



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Marcelo Ferreira Leão de Oliveira

Tenacificação em Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila

Rio de Janeiro

2010

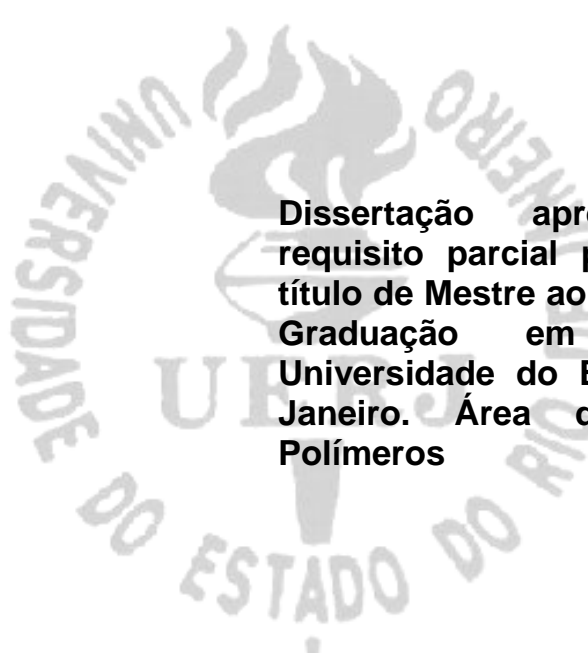
Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Marcelo Ferreira Leão de Oliveira

Tenacificação em Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

**Orientadores: Dra. Márcia Christina Amorim Moreira Leite
Dra. Marcia Gomes de Oliveira**

**Rio de Janeiro
2010**

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/IQ

O48 Oliveira, Marcelo Ferreira Leão de.
Tenacificação em nanocompósitos de poliamida 6 e argila. / Marcelo
Ferreira Leão de Oliveira. - 2009.
103 f

Orientador: Márcia Christina Amorim Moreira Leite.
Orientador: Marcia Gomes de Oliveira.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto de Química.

1. Nanocompósitos - Teses. 2. Poliamidas – Teses. 3.
Montmorilonita - Teses. I. Leite, Márcia Amorim Moreira. II. Oliveira,
Marcia Gomes de. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química. IV. Título.

CDU678.744

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta dissertação.

Assinatura

Data

Marcelo Ferreira Leão de Oliveira

Tenacificação em Nanocompósito de Poliamida 6 e Argila.

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

Aprovado em 11 de junho de 2010.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Márcia Christina Amorim Moreira Leite (Orientador)
Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UERJ

Dr^a. Marcia Gomes de Oliveira (Orientador)
Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais do INT

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste UEZO

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa
Departamento de Processos Químicos do Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2010

AGRADECIMENTOS

- Ao nosso eterno Pai do céu, Deus de imensa misericórdia, por iluminar o meu caminho.
- Aos meus pais queridos e carinhosos que sempre me apoiaram nos momentos difíceis e pelos constantes incentivos aos estudos e ao conhecimento.
- À minha orientadora Dra. Marcia Gomes de Oliveira, tecnologista da Divisão de Caracterização e Processamento de Materiais (DPCM), do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pela oportunidade de trabalho no laboratório, pela capacitação profissional, pela amizade, pelo apoio, incentivo e paciência ao orientar-me na execução desse trabalho, apontando os caminhos que conduzem a um estudo científico.
- À minha orientadora Dra. Márcia Christina Amorim Moreira Leite, pelos preciosos ensinamentos adquiridos na área de polímeros como professora do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), pela paciência, atenção, compreensão, exemplo de profissionalismo e, sobretudo, pela amizade.
- A CAPES pelo auxílio financeiro concedido.
- Ao laboratório de tecnologia de materiais poliméricos (LAMAP/DPCM/INT), laboratório de catálise (LACAT/INT), laboratório de caracterização de polímeros (UERJ) e ao laboratório de misturas poliméricas e compósitos condutores (IMA/UFRJ) pela oportunidade e apoio não só à realização desse trabalho, mas também por ter estimulado o meu crescimento intelectual em razão da convivência com os profissionais capacitados que pertencem ao quadro desses institutos.

- A Valéria Gonçalves Costa, tecnologista da divisão de caracterização e processamento de materiais, do Instituto Nacional de Tecnologia, pelo imenso carinho e amizade, pelo incentivo aos estudos, pelos bons e excelentes papos filosóficos após o almoço sobre química, cinema, teatro, cultura em geral, tomando um delicioso café na Kopenhagen.
- A minha amiga Fernanda Braga (Fernandinha), companheira nota 10 de mestrado, pelas boas risadas no laboratório e confecção da dissertação, pelo fortalecimento de nossa amizade, pelo grande carinho, principalmente nos momentos difíceis na trajetória desse trabalho e pelos bons papos sobre cinema e cultura de modo geral.
- A Djanira Maria Rezende Costa, da divisão de caracterização e processamento de materiais, do Instituto Nacional de Tecnologia, pela amizade, carinho, zelo, boas risadas e aprendizado no laboratório.
- Ao Sr. Antônio Souto, chefe da DPCM, e toda a sua equipe, pelo carinho, pelo espaço concedido e pelos bons papos de descontração no laboratório.
- A minha amiga Alessandra Neves, ex-companheira de laboratório e atual aluna de doutorado da UFSC, pela amizade, pela paciência, pelo suco de tangerina junto com a Valéria no Horti-fruti, pelo bom humor e carinho nos momentos difíceis.
- A Ana Catarina Gomes, pela amizade, pelo carinho, pela sua experiência profissional, pelos ensinamentos adquiridos junto ao laboratório.
- Aos meninos Renato e Igor, bolsistas de iniciação científica do INT, pela amizade, pela moagem dos nanocompósitos, moldagem por injeção e pelas análises de DSC.

- Ao Paulo Roberto, bolsista de iniciação científica do IMA/UFRJ, pela atenção e paciência na moagem dos compósitos e ensinamentos técnicos sobre operação do ultramicrótomo.
- A Flávia Omena, pela atenção, pela paciência e pelos ensinamentos sobre a utilização do microscópio óptico.
- À minha amiga Renata Barreto, hoje doutora pela UFF, pela amizade, na alegria e nos momentos de dificuldade, pela torcida, pelo auxílio, pelos conselhos, pelo incentivo aos estudos e ao trabalho.
- Ao meu amigo Márcio Caminha, pela amizade, pela alegria, pelo imenso carinho, paciência nos momentos difíceis, pelas excelentes conversas sobre entreterimento na Cantareira tomando cerveja ao lado de outros amigos, pelas boas músicas em que escutei escrevendo a dissertação.
- Ao meu amigo Anderson Rocha, pela amizade, pelos bons papos e incentivos à ciência e tecnologia, pelos bons papos sobre “filosofar”, pelas boas risadas descontraídas tomando cerveja na praia de camboinhas.
- Ao meu amigo Samuel Strappa, pela amizade, pelos bons cafés descontraídos na hora do lanche e pelos cafés no final de semana na kopenhagen do plaza de Niterói.
- Aos muitos amigos e colegas que me acompanham há muito tempo, que não foram mencionados, mas não esquecidos, pelas boas horas de bate papo e descontração.
- A DSM Elastômeros, pela doação do EPDM e do EPDM-MA.
- A Ciba, pela doação dos antioxidantes.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração dessa dissertação de mestrado, o meu muito obrigado.

“A ciência não é uma ilusão, mas seria uma ilusão acreditar que poderemos encontrar noutra lugar o que ela não nos pode dar”

Sigmund Freud (1856-1939)

-Neurologista e psicanalista-

RESUMO

OLIVEIRA, Marcelo Ferreira Leão de. *Tenacificação de Nanocompósito de Poliamida 6 e Argila Organofílica*. 2010. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) e montmorilonita modificada com sal de amônio quaternário têm sido estudados, visando melhorar as propriedades térmicas e mecânicas. De fato os efeitos da nano-escala e da interação carga-matriz resultam em maior módulo de elasticidade e resistência à tração, porém a deformação é reduzida. Assim, nesse trabalho, optou-se por adicionar elastômeros, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e terpolímero de etileno-propileno-dieno modificado com anidrido maleico (EPDM-MA), ao sistema PA 6/argila organofílica para recuperar os valores de deformação. Foi utilizada montmorilonita modificada com cloreto de dimetildioctadecil amônio. A intercalação por fusão foi realizada em câmara interna de mistura. Além das propriedades mecânicas, térmicas e reológicas, foram investigadas as modificações na cristalinidade da fase PA-6 em função da adição da argila modificada, EPDM e EPDM-MA, detectando-se as variações no grau de cristalinidade e nas temperaturas de fusão e cristalização. Os difratogramas de raios-x revelaram ocorrência de intercalação/esfoliação e também modificação da forma cristalina da PA 6, indicando a formação do cristal gama.

Palavra chave: nanocompósitos, poliamida 6, argila modificada.

ABSTRACT

Nanocomposites of polyamide 6 and montmorillonite modified with alkyl-ammonium salts have been studied, searching for the improvement of mechanical and thermal properties. In fact the effects of the nano-scale and the interaction matrix-filler result in larger module of elasticity and tensile strength. However, the elongation at break was greatly reduced. Therefore, in this work, it has been decided to add elastomers, ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) and ethylene-propylene-diene terpolymer functionalized with maleic anhydride (EPDM-MA), to the system PA6/organoclay, using modified montmorillonite with ditallowdimethylammonium chloride. The nanocomposites were prepared by melt intercalation technique in a mix internal chamber. Besides the mechanical, thermal and rheological properties, the modifications in the crystallinity of PA6 phase were investigated, being detected the variations in the degree of crystallinity and in the melt temperature and crystallization. The diffractograms of x-ray (XRD) revealed occurrence of intercalation/exfoliation as well as modification of the crystalline form of PA 6, indicating the formation of γ crystals.

Key-words: nylon 6; poliamide 6; nanocomposite, organoclay

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Comparação esquemática entre as dimensões de um microcompósito e um nanocompósito.....	25
Figura 2 -	Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de alumínio com cátions sódio nas galerias.....	27
Figura 3 -	Estrutura dos nanocompósitos.....	30
Figura 4 -	MET de Nanocompósitos de EVA/argila organofílica: (a) Nanocompósitos de EVA/alquilamônio primário, (b) Nanocompósitos de EVA/alquilamônio secundário e (c) Nanocompósitos de EVA/alquilamônio terciário.....	31
Figura 5 -	Representação esquemática de nanocompósitos com a ocorrência ou não de intercalação e esfoliação. (a) microcompósito de fase separada de polietileno (PE)/ hectofluorita modificada; (b) nanocompósito intercalado de poliestireno/hectofluorita modificada; (c) nanocompósito parcialmente esfoliado de borracha de silicone/hectofluorita modificada.....	32
Figura 6 -	Formação de nanocompósito de PA 6 por polimerização <i>in situ</i> (Toyota).....	34
Figura 7 -	Interações do tipo ligações de hidrogênio entre a carbonila e o hidrogênio dos grupos amida.....	36
Figura 8 -	MEV das misturas extrusadas de PA6/mEPDM/EPDM-MA. (a) PA6/mEPDM; (b) PA6/mEPDM/EPDM-MA.....	37
Figura 9 -	Fluxograma das principais etapas de preparo e caracterização dos nanocompósitos de PA6 e argila sem e com EPDM e EPDMMA.....	43
Figura 10 -	Esquema ilustrativo do preparo de nanocompósitos.....	45
Figura 11 -	Região do corpo de prova analisado por difração de Raios-X.....	49
Figura 12 -	Gráfico das curvas de torque em função do tempo da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.....	51
Figura 13 -	Gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da deformação (γ) da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes	

	teores de argila organofílica.....	54
Figura 14 -	Gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de frequência (ω), com deformação de 1% da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.....	55
Figura 15 -	Razão do módulo de armazenamento do nanocompósito pelo módulo de armazenamento da poliamida pura ($G'_{PA6nano}/ G'_{PA6\text{ puro}}$)...	56
Figura 16 -	Gráfico das curvas da viscosidade complexa (η^*) em função da varredura de frequência com 1% de deformação da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila modificada.....	57
Figura 17 -	Difração de Raios X (DRX) da argila modificada claytone 40 e dos nanocompósitos de poliamida com teores crescentes de argila modificada.....	58
Figura 18 -	Gráfico das curvas da 2ª corrida de temperatura de fusão (T_m) de calorimetria diferencial de varredura (DSC) da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.....	60
Figura 19 -	Difratogramas da estrutura cristalina da PA6 e suas composições....	62
Figura 20 -	(a) Curvas da decomposição térmica (TGA) e (b) curvas da 1ª derivada da decomposição térmica (DTG) da poliamida 6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.....	63
Figura 21 -	Principais regiões de perda de massa das curvas de estabilidade térmica da poliamida 6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila.....	64
Figura 22 -	Resultados de resistência ao impacto da PA6 e seus nanocompósitos mostrados graficamente.....	66
Figura 23 -	Esquema ilustrativo da possível formação do copolímero in situ entre os grupos amínicos da PA6 e os grupos anidridos maleico do EPDM-MA.....	70
Figura 24 -	Esquema ilustrativo da possível interação entre os grupos anidridos e os grupos intercalantes presentes nas lamelas da argila.....	70
Figura 25 -	Esquema ilustrativo da possível interação entre os grupos amínicos e os grupos intercalantes presentes nas lamelas da argila.....	71
Figura 26 -	Gráfico das curvas de torque em função do tempo dos nanocompósitos de PA6/argila (100/5) com teores de EPDM.....	72

Figura 27 - Gráfico das curvas de torque em função do tempo dos nanocompósitos de PA6/argila (100/5) com diferentes teores de EPDM-MA.....	73
Figura 28 - Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de deformação (γ) dos nanocompósitos com e sem adição de EPDM.....	74
Figura 29 - Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de deformação (γ) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM-MA.....	74
Figura 30 - Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM.....	75
Figura 31 - Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM-MA.....	76
Figura 32 - Gráfico das curvas da viscosidade complexa (η^*) em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM.....	78
Figura 33 - Gráfico das curvas da viscosidade complexa (η^*) em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM-MA.....	78
Figura 34 - Difração de raios X da argila organofílica claytone 40 (curva em laranja), dos nanocompósitos de PA6/claytone40 (curva em azul) e dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com teores crescentes de EPDM (curvas acinzentadas) e EPDM-MA (curvas em vermelho).....	81
Figura 35 - Gráfico das curvas da 2ª corrida de temperatura de fusão (T_m) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com teores crescentes de EPDM (curvas em preto) e EPDM-MA (curvas em lilás) respectivamente.....	83
Figura 36 - Curva de difração de raios x da PA6 e a deconvolução dos picos de reflexão dos arranjos cristalinos α , γ e do halo amorfo.....	85
Figura 37 - Difratogramas da estrutura cristalina dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com e sem adição de diferentes teores de EPDM	

	(curvas em preto) e EPDM-MA (curvas em rosa).....	86
Figura 38 -	(a) curvas de decomposição térmica (TG) e (b) a derivada (DTG) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 sem e com adição de teores crescentes de EPDM.....	88
Figura 39 -	(a) curvas de decomposição térmica (TG) e (b) a derivada (DTG) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 sem e com adição de teores crescentes de EPDM-MA.....	89
Figura 40 -	Resultados de resistência ao impacto da PA6/claytone 40 e seus nanocompósitos com teores crescentes de EPDM e EPDM-MA respectivamente.....	92
Figura I -	Representação esquemática das formas cristalinas α e γ da poliamida 6.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composições estudadas para o preparo dos nanocompósitos.....	44
Tabela 2 -	Condições utilizadas para injeção das amostras moídas.....	46
Tabela 3 -	Resultados dos valores médios e seus desvios padrão do torque final e energia específica (SE) da PA6 e suas composições com diferentes teores de argila.....	52
Tabela 4 -	Valores médios e seus desvios padrão do Índice de fluidez da PA6 e suas composições.....	53
Tabela 5 -	Valores dos coeficientes angulares (inclinação) calculados das curvas de $\log G'$ em função do $\log \omega$ da Figura 13 na região de baixas frequências para a PA6 e seus nanocompósitos.....	55
Tabela 6 -	Valores das curvas de difração de raios X (picos característicos e espaçamento basal) dos nanocompósitos de PA6.....	59
Tabela 7 -	Propriedades térmicas da PA6 e seus nanocompósitos de PA6 com diferentes teores de argila organofílica.....	60
Tabela 8 -	Valores do $T_{4\%}$ e T_{max} da PA6 e seus nanocompósitos.....	65
Tabela 9 -	Propriedades mecânicas da PA6 e dos seus nanocompósitos de PA6 com diferentes teores de argila organofílica.....	67
Tabela 10 -	Resultados dos valores médios do torque final, energia específica (SE) e do índice de fluidez (IF) dos nanocompósitos de PA6/argila organofílica claytone 40/elastômero (100/5/variável)	69
Tabela 11 -	Valores dos coeficientes angulares das curvas de $\log G'$ em função do $\log \omega$ em baixas frequências angulares para os nanocompósitos de PA6/claytone40 com e sem elastômero.....	77
Tabela 12 -	Valores dos expoentes n calculados por ajuste linear seguindo o modelo da lei das potências das curvas de viscosidade complexa (η^*) em baixas taxas de frequência angular.....	79
Tabela 13 -	Resultados das propriedades térmicas dos nanocompósitos de PA6/claytone40 e nanocompósitos de PA6/claytone40 com adição crescente de EPDM e EPDM-MA, respectivamente,	

	analisados por DSC.....	82
Tabela 14 -	Valores do X_c obtidos por DRX e DSC dos nanocompósitos de PA6/claytone40 contendo teores crescentes de EPDM e EPDM-MA respectivamente.....	87
Tabela 15 -	Valores das temperaturas iniciais de degradação ($T_{4\%}$) e temperatura máxima de conversão (T_{max}) dos nanocompósitos de PA6 sem e com diferentes teores de EPDM e EPDM-MA respectivamente.....	90
Tabela 16 -	Valores da resistência ao impacto da PA6/claytone40 e seus nanocompósitos contendo teores crescentes de EPDM e EPDM-MA respectivamente.....	91
Tabela 17 -	Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com teores diferentes de EPDM e EPDM-MA.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

d_{001} – distância interplanar entre planos de átomos.

DRX – Difração de raios - X

DSC - Calorimetria diferencial de varredura.

DTG - Termogravimetria derivativa.

E – Módulo elástico.

EPDM – Terpolímero de etileno-propileno-dieno.

EPDM-MA - EPDM funcionalizado com anidrido maleico.

I_c – Área do pico do arranjo cristalino.

I_a – Área do halo amorfo.

IF – Índice de fluidez.

GPa – Gigapascal.

G' – Módulo de armazenamento.

MPa – Megapascal.

MMT – Montmorilonita.

n - planos de átomos.

n – Expoente que indica o índice de pseudoplasticidade.

η^* - Viscosidade complexa.

PA6 – Poliamida 6.

phr – partes por 100 partes de resina.

TGA - Análise termogravimétrica.

T_m – Temperatura de fusão cristalina.

T_c – Temperatura de cristalização.

$T_{(4\%)}$ – Temperatura inicial de degradação em 4%.

$T_{(máx)}$ – Temperatura máxima de conversão.

rpm – rotações por minuto.

X_c – grau de cristalinidade.

w – fração em massa da substância.

ε - Deformação no escoamento e ruptura.

σ - Tensão no escoamento e ruptura

ω – frequência angular.

γ - deformação cisalhante.

λ - comprimento de onda.

θ - ângulo de difração.

H_m – Entalpia de fusão.

H_m° – Entalpia de fusão da substância pura 100% cristalina

Trabalhos já apresentados em congressos:

- **Nano 2008 - 9th International Conference on Nanostructured Materials - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas** - Rio de Janeiro/RJ – 1 a 6 de junho de 2008 – Apresentação de trabalho sob o título: *“The influence of EVA-MA on mechanical and thermal properties of organoclay reinforced PA 6/EPDM nanocomposites”*.
- **XI Simpósio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros - Pontificia Universidad Católica del Peru** – Lima –Peru – 15 a 18 de Julio de 2008 - Apresentação de trabalho sob o título: *“The Influence of EBA-GMA on Mechanical and Thermal properties organoclay reinforced of PA 6/EPDM Nanocomposites”*.
- **18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - Hotel Summerville Resort** - Porto de Galinhas/PE - 24 a 28 de novembro de 2008 - Apresentação de trabalho sob o título: *“Investigação das propriedades mecânicas e da estrutura cristalina de nanocompósitos PA6/EPDM/Argila organofílica”*.
- **XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Instituto Nacional de Tecnologia** – Rio de Janeiro/RJ – 30 de novembro a 3 dezembro de 2009 - Apresentação de trabalho sob o título: *“Investigação da cristalinidade e propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PA6”*.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	23
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.1	Nanocompósitos <i>versus</i> compósitos	24
1.2	Argila e argilominerais	26
1.2.1	<u>Argila e argilominerais</u>	26
1.2.2	<u>Classificação dos argilominerais</u>	27
1.2.3	<u>Modificação do argilomineral – montmorilonita (MMT)</u>	28
1.3	Métodos de preparação de nanocompósitos de polímero/argila..	29
1.4	Tipos de nanocompósitos	30
1.5	Caracterização de nanocompósitos	31
1.6	Propriedades dos nanocompósitos	33
1.7	Nanocompósitos de poliamida 6/argila	34
1.8	Tenacidade	36
1.8.1	<u>Tenacidade</u>	36
1.8.2	<u>Tenacificação de misturas poliméricas</u>	37
1.8.3	<u>Tenacificação de nanocompósitos à base de PA 6 e argila</u>	38
2	OBJETIVO	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Materiais	40
3.2	Equipamentos utilizados	41
3.3	Métodos	43
3.3.1	<u>Preparação dos nanocompósitos</u>	43
3.3.2	<u>Secagem dos materiais</u>	45
3.3.3	<u>Processamento em câmara de mistura</u>	45
3.3.4	<u>Moagem e armazenamento</u>	45
3.3.5	<u>Preparação dos corpos de prova</u>	46
3.3.5.1	Moldagem por injeção.....	46
3.3.5.2	Moldagem por compressão.....	47
3.4	Caracterização dos nanocompósitos	47
3.4.1	<u>Determinação do índice de fluidez (IF)</u>	47

3.4.2	<u>Análise por reometria de placas paralelas</u>	47
3.4.3	<u>Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)</u>	48
3.4.4	<u>Análise por termogravimetria (TGA)</u>	48
3.4.5	<u>Análise por difração de raios X (DRX)</u>	49
3.4.6	<u>Avaliação das propriedades mecânicas</u>	50
3.4.6.1	Ensaio de resistência à tração.....	50
3.4.6.2	Ensaio de resistência ao impacto.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Avaliação do efeito do teor de argila organofílica nas características do compósito com PA 6	51
4.1.1	<u>Processabilidade</u>	51
4.1.2	<u>Propriedades reológicas</u>	53
4.1.3	<u>Dispersão da argila organofílica nos nanocompósitos de PA6</u>	57
4.1.4	<u>Propriedades térmicas</u>	59
4.1.5	<u>Estrutura cristalina</u>	61
4.1.6	<u>Estabilidade térmica</u>	63
4.1.7	<u>Propriedades Mecânicas</u>	65
4.1.7.1	Resistência ao Impacto IZOD.....	65
4.1.7.2	Resistência à tração.....	66
4.2	Avaliação do efeito do teor de elastômero do tipo EPDM e EPDM-MA nas características do nanocompósito com PA 6 e argila organofílica	68
4.2.1	<u>Processabilidade</u>	68
4.2.2	<u>Propriedades reológicas</u>	73
4.2.3	<u>Difração de raios - X</u>	80
4.2.4	<u>Propriedades térmicas</u>	81
4.2.5	<u>Estrutura cristalina</u>	84
4.2.6	<u>Estabilidade térmica</u>	87
4.2.7	<u>Propriedades Mecânicas</u>	91
4.2.7.1	Resistência ao Impacto IZOD.....	91
4.2.7.2	Resistência à tração.....	93
5	CONCLUSÃO	95
6	SUGESTÕES	96

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXO – Representação esquemática das formas cristalinas α e γ da poliamida 6.....	103

INTRODUÇÃO

A aplicação de nanopartículas como cargas reforçadoras em materiais (inorgânicos ou orgânicos) é muito atraente, pois essas apresentam propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Vários autores têm relatado alterações nas propriedades ópticas, elétricas, térmicas e/ou mecânicas de um material, na medida em que se passa da forma macrocristalina para um material constituído por partículas de dimensões nanométricas. O emprego dessas cargas com maiores áreas específicas leva à produção de novos materiais, denominados de nanocompósitos (ESTEVES et al., 2004; COELHO et al., 2007).

Atualmente, o interesse por nanocompósitos de materiais poliméricos tem se expandido e vem ocupando espaços antes pertencentes a materiais como às cerâmicas e os metais. Essas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades que muitas vezes o polímero puro não possui.

O desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas, especialmente aqueles com silicatos em camadas, representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. Esse material é constituído por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde o material inorgânico (fase inorgânica) está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica (ESTEVES et al., 2004; RODRIGUES. et al., 2007).

A fase inorgânica mais utilizada para dispersão na matriz polimérica é a bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita. Essa argila é a mais usada na preparação de nanocompósitos poliméricos devido a elevada razão de aspecto e boa capacidade de delaminação. Contudo, a argila não apresenta uma boa interação com os polímeros. Desse modo, tratamentos prévios na superfície das argilas com cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário são comumente realizados para melhorar a interação polímero/argila (compatibilidade) (PAIVA et al., 2006; SOUZA et al., 2006).

Os efeitos da nano-escala e da interação carga-matriz resultam em melhores propriedades de barreira, mecânicas (resistência à tração e módulo elástico), térmicas (temperatura de deflexão térmica – HDT), ópticas e retardância de chama entre outras. Dessa forma, os nanocompósitos podem apresentar propriedades similares ou superiores quando comparados à matriz pura e aos compósitos

convencionais mesmo quando empregados em baixos teores em peso de argila modificada organicamente (ARAÚJO et al., 2003; SOUZA et al., 2006).

Infelizmente, aumentos de dureza, limite de escoamento e limite de resistência, por meio, por exemplo, de modificações estruturais, estão frequentemente associados com perdas de tenacidade. Dessa maneira, a adição de agentes modificadores como materiais elastoméricos e/ou polímeros funcionalizados ao sistema polímero/argila modificada organicamente, utilizando processo de mistura no estado fundido, tem levado a melhorias na resistência ao impacto. A facilidade no processamento e a modificação na resistência ao impacto é o alvo do estudo para apresentação nessa dissertação, especialmente o sistema PA6/Argila organofílica.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Nanocompósitos *versus* compósitos

Segundo Esteves e colaboradores (2004), nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. As interações entre estes componentes podem influenciar a dinâmica molecular dos nanocompósitos resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, principalmente no seu comportamento térmico e/ou mecânico.

Segundo Ray (2006), compósito pode ser definido como sendo materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas (geralmente combinados em escala macroscópica). Dependendo da natureza da matriz, materiais compósitos podem ser subdivididos em três categorias tais como: metálicos, cerâmicos e poliméricos. Segundo Coelho e colaboradores (2004), compósitos de matriz polimérica convencionais são materiais importantes comercialmente, com aplicações que incluem polímeros e elastômeros carregados com partículas de diâmetros variando de 1 mm até alguns micrometros. A otimização

das propriedades dos compósitos têm sido obtida através da diminuição de uma ou mais de uma das dimensões das partículas na faixa micrométrica, associada à modificação da sua superfície. Uma variedade de materiais inorgânicos, tais como fibra de vidro, carbonato de cálcio, talco e caulim têm sido usados com sucesso como cargas de dimensões modificadas para a melhoria do desempenho mecânico desses compósitos. Contudo, isso somente pôde ser alcançado em materiais com a adição de elevadas percentagens de cargas (teores acima de 40% em peso).

Os termos, híbrido e compósito, têm sido frequentemente utilizados como se fossem sinônimos, porém eles diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes. Na maioria dos materiais compósitos, a unidade estrutural avaliada comercialmente é o micrometro μm (10^{-6}m) na escala de comprimento, onde estão geralmente presentes em proporções superiores a 5% em uma matriz. Por outro lado, materiais híbridos estão dispersos em escala nanométrica (10^{-9}) a submicrométrica na escala de comprimento e é aproximadamente 10.000 vezes menor que um fio de cabelo, o que permite a obtenção de materiais homogêneos (RAY, 2006).

Morfologicamente, o formato das partículas componentes das cargas é apresentado em isodiamétrico (cubo ou esfera) ou anisodiamétrico (fibra ou placa).

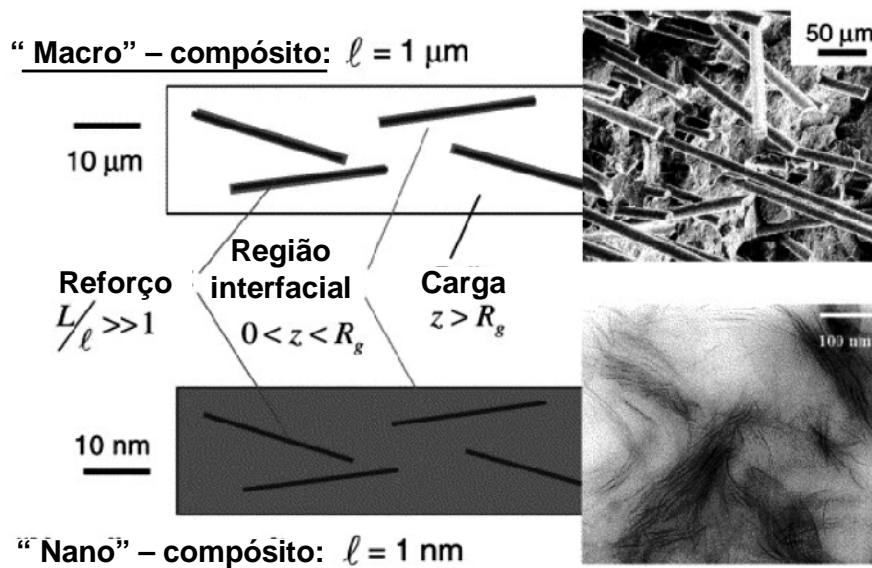


Figura 1 - Comparação esquemática entre as dimensões de um microcompósito e um nanocompósito (RAY, 2006).

As argilas são apresentadas no formato de fibras ou placas cujo fator de forma (relação comprimento/espessura) é alta e somente podem ser observados diretamente por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Por outro lado, algumas partículas de dimensões submicrométricas são visualizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 1 compara a morfologia de um compósito com carga convencional e de um híbrido com uma carga de dimensão nanométricas (RAY, 2006).

Vários tipos de nanocargas estão em desenvolvimento. Entre essas nanocargas, estão as nanopartículas de óxidos metálicos, nanotubos de carbono, nanotubos inorgânicos e etc. Nas duas últimas décadas, diversos autores começaram a estudar nanocompósitos de natureza inorgânica/orgânica, principalmente nanocompósitos de matrizes poliméricas. Dentre os sistemas estudados, os mais promissores são os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos consistindo de silicatos em camadas.

1.2 Argila e argilominerais

1.2.1 Argila e argilominerais

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Esses argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados com estruturas em camadas (filossilicatos). São constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri (Al^{+3}) e divalentes, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às folhas. A maioria dos argilominerais é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões, geralmente, abaixo de 2 μm . Os argilominerais são muitas vezes chamados de silicatos em camadas ou filossilicatos. A Figura 2 ilustra, lateralmente, duas camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita.

Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm. Essa faixa recebe o nome de nanométrica. Portanto, os termos argila e

argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza. Existem cerca de 40 argilominerais e somente poucos possuem algumas propriedades específicas de valor tecnológico (RAY, 2006; ALEXANDRE et al., 2000; PAIVA et al., 2006; LIU et al., 2006; COELHO et al., 2007).

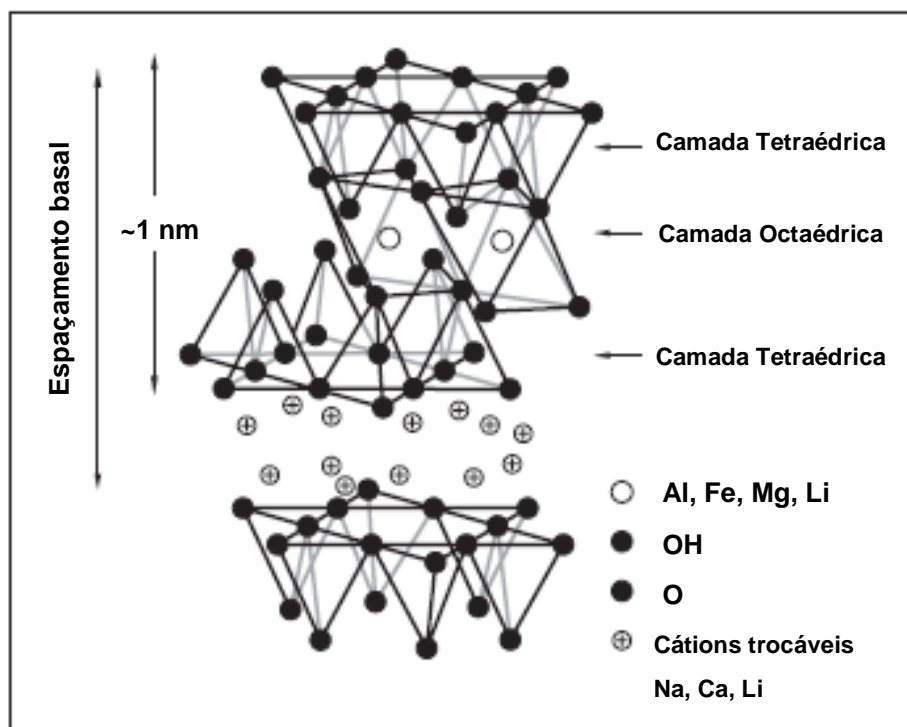


Figura 2 – Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de alumínio com cátions sódio nas galerias (PAIVA et al., 2006; LIU et al., 2006).

1.2.2 Classificação dos argilominerais

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1.

Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita. Tanto as estruturas 1:1 quanto as estruturas 2:1 podem sofrer intercalação por moléculas eletricamente neutras, orgânicas e/ou inorgânicas. Contudo, as

estruturas 1:1 de modo geral, possuem distância de 7,16Å (0,716nm) aproximadamente entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas quando comparados com as estruturas 2:1 que possui distância de 15,4Å (1,54nm) aproximadamente entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas. Desse modo, as estruturas 2:1 desses filossilicatos (montmorilonita) apresentam condições favoráveis para o aumento da distância interplanar basal em relação às estruturas 1:1. Esse aumento entre as camadas do silicato pode influenciar muito o desempenho final do material (RAY, 2006; ALEXANDRE et al., 2000; PAIVA et al., 2006; LIU et al., 2006; COELHO et al., 2007).

A montmorilonita usada para obtenção de nanocompósitos polímero/argila deve ser modificada organicamente com sais quaternários de amônio, fosfônio, piridínio entre outros para melhorar a sua interação com a matriz de polímero.

1.2.3 Modificação do argilomineral – montmorilonita (MMT)

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico. Para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas é necessário torná-la organofílica. Isso é feito por meio de um processo de modificação superficial das camadas dos silicatos, permitindo melhor interação da argila com polímeros. As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de cátions surfactantes do tipo alquilamônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas que proporcionam a expansão entre as galerias, facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas. Nessas dispersões aquosas, as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) separadas das outras e não empilhadas (tactóides). Os íons alquilamônio permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade com a matriz polimérica (RAY, 2006; ALEXANDRE et al., 2000).

1.3 Métodos de preparação de nanocompósitos de polímero/argila

A produção de nanocompósitos de polímero/argila pode ser realizada basicamente de três formas: por meio de polimerização *in situ*, em solução e preparação no estado fundido.

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero/ argila. É similar ao método em solução (que será comentado posteriormente), exceto que no lugar do solvente é utilizado um monômero como meio para dispersão da argila. Portanto, a argila organofílica é inchada no monômero e a esfoliação completa ocorre em casos favoráveis. Acredita-se que a força motriz indireta para a esfoliação é a polimerização. A argila, devido à sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares para suas galerias até o equilíbrio ser estabelecido. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio, permitindo que novas espécies polares se difundam entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila.

No método de preparação de nanocompósito polímero/argila em solução tanto a argila organofílica quanto o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar como clorofórmio, tolueno e benzeno.

O aumento da entropia devido à dessorção das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as camadas da argila, compensando a sua perda de entropia conformacional. Após a evaporação do solvente é obtido um nanocompósito intercalado. A grande quantidade de solvente utilizada por esse método representa uma desvantagem do ponto de vista comercial e ambiental.

O processo de intercalação a partir do estado fundido tem sido estudado por diversos autores nas últimas décadas (FISCHER, 2003; LEBARON et al., 1999). Nesse processo, um polímero termoplástico é misturado mecanicamente com uma argila organofílica em elevadas temperaturas. A processabilidade da mistura por cisalhamento e as possíveis interações químicas que possam ocorrer no sistema resultante provocam intercalação e/ou esfoliação entre as cadeias do polímero e as camadas individuais de silicato da argila.

Nesse processo, a força motriz envolvida contribui de forma entálpica para as interações polímero/argila organofílica. Esse método vem se tornando cada vez mais

popular, pois os nanocompósitos envolvendo termoplásticos podem ser processados por métodos convencionais (extrusão e moldagem por injeção).

As vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido representam, ambientalmente, uma forma correta devido à ausência de solventes orgânicos. Além disso, minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria (RAY, 2006; ALEXANDRE et al., 2000; PAIVA et al., 2006; LIU et al., 2006).

1.4 Tipos de nanocompósitos

Três principais tipos de estruturas apresentadas na Figura 3 podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica.

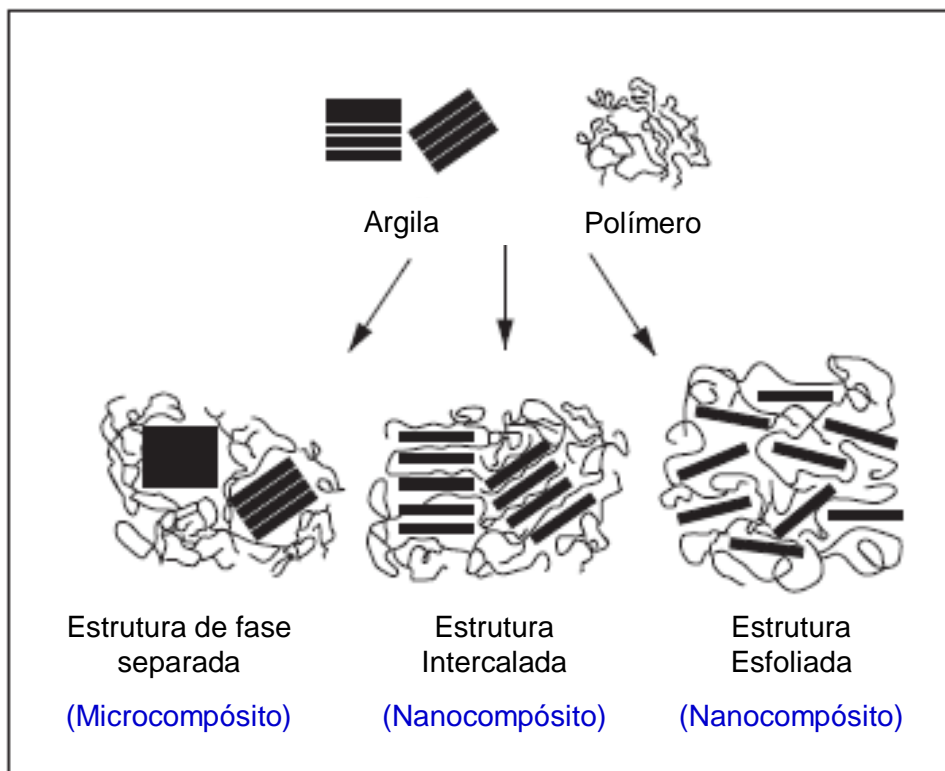


Figura 3 – Estrutura dos nanocompósitos (LIU et al.; 2006).

- I. **Estrutura de fase separada (tactóides):** quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila, levando à obtenção de uma estrutura com propriedades similares às de um compósito convencional;

- II. **Estrutura intercalada:** quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional;
- III. **Estrutura esfoliada:** onde a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, intensificando as interações polímero/argila com melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas (RAY, 2006; ALEXANDRE et al., 2000; PAIVA et al., 2006; LIU et al., 2006).

1.5 Caracterização de nanocompósitos

As estruturas dos nanocompósitos de matrizes poliméricas podem ser caracterizadas, principalmente, pelas técnicas de DRX e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A análise por MET mostra qualitativamente a amostra como um todo, permitindo uma compreensão qualitativa da estrutura interna, distribuição parcial de fases, e uma visão do defeito estrutural através da visualização direta, complementando os resultados de uma análise por DRX.

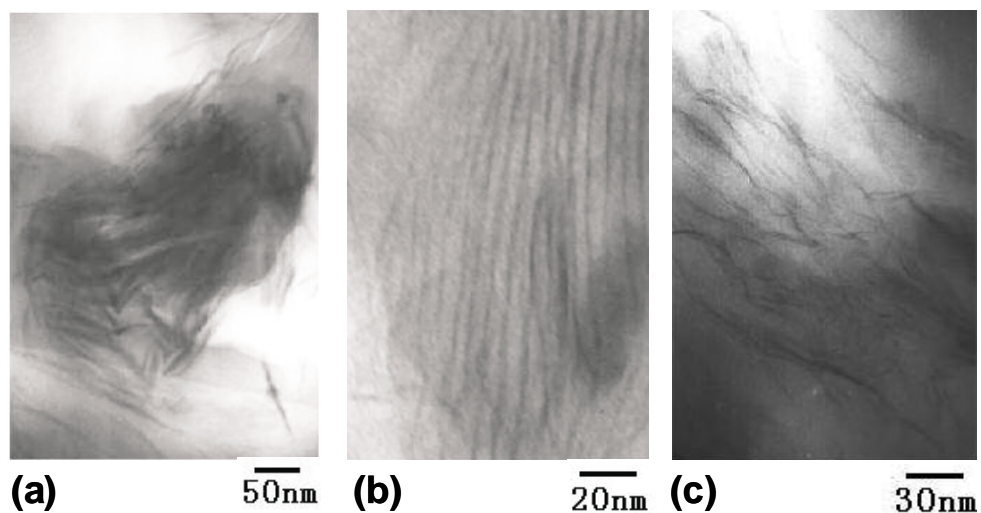


Figura 4 – MET de Nanocompósitos de EVA/argila organofílica: (a) Nanocompósitos de EVA/alquilamônio primário, (b) Nanocompósitos de EVA/alquilamônio secundário e (c) Nanocompósitos de EVA/alquilamônio terciário (ZHANG, 2003).

Na Figura 4, W. Zhang e colaboradores (2003) prepararam três nanocompósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com argilas modificadas por diferentes surfactantes de amônio. A análise por MET revelou três tipos de estruturas: tactóides (a), intercalado (b) e parcialmente esfoliado (c) com diferentes surfactantes de alquilamônio primário, secundário e terciário respectivamente.

Para a técnica de Difração de raios X, picos de baixo ângulo em DRX permitem uma qualificação de mudanças no espaçamento interlamelar. Alexandre e colaboradores (2000) mostraram o aumento do espaçamento lamelar indica a ocorrência de intercalação (5.b), enquanto que o desaparecimento do pico de difração indica uma possível esfoliação da argila (5c)(Figura 5).

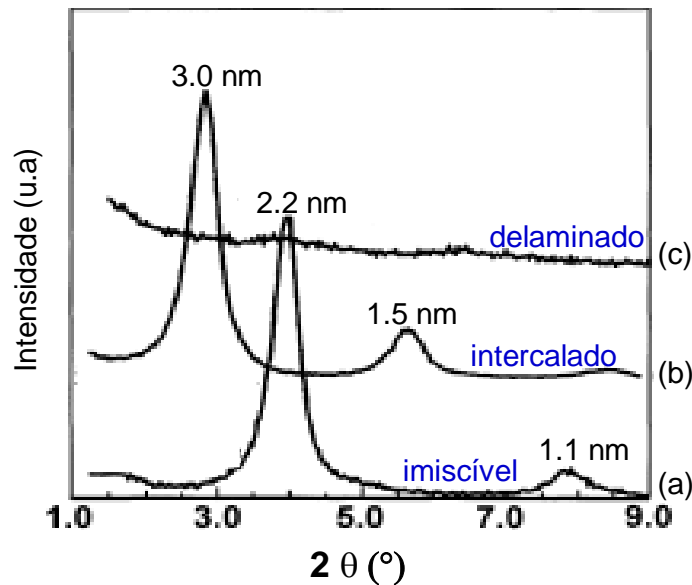


Figura 5 – Representação esquemática de nanocompósitos com a ocorrência ou não de intercalação e esfoliação. (a) microcompósito de fase separada de polietileno (PE)/hectofluorita modificada; (b) nanocompósito intercalado de poliestireno/hectofluorita modificada; (c) nanocompósito parcialmente esfoliado de borracha de silicone/hectofluorita modificada (ALEXANDRE et al.; 2000).

As propriedades mecânicas são afetadas pelo tipo de estrutura obtida durante a preparação do nanocompósito. Melhorias nas propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo, dureza) estão relacionadas com a dispersão e as interações interfaciais polímero/argila.

A reologia também tem sido muito utilizada como ferramenta auxiliar para investigar o comportamento dos nanocompósitos. As propriedades viscoelásticas lineares e não lineares são afetadas pela dispersão da argila na matriz polimérica e pela interação entre o polímero e a superfície das lamelas dos organossilicatos. É uma técnica de baixo custo e de rotina menos demorada em relação ao DRX e MET (ZHAO et al.,2005; WAGENER et al., 2003).

1.6 Propriedades dos nanocompósitos

Os nanocompósitos, com o teor de argila na ordem de 2 até 10%, podem apresentar melhorias significativas nas propriedades em relação às propriedades dos polímeros puros. As melhorias incluem:

- Propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo, resistência à fratura;
- Propriedades de barreira, tais como a permeabilidade e resistência a solventes;
- Propriedades ópticas;
- Condutividade iônica.

Essa vantagem de adição de menor teor de argila apresenta implicações importantes, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante. Além disso, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto.

Outras propriedades incluem o aumento da estabilidade térmica e a retardância a chama em níveis muito baixos de reforço. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator de deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (SOUZA et al.;2006).

1.7 Nanocompósitos de poliamida 6/argila

Os nanocompósitos polímero/argila tiveram maior importância do ponto de vista da aplicação industrial a partir do desenvolvimento feito por um grupo de pesquisadores da Toyota na década de 80. Eles obtiveram nanocompósitos de PA6 e argila modificada organicamente por meio do processo de polimerização *in situ* da ϵ -caprolactama. Desde então, estratégias químicas similares têm sido descritas para muitos polímeros. O processo de polimerização desenvolvido pela Toyota é ilustrado na Figura 6 (FORNES et al.; 2005).

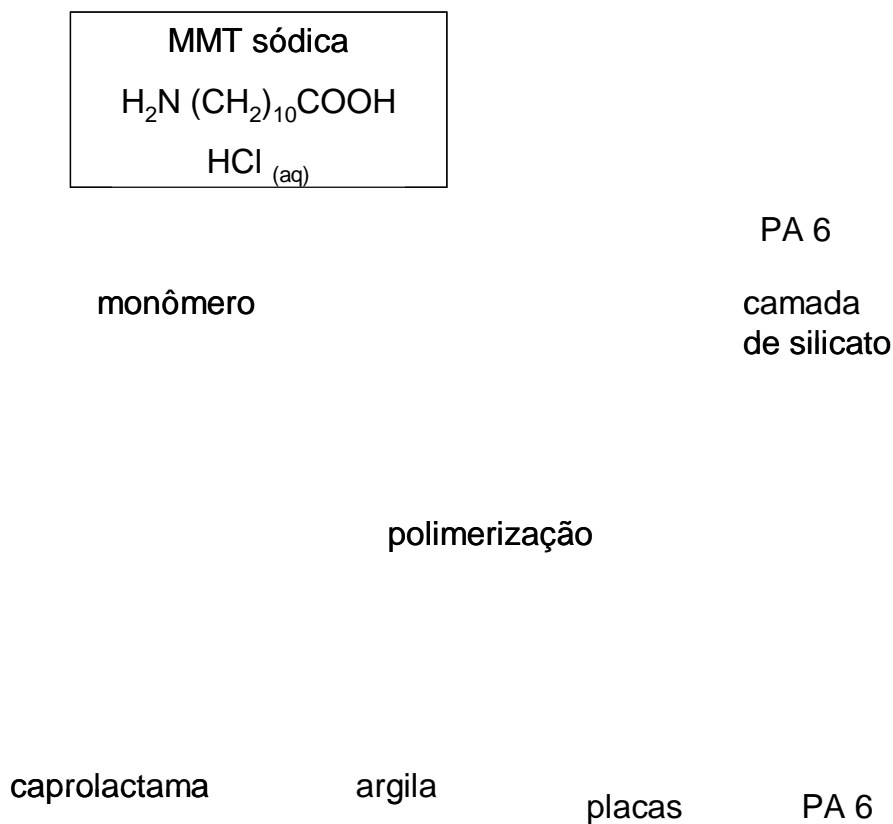


Figura 6 – Formação de nanocompósito de PA 6 por polimerização *in situ* (Toyota) (FORNES et al.; 2005).

A montmorilonita (MMT) sódica é misturada com ϵ -aminoácidos (ácido aminoláurico) em uma solução de ácido clorídrico (HCl) para protonar o ácido aminoláurico. O ácido aminoláurico funciona como modificador da argila. Dessa maneira, ocorrerá uma modificação na superfície da MMT através da troca de íons sódio, presentes em lacunas da MMT (galerias), por cátions de sais alquilamônio

com grupos carboxílicos terminais. Em função das condições reacionais empregadas, os grupos carboxílicos terminais da argila modificada inicia a polimerização do ϵ -caprolactama por abertura de anel para formar cadeias alifáticas lineares de poliamida 6 ligadas ionicamente às lamelas dos silicatos. O crescimento dessas cadeias, conduzido pela energia livre da polimerização, força as camadas dos silicatos em lamelas a se separarem umas das outras. Esse processo de polimerização levou à formação de um nanocompósito completamente esfoliado.

O resultado foi um aumento significativo no desempenho físico, mecânico e térmico quando comparados com às do polímero puro.

A preparação no estado fundido (extrusão, misturadores, moldagem por injeção) de nanocompósitos de PA6/argila representa uma nova alternativa para a obtenção de nanocompósito esfoliado com aumentos significativos também nas propriedades mecânicas e térmicas em relação às propriedades dos polímeros virgens e compósitos convencionais (FORNES et al.; 2003).

A literatura contém numerosos estudos sobre o método de intercalação no estado fundido para a preparação de nanocompósitos onde principalmente a poliamida, polipropileno, poliestireno, polietileno e resina epóxi são usados como matrizes poliméricas. É evidente que a polaridade do polímero é importante para permitir a inserção das moléculas dentro das galerias da argila.

A poliamida 6 (PA6), por exemplo, é um polímero polar alifático linear que possui funcionalidade inerente, através dos grupos (-CO-NH) espaçados regularmente e com altas atrações intermoleculares. Exibe boas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e boa estabilidade dimensional à temperaturas elevadas dentre outras (CHANDA et al.; 2009).

A alta resistência que esses materiais possuem se deve às interações do tipo ligações de hidrogênio, formadas pelas carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. A Figura 7 ilustra a interação entre o hidrogênio e a carbonila dos grupos amida (HARADA et al.; 2005).

Contudo, algumas propriedades da poliamida 6 necessitam de melhorias, como a baixa temperatura de deflexão térmica (HDT). Desse modo, nanocompósitos de PA6 têm apresentado bom desempenho mecânico e aumento na HDT com adições mínimas de argilas modificadas com surfactantes quaternários de amônio. Os cátions surfactantes do tipo alquilamônio quaternário terminais presente nas lamelas da argila são polares e interagem com os grupos terminais da

poliamida (NH₂) através da interação do tipo ligação de hidrogênio. Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila conferem à poliamida deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Por outro lado, o desempenho mecânico sob o impacto é reduzido nas condições de temperatura ambiente. Desse modo, para aumentar a tenacidade dos nanocompósitos de PA6 com argila, elastômeros e/ou polímeros funcionalizados com anidrido maleico têm representado uma alternativa atraente como modificadores de impacto. No próximo item, será feita uma ligeira abordagem sobre a tenacidade de polímeros, de suas misturas e nanocompósitos.

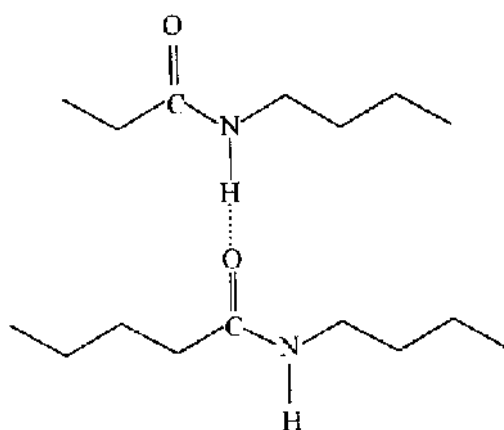


Figura 7 – Interações do tipo ligações de hidrogênio entre a carbonila e o hidrogênio dos grupos amida (HARADA et al.; 2005).

1.8 Tenacidade

1.8.1 Tenacidade

Segundo Guimarães e colaboradores (2002), a tenacidade é uma das características mais relevantes que determina se um dado polímero pode ser usado ou não como material de engenharia. Nas misturas de termoplásticos reforçados com elastômeros, quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas

dispersas concentram ou absorvem essa tensão da fase matricial, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e uma intensa deformação plástica. A absorção-dissipação de energia pelas partículas dispersas se processa por diferentes mecanismos, tais como, cavitação (ruptura), deformação plástica (escoamento) ou por duplo processo de cavitação-deformação.

1.8.2 Tenacificação de misturas poliméricas

A eficiência da tenacificação depende em geral do tipo específico do modificador empregado (elastômero, agente compatibilizante, plastificante) e de alguns parâmetros relacionados como a fração volumétrica, tamanho e distribuição de tamanhos de partícula, distância entre as partículas, temperatura de transição vítrea (T_g) e afinidade química com a matriz ou nível de adesão interfacial entre os polímeros constituintes (COUTINHO et al., 2007; GUIMARÃES et al.; 2002). Como exemplo, a Figura 8 (a) e (b) mostra a fotomicrografia por SEM de PA6 com a presença dois tipos de elastômeros de natureza distinta.

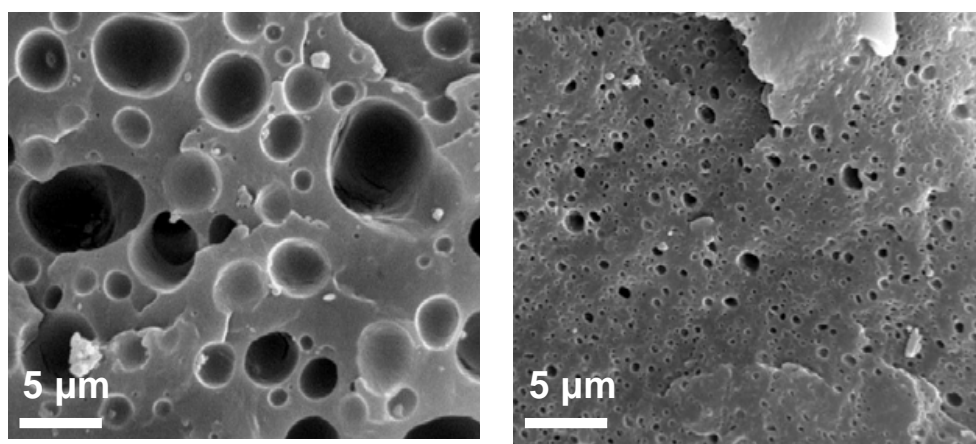


Figura 8 – MEV das misturas extrusadas de PA6/mEPDM/EPDM-MA. (a) PA6/mEPDM; (b) PA6/mEPDM/EPDM-MA (GALLEGO et al.;2003).

Na Figura 8 (a), os domínios grandes evidenciados pela área escura representam a fase do EPDM e a área acinzentada clara representa a matriz de PA6. Por outro lado, a utilização de um agente compatibilizante (EPDM-MA) favorece a diminuição

da tensão interfacial, resultando na melhor interação entre as fases com diminuição dos domínios. Isso pode ser visualizado na Figura 8 (b). Essa diminuição dos domínios pode ser atribuída à formação do copolímero graftizado PA6-g-EPDM-mEPDM devido à presença do elastômero funcionalizado com anidrido maleico, que melhorou a processabilidade da mistura (GALLEGO et al.;2003).

1.8.3 Tenacificação de nanocompósitos à base de poliamida 6 e argila

Segundo Kusmono e colaboradores (2008), nanocompósitos à base de termoplásticos e argila, especialmente com montmorilonita modificada organicamente com sais quaternários de amônios têm sido investigados com grande afinco desde a década de 90. Um dos sistemas mais estudados recentemente são os nanocompósitos a base de poliamida 6 (PA6), contendo apenas uma fração de argila.

Segundo Kontopoulou e colaboradores (2002), as interações em nível atômico entre argilas modificadas e polímeros funcionais constituem a base para o preparo de uma importante classe de materiais híbridos nano-estruturados. Em geral, são usados polímeros de alta energia superficial, como as poliamidas, onde a polaridade e as interações do tipo ligação de hidrogênio têm a capacidade de gerar considerável adesão entre o polímero e a fase da argila.

A presença de argilas modificadas organicamente em mistura com poliamida 6 promove melhorias nas propriedades mecânicas (resistência a tração e módulo elástico), na temperatura de deflexão ou distorção térmica (HDT), nas propriedades de barreira e reduz a flamabilidade. No entanto, há uma redução significativa no alongamento da ruptura desses materiais com teores crescentes de nanocarga. O uso desses nanocompósitos pode ser limitado pela perda da tenacidade. Dessa maneira, esforços consideráveis têm sido feitos para superar essa limitação.

Misturas de poliamida 6 e argila têm sido preparadas com a incorporação de outros termoplásticos ou elastômeros e/ou agentes compatibilizantes para aumentar a tenacidade desses materiais. Contudo, a principal falha nas misturas com elastômeros tenacificado é a redução significativa do módulo elástico, resultante da adição da fase elastomérica.

Na literatura, muitos pesquisadores têm investigado a tenacificação de nanocompósitos com elastômeros ou termoplásticos e/ou agentes compatibilizantes.

Segundo Ishak e colaboradores (2005), a adição do copolímero graftizado de estireno-butileno-etileno-estireno modificado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) em nanocompósitos à base de PA6 e PP foi investigada. Os autores perceberam que a adição de SEBS-g-MA aumentou a ductilidade e a resistência ao impacto de nanocompósitos de PA6 com 4% de argila modificada organicamente à custa da rigidez e da resistência à tração. Essa melhoria também foi alcançada com nanocompósitos de PP com 4% de argila modificada organicamente.

Chiu e colaboradores (2005) também investigaram nanocompósitos de PA6/argila organofílica com elastômero de polietileno-octeno modificado com anidrido maleico (POE-g-MA). Eles perceberam que a adição de POE-g-MA levou à redução do módulo elástico e da resistência à tração. Por outro lado, observaram-se aumentos significativos no alongamento da ruptura e resistência ao impacto. Esse notável aumento pode ser atribuído a interação entre o grupo anidrido do POE-g-MA e a amina terminal da PA6.

Kelnar e colaboradores (2005) mostraram que a tenacificação é usualmente efetiva quando o tamanho das partículas do elastômero e das cargas inorgânicas na fase dispersa apresenta tamanhos menores que 100nm. No entanto, a cristalinidade desses materiais pode, de modo geral, promover reduções na tenacidade. Nos nanocompósitos de PA6, a forma cristalina predominante é a γ que é menos estável e cresce perpendicularmente nas camadas da argila em vez da forma cristalina β , que é mais estável termodinamicamente e cresce paralelamente a superfície da carga.

2 OBJETIVO

O objetivo dessa dissertação de mestrado é produzir nanocompósitos, utilizando poliamida 6 como matriz orgânica e nanopartículas inorgânicas do tipo montmorilonita modificada com sais quaternários de amônio. Além disso, modificadores de impacto como EPDM e EPDM-MA foram inseridos ao sistema poliamida 6/argila, visando preservar a tenacidade da matriz principal.

Esses materiais foram preparados com a utilização da técnica de intercalação no estado fundido ou por fusão, em câmara de mistura interna.

De maneira mais específica foram estudados a influência do teor de argila organofílica e do tipo e teor de elastômero adicionado à matriz de PA6 para avaliação da morfologia (grau de dispersão, cristalinidade, propriedades térmicas e mecânicas) dos compósitos obtidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os materiais, os equipamentos e as metodologias empregadas para o processamento e a caracterização dos nanocompósitos de poliamida 6.

3.1 Materiais

Os produtos químicos utilizados encontram-se relacionados a seguir:

- Poliamida 6 (PA6) MAZMID B260, na forma de *pellets*, adquirido junto a Mazzaferro Indústria Comércio de Polímeros e Fibras LTDA; MFI (230°C/2,16 Kg) = 22-35 g/10min; densidade = 1,14 g/cm³, usada como recebida.
- Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) keltan[®] 21, gentilmente cedido pela DSM Elastômeros S.A.; peso molecular $M_n = 30000$ g/mol; densidade = 0,8597 g/cm³; razão etileno/propileno = 60:40 em massa; teor 2 etilideno-5 norboneno = 6,3 ± 0,4% em massa; viscosidade mooney (ML) 1+ 4 125°C = 25 ± 4 UM, usado como recebido.
- Terpolímero de etileno-propileno-dieno funcionalizado com anidrido maleico (EPDMMA), teor de anidrido maleico = 1,52% em massa, gentilmente cedido pela DSM Elastômeros S.A., usado como cedido.

- Montmorilonita (filossilicatos 2:1) modificada organicamente com cloreto de dimetildioctadecil amônio (Claytone[®] 40) adquirido junto a Southern BUNTECH Tecnologia em Insumos LTDA; contendo 26,64 % em massa de sal; densidade = $1,6 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$; Perda de massa a 1000°C = 38,5%; umidade = 2,0%, usado como recebido.
- Irgafos[®] 126, gentilmente cedido pela Ciba[®] Specially Chemicals; peso molecular = 604 g/mol; usado como recebido.
- Irganox[®] 245, gentilmente cedido pela Ciba[®] Specially Chemicals; peso molecular = 586,8 g/mol; usado como recebido.
- Irganox[®]1010, gentilmente cedido pela Ciba[®] Specially Chemicals; peso molecular = 1178 g/mol; usado como recebido.

3.2 Equipamentos utilizados

Além das vidrarias e aparelhos tradicionais utilizados em laboratório de pesquisa, foram utilizados também nesta dissertação, os seguintes equipamentos:

- Analisador Termogravimétrico (TGA) TA Instruments, modelo SDT Q-600 (DCAP/LACAT/INT).
- Aparelho de Impacto para Plásticos EMIC, modelo AIC (DPCM/LAMAP/INT).
- Balança Analítica Bioprecisa, modelo FA2104N, com sensibilidade de 0,0001g (DPCM/LAMAP/INT).
- Balança GEHAKA, modelo BG400, com sensibilidade de 0,001g (DPCM/LAMAP/INT).
- Balança METTLER, modelo XS6002S, com sensibilidade de 0,1g (DPCM/LAMAP/INT).
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), TA Instruments, modelo Q-100, com sensibilidade de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (DPCM/LAMAP/INT).
- Difratorômetro de Raios X (XRD) Rigaku, modelo Miniflex (DPCM/LAMAP/INT).
- Durômetro Portátil Analógico Teclock, modelo Shore D (DPCM/LAMAP/INT).

- Estufa a Vácuo Economy Vacuum Oven VWR™, modelo 1400E-2 (DPCM/LAMAP/INT).
- Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL-2000 (DPCM/LAMAP/INT).
- Medidor de Índice de Fluidez (MFI) TMI Machine, modelo XNR-400 (DPCM/LAMAP/INT).
- Medidor de Temperatura e Umidade Digital Fischer Scientific, modelo 1166121 (DPCM/LAMAP/INT).
- Moinho de facas SEIBT, modelo MGHS 1,5/85 1150rpm (LABTEC/IMA/UFRJ).
- Mufla NETZSCH com programador tipo PID para aquecimento/resfriamento (DPCM/LAMAP/INT).
- Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Calipers, com sensibilidade de 0,05 mm (DPCM/LAMAP/INT).
- Plaina elétrica de laboratório para entalhe de plástico EMIC, modelo PME (DPCM/LAMAP/INT).
- Prensa de injeção semi-industrial, modelo Battenfeld™ Plus 35-75 35 ton, com parafuso de diâmetro de 25 mm e razão L/D igual a 15 (DPCM/LAMAP/INT).
- Prensa hidráulica aquecida MARCONI, modelo MA098/A400 (DPCM/LAMAP/INT).
- Prensa hidráulica equipada com circulação de água MARCONI, modelo MA098/R5 (DPCM/LAMAP/INT).
- Reômetro de Torque Thermo Electron Corporation, modelo Haake PolyLab OS RheoDrive 4 equipado com misturador de câmara interna Rheomix 600 OS, utilizando rotor do tipo ROLLER (DPCM/LAMAP/INT).
- Reômetro Modular Thermo Electron Corporation, modelo Haake MARS (Modular Advanced Rheometer System) Rheometer, equipado com placas paralelas, versão Rheowin 3.40 (DPCM/LAMAP/INT).

3.3 Métodos

A seguir, são descritos os métodos utilizados para a preparação e caracterização dos nanocompósitos de PA6 e argila organofílica com e sem EPDM e EPDMMA.

Com o intuito de visualizar o procedimento experimental adotado no laboratório, a Figura 9 mostra as principais etapas realizadas para o preparo e caracterização dos nanocompósitos.

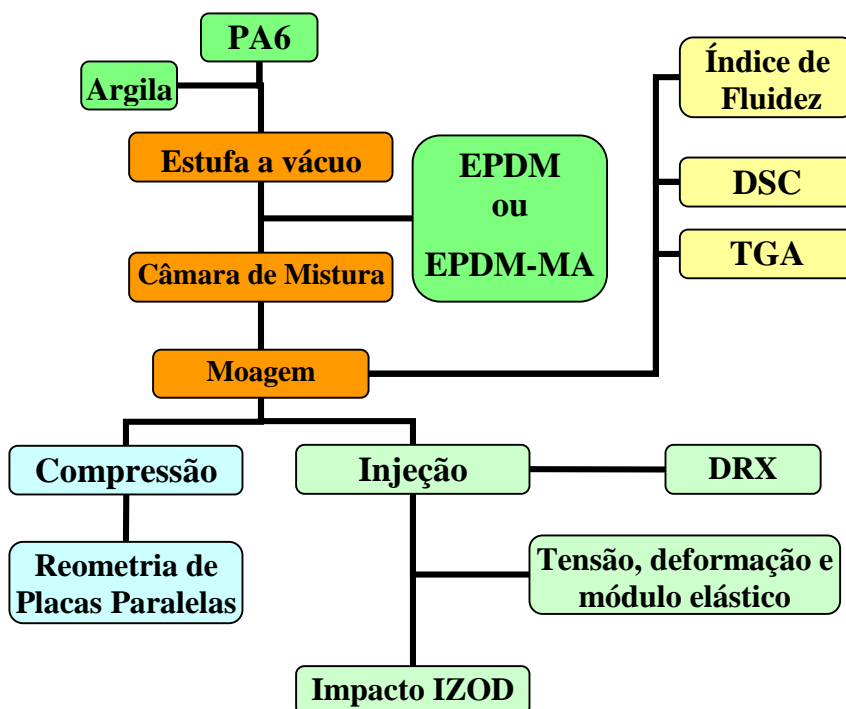


Figura 9 – Diagrama de blocos das principais etapas de preparo e caracterização dos nanocompósitos de PA6 e argila sem e com EPDM e EPDMMA.

3.3.1 Preparação dos nanocompósitos

O estudo de todas as formulações utilizadas nessa dissertação para o preparo dos nanocompósitos de PA 6, foram feitos a partir dos materiais pesados em cadinhos de porcelana em balança GEHAKA (modelo BG400), com sensibilidade de 0,001g. As composições estudadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composições estudadas para o preparo dos nanocompósitos.

PA6 (phr)	Clay 40 (phr)	EPDM (phr)	EPDMMA (phr)	A.O.1* (phr)	A.O.2** (phr)	A.O.3*** (phr)
100	0	0	0	1	0	0
100	2,5	0	0	1	0	0
100	5	0	0	1	0	0
100	7,5	0	0	1	0	0
100	10	0	0	1	0	0
100	5	5	0	1	0,2	0,3
100	5	10	0	1	0,2	0,3
100	5	15	0	1	0,2	0,3
100	5	20	0	1	0,2	0,3
100	5	0	5	1	0,2	0,3
100	5	0	10	1	0,2	0,3
100	5	0	15	1	0,2	0,3
100	5	0	20	1	0,2	0,3

A.O.1* - Antioxidante Irganox 245

A.O.2** - Antioxidante Irganox 1010

A.O.3*** - Irgafos 126

O preparo das misturas foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, as amostras foram feitas variando-se a concentração do argilomineral claytone 40 na PA 6. Na segunda e terceira etapa, as amostras foram preparadas variando-se a concentração de EPDM e EPDMMA na PA6 respectivamente. Tanto na segunda como na terceira etapa, a concentração de argilomineral adicionado na PA 6 foi fixa em 5 phr (CHIU et al.,2005; TJONG et al., 2005; ZHANG et al., 2006). O cálculo dos materiais foi feito em relação ao volume de 69 cm³. Esse valor representa o volume livre da câmara interna de mistura equipado com os rotores do tipo ROLLER acoplados ao reômetro de torque, usando o fator de preenchimento de 70%. A concentração dos materiais foi expressa em partes por 100 partes de resina (phr).

3.3.2 Secagem dos materiais

A poliamida 6 e a argila organofílica foram previamente secas em estufa à vácuo na temperatura de 80°C por 24 horas. Após essa etapa, os materiais foram armazenados em dessecador por mais 24 horas antes do processamento (HE et al.; 2008).

3.3.3 Processamento em câmara de mistura

Os nanocompósitos de PA 6 foram preparados por intercalação por fusão na temperatura de 220°C em misturador de câmara interna acoplado a um reômetro de torque com rotores do tipo “Roller”. A velocidade dos rotores foi ajustada em 80 rpm e o tempo total de mistura foi de 8 minutos. Foi determinado a partir da curva de torque *versus* tempo, o torque final, expresso em Newton-metro (Nm) e a energia específica, expressa em Joules por grama (J/g), respectivamente. A Figura 10 mostra a ordem e o tempo de adição dos componentes principais no misturador.

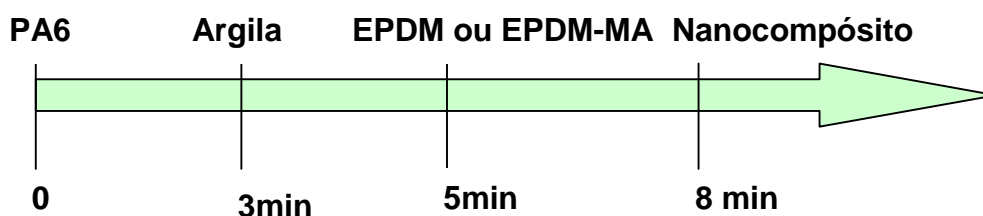


Figura 10 – Esquema ilustrativo do preparo de nanocompósitos.

3.3.4 Moagem e armazenamento

Todos os nanocompósitos preparados no misturador foram moídos em um moinho de duas facas com velocidade de rotação de 1150 rpm. Em seguida, as

amostras foram armazenadas em dessecador sob vácuo por 48 horas antes da moldagem por injeção (LÓPEZ et al.; 2005).

3.3.5 Preparação dos corpos de prova

3.3.5.1 Moldagem por injeção

As amostras moídas foram injetadas em uma máquina de injeção semi-industrial para a obtenção de corpos de prova de dimensões 75 x 20 x 4 mm, segundo a norma DIN 53504 e 63,5 x 12,7 x 3,2 mm, de acordo com a norma ASTM D 256-05 para a realização de ensaios de resistência à tração e impacto, respectivamente. As condições das amostras injetadas são apresentadas na Tabela 2 (TUNG et al., 2005; GONZÁLEZ et al., 2006).

Tabela 2 - Condições utilizadas para injeção das amostras moídas.

Parâmetros de Injeção	
Temperatura de Injeção (°C)	$z_0 = 260 / z_1 = 262 / z_2 = 264$
Temperatura do Molde (°C)	25
Tempo de Resfriamento (s)	30
Pressão de Injeção (MPa)	$p_1 = 8 / p_4 = 9$
Pressão de Recalque (MPa)	4
Velocidade de Injeção (%)	$v_1 = 65 / v_2 = 60 / v_3 = 55 / v_4 = 50$
Velocidade de rotação da rosca (rpm)	300

z_0, z_1, z_2 - zonas de temp. de alimentação do canhão até a saída (bico) de injeção (z_0)

v_1, v_2, v_3, v_4 - velocidades de injeção no interior do canhão até a saída de injeção (v_1)

p_1, p_4 - pressão de injeção no interior do canhão até a saída de injeção (p_1)

3.3.5.2 Moldagem por compressão

Foram preparados também a partir das amostras moídas e previamente secas a 80°C e sob vácuo por 24 horas, corpos de prova cilíndricos para ensaio de reometria de placas paralelas. Os nanocompósitos foram moldados em prensa hidráulica aquecida a 235°C por 9 minutos a 12 toneladas. Após essa etapa, o molde foi resfriado até atingir 30°C em uma prensa equipada com circulação de água por 9 minutos a 12 toneladas. Por fim, os corpos cilíndricos foram desmoldados.

3.4 Caracterização dos nanocompósitos

3.4.1 Determinação do índice de fluidez (IF)

O ensaio de índice de fluidez (MFI) dos nanocompósitos foi realizado em um medidor de índice de fluidez na temperatura de 235°C, carga de 0,325kg e tempo de corte de 10 s, de acordo com o procedimento A da norma ISO 1133. Os resultados obtidos foram expressos em gramas por 10 minutos (MERT et al., 2008).

3.4.2 Análise por reometria de placas paralelas

As propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos foram avaliadas em reômetro com geometria de placas paralelas de 20 mm de diâmetro e distância entre as placas de 1 mm na temperatura de 240°C. Determinou-se a partir dos resultados, a viscosidade complexa $\eta^*(\omega)$, o módulo de armazenamento $G'(\omega)$ e o módulo de perda $G''(\omega)$ em função da frequência angular na faixa de 0,01 a 100 rad/s. Também foi realizada varredura de deformação de 0,1% a 500 % (1Hz) para determinação da faixa de viscoelasticidade linear (SAMYN et al., 2008; CHOW et al., 2007).

3.4.3 Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento das temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), da entalpia de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos foram determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) sob atmosfera de nitrogênio utilizando $5,5 \pm 0,1$ mg de índio metálico como padrão, de acordo com a norma ASTM D 3418. O grau de cristalinidade foi calculado pela equação (1):

$$X_c = (\Delta H_m / w \Delta H_m^\circ) \times 100 \quad \text{eq. (1)}$$

onde ΔH_m é obtido através da área do pico endotérmico, ΔH_m° é a entalpia de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade, w é a fração em massa da PA 6 no nanocompósito. O valor de ΔH_m° para a PA 6 é de $190,8$ J/g (KUSMONO et al.; 2008).

Para a obtenção das temperaturas de fusão e de cristalização e o grau de cristalinidade, foram medidos em balança Bioprecisa (modelo FA2104N) cerca de $6,0 \pm 0,5$ mg de amostras moídas. Com o objetivo de eliminar a história térmica dos nanocompósitos, as amostras foram submetidas ao aquecimento entre 30°C a 250°C em fluxo de 30 mL/min de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Após essa etapa, realizou-se uma isoterma a 250°C por 5 minutos seguidos de resfriamento até 70°C e fluxo de nitrogênio. Por fim, realizou-se um novo aquecimento mantendo as mesmas condições iniciais. Os termogramas de fusão foram analisados após a segunda corrida de aquecimento.

3.4.4 Análise por termogravimetria (TGA)

As análises foram feitas com cerca de $10,0$ mg de amostras pesadas em cadinho de platina e aquecidas de 20 à 900°C sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. As temperaturas ($T_{4\%}$) e

máximas ($T_{máx}$) de degradação foram determinadas através das curvas de perda de massa *versus* temperatura.

3.4.5 Análise por difração de raios X (DRX)

Os difratogramas da argila modificada e de cada amostra foram obtidos em um difratômetro de raios x com radiação $K\alpha$ do cobre (comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de $0,01^\circ/\text{min}$. Foram realizados duas análises para cada amostra com duas condições de varredura diferentes. A primeira varredura foi feita entre 2θ de $1,5$ a 12° e envolve o acompanhamento da variação da distância interplanar (d_{001}) que pode ser calculado pela equação (2) como medida da eficiência da intercalação do polímero entre as camadas da argila (MERT et al., 2008; SAMYN et al., 2008). A segunda varredura foi realizada entre 2θ de 10 a 50° para verificar o comportamento da cristalinidade dos nanocompósitos.

$$n \lambda = 2 d_{001} \sin \theta \quad (\text{lei de Bragg}) \quad \text{eq. (2)}$$

A Figura 11 ilustra a região analisada (circundada em vermelho) por difração de raios x do corpo de prova de dimensões $75 \times 20 \times 4 \text{ mm}$ segundo a norma DIN 53504 (OZKOC et al.; 2008).



Figura 11 - Região do corpo de prova analisado por difração de Raios – X (OZKOC et al.; 2008).

3.4.6 Avaliação das propriedades mecânicas

3.4.6.1 Ensaio de resistência à tração

A avaliação das propriedades mecânicas tais como módulo elástico, resistência à tração no escoamento e na ruptura, alongamento no escoamento e na ruptura dos nanocompósitos de PA 6 foram realizadas em máquina universal de ensaios, com célula de carga de 1KN, velocidade de separação entre as garras de 10 mm/min (GALLEGO et al.; 2008), corpos de prova do tipo S2, temperatura de $23 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $70 \pm 0,5 \%$, de acordo com a norma DIN 53504. Os resultados foram obtidos a partir da média de seis corpos de prova.

3.4.6.2 Ensaio de resistência ao impacto

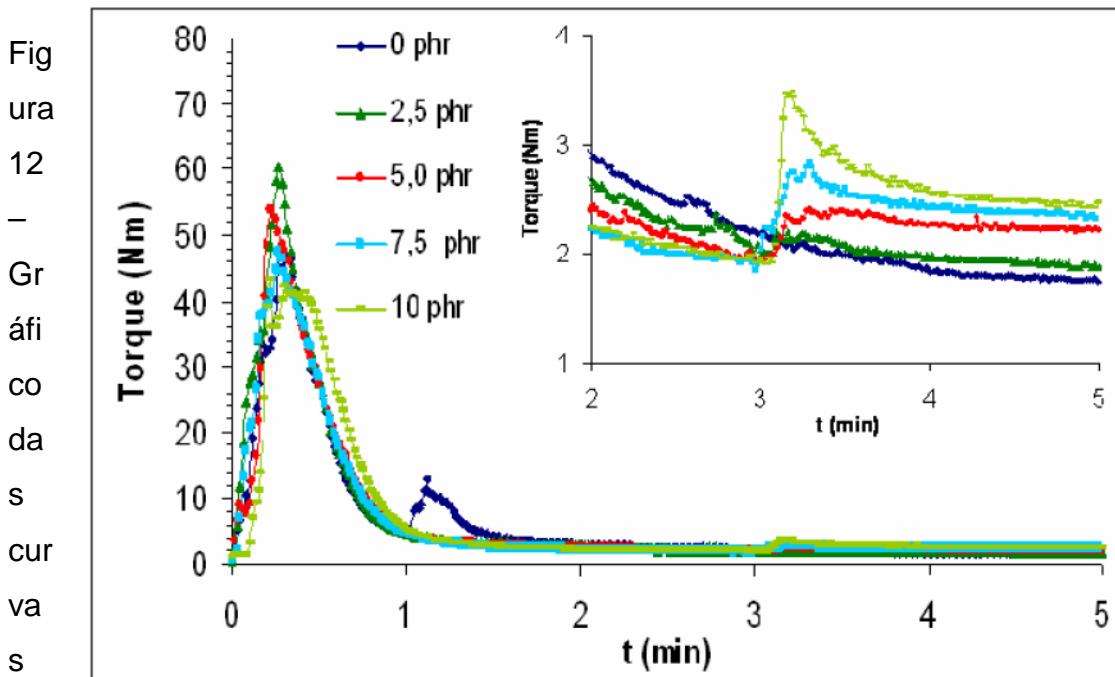
Os ensaios de resistência ao impacto dos nanocompósitos de PA6 foram realizados em equipamento de impacto para plásticos no modo Izod com pêndulo de 2,7J de energia nominal. Os corpos de prova, de dimensões 63,5 x 12,7 x 3,2 mm, foram entalhados a $2,5 \pm 0,05$ mm de raio de curvatura e ângulo de 45° , de acordo com a norma ASTM D 256-05 e ISO 179A. O corte das amostras foi feito em um entalhador acoplado com faca para entalhe em "V" segundo a norma ASTM D 256-05 e ISO 179A. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova na temperatura de $23 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $70 \pm 0,5 \%$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do efeito do teor de argila organofílica nas características do compósito com poliamida 6

4.1.1 Processabilidade

No estágio inicial do processamento da poliamida e dos nanocompósitos, observou-se que o carregamento do polímero na câmara acarretou em elevação do torque. Esse comportamento está associado ao fato da PA6, inicialmente estar na forma de *pellets* (Figura 12).



de torque em função do tempo da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.

Após o 1º minuto, o material é comprimido pela redução da viscosidade do material associado ao efeito da temperatura e da pressão exercida pelos rotores no polímero, o que reduz o torque da mistura e conseqüente, a viscosidade. A partir do terceiro minuto, com a adição de teores crescentes de argila modificada, a mistura começa a apresentar um discreto aumento nos valores do torque. Esse aumento está diretamente associado ao aumento da viscosidade e que está ilustrado na Figura 12.

A Tabela 3 apresenta os resultados do torque final e da energia específica (SE) da PA6 e dos seus nanocompósitos produzidos com diferentes teores de argila organofílica claytone 40. Tais resultados representam a média de quatro corridas realizadas com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 3 – Resultados dos valores médios e seus desvios padrão do torque final e energia específica (SE) da PA6 e suas composições com diferentes teores de argila.

Argila (phr)	Torque (Nm)	Energia (J/g)
0	1,8 ± 0,1	292,5 ± 34,3
2,5	1,9 ± 0,1	304,3 ± 23,2
5	2,2 ± 0,1	290,7 ± 28,2
7,5	2,3 ± 0,2	289,4 ± 37,1
10	2,4 ± 0,2	293,8 ± 26,4

Quanto aos valores de torque, pode-se observar um aumento à medida que o teor de argila aumenta. Além disso, os valores de torque dos nanocompósitos de PA6 são maiores em relação à matriz de PA6 pura. O discreto aumento no torque está associado a um aumento na viscosidade do sistema em decorrência da adição de carga inorgânica, mas sem alteração do volume total no interior da câmara. É possível que os cátions surfactantes do tipo alquilamônio quaternário presentes nas lamelas da argila claytone 40 estejam interagindo com os grupos amínicos terminais da PA6, restringindo a mobilidade das cadeias (MERT et al.; 2008).

Em relação à energia gasta no processamento, nota-se que a variação observada em função do teor de argila encontra-se dentro da faixa do desvio padrão. Logo, não houve variação significativa.

Quanto à viscosidade, pode se observar (Tabela 4), que o índice de fluidez das misturas diminui em relação à PA 6 pura, ou seja, a viscosidade aumenta com a presença da nanocarga.

Tabela 4 – Influência da quantidade de argila índice de fluidez dos compósitos.

Argila (phr)	IF (g/10min)
0	4,6 ± 0,2
2,5	3,8 ± 0,1
5	3,1 ± 0,3
7,5	2,6 ± 2,6
10	*

* Não fluiu nas condições estudadas segundo a norma aplicada

Conforme já mencionado, esse aumento da viscosidade pode ser creditado às interações entre os grupos polares presentes na PA6 e a argila modificada cujas interações intermoleculares na mistura podem restringir o movimento das cadeias poliméricas, afetando dessa forma a viscosidade da composição (MERT et al.; 2008; GONZÁLEZ et al.; 2008).

4.1.2 Propriedades reológicas

A Figura 13 apresenta o gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da deformação (γ) a partir do qual determinou - se a região de viscoelasticidade linear da PA6 e dos compósitos.

A região de viscoelasticidade linear é modificada pela presença de teores superiores a 2,5 phr de claytone 40. Nota-se que em tais nanocompósitos o limite de viscoelasticidade linear é reduzido de 80% para 4%, em termos de deformação. Esse comportamento pode ser atribuído à presença das lamelas da argila, que contribuem para a redução da densidade de emaranhamento das cadeias de poliamida, em particular da parte amorfa, resistindo menos à deformação cisalhante imposta pelos pratos do reômetro. Há ainda a formação de uma rede envolvendo as lamelas da argila, empilhadas ou dispersas que contribuem para o aumento de G' , que se alinham no sentido do fluxo e contribuem para a redução do limite de viscoelasticidade linear. Comportamento semelhante encontra-se relatado na literatura (XU et al.; 2008).

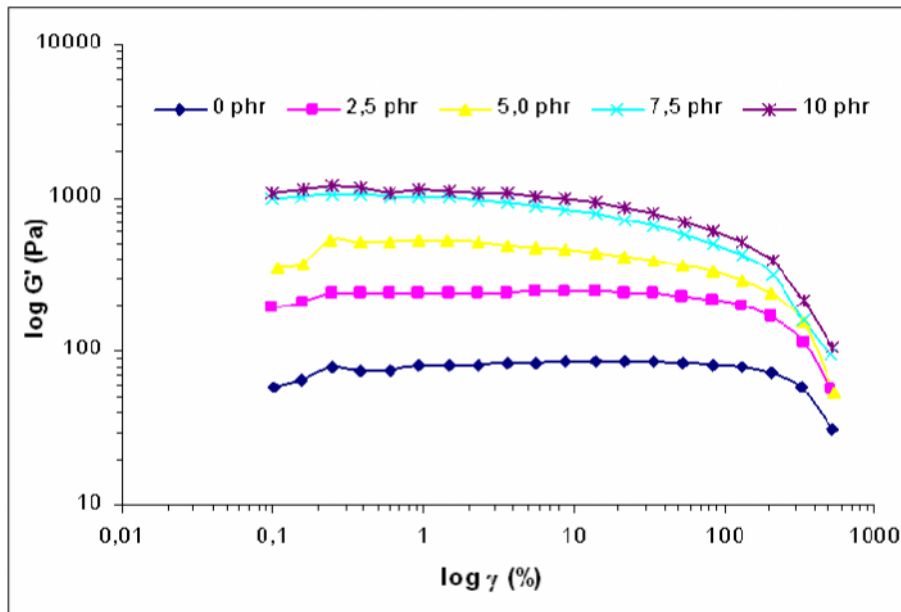


Figura 13 – Gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da deformação (γ) da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.

A Figura 14 apresenta o gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da frequência (ω), obtido a 240°C e deformação fixa de 1%.

Observou-se um aumento dos valores do módulo de armazenamento para todos os nanocompósitos com diferentes teores de argila em relação à poliamida pura com o aumento da varredura de frequência.

O exame detalhado da região de baixa frequência da curva de G' versus ω , até 1,0 rad/s, revela uma tendência discreta de formação de platô, principalmente para os compósitos contendo teores superiores a 2,5 phr de claytone 40.

Essa tendência é mais claramente demonstrada pelos valores de coeficiente angular dos pontos iniciais dessa curva que são mostrados na Tabela 5. É possível notar uma redução desses valores até o teor de 5,0 phr, que tornam a aumentar a partir desse ponto, porém mantendo-se inferiores ao coeficiente angular da PA6.

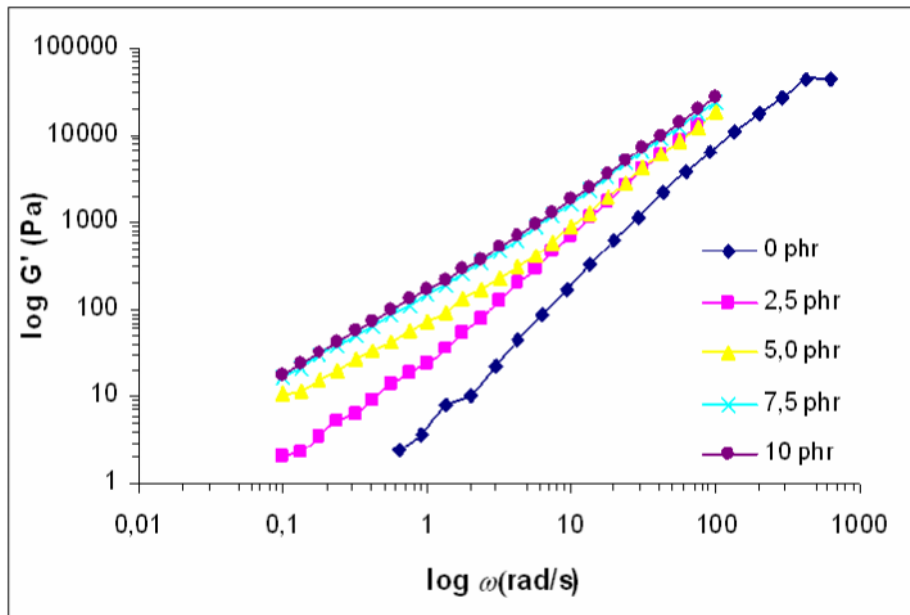


Figura 14 – Gráfico do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de frequência (ω), com deformação de 1% da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.

Tabela 5 – Valores dos coeficientes angulares (inclinação) calculados das curvas de $\log G'$ em função do $\log \omega$ da Figura 14 na região de baixas frequências para a PA6 e seus nanocompósitos.

Clay 40 (phr)	Coefficiente angular
0	1,59
2,5	1,12
5	0,86
7,5	0,95
10	1,03

Segundo a literatura (CHOW et al.; 2007), as cadeias da PA6 encontram-se completamente relaxadas nessa faixa de frequência (até 1,0 rad/s), portanto as modificações observadas podem ser atribuídas ao grau de dispersão da argila. Logo, a redução detectada para o coeficiente angular é o resultado do efeito nano-reforçante das lamelas de argila esfoliadas e/ou intercaladas. Resultados semelhantes foram relatados na literatura (HOFFMANN et al.; 2000) e dão conta que quanto maior o valor de G' e menor o coeficiente angular dos pontos na região de

baixa freqüência, mais pronunciado é a interação entre as lamelas, de forma lateral, para a formação de uma rede tridimensional.

A Figura 15 apresenta a variação da razão entre os módulos elásticos do nanocompósito e da poliamida em função do teor de argila. É nítido o aumento de G' de acordo com o teor de claytone 40, na freqüência de 1,0 rad/s tomado como referência (WANG et al.; 2004). Essa tendência confirma o aumento da rede tridimensional.

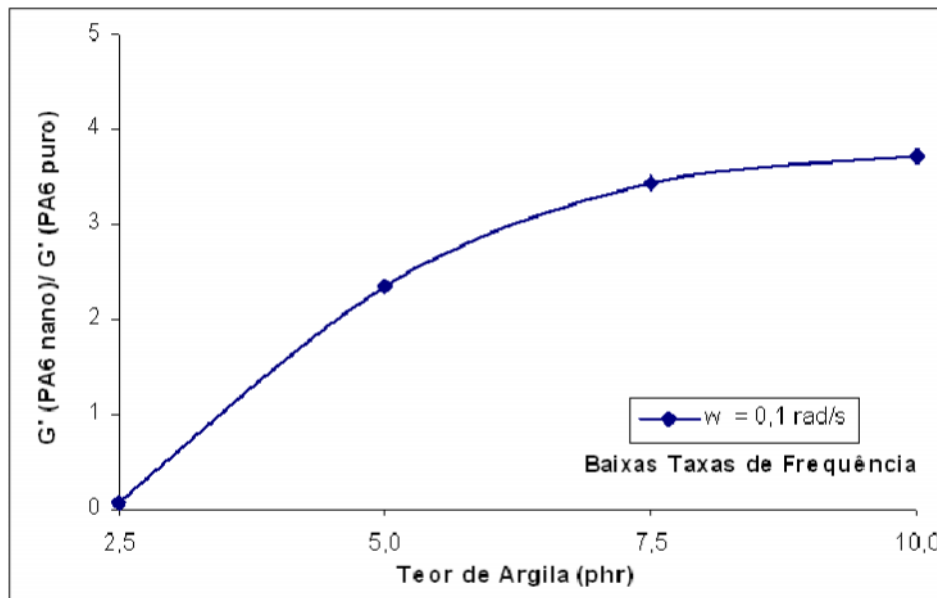


Figura 15 – Razão do módulo de armazenamento do nanocompósito pelo módulo de armazenamento da poliamida pura ($G'_{PA6\ nano} / G'_{PA6\ puro}$).

Como já mencionado, interações físico-químicas entre as lamelas da argila, o grupo terminal da poliamida e ocasiona o aumento da área de contato em função da maior dispersão da carga, ou seja, elevada razão de aspecto, também contribuíram para as modificações do comportamento reológico.

A Figura 16 mostra as curvas de variação da viscosidade complexa (η^*) em função da variação de freqüência (ω), obtidas a 240°C e deformação fixa em 1%.

Observou-se que os valores de viscosidade dos nacompositos são maiores do que aqueles da poliamida pura. E ainda que, a viscosidade aumenta em função da adição de argila modificada, esse comportamento está de acordo com o que foi exposto pelos resultados do índice de fluidez (Tabela 4).

O aumento na viscosidade desses nanocompósitos está associado às restrições da mobilidade da cadeia característico do efeito reforçante da carga, da elevada razão de aspecto (maior superfície de contato) e da interação entre as superfícies do polímero e argila (CHOW et al.; 2007; GONZÁLEZ et al.; 2008).

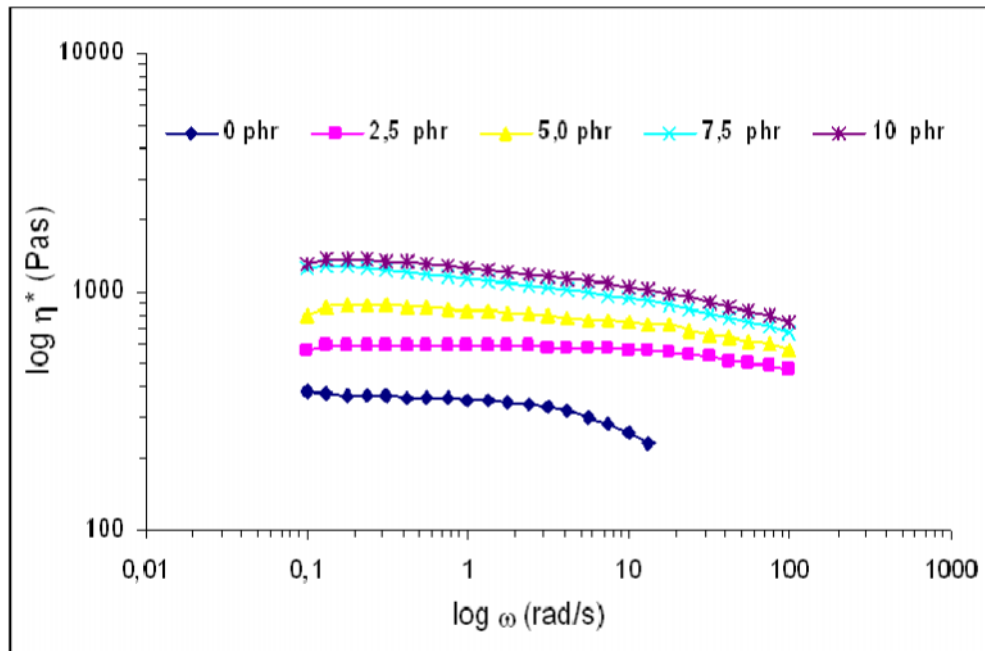


Figura 16 – Gráfico das curvas da viscosidade complexa (η^*) em função da varredura de frequência com 1% de deformação da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila modificada.

4.1.3 Dispersão da argila organofílica nos nanocompósitos de PA6

A Figura 17 apresenta as curvas de difração de raios X (DRX) referentes à argila modificada claytone 40 e aos nanocompósitos de PA6 com diferentes teores de argila variando entre 2,5 e 10 phr.

A argila Claytone 40 apresentou dois picos de difração: o primeiro em ângulo de difração na região de $7,16^\circ$, correspondente à montmorilonita original e espaçamento basal de 1,23 nm; o segundo pico em ângulo de difração na região de $2,95^\circ$, relativo à montmorilonita intercalada com o agente surfactante e espaçamento basal de 2,99 nm. Esse resultado é semelhante ao da literatura (López et al., 2005).

Em relação às misturas, pode-se observar que as curvas de DRX demonstram perda gradual do pico característico da monmorilonita com a redução do teor de argila. Para a amostra com 2,5 phr de claytone 40, não foi possível observar o pico característico da montmorilonita.

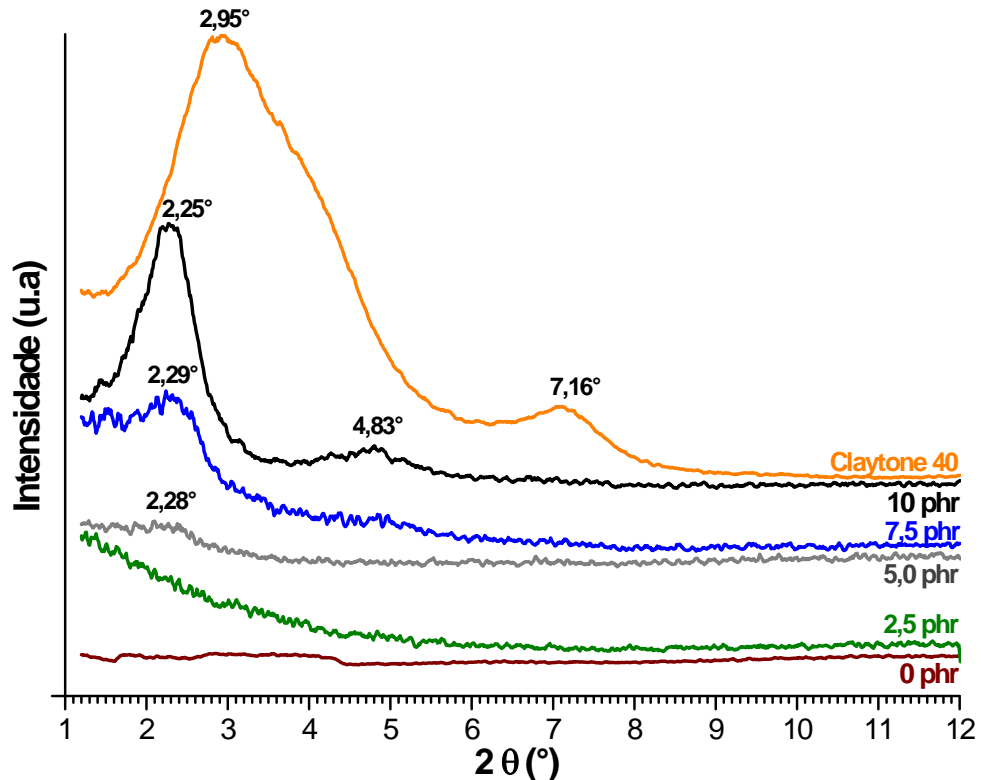


Figura 17 – Difração de Raios X (DRX) da argila modificada claytone 40 e dos nanocompósitos de poliamida com teores crescentes de argila modificada.

Esse resultado pode ser atribuído tanto à desarticulação do empilhamento das camadas da argila (possível esfoliação), quanto ao grau de diluição da argila, principalmente para o teor de 2,5 phr de argila (Yu et al., 2007; González et al., 2008).

Quanto aos valores de espaçamento basal dos nanocompósitos com teores de 5, 7,5 e 10 phr, pode ser observado aumento nas distâncias interlamelares em relação à argila modificada, o que indica a ocorrência de intercalação das lamelas pelas cadeias de PA6. A Tabela 6 mostra os valores do espaçamento basal dos nanocompósitos de PA6.

Tabela 6 - Valores das curvas de difração de raios X (picos característicos e espaçamento basal) dos nanocompósitos de PA6.

Clay 40 (%)	2θ	d(001) nm
5	2,25	3,93
7,5	2,29	3,86
10	2,28	3,87

Para confirmar a esfoliação da argila na matriz de PA6, é necessária a observação da morfologia dos compósitos por MET e SAXS.

4.1.4 Propriedades Térmicas

Com o intuito de verificar a influência da adição da argila modificada nas propriedades térmicas da matriz de PA6, foram determinados o grau de cristalinidade (X_c), a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_m) por calorimetria diferencial de varredura (DSC), cujos resultados são apresentados na Figura 18.

Quanto à temperatura de fusão (T_m), pode ser observado um padrão bimodal do pico endotérmico em relação ao observado para a PA6 pura, sendo que esse padrão é visto com mais intensidade para as composições com teores crescentes de argila. A presença do pico endotérmico denominado T_{m1} está relacionada à forma cristalina α da PA6. O surgimento de um segundo pico endotérmico (T_{m2}) a temperaturas ligeiramente inferiores à T_{m1} está relacionado à fusão cristalina (T_{m2}) da forma cristalina γ da PA6. As formas cristalinas α e γ da poliamida 6 estão ilustradas no Anexo.

Os valores da Tabela 7 para a temperatura de fusão (T_{m1} e T_{m2}) sugerem que a forma cristalina α e γ coexistem no nanocompósito formado. Esse padrão pode estar associado ao menor grau de empacotamento dos domínios cristalinos da forma γ . Todavia, a diminuição dos valores de T_m dos nanocompósitos pode simplesmente refletir alterações na dimensão lamelar e na distribuição dos cristalitos de PA (CHIU et al.; 2005).

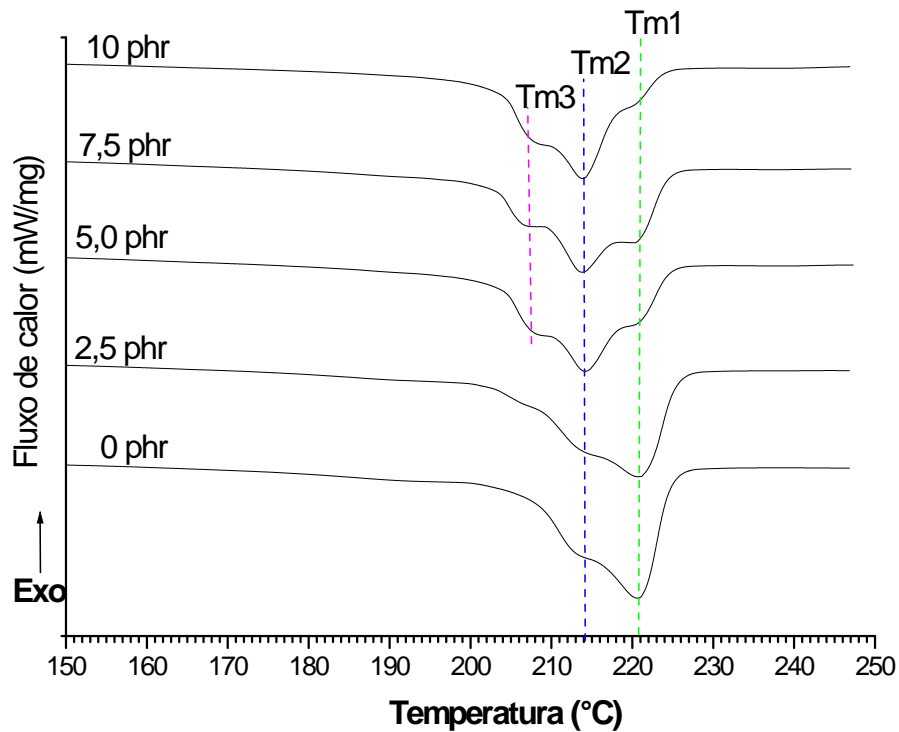


Figura 18 – Gráfico das curvas da 2ª corrida de temperatura de fusão (T_m) de calorimetria diferencial de varredura (DSC) da PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.

Tabela 7 – Propriedades térmicas da PA6 e seus nanocompósitos de PA6 com diferentes teores de argila organofílica.

Clay 40 (phr)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	T_c (°C)	H_m (J/g)	X_c (%)
0	$220,8 \pm 0,2$	$213,7 \pm 0,4$	-	$187,1 \pm 0,2$	56,54	29,6
2,5	$218,1 \pm 3,7$	$213,3 \pm 2,6$	-	$185,9 \pm 0,7$	51,80	27,9
5,0	$219,7 \pm 1,2$	$214,5 \pm 1,4$	$208,6 \pm 1,0$	$185,5 \pm 0,4$	50,02	27,5
7,5	$219,3 \pm 0,3$	$213,8 \pm 0,2$	$209,2 \pm 0,1$	$186,1 \pm 0,8$	48,44	27,2
10	$219,5 \pm 0,3$	$214,2 \pm 0,4$	$209,2 \pm 0,1$	$186,0 \pm 0,6$	45,15	26,3

Diversos autores têm relatado o aparecimento de mais um pico endotérmico denominado T_{m3} (Tabela 7). Ele surge a partir de 5 phr de argila empregada em relação ao observado para a PA6. Esse padrão pode estar associado à forma α menos estável o qual é transformado para forma γ mais estável causando o aparecimento do pico endotérmico principal (T_{m2}) através do processo de

“recristalização-fusão”. Desse modo, pode-se observar que a adição de argila modificada afeta a estrutura e organização dos cristais de PA6 (CHIU et al.; 2005).

Quanto à temperatura de cristalização da PA6, fase semicristalina do nanocompósito, pode-se observar, de modo geral, que a adição da argila contribuiu de forma mínima para redução nos valores de T_c em relação à matriz pura de poliamida. Os valores apresentados foram praticamente idênticos entre si. Essa aproximação nos resultados na temperatura de cristalização pode ser atribuída à interação das argilas com a fase da poliamida de forma a restringir a mobilidade das cadeias poliméricas (YU et al.; 2007).

Quanto ao grau de cristalinidade (X_c), pode-se observar na Tabela 7 que a adição da argila contribui para leve redução da cristalinidade como consequência da presença da carga, do processo de intercalação e/ou esfoliação e das possíveis interações químicas entre a PA6 e a argila claytone 40.

4.1.5 Estrutura Cristalina

Os resultados fornecidos pela calorimetria diferencial de varredura sugeriram a formação de cristais γ nos nanocompósitos de PA6 e PA6 pura, a qual foi investigada com o auxílio da técnica de DRX, cujos difratogramas são mostrados na Figura 19.

Os difratogramas ilustram uma linha pontilhada de cor verde atravessando cada amostra em cada ponto de maior intensidade caracterizando aos picos da forma da estrutura γ . Esses picos estão geralmente em torno de 21 a 22,5° correspondendo aos planos de difração (200).

De acordo com a literatura (FORNES et al., 2004; TUNG et al., 2005; ZAMMARANO et al., 2006; HE et al., 2008), a PA 6 exibe duas formas cristalinas monoclinicas dominantes de cristal denominadas α e γ . A formação destas duas formas depende principalmente das condições de cristalização ou adição de cargas específicas. A forma da estrutura α é reconhecida como a mais estável termodinamicamente. A característica dos picos por DRX da forma α da PA 6 realizada a temperatura ambiente estão localizados em torno de 2 igual a 21 e 24°

e indicado como plano de difração (200) e (002)/(202) respectivamente. Por outro lado, a forma da estrutura γ mostra picos geralmente em torno de 11, 22 e 23° correspondendo aos planos de difração (020), (001) e (200)/(201) respectivamente.

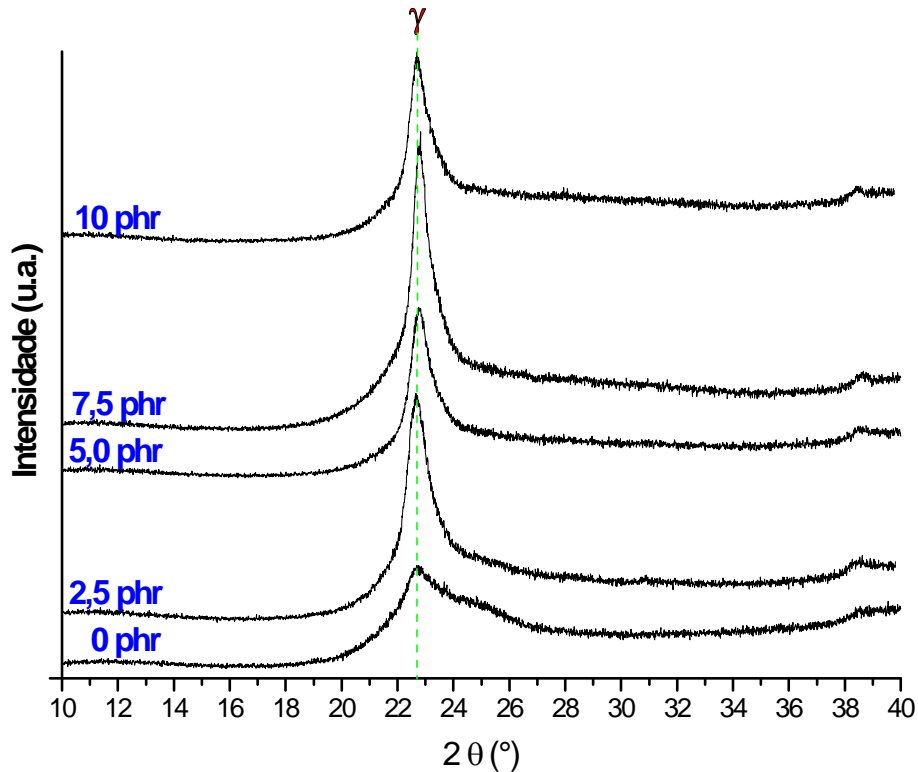


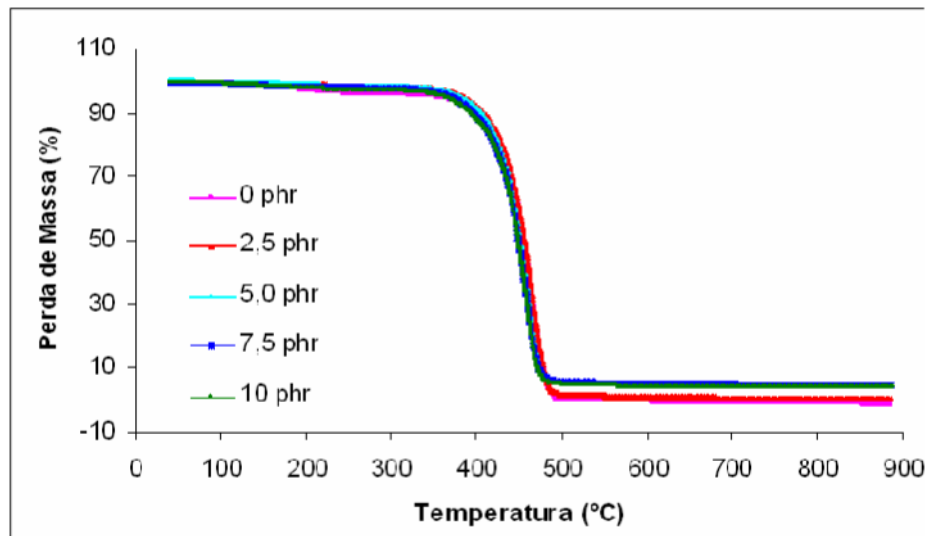
Figura 19 – Difratogramas da estrutura cristalina da PA6 e suas composições.

De acordo com os resultados, pode-se observar que a PA6 apresenta um complexo das duas estruturas com maior proporção da forma γ do que a forma da estrutura α_1 e α_2 . Isso pode estar associado às condições de processamento do material na câmara de mistura e moldagem por injeção, seguido de rápido resfriamento do molde.

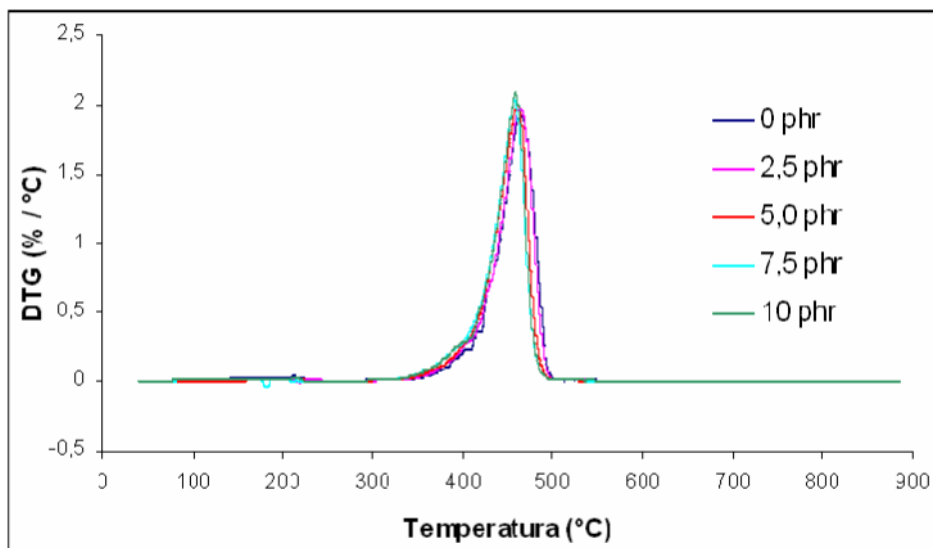
Em relação aos nanocompósitos pode-se observar o mesmo comportamento exibido pela PA6, uma vez que a adição de argila na matriz de PA6 contribuiu para o aparecimento da forma γ do cristal (CHIU et al.; 2005).

4.1.6 Estabilidade Térmica

As Figuras 20 (a) e (b) apresentam as curvas de decomposição térmica (TG) e sua derivada (DTG), respectivamente, da poliamida 6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila.



(a)



(b)

Figura 20 – (a) Curvas da decomposição térmica (TGA) e (b) curvas da 1ª derivada da decomposição térmica (DTG) da poliamida 6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica.

Observou-se que para a PA6 e todas as composições, duas regiões de perda de massa relevantes: a primeira região refere-se à perda de água adsorvida (umidade residual) que é liberada por volatilização com 1,5% de perda de massa aproximadamente; e a segunda região refere-se à própria degradação da poliamida e os surfatantes de alquilamônio (C_{16}/C_{18}) intercalados entre as galerias da argila claytone 40 com 4% da perda de massa aproximadamente ocorrendo entre 287 e 347°C. Esse comportamento pode ser visto na Figura 21.

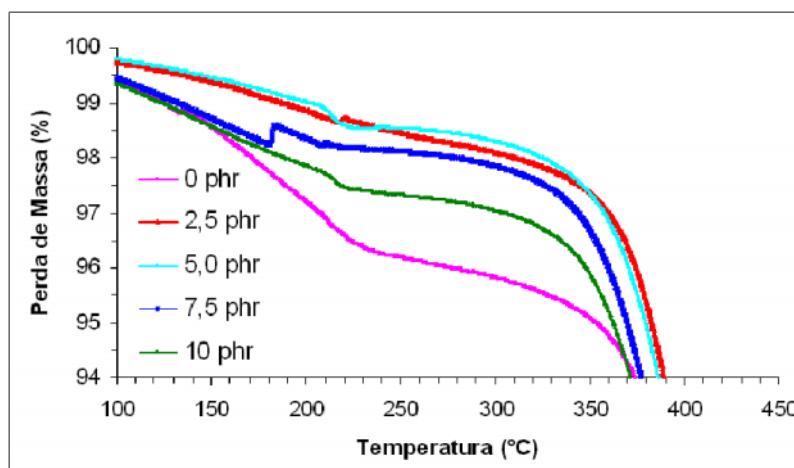


Figura 21 – Principais regiões de perda de massa das curvas de estabilidade térmica da poliamida 6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila.

A Tabela 8 mostra os valores referentes à região de temperatura inicial de decomposição térmica ($T_{4\%}$) e a temperatura de degradação máxima (T_{max}) da PA6 e seus nanocompósitos. É interessante notar que as temperaturas iniciais dos nanocompósitos ($T_{4\%}$) são maiores quando comparados com a poliamida pura. Por outro lado, pode-se observar que a maior temperatura de degradação térmica de todas as amostras foi para o nanocompósito com 2,5 phr de carga. A presença de altos teores de carga na matriz reduz a temperatura de decomposição térmica devido à ação catalítica do argilomineral (alumino-silicato).

O reconhecimento da ação catalítica do alumino-silicato e da influência morfológica na liberação do produto de degradação implica que os detalhes específicos da reação e da temperatura inicial de degradação dependerão da origem do alumino-silicato, do ânion do sal de amônio, do histórico da MMT e do grau de dispersão no polímero, e não simplesmente do tamanho de cadeia do intercalante (XIE et al.; 2002).

Tabela 8 – Valores do $T_{4\%}$ e T_{\max} da PA6 e seus nanocompósitos.

Clay40 (phr)	$T_{4\%}$ (°C)	T_{\max} (°C)
0	287,3	465,1
2,5	374,1	464,2
5,0	370,5	461,4
7,5	359,4	457,7
10,0	347,3	459,0

Apesar desse comportamento, a adição de argila proporcionou um ganho significativo na resistência térmica dos nanocompósitos, como já observado na literatura (GONZÁLEZ et al.; 2008).

4.1.7 Propriedades Mecânicas

4.1.7.1 Resistência ao Impacto IZOD

Na Figura 22 são mostrados os resultados dos ensaios de resistência ao impacto da PA6 e seus nanocompósitos com teores crescentes de argila modificada. Os valores representam a média dos resultados obtidos com seus respectivos desvios padrão, conforme o número de corpos de prova previstos na norma utilizada. Quanto à resistência ao impacto, pôde-se observar na que os nanocompósitos apresentaram valores inferiores quando comparados à poliamida 6, considerando-se os desvios padrão.

Comportamento semelhante foi relatado por Yu e colaboradores (2007), que investigaram por microscopia eletrônica de transmissão a superfície de corpos de prova de impacto. Eles verificaram que a presença da argila organofílica na PA6 não contribuiu para qualquer mecanismo de deformação efetiva para alterar o desempenho mecânico do material produzido, mas serviu apenas para agravar a fratura frágil (YU et al.; 2007).

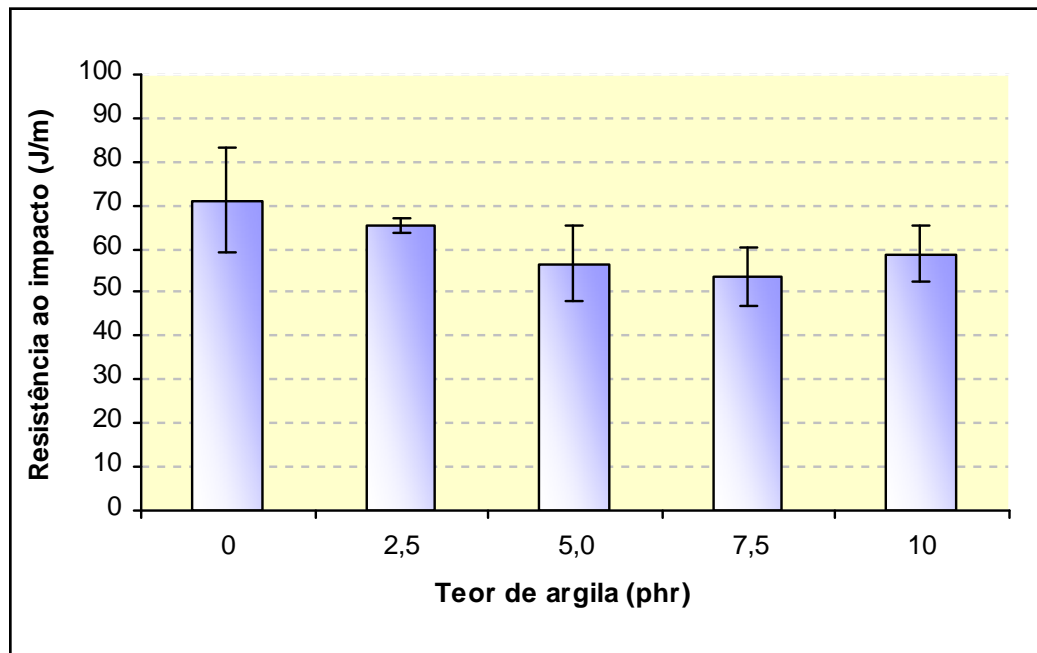


Figura 22 – Resultados de resistência ao impacto da PA6 e seus nanocompósitos mostrados graficamente.

4.1.7.2 Resistência à tração

A Tabela 9 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à tração (tensão no escoamento, tensão na ruptura, deformação no escoamento, deformação na ruptura e módulo elástico) da PA6 e seus nanocompósitos com teores crescentes de argila modificada. Os valores representam a média dos resultados obtidos com seus respectivos desvios padrão conforme o número de corpos de prova previstos na norma utilizada.

A adição de teores superiores a 2,5 phr de argila à PA6 resultou em grande redução da deformação e da tensão na ruptura, indicando perda de tenacidade. É interessante notar que o nanocompósito com 2,5 phr de claytone 40 apresenta valores bem próximos aos da PA6 pura, sugerindo que tal quantidade de argila é muito pequena para influenciar o comportamento da PA6. Com relação ao escoamento, há pequenas modificações nos valores de tensão, enquanto que a deformação é mantida, principalmente até o teor de 5,0 phr de argila.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas da PA6 e dos seus nanocompósitos de PA6 com diferentes teores de argila organofílica.

Clay 40 (phr)	Escoamento		Ruptura		E (GPa) *
	σ (MPa)	(%)	σ (MPa)	(%)	
0	57,1 ± 1,3	2,5 ± 1,0	73,2 ± 4,4	285,0 ± 22,8	4,7 ± 0,8
2,5	63,9 ± 1,3	2,7 ± 0,6	70,7 ± 1,7	300,4 ± 10,8	4,8 ± 0,6
5	69,0 ± 0,9	2,2 ± 0,6	59,1 ± 1,3	12,3 ± 2,6	6,4 ± 0,2
7,5	56,2 ± 0,9	3,2 ± 0,7	52,3 ± 2,7	7,1 ± 3,5	4,2 ± 1,1
10	47,9 ± 2,9	5,1 ± 1,5	43,2 ± 4,0	11,8 ± 3,9	4,3 ± 0,2

E (GPa) * módulo a 1%

Isso pode indicar um aumento da rigidez do nanocompósito em função da intercalação/esfoliação das lamelas, conforme assinalado pelas análises de difração de raios X e reometria. Cabe ressaltar que o grau de cristalinidade é praticamente idêntico para os nanocompósitos, conforme revelado pelas análises de DSC.

Analisando o módulo secante a 1% de deformação, nota-se um aumento razoável apenas do nanocompósito com 5,0 phr de claytone 40. Os demais nanocompósitos apresentaram valores bem semelhantes ao da PA6, considerando-se os valores de desvio padrão.

Alguns trabalhos na literatura encontraram resultados muito semelhantes aqui relatados e atribuíram ao aumento da rigidez e da tensão no escoamento à interação entre a matriz de PA6 e as lamelas de silicato pela formação de ligações de hidrogênio. Outra razão seria a imobilização parcial da fase polimérica confinada entre as lamelas. (AALAIE et al.; 2007). A menor eficiência de reforço observada para teores maiores de argila pode ser atribuída a menor razão de aspecto das partículas de argila e também à interação partícula-partícula da argila, favorecendo o seu re-empilhamento ao invés da dispersão, como relatado na referência anterior.

4.2 Avaliação do efeito do teor de elastômero do tipo EPDM e EPDM-MA nas características do nanocompósito com poliamida 6 e argila organofílica

Dentre os resultados apresentados no item 5.1, verificou-se que os nanocompósitos de poliamida e argila organofílica claytone 40 com teores de 5,0 phr de nanocarga apresentou modificação em algumas propriedades tais como mecânicas, térmicas e reométricas, inclusive na caracterização por difração de raio-x quando comparados à matriz de PA6 pura e os demais nanocompósitos com teores de 7,5 e 10 phr.

No entanto, algumas propriedades tais como deformação e resistência ao impacto apresentaram perdas significativas para as demais composições contendo 7,5 e 10 phr.

Desse modo, a próxima parte do trabalho discute os efeitos da adição de elastômeros do tipo EPDM e EPDM-MA como modificador de impacto em sistemas de PA6/claytone 40. A quantidade de argila organofílica empregada para esse estudo foi fixada em 5 phr, enquanto que o teor de elastômeros variou de 5 a 20 phr.

4.2.1 Processabilidade

Na Tabela 10, encontram-se os resultados do torque final, da energia específica (SE) e do índice de fluidez (IF) dos nanocompósitos de PA6 contendo 5 phr de argila e dos nanocompósitos de PA6/claytone 40 contendo teores crescentes de EPDM e EPDM-MA, respectivamente.

Em relação aos valores do torque final com elastômero do tipo EPDM, observou-se um discreto aumento de acordo com o teor quando comparados ao nanocompósito PA6/claytone40 (100/5), considerando os desvios padrão. Com a presença de EPDM-MA no sistema PA6/claytone40 (100/5), o torque aumenta de forma significativa com o aumento do teor em relação ao nanocompósito PA6/claytone40 (100/5), considerando os desvios padrão. O aumento no torque está associado ao aumento na viscosidade do sistema em decorrência da adição de elastômero.

Tabela 10 – Resultados dos valores médios do torque final, energia específica (SE) e do índice de fluidez (IF) dos nanocompósitos de PA6/argila organofílica claytone 40/elastômero (100/5/variável).

Elastômero (phr)	Torque (Nm)	Energia (J/g)	IF (g/10min)	
0	2,2 ± 0,1	290,7 ± 28,2	3,1 ± 0,3	
EPDM	5	2,2 ± 0,2	336,7 ± 36,2	*
	10	2,3 ± 0,1	295,5 ± 27,2	*
	15	2,4 ± 0,2	297,2 ± 41,3	*
	20	2,5 ± 0,1	255,6 ± 24,5	*
	5	3,1 ± 0,1	306,5 ± 21,6	*
EPDM - MA	10	4,1 ± 0,3	339,5 ± 41,9	*
	15	4,9 ± 0,1	336,6 ± 17,3	*
	20	5,5 ± 0,3	324,2 ± 31,7	*

* Não fluiu nas condições estudadas segundo a norma aplicada.

Também foi observado, comparando os resultados da Tabela 10 quanto ao tipo de elastômero adicionado que, os valores do torque final para todos os teores do sistema PA6/claytone 40/EPDM-MA são maiores em relação aos valores do torque final do sistema com EPDM. O elevado aumento no torque (aumento na viscosidade) pode ser justificado pela presença de grupos anidrido maleico presentes no EPDM-MA que favoreceram a formação de um copolímero *in situ* na interface com os grupos amínicos da PA 6, resultado da reação que pode ter ocorrido durante o processamento em câmara de mistura. A formação do copolímero *in situ* PA6-g-EPDM-MA está representado na Figura 23 (CHOW et al.; 2005). Outra possível interação físico-química na interface é entre os grupos anidrido do EPDM-MA e grupos amínicos, intercalantes da argila organofílica claytone 40 e o grupo alquila, o dimetildioctadecila, presentes nas superfícies das lamelas e que pode ser visto na Figura 24 (KUSMONO et al.; 2008).

Já, para o sistema PA6/claytone40 contendo EPDM, à ausência de polaridade dificultou a interação das cadeias poliméricas desse elastômero com os grupos amínicos da poliamida e os grupos polares (superfície Si-O-H e Si-O) presentes nas lamelas da argila. É provável que a interação física ocorra entre as cadeias do EPDM com a cadeia alquílica do surfactante.

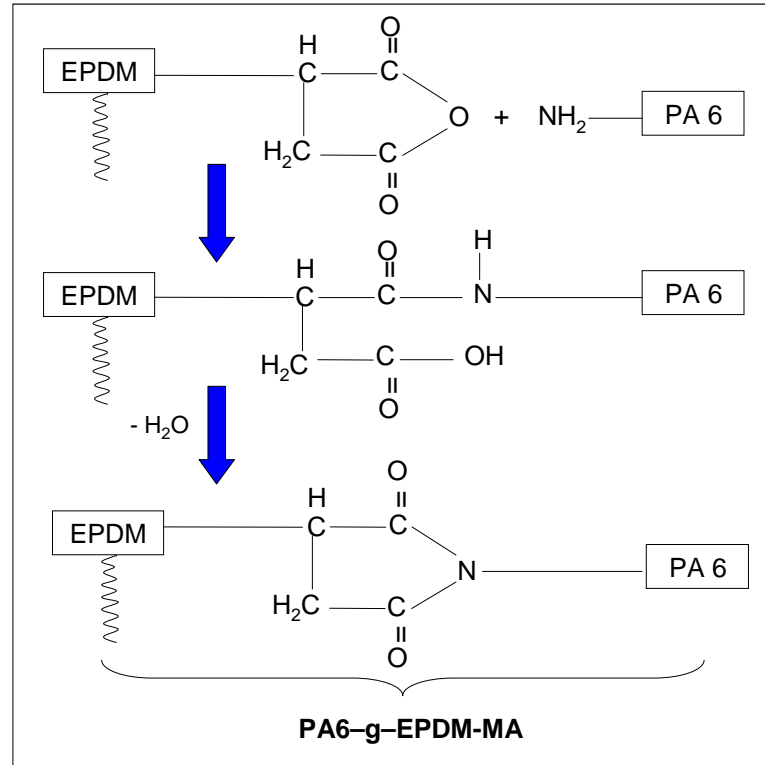


Figura 23 – Esquema ilustrativo da possível formação do copolímero *in situ* entre os grupos amínicos da PA6 e os grupos anidridos maleico do EPDM-MA (CHOW et al.; 2005).

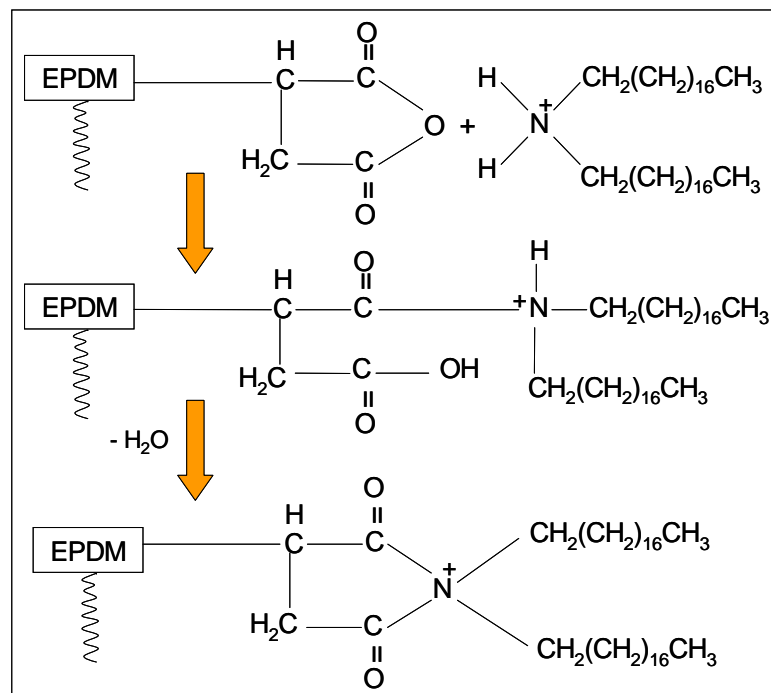


Figura 24 – Esquema ilustrativo da possível interação entre os grupos anidridos e os grupos intercalantes presentes nas lamelas da argila (KUSMONO et al.; 2008).

A Figura 25 ilustra a possível interação entre os grupos amínicos da PA6 e os grupos de baixa polaridade, o dimetildiocetadecil, presentes nas lamelas da argila (KUSMONO et al.; 2008).

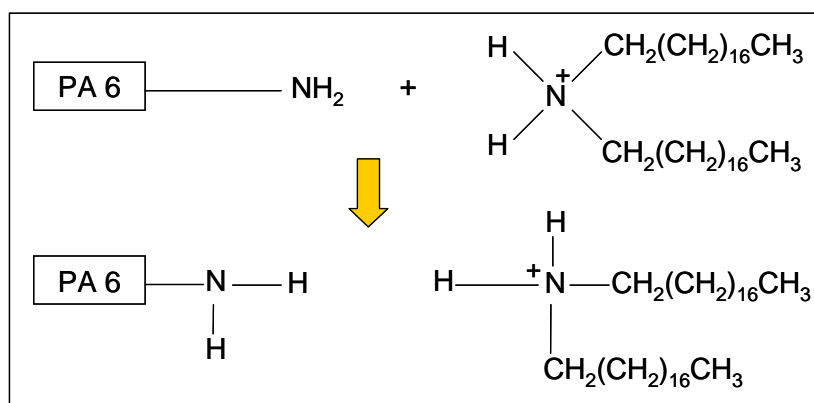


Figura 25 – Esquema ilustrativo da possível interação entre os grupos amínicos e os grupos intercalantes presentes nas lamelas da argila (KUSMONO et al.; 2008).

Todas essas possíveis interações discutidas anteriormente e apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25 contribuem para restringir a mobilidade das cadeias.

Em relação aos valores da energia específica da Tabela 10, observou-se o mesmo comportamento visto para o torque. Observou-se que os valores da energia para o sistema PA6/claytone 40/EPDM-MA são maiores em relação aos valores da energia do sistema com EPDM, considerando os desvios padrões. Como já era esperado, o aumento da energia assim como o do torque está associado a um aumento na viscosidade do sistema. Conforme descrito há pouco, o aumento da viscosidade pode ser creditado à formação do copolímero *in situ* PA6-g-EPDM-MA e às outras interações já comentadas nesse tópico.

É interessante notar que os valores de energia específica para os nanocompósitos de PA6/claytone 40 com 5 phr de EPDM foram maiores do que os mesmos nanocompósitos produzidos com 5 phr de EPDM-MA. Isso pode estar associado ao tipo de EPDM utilizado com diferenças na sua massa molar, razão etileno/propileno e viscosidade. E para as composições com 5 phr de EPDM-MA pode ser atribuído pela baixa concentração de anidrido maleico.

Não foi possível determinar os valores de índice de fluidez (IF) dos nanocompósitos contendo EPDM a EPDM-MA, pois não fluíram nas condições aplicadas segundo a norma. Entretanto, percebe-se um aumento na viscosidade

para os sistemas, principalmente nos sistemas contendo EPDM-MA, que está intimamente ligado a todas as possíveis interações, resultado das reações vistas nas Figuras 23, 24 e 25 que concordam com os valores do torque final e energia, restringindo a mobilidade das cadeias.

Para ilustrar o processamento dos nanocompósitos preparados no misturador, o gráfico das Figuras 26 e 27 mostram o comportamento das curvas de torque em função do tempo. Pode ser observado que após a fusão da poliamida 6 aditivada com irganox 245 nos primeiros minutos, a massa fundida tornou-se homogênea. Como foi discutido no capítulo anterior, o carregamento da poliamida resultou em elevado torque que está associado à incompleta fusão do material. A partir do terceiro minuto, adicionou-se a argila claytone 40, mantendo por dois minutos no misturador. Em seguida, inseriu-se o elastômero acompanhado dos antioxidantes irganox 1010 e irgafos 126. A corrida foi finalizada após mais três minutos, totalizando 8 minutos de mistura. O início do carregamento do EPDM ou EPDM-MA promoveu aumento do torque. Esse aumento está diretamente associado ao aumento da viscosidade conforme já discutido para os valores de torque.

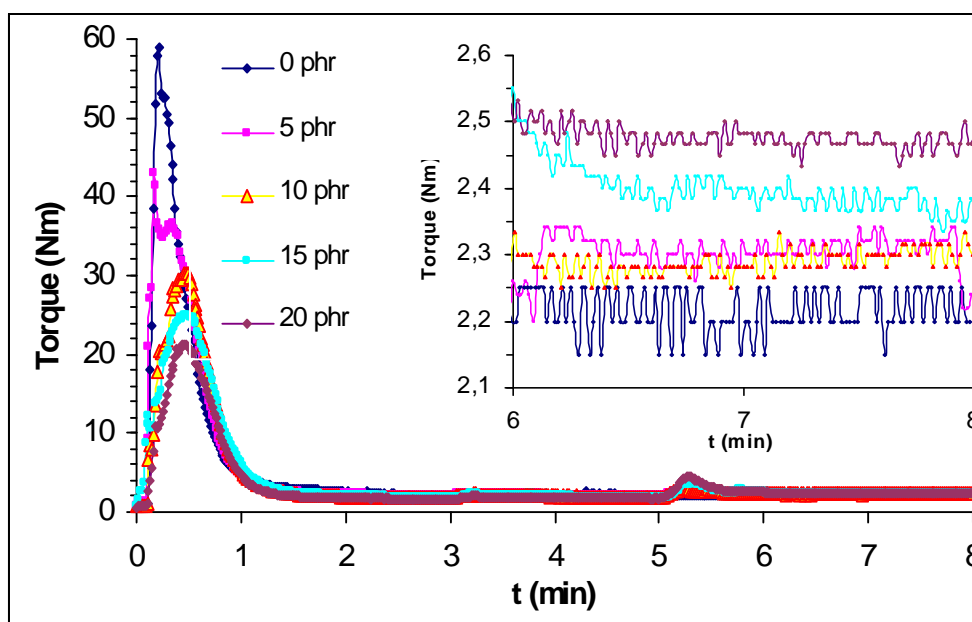


Figura 26 – Gráfico das curvas de torque em função do tempo dos nanocompósitos de PA6/argila (100/5) com diferentes teores de EPDM.

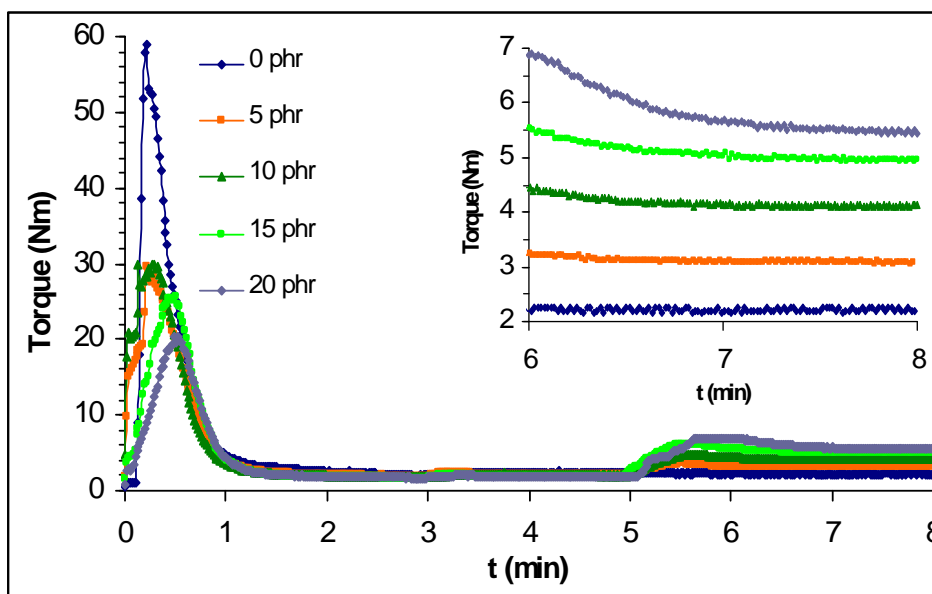


Figura 27 – Gráfico das curvas de torque em função do tempo dos nanocompósitos de PA6/argila (100/5) com diferentes teores de EPDM-MA.

Apesar do aumento da viscosidade dos nanocompósitos não houve dificuldades quanto ao processamento seguinte, que foi a moldagem por injeção.

4.2.2 Propriedades reológicas

Para entender melhor o efeito da adição crescente de elastômeros na modificação estrutural do nanocompósito PA6/argila organofílica, foi realizada uma varredura de deformação para determinação da faixa de viscoelasticidade linear.

As Figuras 28 e 29 mostram os gráficos das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de deformação (γ) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM e EPDM-MA, respectivamente. É interessante notar que há aumento do módulo elástico (G') com o aumento do teor de elastômero. Além disso, a curva de EPDM-MA resulta em valores altos do que a adição de EPDM.

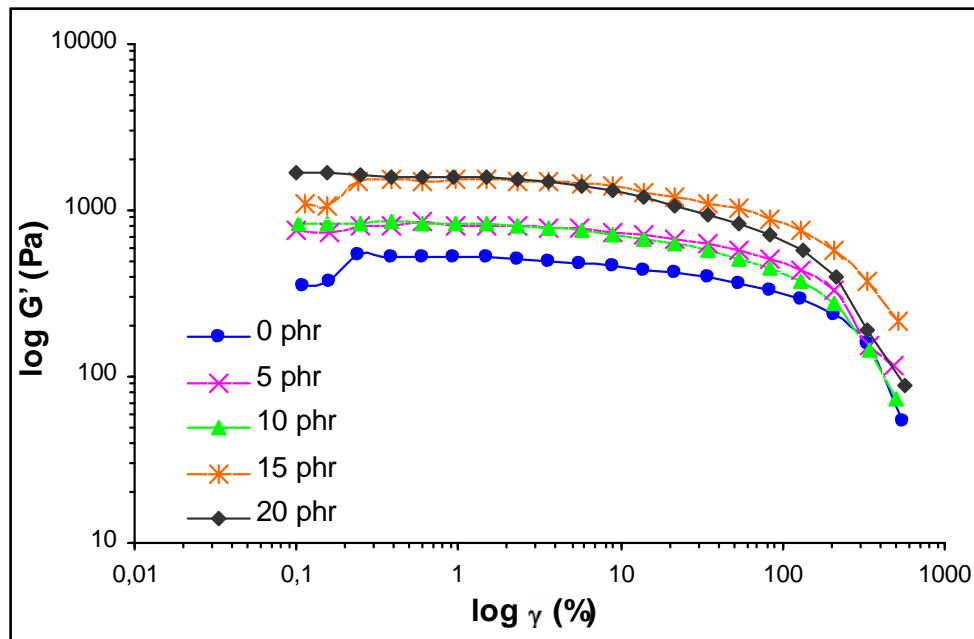


Figura 28 – Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de deformação (γ) dos nanocompósitos com e sem adição de EPDM.

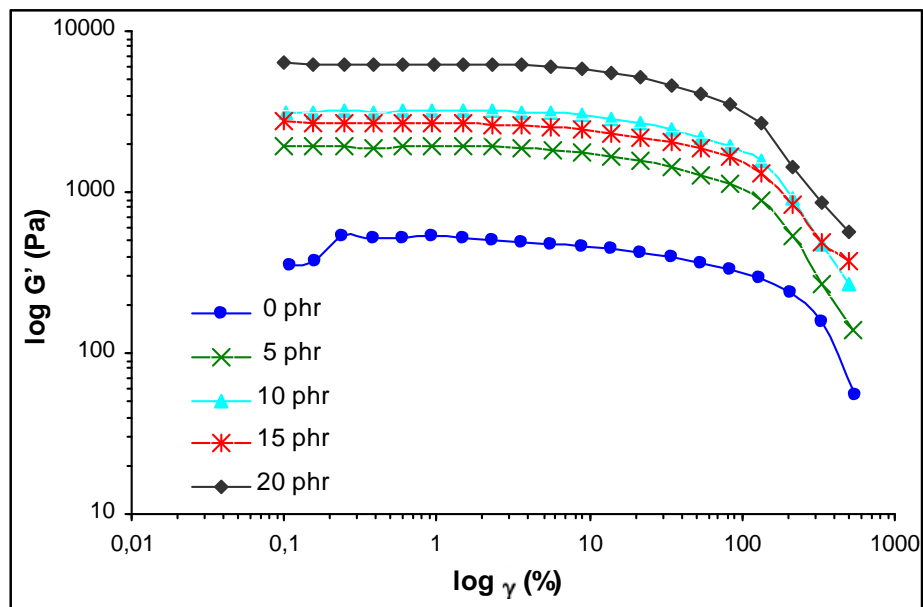


Figura 29 – Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de deformação (γ) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM-MA.

Quanto ao comportamento viscoelástico das curvas dos gráficos das Figuras 28 e 29, foram observados que a adição de EPDM e EPDM-MA nos nanocompósitos de PA6/claytone 40 (100/5) não afetou a faixa da região de viscoelasticidade linear.

As Figuras 30 e 31 mostram as curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM e EPDM-MA, respectivamente.

Há aumento nos valores do módulo de armazenamento (G') ao longo da faixa de frequência analisada de acordo com o aumento no teor de EPDM e EPDM-MA em relação ao sistema PA6/claytone 40 (100/5). É interessante notar que o aumento no módulo de armazenamento (G') na região de baixa frequência angular foi mais pronunciado para os nanocompósitos de PA6/claytone40 contendo 10, 15 e 20 phr de EPDM-MA com comportamento do tipo pseudo-sólido e tendência à formação de um platô, sugerindo restrição de mobilidade das cadeias.

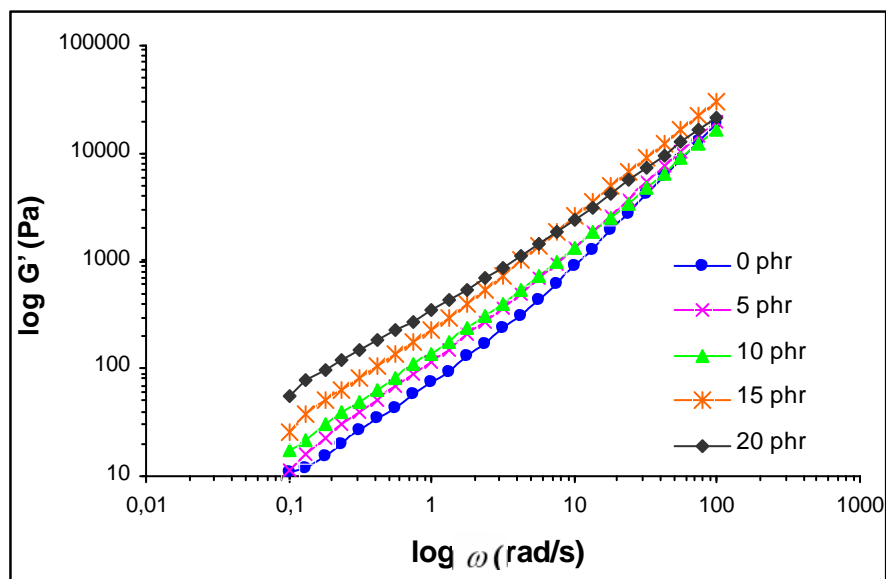


Figura 30 – Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM.

Esse comportamento pode ser atribuído a diversos fatores conforme apresentado no item da processabilidade: pela formação de um copolímero *in situ* na interface (PA6-g-EPDM-MA); pelas interações entre as superfícies das lamelas da argila e os grupos amínicos da PA6; e a elevada razão de aspecto da carga participante no nanocompósito.

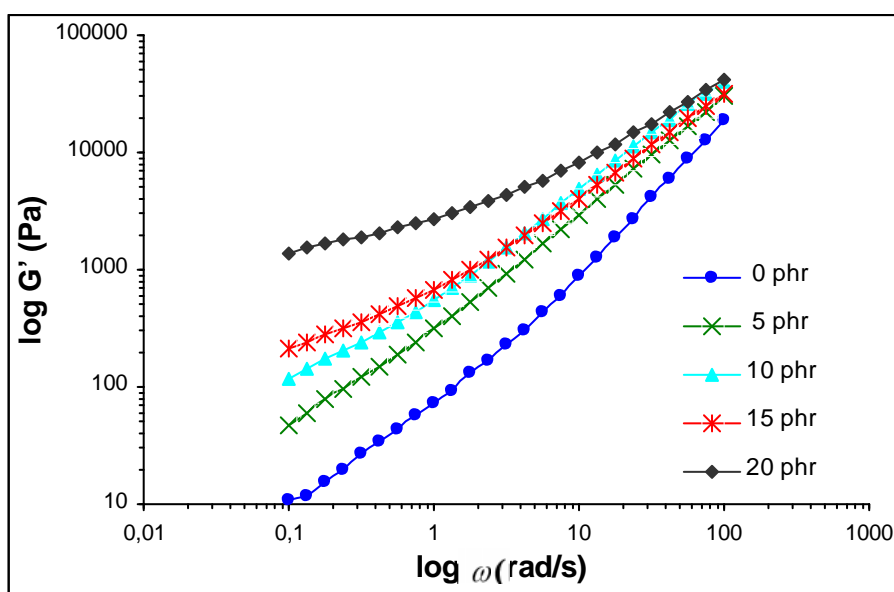


Figura 31 – Gráfico das curvas do módulo de armazenamento (G') em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM-MA.

O somatório desses fatores sugere que esses nanocompósitos tenham adquirido uma estrutura do tipo intercalada e/ou esfoliada devido à dispersão da carga na matriz de PA6 em decorrência das possíveis interações físico-químicas e da crescente adição de anidrido maleico. A presença dos grupos MA no EPDM contribui para aumento da adesão interfacial e redução do tamanho dos domínios elastoméricos. Essa morfologia pode favorecer também a desarticulação das lamelas da argila. Técnicas de MEV e MET são necessárias para confirmar e elucidar tal comportamento.

Observou-se também o comportamento dos valores do módulo de armazenamento (G') das curvas da Figura 30 na região de baixa frequência angular. Notou-se que a ausência de interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas do EPDM, a PA6, EPDM e as lamelas da argila em decorrência da falta de um grupamento polar apresentou estrutura com comportamento patamar, característico de comportamento newtoniano e uma provável morfologia pobre em adesão interfacial e com domínios de tamanhos grandes e irregulares.

A partir da obtenção da equação da reta na região de baixa frequência angular das curvas das Figuras 30 e 31, foram calculados os valores dos coeficientes angulares. Esses valores da inclinação da reta conduzem a uma melhor

compreensão do comportamento das composições estudadas com e sem elastômero, associando ao tipo de estrutura possível de ser encontrado como intercalada e/ou esfoliada. Os valores dos coeficientes angulares estão reunidos na Tabela 11. Quanto menor for o valor da inclinação, maior é o indicativo na formação de estruturas esfoliadas com comportamento do tipo pseudo-sólido e presença de patamar (SHEN et al.,2005; CHOW et al., 2007).

Tabela 11 - Valores dos coeficientes angulares das curvas de $\log G'$ em função do $\log \omega$ em baixas frequências angulares para os nanocompósitos de PA6/claytone40 com e sem elastômero.

EPDM (phr)	Coeficiente angular	EPDM-MA (phr)	Coeficiente angular
0	0,86	0	0,86
5	1,00	5	0,80
10	0,90	10	0,64
15	0,92	15	0,48
20	0,76	20	0,28

Notaram-se menores valores de inclinação para as composições contendo EPDM-MA quando maiores teores eram adicionados, comparando ao sistema PA6/argila. Isso pode ser atribuído como resultado das interações possíveis entre os componentes envolvidos e já discutido, que sugerem a formação de uma estrutura do tipo intercalada e/ou esfoliada.

A formação do platô na região de baixa frequência angular não foi tão perceptível para os nanocompósitos tenacificados com EPDM, o que de certa forma prejudica a análise dos valores de inclinação da reta e sua correlação com o tipo de morfologia.

Quanto à viscosidade, os gráficos das Figuras 32 e 33, ilustram o comportamento das curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da varredura de frequência angular (ω).

Observou-se na região de baixa frequência angular, aumento na viscosidade dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com o aumento no teor de EPDM e EPDM-MA, respectivamente, quando comparados aos nanocompósitos de PA6/claytone40 sem elastômero.

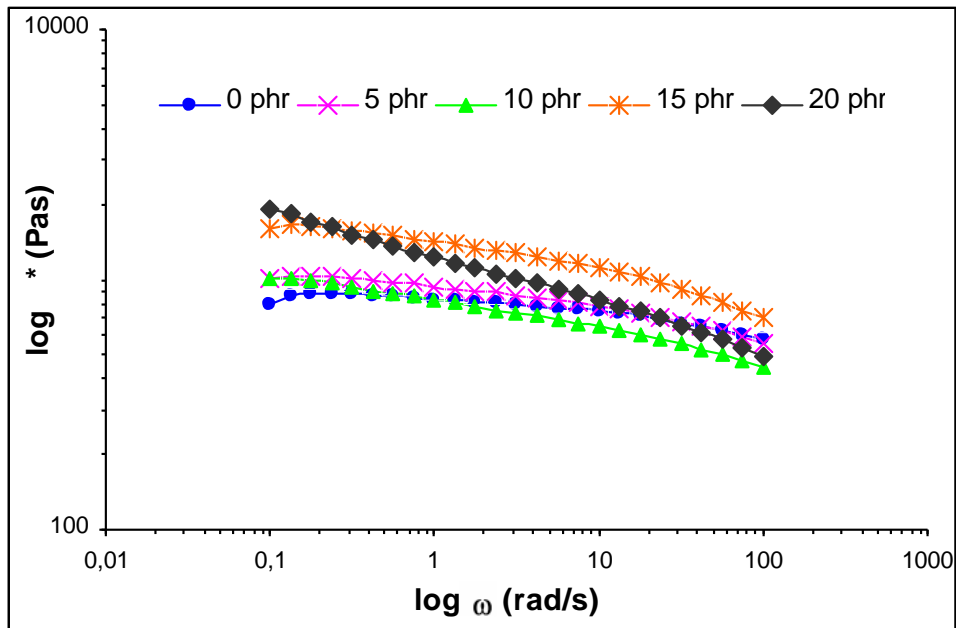


Figura 32 – Gráfico das curvas da viscosidade complexa (η^*) em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM.

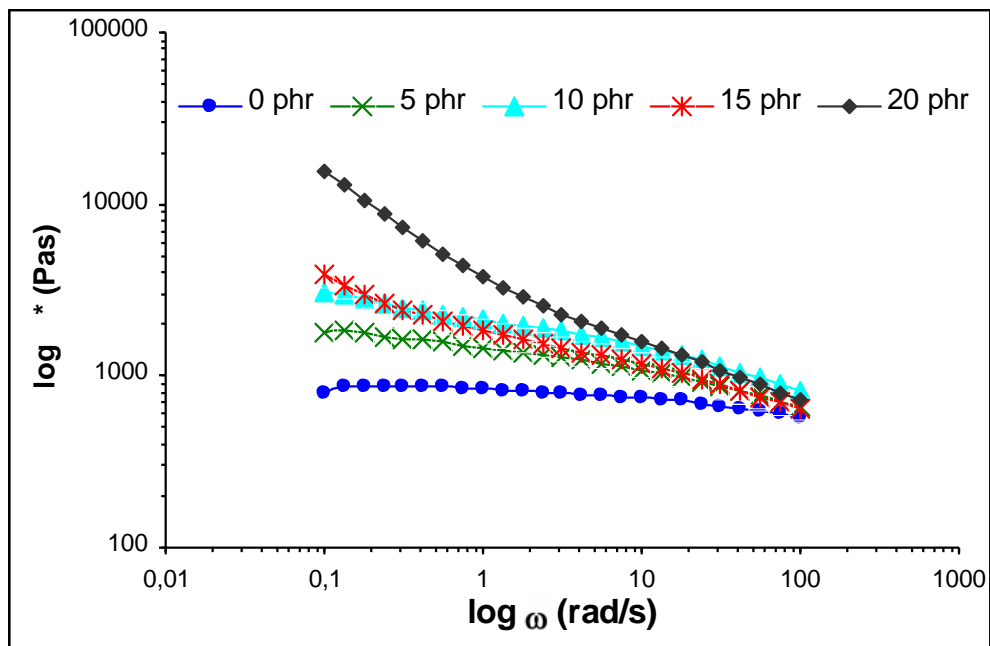


Figura 33 – Gráfico das curvas da viscosidade complexa (η^*) em função da varredura de frequência angular (ω) para os nanocompósitos com e sem adição de EPDM-MA.

Desse modo, esses resultados estão de acordo com o item 5.2.2, onde o aumento da viscosidade foi verificado com o aumento dos valores de torque e energia.

Não obstante, algumas amostras com teores de 20 phr contendo EPDM e 10, 15 e 20 phr contendo EPDM-MA apresentaram comportamento característico aos fluidos que seguem o modelo da lei das potências de acordo com a equação $\eta^* = A\omega^n$. O expoente n indica o comportamento da pseudoplasticidade e pode ser um indicativo do grau de esfoliação e/ ou intercalação das lamelas dos silicatos do nanocompósito. Quanto menor for o valor do expoente n , isto é, quanto mais se aproximar o valor de -1 negativo, maior será a dispersão das argilas na matriz, resultando em uma estrutura do tipo esfoliada (SHEN et al.;2005).

Apesar do comportamento destoante de algumas curvas dos nanocompósitos vistos nos gráficos das Figuras 32 e 33, foi feito ajuste linear para todas as composições na região de baixa frequência angular da curvas da viscosidade complexa (η^*) para verificar a dispersão das lamelas da argila claytone 40 na matriz de PA6 e a influência de EPDM e EPDM-MA, respectivamente. Os valores dos expoentes n estão reunidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores dos expoentes n calculados por ajuste linear seguindo o modelo da lei das potências das curvas de viscosidade complexa (η^*) em baixas taxas de frequência angular.

EPDM (phr)	n	EPDM-MA (phr)	n
0	-0,02	0	-0,02
5	-0,03	5	-0,05
10	-0,04	10	-0,06
15	-0,04	15	-0,07
20	-0,06	20	-0,12

Verificaram-se menores valores dos expoentes de inclinação para as composições contendo EPDM-MA comparado ao sistema PA6/claytone40(100/5). Mais uma vez, esse comportamento pode ser atribuído como resultado das interações físico-químicas possíveis entre os componentes envolvidos para a formação do nanocompósito e já discutido nesse tópico e no item anterior, que

sugerem a formação de uma estrutura do tipo intercalada para os teores com 5 phr e esfoliada com comportamento do tipo pseudo-sólido para os teores com 10, 15 e 20 phr, respectivamente.

Verificou-se também que, os valores dos expoentes dos nanocompósitos PA6/claytone40 contendo EPDM diminuem também com o aumento do teor desse elastômero. Porém, possuem valores de expoentes menores em relação aos valores calculados para os nanocompósitos com EPDM-MA.

4.2.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios X obtidos da superfície do pó prensado da argila organofílica com sais quaternários de amônio claytone 40 e dos corpos de prova injetados dos nanocompósitos PA6/claytone40 com e sem adição de EPDM e EPDM-MA respectivamente são mostrados na Figura 34.

Observou-se no gráfico da Figura 34 que o difratograma do nanocompósito de PA6 com teor de 5 phr de claytone 40 exibiu um pico de pequena intensidade, em ângulo de difração na região de $2,28^\circ$ e espaçamento basal de 3,93 nm. A análise indicou que a dispersão da carga reforçante na PA6 foi eficaz, levando a intercalação das lamelas dos silicatos, conforme observado pelo aumento no espaçamento basal.

Já, os difratogramas dos sistemas de PA6/claytone40 com teores crescentes de EPDM e EPDM-MA, apresentaram picos muito largos e de baixíssima intensidade, principalmente na região compreendida entre a faixa de ângulos $1,5^\circ < 2\theta < 4,5^\circ$. Isso pode ser um indicativo das desarticulações parciais das camadas da argila originando estruturas intercaladas e esfoliadas simultaneamente.

A incorporação do EPDM-MA também contribuiu bastante para a delaminação dos silicatos lamelares da argila devido à presença de grupos polares do copolímero formado PA6-g-EPDM-MA e grupos polares presentes nas superfícies das lamelas como Si-OH, Si-O e os grupos intercalantes (KUSMONO et al.; 2008). Já, composições com a incorporação do EPDM, exibiram comportamentos parecidos com os difratogramas dos nanocompósitos com EPDM-MA. Esse fato pode ter

ocorrido devido às interações das cadeias do EPDM com os sais quaternários de amônio de baixa polaridade das lamelas da argila.

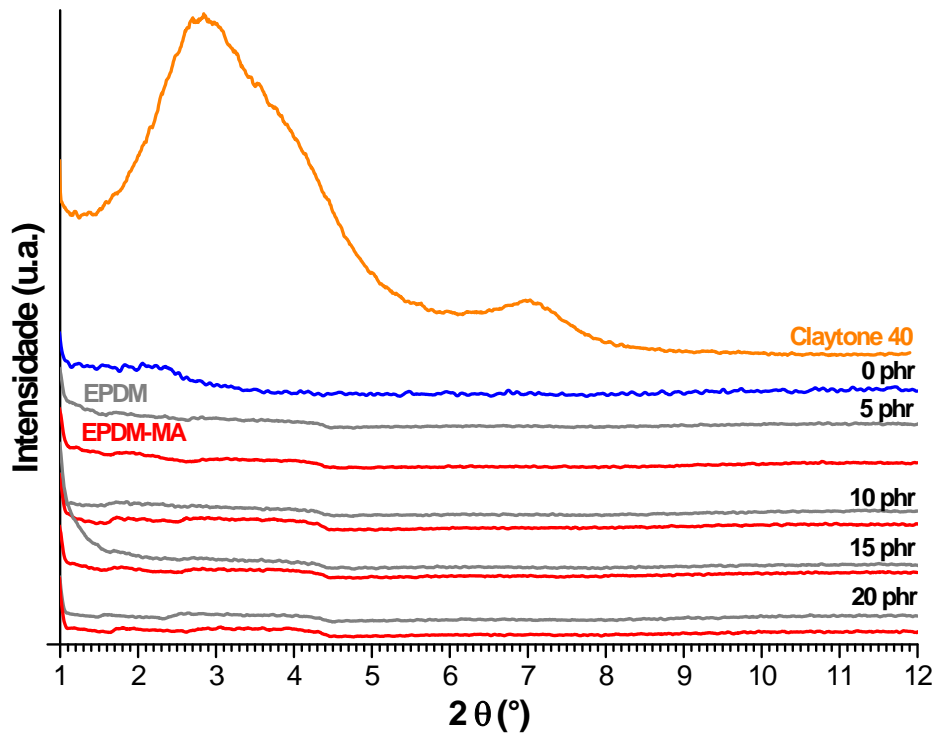


Figura 34 - Difração de raios X da argila organofílica claytone 40 (curva em laranja), dos nanocompósitos de PA6/claytone40 (curva em azul) e dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com teores crescentes de EPDM (curvas acinzentadas) e EPDM-MA (curvas em vermelho).

4.2.4 Propriedades térmicas

Quanto às propriedades térmicas analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), os resultados das temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com e sem adição crescente de EPDM e EPDM-MA, respectivamente, estão reunidos na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados das propriedades térmicas dos nanocompósitos de PA6/claytone40 e nanocompósitos de PA6/claytone40 com adição crescente de EPDM e EPDM-MA, respectivamente, analisados por DSC.

Elastômero (phr)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	T_c (°C)	H_m (J/g)	X_c (%)	
	0	219,7	214,5	208,6	187,1	50,0	27,5
EPDM	5	220,7	214,4	208,0	185,9	63,7	37,1
	10	220,7	215,1	207,3	185,6	63,6	39,2
	15	220,4	214,1	206,6	185,8	61,2	40,1
	20	220,1	214,3		185,3	60,9	42,5
	5	219,6	212,1		185,6	47,0	27,4
EPDM - MA	10	219,0	211,7		186,0	56,3	34,7
	15	219,1	210,6		184,5	52,8	34,6
	20	218,5	210,4		184,3	48,1	33,6

Quanto aos valores da temperatura de fusão (T_m), a Tabela 13 mostra um padrão com três picos endotérmicos para os nanocompósitos de PA6 sem e com adição de até 15 phr de EPDM. Para as demais composições, foram observados apenas um padrão bimodal do pico endotérmico. Os valores de (T_m) podem ser vistos também nas curvas do gráfico da Figura 35.

Essas curvas exibiram o mesmo comportamento observado para as curvas da Figura 18 para a PA6 e seus nanocompósitos com teores crescentes de argila. Dois picos endotérmicos, (T_{m2}) e (T_{m3}) respectivamente, foram associados à fusão cristalina da forma cristalina γ e o outro pico endotérmico (T_{m1}), foi associado à fusão cristalina da forma cristalina α . De acordo com a literatura, os cristais do arranjo cristalino γ fundem em temperaturas ligeiramente menores (214-215°C) e os da forma cristalina α fundem em temperaturas maiores (223°C).

Os valores dos resultados da Tabela 13 para a temperatura de fusão (T_{m1} e T_{m2}) sugerem que a forma cristalina α e γ coexistam no nanocompósito formado, sendo a forma cristalina γ mais intensa. Esse padrão pode estar associado ao menor grau de empacotamento dos domínios cristalinos da forma γ . Todavia, a diminuição dos valores de (T_m) dos nanocompósitos pode simplesmente refletir em alterações na dimensão lamelar e na distribuição dos cristalitos de PA.

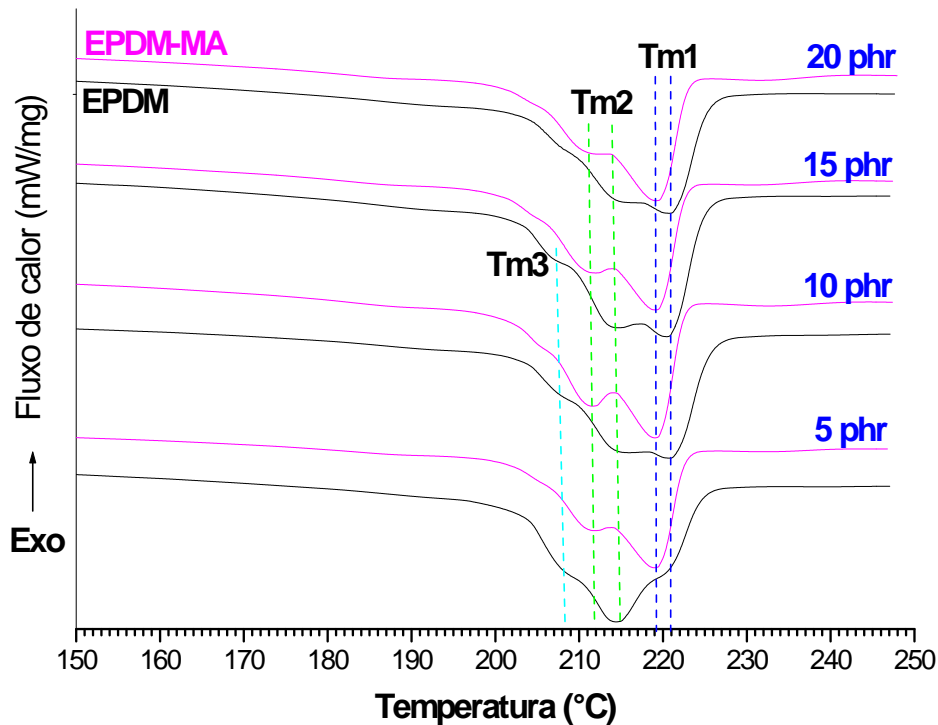


Figura 35 – Gráfico das curvas da 2ª corrida de temperatura de fusão (T_m) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com teores crescentes de EPDM (curvas em preto) e EPDM-MA (curvas em lilás) respectivamente.

Observou-se (Figura 35) que as curvas dos nanocompósitos de PA6/claytone40 contendo diferentes teores de EPDM exibiram picos mais largos do que os nanocompósitos de PA6/claytone40 contendo diferentes teores de EPDM-MA. Isso pode ser atribuído ao EPDM não possuir um grupamento polar capaz de interagir na interface com as cadeias da PA6 e a superfície da argila, uma vez que ambas possuem grupamentos polares. Isso implica em uma morfologia heterogênea com diversos tamanhos de domínios de EPDM, com conseqüente aumento de regiões amorfas.

Os outros nanocompósitos contendo teores distintos de EPDM-MA exibiram o padrão do pico bimodal endotérmico (T_{m2}) e (T_{m1}) mais definido e com menor largura. Esse comportamento pode ser justificado pelas interações físico-químicas possíveis entre os componentes envolvidos e já mencionados, discutidos em itens 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3 (processabilidade, reometria e difração de raios X). Se com a presença da argila, a viscosidade sofreu aumento nos nanocompósitos de PA6,

adição EPDM-MA aumentou mais ainda a viscosidade, restringindo a mobilidade das cadeias com comportamento do tipo pseudo-sólido.

Quanto à temperatura de cristalização dos nanocompósitos da Tabela 13, notou-se, de modo geral, que a adição da argila e do elastômero (independente do tipo), contribuiu de forma mínima para redução nos valores de T_c em relação ao nanocompósito de PA6 contendo 5 phr de carga reforçante.

Quanto ao grau de cristalinidade (X_c), os valores da Tabela 13 variam de forma distinta de acordo com o tipo de elastômero empregado, o que não acontece para as temperaturas de cristalização e fusão cristalina. A adição de claytone 40 reduz o grau de cristalinidade da fase PA6, conforme visto no item anterior para os nanocompósitos de PA6 com teores crescentes de argila. Porém, os valores do X_c aumentam quando o teor de EPDM aumenta em relação aos nanocompósitos de PA6/claytone40.

Por outro lado, os valores de X_c aumentam sem sofrer alterações com teores crescentes de EPDM-MA. Tal fato se deve possivelmente a intercalação das cadeias da PA6 entre as lamelas da argila e a formação do copolímero *in situ* PA6-g-EPDM-MA que contribuiu para as modificações na cristalinidade da fase PA6, visto que alteram a mobilidade das cadeias.

4.2.5 Estrutura Cristalina

De acordo com a literatura e conforme mostrado no capítulo anterior para a estrutura cristalina da PA6, os picos de reflexão característicos estão na faixa $10 < 2\theta < 40$. Dentro dessa faixa, existe a forma da estrutura cristalina α com dois picos de reflexão em torno de 2θ igual a 21 e 24° e indicado como plano de difração (200) e (002)/(202) respectivamente. Por outro lado, a forma da estrutura cristalina γ exibe picos geralmente em torno de 11 , 22 e 23° correspondendo aos planos de difração (020), (001) e (200)/(201) respectivamente. A parte amorfa tem um halo centrado em torno de 2θ igual a $21,4^\circ$. A Figura 36 mostra o difratograma da PA6 pura e seus principais picos de reflexão referentes aos arranjos cristalinos α , γ e do halo amorfo (Fornes et al., 2004).

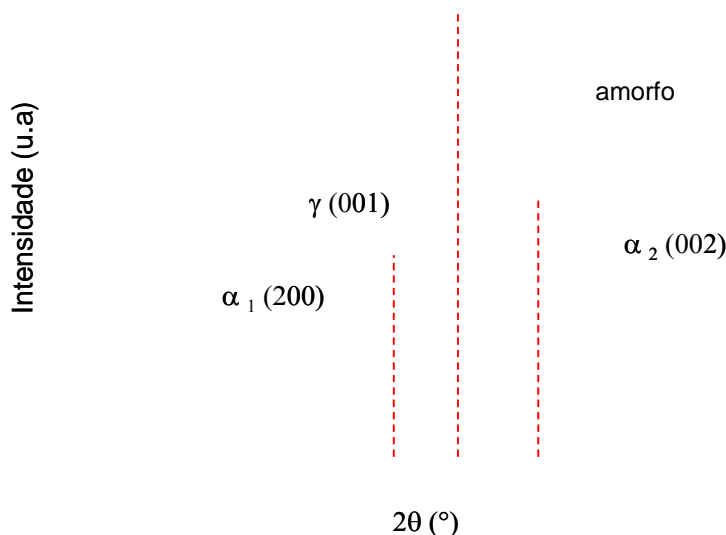


Figura 36 – Curva de difração de raios x da PA6 e a deconvolução dos picos de reflexão dos arranjos cristalinos α , γ e do halo amorfo (FORNES et al.; 2004).

Os valores dos resultados fornecidos pela calorimetria diferencial de varredura da Tabela 13 e as curvas do gráfico da Figura 35 sugeriram a formação da forma cristalina γ nos nanocompósitos de PA6 contendo diferentes teores de EPDM e EPDM-MA, respectivamente, e que estão de acordo com os resultados obtidos para os nanocompósitos de PA6 com teores crescentes de argila e a PA6 pura. O gráfico da Figura 37 mostra as curvas investigadas com o auxílio da técnica da difração de raios X na formação da forma cristalina γ .

De acordo com os resultados, pode-se observar para todos os nanocompósitos sem e com teores crescentes de EPDM e EPDM-MA respectivamente, um complexo das duas estruturas com maior proporção da forma γ exibindo picos em torno de $22,5$ a $22,9^\circ$ (planos de difração 001) do que a forma da estrutura α_1 e α_2 . Isto pode ser atribuído a diversos fatores tais como: adição da argila na poliamida, EPDM no sistema PA6/claytone 40 que contribuiu de forma esperada para o aparecimento da forma γ do cristal alterando as dimensões cristalinas e espessura lamelar da reflexão (200); a adição de EPDM-MA indicando redução substancial da mobilidade das cadeias em fase de cristalização devido à

formação do polímero graftizado na interface, favorecendo o impedimento da cristalização de ambos os domínios e às condições de processamento do material em câmara de mistura e moldagem por injeção, seguido de rápido resfriamento do molde.

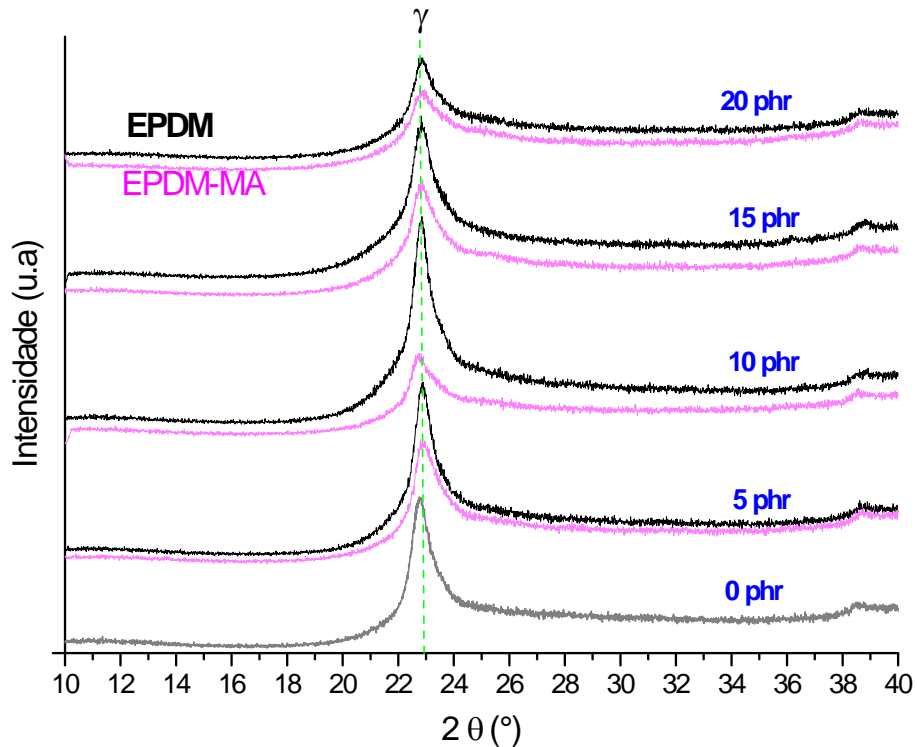


Figura 37 - Difractogramas da estrutura cristalina dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com e sem adição de diferentes teores de EPDM (curvas em preto) e EPDM-MA (curvas em rosa).

O grau de cristalinidade X_c também foi calculado por difração de raios X em função das áreas correspondentes aos picos dos arranjos cristalinos (I_c) e da área do halo amorfo (I_a) de acordo com a equação (3) (KOMALAN et al.;2008):

$$X_c = I_c / (I_c + I_a) \quad \text{eq. (3)}$$

As curvas foram deconvoluídas com o auxílio do programa *Fityk*, utilizando ajuste Gaussiano. Os resultados dos valores de X_c obtidos por DRX e DSC estão reunidos na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores do X_c obtidos por DRX e DSC dos nanocompósitos de PA6/claytone40 contendo teores crescentes de EPDM e EPDM-MA respectivamente.

Elastômero (phr)	X_c (%)*	X_c (%)**
EPDM	0	30,8
	5	38,1
	10	46,1
	15	39,2
	20	44,3
EPDM - MA	5	37,3
	10	34,1
	15	33,0
	20	37,2

* DSC

** DRX

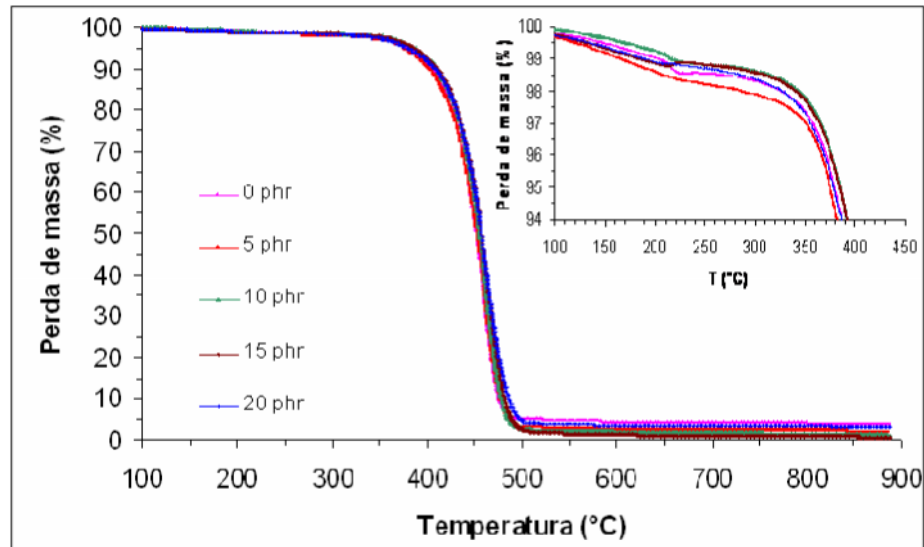
Os resultados referentes ao grau de cristalinidade (X_c) dos nanocompósitos por difração de raios X apresentaram diferenças dos resultados obtidos por DSC para algumas amostras. Essas discrepâncias podem ser atribuídas aos seguintes fatores: dificuldade de separação do padrão amorfo e cristalino superpostos por difração; espalhamento difuso dos defeitos cristalinos que não podem ser distinguidos do halo amorfo e a subtração da linha base pode remover porções dos espalhamentos amorfos e cristalinos (GOMEs et al.; 2007).

Contudo, os resultados de X_c calculados pelas duas técnicas, apresentaram aproximação satisfatória e que estão dentro da mesma ordem de grandeza, sendo possível utilizar para avaliação do grau de cristalinidade dos sistemas.

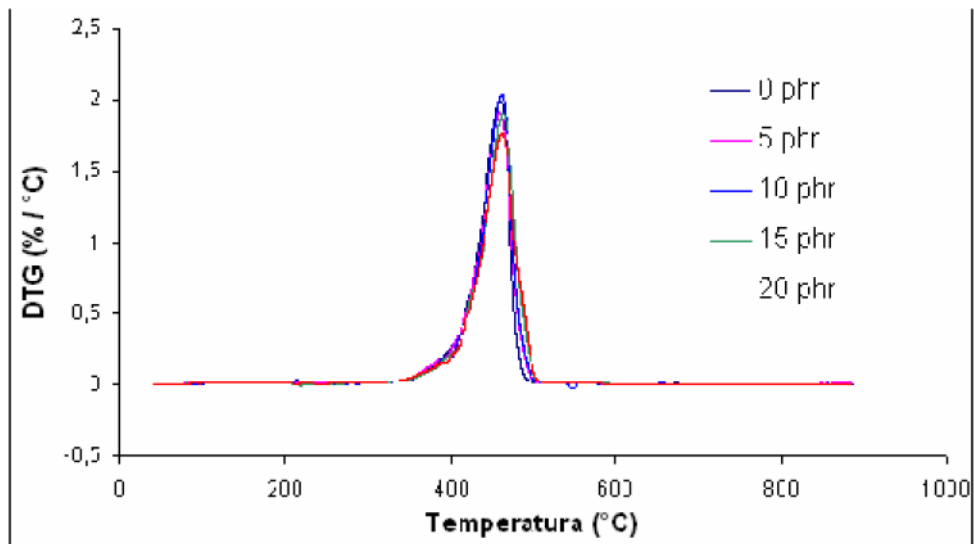
4.2.6 Estabilidade térmica

O gráfico das Figuras 38 (a) e (b) apresentam as curvas de decomposição térmica (TG) e sua derivada (DTG) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 sem e com adição de teores crescentes de EPDM, respectivamente. E o gráfico das Figuras 39 (a) e (b) apresentam as curvas de decomposição térmica (TG) e sua

derivada (DTG) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 sem e com adição de teores crescentes de EPDM.

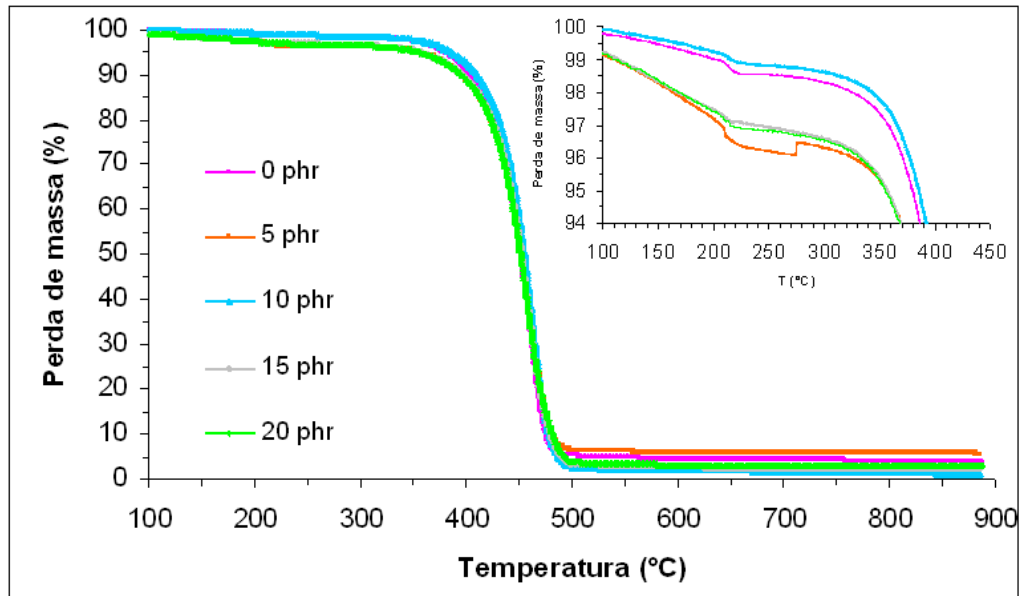


(a)

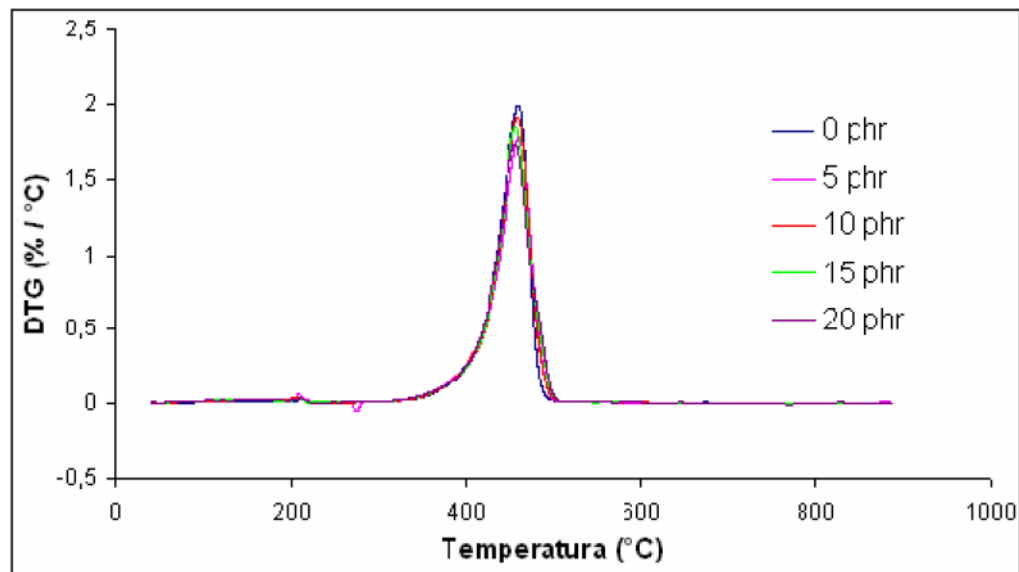


(b)

Figura 38 – (a) curvas de decomposição térmica (TG) e (b) a derivada (DTG) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 sem e com adição de teores crescentes de EPDM.



(a)



(b)

Figura 39 – (a) curvas de decomposição térmica (TG) e (b) a derivada (DTG) dos nanocompósitos de PA6/claytone40 sem e com adição de teores crescentes de EPDM-MA.

A análise termogravimétrica da argila modificada claytone 40 mostrou três regiões de perda de massa que já foram discutidos no item 5.1.6.

Para os nanocompósitos de PA6/claytone40 com e sem adição crescente de EPDM e EPDM-MA, respectivamente, observou-se duas regiões de perda de massa: a primeira referente à perda de umidade que é liberada por volatilização com 1,5%

de perda de massa aproximadamente e a segunda em decorrência da própria degradação da poliamida, do EPDM, EPDM-MA e os surfactantes de alquilamônio (C_{16}/C_{18}) presentes na superfície e intercalado entre as galerias da argila claytone 40 com 4% perda de massa aproximadamente ocorrendo entre 322 e 370°C.

Comparando os valores das temperaturas iniciais ($T_{4\%}$) dos sistemas com EPDM e EPDM-MA, respectivamente, pode ser observado na Tabela 15 que os nanocompósitos contendo EPDM-MA apresentaram uma diminuição na temperatura inicial de degradação comparados aos sistemas contendo EPDM e a PA6/claytone40 com teores de 5 phr de carga.

Tabela 15 - Valores das temperaturas iniciais de degradação ($T_{4\%}$) e temperatura máxima de conversão (T_{max}) dos nanocompósitos de PA6 sem e com diferentes teores de EPDM e EPDM-MA respectivamente.

Elastômero (phr)	$T_{4\%}$ (°C)	T_{max} (°C)
0	370,5	461,4
EPDM	5	366,0
	10	376,5
	15	375,7
	20	368,4
	5	322,6
EPDM - MA	10	344,2
	15	333,1
	20	330,5
	462,4	

Em relação às temperaturas máximas (T_{max}) na Tabela 15, onde a velocidade de decomposição é máxima, os nanocompósitos contendo teores crescentes de EPDM e EPDM-MA não apresentaram diferenças significativas.

4.2.7 Propriedades mecânicas

4.2.7.1 Resistência ao impacto IZOD

Na Tabela 16 são mostrados os resultados dos ensaios de resistência ao impacto da PA6/claytone40 sem e com teores crescentes de EPDM e EPDM-MA, respectivamente. Os valores representam a média dos resultados obtidos com seus respectivos desvios padrão conforme o número de corpos de prova previstos na norma utilizada. Na Figura 40, os mesmos resultados são ilustrados graficamente.

Tabela 16 – Valores da resistência ao impacto da PA6/claytone40 e seus nanocompósitos contendo teores crescentes de EPDM e EPDM-MA respectivamente.

	Elastômero (phr)	Resistência ao Impacto (J/m)
	0	56,6 ± 8,9
EPDM	5	81,6 ± 3,9
	10	75,8 ± 5,7
	15	62,1 ± 6,1
	20	70,9 ± 3,5
	5	80,5 ± 8,7
EPDM - MA	10	124,5 ± 8,5
	15	125,7 ± 5,0
	20	245,6 ± 4,4

Quanto à resistência ao impacto, pôde-se observar de modo geral na Tabela 16 e na Figura 40 que os resultados dos nanocompósitos contendo EPDM e EPDM-MA apresentaram valores superiores quando comparados ao nanocompósito de PA6/claytone 40 (100/5), sendo que mais pronunciado para os nanocompósitos contendo teores crescentes de EPDM-MA.

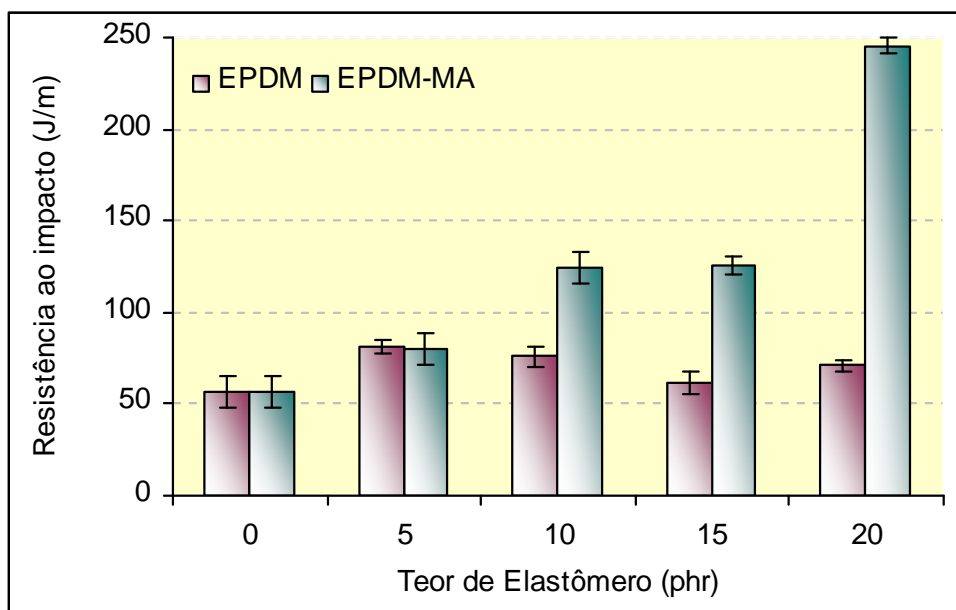


Figura 40 - Resultados de resistência ao impacto da PA6/claytone 40 e seus nanocompósitos com teores crescentes de EPDM e EPDM-MA respectivamente.

Como era esperado, o reforço da carga na matriz de PA6 promoveu aumento na rigidez do material devido às interações intermoleculares entre os grupos polares da poliamida e a superfície das lamelas dos silicatos. A adição de EPDM-MA reduziu a rigidez dos sistemas com a provável diminuição da tensão interfacial, resultando na melhor interação entre as fases dos componentes envolvidos com diminuição dos domínios, tenacificando-os.

A adição de apenas 5 phr de EPDM é suficiente para recuperar a resistência ao impacto da matriz de PA6. Porém, a adição continuada de EPDM não resultou em valores crescentes para essa propriedade. De fato, observou-se uma tendência discreta de redução. Provavelmente, a baixa adesão interfacial entre o EPDM e a PA6 produziu domínios heterogêneos do elastômero na matriz termoplástica, reduzindo a eficiência da tenacificação.

4.2.7.2 Resistência à tração

A Tabela 17 apresenta os resultados das propriedades mecânicas sob tração obtidas para os nanocompósitos de PA6/claytone 40 com teores crescentes de EPDM e EPDM-MA.

Tabela 17 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6/claytone40 com teores diferentes de EPDM e EPDM-MA.

Elastômero (phr)	Escoamento		Ruptura		E (GPa) *	
	σ (MPa)	(%)	σ (MPa)	(%)		
0	69,0 ± 0,9	2,2 ± 0,6	59,1 ± 1,3	12,3 ± 2,6	6,5 ± 0,1	
EPDM	5	58,9 ± 0,7	5,0 ± 1,0	70,6 ± 4,1	266,6 ± 38,8	4,3 ± 0,4
	10	57,5 ± 3,2	4,3 ± 0,6	53,9 ± 5,4	188,6 ± 20,8	3,8 ± 0,5
	15	46,9 ± 1,3	3,1 ± 1,8	40,1 ± 1,6	40,0 ± 11,9	3,0 ± 1,4
	20	48,2 ± 1,0	3,4 ± 0,6	42,1 ± 2,0	62,5 ± 42,0	4,3 ± 0,2
	5	55,1 ± 0,8	3,4 ± 0,9	47,6 ± 3,1	26,2 ± 10,2	3,8 ± 1,2
EPDM - MA	10	52,5 ± 2,1	3,8 ± 0,5	46,5 ± 4,8	29,4 ± 16,2	3,6 ± 0,5
	15	46,3 ± 1,2	5,8 ± 1,2	40,6 ± 0,9	34,8 ± 10,8	3,0 ± 0,6
	20	42,7 ± 1,0	6,1 ± 1,4	38,2 ± 2,2	30,4 ± 12,4	2,8 ± 0,6

E (GPa) * a 1%

A adição de 5,0 a 10 phr de EPDM ao nanocompósito PA6/claytone 40 foi suficiente para recuperar a deformação e a tensão na ruptura em relação ao compósito sem elastômero. Contudo, observou-se perda significativa de deformação e tensão na ruptura acima de 10 phr de EPDM, devido à baixa adesão interfacial entre o EPDM e a PA6 que deve ter produzido domínios heterogêneos do elastômero na matriz termoplástica, reduzindo o alongamento.

Em relação aos nanocompósitos contendo EPDM-MA, a adição de teores crescentes ao sistema promoveu diminuição na tensão na ruptura quando comparados aos nanocompósitos PA6/claytone 40, considerando os desvios padrão. Porém, a deformação na ruptura é discretamente recuperada com a adição de EPDM-MA, mantendo-se constante até 20 phr, considerando-se os desvios padrão.

Quanto ao escoamento, houve redução nos valores de tensão para todos os nanocompósitos com EPDM e EPDM-MA, enquanto que, na deformação, o comportamento foi diferente. Ocorreu diminuição com teores crescentes de EPDM e aumento com a adição contínua de EPDM-MA, considerando seus desvios padrão. Essa pequena recuperação da deformação na ruptura e discreto aumento da deformação no escoamento estão associados ao tipo de elastômero empregado. Nesse caso, em especial, o EPDM-MA, atua como concentrador de tensões em torno das partículas de argila durante o processo de deformação. Tal estado de tensão pode levar ao início de fissuras em torno de todas as partículas, e o polímero absorve, portanto, uma elevada quantidade de energia, permitindo o nanocompósito alongar-se mais, fugindo de um processo de pontos frágeis altamente localizados (KUSOMONO et al.; 2008). Outro fator pode ser atribuído às possíveis interações físico-químicas, principalmente pelos grupos MA no EPDM que contribuem para o aumento da adesão interfacial, reduzindo o tamanho dos domínios da fase elastomérica e que podem ser vistos através das reações das Figuras 25 e 26. Esses resultados estão em conformidade com os já discutidos em itens anteriores como processabilidade, reometria e resistência ao impacto. De acordo com a literatura, comportamentos semelhantes foram observados para outros sistemas já estudados contendo grupos MA, atuando como modificador de comportamento mecânico. (CHOW et al.; 2005).

Em relação ao módulo, analisou-se o módulo secante a 1% de deformação. Observou-se uma diminuição nos resultados para todos os nanocompósitos com teores de EPDM e EPDM-MA, considerando-se os desvios padrão. Essa redução nos valores do módulo está associada à adição de elastômeros, uma vez que a presença dessa fase no nanocompósito atua no sistema diminuindo a rigidez imposta pela carga reforçante, tornando-o mais flexível. Cabe ressaltar que o grau de cristalinidade apresentou resultados praticamente idênticos para os nanocompósitos, conforme revelado pelas análises de DSC.

5 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados pelas composições estudadas e discutidas nessa dissertação permitiram concluir que:

- Foi possível obter nanocompósitos PA6/claytone40, PA6/claytone40/EPDM e PA6/claytone40/EPDM-MA com estrutura intercalada e/ou esfoliada, utilizando a técnica de intercalação por fusão;
- O aumento da viscosidade dos nanocompósitos preparados em câmara de mistura não interferiu para a moldagem por injeção;
- A presença do EPDM-MA favorece a dispersão da argila organofílica na matriz de PA6 devido à possível interação físico-química entre o grupo anidrido maleico e a superfície da argila organofílica;
- Temperaturas de fusão (T_m) ligeiramente inferiores à T_m principal da PA6 surgiram em decorrência da adição mínima de nanocarga como um padrão bimodal do pico endotérmico associado à fusão cristalina da forma cristalina γ da PA6 conforme detectados pelas curvas obtidas por DSC. Esse padrão também foi observado com as composições contendo EPDM e EPDM-MA. A forma dos cristalitos foi afetada pela presença de nanocargas com o desaparecimento da forma cristalina α , típica de poliamida 6 e o aparecimento da forma cristalina γ ;
- A adição de até 2,5 phr de argila na matriz de PA6 proporcionou um ganho significativo nas propriedades térmicas, visto que teores acima de 5 phr promoveu redução da temperatura de decomposição térmica devido à ação catalítica do argilomineral;
- Os resultados de resistência ao impacto dos nanocompósitos de PA6 com teores crescentes de argila sofreram redução em seus valores considerando seus desvios padrão associado à perda do desempenho mecânico do material produzido e agravamento de sua fratura, tornando-a muito frágil conforme observado e relatado na literatura.
- A adição de EPDM-MA no nanocompósitos de PA6/claytone40 promoveu aumento nos valores de resistência ao impacto com aumento desse modificador

associado às interações entre o grupo anidrido maleico e a superfície polar da argila;

6 SUGESTÕES

A confirmação de determinados resultados obtidos na dissertação pela combinação (complementação) de diversas técnicas de caracterização consiste em esclarecer de modo concreto o comportamento dos nanocompósitos produzidos. Desse modo, algumas técnicas de caracterização necessitam ser realizadas para complementar o trabalho do laboratório.

A seguir, são descritos abaixo algumas sugestões:

Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) para investigar o tamanho dos cristalitos (esferulitos) em decorrência da adição de argila organofílica na matriz de PA6, visto que a carga reduziu o grau de cristalinidade dos nanocompósitos;

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para investigar a dispersão da argila na matriz PA6 com e sem adição de modificadores de impacto respectivamente uma vez que as técnicas de difração de raios X e reologia sugeriram a formação de estruturas intercaladas e / ou esfoliadas respectivamente.

Realização de um teste de teor de gel para quantificar a reação entre os grupos MA e a argila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AALAIE, J.; KHANBABAIE, G.; KHOSHNIYAH, R.; RAHMATPOUR, A.. Study of steady shear, morphology and mechanical behavior of nanocomposites based on polyamide 6. **Journal of Macromolecular Science: part B**, v. 46, p. 305-316, 2007.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p. 1-62, 2000.

ARAÚJO, E. M.; HAGE, E.; CARVALHO, A.J.F.. Compatibilização de blendas de poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: comportamento reológico e propriedades mecânicas das blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 205-211, 2003.

CHANDA, M.; ROY, S. K. Industrial polymers, specialty polymers, and their applications. New York: CRC Press Taylor & Francis Group; p.1-72, 2009.

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**, v.46, p.11600-11609, 2005.

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

CHOW, W.S.; ISHAK, Z.A.M.. Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites. **Polymers letters**, v. 1, p. 77-83, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, p.1282-1294, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p. 146-152, 2007.

COUTINHO, F.M.B.; SOARES, B.G.; COSTA, M.P.M.; GUIMARÃES, M.J.O.C.. Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 318-324, 2007.

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

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

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

GALLEGO, R.; GARCIA-LÓPEZ, D.; LÓPEZ-QUINTANA, S.; GOBERNADO-MITRE, I.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M.. Influence of blending sequence on micro- and macrostructure of PA6/mEPDM/EPDMgMA blends reinforced with organoclay. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 1556-1563, 2008.

GOMES, A.C.O., SOARES, B.G., PARANHOS, C.M., OLIVEIRA, M.G., OLIVEIRA, M.F.L. – Estudo da Estrutura Cristalina de Misturas Poliamida 6/Borracha Nitrílica in: Anais do 9º Congresso Brasileiros de Polímeros, Campina Grande – PB, out, 2007.

GONZÁLEZ, I.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J.. Rubber-toughened polyamide 6 / clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p.1833-1843, 2006.

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

GUIMARÃES, M.J.O.C.; COUTINHO, F.M.B.; ROCHA, M.C.G.. Polietileno de alta densidade tenacificado com elastômero metalocênico: 1. Propriedades mecânicas e características morfológicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 76-84, 2002.

HARADA, J.; WIEBECK, H.. Poliamida 6 e poliamida 6.6. In: Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações, HARADA, J.; WIEBECK, H. autores. São Paulo: Arliber Editora Ltda; 2005. p.81-94.

HE, C.; LIU, T.; TJIU, W.C.; SUE, H.-J.; YEE, A.F.. Microdeformation and fracture mechanisms in polyamide-6/ organoclay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, p. 193-202, 2008.

HOFFMANN, B.; KRESSLER, J.; STÖPPELMANN, G.; FRIEDRICH, C.; KIM, G.-M.. Rheology of nanocomposites based on layered silicates and polyamide -12. **Colloid and Polymer Science**, v. 278, p. 629-636, 2000.

KELNAR, I.; KOTEK, J.; KAPRÁLKOVÁ, L.; MUNTEANU, B.S.. Polyamide nanocomposites with improved toughness. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 288-293, 2005.

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

LIU, J.; BOO, W.-J.; CLEARFIELD, A.; SUE, H.-J.. Intercalation and exfoliation: A review on the morphology of polymer nanocomposites reinforced by inorganic layer structures. **Materials and manufacturing Processes**, v. 20, p.143-151, 2006.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

LÓPEZ, D.G.; MITRE, I.G.; FERNÁNDEZ, J.F.; PASTOR, J.M.. Influence of Clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. **Polymer**, v. 46, p.2758-2765, 2005.

MERT, M.; YILMAZER, U.. Processing and properties of modified polyamide 66-organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p.3890-3900, 2008.

OZKOC, G.; BAYRAM, G.; TIESNITSCH, J.. Microcompounding of Organoclay–ABS/PA6 Blend-Based Nanocomposites. **Polymer composites**, v. 29, p.345-356, 2008.

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

RAY, S.S.. Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.12, p. 811-842, 2006.

RODRIGUES, A.W.; ARAÚJO, E.M.; BRASILEIRO, M.I.; ARAÚJO, W.D.; NEVES, G. A.; MELO, T.J.A.. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 219-227, 2007.

SAMYN, F.; BOURBIGOT, S.; JAMA, C.; BELLAYER, S.; NAZARE, S.; HULL, R.; CASTROVINCI, A.; FINA, A.; CAMINO, G.. Crossed characterisation of polymer-layered silicate (PLS) nanocomposite morphology: TEM, X-ray diffraction, rheology and solid-state nuclear magnetic resonance measurements. **European polymer journal**, v. 44, p.1642-1653, 2008.

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

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A.. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 257-262, 2006.

TJONG, S. C.; BAO, S. P.. Impact Fracture Toughness of Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with a Maleated Styrene/Ethylene Butylene/Styrene Elastomer. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 585-595, 2005.

TUNG, J.; GUPTA, R.K.; SIMON, G.P.; EDWARD, G. H.; BHATTACHARYA, S.N.. Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v.46, p.10405 -10418, 2005.

WAGENER, R.; REISINGER, T.J.G.. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513-7518, 2003.

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

WANG, Y.; CHEN, F.-B.; LI, Y.-C.; WU, K.-C.. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites: Part B**, v. 35, p. 111-124, 2007.

XIE, W.; XIE, R.; PAN, W.P.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L.S.; VAIA, R.. **Chemical Materials**, V.14, p. 4837, 2002.

XU, G.; CHEN G.; MA, Y.; KE, Y.; HAN, M.. Rheology of a low-filled polyamide 6/montmorillonite nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p.1501-1505, 2008.

YU, S.; ZHAO, J.; CHEN, G.; JUAY, Y.K.; YONG, M.S.. The characteristics of polyamide layered-silicate nanocomposites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192-193, p. 410-414, 2007.

Yu, Z.Z.; Dasari, A.; Lim, S.-H.; Mai, Y.W.; Liu, S.; Yong, M.S.. Fracture Toughness of nylon 6/ elastomer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.67, p. 2914–2923, 2007.

ZAMMARANO, M.; BELLAYER, S.; GILMAN, J.W.; FRANCESCHI, M.; BEYER, F.L.; HARRIS, R.H.; MERIANI, S.. Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing. **Polymer**, v. 47, p. 652-662, 2006.

ZHANG, W.; CHEN, D.; ZHAO, Q.; FANG, Y.. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7953-7961, 2003.

ZHANG, Y.; YANG, J.H.; ELLIS, T.S.; SHI, J.. Crystal Structures and their effects on the properties of polyamide 12/Clay and polyamide 6-polyamide 66/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p.4782-4794, 2006.

ANEXO – Representação esquemática das formas cristalinas α e γ da Poliamida 6.

α unidade repetida

unidade cristalográfica repetida
Antiparalelo

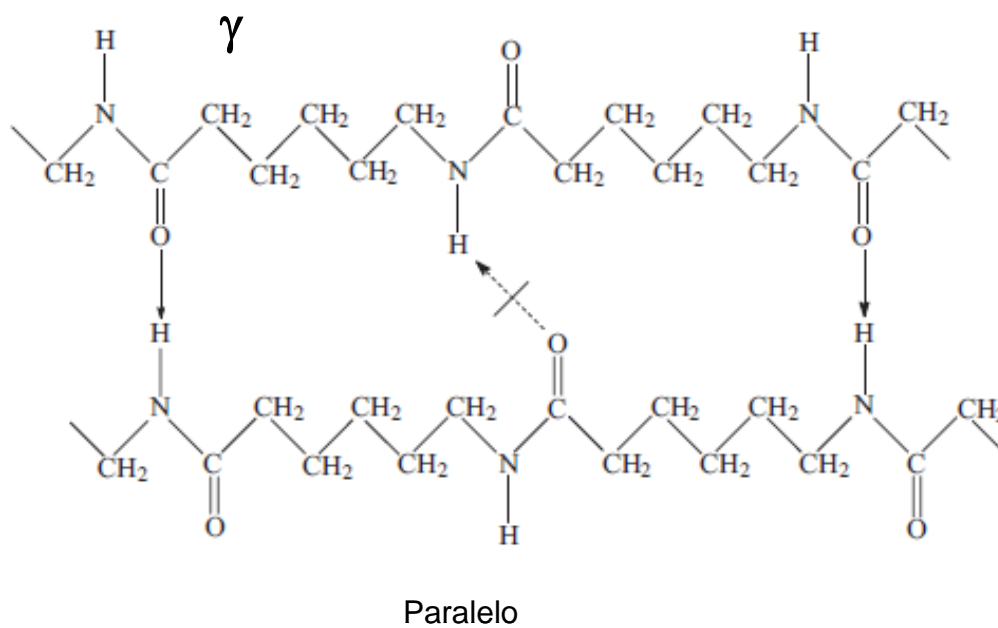


Figura I – Representação esquemática das formas cristalinas α e γ da poliamida 6.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)