

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

**EFEITO DO PESO MOLECULAR DA POLIAMIDA 6 NO
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS**

Renê Anísio da Paz

Campina Grande
Fevereiro/2008

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

**EFEITO DO PESO MOLECULAR DA POLIAMIDA 6 NO
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS**

Renê Anísio da Paz

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

Orientadora: Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Campina Grande
Fevereiro/2008



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

P348e

2008

Paz, Renê Anísio da.

Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos/ Renê Anísio da Paz. – Campina Grande, 2008.

97 p. il.

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

Referências.

Orientador: Edcleide Maria Araújo, DSc.

1. Nanocompósitos. 2. Poliamida 6. 3. Argila Bentonita. I. Título.


CDU- 66.095.26-977(043)

**EFEITO DO PESO MOLECULAR DA POLIAMIDA 6 NO DESENVOLVIMENTO
DE NANOCOMPÓSITOS.**

René Anísio da Paz

Dissertação aprovada em 28 de fevereiro de 2008, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

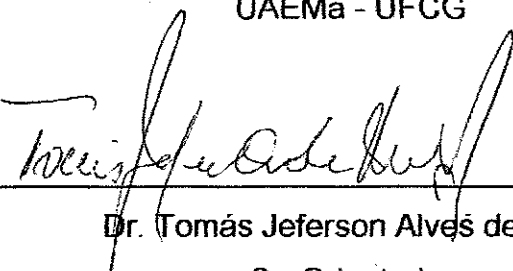
Banca Examinadora:



Drª. Edcleide Maria Araújo

Orientadora

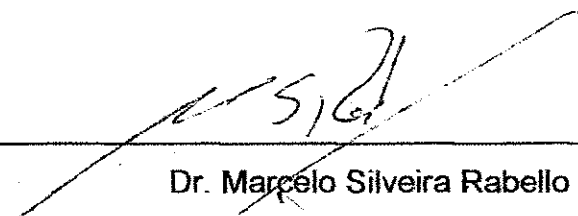
UAEMa - UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Co-Orientador

UAEMa - UFCG



Dr. Marcelo Silveira Rabello

Examinador Interno

UAEMa - UFCG



Dr. Oscar M. Loureiro Malta

Examinador Externo

UFPE

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Adail Ferreira da Silva Paz e minhas filhas Rafaella Silva Paz e Rennatta Silva Paz.

VITAE DO CANDIDATO

- Especialista em Ensino de Química pela Universidade Estadual da Paraíba (2006)
- Especialista em Desenvolvimento Sustentável para o Semi-árido Brasileiro pela UFCG (2006)
- Licenciado em Química pela Universidade Estadual da Paraíba (2002)

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

Aos amigos, Weyne, Helionalda, Norma e Jozilene, pela presteza e amabilidade concedidas quando solicitadas.

Aos amigos Amanda Melissa, Osanildo, Larissa, Vanessa, Vanise, Renata Barbosa, Kasselyne pela companhia e sugestões constantes.

Aos profs. Dr. Oscar Malta e Dr. Marcelo Rabello por terem aceitado os convites para participação na banca examinadora.

Ao Dr. Edson N. Ito da EMBRAPA (São Carlos-SP); Prof. Dr. José Daniel D. Melo (DEMat/UFRN) e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPB) pela atenção e colaboração na realização dos ensaios desta pesquisa.

À coordenação do PPG-CEMat, em particular ao coordenador Prof. Tomás e à secretária Lúcia Márcia, pelas condições oferecidas para que esta dissertação fosse concluída.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O efeito do peso molecular da poliamida 6 (PA6) no desenvolvimento de nanocompósitos polímero/silicatos em camadas preparados pelo método de intercalação por fusão, foi estudado neste trabalho. A argila foi tratada com o sal quaternário de amônio (Genamin) visando-se a obtenção da argila organofílica (OMMT). Ela foi caracterizada por fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e difração de raios-X (DRX). Os resultados dessas análises mostraram a incorporação do sal entre as camadas da argila, tornando-a organofílica. Para a obtenção dos nanocompósitos poliamida 6/argila, foram preparados concentrados de PA6: argila (1:1) para favorecer a mistura na extrusora de rosca dupla contra-rotacional. Os concentrados obtidos foram adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em massa de argila em extrusora e, posteriormente, foram injetados em Injetora Fluidmec. A caracterização desses materiais foi realizada através de reometria de torque, índice de fluidez, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios -X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de transmissão (MET), caracterização mecânica (tração e impacto), temperatura de deflexão térmica (HDT) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Os resultados de reometria de torque e índice de fluidez mostraram que a presença da argila organofílica na PA6 aumentou o torque quando comparado à argila sem tratamento e, que quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade do material, caracterizando o comportamento pseudoplástico. Os difratogramas de raios-X dos filmes da poliamida 6/argila organofílica mostraram que todos os sistemas apresentaram predominância de estrutura esfoliada, o que foi confirmado por MET. Já os resultados de DR-X e MET das amostras obtidas por injeção mostraram estrutura parcialmente esfoliada. O grau de cristalinidade do nanocompósito, obtido por DSC, as propriedades mecânicas sob tração e a HDT foram melhoradas quando comparadas às propriedades da poliamida 6. Em geral, os nanocompósitos com poliamida 6 de peso molecular mais alto exibiram

resultados mais significativos destas propriedades. Os nanocompósitos apresentaram redução na resistência ao impacto, ou seja, perda de ductilidade. A análise por DMTA mostrou que a incorporação da argila organofílica, nas matrizes poliméricas de poliamida 6, aumentou a rigidez do sistema (E') e diminuiu o $\tan \delta$, para todas as temperaturas, confirmando o efeito reforçante da argila no polímero. Portanto, pode-se mencionar que os sistemas com poliamida 6 de alto peso molecular apresentaram propriedades melhores em relação àqueles com pesos moleculares menores.

ABSTRACT

The effect of polyamide 6 (PA6) molecular weight on the development of polymer/layered silicates nanocomposites prepared by the melt intercalation technique was studied in this work. The clay was treated with a quaternary ammonium salt (Genamin) to obtain the organoclay (OMMT). It was characterized by X-ray fluorescence (XRF), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG) and X-ray diffraction (XRD). The results of these analyses showed the incorporation of the salt in the clay structure, confirming the organophilization. In order to obtain the polyamide 6/organoclay nanocomposites masters of PA6: organoclay (1:1) were prepared to facilitate the mixture in the counter-rotational twin screw extruder. The obtained masters were incorporated in the polymer matrix at a content of 3 wt.% of clay and then, the pellets were injected using a Fluidmec injection molding machine. The materials were characterized by torque rheometry, melt flow index, Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscopy (TEM), mechanical properties (tensile and Izod impact strength), heat deflection temperature (HDT) and dynamical-mechanical thermal analysis (DMTA). The results of torque rheometry and melt flow index showed that the presence of organoclay in the polyamide 6 increased the torque in relation to the untreated clay and, the bigger the shear rate the smaller the viscosity of the material, confirming the pseudoplastic behavior of the system. The patterns of XRD of the films of PA6/organoclay showed that all systems presented predominance exfoliated structure which was confirmed by TEM. However, the results of XRD and TEM of the specimens obtained by injection molding showed exfoliated and/or partially exfoliated structure. The crystallinity degree of nanocomposite obtained by DSC, its mechanical properties of tensile and HDT were enhanced in relation to pure PA6. In general, the polyamide 6 with high molecular weight nanocomposites presented more significant results of these properties. On the other hand, its Izod impact strength was reduced. The DMTA analysis showed that the incorporation of organoclay in the polymer matrices increased the

rigidity (E') of the system and the $\tan\delta$ decreased for all studied temperatures, confirming the reinforcing effect of the clay in the polymer. Hence, one can say that the systems with high molecular weight polyamide 6 presented better properties in relation to the ones with lower molecular weight.

PUBLICAÇÕES

PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Nanocompósitos de Nylon6/Argila Bentonita: Efeito do Peso Molecular no Comportamento Reológico da Matriz, 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande-PB, outubro, 2007.

PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Nylon6/Bentonite Clay Nanocomposites: Effect of Molecular Weight of Matrix on the Structure, International Symposium on Metastable and Nano Materials, Corfu, Greece, august, 2007.

LINS, A. M. D. L.; BRITO, G. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Rheological Behavior of Polyamide 6 Nanocomposites Containing Bentonite Clay, The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Salvador-BA, may, 2007.

PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz no Comportamento Reológico e na Estrutura. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 2, n. 3, p. 8-13, 2007.

PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Nylon6/Bentonite Clay Nanocomposites: Effect of Molecular Weight of Matrix on the Structure. Journal of Alloys and Compounds (submetido).

SUMÁRIO

	Página
Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Publicações	vii
Sumário	viii
Índice de Tabelas	xi
Índice de Figuras	xii
Siglas e Abreviações	xv
1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Objetivo Geral	03
1.2 Objetivos Específicos	03
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 Poliamidas	04
2.2 Argilas	05
2.2.1 Classificação dos Argilominerais	06
2.2.2 Montmorilonita ou Esmectita	06
2.2.3 Argilas Bentoníticas	08
2.3 Nanocompósitos Poliméricos	08
2.4 Revisão Bibliográfica sobre Nanocompósitos	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Materiais	21
3.1.1 Argila	21
3.1.2 Poliamida 6	21
3.1.3 Sal Quaternário de Amônio	22
3.2 Métodos	22
3.2.1 Organofilização da Argila	22
3.2.2 Caracterização da argila	24
3.2.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	24
3.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	25
3.2.2.3 Termogravimetria (TG).....	25

7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
	ANEXO A	72
	Apêndice A	73
	Apêndice B	75
	Apêndice C	76
	Apêndice D	77

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 Composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X	31
Tabela 4.2 Parâmetros de fusão - Valores de T_m , ΔH_m e X_c	52
Tabela 4.3 Propriedades mecânicas da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos	53
Tabela 4.4 Resistência ao impacto Izod para as poliamidas com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.....	54
Tabela 4.5 Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos ...	56

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pag.
Figura 2.1	Estrutura molecular da poliamida 6	4
Figura 2.2	Estrutura dos filossilicatos 2:1	6
Figura 2.3	Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização <i>in situ</i>	10
Figura 2.4	Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução	11
Figura 2.5	Esquema da obtenção de nanocompósitos pela intercalação por fusão	12
Figura 2.6	Representação dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura das lamelas de uma argila com um polímero	13
Figura 3.1	Estrutura molecular da poliamida 6	22
Figura 3.2	Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Genamin	22
Figura 3.3	Preparação e obtenção da argila organofílica	24
Figura 4.1	Espectros de FTIR da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT)	32
Figura 4.2	Difratograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).	33
Figura 4.3	Curvas de TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.....	34
Figura 4.4	Curvas de DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar	34
Figura 4.5	Curvas de TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de nitrogênio	35
Figura 4.6	Curvas de DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de nitrogênio....	35
Figura 4.7	Curvas de torque para as matrizes de poliamida 6 com diferentes pesos moleculares	37
Figura 4.8	Curvas de torque para os nanocompósitos de poliamida 6	

	com diferentes pesos moleculares e as argilas (a) sem tratamento (MMT) e (b) organofílica (OMMT)	38
Figura 4.9	Índices de fluidez (a) da poliamida 6 e (b) da poliamida 6/argila organofílica (OMMT) com diferentes pesos moleculares	40
Figura 4.10	Espectros de FTIR da poliamida 6 e poliamida 6/argila organofílica (OMMT) com diferentes pesos moleculares.....	42
Figura 4.11	Difratogramas das poliamidas com diferentes pesos moleculares (a) baixo, (b) médio e (c) alto e seus nanocompósitos	44
Figura 4.12	Difratogramas da argila sem tratamento (MMT), da argila organofílica (OMMT) e dos nanocompósitos PA6/OMMT obtidas por injeção com diferentes pesos moleculares	45
Figura 4.13	Fotomicrografias de MET, para os filmes dos nanocompósitos de PA6 BPM/argila organofílica.....	47
Figura 4.14	Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA6 BPM/argila organofílica obtidas por injeção	48
Figura 4.15	Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA6 MPM/argila organofílica obtidas por injeção	49
Figura 4.16	Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA6 APM/argila organofílica obtidas por injeção.....	50
Figura 4.17	Termogramas de DSC (a) da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e (b) seus nanocompósitos	51
Figura 4.18	Módulo de elasticidade da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos	53
Figura 4.19	Tensão no escoamento da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos	54

Figura 4.20	Resistência ao impacto para a poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos	55
Figura 4.21	Temperatura de deflexão térmica (HDT) da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos	57
Figura 4.22	Curvas de DMTA para a poliamida 6 de baixo peso molecular e seus nanocompósitos. E' (módulo de armazenamento), E'' (Módulo de perda) e $\tan \delta$ em função da temperatura	59
Figura 4.23	Curvas de DMTA para a poliamida 6 de médio peso molecular e seus nanocompósitos. E' (módulo de armazenamento), E'' (Módulo de perda) e $\tan \delta$ em função da temperatura	60
Figura 4.24	Curvas de DMTA para a poliamida 6 de alto peso molecular e seus nanocompósitos. E' (módulo de armazenamento), E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ em função da temperatura	61

SIGLAS E ABREVIACOES

μm – Micrmetro

ΔH_F – Entalpia de Fusão

ΔH_{F100} – Entalpia de Fusão da Poliamida 6, 100% Cristalina

Å – Angstrm

APM – Alto Peso Molecular

BPM – Baixo Peso Molecular

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

CTGás – Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DRX – Difraco de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FRX – Fluorescência de Raios-X

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HDT – Temperatura de Deflexão Térmica

IV – ndice de Viscosidade

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MMT – Argila Sem Tratamento

MPM – Médio Peso Molecular

nm - Nanmetro

OMMT – Argila Organofílica

PA6 – Poliamida 6

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PHB – Biopolímero Polihidroxibutirato

SCF - Líquido Supercrítico

S-ENP – Nanopartícula Elastomrica de Silicone

TG - Termogravimetria

T_m – Temperatura de Fusão Cristalina

UAEMa – Unidade Acadmica de Engenharia de Materiais

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

X_c – Grau de cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

No início da década de 60, a literatura começou a reportar o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos de polímero/argila quando Blumstein citado por (Leite, 2005) demonstrou, por meio da técnica de polimerização de monômeros vinílicos, a intercalação de moléculas poliméricas entre as lamelas da montmorilonita. A partir daí, outros métodos têm sido desenvolvidos para preparação de nanocompósitos polímero/argila (Ganguli et al., 2003). Atualmente, vem sendo dada muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para certas aplicações (Barbosa et al., 2006).

Nanocompósitos polímero/silicato são materiais em que partículas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica, obtendo-se assim um material híbrido. Assim como os chamados compósitos poliméricos, os nanocompósitos utilizam cargas para reforçar as propriedades dos polímeros. Porém, as propriedades obtidas para os nanocompósitos são únicas, pois estes utilizam baixos teores de silicato (1-5% em peso) e apresentam, teoricamente, boas propriedades quando comparadas aos compósitos convencionais, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de inflamabilidade, químicas, diminuição da permeabilidade a gás e estabilidade dimensional. Para que isto ocorra, é necessário que a argila esteja uniformemente dispersa no polímero e que haja interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato. Portanto, tratamentos superficiais das argilas com sais orgânicos são indispensáveis para que esta se torne organofílica, isto é, compatível com polímeros orgânicos e, dessa forma, o híbrido obtido apresente melhor desempenho e um baixo custo.

Os nanocompósitos podem ser produzidos por polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Esta última tem sido bastante utilizada devido ao material ser processado em equipamentos de misturas convencionais, não necessitando assim do uso de solventes, o que é interessante do ponto de vista ambiental. As estruturas que podem ser obtidas

do híbrido polímero/argila são: compósito convencional e nanocompósitos intercalado, esfoliado ordenado e esfoliado desordenado.

A partir das pesquisas realizadas pelo grupo da Toyota que desenvolveu nanocompósitos de poliamida 6 com pequenas quantidades de argila montmorilonita e melhoramento significativo das propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito obtido, vários outros estudos têm sido realizados a fim de se obter uma sinergia entre os componentes, dada à importância do desenvolvimento desse tipo de material (Vaia et al., 1993; Alexandre & Dubois, 2000; Fornes et al. 2001; Wang et al. 2001; Sinha Ray & Okamoto, 2003; Araújo et al. 2004-a; Araújo et al. 2004-b; Esteves et al., 2004; Pedroni, 2004 ; Yuan et al., 2004 ; Barbosa, 2005; Filho et al. 2005; Leite, 2005; Chiu et al., 2005 ; González et al., 2005 ; Yuan & Turng, 2005; Shen et al., 2005; Araújo et al. 2006; Barbosa et al. 2006; Rodrigues, 2006; Paiva, 2006 ; Araújo et al. 2007-a; Araújo et al. 2007-b; Barbosa et al. 2007; Araújo et al. 2007-c; Meng et al., 2007). As diversas pesquisas têm estudado vários fatores que podem contribuir para o melhoramento das propriedades do nanocompósito, entre eles podem se destacar: o peso molecular da matriz polimérica, o tipo de sal orgânico, o teor de argila, condições operacionais dos equipamentos de processamento, etc. Neste trabalho, foi avaliado o efeito do peso molecular da poliamida 6 com 3% em peso de argila organofílica. A argila organofílica foi preparada a partir da dispersão da argila em água e, sob agitação, na presença de um sal quaternário de amônio para que ocorresse a troca catiônica e sua organofilização. Os nanocompósitos de poliamida 6/argila foram produzidos por intercalação por fusão, em extrusora de rosca dupla contra-rotacional e foram, em seguida, moldados por injeção. A influência do peso molecular do nanocompósito obtido foi avaliada por meio de estudo reológico, térmico, mecânico, termomecânico, bem como, de sua estrutura através das técnicas de DRX e MET.

1.1 - Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos polímero/silicato.

1.2 - Objetivos específicos

- Preparar argila organofílica e caracterizá-la por FRX, FTIR, DRX e TG;
- Realizar estudo reológico no nanocompósito em Reômetro de Torque e Plastômetro;
- Analisar a estrutura do nanocompósito por meio das técnicas de FTIR, DRX e MET;
- Avaliar o comportamento térmico do nanocompósito por meio de DSC;
- Estudar o comportamento mecânico e termomecânico: tração, impacto HDT e DMTA dos nanocompósitos obtidos.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Poliamidas

As poliamidas ou nylons são plásticos que possuem moléculas polares, estrutura semicristalina e são higroscópicas. Apresentam elevada resistência mecânica, boa resistência à fadiga, à abrasão e ao impacto. As poliamidas são sintetizadas a partir de substâncias conhecidas como ácido adípico, hexametileno diamina, caprolactama e outros compostos, que por sua vez, sofrem reações químicas, de forma a constituírem as macromoléculas que formam o nylon. A Figura 2.1 apresenta a estrutura molecular da poliamida 6. As poliamidas podem ser encontradas na natureza, como as lãs ou a seda. Devido ao seu alto desempenho, a poliamida é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia, pois tem ampla aplicação, substituindo os metais em componentes e conexões (Araújo, 2001; Kohan, 1973). Elas são utilizadas na fabricação de buchas, roletes de correias, filamentos, fios, bases de máquinas, engrenagens, tecidos, peças e equipamentos que trabalham em contato com combustíveis, mangueiras para ar comprimido, componentes elétricos, dentre outros. Entretanto, as poliamidas são altamente sensíveis ao entalhe, isto é, elas muitas vezes exibem alta resistência à iniciação de trinca, mas fraturam devido a sua baixa resistência à propagação de trinca. A incorporação de elastômeros tem sido utilizada para aumentar a resistência à propagação de trincas das poliamidas, resultando em materiais tenazes ou até mesmo super-tenazes (Kohan, 1973). O primeiro nylon foi sintetizado pelo químico Wallace Hume Carothers da Dupont, que começou a trabalhar na companhia em 1928. Os nylons começaram a ser usados como fibras sintéticas e depois passaram para a manufatura de todo o material plástico.

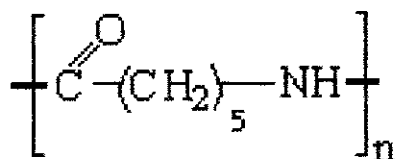


Figura 2.1 - Estrutura molecular da poliamida 6. Fonte: Araújo (2001).

A poliamida tem sido usada em diversas aplicações, uma delas é para fabricação de veículos. Um automóvel tem hoje pelo menos 10 kg de seus materiais fabricados em poliamida, apresentando vantagens exclusivas e diminuindo o peso do carro e, em consequência, reduzindo o consumo de combustível.

2.2 - Argilas

O termo argila tem vários significados, segundo Santos (1989):

- material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturada com uma quantidade limitada de água;
- grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores;
- é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas, caracterizando-se por: 1) ser constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos; 2) possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2 μm ; 3) quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica. Após secagem, é dura e rígida e, após queima em temperatura superior a 1.000 °C, adquire dureza de aço;
- possui capacidade de troca de cátions entre 3 a 150 meq/100 g de argila.

Ainda segundo Santos (1989), os argilominerais são minerais cristalinos constituintes das argilas e quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros.

2.2.1 - Classificação dos Argilominerais

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

2.2.2 - Montmorilonita ou Esmectita

Os argilominerais do grupo da montmorilonita propriamente dita são: beidelita, nontronita, volvonscoita, saponita, sauconita, hectorita. Eles são constituídos por duas folhas de silicato de tetraedros, com uma folha central de octaedros, unidas por oxigênios. A Figura 2.2 mostra a estrutura dos filossilicatos 2:1.

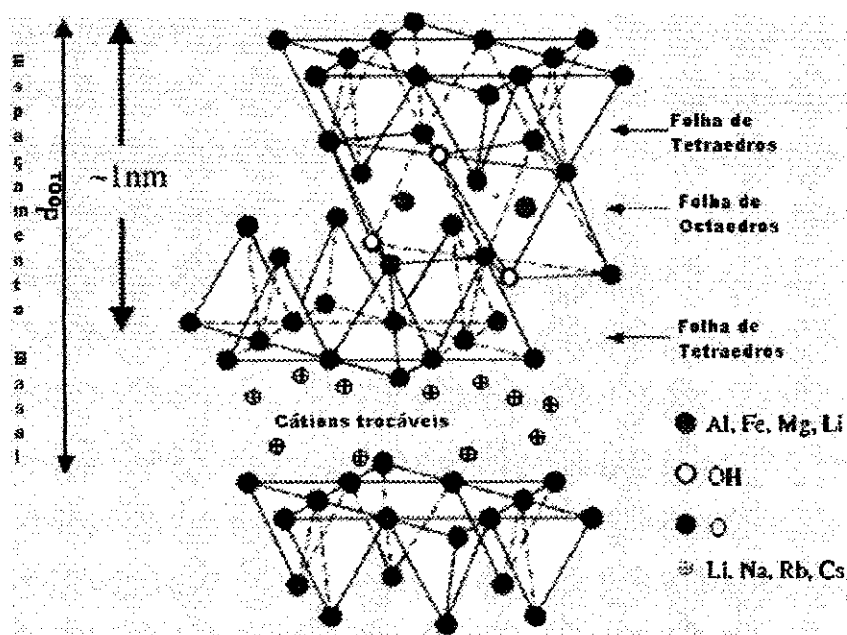


Figura 2.2 - Estrutura dos filossilicatos 2:1. Fonte: adaptado de Sinha Ray & Okamoto (2003).

Dentre os vários silicatos em camadas, as bentonitas têm sido uma das mais empregadas nos últimos anos, como cargas para a preparação de nanocompósitos poliméricos, por apresentar como argilomineral predominante a montmorilonita com estrutura em camadas 2:1. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de Al^{3+} por íons metálicos de menor valência, como por exemplo, o Fe^{2+} (Santos, 1989). A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies, diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamadas para a intercalação do polímero (Araújo et al., 2004 b).

As folhas são contínuas e estão empilhadas umas sobre as outras. Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada do alumínio por silício nas posições tetraédricas e nas posições octaédricas por alumínio, ferro, magnésio e outros. As posições octaédricas podem ser preenchidas (formas trioctaédricas – saponita, sauconita, hectorita) ou somente dois terços dela podem estar preenchidos (formas dioctaédricas – montmorilonita, beidelita, nontronita, volvonsoita) (Santos, 1989).

Quando os argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, permitindo a entrada da água e o espaçamento basal aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A capacidade de troca catiônica representa uma propriedade importante dos argilominerais, pois os cátions permutáveis influenciam poderosamente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, com a quantidade de água disponível ou outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas (Santos, 1989).

Segundo Kornmann et al., citado por Souza (2006), a troca de cátions interlamelares por íons alquilamônio torna a argila organofílica e a energia de

superfície das camadas da argila mais baixa, dessa forma, espécies orgânicas se difundem entre as camadas e eventualmente as separam.

A capacidade de troca de cátions (CTC) da argila pode ser quantificada e esta propriedade é altamente dependente da natureza do solo onde a argila foi formada (Kornmann et al., 2001 a). A CTC pode ser definida como a soma dos cátions trocáveis que um argilomineral pode absorver num determinado pH, ou seja, é uma quantificação das cargas negativas contidas no argilomineral (Souza, 2006).

2.2.3 - Argilas Bentoníticas

A demoninação "bentonita" foi aplicada pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Forte Benton em Wyoming (EUA). Ela apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações baixas (aproximadamente 2%), atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área superficial, e capacidade de troca catiônica na faixa de 60 a 170 meq/100 gramas (Leite, 2005).

Conforme citado por Pereira (2003), bentonita é uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, não importando qual seja a origem geológica.

As bentonitas possuem granulação fina e são dotadas de alto teor de matéria coloidal. Abrangem um grupo de argilas de propriedades semelhantes, de grande capacidade de adsorção (Abreu, 1973; Santos, 1989).

2.3 – Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde partículas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica (Araújo et al., 2004 b; Leite 2005; Wang et al., 2001; Barbosa et al., 2006). Os nanocompósitos polímero/silicato em camadas são comparados aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles também usam cargas para

melhorar as propriedades dos polímeros (Wang et al. 2001). Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros e compósitos convencionais, pois apresentam melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, de inflamabilidade e estabilidade dimensional em baixos teores de silicato, 1-5 % em peso (Araújo et al. 2004; Leite, 2005; Wang et al. 2005; Barbosa et al. 2006).

De acordo com Sinha Ray & Okamoto (2003), as pesquisas realizadas pelo grupo da Toyota têm estimulado o interesse comercial nesses materiais. O grupo desenvolveu nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita com pequenas quantidades de silicato e obteve melhoramento significativo das propriedades mecânicas e térmicas. O método de obtenção dos nanocompósitos pelo grupo da Toyota foi por polimerização *in situ*. Atualmente, as pesquisas têm utilizado mais o método de intercalação por fusão e os nanocompósitos têm sido produzidos usando-se quase todos os tipos de matrizes poliméricas por este método. Dessa forma, a intercalação de cadeias do polímero nas galerias de uma argila organofílica ocorre espontaneamente, aquecendo-se uma mistura do polímero e o pó da argila, acima da temperatura de fusão do polímero. Uma vez que a mobilidade suficiente do polímero é alcançada, as cadeias se difundem para as galerias do silicato, produzindo desse modo uma estrutura expandida da camada polímero-silicato. A intercalação é obtida, maximizando o número de interações do polímero com o silicato modificado organicamente (Fornes et al., 2001).

Nos nanocompósitos poliméricos as cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor interação com a matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que depende da homogeneidade do material (Barbosa, 2005; Sinha Ray & Okamoto, 2003). Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar uma relação entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes. Além disso, tem-se observado que o peso

molecular da matriz polimérica, entre outros fatores, altera completamente o desempenho do nanocompósito obtido (Fornes et al. 2001).

O número elevado de publicações nos últimos anos que reportam sobre os nanocompósitos reflete o desenvolvimento que se tem verificado na preparação e caracterização deste tipo de material (Vaia et al., 1993; Fornes et al. 2001; Wang et al. 2001; Sinha Ray & Okamoto, 2003; Araújo et al. 2004 a; Araújo et al. 2004 b; Esteves et al., 2004; Barbosa, 2005; Filho et al. 2005; Leite, 2005; Araújo et al. 2006; Barbosa et al. 2006; Rodrigues, 2006; Araújo et al. 2007-a; Araújo et al. 2007 b; Barbosa et al. 2007; Araújo et al. 2007 c;).

Os métodos de preparação comumente empregados na obtenção de nanocompósitos são: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. A polimerização *in situ* (primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos de polímero/argila) é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matrizes termofixa e termoplástica, onde o silicato em camada é disperso e expandido no monômero líquido (ou uma solução de monômeros). Assim, a formação do polímero pode ocorrer entre as folhas intercaladas da argila, como mostra a Figura 2.3. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador (por exemplo, peróxido orgânico) ou catalisador, através da troca de cátions dentro das camadas antes da etapa de inchamento (Barbosa, 2005).

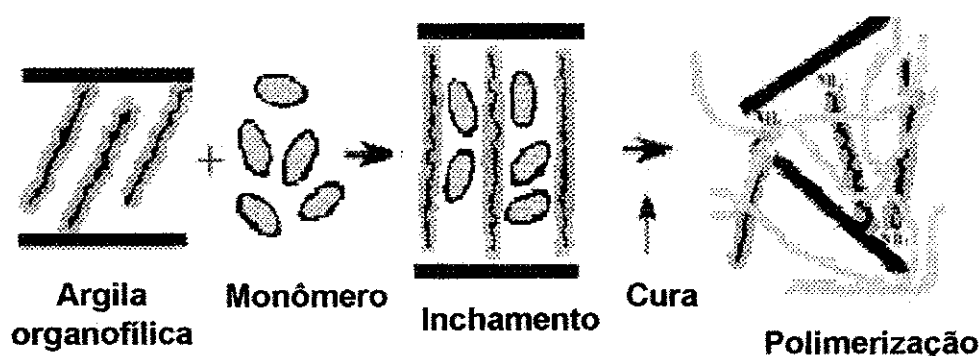


Figura 2.3 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização *in situ*. Fonte: adaptado de Kommann (1999).

No método de intercalação por solução, soluções individuais de polímero e argila são misturadas. Primeiramente, as camadas do silicato são inchadas em um solvente (água, clorofórmio, tolueno, etc.). Em seguida, as soluções do polímero e do silicato são misturadas, as cadeias do polímero se intercalam entre as camadas do silicato e deslocam o solvente. Posteriormente, o solvente é removido e a estrutura permanece intercalada, conforme a Figura 2.4 (Barbosa, 2005).

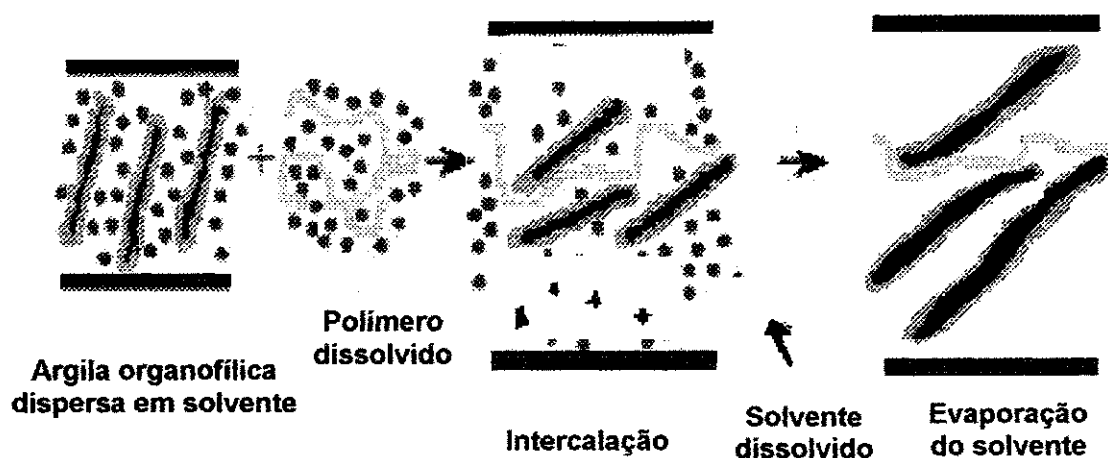


Figura 2.4 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução. Fonte: adaptado de Kornmann (1999).

O processo de intercalação por fusão envolve uma mistura do polímero no estado fundido com a argila organofílica. A mistura é processada em equipamentos de misturas convencionais para fundir o polímero e permitir a intercalação das moléculas do polímero entre as lamelas da argila (Figura 2.5). Este método tem grande vantagem sobre os outros, pois é favorável do ponto de vista ambiental por não usar solventes e é compatível com técnicas industriais de processamento (Kornmann, 1999).

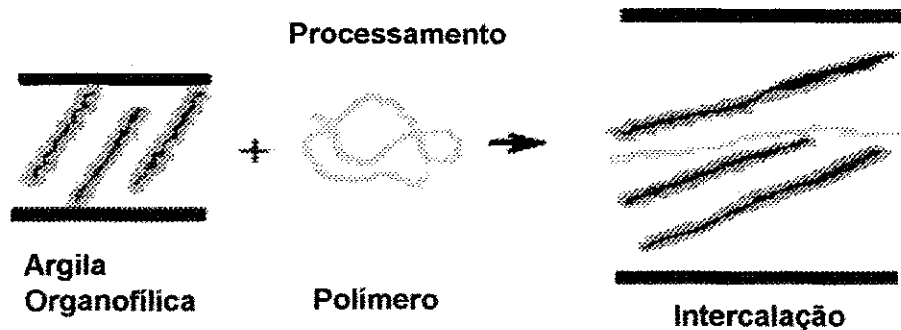


Figura 2.5 - Esquema da obtenção de nanocompósitos pela intercalação por fusão. Fonte: adaptado de Kormmann (1999).

A dispersão das partículas de argila na matriz polimérica resulta na formação de quatro tipos de estruturas (Utracki, 2007), conforme mostradas na Figura 2.6.

Compósito Convencional: as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila e se forma então uma estrutura semelhante à de um microcompósito, ou seja, a argila tem o comportamento de uma carga convencional.

Nanocompósito Intercalado: a inserção da matriz polimérica na estrutura em camadas do silicato ocorre de forma que não há destruição do empilhamento natural da argila. Normalmente, a intercalação ocorre com poucas moléculas de polímero.

Nanocompósito Esfoliado Ordenado: conceitualmente é semelhante ao intercalado. Entretanto, as camadas de silicato estão algumas vezes floculadas devido à interação lado a lado das hidroxilas.

Nanocompósito Esfoliado Desordenado: a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância basal entre os planos a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. As camadas comportam-se como entidades isoladas umas das outras e estão homoganeamente dispersas na matriz polimérica.

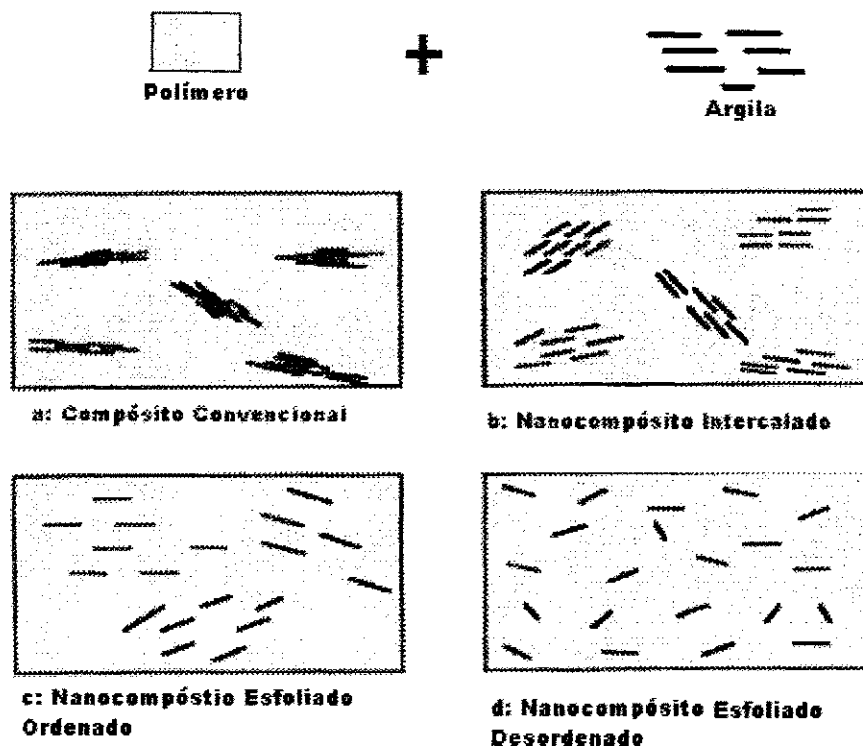


Figura 2.6 - Representação dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura das lamelas de uma argila com um polímero. Fonte: adaptado de Utracki (2007).

2.4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos podem ser obtidos a partir de diversos tipos de materiais, tais como: polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais que formam nanoestruturas, ou seja, materiais nanoestruturados do tipo nanopartículas, nanotubos e nanofibras. Neste capítulo, serão apresentados alguns tipos de nanocompósitos preparados a partir de matriz polimérica (Duran et al., 2006).

A incorporação de argilas bentoníticas brasileiras em matrizes poliméricas diferentes para o desenvolvimento de nanocompósitos já é conhecida (Araújo et al. 2004; Costa, 2004; Pedroni, 2004; Barbosa, 2005; Filho et al. 2005; Leite, 2005; Barbosa et al. 2006 b; Souza, 2006; Leite, 2006; Rodrigues, 2006; Araújo et al. 2007 a).

Barbosa et al. (2006 a) prepararam nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e poliamida 6 com argila bentonita nacional por meio do

processo de intercalação por fusão. Os resultados indicaram que os sistemas polietileno/argila organofílica apresentaram estruturas de nanocompósitos intercalados e/ou parcialmente esfoliados. Já os sistemas poliamida 6/argila organofílica apresentaram morfologia esfoliada, ou seja, com predominância de partículas dispersas na matriz.

Em um outro trabalho, Barbosa et al. (2006 b) prepararam nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila bentonita, e os resultados mostraram que a presença da argila organofílica na matriz polimérica aumentou a temperatura de degradação dos sistemas em relação ao polímero puro. Os sistemas apresentaram atraso da velocidade de queima, indicando uma melhoria no comportamento de inflamabilidade dos nanocompósitos.

Souza (2006) obteve nanocompósitos de poliamida 6 com argila modificada com três tipos de sais quaternários: Dodigen[®], Genamin[®] e Praepagen[®], através da intercalação no estado fundido usando uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. Os resultados mostraram que o sal do tipo Dodigen influenciou significativamente nas propriedades mecânicas, temperatura de deflexão térmica (HDT) e na morfologia formada dos nanocompósitos, conduzindo a níveis mais altos de esfoliação em relação aos outros sais. A otimização das propriedades foi influenciada pelo nível de esfoliação/intercalação obtido entre o balanço da técnica de processamento, tratamento de superfícies da argila montmorilonita com sais orgânicos e boa interação polar entre a argila e a matriz polimérica.

Rodrigues (2006) preparou nanocompósitos de polipropileno/bentonita e polipropileno/compatibilizante/bentonita pelo método de intercalação por fusão. Os resultados de granulometria e análise química da argila mostraram que o processo de purificação dela foi eficiente em retirar as frações mais grosseiras e em eliminar alguns minerais acessórios. Os resultados de FTIR e DRX mostraram que o sal quaternário de amônio Dodigen foi incorporado à argila confirmando a organofilização. As análises mostraram que ocorreu a formação de nanocompósitos intercalado/floculado para os sistemas PP/compatibilizante/bentonita. Os resultados mostraram também que houve

uma melhoria acentuada em algumas propriedades mecânicas tais como: alongamento na ruptura e tenacidade.

Leite (2005) preparou nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/bentonita pelo método de intercalação por fusão. Os resultados mostraram que o sal orgânico foi incorporado entre as camadas da argila, obtendo-se assim, argilas organofílicas. A autora preparou concentrados (1:1) de PET/argila não modificada e modificada e, PET/argila importada (Cloisite 30B), usando o misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Bücher. Os resultados de DRX e as micrografias obtidas por MEV para os compostos indicaram a não incorporação das moléculas do polímero entre as camadas da argila e, portanto, a obtenção de materiais com estrutura de microcompósito. Os valores de Termogravimetria (TG) mostraram que as propriedades térmicas dos compostos foram afetadas pelo percentual e organofilização da argila, apresentando resultados mais estáveis termicamente para um composto específico. Os dados de DSC apresentaram transições térmicas inalteradas tanto para os compostos contendo argila não modificada, como para as amostras com argilas organofílicas.

Fornes et al. (2001) prepararam nanocompósitos de poliamida 6 com três pesos moleculares e argila organofílica por intercalação por fusão. Eles utilizaram uma argila organofílica da Southern Clay Products e poliamidas com os seguintes pesos moleculares: 16.400; 22.000 e 29.300 g/mol, designadas como Capron. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla modular co-rotacional acoplada a um Haake, com percentuais diferentes de argila. Os resultados obtidos por DRX e MET revelaram uma estrutura misturada, com regiões intercaladas e esfoliadas para os nanocompósitos de baixo peso molecular; já para os compostos de médio e alto pesos moleculares a estrutura ficou bem esfoliada. As propriedades de tração revelaram um desempenho superior para os compostos com poliamida 6 de alto peso molecular, onde os nanocompósitos apresentaram módulo, resistência ao escoamento e alongamento na ruptura maiores do que o polímero puro.

Tronto et al. (2007) prepararam e caracterizaram nanocompósitos do biopolímero polihidroxibutirato (PHB)/argila montmorilonita organofílica através do método de intercalação por solução. Os resultados mostraram a formação de dois tipos de nanocompósitos: esfoliado e intercalado. Embora a adição da argila tenha alterado o ponto de fusão do PHB, não ficou evidenciada a modificação na sua cristalinidade.

Cho & Paul (2001) prepararam nanocompósitos de nylon 6/argila organofílica pelo método de intercalação por fusão usando uma extrusora de rosca dupla co-rotacional e compararam os resultados obtidos com compósitos contendo fibras de vidro e argila sem tratamento e com nanocompósitos obtidos por extrusora de rosca simples. As técnicas de MET e DRX indicaram que a argila organofílica foi bem dispersa na matriz de Nylon 6 e as propriedades mecânicas desses materiais mostraram-se equivalentes àqueles da literatura para nanocompósitos formados por polimerização in situ e processamento por fusão. O material obtido em extrusora de rosca simples não apresentou níveis semelhantes de dispersão ou esfoliação com aqueles obtidos com rosca dupla. Foi observado também que para se obter um elevado grau de esfoliação através do processo de fusão é necessário um tempo de residência adequado na temperatura apropriada de extrusão. Nanocompósitos bem esfoliados foram obtidos e apresentaram melhoria significativa na resistência à tração e módulo em relação à matriz de Nylon 6 puro. Aparentemente, houve uma diminuição na ductilidade. O tipo de tratamento de organofiliação e a velocidade de teste interferiram significativamente nos efeitos de ductilidade do material. A adição da argila organofílica ao Nylon 6 melhorou significativamente a temperatura de transição dúctil-frágil do material.

Yuan et al. (2004) estudaram a cristalização de nanocompósitos de poliamida 6 e concluíram que com a adição de nanopartículas de argilas em peças moldadas por injeção microcelular, o crescimento da fase- α cristalina desaparece e a formação da fase γ de cristais é promovida. Tanto as nanopartículas de argilas e o gás dissolvido têm uma grande influência sobre a estrutura cristalina da poliamida 6. A presença de nanopartículas de argila aumenta a taxa de cristalização inicial, mas dificulta o crescimento cristalino

numa fase posterior. Com a adição extra de nanopartículas de argila na matriz polimérica a taxa de cristalização é reduzida. Nanocompósitos com teor ótimo de argila organofílica possuem rápida taxa de cristalização e produzem uma estrutura de microcélula mais fina e mais densa, o que leva a propriedades mecânicas melhores.

Evstatiev et al. (2003) estudaram as propriedades mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de poliamida 6/polipropileno/argila montmorilonita moldados por injeção. A blenda PA6/PP foi compatibilizada com PP-g-MA (polipropileno grafitizado com anidrido maléico). Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas (resistência e dureza) dos nanocompósitos de PA6/PP foram melhoradas significativamente devido ao efeito sinérgico entre a argila organofílica e o PP-g-MA. Estes resultados estão de acordo com a análise de DMTA, que mostrou que o PP-g-MA pode atuar como um compatibilizante efetivo e subseqüentemente ter aumentado o módulo de armazenamento dos nanocompósitos de PA6/PP. Uma morfologia mais fina e homogênea foi observada por MEV, evidenciando melhoria na compatibilidade entre PA6, PP e argila organofílica. A microscopia eletrônica de transmissão revelou que a argila organofílica foi homogeneamente dispersa na presença de PP-g-MA.

Paiva et al. (2006) prepararam nanocompósitos de polipropileno e argila montmorilonita organofílica comercial, Cloisite 20A, em concentrações de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% e, polipropileno grafitizado com anidrido maléico como agente compatibilizante, pela técnica de intercalação por fusão em extrusora de rosca dupla. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios X, ensaios de tração e impacto de acordo com as normas ASTM D638 e D256, respectivamente. Os resultados de DRX indicaram a formação de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas ou intercaladas, dependendo da composição, que proporcionaram aumento do módulo de elasticidade, enquanto as propriedades de resistência ao impacto não foram satisfatórias.

Argila montmorilonita organicamente modificada (OMMT) por cloreto de octadecilamônio com dois níveis de adsorção foi dispersa nas matrizes de

poliamida 12 (PA12) com dois pesos moleculares, a fim de investigar a evolução e os fatores que influenciam na preparação de nanocompósitos PA12 (Meng et al. 2007). DRX, MET e a permeabilidade a gás foram usadas para caracterizar as morfologias dos nanocompósitos. Níveis diferentes de adsorção do modificador nas OMMTs fornecem ambientes diferentes para a difusão das cadeias poliméricas e atrações diferentes entre as lamelas da MMT. Os resultados mostraram que as duas OMMTs foram esfoliadas na matriz de PA12 com alto peso molecular, mas apenas a OMMT com menor nível de adsorção foi esfoliada na matriz de PA12 com menor peso molecular. Isto foi atribuído às diferenças nos níveis de tensão de cisalhamento e a difusão molecular nos nanocompósitos, ou seja, a esfoliação das lamelas da argila é um resultado da combinação da difusão molecular e do cisalhamento.

Nanocompósitos de poliamida 6/atapulgita foram preparados via polimerização *in situ* com as atapulgitas pré-modificadas com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e tolueno-2,4-diisocianato (TDI) (Shen et al. 2005). Os resultados mostraram que as fibras da atapulgita ficaram bem dispersas na matriz de poliamida 6 em escala nanométrica.

Gonza'lez et al. (2005) estudaram a esfoliação de nanocompósitos de poliamida 66 modificadas com poliamida 6. Eles usaram um concentrado, em pequenas quantidades, de nanocompósito esfoliado de PA6/argila organofílica comercial para produzir nanocompósitos esfoliados de PA66. Os resultados de DRX e MET indicaram que os nanocompósitos com 3% em peso de argila organofílica (OMMT) apresentaram estrutura esfoliada. O grande nível de esfoliação conduziu ao aumento no módulo de elasticidade que alcançou 46% com 5% de OMMT e, materiais altamente dúcteis foram obtidos com até 3% de OMMT.

Ozdilek et al. (2005) prepararam e caracterizaram nanocompósitos de poliamida 6/partículas de Boemita modificada com titanato. As técnicas de caracterização foram a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). A análise de MET mostrou uma dispersão homogênea das partículas

microcélulas como a argila nanométrica influenciaram nas propriedades mecânicas das peças dependendo das condições de moldagem.

Dong et al. (2006) prepararam nanocompósitos retardantes de chama de nylon 6/argila não modificada/S-ENP com alta resistência ao calor, alta tenacidade, boa capacidade de fluxo e um mecanismo de retardância à chama sinérgica tem sido proposto. Eles desenvolveram e usaram um retardante de chama do tipo nanopartícula elastomérica de silicone (S-ENP) com a Tg de 120 °C e tamanho de partícula de 100 nm como um modificador para a poliamida 6. Eles concluíram que o S-ENP e a esfoliação das camadas da argila têm um efeito retardante de chama sinérgico em poliamida 6.

Chiu et al. (2005) prepararam nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica/elastômero de poliolefina com anidrido maléico pelo método de intercalação por fusão. Os resultados de DRX e MET indicaram que as camadas da argila organofílica foram esfoliadas (ou pelo menos intercaladas) na poliamida 6. A incorporação da argila organofílica e/ou elastômero de poliolefina com anidrido maléico promoveram a formação de cristais da fase γ da PA6, sendo que a argila organofílica apresentou efetividade maior. A cinética de cristalização da PA6 foi alterada quando da adição da argila organofílica, principalmente devido à formação de poliformismo. Os dados de TG confirmaram o melhoramento moderado de estabilidade térmica da PA6 após a adição da argila organofílica e/ou elastômero de poliolefina com anidrido maléico. O módulo de elasticidade, armazenamento e resistência à tração da PA6 aumentaram com a inclusão da argila. Porém, com a adição do elastômero houve uma diminuição nestas propriedades. Reciprocamente, a argila e adições de elastômero produziram um efeito inverso na rigidez da PA6, ou seja, os nanocompósitos de PA6/argila organofílica/elastômero de poliolefina com anidrido maléico apresentaram um balanço das propriedades mecânicas entre a PA6 pura e o nanocompósito PA6/argila organofílica.

na matriz do polímero. O DSC revelou que a adição de Boemita modificada com titanato favoreceu a formação da fase- γ , principalmente em concentrações mais elevadas. As temperaturas de fusão das fases α e γ mostraram uma pequena diminuição com a concentração de Boemita. As amostras apresentaram graus de cristalinidades idênticos. Eles observaram ainda, que usando maiores quantidades de nanopartículas de Boemita modificada com titanato, o módulo de elasticidade foi elevado.

Lee et al. (2006) estudaram o efeito de nanopartículas do metal Paládio (Pd) na estabilização térmica de nanocompósitos de polímero/metal. Os resultados de termogravimetria mostraram que as nanopartículas uniformemente dispersas do Paládio retardaram a decomposição térmica dos poliestirenos, do polipropileno e do polímero de metacrilato, e aceleraram a decomposição térmica da poliamida 6 e do politereftalato de etileno. Os estudos cinéticos mostraram que o retardamento da degradação foi principalmente devido à supressão da mobilidade das cadeias do polímero pelas nanopartículas do Paládio, enquanto a aceleração da degradação foi atribuída principalmente a uma diminuição na energia de ativação da degradação devido ao papel catalítico das nanopartículas do Paládio.

Yuan & Turng (2005) estudaram a microestrutura e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de poliamida 6 moldados por injeção microcelular. A estrutura e a superfície da parede da célula foram determinadas pelo tamanho da estrutura cristalina que foram baseadas nas condições de moldagem e do sistema. A correlação entre a densidade e o tamanho da célula dos materiais seguiu uma relação exponencial. O fluido supercrítico (SCF) facilitou a intercalação e a esfoliação das argilas nanométricas no processo microcelular de moldagem por injeção. A orientação das argilas nanométricas próximas da superfície e entre as microcélulas foi examinada e uma orientação preferencial em torno das microcélulas foi observada. As argilas nanométricas neste processo promoveram a formação da fase- γ e suprimiram a estrutura cristalina da fase- α da PA6. Tanto as argilas nanométricas quanto o fluido supercrítico (SCF) diminuíram a cristalinidade dos nanocompósitos. As microcélulas melhoraram a tenacidade dos nanocompósitos. Tanto as

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa. Os materiais são relacionados, indicando-se suas procedências. Os métodos são descritos e/ou referenciados.

3.1 - Materiais

3.1.1 - Argila

A argila utilizada foi a Bentonita BRASGEL PA (sódica), procedente da cidade de Boa Vista-PB e fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB/Brasil. A capacidade de troca de cátions (CTC) da argila é de 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno). Esta argila será denominada de argila sem tratamento (MMT) em referência ao argilomineral montmorilonita predominante neste tipo de argila.

3.1.2 - Poliamida 6

A matriz empregada foi a poliamida 6 da Rhodia/SP, com três pesos moleculares: baixo = 7.100 g/mol; IV = 120 ml/g (Technyl 97519), médio = 10.500 g/mol; IV = 134 ml/g (Technyl C216) e alto = 18.800 g/mol; IV = 225 ml/g (Technyl B400), conforme dados fornecidos pelo fabricante, sob a forma de grânulos de coloração branca. O polímero foi usado como recebido. A poliamida 6 (estrutura molecular apresentada na Figura 3.1) apresenta alto desempenho, elevada resistência mecânica, boa resistência à fadiga, à abrasão e ao impacto. Ela é indicada pelo fabricante para a produção de buchas, roletes de correias, filamentos, fios, bases de máquinas, engrenagens, tecidos, filmes para embalagens, peças e equipamentos que trabalham em contato com combustíveis, mangueiras para ar comprimido, componentes elétricos, dentre outros. No ANEXO A, encontra-se a Tabela A1 com as

características gerais da poliamida 6 de médio peso molecular, conforme catálogo da empresa.

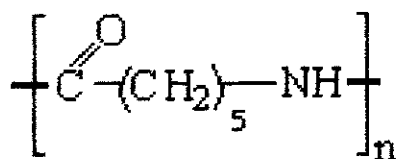


Figura 3.1 - Estrutura molecular da poliamida 6.

Fonte: Araújo (2001).

3.1.3 - Sal Quaternário de Amônio

O sal quaternário usado foi o Genamin® (Cloreto de hexadeciltrimetil amônio), fornecido no estado de gel pela Clariant, localizada em Recife/PE. A estrutura molecular do sal está representada na Figura 3.2.

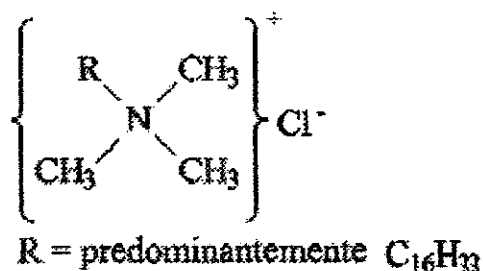


Figura 3.2 - Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Genamin.

Fonte: Barbosa (2005).

3.2 - Métodos

3.2.1 – Organofilização da Argila

Segundo o método utilizado inicialmente por Diaz (1994), e seguido por Barbosa (2006), Leite (2006), Rodrigues (2006), a argila organofílica (OMMT) foi obtida por meio de dispersões contendo 32 g de argila Brasgel PA, ou seja,

argila sem tratamento (MMT) em 800 ml de água destilada, onde a argila foi adicionada aos poucos e sob agitação mecânica por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 18,43 g de sal quaternário de amônio Genamin (cloreto de hexadeciltrimetil amônio) e 19 ml de água destilada. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2.000 ml de água destilada, empregando-se Funil de Büchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60 ± 5 °C por um período de 48 horas. Os aglomerados já secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT Nº 200 ($D=0,074$ mm) para serem caracterizados.

Os teores de argila e de sal foram determinados baseados na CTC da argila (1:1). A Figura 3.3 mostra a metodologia empregada para a preparação da argila organofílica.

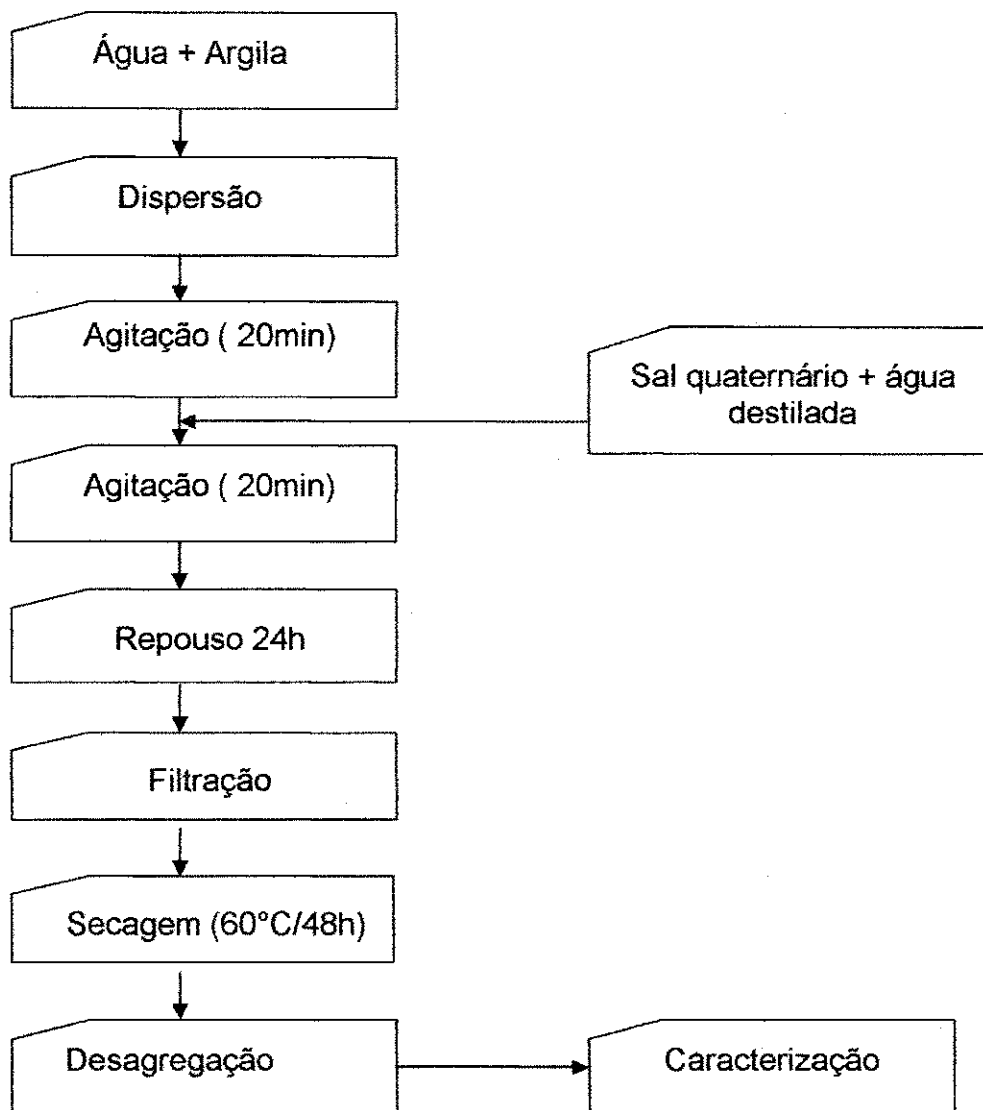


Figura 3.3 - Preparação e obtenção da argila organofílica.

3.2.2 – Caracterização da Argila

3.2.2.1 – Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise por Fluorescência de Raios-X da argila foi realizada pelo método semiquantitativo, em forma de pastilha, sob atmosfera de He, em equipamento modelo EDX 700 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás-CTGás, Natal-RN.

3.2.2.2 – Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia por Infravermelho foi realizada em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} do Laboratório do UAEMa/CCT/UFCG. As amostras de argila foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 7 mg de argila e 0,1 g de KBr prensadas a 5 toneladas por 30 segundos.

3.2.2.3 – Termogravimetria (TG)

As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Universidade Federal da Paraíba – UFPB/Laboratório de Química, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 20 a 900 $^{\circ}\text{C}$, utilizando-se atmosferas de ar e de nitrogênio.

3.2.2.4 – Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40Kv, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 30 $^{\circ}$ e velocidade de varredura de 2 $^{\circ}/\text{min}$, no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

3.2.3 - Preparação dos Nanocompósitos Poliamida 6/Argila

Para a obtenção dos nanocompósitos poliamida 6 com três pesos moleculares e argila, inicialmente, foram preparados concentrados (1:1) em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, operando a 240 $^{\circ}\text{C}$, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram triturados em moinho de facas e, posteriormente, adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em massa de argila. As misturas foram processadas em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque System 90 da

Haake-Bücher, utilizando temperatura de 230 °C na 1ª zona e 240 °C nas demais zonas de aquecimento e velocidade de rotação das roscas de 60 rpm. Para efeito de comparação, as poliamidas puras com os três pesos moleculares foram extrusadas sob as mesmas condições das misturas.

As misturas obtidas foram trituradas em moinho de facas e injetadas em injetora Fluidmec a 240°C, na forma de corpos de prova de tração (ASTM D638), impacto (ASTM D256) e HDT (ASTM D648). Todos os materiais à base de poliamida 6 foram secados a 80 ± 5 °C por 24 horas em estufa a vácuo, antes de serem processados, para a retirada de umidade. As temperaturas do molde foram diferenciadas de acordo com o peso molecular da matriz para facilitar o preenchimento do mesmo. A temperatura do molde foi de 80 °C para a poliamida de alto peso molecular e de 40 °C para a poliamida de baixo e médio pesos moleculares. O tempo de molde fechado foi de 20 segundos.

3.2.4 – Caracterização dos Nanocompósitos Poliamida 6/Argila

3.2.4.1 – Reometria de Torque

A caracterização reológica foi realizada em um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler a 60 rpm, 240 °C por 10 minutos, onde argila sem tratamento (MMT) e a argila organofílica (OMMT), na proporção de 3% em peso, foram incorporadas nas matrizes de poliamida 6 com pesos moleculares diferentes. Inicialmente, o polímero foi adicionado na câmara de mistura e só após dois minutos e meio, ou seja, após a fusão do polímero, a argila foi incorporada.

3.2.4.2 – Índice de Fluidiez

As medidas de índice de fluidez foram realizadas a partir das amostras extrusadas, no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, em um Plastômetro, DSM MI-3, conforme norma ASTM D1238-79, usando-se 240 °C e dois tipos de carga 2,16 e 5,0 kg.

3.2.4.3 – Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise por Espectroscopia no Infravermelho foi realizada em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG. As amostras foram caracterizadas na forma de filmes feitos a partir de grânulos de poliamida 6 de baixo, médio e alto pesos moleculares e seus nanocompósitos, prensados a 7 toneladas por 90 segundos, a 240 °C.

3.2.4.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram utilizadas entre 5 -10 mg de amostra, da temperatura ambiente até 260 °C e isoterma de 5 min nessa temperatura, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise foi feita no equipamento, DSC 50 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais/CCT/UFCG.

3.2.4.5 - Difração de Raios -X (DRX)

As análises de DRX foram feitas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40Kv, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min, no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, através de filmes com espessura de 0,082 mm e corpos de prova.

3.2.4.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 Kv, pertencente ao DEMA/UFSCar. As amostras analisadas foram retiradas do centro do corpo de prova de impacto e também por meio de filmes obtidos a partir de grânulos dos nanocompósitos. Foram preparadas através da redução de área pelo procedimento de "trimmer", em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5 mm^2 . Os cortes das

amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT-7000 usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, em condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50 nm.

3.2.4.7 – Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica sob tração foi realizada segundo a norma ASTM D 638 em máquina universal de ensaios LLOYD LR-10KN, com velocidade de deformação de 5 e 50mm/min, no Laboratório de Caracterização de Materiais/CCT/UFCEG.

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi conduzido em uma máquina tipo RESIL 5,5 J da CEAST, segundo a norma ASTM D256, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais/CCT/UFCEG. Os corpos de prova foram entalhados a $2,54 \pm 0,1$ mm de profundidade antes de serem submetidos ao impacto. Utilizou-se um pêndulo de 2,75 J de energia.

Para a caracterização mecânica, foram ensaiados pelo menos 10 corpos de prova, para cada composição.

3.2.4.8 – Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, pertencente ao DEMA/UFSCar, com uma tensão de 1,82 MPa, taxa de aquecimento de 120 °C /h (método A), onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de cinco amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica, com seu respectivo desvio-padrão, reportados.

3.2.4.9 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Os ensaios foram realizados no modo de flexão em três pontos, com frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 0,1%, em um equipamento da TA Instruments, na faixa de temperatura de 25 a 200°C, em atmosfera de ar, pertencente ao DEMat/CT/UFRN.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados quanto à caracterização da argila e dos nanocompósitos. A argila foi caracterizada por: Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG). Os nanocompósitos foram caracterizados por Reometria de Torque, Índice de Fluides, Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Comportamento Mecânico e Termomecânico.

4.1 - Caracterização da Argila

4.1.1 – Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de Fluorescência de Raios X foi utilizada para comparar a composição química da argila sem tratamento (MMT) com a argila organofílica (OMMT) e os resultados estão apresentados na Tabela 4.1. Observa-se uma composição elementar característica das argilas. Para a argila sem tratamento (MMT), pode-se destacar a presença de óxido de sódio (Na_2O) e traços de cloro. Para a argila organofílica (OMMT), o sódio não está mais presente e a presença do cloro é mais pronunciada. Estes resultados podem indicar que ocorreu a troca de cátions nos espaços interlamelares da argila, tornando-a organofílica, conforme também atestado por Barbosa (2005).

Tabela 4.1 - Composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X

Oxidos	MMT (%)	OMMT (%)
SiO ₂	62,85	63,55
Al ₂ O ₃	18,02	18,66
Fe ₂ O ₃	11,25	11,91
MgO	2,06	1,60
CaO	1,78	0,96
TiO ₂	1,22	1,28
Na ₂ O	1,12	-
K ₂ O	0,85	0,84
Cl	0,41	0,76
SO ₃	0,09	0,10
MnO	0,08	0,04
P ₂ O ₅	0,07	0,06
Cr ₂ O ₃	0,07	0,07
CuO	0,05	0,05
ZnO	0,03	0,04
SrO	0,03	0,03
ZrO ₂	0,02	0,02
NiO	0,02	0,03

4.1.2 - Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 4.1 apresenta os espectros no infravermelho por transformada de Fourier obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT). Na argila organofílica (OMMT), observam-se novas bandas características do sal utilizado (ver estrutura molecular na Figura 3.2), na faixa de 2.920 cm⁻¹ que correspondem às vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH₂ e em aproximadamente 1.480 cm⁻¹, às vibrações de flexão dos grupos CH₃. Isto pode evidenciar a presença das moléculas do sal na argila, como também verificado por Barbosa (2005). Observa-se a presença de hidroxilas da argila em 3.600 a 3.400 cm⁻¹ (ver estrutura cristalina na Figura 2.1). Em 1.630 cm⁻¹, banda característica de água adsorvida; entre 1.050 e 800 cm⁻¹, banda característica de ligações Si-O-Si e na faixa de 530 a 470 cm⁻¹, banda característica da camada octaédrica para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT).

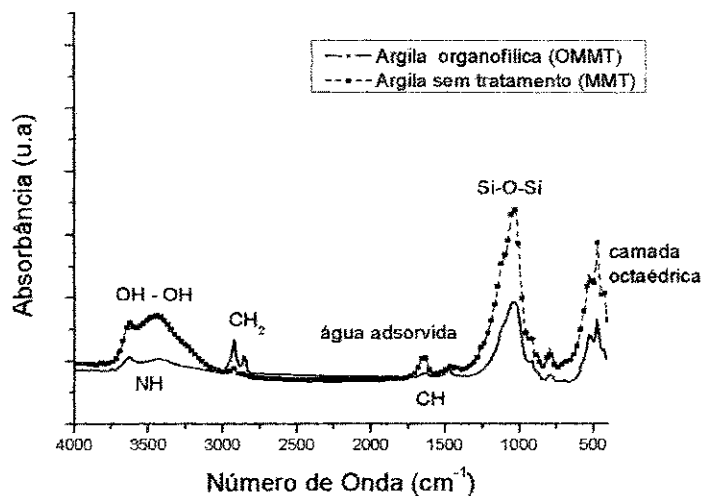


Figura 4.1 – Espectros de FTIR da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).

4.1.3 - Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4.2 mostra as análises de DRX da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT). Comparando-se os difratogramas, pode-se visualizar que houve um deslocamento do ângulo 2θ de $7,3^\circ$ (MMT) para $4,06^\circ$ (OMMT), ou seja, a distância basal, d_{001} , passou de $12,1 \text{ \AA}$ para $21,7 \text{ \AA}$ respectivamente. Isto indica que houve a intercalação das moléculas do sal entre as camadas da argila, conforme visualizado em outros trabalhos por Barbosa (2005), Souza (2005) e Pereira (2003) que também utilizaram este sal quaternário de amônio na organofilização de argilas bentonitas de mesma procedência.

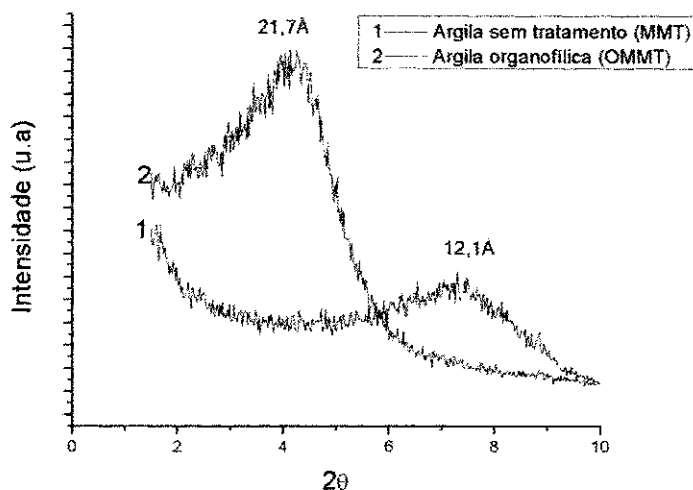


Figura 4.2 - Difratograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).

4.1.4 – Termogravimetria (TG)

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram as curvas de TG e DTG para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT) obtidas em atmosfera oxidativa (ar). Observa-se que a argila MMT apresenta uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 20 °C a 98 °C, correspondente à perda de água adsorvida e outra na faixa de 400 °C a 545 °C, correspondente à deshidroxilação do argilomineral. Para a argila organofílica (OMMT) ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 24 °C a 98 °C correspondente à perda de água adsorvida. Esta pequena perda de massa da OMMT em relação à MMT, pode estar relacionada à hidrofobicidade devido à organofilização da argila. Uma nova perda de massa ocorre na faixa de 175 a 381 °C, com um máximo em 299 °C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e, outra perda de massa na faixa de 515 a 661 °C, correspondente à decomposição final do sal. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por Xie et al., (2001), onde a análise termogravimétrica da argila mostrou duas transições térmicas: uma correspondente à perda de água adsorvida, que volatiliza em baixas temperaturas, na faixa de 20 a 100 °C; e, a outra correspondente a deshidroxilação do argilomineral, que ocorre em

temperaturas mais altas, entre 400 a 550 °C. Segundo os autores, a decomposição térmica da argila organofílica é considerada em quatro regiões: a) abaixo de 180 °C ocorre a perda de água adsorvida e espécies gasosas; b) entre 200 e 500 °C onde envolve a perda de substâncias orgânicas; c) entre 500 e 700 °C relacionada à perda de massa referente a desidroxilação do aluminossilicato; e, d) entre 700 e 1000 °C, resultante da perda residual (resíduo orgânico carbonáceo).

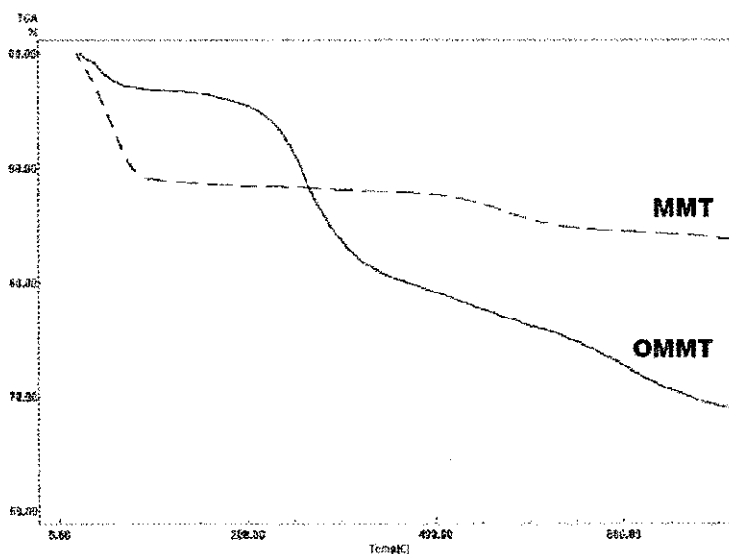


Figura 4.3 - Curvas de TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.

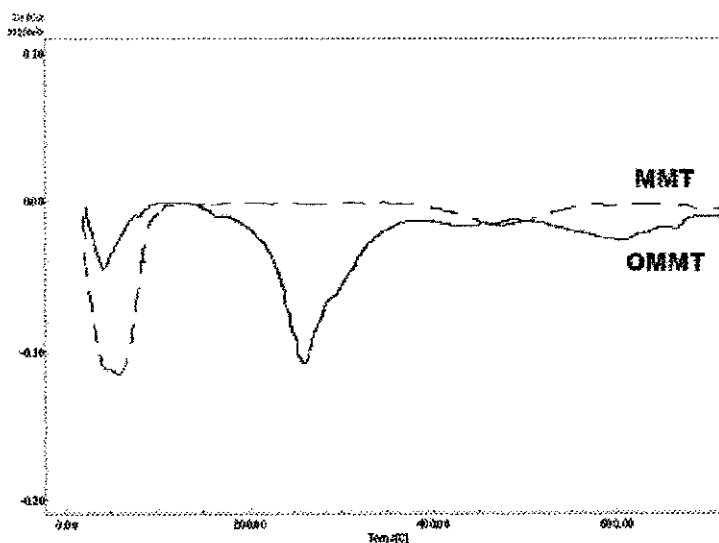


Figura 4.4 - Curvas de DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.

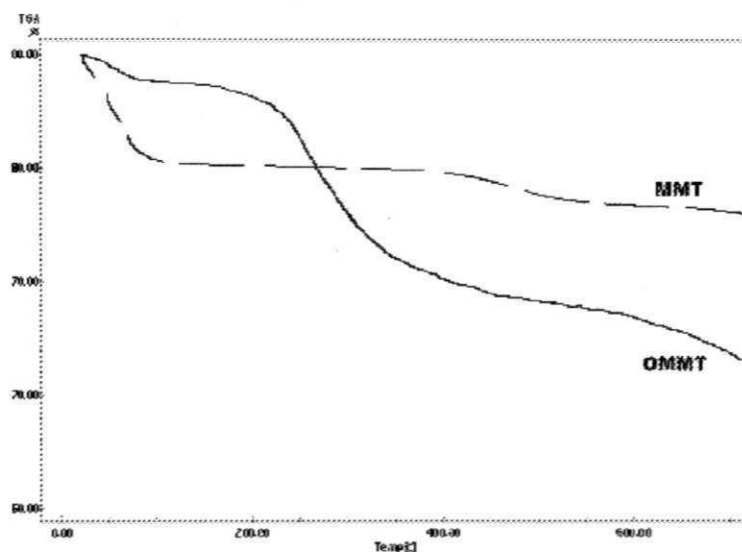


Figura 4.5 - Curvas de TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de nitrogênio.

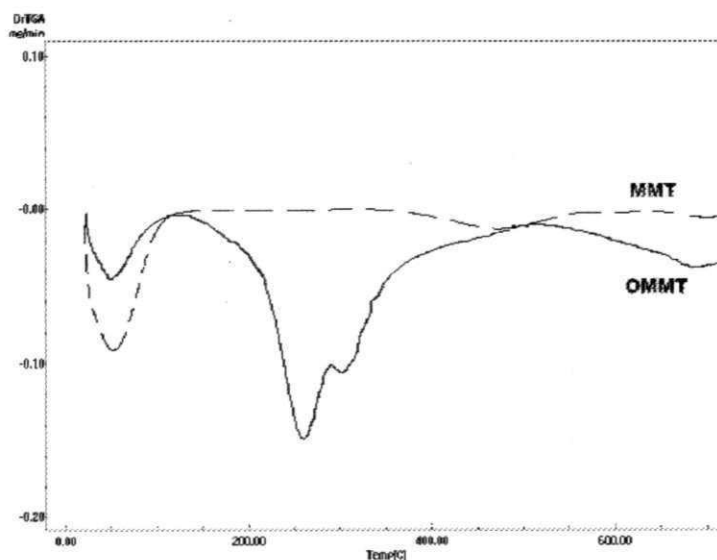


Figura 4.6 - Curvas de DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de nitrogênio.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram as curvas de TG e DTG para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT) obtidas em atmosfera inerte (nitrogênio). Observa-se que a argila MMT apresenta uma etapa de decomposição na faixa de 20 °C a 125 °C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra na faixa de 378 °C a 558 °C, correspondente à

deshidroxilação do argilomineral. Para a argila organofílica (OMMT), ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 23 °C a 116 °C que pode estar relacionada à perda de água adsorvida. Uma nova perda de massa ocorre na faixa de 150 a 494 °C, com um máximo em 291 °C, correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio e, outra perda de massa na faixa de 523 a 700 °C, correspondente à decomposição final do sal. Verifica-se que praticamente não há diferença entre as perdas de massa em atmosfera oxidativa (ar) e inerte (nitrogênio), o que é interessante do ponto de vista tecnológico.

4.2 – Caracterização dos Nanocompósitos Poliamida 6/Argila

Fixou-se o percentual em 3% em peso de argila e foram analisados os resultados de Reometria de Torque, Índice de Fluides, Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Caracterização Mecânica sob Tração e sob Impacto Izod e Caracterização Termomecânica por HDT e DMTA.

4.2.1 - Reometria de Torque

A Figura 4.7 apresenta os dados obtidos de torque em função do tempo para a matriz de poliamida 6 com três pesos moleculares na temperatura de 240 °C e velocidade dos rotores de 60 rpm. Pode-se observar que as matrizes de poliamida de baixo (BPM) e médio (MPM) pesos moleculares apresentam valores de torque semelhantes, indicando semelhança na viscosidade para as condições de processos utilizadas. Entretanto, para a poliamida com alto peso molecular (APM) ocorreu um aumento no torque, o que indica uma viscosidade maior em relação às outras matrizes.

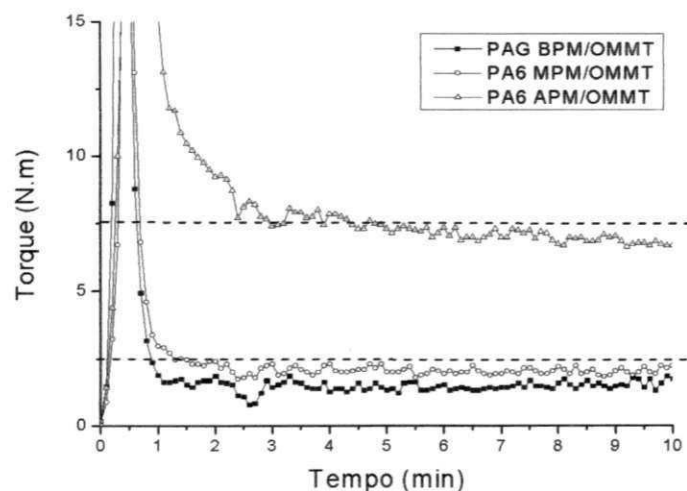
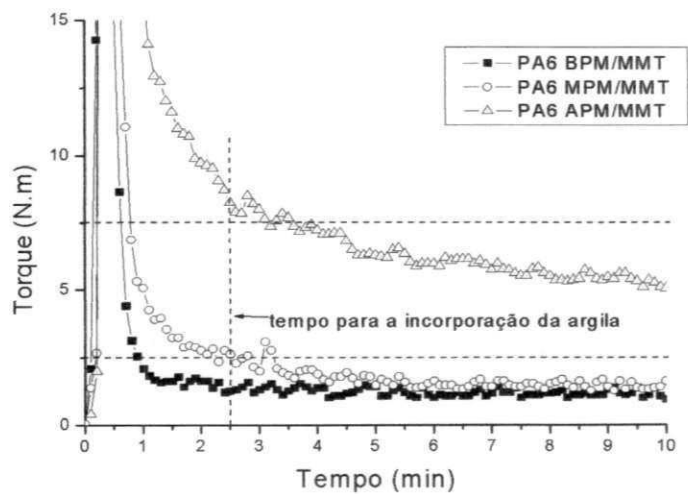
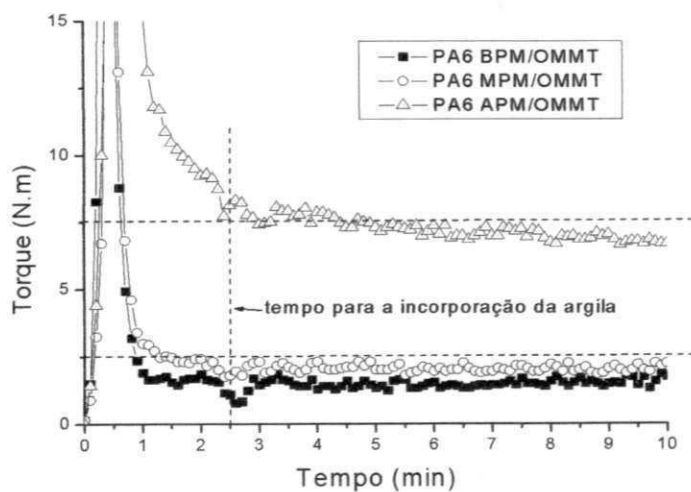


Figura 4.7 - Curvas de torque para as matrizes de poliamida 6 com diferentes pesos moleculares.

As Figuras 4.8 (a e b) apresentam o torque em função do tempo para os nanocompósitos de poliamida 6 com três pesos moleculares e as argilas sem tratamento (MMT) e organofílica (OMMT) que foram introduzidas na matriz após 2 minutos e meio em que esta se encontrava na câmara de mistura. Observa-se que a presença da argila organofílica em todas as matrizes poliméricas aumenta o torque quando comparado à argila sem tratamento. É interessante visualizar que a presença da OMMT na poliamida aumenta e estabiliza o torque em relação aos mesmos sistemas com MMT, sendo este efeito mais evidente para a poliamida de médio e alto pesos moleculares. Provavelmente, a argila organofílica tem mais interação com o polímero em relação à não tratada, devido à expansão das camadas provocada pela presença das cadeias orgânicas do sal, que favorece à difusão do polímero para dentro das galerias da argila, aumentando assim a viscosidade do sistema. Este efeito pode ser um indicativo da ocorrência de intercalação do polímero entre as lamelas da argila e conseqüentemente melhor dispersão.



(a)

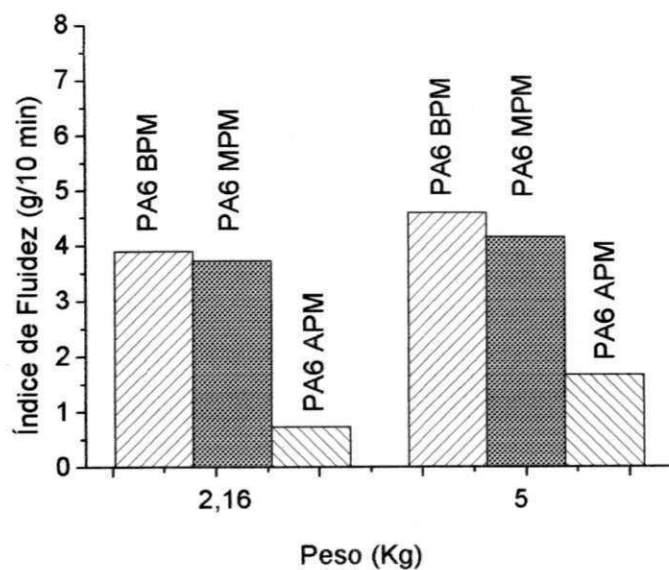


(b)

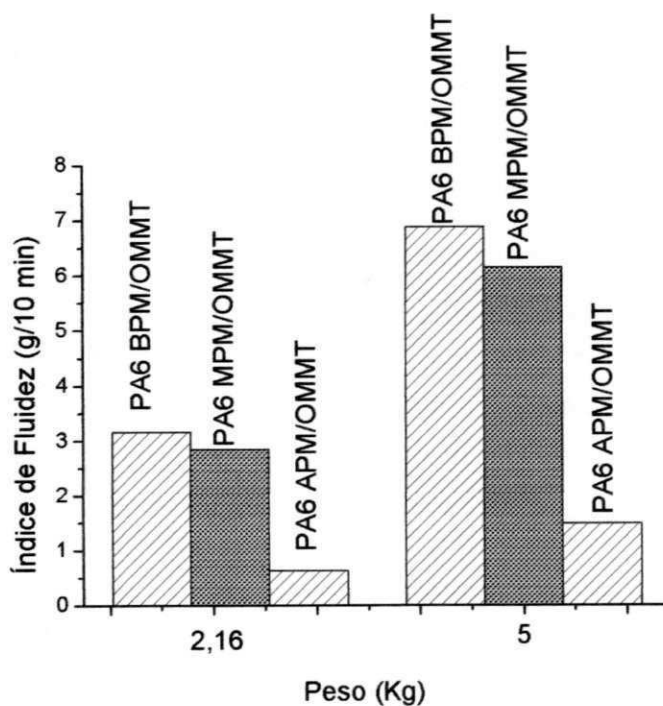
Figura 4.8 - Curvas de torque para os nanocompósitos de poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e as argilas (a) sem tratamento (MMT) e (b) organofílica (OMMT).

4.2.2 - Índice de Fluidez

As Figuras 4.9 (a e b) mostram os resultados das medidas de índice de fluidez para a poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica, respectivamente. Comparando-se os dados de índice de fluidez das poliamidas apresentados na Figura 4.9a, verifica-se que estão coerentes com os valores de torque apresentados na Figura 4.7, ou seja, quanto maior o peso molecular maior o torque, maior a viscosidade e menor o índice de fluidez. Na Figura 4.9b, observa-se uma diminuição do índice de fluidez para o peso de 2,16 Kg, em relação à Figura 4.9 (a), isto é, aumento da viscosidade, com a presença da argila organofílica nas matrizes poliméricas, sendo esse aumento de viscosidade mais pronunciado para as matrizes de baixo e médio pesos moleculares. Esses resultados também estão de acordo com os dados de reometria de torque (ver Figura 4.8b), ou seja, provavelmente ocorre interação entre a matriz polimérica e a argila, aumentando a viscosidade, e reduzindo o índice de fluidez. Com o aumento do peso (de 2,16 para 5,0 Kg), pode-se visualizar um aumento significativo do índice de fluidez, principalmente para as matrizes de baixo e médio pesos moleculares, isto é, quanto maior o peso, maior a taxa de cisalhamento e menor a viscosidade do material. Este efeito, do ponto de vista reológico, caracteriza um comportamento pseudoplástico para estas condições. É interessante notar que a viscosidade é maior para as matrizes com pesos moleculares mais elevados e com a presença da argila organofílica, o que confirma os dados obtidos por reometria de torque.



(a)

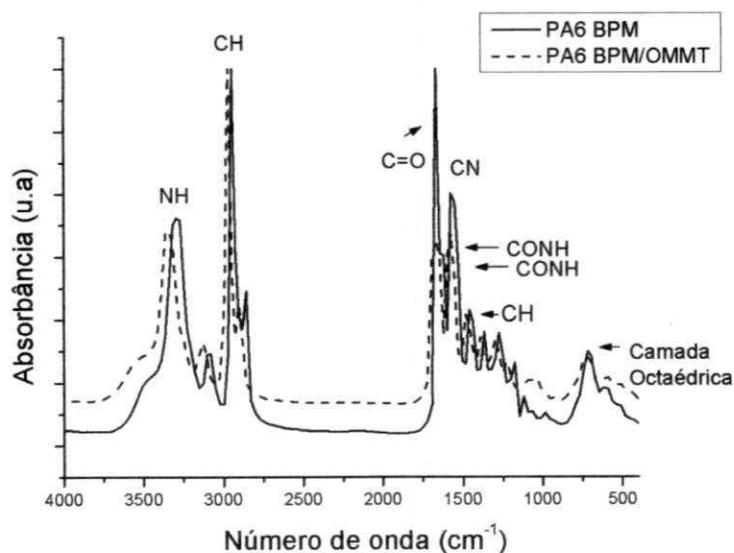


(b)

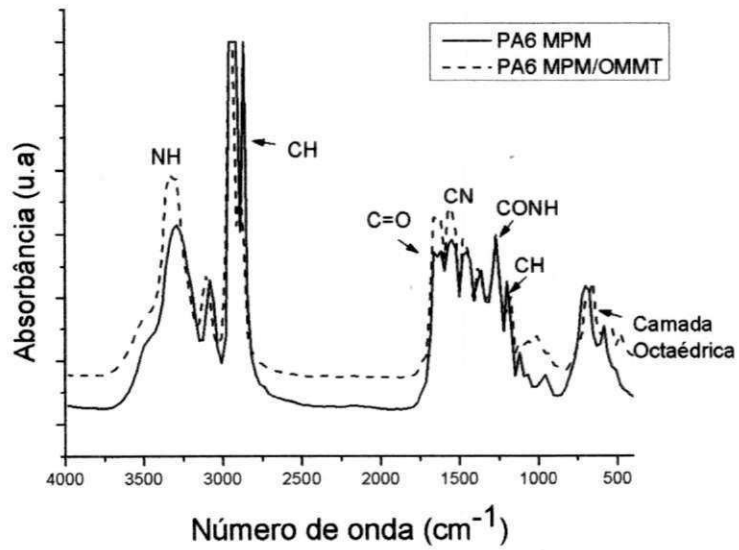
Figura 4.9 - Índices de fluidez (a) da poliamida 6 e (b) da poliamida 6/argila organofílica (OMMT) com diferentes pesos moleculares.

4.2.3 – Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

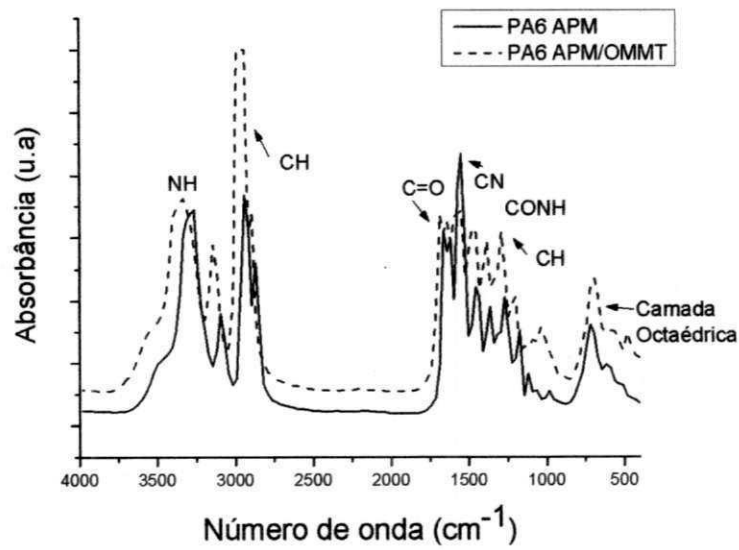
As Figuras 4.10 (a, b e c) apresentam os espectros na região do infravermelho da poliamida 6, com diferentes pesos moleculares (baixo, médio e alto). Observam-se as seguintes bandas características e reportadas para poliamidas: cerca de 3.300 cm^{-1} estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1.640 cm^{-1} estiramento da ligação C=O e por volta de 1.545 cm^{-1} estiramento do grupo C-N + inclinação de CONH que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2.940 e 2.860 cm^{-1} e uma mais fraca em 1.460 cm^{-1} . De acordo com Kohan (1995), estas são as bandas típicas características da poliamida 6 observadas por infravermelho. Embora haja poucas diferenças entre as curvas da poliamida 6 e da poliamida 6/OMMT, parece que a banda referente ao estiramento da ligação da carbonila (C=O) do nanocompósito apresenta um pequeno deslocamento quando comparada à banda do polímero puro. Isto pode ser um indício de que algum tipo de interação pode estar ocorrendo entre o polímero, a argila e o sal. Esta e outras informações em relação à técnica de infravermelho serão analisadas em estudos futuros.



(a)



(b)



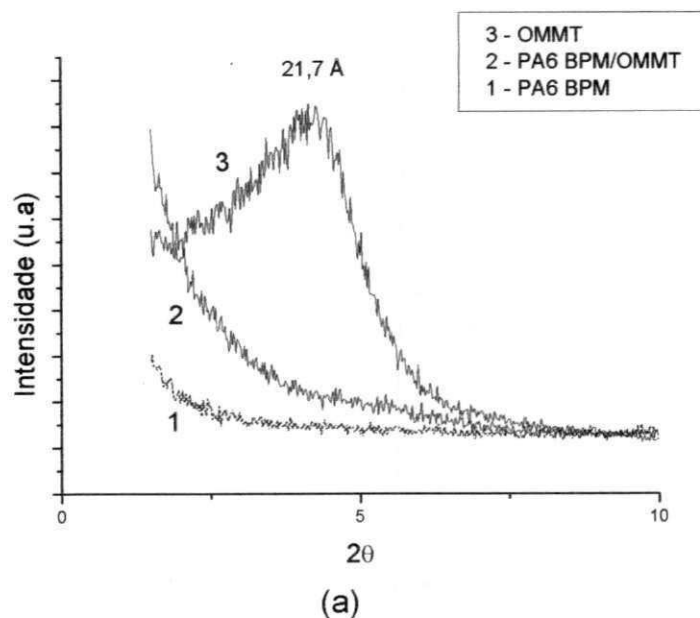
(c)

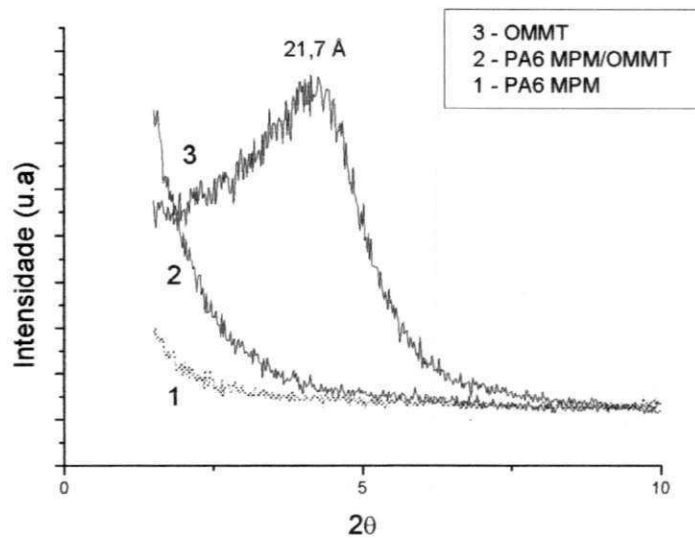
Figura 4.10 – Espectros de FTIR da poliamida 6 e poliamida 6/argila organofílica (OMMT) com diferentes pesos moleculares.

4.2.4 - Difração de Raios-X (DRX)

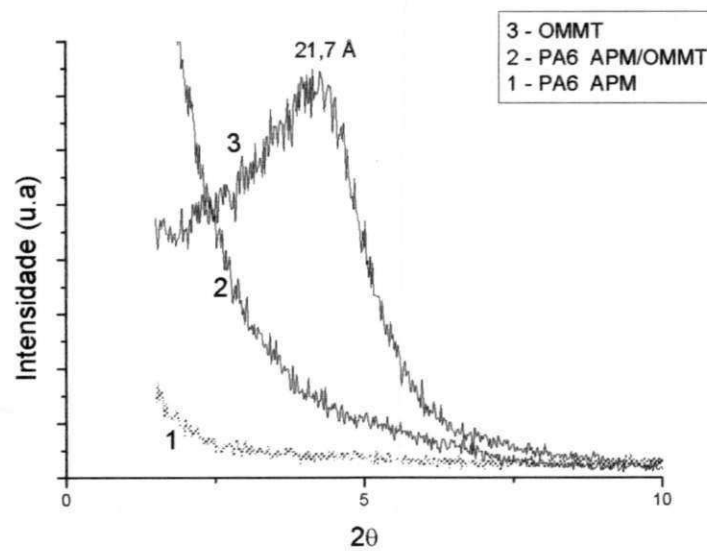
Para a avaliação da formação dos nanocompósitos de poliamida 6 com diferentes pesos moleculares/argila organofílica, os sistemas foram caracterizados por DRX, pois esta técnica possibilita determinar o espaçamento basal (d_{001}) entre as camadas da argila.

As Figuras 4.11 (a, b e c) apresentam os difratogramas de raios-X dos sistemas poliamida 6/OMMT, empregando-se o teor de 3% em massa de argila, analisados através de filmes feitos com os grânulos dos nanocompósitos obtidos na extrusora de rosca dupla. Pode-se perceber o pico da argila organofílica com $d_{001} = 21,7 \text{ \AA}$ e que quando esta é incorporada às matrizes de poliamida 6 com pesos moleculares diferentes, o pico desaparece. Esses resultados mostram que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada, de acordo com a literatura (Sinha Ray & Okamoto, 2003; Fornes et al., 2001).





(b)



(c)

Figura 4.11 - Difratoformas das poliamidas com diferentes pesos moleculares (a) baixo, (b) médio e (c) alto e seus nanocompósitos.

A Figura 4.12 apresenta os difratogramas de raios-X do sistema poliamida com diferentes pesos moleculares e argila organofílica (OMMT), analisados por meio dos corpos de prova de impacto obtidos por injeção. Para efeito de comparação, são também mostrados os DRX das argilas OMMT e MMT. Diferentemente dos difratogramas obtidos por meio dos filmes, observa-se o aparecimento de um ombro em todos os sistemas da PA6/OMMT, entre o

espaçamento basal da MMT ($d_{001} = 12.1 \text{ \AA}$) e da OMMT ($d_{001} = 21.7 \text{ \AA}$). Esses resultados podem evidenciar que aparentemente todos os nanocompósitos apresentaram morfologias com partículas parcialmente esfoliadas e intercaladas pelo polímero, o que será confirmado por meio da microscopia eletrônica de transmissão. Uma sugestão para tal observação é que pode ter ocorrido degradação parcial do sal e, por esta razão, a distância d_{001} ter sido reduzida em comparação com a argila organofílica (OMMT).

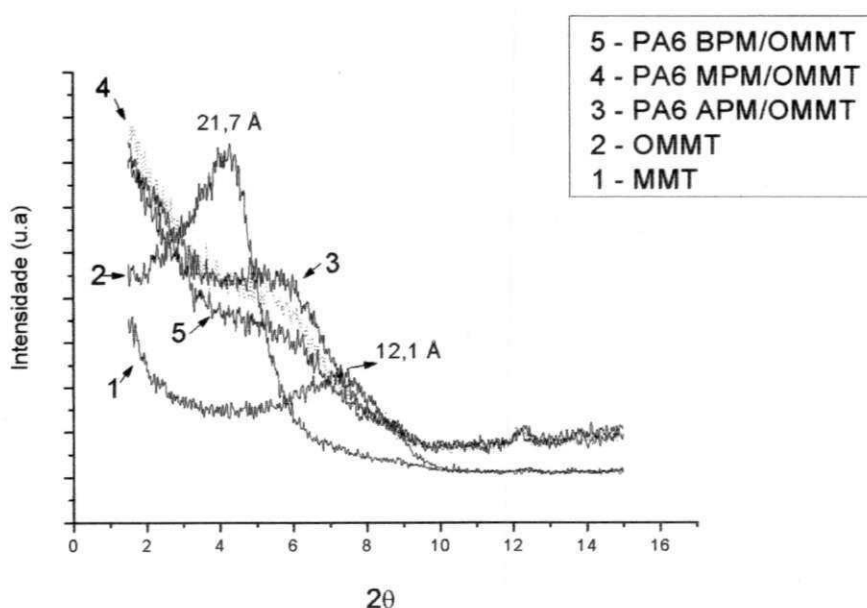


Figura 4.12 - Difratogramas da argila sem tratamento (MMT), da argila organofílica (OMMT) e dos nanocompósitos PA6/OMMT obtidos por injeção com diferentes pesos moleculares.

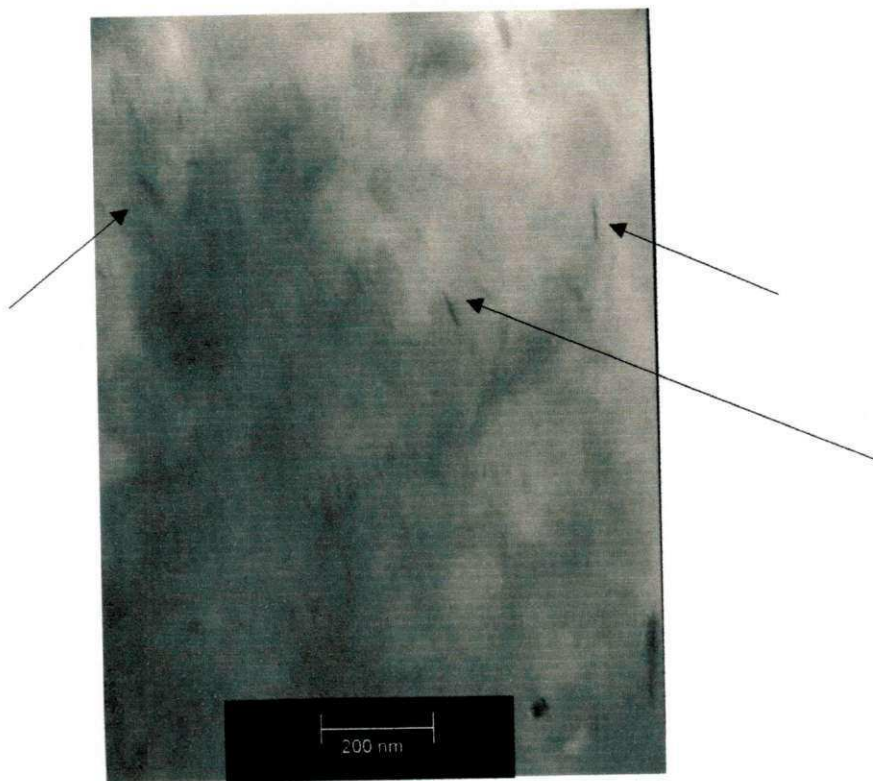
4.2.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar localmente a morfologia formada nos nanocompósitos e, portanto fornece uma representação melhor de sua estrutura. As Figuras 4.13 (PA6 BPM), 4.14 (PA6 BPM), 4.15 (PA6 MPM) e 4.16 (PA6 APM) mostram as fotomicrografias dos sistemas de poliamida 6 com 3% em peso de argila organofílica.

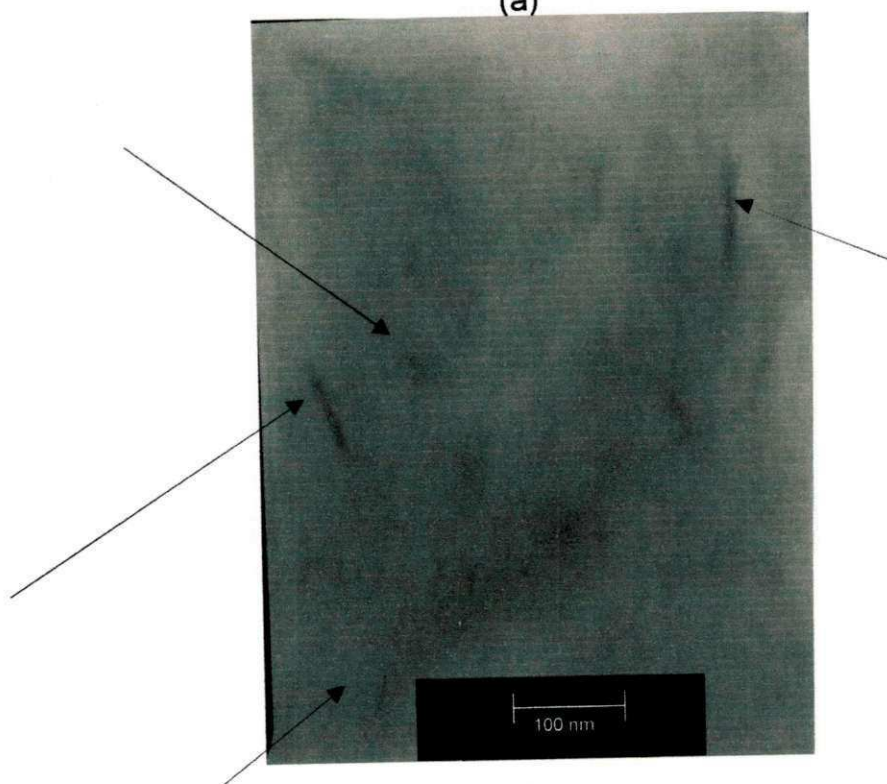
As fotomicrografias do sistema PA6 BPM/OMMT (Figuras 4.13 a e b e 4.14 a e b) mostram uma morfologia parcialmente esfoliada composta de

lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica, com áreas contendo lamelas esfoliadas e pequenas áreas com estruturas intercaladas. O sistema PA6 MPM/OMMT (Figura 4.15 a e b) apresenta também morfologia parcialmente composta de lamelas e alguns aglomerados de argilas dispersos na matriz. Já o sistema PA6 APM/OMMT (Figura 4.16 a e b) exibe uma morfologia composta predominantemente de aglomerados de lamelas de argila na matriz polimérica, como indicados pelas setas. De acordo com Fornes et al. (2001), o alto peso molecular do polímero e, portanto, sua viscosidade mais alta contribui para uma maior tensão ou energia para separar as lamelas da argila. Já a matriz de menor peso molecular e, portanto, menor viscosidade favorece à formação de aglomerados. Nesse trabalho, foi observado que as matrizes com baixo e médio pesos moleculares exibiram uma estrutura com predominância de esfoliação, enquanto que a matriz com maior peso molecular exibiu mais aglomerados. Uma possibilidade para tal observação, é que quanto menor o peso molecular do polímero mais favorável será o processo de difusão das moléculas para dentro das galerias da argila, o que pode ter ocorrido com os polímeros de BPM e MPM. Já com a matriz de APM, a presença de aglomerados pode ser atribuída à maior viscosidade do polímero conforme observado nos ensaios de reometria e índice de fluidez. Além disso, o equipamento de mistura utilizado e suas condições operacionais podem não terem sido suficientes para promover o cisalhamento adequado para delaminação/esfoliação da argila. Resultados semelhantes foram observados e mencionados por Meng et al. (2007). No Apêndice A, são apresentadas as fotomicrografias dos filmes dos nanocompósitos de poliamida 6/OMMT com médio e alto pesos moleculares.

Embora a microscopia eletrônica de transmissão tenha revelado que os polímeros com BPM e MPM tenham morfologias com partículas mais esfoliadas, a difração de raios-X não mostrou diferenças entre os polímeros de baixo, médio e alto pesos moleculares. Isto confirma que o uso das duas técnicas é importante na interpretação do tipo de nanocompósito formado.



(a)

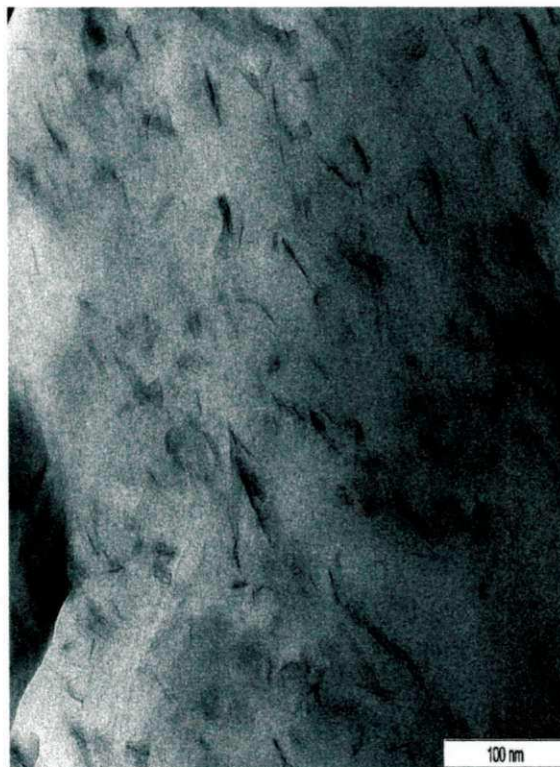


(b)

Figura 4.13 - Fotomicrografias de MET para os filmes dos nanocompósitos de PA 6 BPM/argila organofílica.



(a)

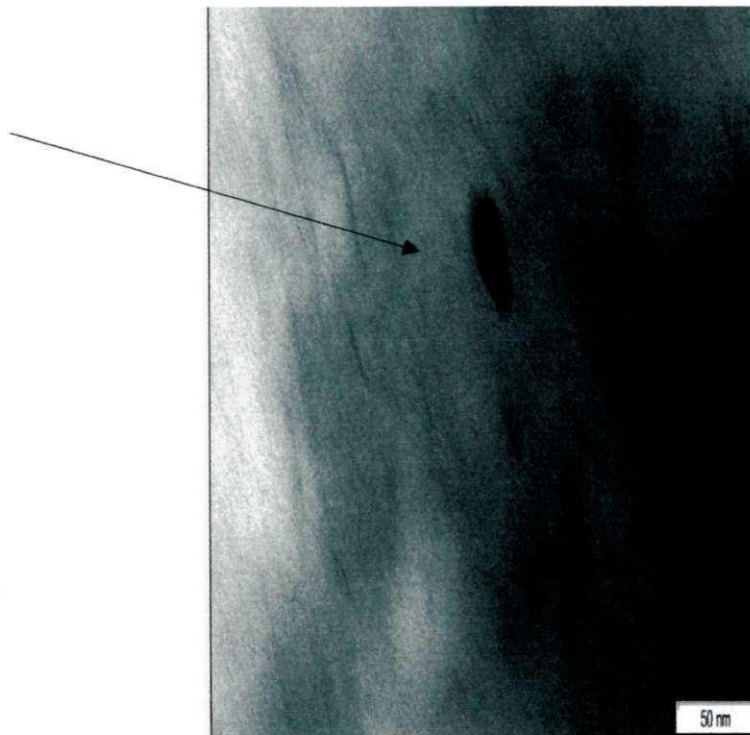


(b)

Figura 4.14 - Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA 6 BPM/argila organofílica obtidas por injeção.

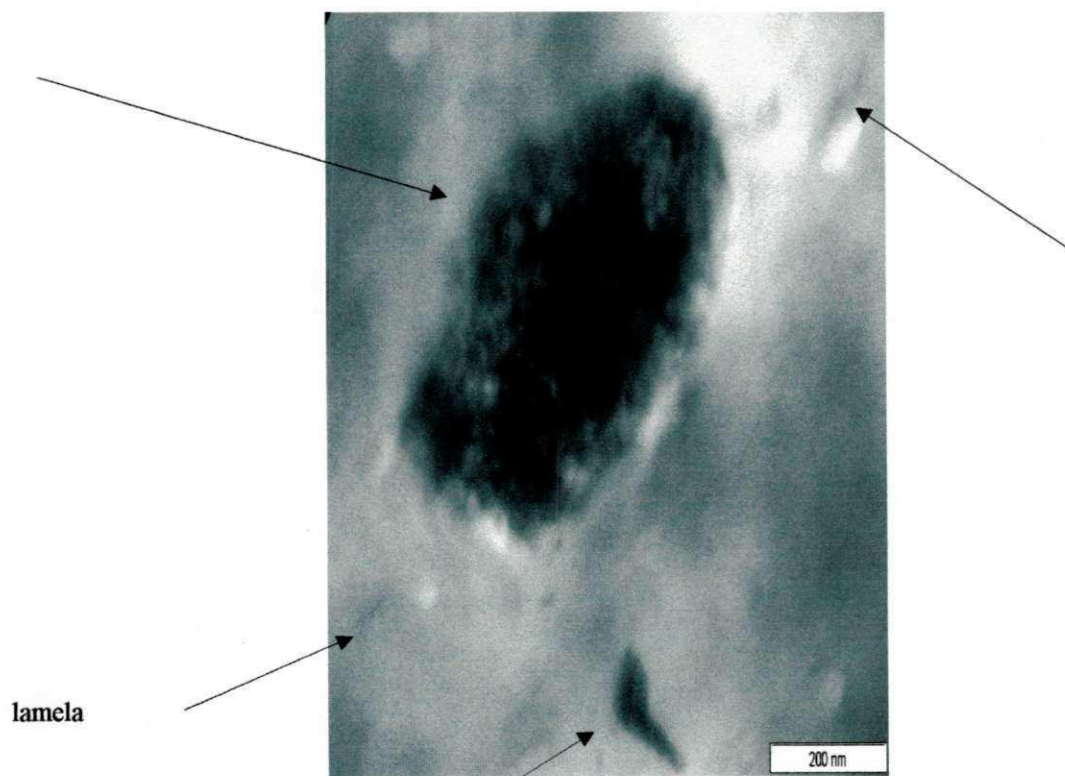


(a)

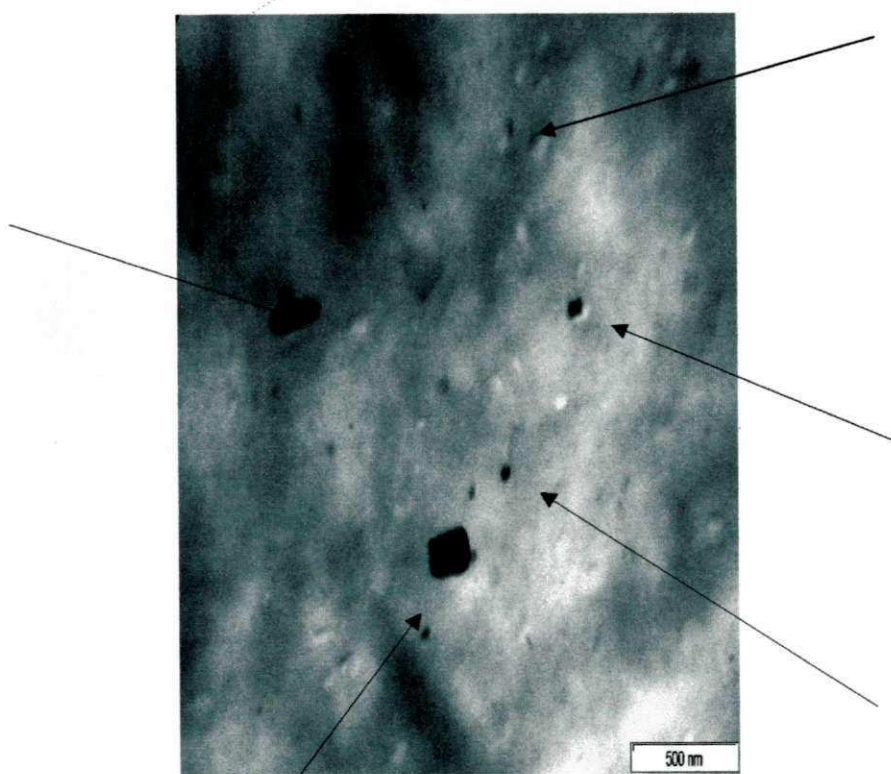


(b)

Figura 4.15 - Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA 6 MPM/argila organofílica obtidas por injeção.



(a)

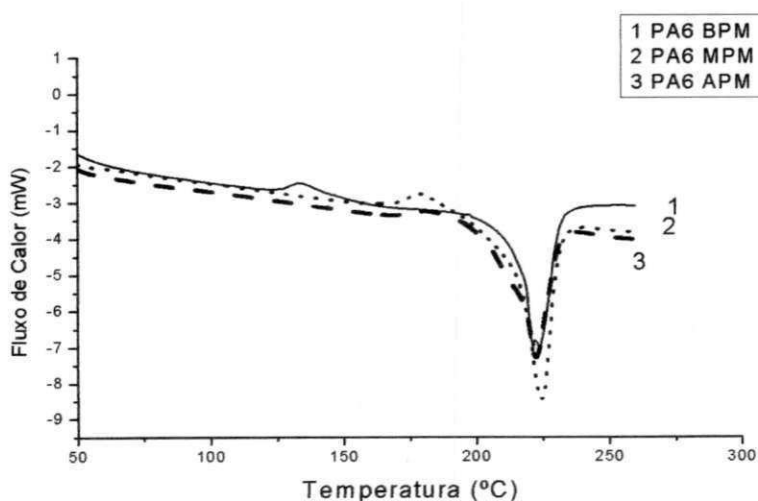


(b)

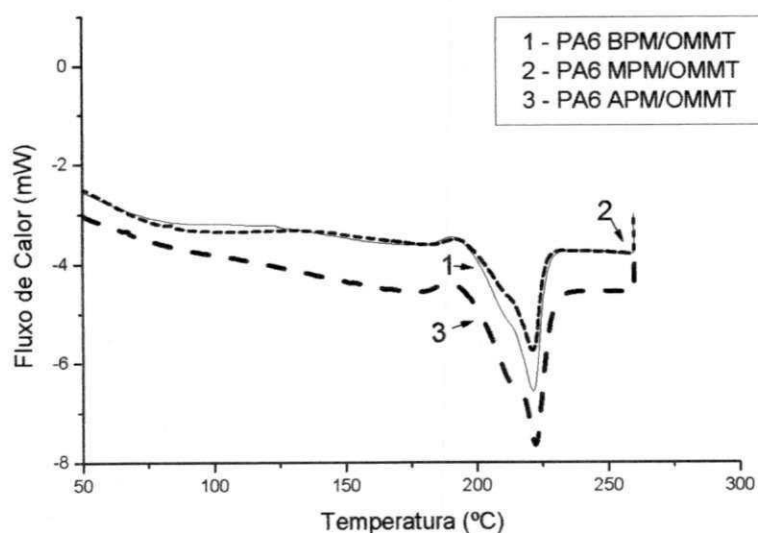
Figura 4.16 - Fotomicrografias de MET das amostras dos nanocompósitos de PA 6 APM/argila organofílica obtidas por injeção.

4.2.6 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 4.17 (a e b) apresentam os termogramas de DSC da poliamida 6 com pesos moleculares diferentes e seus nanocompósitos, respectivamente. A Tabela 4.2 mostra os valores para a temperatura de fusão cristalina (T_m), calor de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c).



(a)



(b)

Figura 4.17 - Termogramas de DSC (a) da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e (b) seus nanocompósitos.

Tabela 4.2 – Parâmetros de fusão - Valores de T_m , ΔH_f e X_c

Amostras	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PA6 BPM	222,6	38,39	20,42
PA6 MPM	224,2	45,69	24,30
PA6 APM	222,3	34,13	18,15
PA6 BPM/OMMT	221,2	40,63	22,28
PA6 MPM/OMMT	221,9	32,15	17,62
PA6 APM/OMMT	222,2	40,85	22,40

T_m = Temperatura do pico de fusão;

ΔH_f = Entalpia de fusão

X_c = Grau de cristalinidade, $\Delta H_f/\Delta H_{f100\%}$

$\Delta H_{f100\%}$ = Entalpia de fusão da PA6, 100% cristalina, 188 J/g (Kohan, 1995)

De acordo com as Figuras 4.17 (a e b) e a Tabela 4.2, alguns sistemas apresentaram discretas variações de temperatura e entalpia de fusão, ou seja, mostraram mudanças no formato do pico de fusão em comparação com a poliamida 6. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da matriz de poliamida, aumentando o seu grau de cristalinidade. Em geral, o grau de cristalinidade, X_c , do nanocompósito aumentou quando comparado à poliamida, conforme também reportado por Souza (2006). Isto pode ser atribuído ao efeito nucleante da argila e à formação da fase- γ como reportado por Ozdilek et al. (2005), Yuan & Turng (2005) e Chiu et al. (2005).

4.2.7 – Caracterização Mecânica sob Tração

A Tabela 4.3 e as Figuras 4.18 e 4.19 apresentam as propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidade de 5 mm/min, para a poliamida 6 e seus nanocompósitos.

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

No Apêndice B, encontra-se a Tabela B1 com as propriedades mecânicas obtidas com velocidade de 5 e 50 mm/min.

Tabela 4.3 - Propriedades mecânicas da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no Escoamento (%)
PA6 BPM	1,67±0,1	60,10±1,6	4,85±0,7
PA6 MPM	1,78±0,1	54,55±2,0	4,69±0,4
PA6 APM	1,73±0,1	64,44±4,0	4,62±0,4
PA6 BPM/OMMT	1,83±0,0	63,19±1,1	6,91±2,0
PA6 MPM/OMMT	2,27±0,2	64,26±2,6	4,35±0,2
PA6 APM/OMMT	2,33±0,1	69,32±0,3	4,12±0,1

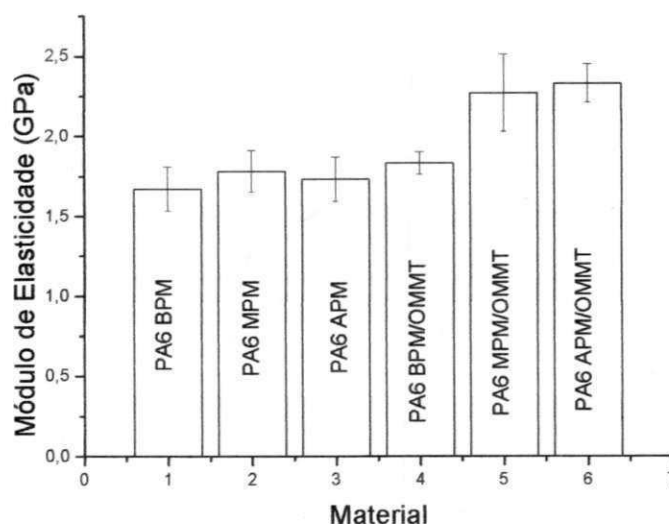


Figura 4.18 – Módulo de elasticidade da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.

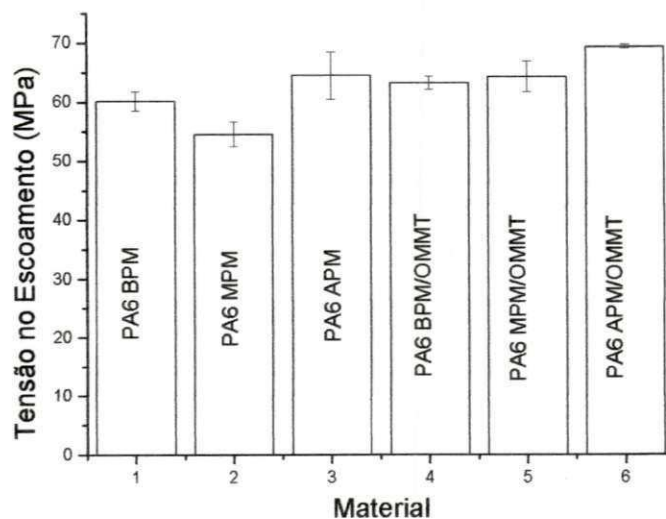


Figura 4.19 – Tensão no escoamento da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.

4.2.8 – Caracterização Mecânica sob Impacto Izod

Na Tabela 4.4 e na Figura 4.20 são apresentados os resultados obtidos para a resistência ao impacto com seus desvios-padrão para as amostras entalhadas.

Tabela 4.4 - Resistência ao impacto Izod para as poliamidas com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

Material	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PA6 BPM	68,68 ± 1,8
PA6 MPM	71,26 ± 4,3
PA6 APM	68,17 ± 4,0
PA6 BPM/OMMT	50,12 ± 2,6
PA6 MPM/OMMT	46,96 ± 3,3
PA6APM/OMMT	51,43 ± 4,3

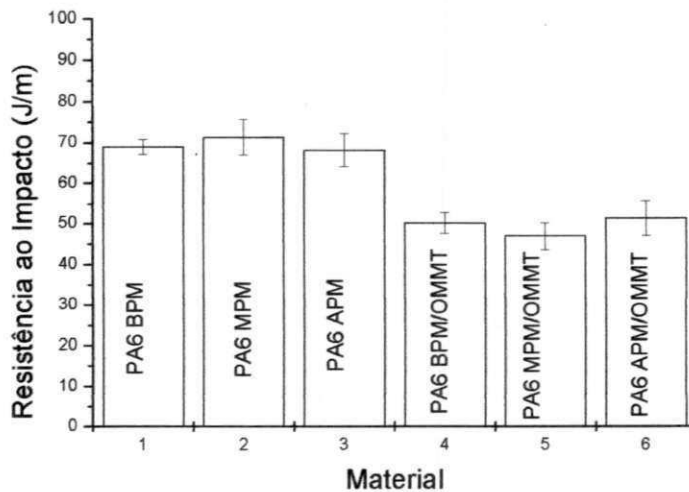


Figura 4.20 - Resistência ao impacto para a poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.

Observa-se que os sistemas poliamida 6/OMMT apresentaram redução na resistência ao impacto, ou seja, apresentaram perda de ductilidade, quando comparada às poliamidas puras, o que pode ser atribuído à maior rigidez desses sistemas de acordo com Souza (2006), conforme verificado anteriormente pelo aumento do módulo e tensão no escoamento.

Segundo Sinha Ray & Okamoto (2003) e Alexandre & Dubois (2000), os sistemas polímero/argila, contendo baixo teor de argila (<10%) exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades da poliamida pura. A razão para tal aumento é a interação interfacial mais forte entre a matriz e as camadas do silicato.

No Apêndice C, encontra-se a Tabela C1 com as propriedades de resistência ao impacto da poliamida 6 virgem, extrusada e seus nanocompósitos.

4.2.9 – Caracterização Termomecânica

4.2.9.1 – Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 4.21 e a Tabela 4.5 mostram os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos. Em geral, a HDT da poliamida 6 ficou na faixa de 49 °C em média e à dos nanocompósitos acima de 55 °C. Apesar de ser um aumento modesto, implica numa melhoria dessa propriedade, o que é importante do ponto de vista de aplicação.

Este aumento pode ser atribuído à ocorrência da dispersão das camadas do silicato na matriz polimérica, conforme reportado na literatura (Sinha Ray & Okamoto, 2003; Souza, 2006), o que eleva as propriedades mecânicas e termomecânicas.

No Apêndice D, encontra-se a Tabela D1 com a HDT da poliamida 6 virgem, extrusada e seus nanocompósitos.

Tabela 4.5 - Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

Material	HDT (°C)
PA6 BPM	48,70 ± 0,6
PA6 MPM	50,80 ± 1,7
PA6 APM	48,67 ± 0,5
PA6 BPM /OMMT	56,97 ± 1,8
PA6 MPM /OMMT	54,87 ± 5,1
PA6 APM /OMMT	54,00 ± 0,3

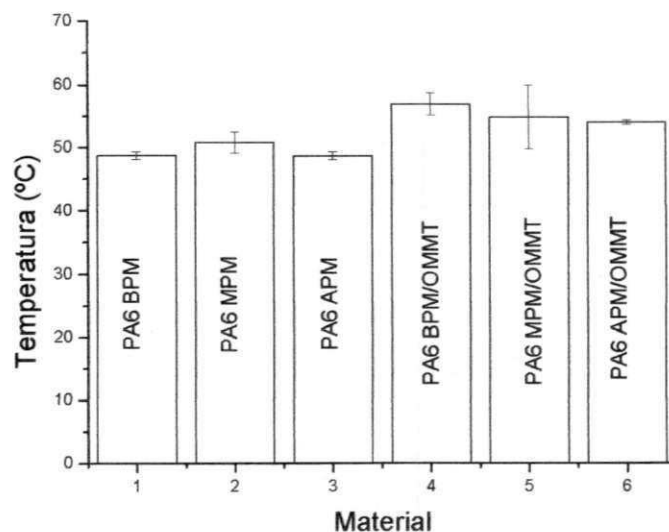


Figura 4.21– Temperatura de deflexão térmica (HDT) da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos.

4.2.9.2 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) mede a resposta de um determinado material a uma deformação oscilatória (neste caso, modo de tensão-torção) como função da temperatura. Os resultados de DMTA são compostos de três parâmetros: (a) módulo de armazenamento (E'), devido à componente elástica; (b) módulo de perda (E''), devido à componente plástica e, (c) $\tan \delta$, a razão adimensional entre os módulos (E''/E'), também chamado de amortecimento ou tangente de perda. Os resultados são úteis para determinar a ocorrência de transições térmicas do tipo T_g . Os materiais poliméricos quando solicitados por uma tensão senoidal respondem também senoidalmente. Como eles são viscoelásticos, esta deformação é atrasada em relação à tensão aplicada, devido aos rearranjos moleculares, relaxação de cadeia, etc, que podem ocorrer por causa da movimentação molecular (Sinha Ray & Okamoto, 2003; Araújo, 2001).

As Figuras 4.22, 4.23, e 4.24 mostram os resultados obtidos por DMTA para as poliamidas com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos. Fica claro, em geral, que a incorporação da argila organofílica, OMMT, nas matrizes poliméricas de poliamida 6, aumenta significativamente a rigidez do

sistema (E') e diminui o $\tan \delta$, confirmando o efeito reforçante da argila no polímero, que pode estar relacionado com a forte interação entre a matriz e a argila organofílica. Observa-se também nitidamente a T_g da poliamida em torno de 50°C . Todos os nanocompósitos mostram um aumento significativo no módulo em todas as temperaturas, ou seja, este comportamento indica melhoramento da estabilidade mecânico-térmica destes materiais em temperaturas altas. A principal razão para o melhoramento de todas estas propriedades nos nanocompósitos é a interação interfacial mais forte entre a matriz e o silicato em camada, comparada aos sistemas convencionais reforçados com carga, como já mencionado.

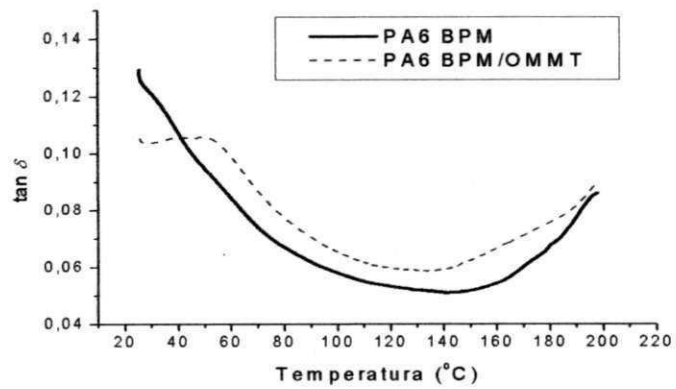
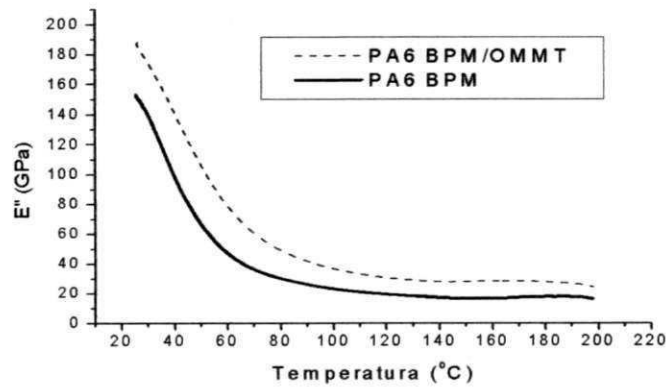
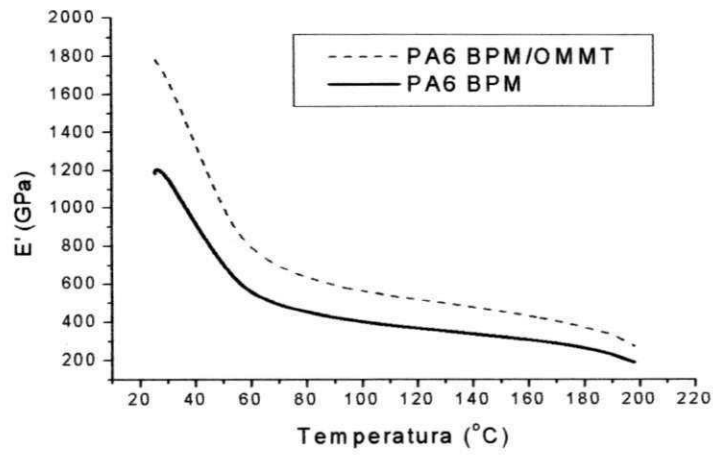


Figura 4.22 - Curvas de DMTA para a poliamida 6 de baixo peso molecular e seus nanocompósitos. E' (módulo de armazenamento), E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ em função da temperatura.

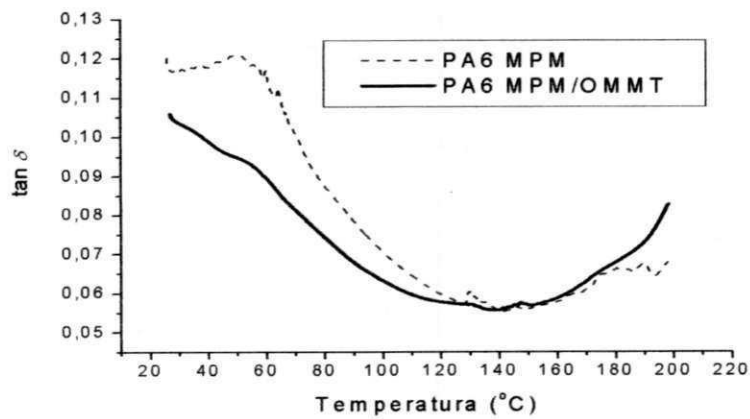
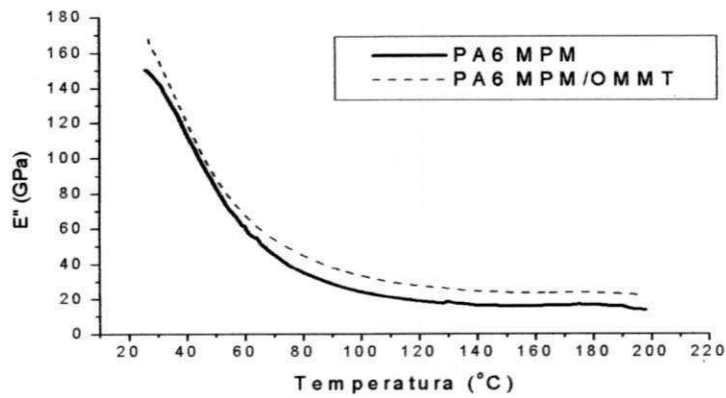
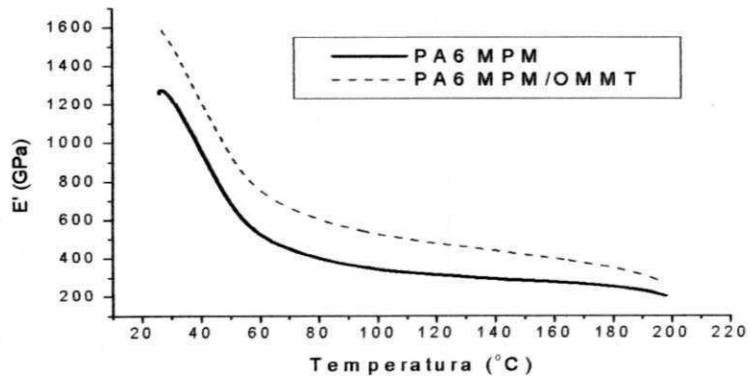


Figura 4.23 - Curvas de DMTA para a poliamida 6 de médio peso molecular e seus nanocompósitos. E' (módulo de armazenamento), E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ em função da temperatura.

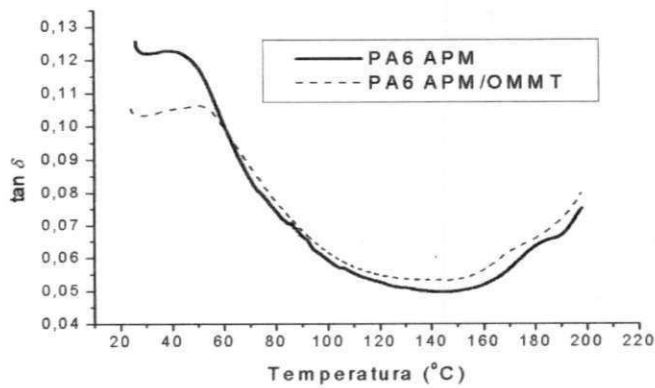
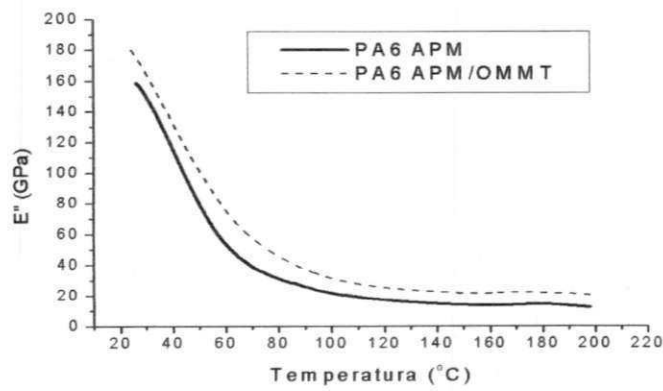
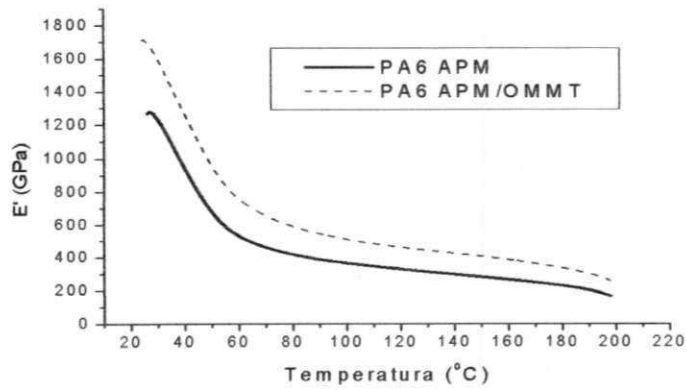


Figura 4.24 - Curvas de DMTA para a poliamida 6 de alto peso molecular e seus nanocompósitos. E' (módulo de armazenamento), E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ em função da temperatura.

5 - CONCLUSÕES

A evidência da presença das moléculas do sal na argila foi confirmada por DRX, fluorescência de raios-X e espectroscopia no infravermelho.

A análise termogravimétrica da argila organofílica mostrou perdas de massa correspondentes à decomposição inicial e final do sal quaternário de amônio.

A influência do peso molecular da poliamida 6 foi observada através dos ensaios de torque e índice de fluidez: a poliamida de alto peso molecular apresentou um aumento significativo no torque em relação às poliamidas de baixo e médio pesos moleculares; a argila organofílica aumentou e estabilizou o torque das matrizes poliméricas quando comparado à argila sem tratamento e, quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade do material, caracterizando seu comportamento pseudoplástico.

Bandas características da poliamida foram observadas por meio dos espectros de infravermelho. O pequeno deslocamento observado para a carbonila pode indicar que ocorreu algum tipo de interação entre os materiais.

Os difratogramas de raios-X e a morfologia obtida por MET revelaram que os nanocompósitos de poliamida 6 de baixo e médio pesos moleculares exibiram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Já os nanocompósitos com matriz de alto peso molecular apresentaram também presença de aglomerados.

Em geral, o grau de cristalinidade do nanocompósito aumentou quando comparado à poliamida 6 e, o efeito reforçante da argila no polímero foi confirmado por meio do aumento da rigidez do sistema, principalmente para o nanocompósito com poliamida 6 de alto peso molecular.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Examinar os efeitos da concentração da argila organofílica na estrutura de nanocompósitos de poliamida 6 obtidos por intercalação por fusão.
- Comparar os níveis de esfoliação da argila nos nanocompósitos com os pesos moleculares diferentes.
- Estudar o comportamento isotérmico e não-isotérmico da cristalização de nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica.
- Utilizar uma extrusora modulada de rosca dupla co-rotacional para avaliar o efeito do cisalhamento e tempo de residência em nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica.
- Comparar o comportamento dos nanocompósitos com outras argilas comerciais.
- Estudar a influência de outros sais quaternários no comportamento dos nanocompósitos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

ARAÚJO, S. S.; PAIVA, G. P.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. **Nanocompósitos PP/bentonita empregando uma bentonita de Wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio**. *Revista Matéria*, vol. 9, n. 4, p. 426 – 436, 2004 a. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10624>>. Acesso em: 30/12/2006.

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

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

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

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; MORAIS, C. R. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G. & VIEIRA, M. Q. **Effects of organoclays the thermal processing of PE/clay nanocomposites**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 90, n.3, p. 841-848, 2007 b.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. 2005. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

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

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. & MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Revista Cerâmica, vol. 52, p. 264-268, 2006 b.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M. & MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol.1, n.1, p. 50-57, 2006 c.

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

Catálogo TECHNYL Poliamidas 6, 66 e 6/66. Rhodia Engineering Plastics, versão 2, setembro, 2002.

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

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

COSTA, M. F. **Nanocompósitos poliméricos de matriz LBL.** Espaço Sigma – UFRJ, publicação interna, 2004.

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

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

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

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

EVSTATIEV, O.; CHOW, W. S.; KARGER-KOCSIS, J.; FRIEDRICH, K. **Mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/montmorillonite nanocomposites.** Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) Technische Universität Kaiserslautern, 2003.

FILHO, F. G. R.; JUNIOR, M. M. A.; SANTANA, L. L.; MELO, T. J. A.; SILVA, S. M. L. **Nanocompósitos PP/bentonita verde Iodo. I – Influência da modificação e teor de argila nas propriedades mecânicas.** Revista Matéria, vol. 10, n. 1, p. 24–30, 2005. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10643>>. Acesso em: 30/12/2006.

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

GANGULI, S.; DEAN, D.; JORDAN, K.; PRICE, G.; VAIA, R. **Mechanical properties of intercalated cyanate ester-layered silicate nanocomposites.** Polymer, vol. 44, n.4, p. 1315-1319, 2003.

GONZA'LEZ, I.; EGUIAZA'BAL, J. I.; NAZA'BAL, J. **Exfoliated PA6,6 nanocomposites by modification with PA6.** Polymer, vol. 46, p. 2978–2985, 2005.

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Hanbook.** New York: Hanser Publishers, 1995, 631p.

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

KORNMANN, X. **Synthesis and characterization of thermoset – clay nanocomposites.** Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H. & BERLUND, L. A. **Synthesis of epoxy – clay nanocomposites. Influence on the nature of the clay on structure.** Polymer, vol. 42, p. 1303-1310, 2001 a.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H. & BERLUND, L. A. **Synthesis of epoxy – clay nanocomposites. Influence on the nature of the curing agent on structure.** Polymer, vol. 42, p. 4493-4499, 2001 b.

LEE, J.Y.; LIAO, Y.; NAGAHATA, R.; HORIUCHI, S. **Effect of metal nanoparticles on thermal stabilization of polymer/metal nanocomposites prepared by a one-step dry process.** Polymer, vol. 47, p. 7970-979, 2006.

LEITE, I. F. **Avaliação das propriedades de duas diferentes bentonitas para uso como cargas em nanocompósitos poliméricos.** 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau-SC, 2006. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/50cbc/50cbc_cmps_historico.asp>. Acesso em 30/12/2006.

LEITE, I. F. **Preparação de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/bentonita.** 2005. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

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

OZDILEK, C. O.; KAZIMIERCZAK, K.; PICKEN, S. J. **Preparation and characterization of titanate-modified boehmite–polyamide-6 nanocomposites.** Polymer, vol. 46, p. 6025–6034, 2005.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. **Propriedades Mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16 , n.2, p. 136-140, 2006.

PEDRONI, L. G.; OVIEDO, M. A. S.; ROSOLEN, J. M.; NOGUEIRA, A. F. **Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos de MWCNT / Kraton-D.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 2004. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0270-1.pdf>>. Acesso em: 19/1/2007.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo de argilas esmectíticas provenientes do Estado da Paraíba.** 2003. Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

RODRIGUES, A. W. B. **Influência do tratamento da argila bentonita e de compatibilizante no desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno.** 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** Progress in Polymer Science, vol. 28, p. 1539–1641, 2003.

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

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blucher, 1992, vol. 2, 444p.

SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. **Preparation and rheology of polyamide 6/ataulgite nanocomposites and studies on their percolated structure.** Polymer, vol. 46, p. 5758–5766, 2005.

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

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; JUNIOR, A. R. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/argilas organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n.4, p. 257-262, 2006.

TRONTO, J.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B.; CONSTANTINO, V. R. L. Preparação e caracterização de nanocompósitos biopolímero-argila: montmorilonita organofílica-polihidroxibutirato. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia-SP, 2007.

UTRACKI, L. A. Polymeric nanocomposites: compounding and performance. 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande-Paraíba, 2007.

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

VAIA, R. A; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: "Model predictions and experiment". *Macromolecules*, vol. 30, p. 8000-8009, 1997.

VILLALOBOS, P. R. Nanocompósitos organo - inorgânicos envolvendo polímeros condutores e óxidos mistos lamelares: aspectos estruturais e de reatividade. 2002. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

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

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

YUAN, M.; TURNG, L. S.; GONG, S.; WINARDI, A. **Crystallization behavior of polyamide-6 microcellular nanocomposites.** *Journal of Cellular Plastics*, vol. 40, p. 397-409, 2004.

YUAN, M. & TURNG, L. S. **Microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide-6 nanocomposites.** *Polymer*, vol. 46, p. 7273-7292, 2005.

ANEXO A

Tabela A1 – Características gerais da poliamida 6 de médio peso molecular (MPM)

Propriedade	Norma	Unidades	Eh 0	Eh 50
Inflamabilidade a 0,4 mm	UI 94	-	V2	-
Módulo de elasticidade	ISO R 527	MPa	3400	2300
Resistência a força máxima	ISO R 527	MPa	85	45
Alongamento na ruptura	ISO R 527	%	1230	270
Módulo de elasticidade	ISO 178	MPa	2800	1000
Resistência a Carga máxima	ISO 178	MPa	115	40
Charpy com entalhe	ISO 179	kJ/m ²	5	14
Izod com entalhe	ISO 180	kJ/m ²	4,5	75

Eh 0 – 0% de umidade

Eh 50 – 50% de umidade

Fonte: Catálogo Technyl C 216 Rhodia Engineering Platics.

Apêndice A

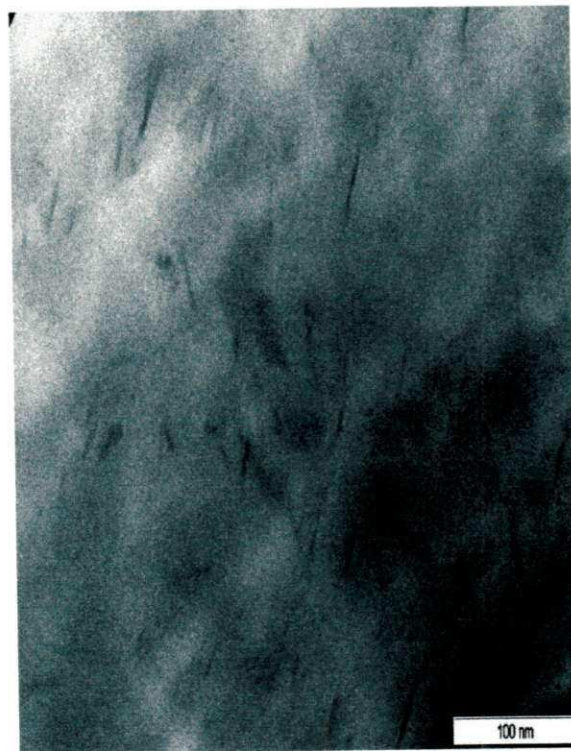


Figura A1: Fotomicrografias de MET para os filmes dos nanocompósitos de PA 6 MPM/argila organofílica.

Apêndice A

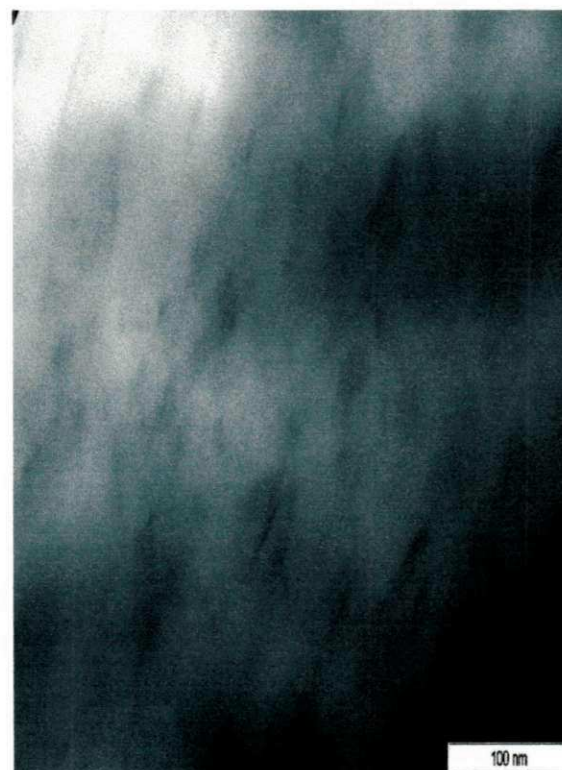


Figura A2: Fotomicrografias de MET para os filmes dos nanocompósitos de PA 6 APM/argila organofílica.

Apêndice B

Tabela B1 - Propriedades mecânicas da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

<i>Material</i>	<i>Velocidade</i>	<i>Módulo de Elasticidade (GPa)</i>	<i>Tensão no Escoamento (MPa)</i>	<i>Alongamento na Ruptura (%)</i>	<i>Alongamento no Escoamento (%)</i>
PA6 BPM	5(mm/min)	1,94±0,0	62,18±2,7	375,78±5,9	5,00±0,3
Virgem	50(mm/min)	1,84±0,1	66,44±1,5	87,60±6,8	5,12±0,3
PA6 MPM	5(mm/min)	1,91±0,1	52,00±2,0	185,96±5,0	4,41±0,3
Virgem	50(mm/min)	1,89±0,1	58,94±3,0	52,42±3,3	4,97±0,0
PA6 APM	5(mm/min)	2,12±0,1	64,73±4,1	161,93±5,1	4,85±0,3
Virgem	50(mm/min)	2,11±0,1	75,81±0,7	34,55±1,3	4,34±0,1
PA6 BPM	5(mm/min)	1,67±0,1	60,10±1,6	116,02±11,7	4,85±0,7
Extrusada	50(mm/min)	2,08±0,0	60,66±2,6	20,26±4,2	4,69±0,3
PA6 MPM	5(mm/min)	1,78±0,1	54,65±2,0	131,92±5,7	4,69±0,4
Extrusada	50(mm/min)	1,70±0,1	63,58±1,5	14,81±2,3	5,05±0,2
PA6 APM	5(mm/min)	1,73±0,1	64,44±4,0	166,57±8,0	4,62±0,4
Extrusada	50(mm/min)	2,01±0,1	63,60±1,4	110,75±1,2	4,47±0,2
PA6	5(mm/min)	1,83±0,0	63,19±1,1	25,18±0,0	6,91±2,0
BPM/OMMT	50(mm/min)	1,88±0,0	66,80±1,8	23,59±0,9	4,65±0,3
PA6	5(mm/min)	2,27±0,2	64,26±2,6	22,29±1,1	4,35±0,2
MPM/ OMMT	50(mm/min)	2,12±0,1	73,84±0,9	13,66±1,0	4,62±0,2
PA6	5(mm/min)	2,33±0,1	69,32±0,3	22,68±4,4	4,12±0,1
APM/ OMMT	50(mm/min)	2,79±0,0	76,59±1,9	36,81±2,0	4,04±0,2

Apêndice C

Tabela C1 - Resistência ao impacto para as poliamidas 6 com diferentes pesos moleculares

Material	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PA6 BPM Virgem	58,34 ± 2,6
PA6 MPM Virgem	55,45 ± 5,2
PA6 APM Virgem	48,94 ± 3,4
PA6 BPM Extrusada	68,68 ± 1,8
PA6 MPM Extrusada	71,26 ± 4,3
PA6 APM Extrusada	68,17 ± 4,0
PA6 BPM /OMMT	50,12 ± 2,6
PA6 MPM /OMMT	46,96 ± 3,3
PA6 APM /OMMT	51,43 ± 4,3

Apêndice D

Tabela D1 - Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com diferentes pesos moleculares e seus nanocompósitos

Material	HDT (°C)
PA6 BPM Virgem	50,17±1,1
PA6 MPM Virgem	48,03±0,6
PA6 APM Virgem	50,05±2,0
PA6 BPM Extrusada	48,70±0,6
PA6 MPM Extrusada	50,80±1,7
PA6 APM Extrusada	48,67±0,59
PA6 BPM /OMMT	56,97±1,8
PA6 MPM /OMMT	54,87 ± 5,1
PA6 APM /OMMT	54,00±0,36