. Nota-se também que o comportamento da viscosidade do sistema

PA6/EG/CL20A (PM EG) é semelhante ao da PA6, o que é mais um indício de que neste sistema, a argila estaria localizada na fase de EG. Dentre todos os sistemas, os sistemas PA6/EG/PEAD e PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) foram os que apresentaram maior grau de pseudo-plasticidade (redução da viscosidade com a taxa de cisalhamento). A Figura 24b ilustra as curvas do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular. Observa-se que o sistema PA6/PEAD/CL20A apresenta módulo superior ao da PA6 e ao dos demais sistemas. Além disso, como observado no sistema binário PA6/CL20A (Figura 16b), este sistema apresenta inclinação menor, em sua região terminal, que o do sistema binário PA6/PEAD. Isto pode ser atribuído à formação de uma rede percolada, devido à dispersão da argila (Li *et al.*, 2003). O sistema PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), apresentou, a baixas frequências, inclinação menor que o mesmo sistema onde a argila foi pré-misturada com a PA6, indicando maior dispersão da argila. O sistema PA6/EG/PEAD apresentou módulo de armazenamento superior ao da PA6 e ao do sistema PA6/EG/CL20A (PM EG) e inferior aos dos demais sistemas. A Figura 24c ilustra as curvas do módulo de perda (G'') em função da frequência angular. Observa-se que o sistema PA6/PEAD/CL20A é o que apresenta maior módulo em baixas frequências.

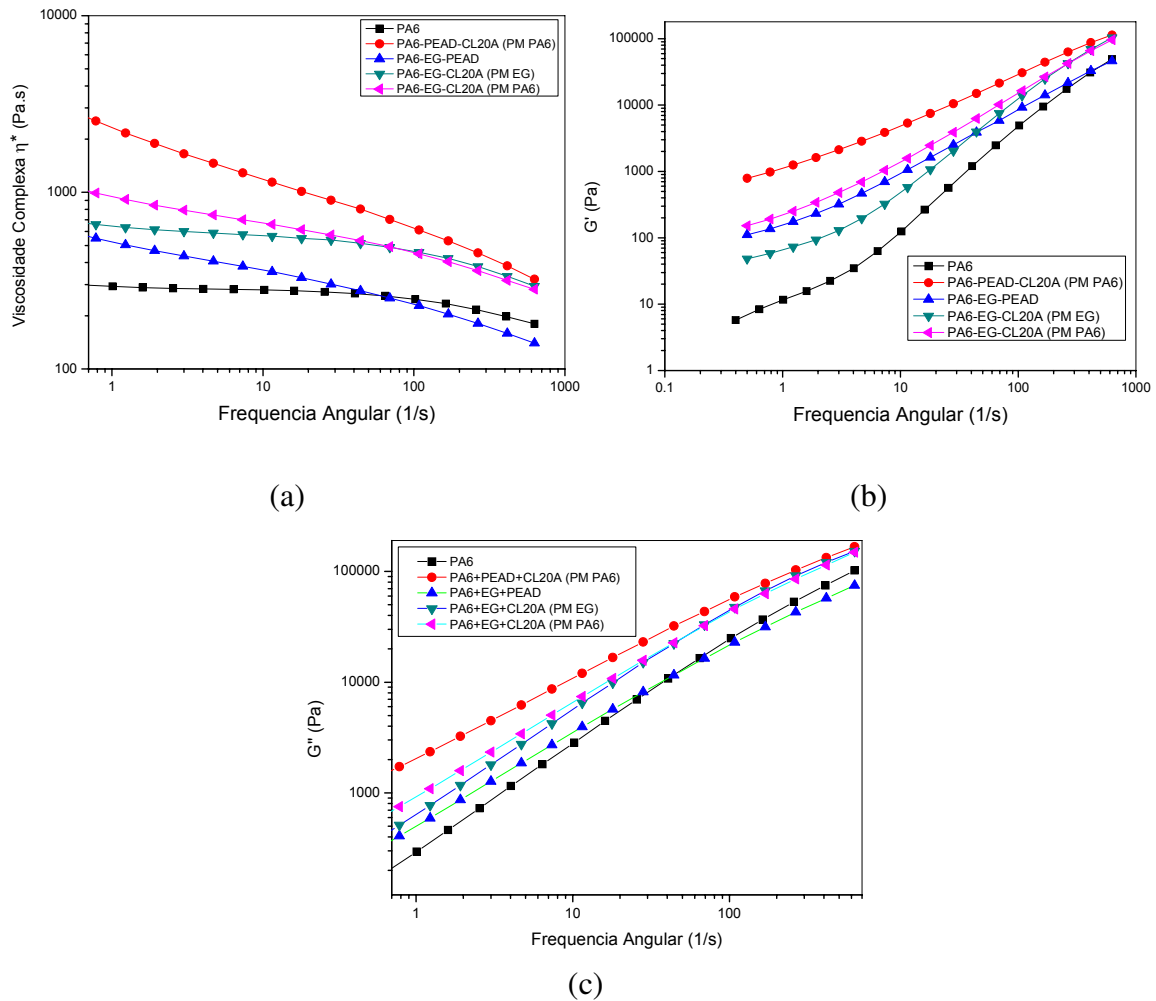


Figura 24. Curvas reológicas da PA6 e dos sistemas ternários.

5.2.2.6. Propriedades Mecânicas

As Figuras 25, 26 e 27 mostram os resultados de propriedades mecânicas obtidos para os sistemas ternários. Observa-se que a adição do terpolímero EG ao sistema PA6/PEAD aumentou significativamente a resistência ao impacto. Além de possuir características elastoméricas o terpolímero EG também atua na compatibilização das fases de PA6 e PEAD, já que o grupo epóxi pode reagir tanto com os grupos terminais amina quanto com os grupos carboxila da PA6 formando um copolímero *in-situ* na interface. Além disso, o EG contém blocos de polietileno que possuem afinidade com o

PEAD. A incorporação da argila CL20A aos sistemas PA6/PEAD e PA6/EG reduziu a resistência ao impacto, sendo que esta redução foi mais pronunciada para o sistema PA6/EG. Já o módulo do sistema PA6/PEAD aumentou, enquanto que o módulo dos sistemas PA6/EG foi reduzido com a incorporação da argila. Dentre os sistemas ternários, os sistemas PA6/EG/PEAD e PA6/EG/CL20A (PM EG) foram os que apresentaram maior resistência ao impacto, o que mostra que o terpolímero EG é um compatibilizante eficaz. Dentre os sistemas PA6/EG/CL20A, aquele onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), foi o que apresentou maior resistência ao impacto e menor módulo. Já o sistema onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentou propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas com as da PA6. Os sistemas ternários apresentaram resistência à tração inferior à da PA6, porém, entre os sistemas ternários, não houve diferença significativa nesta propriedade.

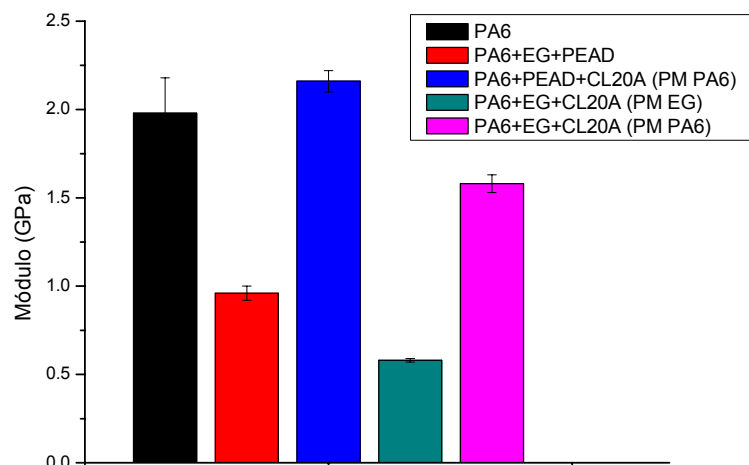


Figura 25. Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) e PA6/EG/CL20A (PM EG), e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

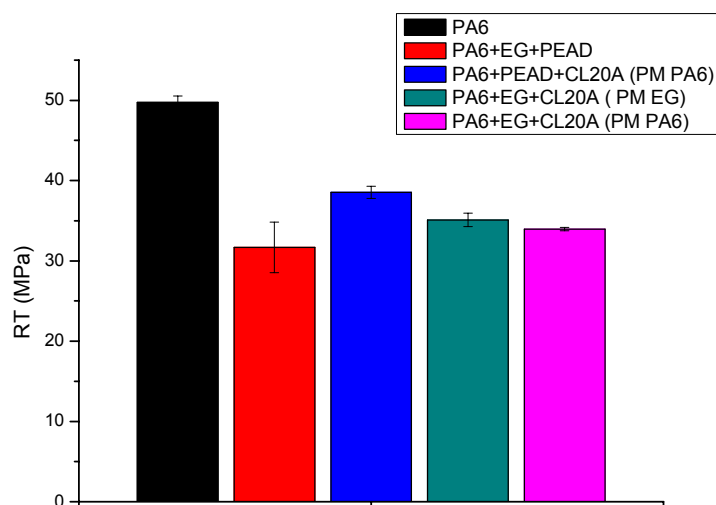


Figura 26. Resistência à tração da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) e PA6/EG/CL20A (PM EG), e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

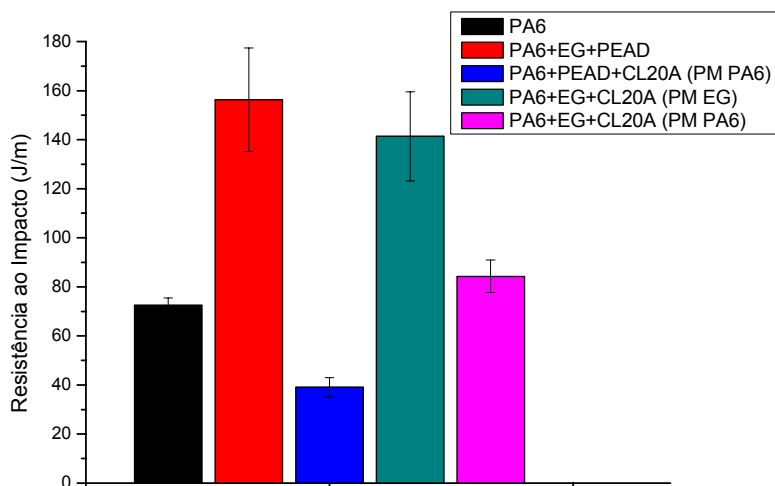


Figura 27. Resistência ao impacto da PA6 e dos sistemas ternários PA6/EG/PEAD, PA6/PEAD/CL20A (PM PA6) e PA6/EG/CL20A (PM EG), e PA6/EG/CL20A (PM PA6).

5.2.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 28 ilustra as micrografias dos sistemas ternários. A Figura 28a ilustra a micrografia da blenda ternária PA6/EG/PEAD, observa-se que há uma boa adesão entre as fases de PA6 e PEAD, e boa dispersão das partículas de PEAD na matriz de PA6. Comparando-se com a Figura 20b, observa-se que o terpolímero EG atuou como um compatibilizante para a blenda PA6/PEAD o que melhorou significativamente a resistência ao impacto, como observado na Figura 27. A Figura 28b ilustra a micrografia do sistema PA6/PEAD/CL20A. Comparando-se com a Figura 20b, observa-se também que a adição da argila CL20A à blenda PA6/PEAD reduziu o tamanho médio das partículas da fase dispersa de PEAD. Entretanto, aparentemente não houve uma melhora na adesão entre as fases de PA6 e PEAD. Segundo Dharaiya & Jana (2005) e Hong et al. (2007), as partículas de argila, localizadas na interface, reduzem a tensão interfacial entre as fases da blenda, o que leva a uma redução do tamanho médio das partículas da fase dispersa, impedindo a coalescência entre estas partículas. Já os sistemas PA6/EG/CL20A (Figuras 28c e 28d) apresentam uma estrutura aparentemente homogênea, indicando que as partículas estão bem dispersas na matriz polimérica, corroborando os resultados obtidos por meio da DRX (Figura 21).

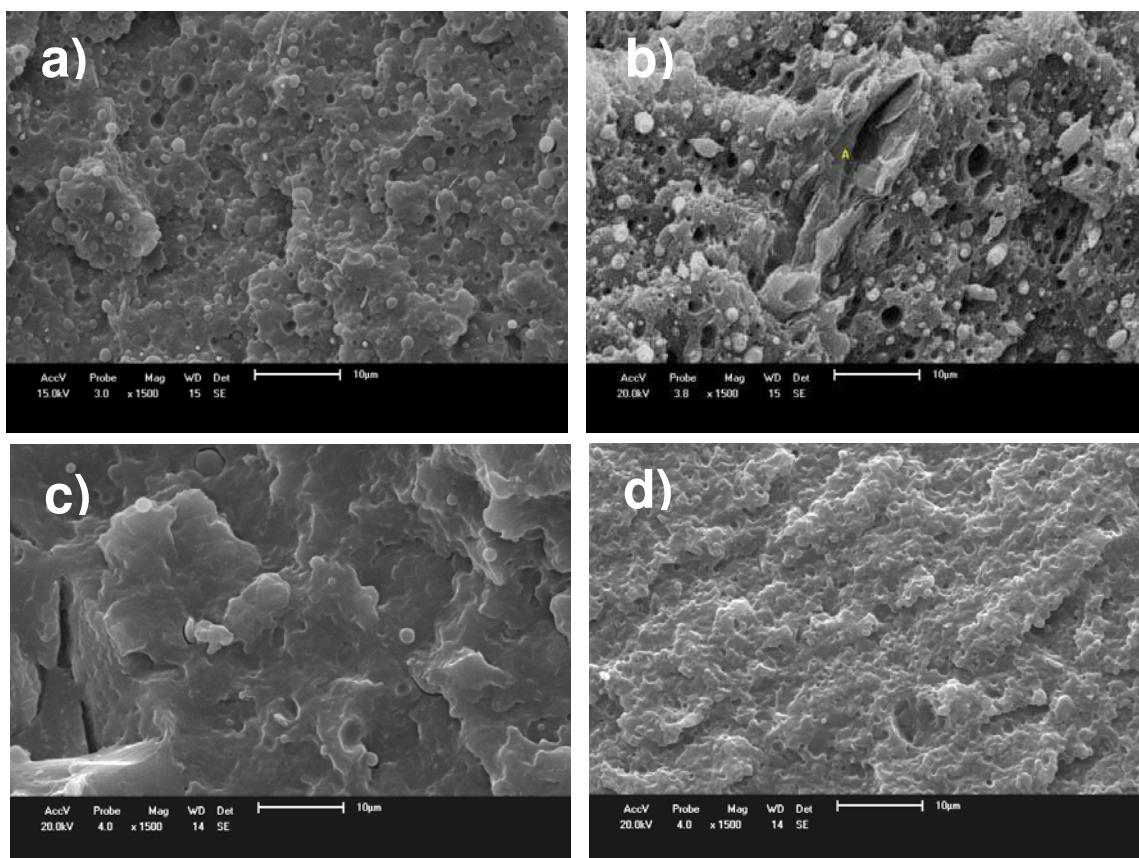


Figura 28. Micrografias dos sistemas ternários: a) PA6/EG/PEAD); b) PA6/PEAD/CL20A (PM PA6); c) PA6/EG/CL20A (PM EG); d) PA6/EG/CL20A (PM PA6).

5.2.3. Sistemas Quaternários

5.2.3.1. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 29 ilustra os difratogramas de raios X da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6). Os resultados mostram que a presença do terpolímero EG nos sistemas, levou à esfoliação parcial da argila em uma das fases da blenda. Portanto, o DRX indica que para os sistemas com argila CL20A, PEAD e na presença do terpolímero EG, os nanocompósitos formados apresentam estrutura

parcialmente esfoliada. Assim como nos sistemas ternários, observa-se que quando a argila CL20A foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), houve um aumento na intensidade do pico de difração da PA6. O mesmo não aconteceu com o sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), o que é mais um indício de que no sistema PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG), a argila estaria localizada preferencialmente na fase de EG, enquanto que no sistema PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6), a argila estaria localizada preferencialmente na fase de PA6.

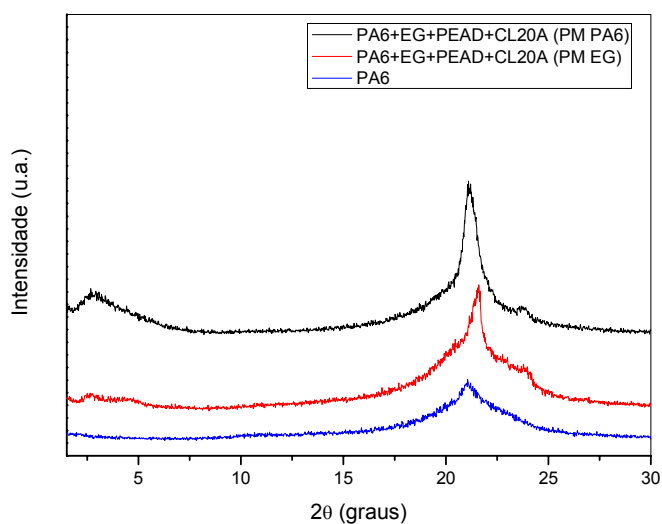


Figura 29. Difratogramas de raios X da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

5.2.3.2. Termogravimetria (TG)

A Figura 30 ilustra as curvas de TG da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6). Observa-se que o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG) apresentou estabilidade térmica superior à do mesmo sistema onde a argila CL20A foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6). Como descrito anteriormente, a maior interação da argila com o terpolímero EG ocorreu quando estes foram previamente misturados em um misturador interno,

e em seguida à blenda PA6/PEAD na extrusora, levando ao aumento da estabilidade térmica. A Tabela 8 apresenta as temperaturas onset e endset da PA6 e dos sistemas quaternários. Observa-se que a temperatura inicial de decomposição do sistema PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) foi superior ao do mesmo sistema onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6). Entretanto, quando comparada com a da PA6, o aumento foi pequeno. Comparando-se com as Tabelas 4 e 6, observa-se que os sistemas onde o PEAD e a argila CL20A estão presentes ao mesmo tempo, temperaturas de início da decomposição são inferiores à aquelas onde apenas um dos dois componentes (PEAD ou CL20A) está presente.

Tabela 8. Temperaturas Onset e Endset da PA6 e dos sistemas quaternários

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)
PA6	427,1	485,7
PA6+EG+PEAD+CL20A (PM EG)	429,6	530,0
PA6+EG+PEAD+CL20A (PM PA6)	418,4	487,5

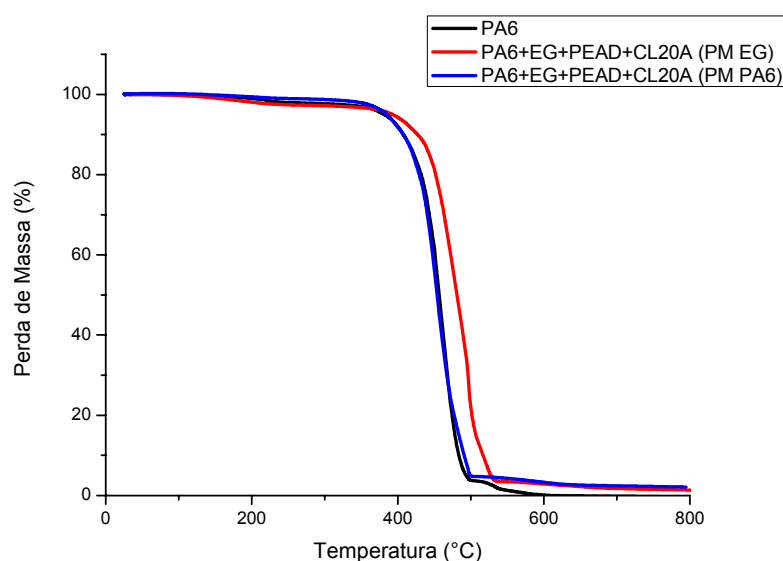


Figura 30. Curvas TG da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A PM EG e PA6/EMA-GMA/PEAD/CL20A PM PA6.

5.2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 31 ilustra as curvas DSC da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6). Como ocorreu com os sistemas ternários, o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com a PA6 também apresentou um pico a $\sim 212^{\circ}\text{C}$, que corresponde ao pico de fusão da fase γ . Este pico não foi observado para o sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por difração de raios X.

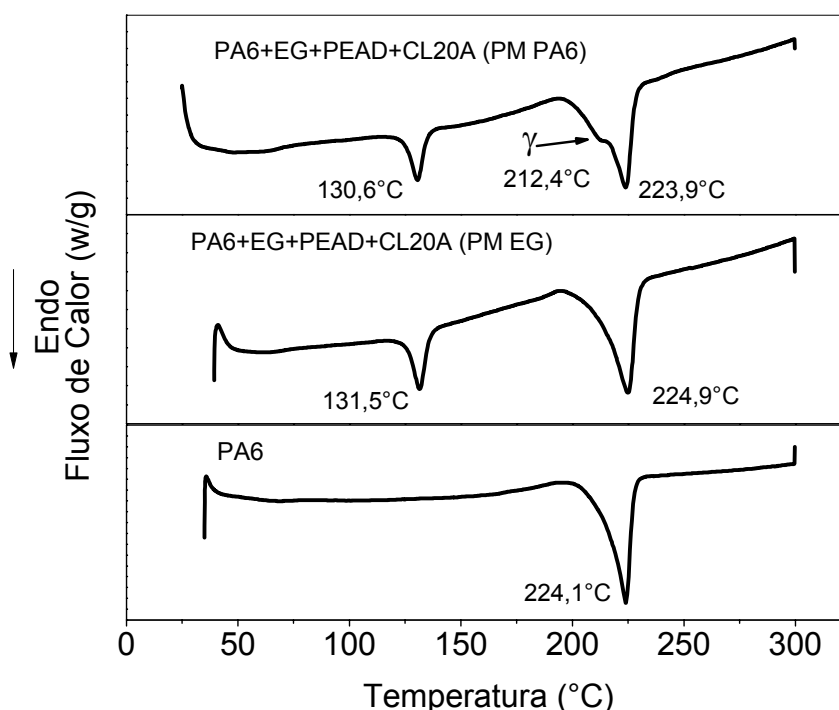


Figura 31. Curvas DSC da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

5.2.3.4. Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A Tabela 9 apresenta os resultados de HDT da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6). Observa-se que o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-

misturada com a PA6 (PM PA6) apresentou HDT maior que a da PA6 e a do sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG). Como discutido anteriormente, a localização preferencial da argila na fase de PA6 no sistema onde argila foi pré-misturada com a PA6 leva a restrição na mobilidade dos segmentos de suas cadeias, contribuindo para que a HDT seja superior á aquela do sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG). Neste sistema, a argila estaria localizada preferencialmente no terpolímero EG.

Tabela 9. HDT da PA6 e dos sistemas quaternários.

Amostra	HDT (°C)
PA6	54,7 ± 0,9
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG)	49,2 ± 0,4
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6)	56,2 ± 0,1

5.2.3.5. Reometria Oscilatória

A Figura 32 ilustra as curvas reológicas da PA6 e dos sistemas quaternários. A Figura 32a ilustra as curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular. Observa-se que o sistema PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6) apresentou viscosidade maior que a do mesmo sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG). Como no caso dos sistemas ternários PA6/EG/CL20A, isto pode ser atribuído à localização da argila na fase de PA6 no sistema onde a argila foi pré-misturada com a PA6. Este sistema também foi o que apresentou um comportamento pseudo-plástico mais acentuado. A Figura 32b ilustra as curvas do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular. Observa-se que o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresenta módulo superior ao mesmo sistema onde a argila foi

pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG). Em baixas frequências os dois sistemas apresentam redução na inclinação, quando comparados à PA6, indicando a formação de uma rede percolada. O sistema PA6/EG/PEAD/CL20A também apresentou o maior módulo de armazenamento (G'), conforme observado na Figura 32c.

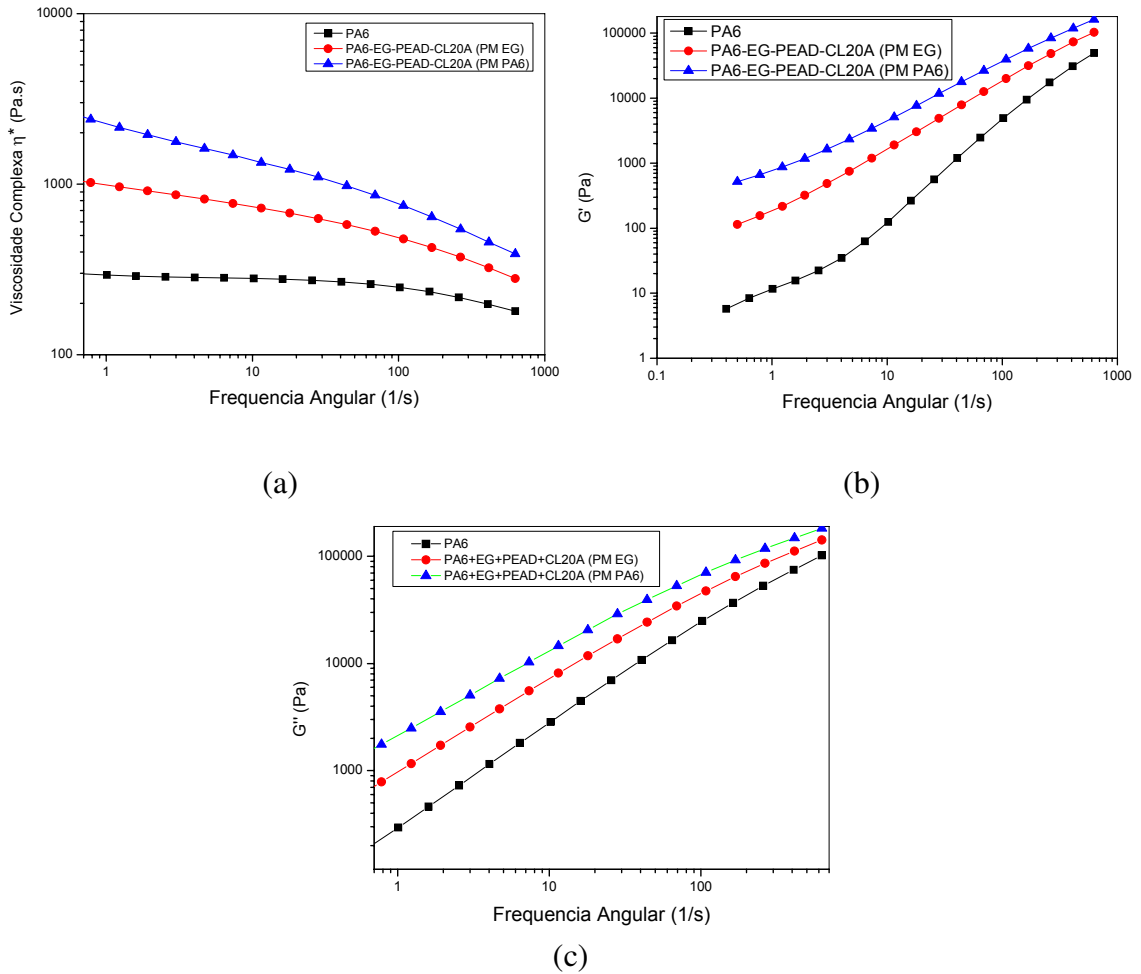


Figura 32. Curvas reológicas da PA6 e dos sistemas quaternários.

5.2.3.6. Propriedades Mecânicas

As Figuras 33, 34 e 35 ilustram os gráficos de módulo, resistência à tração e resistência ao impacto respectivamente da PA6 e dos sistemas quaternários. Observa-se que o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi

pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentou módulo próximo ao da PA6 e resistência ao impacto superior. Já a resistência à tração, foi inferior à da PA6. Para este sistema, propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas foram obtidas, ou seja, houve o aumento da tenacidade sem a perda significativa da rigidez. Já o sistema PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), apresentou propriedades mecânicas inferiores às da PA6. Estes resultados mostram que a pré-mistura da argila com a PA6 ou com o terpolímero EG pode influenciar nas propriedades mecânicas.

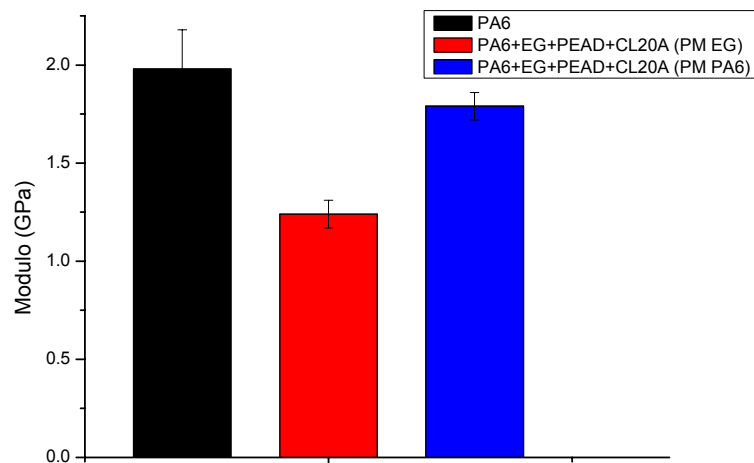


Figura 33. Módulo de elasticidade da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

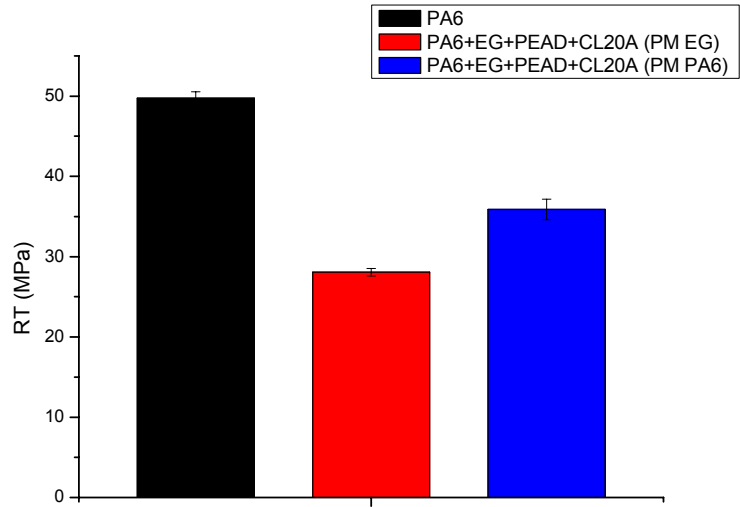


Figura 34. Resistência à tração da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

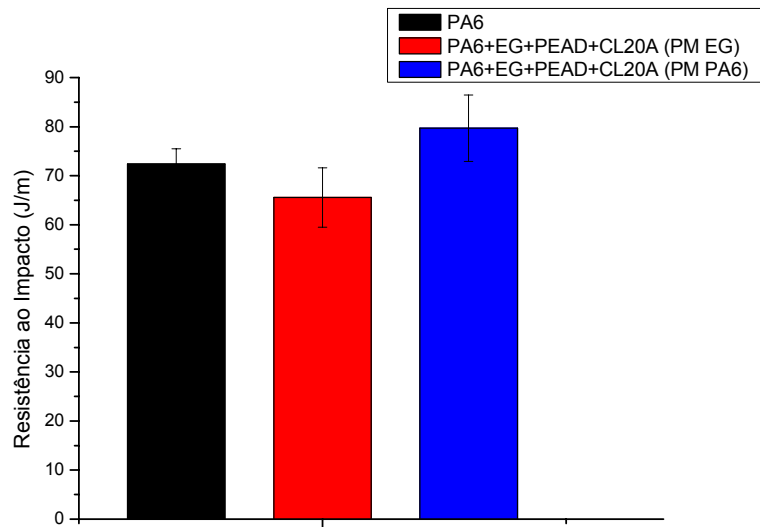


Figura 35. Resistência ao impacto da PA6 e dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

5.2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 36 ilustra as micrografias dos sistemas quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG) e PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6). Observa-se que estes sistemas apresentam uma morfologia aparentemente homogênea, o que indica, para este aumento, que a argila está bem dispersa no sistema. Comparando-se com a morfologia do sistema binário PA6/PEAD (Figura 20b), é visível que a presença da argila e do copolímero EG altera significativamente a morfologia final dos sistemas quaternários.

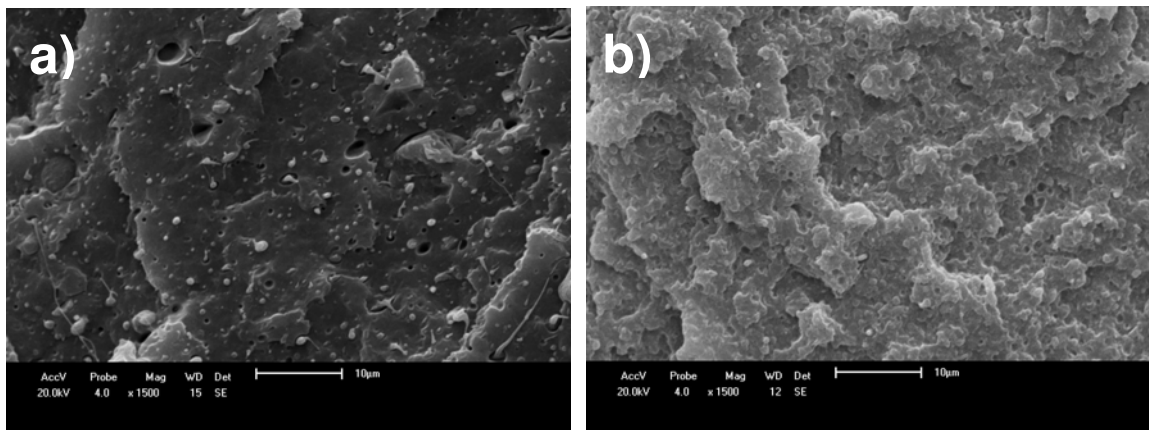


Figura 36. Micrografias dos sistemas quaternários: a) PA6/EG/PEAD/CL20A (PM EG); b) PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6).

6. Comparativo entre as propriedades mecânicas dos sistemas ternários e quaternários.

Com base no objetivo de se obter sistemas com propriedades mecânicas balanceadas (aumento da resistência ao impacto sem a redução significativa do módulo) na presença do compatibilizante e da argila, neste item serão comparadas as propriedades mecânicas dos sistemas ternários e quaternários.

A Tabela 10 apresenta os resultados de propriedades mecânicas dos sistemas ternários e quaternários. Observa-se que quando a argila CL20A foi adicionada aos sistemas PA6/EG/PEAD, houve o aumento do módulo elástico e queda da resistência ao impacto. Como discutido anteriormente, as lamelas de argila com elevado módulo e razão de aspecto aumentam a rigidez do material. Pode-se observar também que a presença do terpolímero EG no sistema PA6/PEAD/CL20A levou à redução do módulo e da resistência à tração. Esta queda na resistência à tração foi mais pronunciada para o sistema onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG. Por outro lado, a presença do terpolímero EG no sistema PA6/PEAD/CL20A, levou a um aumento considerável da resistência ao impacto. Como citado anteriormente, o EG é flexível, e, além disso, pode reagir com os grupos finais amina da PA6 formando um copolímero *in situ* na interface entre as fases de PA6 e PEAD, atuando como um compatibilizante. Já a adição do PEAD ao sistema PA6/EG/CL20A (PM EG) dobrou o módulo deste sistema. Comparando-se com a PA6, os sistemas PA6/PEAD/CL20A e PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com a PA6, foram os que apresentaram propriedades mecânicas balanceadas, ou seja, aumento da resistência ao impacto sem redução significativa no módulo elástico, ou seja, na rigidez.

No geral, observa-se que os sistemas PA6/EG/CL20A e PA6/EG/PEAD/CL20A onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6) apresentaram módulo superior à aqueles onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG). Isto pode ser atribuído à localização preferencial da argila na fase da PA6, conforme observado por DRX e DSC. Já nos sistemas onde a argila foi

pré-misturada com o EG, a argila estaria localizada na fase de EG, conforme observado por DRX e DSC.

Tabela 10. Propriedades Mecânicas da PA6 e dos sistemas ternários e quaternários

Amostra	E (GPa)	RT (MPa)	RI (J/m)
PA6	1,98 ± 0,2	49,7 ± 0,8	72,4 ± 3,1
PA6+EG+PEAD	0,96 ± 0,04	31,7 ± 3,2	156,3 ± 21,1
PA6+PEAD+CL20A (PM PA6)	2,16 ± 0,06	38,5 ± 0,8	39,0 ± 4,0
PA6+EG+CL20A (PM EG)	0,58 ± 0,01	35,1 ± 0,8	141,3 ± 18,2
PA6+EG+CL20A (PM PA6)	1,58 ± 0,05	34,0 ± 0,2	84,3 ± 6,6
PA6+EG+PEAD+CL20A (PM EG)	1,24 ± 0,07	28,1 ± 0,4	65,6 ± 6,1
PA6+EG+PEAD+CL20A (PM PA6)	1,79 ± 0,07	35,9 ± 1,3	79,7 ± 6,8

E= Módulo elástico; RT= Resistência à tração; RI = Resistência ao impacto

7. CONCLUSÕES

- Os ensaios de reometria de torque mostraram que a adição da argila organofílica CL20A ao terpolímero EG conduziu a um aumento da viscosidade do sistema, e conseqüentemente, do torque. Quanto maior a concentração de argila maior foi o aumento do torque, indicando maior interação entre o EG e a superfície da argila.
- Os ensaios de DRX mostraram que os sistemas ternários PA6/EG/CL20A e quaternários PA6/EG/PEAD/CL20A apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada. Já os sistemas binário PA6/CL20A e ternário PA6/PEAD/CL20A apresentaram estrutura intercalada. Para os sistemas binários, ternários e quaternários contendo argila, onde a argila foi pré-misturada com a PA6, houve o aumento na intensidade do pico da PA6 com a adição da argila, favorecendo a ocorrência da fase γ da PA6.
- Os ensaios de TG mostraram que os sistemas binário PA6/CL20A e ternário PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG apresentaram estabilidade térmica superior à da PA6 e à dos demais sistemas. Os sistemas ternários e quaternários onde a argila foi pré-misturada com a PA6 apresentaram estabilidade térmica inferior à dos mesmos sistemas onde a argila foi pré-misturada com o terpolímero EG.
- Os ensaios de DSC revelaram a presença de um segundo pico de fusão a $\sim 212^{\circ}\text{C}$ no sistema binário PA6/CL20A e nos sistemas ternário e quaternário, onde a argila foi pré-misturada com a PA6. Este pico foi atribuído à fase γ da PA6, a qual é menos estável.
- Os ensaios de HDT indicaram que houve influência da argila na temperatura de distorção da PA6. O sistema binário PA6/CL20A e os sistemas ternário e quaternário, onde a argila foi pré-misturada com a

PA6 (PM PA6) apresentaram HDT superior à dos mesmos sistemas onde a argila foi pré-misturada no terpolímero EG (PM EG).

- Os resultados dos ensaios de tração e impacto mostraram que apenas os sistemas ternário PA6/EG/CL20A e quaternário PA6/EG/PEAD/CL20A, onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), apresentaram propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas às da PA6.
- Os resultados de MEV mostraram que a adição da argila à blenda binária PA6/PEAD reduziu consideravelmente o tamanho das partículas da fase dispersa. Já quando o terpolímero EG foi adicionado à blenda binária PA6/PEAD, além da redução do tamanho médio da fase dispersa de PEAD houve uma melhora significativa na adesão entre as fases de PA6 e PEAD. Os sistemas contendo argila CL20A apresentaram uma morfologia aparentemente homogênea, indicando uma boa dispersão da argila na blenda.
- Os resultados de DRX, DSC e HDT indicaram que nos sistemas onde a argila foi pré-misturada com a PA6 (PM PA6), a argila ficou localizada preferencialmente na fase de PA6. Já nos sistemas onde argila foi pré-misturada com o terpolímero EG (PM EG), a argila se localizou preferencialmente na fase de EG.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar a influência dos polímeros funcionalizados PEGAA e PEGMA e de seus teores nas propriedades dos sistemas com argila e poliamida 6.
- Estudar a cinética de cristalização dos sistemas desenvolvidos nesta pesquisa.
- Estudar por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) mudanças na transição vítrea (T_g) da PA6 e nos sistemas estudados.
- Fazer análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em todos os sistemas desenvolvidos nesta pesquisa de modo a corroborar as evidências quanto à localização preferencial da argila em uma das fases.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, P. Influência do tipo de Polietileno e de compatibilizantes no desempenho de blendas de Poliamida 6 / Polietileno. 2007. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

AGRAWAL, P.; RODRIGUES, A. W. B.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Influence of reactive compatibilizers on the rheometrical and mechanical properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE blends. **Journal of Materials Science**, v.45, n. 2, p.496-502, 2010.

BASSANI, A.; HAGE Jr., E.; PERSAN, L. A.; MACHADO, A. V.; COVAS, J.A. Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção. **Polímeros**, v.15, n.3, p.176-185, 2005.

CHO, J. W., PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v.42, n.3, p.1083-1094, 2001.

CHOUDALAKIS, G. & GOTSIS, A. D. Permeability of polymer clay nanocomposites: a review. **European Polymer Journal**, v.45, n.4, p.967-984, 2009.

CHOW, W. S.; ISHIAKU, U. S.; MOHD ISHAK, Z. A; KARGER-KOCSIS, J. Polyamide 6 / Polypropylene /Organoclay nanocomposites: Influence of organoclay and compatibilizer on the morphological and tensile properties. **Jurnal Teknologi**, v.39, p.45-54, 2003a.

CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A; KARGER-KOCSIS, J.; APOSTOLOV, A. A.; ISHIAKU, U. S. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/

polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v.44, n.24, p.7427-7440, 2003b.

CHOW, W. S.; ABUL BAKAR, A.; MOHD ISHAK, Z. A.; KARGER-KOCSIS, J.; ISHIAKU, U. S. Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.41, n.4, p.687-696, 2005a.

CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A.; KARGER-KOCSIS, J. Atomic force microscopy study on blend morphology and clay dispersion in polyamide 6/polypropylene/organoclay systems. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.43, n.10, p.1198-1204, 2005b.

CHOW, W. S., ABUL BAKAR, A., MOHD ISHAK, Z. A. Water absorption and hygrothermal aging study on organomontmorillonite reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.98, n.2, p.780-790, 2005c.

CHIONO, V.; FILIPPI, S.; YORDANOV, H.; MINKOVA, L.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene – glycidyl methacrylate copolymer. **Polymer**, v.44, n.8, p.2423-2432, 2003.

COVAS, J. A.; ALMEIDA, M. F.; MACHADO, A. V.; LAROCCA, N. M.; PESSAN, L. A. Nanoclays dispersion in a PA6/PP blend by twin screw compounding. **Macromolecular Symposia**, v.301, n.1, p.55-62, 2011.

DAGLI, S. S.; XANTHOS, M.; BIESENBERGER, J. A. Kinetic studies and process analysis of the reactive compatibilization of nylon 6/polypropylene blends, **Polymer Engineering & Science**, v.34, n.23, p.1720-1730, 1994.

DHARAIYA, D.P. & JANA, S. C. Nanoclay-induced morphology development in chaotic mixing of immiscible polymers, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.43, n.24, p.3638-3651, 2005.

DINTCHEVA, N. Tz.; FILIPPONE, G.; LA MANTIA, F. P.; ACIERNO, D. Photo-oxidation behavior of polyethylene/polyamide 6 blends filled with organomodified clay: Improvement of the photo-resistance through morphology modification. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, n.4, p.527-535, 2010.

ERDMANN, E.; DIAS, M. L.; PITA, V. J. R. R.; DESTÉFANIS, H.; MONASTERIO, F.; ACOSTA, D. Characterization of HDPE/Polyamide 6 nanocomposites using scanning and transmission electron microscopy. **Macromolecular Symposia**, v.258, n.1, p.82-89, 2007.

FANG, Z.; XU, Y.; TONG, L. Effect of clay on the morphology of binary blends of polyamide 6 with high density polyethylene and HDPE-graft-acrylic acid. **Polymer Engineering & Science**, v.47, n.5, p.551-559, 2007.

FEDULLO, N.; SORLIER, E.; SCLAVONS, M.; BAILLY, C.; LEFEBVRE, J.M.; DEVAUX, J. Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives. **Progress in Organic Coatings**, v.58, n.2-3, p.87-95, 2007.

FELLAHI, S.; FAVIS, B. D.; FISA, B. Morphological stability in injection moulded high-density polyethylene/polyamide 6 blends. **Polymer**, v.37, n.13, p.2615-2626, 1996.

FENG, M.; GONG, F.; ZHAO, C.; CHEN, G.; SHANG, S.; YANG, M. Effect of clay on the morphology of blends of poly(propylene) and polyamide 6/clay nanocomposites. **Polymer International**, v.53, n.10, p.1529-1537, 2004.

FILIPPI, S.; CHIONO, V.; POLACCO, G.; PACI, M.; MINKOVA, L. I.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends: 1.

Ethylene/acrylic acid copolymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.203, n.10-11, p.1512-1525, 2002.

FILIPPI, S.; DINTCHEVA, N. T., SCAFFARO, R., LA MANTIA, F. P.; POLACCO, G.; MAGAGNINI, P. Effects of organoclay on morphology and properties of nanocomposites based on LDPE/PA-6 blends without and with SEBS-g-MA compatibilizer. **Polymer Engineering & Science**, v.49, n.6, p.1187-1197, 2009.

FILIPPONE, G.; NETTI, P. A.; ACIERNO, D. Microstructural evolutions of LDPE/PA6 blends by rheological and rheo-optical analyses: Influence of flow and compatibilizer on break-up and coalescence processes. **Polymer**, v.48, n.2, p.564-573, 2007.

FILIPPONE, G.; DINTCHEVA, N. Tz.; ACIERNO, D. ; LA MANTIA, F. P. The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high density poly (ethylene)/poly(amide) 6 blends. **Polymer**, v.49, n.5, p.1312-1322, 2008.

FILIPPONE, G.; DINTCHEVA, N. Tz.; LA MANTIA, F. P. ; ACIERNO, D. Using organoclay to promote morphology refinement and co-continuity in high-density polyethylene/polyamide 6 blends – Effect of filler content and polymer matrix composition. **Polymer**, v.51, n.17, p.3956-3965, 2010.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science & Engineering C**, v.23, n.6-8, p.763-772, 2003.

FOLKES, M.J. & HOPE, P.S. Polymer Blends and Alloys. London: Chapman & Hall. 1993.

FORNES, T. D. & PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v.44, n.14, p.3945-3961, 2003.

GAHLEITNER, M.; KRETZSCHMAR, B.; POSPIECH, D.; INGOLIC, E.; REICHELT, N.; BERNREITNER, K. Morphology and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6 nanocomposites prepared by a two-step-melt-compounding process. **Journal of Applied Polymer Science**, v.100, n.1, p.283-291, 2006a.

GAHLEITNER, M.; KRETZSCHMAR, B.; VAN VLIET, G.; DEVAUX, J.; POSPIECH, D.; BERNREITNER, K.; INGOLIC, E. Rheology/morphology interactions in polypropylene/polyamide 6 nanocomposites. **Rheologica Acta**, v.45, n.4, p.322-330, 2006b.

GARCIA-LOPÉZ, D.; GOBERNADO-MITRE, I.; FERNÁNDEZ, J. F.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v.46, n.8, p.2758-2765, 2005.

GONZÁLEZ, I., EGUIAZÁBAL, J. I., NAZÁBAL, J. Nanocomposites based on a polyamide 6 / maleated styrene-butylene-co-ethylene-styrene blend: Effects of clay loading on morphology and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v.42, n.11, p.2905-2913, 2006.

GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. **Chemical Engineering Communications**, v.14, n.3-6, p.225-277, 1982.

HALLDÉM, A.; DERISS, M. J.; WESSLÉN, B. Morphology of LDPE/PA6 blends compatibilised with poly (ethylene-graft-ethylene oxide)s. **Polymer**, v.42, n.21, p.8743-8751, 2001.

HASSAN, A.; OTHMAN, N.; WAHIT, M. U.; WEI, L. J.; RAHMAT, A. R.; MOHD ISHAK, Z. F. Maleic anhydride polyethylene octene elastomer toughened Polyamide 6/Polypropylene nanocomposites: Mechanical and morphological properties. **Macromolecular Symposia**, v.239, n.1, p.182-191, 2006.

HEDICKE, K.; WITTICH, H.; MEHLER, C.; GRUBER, F.; ALTSTADT, V. Crystallization behavior of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.66, n.3-4, p.571-575, 2006.

HONG, J. S.; KIM, Y. K.; AHN, K. H.; LEE, S. J.; KIM, C. Interfacial tension reduction in PBT/PE clay nanocomposite. **Rheologica Acta**, v.46, n.4, p.469-478, 2007.

KASHIWAGI, T.; HARRIS JR, R. H.; ZHANG, X.; BRIBER, R. M.; CIPRIANO, B. H.; RAGHAVAN, S. R.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. **Polymer**, v.45, n.3, p.881-891, 2004.

KILIARIS, P. & PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n.7, 902-958, 2010.

KIM, M. S.; LEE, E. M.; KIM, B. K. Compatibilizing effects of in situ formed block copolymers in binary blends. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.47, n.8, p.745-751, 2008.

KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R., Compatibilization of nylon 6/ABS blends using glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers. **Polymer**, v.39, n.12, p.2447-2460, 1998.

KUSMONO; MOHD ISHAK, Z. A.; CHOW, W. S.; TAKEICHI, T.; ROCHMADI. Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.44, n.4, p.1023-1039, 2008 a.

KUSMONO; MOHD ISHAK, Z. A.; CHOW, W. S.; TAKEICHI, T.; ROCHMADI. Enhancement of properties of PA6/PP nanocomposites via organic modification and compatibilization. **eXPRESS Polymer Letters**, v.2, n.9, p.655-664, 2008 b.

KUSMONO; MOHD ISHAK, Z. A.; CHOW, W. S.; TAKEICHI, T.; ROCHMADI. Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.39, n.12, p.1802-1814, 2008 c.

KUSMONO; MOHD ISHAK, Z. A.; CHOW, W. S.; TAKEICHI, T.; ROCHMADI. Water absorption behavior of different types of organophilic montmorillonite-filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites. **Polymer Composites**, v.31, n.2, p.195-202, 2009a.

KUSMONO; MOHD ISHAK, Z. A.; CHOW, W. S.; TAKEICHI, T.; ROCHMADI. Effect of clay modification on the morphological, mechanical, and thermal properties of polyamide 6/polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Composites**, v.31, n.7, 1156-1167, 2009b.

KUSMONO; MOHD ISHAK, Z. A.; CHOW, W. S.; TAKEICHI, T.; ROCHMADI. Effect of compatibilizers and testing speeds on the mechanical properties of organophilic montmorillonite filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v.50, n.8, p.1493-1504, 2010.

LERTWIMOLNUN, W. & VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v.46, n.10, p.3462-3471, 2005.

LI, J., ZHOU, C., WANG, G., ZHAO, D. Study on rheological behavior of polypropylene/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.89, n.13, p.3609-3617, 2003.

LIPATOV, Y.S. & NESTEROV, A. E., Thermodynamics of Polymer Blends: Polymer Thermodynamics Library Vol. 1, CRC Press, 1998.

LU, C. & MAI, Y. W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. **Physical Review Letters**, v.95, n.8, p.088303 1-4, 2005.

MALLICK, S. & KHATUA, B. B. Morphology and properties of nylon 6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay. **Journal of Applied Polymer Science**, v.121, n.1, p.359-368, 2011.

MOTAMEDI, P. & BAGHERI, R. Investigation of the nanostructure and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites. **Materials & Design**, v.31, n.4, p.1776-1784, 2010.

MEIER-HAACK, J.; VALKO, M.; LUNKWITZ, K.; BLEHA, M., Microporous Membranes from Polyolefin-Polyamide blends materials, **Desalination**, v.163, n.1-3, p.215-221, 2004.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, n.330, p.213-226, 2008.

PAVLIDOU, S. & PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.33, n.12, p.1119-1198, 2008.

RATINAC, K. R.; GILBERT, R. G.; YE, L.; JONES, A. S.; RINGER, S. P. The effects of processing and organoclay properties on the structure of poly (methyl methacrylate) – clay nanocomposites. **Polymer**, v.47, n.18, p.6337-6361, 2006.

REN, J. & KRISHNAMOORTI, R. Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites. **Macromolecules**, v.36, n.12, p.4443-4451, 2003.

ROEDER, J.; OLIVEIRA, R. V. B.; GONÇALVES, M. C.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Polypropylene/polyamide 6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains, **Polymer Testing**, v.21, n.7, p.815-821, 2002.

SCAFFARO, R.; MISTRETTA, M. C.; LA MANTIA, F. P. Compatibilized polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites: Effect of the degradation and stabilization of the clay modifier. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, n.7, p.1267-1274, 2008.

SILVA, A. R. V. & FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **REMAP**, v.3, n.2, p.26-35, 2008.

SOMWANGTHANAROJ, A.; UBANKHLONG, W.; TANTHAPANICHAKOON, W. Solid-state mechanical properties of polypropylene/nylon 6 nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.118, n.1, p.538-546, 2010.

SU, Q.; FENG, M.; ZHANG, S.; JIANG, J.; YANG, M. Melt blending of polypropylene-blend-polyamide6-blend-organoclay systems. **Polymer International**, v.56, n.1, p.50-56, 2007.

TANG, Y.; HU, Y.; ZHANG, R.; GUI, Z.; WANG, Z.; CHEN, Z.; FAN, W. Investigation on polypropylene and polyamide 6 alloys/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v.45, n.15, p.5317-5326, 2004.

TZOGANAKIS, C. Reactive Extrusion of Polymers: A Review. **Advances in Polymer Technology**. v.9, n.4, p.321-330, 1989.

UTRACKI, L.A. *Polymer Blends Handbook Vol. 1*, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, p. 123; 249; 339, 2002.

WAHIT, M. U.; HASSAN, A.; MOHD ISHAK, Z. A.; RAHMAT, A. R.; ABU BAKAR, A. Morphology, thermal, and mechanical behavior of ethylene octene copolymer toughened Polyamide 6/Polypropylene nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.19, n. 5, p.545-567, 2006a.

WAHIT, M. U.; HASSAN, A.; RAHMAT, A. R.; LIM, J. W.; MOHD ISHAK, Z. A. Effect of organoclay and ethylene-octene copolymer inclusion on the morphology and mechanical properties of Polyamide 6 / Polypropylene blends. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.25, n.9, p.933-955, 2006b.

WANG, Q.; WANG, X.; FANG, P.; WANG, D.; DAI, Y.; WANG, S.; LIEW, K. M.; XU, Z. Crystallization behavior of polypropylene/polyamide 6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer International**, v.59, n.9, p.1303-1309, 2010.

WANG, L.; ZHAO-XIA, G.; YU, J. Effect of compounding sequence on the morphology of organoclay-filled PA6/PP/MAPP blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.120, n.4, p.2261-2270, 2011.

XANTHOS, M. *Reactive extrusion: principles and practice*. New York: Oxford University. Press, P. 304, 1992.

YEBRA-RODRÍGUEZ, A.; ALVAREZ-LLORET, P.; CARDELL, C.; RODRÍGUEZ-NAVARRO, A. B. Crystalline properties of injection molded polyamide 6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v.43, n.1, p.91-97, 2009.

YOO, Y., PARK, C., LEE, S., CHOI, K., KIM, D. S., LEE, J. H. Influence of addition of organoclays on morphologies in Nylon 6/LLDPE blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.206, n.8, p.878-884, 2005.

ANEXO A

C FT 003

FICHA TÉCNICA

VERSÃO 01

TECHNYL C 216

Descrição	TECHNYL C 216 é uma poliamida 6 de média viscosidade com aditivos para desmoldagem.	Cores: é comercializado nas cores natural, preta e, sob demanda, uma ampla gama de cores.
Propriedades Principais	TECHNYL C 216 apresenta as seguintes propriedades: <ul style="list-style-type: none">• Resistência à abrasão• Inércia química• Resistência térmica	
Moldagem	Para a moldagem por injeção do TECHNYL C 216 sugerimos as seguintes regulagens: <ul style="list-style-type: none">• Temperatura do cilindro: zona de alimentação: 220° - 230° C zona de compressão: 225° - 235°C zona de homogeneização: 230° - 240°C bico: 225° - 235°C• Temperatura do molde: 80° - 100°C	
Aplicações	São indicados para peças que onde boas propriedades mecânicas, bom aspecto superficial e resistência química são exigidos.	
Acondicionamento	O produto é entregue em embalagem de 25 Kg estanque pronta para uso.	
Segurança	Se necessário solicite a ficha de segurança do produto.	



Engineering Plastics

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	3000	
	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 ¹⁴ 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/1998 Versão 01

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 indicativas e não devem ser de nenhuma maneira interpretadas 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

ANEXO B



Folha de Dados
Revisão 3 (Abril/09)

Polietileno de Alta Densidade JV060U

Descrição:

A resina JV060U é um Polietileno de Alta Densidade, copolímero de **buteno-1** de distribuição de peso molecular estreita. Apresenta boa processabilidade, alta rigidez, estabilidade dimensional e resistência mecânica, boa resistência ao impacto.

Aditivação:

Antioxidante; Anti-UV; Anti-ácido.

Aplicações:

Especialmente aditivada para maior proteção contra degradação à radiação ultravioleta do sol e é indicada para as seguintes aplicações: tampas, peças técnicas e ou de grandes dimensões, baldes industriais, containers, garrafeiras, engradados para uso agropecuário, capacetes de segurança, artigos esportivos, caixas para uso industrial e transporte, estrados e paletes, baldes e cestos para lixo.

Processo:

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	7,0
Densidade	D 792	g/cm ³	0,957

Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência de Placa^a

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	28
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1360
Dureza Shore D	D 2240	-	65
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	36
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^b	D 1693	h/F50	10
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental ^c	D 1693	h/F50	15
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	125
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	71

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 10% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

(c) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.

Observações Finais:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 25087-34-7.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
- As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
- As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.

ANEXO C

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC.

PRODUCT BULLETIN/Cloisite®



Southern Clay Products, Inc.
1212 Church Street
Gonzales, TX 78629
Phone: 800-324-2891
Fax: 830-672-1903
www.scpod.com

Cloisite® 20A

Typical Physical Properties Bulletin

Description:

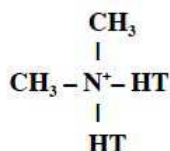
Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

Designed Used:

Cloisite® 20A is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

Typical Properties:

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

(1) 2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2 μ	6 μ	13 μ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft ³	Packed Bulk, lbs/ft ³	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results: $d_{001} = 24.2\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

ANEXO D

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC.

PRODUCT BULLETIN/Cloisite®



Southern Clay Products, Inc.
1212 Church Street
Gonzales, TX 78629
Phone: 800-324-2891
Fax: 830-672-1903
www.scprod.com

Cloisite® Na⁺

Typical Physical Properties Bulletin

Description:

Cloisite® Na⁺ is a natural montmorillonite.

Designed Used:

Cloisite® Na⁺ is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

Typical Properties:

<u>Treatment/Properties:</u>	Organic Modifier	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® Na ⁺	None	None	4-9%	7%

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2µm	6µm	13µm

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft ³	Packed Bulk, lbs/ft ³	Density, g/cc
12.45	20.95	2.86

X Ray Results: $d_{001} = 11.7\text{\AA}$

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc.
toll free at 800-324-2891.

ANEXO E

Polybond® 1009

Acrylic acid grafted PE
Crompton



Product Description:

Polybond® 1009 is an acrylic acid grafted polyethylene offering good adhesion to a many substrates including aluminum, stainless steel and tin plated steel. It is also recommended for coupling of fillers in polyethylene composites.

Physical Properties:

PROPERTIES	TYPICAL VALUES METHOD	
Physical Form	Pellets	
Melt Flow Rate (190/2.16):	5 g/10 min	ASTM D1238
Density at 23°C:	0.95 g/cc	ASTM D792
Acrylic Acid Level:	6 weight %	
Melting Point:	127°C	(DSC)

[Product Contact](#)

ANEXO F

Polybond® 3009

Maleic anhydride grafted HDPE
Crompton



Product Description:

Polybond® 3009 is a maleic anhydride grafted high density polyethylene recommended for coupling of glass, mica, ATH, wood fiber and other fillers such as in polyethylene composites. It is also recommended as a compatibilizer for PE blends with polar polymers such as nylon and EVOH.

Physical Properties:

PROPERTIES	TYPICAL VALUES METHOD	
Physical Form	Pellets	
Melt Flow Rate (190/2.16):	5 g/10 min	ASTM D1238
Density at 23°C:	0.95 g/cc	ASTM D792
Maleic Anhydride Level:	1.0 weight %	
Melting Point:	127°C	(DSC)

[Product Contact](#)

ANEXO G

LOTADER[®] AX 8900

TERPOLYMER Ethylene – Acrylic Ester– Glycidyl Methacrylate (GMA)

Description

LOTADER[®] AX 8900 is a random terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate, polymerized under high pressure in an autoclave process. Comonomer content is high.

Main applications

Due to its properties (reactivity, softness), **LOTADER[®] AX 8900** is an additive (toughener) of choice in order to improve the impact strength of engineering thermoplastics like PA, Polyesters (PBT, PET.), PC/PBT and PC/ABS alloys, PPS. It can also be use as a compatibilizer for Polyesters/Polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures.

Typical characteristics

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2,16 kg)	6	g/10mn	ASTM D 1238
Methyl Acrylate content	24	% wt	FTIR (internal)
Glycidyl Methacrylate content	8	% wt	FTIR (internal)

Main properties

- Acrylic Ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- The high content of acrylic ester leads to high flexibility (low cristallinity) and high impact absorption behaviour.
- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimale dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, **LOTADER[®] AX 8900** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- Good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass..



Processing

- Heat stability of acrylate comonomers allows processing temperatures as high as for polyesters (PBT, PET) and PPS, which are the main material using **LOTADER® AX 8900** as impact modifier. Nevertheless, to minimize the generation of gels, it is recommended to purge the equipment after a run is completed as **LOTADER® AX 8900** is able to crosslink with time and temperature.
- **LOTADER® AX 8900** is not corrosive.

Warning

LOTADER AX 8900 reacts with maleic anhydride and acid containing polymers. This reaction can be the cause of gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be purged thoroughly before and after extruding Lotader AX 8900.

Physical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Density (23°C)	0.94	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	65 (140)	°C (°F)	DSC
Vicat softening point (1 kg)	< 40 (< 104)	°C (°F)	ASTM D 1525 / ISO 306
Young's Modulus	8	MPa	ASTM D 638 Type IV
Elongation at break (1)	1100	%	ASTM D 638 Type IV
Tensile strength at break (1)	4	MPa	ASTM D 638 Type IV
Flexural modulus (1)	< 30	MPa	ASTM D 790 / ISO 178
Hardness Shore A (1) (1 second)	64	-	ASTM D 2240
Hardness Shore D (1) (1 second)	18	-	ASTM D 2240

(1) On compression molded samples.

Packaging

LOTADER® AX 8900 is commonly packed in 25 kg waterproof bags or 500 kg rigid containers with waterproof liner. During storage, the material must be kept out of moisture in an aerated building at a temperature lower than 45°C (112°F).

Security / Precautions of use

A safety data sheet as well as information on handling and storage of the **LOTADER® AX 8900** are available close to your correspondent ARKEMA or on the site www.arkema.com under heading FDS.

September 2006

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.



Technical Polymers Division
4/8, cours Michelet - La Défense 10
92800 Puteaux - France
www.arkema.com

www.lotader.com

APÊNDICE A

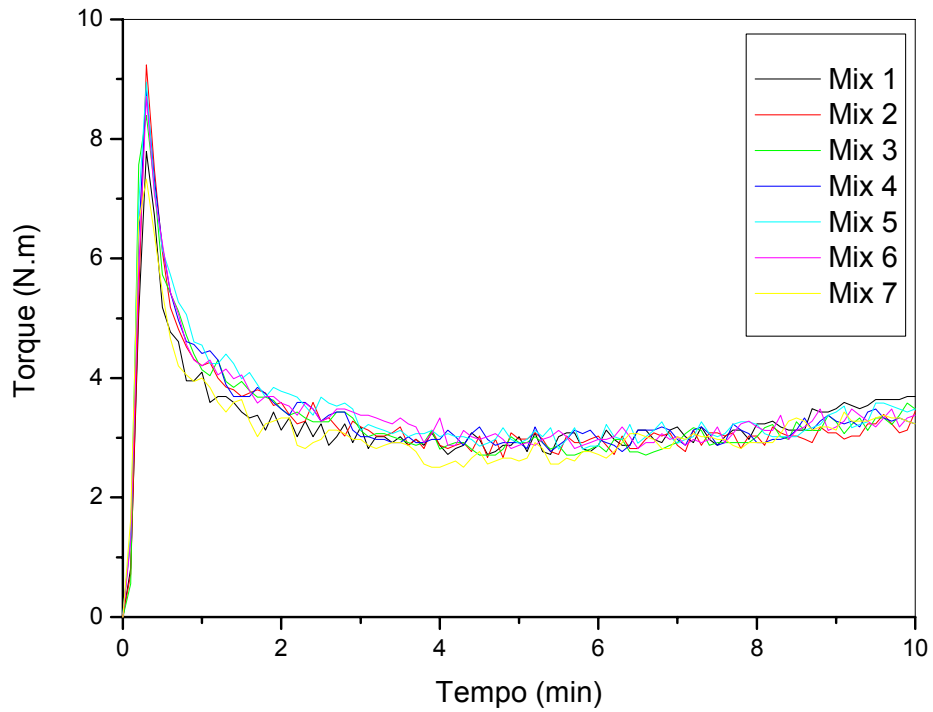
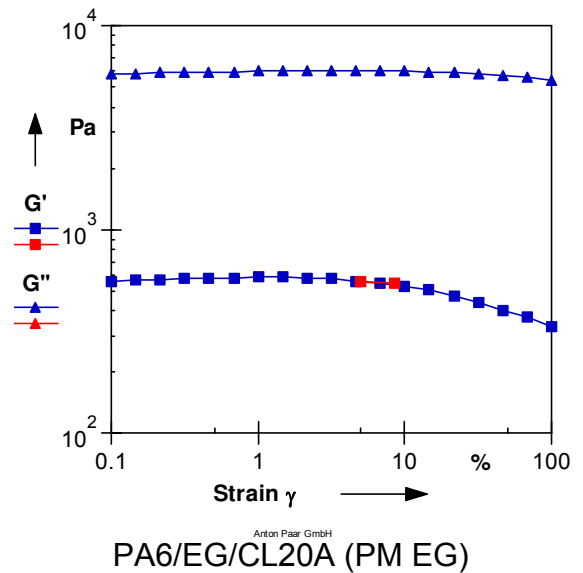
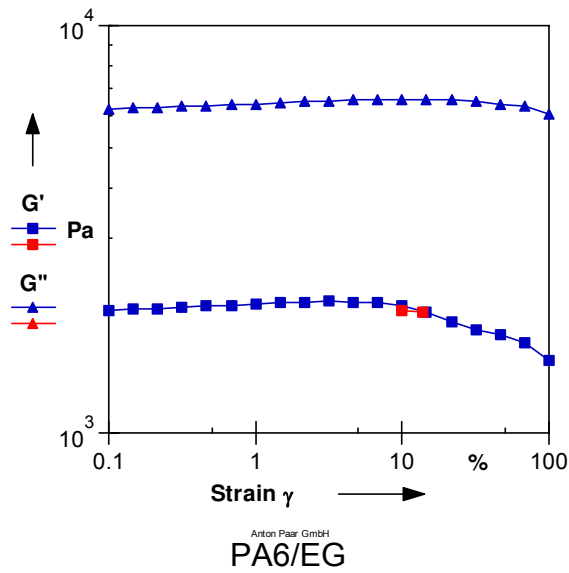
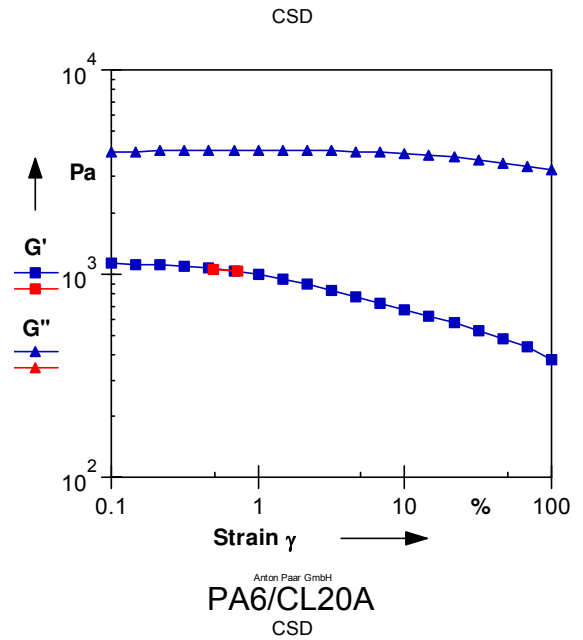
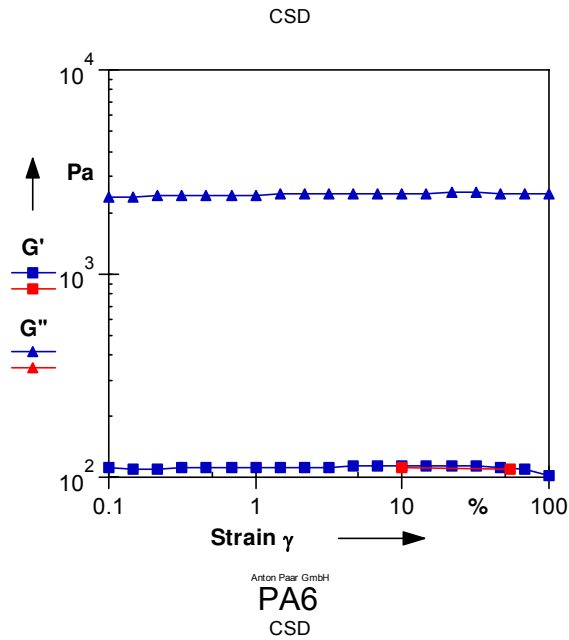
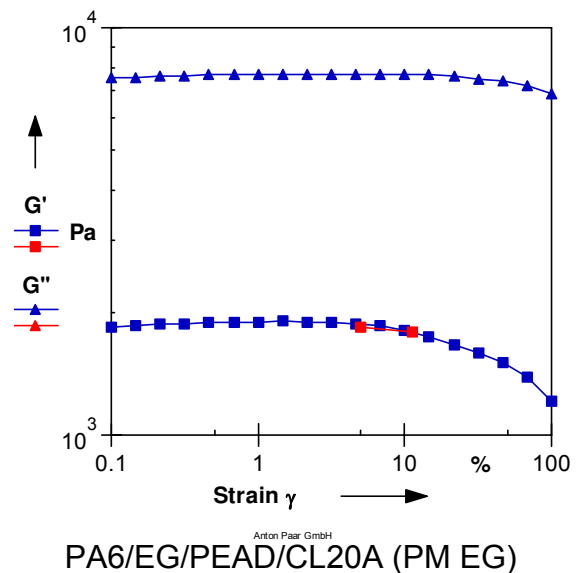
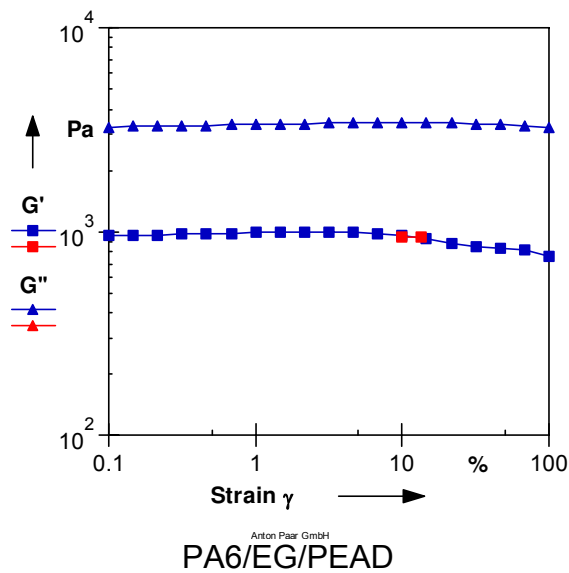
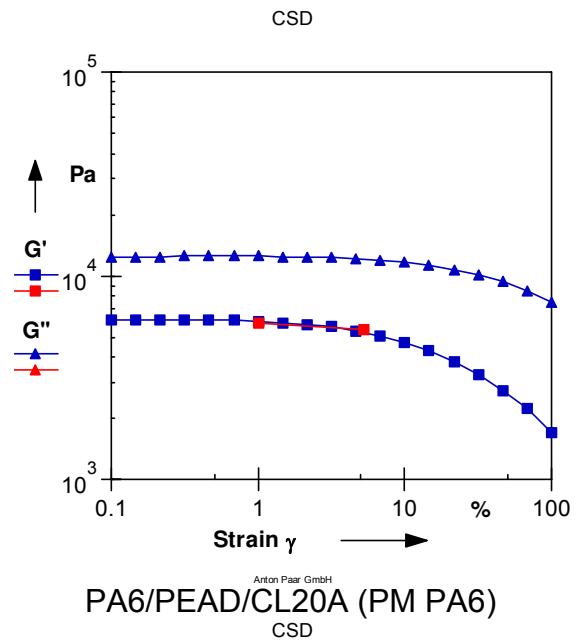
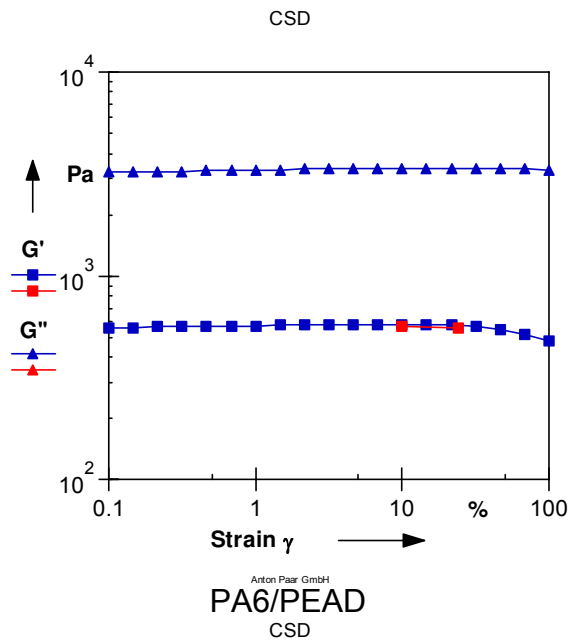
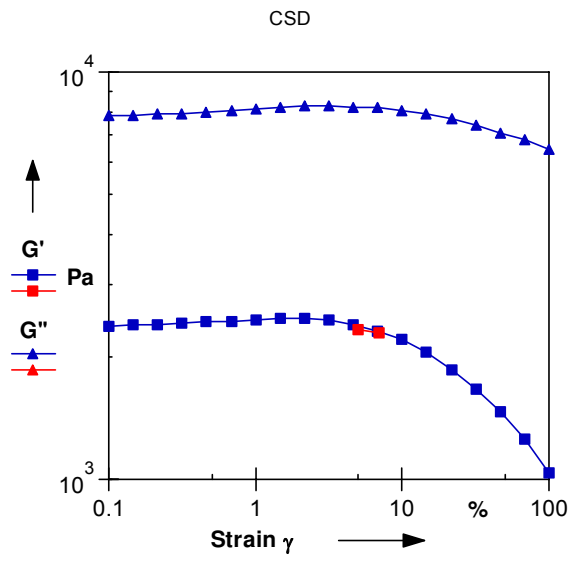


Figura: Curvas de torque em função do tempo durante a pré-mistura da argila CL20A com o terpolímero EG

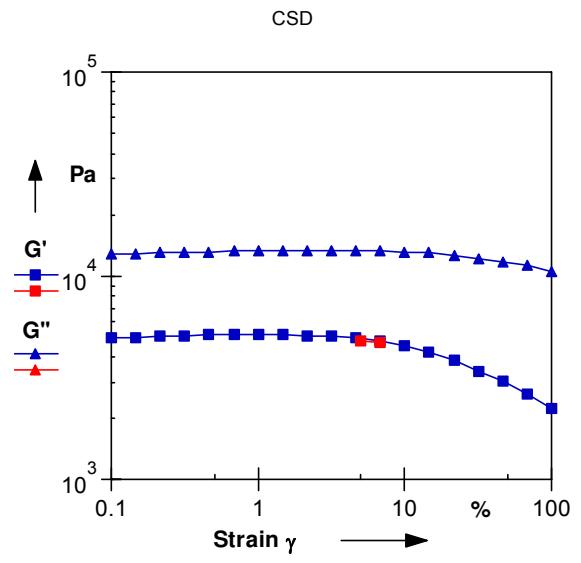
APÊNDICE B





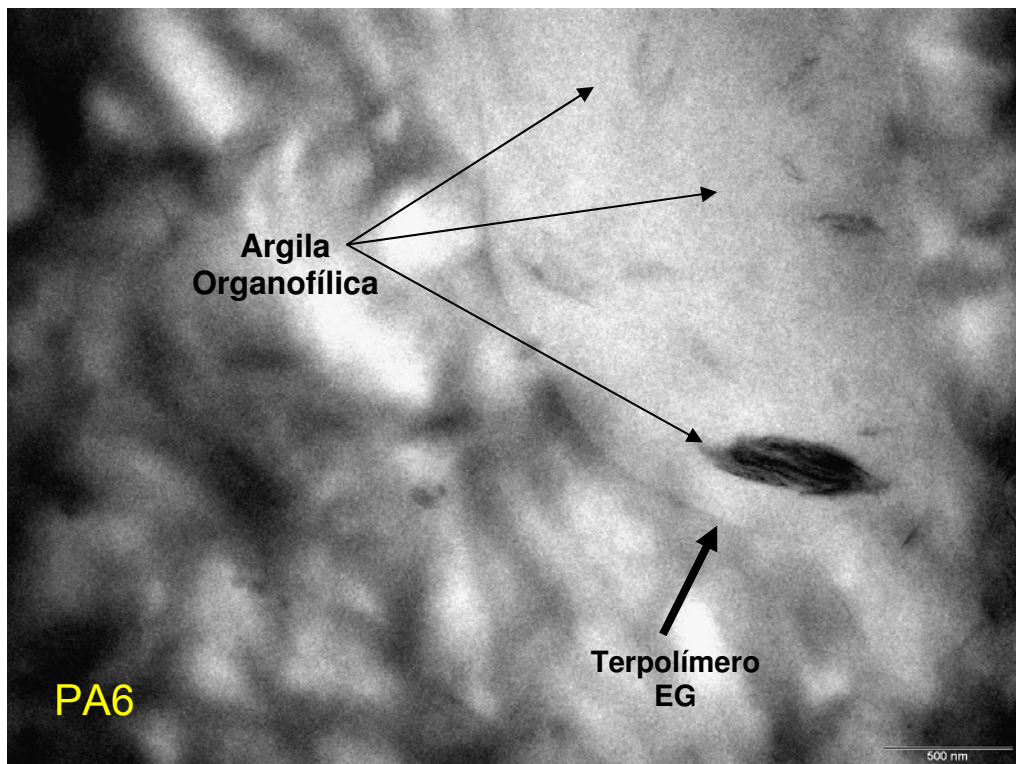
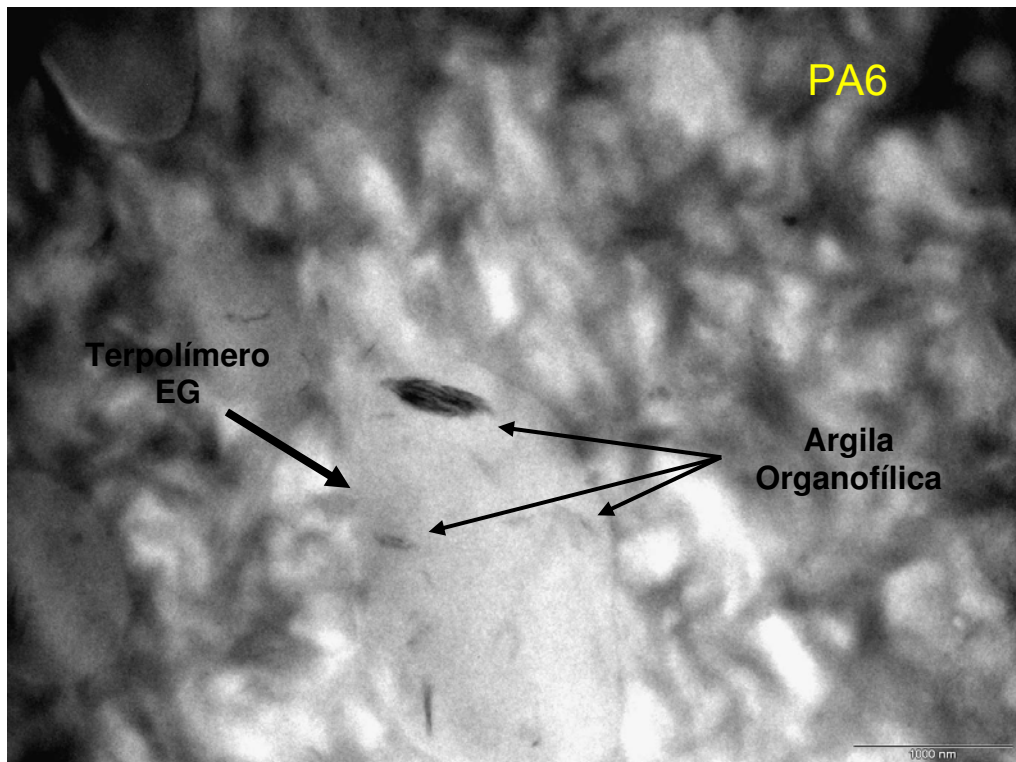


Anton Paar GmbH
PA6/EG/CL20A (PM PA6)



Anton Paar GmbH
PA6/EG/PEAD/CL20A (PM PA6)

APÊNDICE C



Micrografias de transmissão do sistema ternário PA6/EG/CL20A (PM EG)