

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DO EFEITO DE COMPATIBILIZAÇÃO DE ARGILAS
ORGANOFÍLICAS EM BLENDA IMISCÍVEIS DE POLIAMIDA 6 E
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE**

Autor: Paulo Henrique da Silva Leite Coelho

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Abril, 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C65e Coelho, Paulo Henrique da Silva Leite
Estudo do efeito de compatibilização de argilas organofílicas em blendas imiscíveis de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade / Paulo Henrique da Silva Leite Coelho. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Ana Rita Morales.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. Blendas. 3. Montmorilonita. 4. Polietileno. 5. Poliamida. I. Morales, Ana Rita. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of the compatibilization effect of organoclays in immiscible blends of polyamide 6 and low density polyethylene

Palavras-chave em Inglês: Nanocomposites, Blends, Montmorillonite, Polyethylene, Polyamide

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

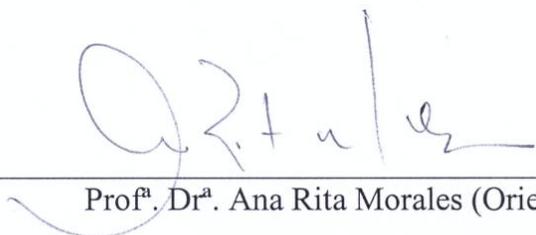
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Júlio Roberto Bartoli, Silvia Helena Prado Bettini

Data da defesa: 16/04/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

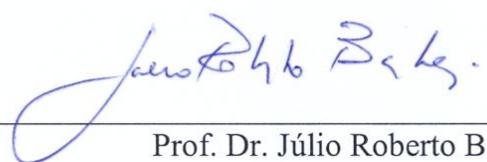
Dissertação de Mestrado defendida por Paulo Henrique da Silva Leite Coelho e aprovada em 16 de Abril de 2010 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Ana Rita Morales (Orientadora)

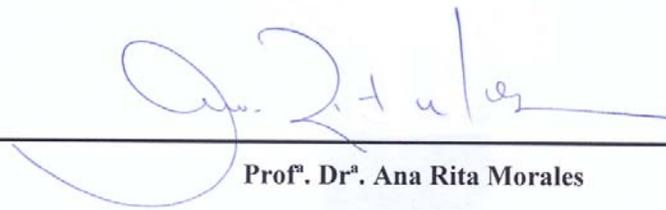


Prof.^a. Dr.^a. Silvia Helena Prado Bettini



Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Paulo Henrique da Silva Leite Coelho e aprovada pela banca examinadora em 16 de Abril de 2010.



Prof. Dr.ª Ana Rita Morales
Orientadora

Dedico este trabalho
aos meus pais, à minha avó Lucrecia[†],
e especialmente à minha amada Claudia.

Agradecimentos

À minha amada Claudia Cavalheiro de Freitas, pelo amor e dedicação demonstrados a todo instante.

A toda minha família, pais, irmãos, avós, tios e sogros, por serem os principais responsáveis pelo desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo irmão Victor Antonio Armellini, pela amizade e companheirismo desde a Graduação em todos os momentos vividos até aqui.

À minha orientadora Ana Rita Morales, pela amizade, orientação, incentivo e confiança durante a realização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros pelo seguro ensinamento concedido nas disciplinas.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Ana Gláucia, Denílton e José Luis pela amizade e conhecimentos transmitidos.

À empresa Cromex S.A. por fornecer materiais e permitir o uso de equipamentos para realização dos experimentos, em especial aos funcionários Fábio e Lucas pela atenção e paciência.

À Claudenete Leal do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM – UNICAMP pela paciência e competência na realização da análise térmica dinâmico-mecânica.

À Kelly Palma do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ-UNICAMP pela análise microscopia eletrônica de varredura.

À Márcia Cristina Branciforti do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (LCE/DEMa) da UFSCar pela realização da análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

O trabalho descreve a obtenção de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade, poliamida 6, polietileno enxertado com anidrido maleico e montmorilonita organofilicamente modificada com o objetivo de estudar o efeito de compatibilização da argila organofílica nas blendas de polietileno e poliamida. Os compostos foram preparados pelo método de intercalação do fundido em extrusora dupla-rosca e os corpos de prova, obtidos por injeção, foram caracterizados por análise térmica dinâmico-mecânica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica e teste mecânicos de resistência a tração e ao impacto. As análises térmicas revelaram uma ligeira queda da estabilidade térmica associada ao efeito de degradação do modificador encontrado na argila; o aparecimento de um novo pico de fusão nas curvas de DSC dos nanocompósitos foi associado à formação de uma nova fase cristalina na poliamida 6, causado pela presença da argila. As análises morfológicas revelaram uma adequada homogeneidade nos nanocompósitos e uma redução dos tamanhos dos domínios das duas fases da blenda, de forma que nenhum aglomerado foi observado, o que mostra que houve uma boa dispersão da argila na matriz. As análises estruturais confirmaram esta boa dispersão através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e da difração de raios-X (DRX), que revelaram que a argila teve suas camadas parcialmente intercaladas e/ou esfoliadas em todos os nanocompósitos estudados, e que esta estrutura encontrada proporcionou uma melhora significativa nas propriedades mecânicas dos compostos.

Palavras-chave: nanocompósitos, blendas, montmorilonita, polietileno, poliamida.

ABSTRACT

This work describes the behavior of nanocomposites of polyamide 6 (PA6), low density polyethylene (LDPE) and an organophilic montmorillonite. The compatibilization effect of the organophilic clay was studied with and without the presence of a maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MA). The nanocomposites were prepared by melt intercalation on a twin screw extruder. The samples were prepared by injection molding, and characterized using scanning electron microscopy (SEM), wide-angle X-diffraction (WAXD), dynamic mechanical analysis (DMA), transmission electron microscopy (TEM) and differential scanning calorimeter (DSC). Mechanical properties as tensile strength and impact strength were also evaluated. The thermal analysis showed a slight decrease in thermal stability that was associated with the effect of degradation of the modifier of the clay; the emergence a new melting peak for the Polyamide 6 associated to a new crystalline phase due the clay nucleation effect. The morphologic analysis showed two phases for all systems but a reduction on the particle dimension due the presence of the clay, with low differences by the use of the compatibilizer. Structural analysis confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD), which had its clay layers extensive exfoliated, with some small degree of intercalation nanocomposites at all, and that this structure has provided a significant improvement in mechanical properties of compounds.

Key words: nanocomposites, blends, montmorillonite, polyethylene, polyamide.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 POLIETILENO.....	4
2.2 POLIAMIDA.....	5
2.3 BLENDA.....	6
2.3.1 Considerações gerais.....	6
2.3.2 Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas Poliméricas.....	6
2.3.3 Métodos para a Preparação de Blendas.....	8
2.3.4 Blendas de Poliamida e Polietileno.....	9
2.4 COMPÓSITOS.....	12
2.5 NANOCOMPÓSITOS.....	13
2.5.1 Considerações gerais.....	13
2.5.2 Argilas.....	14
2.5.3 Estruturas dos nanocompósitos.....	16
2.5.4 Preparação dos nanocompósitos.....	17
2.5.4.1 Processo de Extrusão.....	19
2.5.5 Propriedades dos nanocompósitos.....	21
2.5.5.1 Propriedades mecânicas.....	22
2.5.5.2 Propriedades de barreira.....	22
2.5.5.3 Propriedades Térmicas.....	23
2.5.5.3.1 Estabilidade Térmica.....	23
2.5.5.3.1 Cristalinidade.....	24
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS E BLENDA.....	26
2.6.1 Caracterização Estrutural.....	26
2.6.1.1 Difração de Raios-x.....	26
2.6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
2.6.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	32
2.6.2 Propriedades Mecânicas.....	35

2.6.2.1	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	35
2.6.2.2	Resistência à Tração.....	38
2.6.2.3	Resistência ao Impacto.....	39
2.6.3	Análise térmica.....	40
2.6.3.1	Análise Termogravimétrica.....	40
2.6.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	42
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL.....		45
3.1	INTRODUÇÃO.....	45
3.2	PARTE EXPERIMENTAL I.....	45
3.2.1	Materiais.....	45
3.2.2	Métodos de Preparação das Blendas.....	49
3.2.3	Técnicas de Caracterização das Blendas.....	50
3.2.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
3.3.1	Estudo da Morfologia das Blendas por MEV.....	51
3.3.2	Definição do Compatibilizante.....	54
3.4	PARTE EXPERIMENTAL II.....	55
3.4.1	Materiais.....	55
3.4.2	Metodologia.....	56
3.4.2.1	Planejamento Experimental para a Verificação do Efeito da Variação da Concentração de Argila e da Concentração do Agente Compatibilizante nos Nanocompósitos.....	56
3.4.2.2	Preparação dos Nanocompósitos.....	57
3.4.2.3	Secagem dos Nanocompósitos.....	58
3.4.2.4	Moldagem por Injeção.....	58
3.4.3	Técnicas de Caracterização.....	58
3.4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
3.4.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	59
3.4.3.3	Difração de Raios-x.....	59
3.4.3.4	Análise Termogravimétrica.....	60
3.4.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	60

3.4.3.6	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	60
3.4.3.7	Resistência à Tração.....	61
3.4.2.8	Resistência ao Impacto.....	61
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
3.5.1	Estudo Morfológico e Estrutural dos Nanocompósitos.....	61
3.5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
3.5.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	64
3.5.1.3	Difração de Raios-X.....	67
3.5.2	Estudo das Propriedades Térmicas.....	69
3.5.2.1	Estabilidade Térmica.....	69
3.5.2.2	Análise da Cristalinidade por Calorimetria Exploratória Diferencial e Difração de Raios-X.....	71
3.5.3	Estudo das Propriedades Mecânicas.....	78
3.5.3.1	Análise Dinâmico-Mecânica.....	78
3.4.3.2	Resistência a Tração.....	83
3.5.3.3	Resistência ao Impacto.....	102
CAPÍTULO 4	– CONCLUSÕES.....	107
CAPÍTULO 5	– SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
CAPÍTULO 6	– REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
APÊNDICE I	123
APÊNDICE II	126
APÊNDICE III	127
APÊNDICE IV	132
APÊNDICE V	135
APÊNDICE VI	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fórmula estrutural do anidrido maléico

Figura 2.2 – Reação de Amidação

Figura 2.3 – Reação de Acidólise.

Figura 2.4 – Estrutura dos Filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio na galeria.

Figura 2.5 – Estruturas dos Nanocompósitos.

Figura 2.6 – Extrusora dupla rosca.

Figura 2.7 – Ilustração de emissão de raios-X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron delata energia.

Figura 2.8 – Difratomogramas de raios-X obtidos para argilas: a) argila sódica, b) argila organofílica intercalada com alquilamônio, c) argila organofílica intercalada com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato.

Figura 2.9 – Difratomogramas de raios-X de nanocompósitos de PA6, PEAD e argila, com os compatibilizantes EAA e PBO.

Figura 2.10 – Difratomogramas de raios-X das amostras PA6, PEBD, PA6/PEBD, PA6/PEBD com 3% de Argila preparada com PA6 (80/20/03) (Nano 1) e PA6/PEBD contendo 3% de argila preparada com PEBD (80/20/03) (Nano 2).

Figura 2.11 – MEV da Blenda de PEAD/PA6 (a), e dos nanocompósitos PEAD/PA6/15A (b) e PEAD/PA6/EAA/PBO/15A (c).

Figura 2.12 – Microscopias de blendas de PC/SAN mantidas a 190°C por 24h: (a) PC/SAN (30/70); (b) PC/SAN/Cloisite 20A (27/63/10).

Figura 2.13 – MET do copolímero com 15% em peso de argila (a). I e S representam, respectivamente, a dispersão individual e em aglomerados de argila; MET do PEAD com 20% em peso de argila (b).

Figura 2.14 – Curvas representativas com valores de T_g : polímero 1 puro, polímero 2 puro e blenda (polímero 1/polímero 2).

Figura 2.15 – Gráfico de DMTA, $\tan \delta$ *versus* temperatura para a PA6 pura, PN 1,5%, PN 35 e PN 4,5%.

Figura 2.16 – Resistência ao Impacto Izod Entalhado do PN *versus* mSEBS (wt%).

Figura 3.1 – Microscopias: (a) e (b) do PEBD/PA6; (c) e (d) do PEBD/PA6/SEBS-g-AM; (e) e (f) do PEBD/PA6/PE-g-AM; e (g) e (h) do PEBD/PA6/SEBS-g-AM/PE-g-AM.

Figura 3.2 – Representação Estrutural da Octadecilamina.

Figura 3.3 – Representação Estrutural Simplificada da Octadecilamina.

Figura 3.4 – Microscopias de 500X e 2000X: a) e b) PEBD/PA6/3AM; c) e d) PEBD/PA6/6Argila/3AM; e) e f) PEBD/PA6/3Argila/3AM; g) e h) PEBD/PA6/6Argila; e i) e j) PEBD/PA6/3Argila.

Figura 3.5 – Microscopias Eletrônicas de Transmissão dos nanocompósitos: a) e b) PEBD/PA6/6Argila/3AM; c) e d) PEBD/PA6/3Argila/3AM; e) e f) PEBD/PA6/6Argila; e g) e h) PEBD/PA6/3Argila.

Figura 3.6 – Difratoogramas de raios-X da Nanomer I.30 T e dos nanocompósitos.

Figura 3.7 – Curva de DSC para a amostra do PEBD puro.

Figura 3.8 – Curva de DSC para a amostra de PA6 pura.

Figura 3.9 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/3AM.

Figura 3.10 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/3Argila.

Figura 3.11 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/6Argila.

Figura 3.12 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/3Argila/3AM.

Figura 3.13 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/6Argila/3AM.

Figura 3.14 – Surgimento de um novo pico de fusão na fase da PA6.

Figura 3.15 – Difratoogramas de Raios-X para PEBD, PA6, PEBD/PA6, PEBD/PA6/3AM e Nanocompósitos.

Figura 3.16 – Curvas do Módulo de Armazenamento dos polímeros puros e da blenda, através do teste de flexão por *Tri-point*.

Figura 3.17 – Curvas do Módulo de Armazenamento dos Nanocompósitos, através do teste de flexão por *Dual Cantiliver*.

Figura 3.18 – Curvas da $\tan \delta$ dos Nanocompósitos.

Figura 3.19 – Curvas do Módulo de Perda dos Nanocompósitos.

Figura 3.20 – Gráfico em colunas para o Módulo Elástico.

Figura 3.21 – Gráfico de Pareto para o Módulo Elástico.

Figura 3.22 – Gráfico de colunas para a Tensão na Força Máxima.

Figura 3.23 – Gráfico de Pareto para a Tensão na Força Máxima.

Figura 3.24 – Gráfico de colunas para a Tensão de Ruptura.

Figura 3.25 – Gráfico de Pareto para a Tensão de Ruptura.

Figura 3.26 – Gráfico de colunas para a Deformação Específica na Força Máxima.

Figura 3.27 – Gráfico de Pareto para Deformação Específica na Força Máxima.

Figura 3.28 – Gráfico de Colunas para a Deformação Específica de Ruptura.

Figura 3.29 – Gráfico de Pareto para Deformação Específica de Ruptura.

Figura 3.30 – Gráfico da média dos valores de Resistência ao Impacto.

Figura 3.31 – Gráfico de Pareto para o teste de Resistência ao Impacto.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades do G 803.

Tabela 3.2 – Propriedades da MAZMID B 260.

Tabela 3.3 – Propriedades do AMPLIFY™ GR 216.

Tabela 3.4 – Propriedades do KRATON™ FG1901X.

Tabela 3.5 – Formulações das blendas preparadas e temperaturas de processo.

Tabela 3.6 – Porcentagem de perda de massa das amostras pós-secagem.

Tabela 3.7 – Valores de diâmetro médio para os domínios da fase dispersa para amostras com aproximação de 2000X.

Tabela 3.8 – Número de domínios das fotomicrografias de blendas com e sem a presença de compatibilizante.

Tabela 3.9 – Propriedades Nanomer I.30T 7.

Tabela 3.10 – Variáveis e níveis utilizados no Planejamento Fatorial 2² Completo.

Tabela 3.11 – Concentrações (pcr) das formulações dos nanocompósitos.

Tabela 3.12 – Condições de Injeção utilizadas para a moldagem dos corpos de prova.

Tabela 3.13 – Valores de espaçamentos basais – d(001) – para Nanomer I.30 T e nanocompósitos.

Tabela 3.14 – Valores de massa, temperatura de degradação térmica, resíduo, % de argila e umidade retiradas das curvas de TGA correspondente a cada material.

Tabela 3.15 – Valores de T_m e ΔH para os polímeros puros, blenda e nanocompósitos.

Tabela 3.16 – Valores dos ângulos 2θ para PEBD, PA6, PEBD/PA6, PEBD/PA6/3AM e Nanocompósitos.

Tabela 3.17 – Módulo de Armazenamento (E') para as temperaturas 30, 60 e 110°C em comparação com o E' obtido na Análise de Resistência a Tração.

Tabela 3.18 – Temperaturas de Transição Vítrea da PA6.

Tabela 3.19 – Resultados dos ensaios de Tração, onde 1 = PEBD; 2 = PA6; 3 = PEBD/PA6/3AM; 4 = PEBD/PA6/3Argila/3AM; 5 = PEBD/PA6/6Argila/3AM; 6 = PEBD/PA6/3Argila; 7 = PEBD/PA6/6Argila.

Tabela 3.20 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Módulo Elástico.

Tabela 3.21– Análise de Variância (ANOVA) para o Módulo Elástico.

Tabela 3.22 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Tensão na Força Máxima.

Tabela 3.23 – Análise de Variância (ANOVA) para a Tensão na Força Máxima.

Tabela 3.24 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Tensão na Força Máxima.

Tabela 3.25 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Tensão de Ruptura.

Tabela 3.26 – Análise de Variância (ANOVA) para a Tensão de Ruptura.

Tabela 3.27 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Tensão de Ruptura.

Tabela 3.28 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Deformação Específica na Força Máxima.

Tabela 3.29 – Análise de Variância (ANOVA) para a Deformação Específica na Força Máxima.

Tabela 3.30 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Deformação Específica na Força Máxima.

Tabela 3.31 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Deformação Específica de Ruptura.

Tabela 3.32 – Análise de Variância (ANOVA) para a Deformação Específica de Ruptura.

Tabela 3.33 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Deformação Específica de Ruptura.

Tabela 3.34 – Resultados para a Resistência ao Impacto.

Tabela 3.35– Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Resistência ao Impacto.

Tabela 3.36 – Análise de Variância (ANOVA) para Resistência ao Impacto.

Tabela 3.37 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Resistência ao Impacto.

NOMENCLATURA

Å	Angstrom (10^{-10} metro)
AA	Ácido acrílico
Al	Alumínio
AM	Anidrido maleico
bar	Unidade de pressão
°C	Graus Celsius
Ca	Cálcio
cm	Centímetro (10^{-2} m)
ΔG_m	Energia livre de Gibbs
ΔH_m	Entalpia
ΔS_m	Entropia
D	Diâmetro
d	Espaço interplanar do cristal
DMF	Dimetilformamida
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
EAA	Copolímero de etileno e ácido acrílico
EMAA	Copolímero de etileno e ácido metacrílico
EVA	Copoli (estireno/acetato de vinila)
Fe	Ferro
ft	Pé (0,3048 m)
g	Gramma
GMA	Metacrilato de glicidila
GPC	Cromatografia de permeação em gel
H	Hidrogênio
Hz	hertz

J	Joule
K	Quilo
lbs	Libras
L	Largura
Li	Lítio
M	Mega
m	Metro
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
μm	Micrômetro (10^{-6} m)
min	Minuto
mL	10^{-3} L
mm	10^{-3} m
MMT	Montmorilonita
M_n	Massa molecular numérica média
MQ_{ep}	Média quadrática do erro puro
MQ_{faj}	Média quadrática da falta de ajuste
MQ_R	Média quadrática da regressão
MQ_r	Média quadrática dos resíduos
M_w	Massa molecular média em peso
M_z	Massa molecular média
N	Newton
n	Ordem de difração
Na	Sódio
nm	Nanômetro (10^{-9} m)
NR	Borracha natural
O	Oxigênio
O-MMT	Montmorilonita organofílica
p	Pico (10^{-12})
Pa	Pascal

PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Poliétileno
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEBD	Poliétileno de baixa densidade
PELBD	Poliétileno linear de baixa densidade
PEUAMM	Poliétileno de ultra-alta massa molar
PEUBD	Poliétileno de ultra-baixa densidade
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PN	Nanocompósito
pcr	partes por cem de resina
PS	Poliestireno
psi	Unidade de pressão
PU	Poli(uretano)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
SAN	Estireno acrilonitrila
SEBS	Estireno – estireno/butileno – estireno
sen	Seno
SiO ₂	Dióxido de silício
T	Temperatura
tan	Tangente
T _{ext, câmara}	Temperatura externa da câmara
T _{f fundido}	Temperatura final do fundido
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T _{int, câmara}	Temperatura interna da câmara
T _m	Temperatura de fusão
V	Volts

w	fração do polímero
W	Watts
wt%	Porcentagem em massa

LETRAS GREGAS

θ	Ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
\varnothing	Fração volumétrica

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Nanotecnologia é um dos campos mais avançados e fascinantes da ciência, e tem como objetivo a criação de novos materiais e o desenvolvimento de novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Esse estudo e desenvolvimento de novos materiais são uma das linhas de pesquisa de grande interesse, tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico.

A nanotecnologia não é uma tecnologia específica, mas todo um conjunto de técnicas baseadas na Física, na Química, na Biologia, na Ciência e Engenharia de Materiais, e na Computação, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo. As aplicações possíveis incluem: aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, para prédios, automóveis, aviões; e muito mais inovações em desenvolvimento ou que ainda não foram sequer imaginadas. Economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias primas escassas, são possibilidades muito concretas dos desenvolvimentos em nanotecnologia que estão ocorrendo hoje e podem ser antevistos [1].

Atualmente, existe uma vasta literatura publicada relacionada a um dos mais desenvolvidos campos da nanotecnologia, o de nanocompósitos, especialmente os poliméricos contendo cargas inorgânicas como argila, alumina, sílica, dióxido de titânio.

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos pela dispersão de cargas com dimensões nanométricas em resinas convencionais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros. É uma importante alternativa aos compósitos convencionais e blendas poliméricas, pois combinam a excelente flexibilidade, baixa densidade e fácil processamento do polímero com alta resistência mecânica, rigidez e resistência térmica, além de apresentarem melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama.

A nanocarga mais empregada na preparação de nanocompósitos é a argila montmorilonita (MMT) com diversas matrizes poliméricas como poli(metacrilato de metila), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), poli(cloreto de vinila), copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno), entre outras, e os nanocompósitos são empregados nas áreas automobilística, de embalagens, aplicações

médicas, filmes anti-corrosão, materiais têxteis, sistemas de liberação controlada de drogas por polímeros, etc.

A Toyota Central R&D Laboratories foi a pioneira no desenvolvimento de nanocompósitos nos anos 80 e 90, divulgando sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura de poliamida e argila montmorilonita, com aumentos significativos nas propriedades mecânicas, de barreira e resistência térmica em relação ao polímero puro. A Toyota em 1995 foi a primeira empresa a utilizar esse nanocompósito em parte de um dos seus carros populares, e depois licenciou sua patente de tecnologia de produção de nanocompósitos à base de montmorilonita para empresas como a Nanocor e UBE Technologies [2].

Com a evolução da tecnologia de compatibilização da montmorilonita com várias matrizes poliméricas e o desenvolvimento de produção de nanocompósitos durante o processo de extrusão, a partir de 1999, ocorreu-se um aumento da disponibilidade de nanocompósitos em escala mundial.

Diversas pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos vêm sendo realizadas atualmente, focadas principalmente na área automobilística e de embalagem [2].

O crescente aumento no consumo de materiais de vida útil curta, principalmente de embalagens e descartáveis, aliado à falta de uma política nacional de gerenciamento do resíduo sólido urbano no Brasil, são questões ambientais preocupantes atualmente [3]. As embalagens multicamadas são amplamente utilizadas para o acondicionamento de alimentos, sendo que seu consumo triplicou entre 1995 e 2005. A presença de diferentes materiais na composição deste tipo de embalagem - papel, polietileno de baixa densidade (PEBD) e alumínio - dificulta a sua reciclagem, devido à necessidade de separação destes diferentes materiais [4, 5].

A mistura de poliamida e polietileno é uma alternativa interessante devido ao comportamento complementar destes polímeros. As poliamidas apresentam excelentes propriedades de barreira a hidrocarbonetos, alta resistência à tração, mas são sensíveis ao entalhe em ensaios de resistência ao impacto e apresentam baixa estabilidade dimensional devido à alta absorção de água. Já os polietilenos, apresentam uma alta resistência ao impacto, melhor processabilidade, mas baixa permeabilidade a solventes orgânicos e gases [6].

Entretanto, para o bom desempenho destas blendas torna-se necessária a compatibilização do sistema.

Embalagens flexíveis são muitas vezes compostas por camadas de Poliamida e de Polietileno para a obtenção de filmes de alta barreira e adequadas propriedades de soldagem. No entanto a reutilização destes filmes no processo de reciclagem interna das empresas ou mesmo das embalagens descartáveis é de grande dificuldade pela incompatibilidade destas resinas. A possibilidade de reutilização dos chamados *refiles* nas próprias embalagens é de grande importância para a redução dos custos das embalagens como também no aspecto ambiental, pela redução de resíduo. A compatibilização permite também a utilização destas blendas para a fabricação de peças injetadas com grandes vantagens devido à obtenção de propriedades intermediárias às dos polímeros de origem.

O objetivo deste trabalho é o de estudar o efeito de compatibilização da argila organofílica nas blendas de PA6 e PEBD. O trabalho prevê a comparação dos sistemas com agentes compatibilizantes e argilas e tem-se a expectativa de uma grande melhora no comportamento da blenda, tanto pela compatibilização como pelo efeito de reforço que a argila proporciona desde que devidamente dispersa na matriz.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIETILENO

As poliolefinas respondem por, aproximadamente, 60 % do mercado mundial de termoplásticos, sendo que, desse total, os polietilenos representam uma fração em torno de 40 %. No Brasil, a situação do mercado é similar, de tal forma que, as poliolefinas representam 65 % do mercado de termoplásticos e os polietilenos respondem por 43 % dessa porção [9].

Dependendo das condições reacionais, cinco tipos diferentes de polietilenos podem ser obtidos: o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) e o polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD) [9].

O PEAD é um termoplástico que apresenta alta resistência ao impacto e considerável resistência a solventes químicos. Sua polimerização pode ocorrer por três rotas diferentes: polimerização em suspensão (slurry), polimerização em solução e polimerização em fase gasosa. O processo em suspensão produz somente PEAD, enquanto que os demais permitem a produção de PEAD ou PELBD (plantas swing). A entrada no mercado dos catalisadores metallocênicos, em meados da década de 90, abriu caminho para uma nova série de compostos poliolefinicos, os chamados mPE, os quais permitem a combinação de propriedades, antes restritas exclusivamente ao PEBD ou ao PEAD [10, 11].

Os polietilenos produzidos sob alta pressão foram denominados Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), pois apresentam baixo grau de cristalinidade devido ao elevado teor de ramificações da cadeia. De modo geral, o PEBD é destinado para aquelas aplicações que exigem flexibilidade e transparência, enquanto que o PEAD atende às aplicações que exigem rigidez, resistência mecânica e a solventes. Dessa forma, o uso por excelência do PEAD ocorre no setor de embalagens moldadas por sopro ou por injeção [9].

2.2 POLIAMIDA

As poliamidas, também conhecidas como Nylons, formam uma família de termoplásticos usados na fabricação de fibras sintéticas e artefatos de engenharia. Os principais representantes dessa família de termoplásticos são a PA 6 (ou Nylon 6) e a PA 6,6 (ou Nylon 6,6), sendo que este foi o primeiro produto a ser comercializado pela Du Pont em 1938 [12]. Devido à sua resistência térmica em elevadas temperaturas, a PA foi o primeiro termoplástico a ser usado em aplicações de engenharia. Graças à sua versatilidade em compor diversas formulações, mantendo um melhor balanço de suas propriedades de interesse, ela continua sendo bastante empregada até hoje, apesar dos quase 70 anos decorridos desde seu lançamento [13]. A primeira aplicação comercial do náilon foi como cerdas para escovas dentais, contudo, o seu primeiro sucesso comercial ocorreu com o seu emprego para fabricar meias femininas em 1940, às quais, rapidamente, se tornaram uma febre. Devido à entrada dos Estados Unidos da América na II Guerra Mundial em 1942, seu uso comercial tornou-se difícil, uma vez que, a PA 6,6 passou a ser usada na fabricação de artefatos militares, tais como, pára-quadras e cordas [12].

A PA 6,6 é produzida comercialmente através da polimerização por condensação do ácido adípico e da hexametileno diamina, ambos monômeros formados por 6 átomos de carbono, daí a denominação PA 6,6. Estruturalmente, as PA apresentam um elevado índice de ligações de hidrogênio intermoleculares, tornando suas cadeias regularmente orientadas e conferindo-lhes um grau de cristalinidade que varia de 50 a 70% [14].

A PA 6 é produzida comercialmente através da polimerização por adição, promovendo a reação de abertura de anéis de caprolactamas. Estruturalmente ela não é muito diferente da PA 6,6 e suas propriedades são semelhantes. Ocorre que, ao patentear o Nylon 6,6, a Du Pont obrigou seus concorrentes a procurarem uma alternativa viável para concorrer com o novo produto [12].

O número de carbonos do (s) monômero (s) empregado (s) na síntese da PA é usado para a sua designação, dessa forma, outros tipos de PA que podem ser encontrados são: a PA 4,6, a PA 10, a PA 11, a PA 12, às quais se diferenciam pelo melhor desempenho em determinada propriedade. De modo geral, todas apresentam combinação entre rigidez e tenacidade, coeficiente de atrito baixo e alta resistência térmica e química [13].

2.3 BLENIDAS

2.3.1 Considerações gerais

A mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes, é chamada de blenda polimérica, ou, simplesmente blenda. A grande atenção dada às blendas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/comercial, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento de novas rotas sintéticas. Dessa maneira, as blendas poliméricas são uma versátil solução tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse, as quais, dificilmente seriam obtidas usando-se os homopolímeros disponíveis [15,16].

A primeira patente registrada de uma mistura polimérica, composta por borracha natural (NR) e gutta percha, data em 1846. Já, a primeira mistura de polímeros sintéticos, poli(cloreto de vinila) e poli(acetato de vinila) (PVC/PVAc), foi patenteada em 1928 [17]. Atualmente, a prática de misturar polímeros tornou-se bastante usual, tanto o interesse acadêmico como industrial/comercial.

2.3.2 Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas Poliméricas

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes confundidos, no entanto, referem-se a conceitos distintos, embora estejam relacionados entre si. A miscibilidade é uma característica intrínseca dos materiais, e é definida em termos de fatores termodinâmicos, tais como, a entalpia e a entropia de mistura [21]. A miscibilidade entre polímeros ocorre quando a energia livre de mistura é negativa ($\Delta G_m < 0$, Eq. 1) e essa satisfaça uma condição adicional, Eq. 2, onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente [18]:

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

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2) > 0 \quad (2)$$

A energia livre de mistura é governada por dois fatores: o entálpico (ΔH_m) e o entrópico (ΔS_m , conforme Eq. 1). No entanto, o ΔS_m é desprezível devido ao grande tamanho das macromoléculas. Dessa forma sistemas poliméricos miscíveis ocorrem quando existe um fator entálpico favorável ($\Delta H_m < 0$). Situação essa, encontrada quando existem interações intermoleculares exotérmicas, como por exemplo, a ligação de hidrogênio, interações íon-dipolo, interações ácido-base e complexação por metais de transição [19].

Nas misturas poliméricas, que não apresentam tais interações, espera-se que esse sistema seja imiscível. Nesses casos, o componente majoritário forma uma matriz contínua e o componente minoritário forma domínios dispersos, cujo tamanho e formato dependem de diversos fatores, tais como: a relação de viscosidade no estado fundido entre os componentes, a tensão e a adesão interfaciais, as condições de processamento, etc. Dessa forma, as propriedades finais dessas blendas são fortemente afetadas pela fração volumétrica dos dois componentes, pela distribuição de tamanhos e formato dos domínios, pela tensão interfacial e pela adesão entre as duas fases [20].

A imiscibilidade entre os componentes de uma blenda frequentemente leva à obtenção de materiais com propriedades mecânicas inferiores em comparação aos respectivos homopolímeros. Nesses casos, é possível promover aquelas interações intermoleculares citadas anteriormente, através do uso de copolímeros em bloco e de enxertia funcionalizados, os quais se localizam, preferencialmente, na interface polímero-polímero atuando como compatibilizantes.

A compatibilidade, por sua vez, é um termo de definição muito mais abrangente e, em sentido estritamente tecnológico, pode ser usado para descrever a obtenção de resultados desejados ou benéficos quando dois ou mais polímeros são misturados. De modo geral, a compatibilidade está relacionada à obtenção de uma melhor dispersão de uma fase em uma matriz, através da redução da tensão interfacial e do aumento da adesão interfacial, por meio de um terceiro componente que promove a formação de uma terceira interfase [21]. Este componente, chamado de compatibilizante, pode ser adicionado ao sistema ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda. Neste segundo método, conhecido como

compatibilização reativa, mistura reativa ou processamento reativo, os componentes da blenda são passíveis de reações químicas no estado fundido, obtendo-se um copolímero que apresenta diferentes segmentos de cadeia, proveniente dos diferentes componentes da blenda. O agente compatibilizante gerado localiza-se preferencialmente na região interfacial, e seu papel é similar aos agentes emulsificantes de baixa massa molar utilizados em sistemas líquidos imiscíveis [22].

2.3.3 Métodos para a Preparação de Blendas

Quando um dos polímeros utilizado na preparação de blendas é cristalino (por exemplo, o polietileno), dificilmente se terá um sistema totalmente miscível, e isso diminui a possibilidade de resultar um sistema compatível. Geralmente, essas misturas são miscíveis no estado fundido, mas quando resfriados se separam. No caso em que os dois polímeros são cristalizáveis (por exemplo, polietileno e poliamida 6) a interface é muito prejudicada, aumentando também as regiões interfaciais concentradoras de tensões, dificultando a compatibilidade.

As formas mais frequentes para melhorar essa interação são:

- 1) Adicionar um agente compatibilizante, o qual aumenta a adesão entre os polímeros e melhora as propriedades mecânicas do material resultante; ou
- 2) Através do processamento reacional em que os polímeros são colocados e processados em um misturador mecânico (extrusora): devido ao cisalhamento ocorre a quebra da cadeia, com a formação de grupos reativos nos segmentos da cadeia, os quais reagem entre si formando copolímeros e melhorando as propriedades mecânicas do material resultante.

A obtenção das blendas poliméricas feitas por meio da técnica de extrusão baseia-se na termodinâmica e nas condições físicas e reológicas dos componentes do sistema (razão de viscosidade, elasticidade, tensão interfacial, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão) durante o processo de fusão e mistura. Além disso, a morfologia da blenda depende, sobretudo, do grau de mistura e da taxa de resfriamento, sendo de extrema importância, pois apresenta influência direta nas propriedades finais do material obtido [23].

2.3.4 Blendas de Polietileno e Poliamida

A compatibilização da blenda imiscível de PA6 com polietileno (PE) é interessante, pois a PA6 apresenta maior resistência à tração e à flexão e boa resistência a solventes apolares. Por outro lado, o PE apresenta maior resistência ao impacto e baixa absorção de umidade [24–26]. Porém, para o sucesso de compatibilização entre estes materiais é fundamental a utilização de agentes compatibilizantes. Os mais usados para esse fim são o PE enxertado com anidrido maleico (PE-g-AM) ou PE enxertado com ácido acrílico (PE-g-AA) [27, 28].

O anidrido maleico, mostrado na Figura 2.1, é um anel rígido com 5 membros, polar, com momento dipolo permanente, ponto de fusão 60°C e ponto de ebulição 202°C.

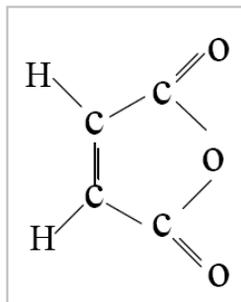


Figura 2.1 – Fórmula estrutural do anidrido maleico

O anidrido maleico é um grupo funcional de alta polaridade, e além de ser utilizado como agente compatibilizante de blendas, outra aplicação importante é o de promover uma forte interação com as argilas utilizadas em nanocompósitos. Atua como eficiente agente compatibilizante porque as interações polares com a argila polar são favoráveis. Seu efeito tem sido amplamente relatado principalmente em nanocompósitos de polímeros apolares e argilas organofílicas [87].

YORDANOV e MINKOVA [29] estudaram a estabilidade térmica, o efeito da massa molar e da absorção d'água, sobre a dureza de blendas de PEBD e PA6 em diversas composições (90/10, 75/25, 60/40, 40/60, 25/75 e 10/90) compatibilizadas com PE-g-AA. Os autores verificaram que a dureza da blenda não é afetada pela massa molar do PEBD, porém, ela diminui com a adição do compatibilizante, devido à redução da cristalinidade da PA6. No entanto, a blenda não compatibilizada absorve mais água e passa a exibir menor

dureza. Além disso, a compatibilização aumenta a estabilidade térmica, melhora a dispersão e diminui o tamanho de partículas da fase dispersa.

WEI *et al.* [30] prepararam blendas de PEBD disperso em PA6 (nas proporções de 20/80, 33/67 e 50/50) e compatibilizadas com PEBD-g-GMA. O aumento do torque durante a mistura foi considerado uma evidência da reação de acoplamento entre o compatibilizante e a PA6. Outro efeito observado foi a redução no tamanho dos domínios de PEBD. A estrutura cristalina da PA6 foi modificada pela adição do compatibilizante.

A utilização de copolímeros de etileno e ácido acrílico (EAA) ou metacrílico (EMAA), na compatibilização de blendas de poliamida e poliolefinas também é bem descrita na literatura, sendo que muitos destes copolímeros são utilizados na forma de ionômeros, os quais são obtidos pela neutralização total ou parcial dos grupos ácidos com sais metálicos. O uso de ionômeros introduz interações específicas com a poliamida, as quais podem ser do tipo ligações de hidrogênio, íon-dipolo, ácido-base ou de coordenação [31, 32].

Diversas outras reações podem ocorrer no estado fundido durante o processamento de polímeros que apresentam grupos funcionais. A reação entre o grupo amino terminal da poliamida e o grupo ácido presente no poli(etileno-*co*-ácido metacrílico) foi previamente proposta por McKNIGHT *et al.* [33]. Em um estudo utilizando blendas binárias de poliamida e poli(etileno-*co*-ácido metacrílico), os autores propuseram a formação de um copolímero de enxertia (PE-g-PA) entre as duas fases, como o resultado da reação de amidação que ocorre durante a mistura no estado fundido.

WILLIS *et al.* [34] também observaram a ocorrência desta reação entre a poliamida-6 e um ionômero de ácido metacrílico, por meio da análise por FTIR da banda de amida I (C=O de amida). Dessa maneira, a reação de amidação (Figura 2.2) tem sido descrita na literatura como a principal rota para a obtenção de um copolímero entre poliolefinas funcionalizadas com a função ácido e a poliamida. Por outro lado, FILIPPI *et al.* [35] relataram que o copolímero PE-g-PA também pode ser produzido através reação de acidólise (Figura 2.3). Entretanto, esta reação necessita de um longo período de tempo para se completar e não é significativa na faixa de tempo utilizada para o processamento da blenda.

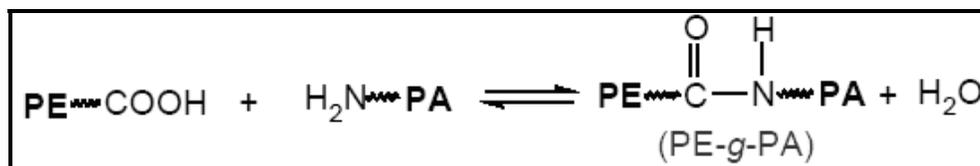


Figura 2.2 – Reação de Amidação.

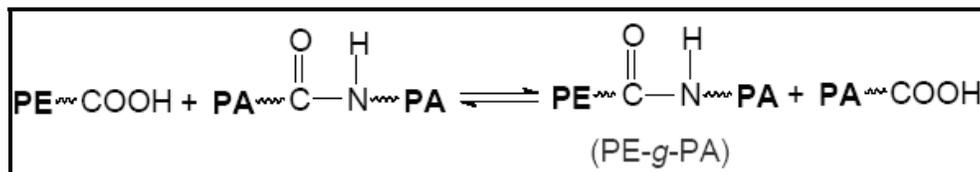


Figura 2.3 – Reação de Acidólise

YORDANOV e MINKOVA [36] estudaram também a polidispersividade e a cristalização fracionada da blenda de polietileno de baixa densidade (PEBD) e PA6 compatibilizada por copolímeros de etileno funcionalizados com diferentes agentes: SEBS-g-AM, ácido acrílico (EAA) e metacrilato de glicidila (EGMA). O copolímero contendo anidrido maleico produziu a maior redução no tamanho das gotículas de PA6, a maior microdureza Vickers e a mais adequada cristalização fracionada, a qual, sequer foi observada para o copolímero contendo metacrilato de glicidila. Dessa forma, os autores classificaram os agentes compatibilizantes, segundo sua eficácia, da seguinte forma: SEBS-g-AM>EAA>EGMA. Além disso, estabeleceram uma correlação qualitativa entre o grau de compatibilização e o nível de cristalização fracionada. Ainda, segundo os autores, o fenômeno da cristalização fracionada em elevado super-resfriamento é devido à ausência de núcleos ativos na PA6, e não ao tamanho de partícula propriamente dito.

SCAFFARO *et al.* [37] estudaram o efeito de fenileno-bis-oxazolona (PBO) sobre a compatibilização reativa do copolímero de EAA com a matriz de PA6, em blendas de PEBD disperso em PA6 (20/80). Os autores verificaram que o PBO acentua e acelera consideravelmente o efeito compatibilizante do EAA, promovendo a formação do copolímero de enxertia PA6-g-EAA na interface da blenda. Tal efeito pode ser verificado pelas mudanças morfológicas e reológicas, além de provocar aumento da resistência à tração e, sobretudo, da resistência ao impacto.

LOPEZ-QUINTANA *et al.* [38] estudaram a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas de blendas de PA6 dispersa em uma matriz de PE (na proporção de 20/80) preparada com catalisador metalocênico (mPOE) compatibilizada com um elastômero

termoplástico também preparado com catalisador metalocênico (mTPE) e irradiada com feixe de elétrons. O resultado mais notável foi o grande aumento do alongamento na ruptura, devido à reticulação da matriz. A variação das demais propriedades depende da matriz e da dose de irradiação usadas.

LAHOR *et al.* [39] compatibilizaram a blenda de PA6/PEBD com diferentes composições (20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20) usando ionômero de sódio baseado no copolímero de etileno e ácido metacrílico (Na-EMAA). O ionômero compatibilizante reduziu o tamanho da fase dispersa, aumentou a estabilidade térmica e não afetou os processos de cristalização da blenda.

FILIPPI *et al.* [40] compatibilizaram blendas de PEBD e PA6 em toda a faixa de composições usando copolímeros de SEBS enxertado com diferentes agentes de acoplamento. Concluíram que o SEBS-g-AM é o compatibilizante mais efetivo, enquanto que, o SEBS-GMA não atua como compatibilizante porque reage somente com os grupos amino e carbonílico terminais formando aglomerados de PA6, ao invés, de melhorar sua dispersão.

JIANG *et al.* [41] estudaram a eficiência da compatibilização de blendas de PEBD/PA6 (75/25) usando PEBD e PEAD funcionalizados com anidrido maleico. O PEBD-g-AM não se mostrou um compatibilizante eficaz devido à sua miscibilidade com o PEBD, o que dificulta sua ação na interface. Por outro lado, o PEAD-g-AM mostrou-se muito eficiente na compatibilização, uma vez que não é miscível com o PEBD. A ação compatibilizante é maior para PEAD de baixa massa molar. O compatibilizante à base de anidrido maleico mostrou-se favorável em relação ao compatibilizante à base de ácido acrílico.

2.4 COMPÓSITOS

Muitas das tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais.

As combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. De uma maneira

geral, podem-se considerar compósitos como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que seja obtida uma melhor combinação de propriedades.

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada matriz, que é contínua; e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são funções das propriedades das fases dos constituintes, das suas quantidades relativas, e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto por “geometria da fase dispersa” subentende-se: a forma de partículas, o tamanho, sua distribuição e orientação.

As dimensões de uma das fases de um compósito são muito pequenas, variando entre 10 nm a poucos micrometros, e sob estas condições a fase tem propriedades melhores que do mesmo material isolado. Quando a escala estrutural está na faixa de nanômetros refere-se ao material como nanocompósito [42].

2.5 NANOCOMPÓSITOS

2.5.1 Considerações Gerais

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica [43].

Esta nova classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila [45]. Nesses sistemas uma carga, geralmente uma argila, está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica [46, 47]. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material.

Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas [44]. Eles frequentemente apresentam propriedades superiores aos compósitos convencionais, tais como a resistência, rigidez, estabilidade térmica e oxidativa, propriedades de barreira, além da redução de inflamabilidade. Por estes motivos, essa nova classe de materiais pode ser encontrada na indústria aeroespacial, automotiva, eletrônica e em aplicações biotecnológicas [48, 49].

2.5.2 Argilas

As argilas empregadas na preparação dos nanocompósitos podem ser de origem natural ou sintética. As de origem natural incluem a montmorilonita e outras esmectitas, e as sintéticas fluorohectorita, fluoromica, etc.

A mais comumente usada é a montmorilonita, argila que tem sua origem da erosão da cinza vulcânica e na sua forma original é denominada como bentonita e apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como primeira etapa para preparação do nanocompósito.

A montmorilonita é de origem natural, tem elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), e capacidade de delaminação (separação das camadas de argila). Suas partículas têm resistência a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e atrito do processo de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada [50].

Essa argila pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 e, conforme mostrado na Figura 2.1, é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas que apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns. A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e, para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas, é necessário torná-la organofílica [50–52].

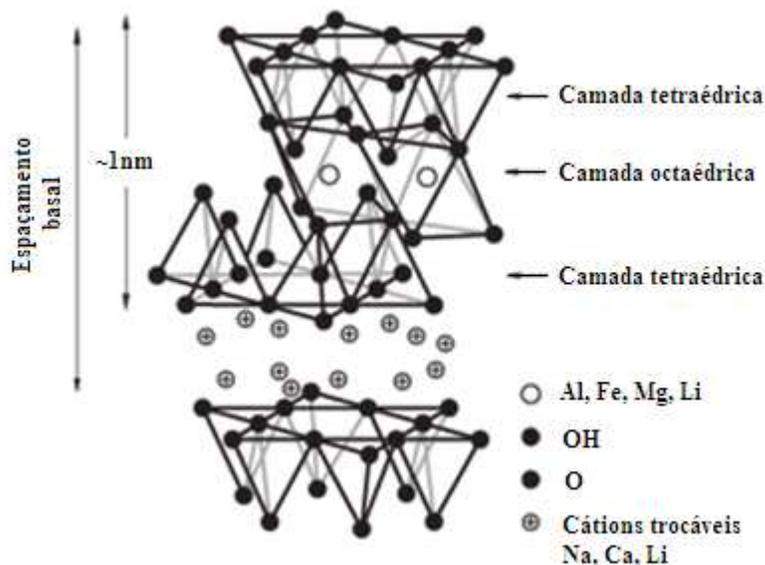


Figura 2.4 – Estrutura dos Filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio na galeria

Geralmente, isso pode ser feito através da reação de troca iônica dos cátions presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo aquilamônio primário, secundário, terciário, ou quaternário [53,54].

Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições de mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Desta forma, a melhoria das propriedades dos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos no módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila [55]. As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila no polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem oxigênio, principal fator de deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa [56].

2.5.3 Estruturas dos Nanocompósitos

As estruturas adquiridas pelos nanocompósitos dependem da natureza dos componentes usados: polímeros, tipos de argila, cátion orgânico, e também do método de preparação empregado. Em geral, silicatos em camadas (argilas), possuem camadas na ordem de 1nm, e pequenas porcentagens em peso de argila são adequadamente dispersas em toda a matriz polimérica, criando assim uma elevada interação interfacial entre a matriz e o reforço em relação aos compósitos convencionais. Dependendo da força de interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato, três diferentes tipos de estruturas de nanocompósitos podem ser obtidas (Figura 2.5) [47, 56–58]:

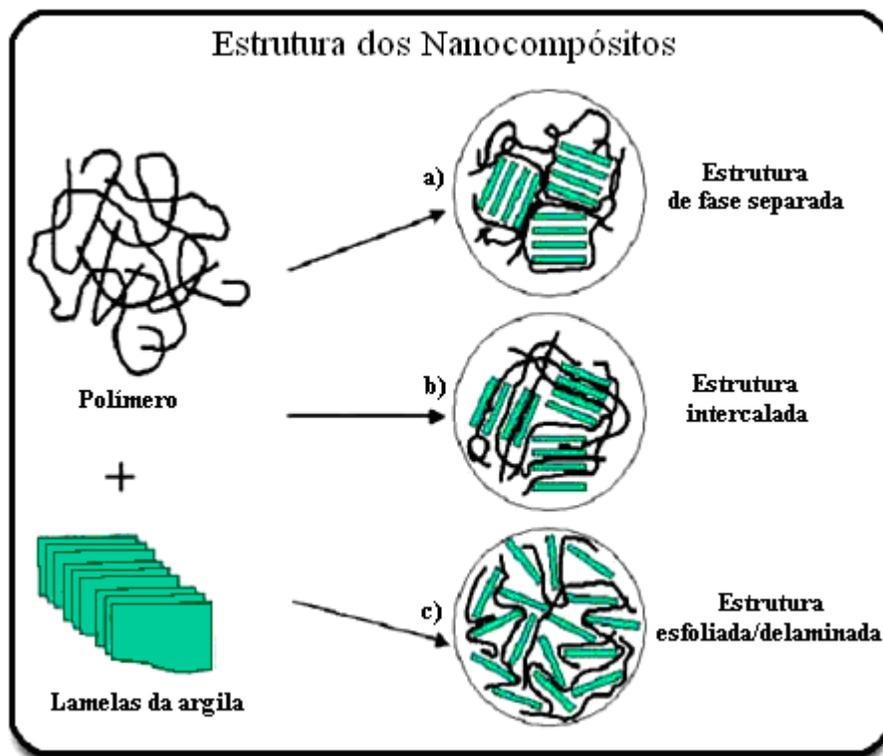


Figura 2.5 – Estruturas dos Nanocompósitos [60].

- *Estrutura de fase separada:* é obtida quando o polímero não intercala as camadas das argilas, então a distância entre as camadas permanece a mesma e as propriedades são as mesmas de um microcompósito convencional;
- *Estrutura intercalada:* em nanocompósitos intercalados, ocorre a inserção de uma ou mais cadeias da matriz polimérica entre as camadas da argila, aumentando a

distância entre as camadas, formando uma estrutura multicamada bem ordenada. Essa propriedade normalmente se assemelha à dos compósitos cerâmicos;

- *Estrutura esfoliada/delaminada*: ocorre uma completa e uniforme delaminação/esfoliação da argila em uma matriz polimérica. Esta configuração é de particular interesse porque maximiza as interações polímero-argila e leva a significantes melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.

Há também uma estrutura parcialmente esfoliada e intercalada onde há camadas esfoliadas e agregados intercalados aleatoriamente distribuídos na matriz [59].

2.5.4 Preparação de Nanocompósitos

Várias estratégias estão sendo usadas para preparar nanocompósitos de polímero/argila. Elas incluem quatro principais processos [46].

- *Esfoliação-adsorção*: a argila é esfoliada em camadas com o uso de um solvente em que o polímero (ou pré-polímero no caso de matriz polimérica termofixa) é solúvel. Este processo é bem conhecido entre os silicatos em camadas devido às fracas forças que mantêm as camadas de argila juntas, assim o material pode ser facilmente disperso em solvente adequado e o polímero é adsorvido nessa estrutura esfoliada e quando o solvente é evaporado essas superfícies se reúnem. Uma grande parte dos polímeros existentes é, no entanto pouco solúvel nos solventes orgânicos comuns, o que limita a sua utilização para preparar nanocompósitos através deste método [46].

TIEN *et al.* [61] prepararam um nanocompósito a partir da intercalação de um poli(uretano) (PU) entre camadas de MMT. O silicato foi previamente modificado com benzidina, disperso em dimetilformamida (DMF) e posteriormente misturado com uma solução do PU em DMF.

YU *et al.* [62] desenvolveram nanocompósitos de poliimida e argila montmorilonita preparados por imidização, seguida por dispersão das camadas de argila dentro da matriz polimérica via técnica de dispersão por solução, mostrando que este tipo de nanocompósito pode ser obtido com sucesso por esta técnica.

- *Polimerização intercalativa in situ*: neste método, a argila é inchada dentro do monômero líquido ou em uma solução monomérica. A polimerização ocorre com a migração do monômero para dentro das superfícies intercaladas da argila. Esta reação pode ser iniciada por calor, radiação, por um iniciador adequado, ou pela modificação catiônica interlamelar antes do processo de inchamento da argila [46].

A incorporação de montmorilonita modificada por ácido 12-aminododecanóico em matriz de nylon-6 foi realizada por LIANG *et al.* [63] durante o processo de polimerização *in situ*, onde nanocompósitos de estrutura esfoliada foram formados apresentando alto desempenho das propriedades mecânicas e de barreira para concentrações de 8% de argila.

Após várias tentativas para se obter nanocompósitos esfoliados de poliimida e argila organofílica, incluindo simples mistura de poliimida e argila em solução seguida por processo de ultra-som e preparação de poli (ácido amida) de alta massa molar na presença de argila organofílica e N-metil-pirrolidona, DELOIZIER *et al.* [64] encontraram o melhor resultado na polimerização *in situ*, onde um significativo grau de dispersão da argila na matriz foi obtido.

- *Síntese Padrão*: nesta técnica os silicatos são formados *in situ* em uma solução aquosa contendo o polímero e os “blocos de construção do silicato”. Tem sido largamente usada para síntese de nanocompósitos baseados em hidróxidos de camada dupla, mas é pouco desenvolvida para argilas [46].
- *Intercalação do fundido*: Este método é mais empregado em escala industrial por ser versátil e ecologicamente favorável uma vez que não é necessário utilizar solventes orgânicos voláteis [46]. Nesta técnica a argila é misturada ao polímero no estado fundido. Se as camadas superficiais da argila são compatíveis o polímero pode mover-se dentro de espaços entre camadas de argila e formar nanocompósitos esfoliados ou intercalados. Além disso, é possível utilizar equipamentos já disponíveis para mistura e processamento de polímeros, como extrusoras e injetoras [56]. Exemplos de aplicações deste método são citados a seguir.

2.5.4.1 Processo de Extrusão

O sistema de extrusão é constituído basicamente por uma extrusora, um molde ou uma matriz, um sistema de resfriamento e um sistema para o descarregamento do material (componentes detalhados são mostrados na Figura 2.6). Este processo é muito utilizado na mistura de materiais poliméricos e na produção de nanocompósitos. Existem basicamente dois tipos de extrusoras: extrusora de rosca simples e extrusora de dupla rosca [65,66].

As extrusoras dupla rosca são utilizadas no processamento de materiais termoplásticos de difícil manuseio, como formulações poliméricas na forma de pó de baixa densidade volumétrica, materiais de fácil degradação, na preparação de compostos de termoplásticos com reforços de materiais fibrosos ou cargas minerais e de concentrados (*masterbatch*) de diversos aditivos e cores, todos estes processos que requerem condições especiais de fusão e mistura aliada à elevada taxa de produção. Na extrusora dupla rosca co-rotacional, por exemplo, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno na forma de uma figura de um “8 deitado” e, normalmente, as roscas estão intercaladas. Com a intercalação das roscas, o movimento relativo de uma rosca dentro do canal da outra funciona como uma espécie de pá, que empurra o material de forma positiva para frente; e este vai alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro. Este padrão de transporte contínuo e uniforme permite que a extrusora dupla rosca seja uma bomba transporte bem mais positiva e eficiente em relação à extrusora de rosca simples [65,66]. Cho e Paul [67] confirmaram que a extrusora de rosca dupla é um equipamento de melhor mistura que a extrusora de rosca única para a preparação de nanocompósitos de PA6 e argila organofílica.

A principal diferença entre os dois tipos de extrusoras é o tipo de transporte que o material é submetido. O transporte de um material em extrusora de rosca única é do tipo força induzido por arraste, quanto que na extrusora de rosca dupla o material fundido é conduzido para a região de intercalação das roscas e vai se acumulando nesta região formando um banco de material no topo da junção, o qual é empurrado para frente ao longo da extrusora pelo movimento relativo dos filetes da rosca. A ação de mistura da extrusora dupla rosca é mais intensa que na extrusora de rosca simples, visto que na região de intercalação das roscas, boa parte do fluxo fundido é dividido e transferido do canal de uma

rosca para o canal da rosca adjacente. Nesta situação, tem-se o fluxo de cisalhante e alongacional [65,66].

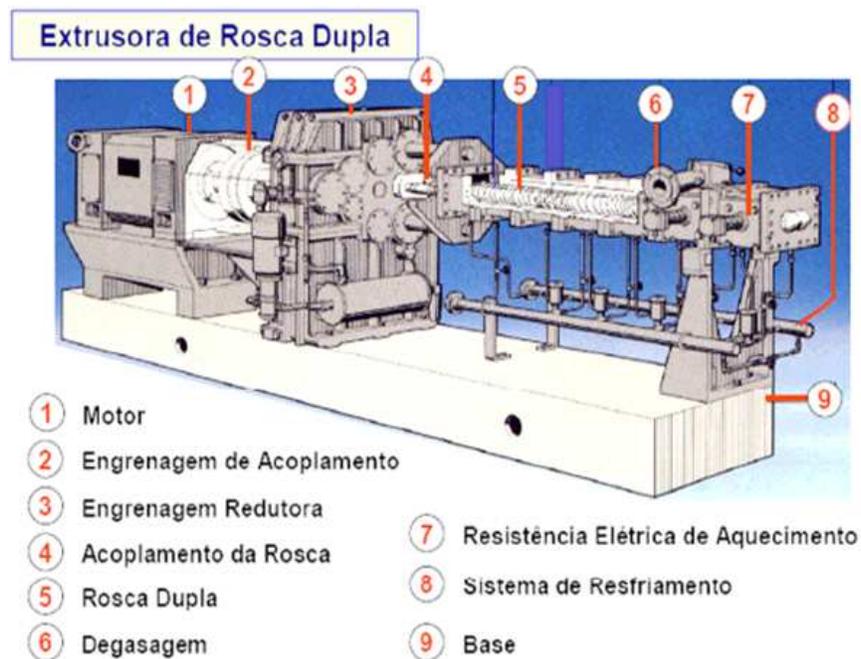


Figura 2.6 – Componentes de uma extrusora dupla rosca.

HASEGAWA *et al.* [68] relataram uma nova técnica de preparação de nanocompósito de nylon-6 com uma mistura semifluida de montmorilonita sódica e água. Neste processo a mistura de montmorilonita e água com nylon-6 foi feita por extrusão seguida pela remoção de água. Com esse processo as camadas de argila foram homogeneamente dispersas e esfoliadas em nível nanométrico na matriz.

RONG *et al.* [69] prepararam um nanocompósito de SiO₂/polipropileno, partindo de nanopartículas de SiO₂ previamente tratadas com poliestireno. As cargas modificadas foram misturadas com o polipropileno numa extrusora. Os investigadores obtiveram assim um nanocompósito com propriedades mecânicas melhoradas.

MAHMOOD MEHRABZADEH e MUSA R. KAMAL [70] prepararam nanocompósitos de Poliamida 66 (PA66)/argila, polietileno de alta densidade (PEAD)/argila e PA66/PEAD/argila pelo método de intercalação por fusão usando extrusora dupla rosca. Os resultados mostram que a esfoliação é reforçada pela incorporação de elementos de mistura e cisalhamento.

ARAÚJO *et al.* [71] desenvolveram nanocompósitos de poliamida 6, com três massas molares distintas, e argila organofílica por intercalação no fundido em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque. A partir dos resultados obtidos pelas caracterizações feitas nos nanocompósitos, eles mostraram que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada.

Nanocompósitos de PEAD e PA6 na presença de MMT organofílica e compatibilizante foram preparados em extrusora dupla rosca e caracterizados por SCAFFARO *et al.* [72], com o objetivo de tentar encontrar uma correlação entre o desempenho mecânico, a morfologia e as interações entre a argila e a matriz polimérica. Os resultados mostraram que apesar dos nanocompósitos apresentarem uma melhora na morfologia e uma intercalação moderada, as propriedades mecânicas não obtiveram resultados esperados.

WANG *et al.* [44] utilizaram polietileno linear de baixa densidade (PELBD), comercial, e sintetizado em laboratório, PE-g-AM, PELBD-g-AM sintetizado em laboratório e PELBD reagido com PE-g-AM para a preparação de nanocompósitos com silicatos por intercalação por fusão.

2.5.5 Propriedades dos Nanocompósitos

A aplicação de nanopartículas como cargas é interessante, pelo fato destas apresentarem propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Vários autores têm descrito alterações nas propriedades ópticas, elétricas e/ou mecânicas de um material, à medida que se passa da forma macrocristalina para um material constituído por partículas de dimensões nanométricas. As nanopartículas têm uma área de superfície elevada, que quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas [73–75].

Os nanocompósitos de polímeros e argilas têm recebido considerável atenção nos últimos anos por apresentarem melhoria nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas com o uso de pequenas quantidades de argila - na faixa de 1 a 10% - quando comparado aos compósitos convencionais que contêm de 20 a 35% de carga e aos polímeros puros.

Algumas das propriedades que melhoram significativamente são discutidas a seguir.

2.5.5.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas que têm recebido mais atenção dos pesquisadores com relação aos nanocompósitos polímero/argila são: resistência à tração, compressão, flexão e porcentagem de alongamento na ruptura. A melhoria dessas propriedades é observada desde o trabalho realizado por pesquisadores da Toyota nos anos 80 com nanocompósitos de poliamida-6 com 5% de argila, que mostraram um aumento de 40% em resistência a tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, enquanto a temperatura de distorção de calor aumentou de 65 para 152°C [76].

SCAFFARO *et al.* [72] prepararam nanocompósitos de poliamida 6 (PA6), polietileno de alta densidade (PEAD) e argila montmorolonita (MMT) modificada com sal quaternário de amônio. Utilizaram como compatibilizante o copolímero etileno ácido acrílico (EAA), e um composto de bis(oxazolona) (PBO) /EAA. As blendas sem compatibilizantes e sem reforço apresentaram as piores propriedades mecânicas. Com inserção dos compatibilizantes, principalmente do EEA/PBO, houve uma ligeira queda no módulo elástico que foi compensado pelo considerável aumento das outras propriedades mecânicas. Os nanocompósitos com reforço (MMT) tiveram um aumento no módulo elástico, mas uma queda na resistência à ruptura e módulo de tração. Quando o compatibilizante é adicionado ao nanocompósito (PA6/PEAD/EAA/PBO) ocorre novamente um pequeno decréscimo do módulo elástico e uma melhoria nas demais propriedades.

2.5.5.2 Propriedades de Barreira

Nanocompósitos de polímero/argila pertencem a uma emergente classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos que prometem mostrar como suas propriedades de barreira podem contribuir para a vasta aplicação na área de embalagens. Estas propriedades estão relacionadas à permeabilidade e resistência a vapores e a solventes.

BHARADWAJ [77] desenvolveu nanocompósitos de polímero-argila, com uma baixa concentração argila (menos de 5%), e obteve como resultados melhorias significativas nas propriedades de resistência a vapores. Isto pode ser notificado em matrizes de poliimida, 3,4 policaprolactona, 5 e poli-(álcool vinílico) 6. A dispersão das camadas de argila na matriz polimérica resultou em um aumento da resistência a vapor, em comparação aos compósitos convencionais. Segundo o modelo desenvolvido neste estudo, os efeitos do comprimento, concentração, orientação, e grau de delaminação das camadas de argila, fazem com que os gases percorram um longo e tortuoso caminho de difusão gerando assim uma redução de permeabilidade do nanocompósito.

2.5.5.3 Propriedades Térmicas

2.5.5.3.1 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica de um material geralmente é avaliada por análise termogravimétrica (TGA), onde a perda de massa devido à volatilização de degradação dos subprodutos é controlada em função da temperatura. Geralmente, a incorporação de argila em uma matriz polimérica gera uma maior estabilidade térmica, que 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 na deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa [39].

ZANETTI *et al.* [78] analisaram curvas de TGA do nanocompósito PE / EVA / O-MMT e a matriz correspondente PE / EVA. Sob atmosfera de nitrogênio, as amostras de PE/EVA não mostraram grandes diferenças de estabilidade. No entanto, no ar, a blenda está sujeita a uma acentuada perda de peso acima de 350°C, gerando 5% de resíduo a 450°C, na qual é completamente oxidada em produtos voláteis entre 470 e 550°C. O nanocompósito, por outro lado, mostra um padrão diferente. A presença de 5% de O-MMT é suficiente para mudar o comportamento termo-oxidativo do polímero, que entre 350 e 480° C, gera uma quantidade de resíduos superior à observada em fluxo de nitrogênio. Segundo os autores, a argila organofílica protege o polímero da ação de oxigênio, aumentando dramaticamente a estabilidade térmica.

Por outro lado, resultados contraditórios são encontrados na literatura sobre a degradação térmica de PA6, com base em nanocompósitos. Por exemplo, de acordo com JANG e WILKIE [79] a perda de massa de nanocompósitos de PA6/argila não é significativamente diferente da perda na PA6 virgem. Independentemente da sua formulação, as temperaturas em 50% de perda de massa foram entre 471 e 476°C, que estava dentro do intervalo de erro do instrumento TGA utilizado.

2.5.5.3.2 Cristalinidade

O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais devido à natureza peculiar deste se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. A facilidade com que a cristalização ocorre depende da estrutura química, presença de impurezas e condições de cristalização do polímero. Polímeros cristalizáveis típicos são os que possuem cadeia linear. Se tiverem ramificações ou grupos laterais estes devem ser suficientemente pequenas ou dispostas regularmente e simetricamente ao longo das cadeias. A cristalização pode ser favorecida também pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares, ou que permitem a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas [80].

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a abrasão, temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura e claridade óptica [80].

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas em uma escala nanométrica, ou seja, com a disposição espacial na qual segmentos moleculares preenchem o elemento fundamental da estrutura cristalina: a célula unitária.

A cristalinidade de uma dada massa polimérica é influenciada principalmente por três tipos de fatores: os estruturais, que dizem respeito à estrutura química molecular; a presença de uma segunda molécula (ou fase), onde as cadeias poliméricas podem estar em

contato com outra molécula diferente, seja uma impureza, um aditivo, ou outra cadeia polimérica; e as condições de processo [80].

A orientação planar das nanopartículas de argila pode dificultar o movimento molecular das cadeias na solidificação e inibir o desenvolvimento ideal da fase cristalina e a orientação das cadeias na região da interface entre o polímero e a argila [81].

A PA 6 tem sido relatada a exibir duas estruturas dominantes de formas cristalinas, denominadas α e γ . A forma α é composta por todas as configurações de cadeias *trans*, com as cadeias sendo formadas por ligações de hidrogênio entre as cadeias adjacentes e antiparalelas. Na forma γ , as cadeias são torcidas a fim de permitir a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias paralelas. A formação destas duas formas depende principalmente das condições de cristalização, ou do acréscimo de cargas específicas [82].

A incorporação de argila organofílica em nylon 6 pode melhorar a estrutura da fase γ do cristal em relação à fase alfa do nylon 6 puro, o que pode afetar as propriedades físicas e mecânicas. Os primeiros estudos realizados pelo grupo de pesquisa Toyota sugeriram a coexistência de uma fase cristalina γ mais estável que a forma α em nanocompósitos de nylon 6 e argila. Além disso, outros estudos constataram que a fase cristalina γ do nylon 6 tende a ser mais dúctil do que a fase α , que podem ajudar a explicar a tenacidade de nanocompósitos de nylon 6 [83].

Nanocompósitos de nylon 6 apresentam três fases, que são: o sistema de escala nanométrica, formada por camadas de silicato, as regiões amorfas e regiões cristalinas do polímero. Assim, os estudos para determinar o papel da carga em nanoescala na melhoria das propriedades mecânicas, devem estar voltados mais para a transferência de força dos silicatos para as duas outras camadas. Os estudos também devem considerar que a presença da nanopartícula altera o desenvolvimento, a conectividade e a concentração relativa das regiões amorfas e cristalinas do polímero, uma vez que esses fatores determinam a resposta mecânica de um polímero semicristalino puro. Portanto, uma comparação adequada dos resultados entre os estudos experimentais exige cuidadosa caracterização da morfologia do polímero semicristalino e, portanto, uma compreensão da dependência da temperatura e da influência do processo histórico na fração e na distribuição da fase cristalina do polímero [83].

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS E BLENIDAS

2.6.1 Caracterização Estrutural

2.6.1.1 Difração de Raios-X

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente de radiação X, por estruturas organizadas, os cristais, permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina.

Cristais podem atingir dimensões macroscópicas, visíveis sem o auxílio de lente, mas apresentam identidade básica, qual caracteriza o mesmo: uma célula unitária, a menor subcomponente de uma rede cristalina.

Para que um polímero se cristalize é necessário que o mesmo apresente algumas características moleculares, dentre as quais se destaca um alto nível de organização das unidades repetitivas (meros), tanto no ponto de vista de composição quanto de estereoquímica [84].

A cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas, juntamente com a massa molar e sua distribuição. A determinação da fase cristalina (ou do grau de cristalinidade) em material polimérico foi intensamente estudada na década de 60, principalmente através dos trabalhos de Ruland, Farrow e Walkelin.

W. Ruland foi o responsável pelo desenvolvimento de toda a base de cálculo necessária para a interpretação do fenômeno de espalhamento de raios-X por estruturas cristalinas e sua utilização quantitativa [84].

Em equipamentos analíticos de difração, a geração de raios-X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, os elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características de intensidade e comprimento de onda dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios-X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo, camada K, são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da

camada K, e ao fazer isso libera energia na forma de fóton da radiação X. A Figura 2.7 apresenta, de forma simplificada e esquemática, este mecanismo [84]:



Figura 2.7 – Ilustração de emissão de raios-X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia.

Quando um cristal é exposto a um feixe monocromático de raios-X, cada célula unitária produz um efeito de difração dos raios-X, quando as unidades constituintes da célula unitária estiverem paralelas aos raios incidentes, sendo que o caminho seguido pela radiação X difratada deve ter o mesmo comprimento para todos os átomos de um dado plano (h, k, l) do retículo cristalino [84].

Com o auxílio da Lei de Bragg, usando raios-X de λ conhecido, medindo-se ângulo θ , calcula-se d para um dado grupo de planos cristalinos. A lei de Bragg é expressa pela equação [50,85]:

$$n \lambda = 2d \sin\theta$$

onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = espaço interplanar do cristal (distância entre as camadas adjacentes dos átomos);

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos.

A difração de raios-X é utilizada recentemente como a principal técnica para identificar estruturas de nanocompósitos com silicatos em camadas, pois identifica a ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação ao polímero, pela determinação da distância entre as camadas.

O termo intercalação descreve o caso em que uma pequena quantidade de polímero intercala o espaço entre as placas da argila, causando uma separação menor que 20-30 Å entre as placas, enquanto a esfoliação é considerada quando o polímero separa as placas de argila de 80-100 Å ou mais [86].

LIU e WU [88] sugeriram uma nova classe de argila organofílica tratada com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato tendo espaçamentos entre camadas maiores que a tratada somente com alquilamônio. Resultados de difração de raios-X mostraram espaçamentos basais de 1,24 nm para a argila sódica, 1,96 nm para a argila tratada com alquilamônio e 2,98 nm para a argila co-intercalada com epoxipropil metacrilato, conforme mostrado na Figura 2.8:

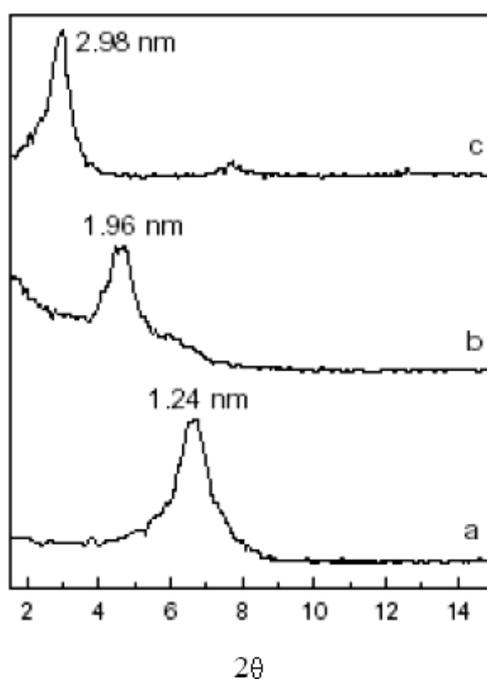


Figura 2.8 – Difratogramas de Raios-X obtidos para argilas: a) argila sódica, b) argila organofílica intercalada com alquilamônio, c) argila organofílica intercalada com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato.

SCAFFARO *et al.* [72] desenvolveram nanocompósitos de poliamida 6 (PA6), polietileno de alta densidade (PEAD) e argila montmorlonita (MMT) modificada com sal

quaternário de amônio (Cloisite® 15A, fornecidas pela Southern Clay Products) e na presença dos compatibilizantes EAA e PBO. A DRX foi utilizada para estudar o grau de intercalação/esfoliação da argila nas blendas. Nos resultados (Figura 2.9) observou-se um aumento na distância basal em relação à 15A, sendo a maior distância atingida pela PA6/PEAD/EAA/PBO, aumentando cerca de 1,1 nm no espaçamento da argila. Esse aumento revela uma moderada intercalação da argila na blenda compatibilizada.

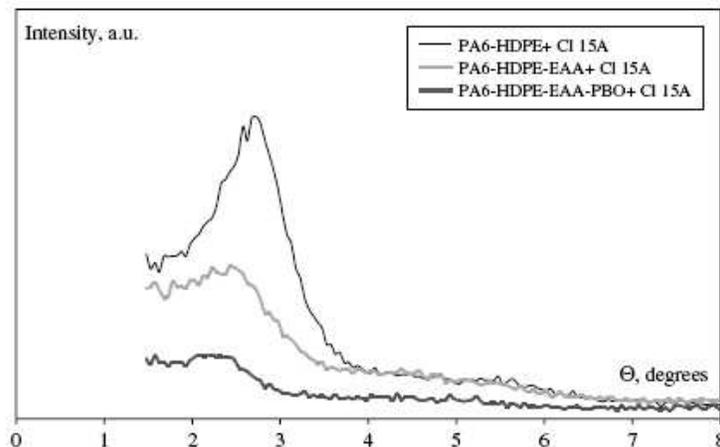


Figura 2.9 – Difrátogramas de Raios X de nanocompósitos de PA6, PEAD e argila, com os compatibilizantes EAA e PBO.

ARAÚJO *et al.* [88] preparam nanocompósitos a partir de blendas poliméricas de Poliamida 6 (PA6) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com 3% de argila organofílica. As seguintes misturas foram realizadas: PA6/PEBD e PA6/PEBD/Argila. O grau de dispersão da argila nos polímeros (PA6 e PEBD) foi analisado por meio da difração de raios X. Os difratogramas de raios-X (Figura 2.10) mostraram que quando a argila organofílica foi adicionada à blenda PA6/PEBD observou-se o deslocamento do seu pico para um ângulo 2θ menor, o que corresponde a um aumento da distância interplanar basal d_{001} , indicando que houve a intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da argila. Os resultados de DRX também indicaram que as cadeias poliméricas intercaladas são predominantemente de PA6.

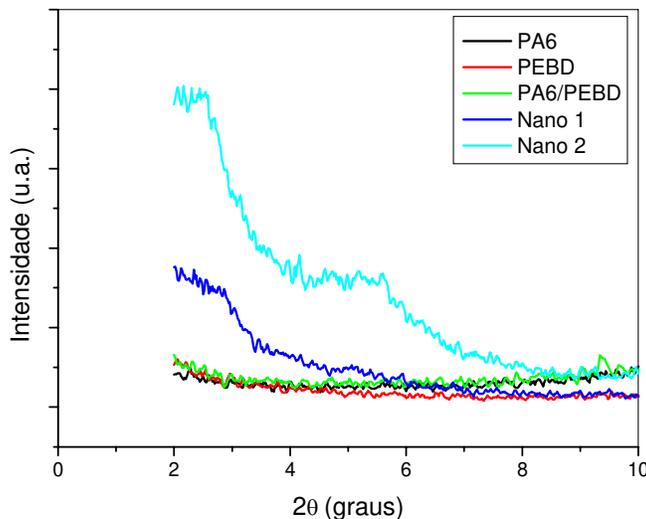


Figura 2.10 – Difratogramas de Raios X das amostras PA6, PEBD, PA6/PEBD, PA6/PEBD com 3% de Argila preparada com PA6 (80/20/03) (Nano 1) e PA6/PEBD contendo 3% de argila preparada com PEBD (80/20/03) (Nano 2).

2.6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As várias técnicas de microscopia são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais.

Diferentemente do microscópio óptico, que usa a luz para formação da imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. O tamanho da estrutura a ser analisada geralmente determina o tipo de instrumento a ser analisado. Microscópios eletrônicos de varredura de alta resolução podem resolver detalhes menores que 1 nanômetro, e geralmente são utilizados para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens são tridimensionais, com uma alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) um feixe de elétrons é emitido de um canhão, direcionado para amostra por lentes condensadoras. O feixe de elétrons varre então a superfície da amostra, e em seguida, os elétrons refletidos são coletados por

detectores e a imagem se forma seqüencialmente na medida em que ocorre a varredura do feixe [84].

SCAFFARO *et al.* [72] caracterizaram por MEV nanocompósitos de poliamida 6 (PA6), polietileno de alta densidade (PEAD) e argila montmorolonita (MMT) modificada com sal quaternário de amônio (Cloisite® 15A, fornecidas pela Southern Clay Products) na presença dos compatibilizantes EAA e PBO. As micrografias revelaram (Figura 2.11a) uma típica microscopia que mostra a imiscibilidade e incompatibilidade de blendas: largas dimensões de partículas aliada a pouca dispersão das fases. Com a presença da argila (Figura 2.11b), houve a diminuição dos tamanhos de partículas, com uma melhor distribuição dos domínios; porém, sem uma alteração significativa na aderência das fases. Já na presença dos compatibilizantes EAA e PBO juntos (Figura 2.11c), a melhoria foi em relação à interface, com um aumento na adesão das fases.

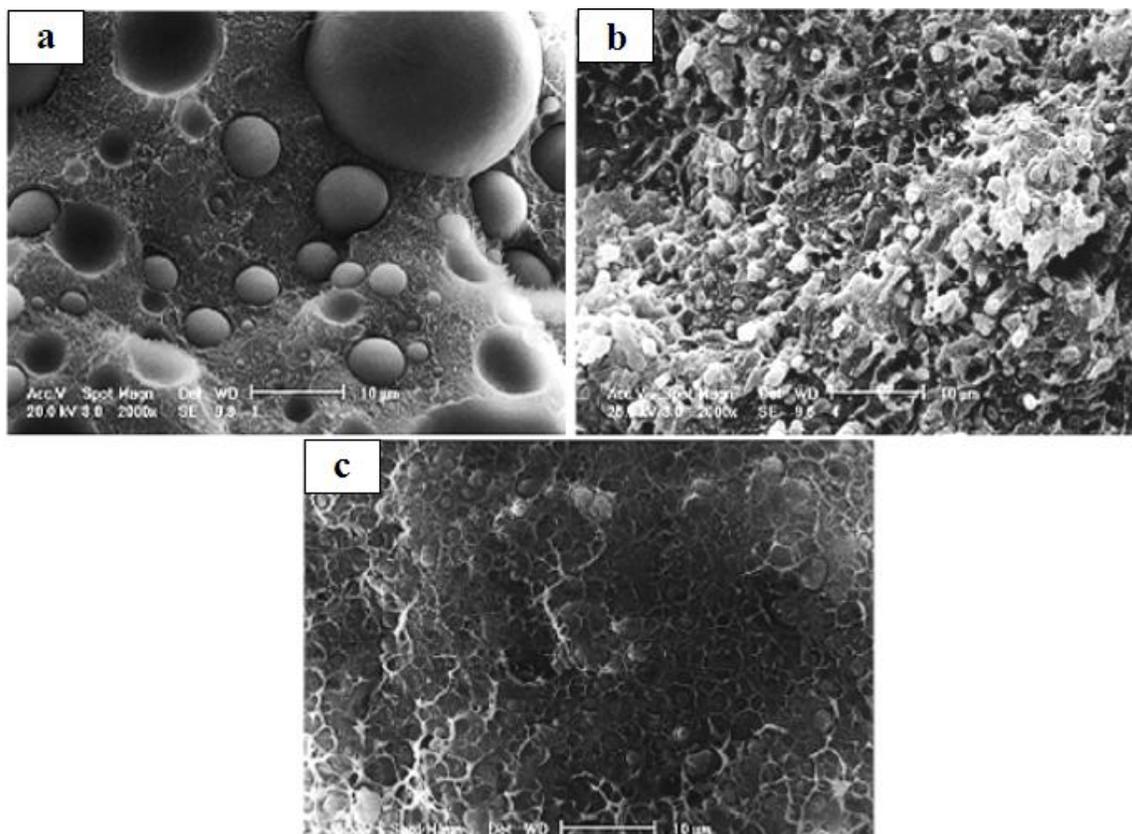


Figura 2.11 – MEV da Blenda de PEAD/PA6 (a), e dos nanocompósitos de PEAD/PA6/15A (b), e PEAD/PA6/EAA/PBO/15A (c).

2.6.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Inúmeros problemas tecnológicos em materiais podem ser resolvidos com a utilização da microscopia eletrônica de transmissão. A análise pode oferecer informações de nível superficial ou atômico, tais como morfologia, composição química, informações cristalográficas e as inter-relações destas características com as propriedades macroscópicas e de interesse tecnológico de materiais [84].

O princípio de funcionamento do MET é análogo ao do microscópio óptico, assemelhando-se a um projetor de slides. No projetor, a luz incide sobre a superfície do slide e a luz transmitida produz uma imagem que contém detalhes estruturais do objeto iluminado. Estes efeitos resultam da luz, sendo totalmente transmitida ou parcialmente absorvida pelos objetos ou detalhes do slide. O funcionamento do MET segue o mesmo princípio, exceto que nestes instrumentos um feixe de elétrons é acelerado sobre uma amostra transparente ao feixe de elétrons, como no slide. A parcela de elétrons transmitida através da amostra é projetada sobre uma tela fosforescente, onde a imagem pode ser observada diretamente.

Atualmente, o uso do MET é de grande importância no estudo da dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como o estudo de separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos, tais como blendas, copolímeros e plásticos tenacificados.

Como forma de quantificar relações importantes em sistemas poliméricos multifásicos, as imagens obtidas por MET devem ser processadas através de métodos digitais de captação e tratamento de imagens, utilizando um software apropriado. Normalmente, após a captação, a imagem cinza é transformada em uma imagem digital binária, de forma que as relações entre as regiões claras e escuras possam ser determinadas [84].

FISHER *et al.* [89] utilizaram microscopia eletrônica de transmissão para comparar a morfologia de blendas de PS/PMMA, PC/SAN24 e PMMA/EVA sem e com a presença de argila organofílica Cloisite 20A e Cloisite 6A. Em cada caso, foram encontradas uma grande redução no tamanho dos domínios e uma boa localização da argila ao longo da interface dos componentes. A Figura 2.12 mostra as microscopias de blendas de PC/SAN com e sem a presença de argila.

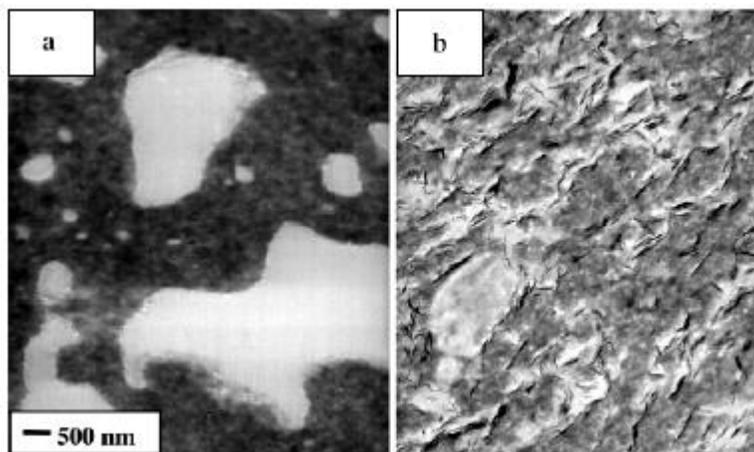


Figura 2.12 – Microscopias de blendas de PC/SAN mantidas a 190°C por 24h: (a) PC/SAN (30/70); (b) PC/SAN/Cloisite 20A (27/63/10).

JUNG *et al.* [90] utilizaram MET para analisar a morfologia de compósitos em nanoescala de argila com PEAD ou copolímero Acrinonitrila-Metil Acrilato. Os resultados das microscopias revelaram que as camadas da argila foram finamente dispersas nas matrizes poliméricas, sendo a melhor dispersão encontrada na presença do copolímero, sugerindo as diferenças no grau de interação física com a argila. A Figura 2.13 ilustra as microscopias dos nanocompósitos:

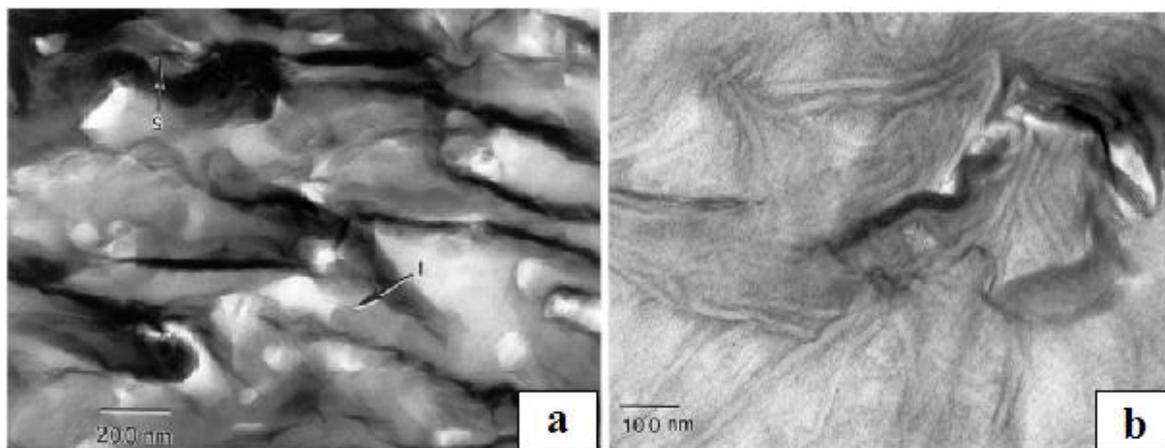


Figura 2.13 – MET do copolímero com 15% em peso de argila (a). I e S representam, respectivamente, a dispersão individual e em aglomerados de argila; MET do PEAD com 20% em peso de argila (b).

2.6.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigências que os polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir de comparação do desempenho de diferentes polímeros, assim como na avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes).

Comparados aos metais e às cerâmicas, os polímeros apresentam resistência mecânica bastante inferior. Isto ocorre principalmente devido às diferenças na estrutura e nas ligações atômicas e moleculares apresentadas por estes materiais [84].

2.6.2.1 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular.

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo de armazenamento (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma sollicitação mecânica. A partir dessas variáveis, podem-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento; obter dados acerca do grau de vulcanização, e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar miscibilidade de blendas poliméricas, concentração dos componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas [84].

Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMTA é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica. Essas

temperaturas podem ser definidas através de máximos das curvas de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) como uma função da temperatura [84].

Quando segmentos de cadeias poliméricas diferentes são forçados a entrar em contato íntimo, eles podem, em função de suas características termodinâmicas individuais, produzir sistemas poliméricos distintos. Um primeiro caso é o sistema polimérico monofásico, isto é, formado por uma mistura perfeita (mistura ao nível molecular) com os segmentos perfeitamente miscíveis entre si. Uma segunda possibilidade aparece quando os segmentos são imiscíveis entre si e, portanto, se segregam em fases distintas, formando um sistema polimérico multifásico.

Quando existe uma semelhança química suficiente entre os componentes do sistema, por exemplo, parâmetros de solubilidade suficientemente próximos, há a formação de uma mistura perfeita e, portanto, monofásica. Isto acontece em blendas poliméricas miscíveis, onde os componentes do sistema são perfeitamente solúveis entre si. Uma blenda miscível deve mostrar uma T_g entre as T_{gS} dos constituintes puros (Figura 2.14), e ela deve ser tão nítida quanto à T_g dos constituintes. Nesse caso, o gráfico de $\tan \delta \times T$ dá uma forte indicação da homogeneidade da mistura quando uma única T_g é detectada [84].

É possível se obter a fração de cada um dos componentes existentes, relacionando as frações de cada componente através da Equação de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Onde:

T_g = T_g da Blenda;

T_{g1} = T_g do polímero 1 puro;

T_{g2} = T_g do polímero 2 puro;

w_1 = Fração do polímero 1 puro;

w_2 = Fração do polímero 2 puro.

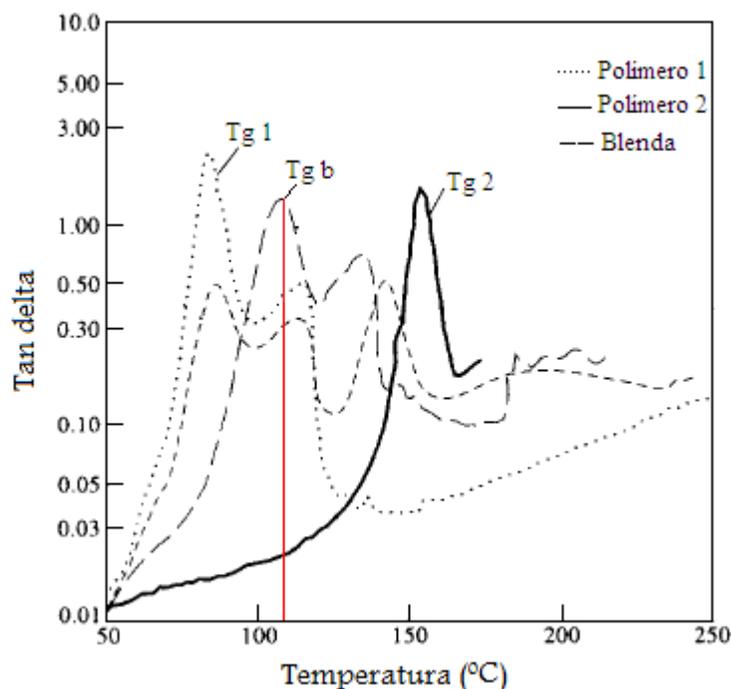


Figura 2.14 – Curvas representativas com valores de T_g : polímero 1 puro, polímero 2 puro e blenda (polímero 1/polímero 2).

Quando os componentes do sistema polimérico não apresentam uma suficiente semelhança química, por exemplo, parâmetros de solubilidade muito diferentes, haverá uma segregação das cadeias com a formação de fases distintas, isto acontece em blendas poliméricas imiscíveis, onde os componentes são insolúveis entre si. Blendas imiscíveis irão mostrar duas temperaturas de transição vítrea nas mesmas temperaturas tão nítidas quanto àquelas dos componentes poliméricos da mistura [84].

Nos casos em que a miscibilidade é limitada, blendas parcialmente miscíveis, duas transições separadas entre as transições dos constituintes pode ocorrer, descrevendo uma fase rica do componente 1 e outra fase rica do componente 2. Essas fases podem ser analisadas separadamente como blendas miscíveis, utilizando dos mesmos processos destas blendas para a determinação da T_g .

Os compósitos representam outro tipo de sistemas multifásicos de importância crescente. Nestes casos, cada componente integrante do sistema polimérico, separado em sua própria fase, contribui para o comportamento geral agindo de maneira individualizada e, normalmente de forma independente dos demais componentes [84].

ZHANG *et al.* [91] mostraram que, o módulo de armazenamento para nanocompósitos preparados com polipropileno e montmorilonita modificada organicamente por octadecilamônio e intercalada com anidrido maleico pelo método de intercalação do fundido é mais alto do que para PP puro. Isto indica que a incorporação de argila aumenta a rigidez e tem um relevante efeito reforçante. Geralmente a introdução de um polímero de baixa massa molar como PP-g-AM na matriz de PP diminui a T_g , devido ao efeito de plastificação do material. No entanto, a T_g para esses nanocompósitos aumentou, e isso se deve a interação entre as camadas de argila dispersas na matriz que restringem a movimentação das cadeias do polímero, aumentando a T_g .

GONZÁLEZ *et al.* [92] utilizaram a técnica de DMTA para medir as temperaturas de transição vítrea (T_g) de nanocompósitos de PA6 e argila organofílica com diferentes concentrações do compatibilizante SEBS. Com a presença de um componente inorgânico altamente esfoliado na matriz (que afeta claramente as propriedades mecânicas da matriz) era esperado um acréscimo sobre a T_g da matriz. No entanto, quando as T_g 's foram analisadas (Figura 2.15), puderam perceber que a T_g do PA6 foi quase a mesma T_g que a da PA6 pura e a do nanocompósito. Isto concorda com os resultados obtidos para os nanocompósitos, quando nenhuma mudança, ou apenas uma ligeira queda na T_g foi observada após a inserção da argila.

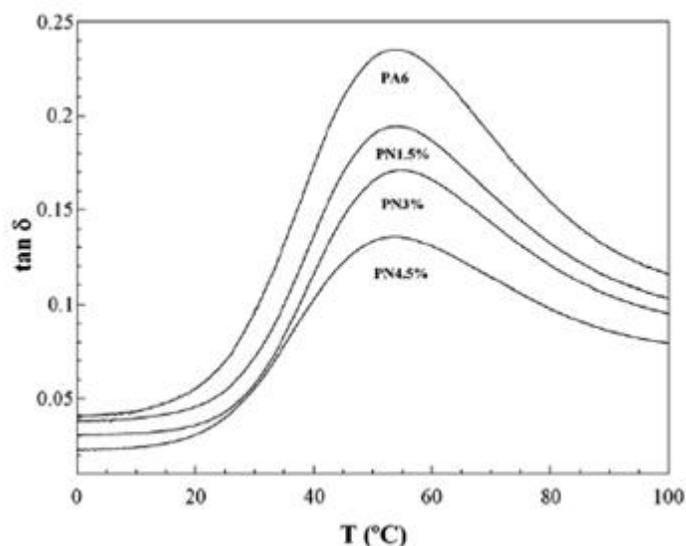


Figura 2.15 – Gráfico de DMTA, $\tan \delta$ versus temperatura para a PA6 pura, PN 1,5%, PN 3% e PN 4,5%.

2.6.2.2 Resistência à Tração

Nos ensaios de tração, os corpos de prova são afixados em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da Máquina Universal de Ensaio. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa.

Os resultados são obtidos como curvas do tipo tensão *versus* deformação, onde a sollicitação é feita através de uma deformação sob tração e a resposta obtida é uma tensão de tração [84].

SHELLEY *et al.* [93] relataram uma melhora em 175% no módulo de Young acompanhada por um aumento de 200% módulo de tração de nanocompósitos de nylon 6 contendo 5% em peso de argila.

A maioria dos estudos dos nanocompósitos polímero-argila relata que as propriedades de tração, tais como módulo, em função da porcentagem de argila revela um constante aumento do módulo até 10% em peso de argila, enquanto que acima deste limiar, um nivelamento no módulo de armazenamento foi observado. Esta mudança corresponde à passagem da estrutura totalmente esfoliada (abaixo de 10% em massa de argila) para a estrutura parcialmente intercalada e/ou esfoliada (10%, ou superior, em massa de argila).

HASEGAWA *et al.* [68] prepararam nanocompósitos de polipropileno enxertado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica e analisaram as propriedades mecânicas de tração e módulo de armazenamento em função das concentrações de argila nos compósitos. O módulo de elasticidade, bem como a resistência à tração dos nanocompósitos aumentaram com a quantidade de argila sendo que os melhores resultados foram obtidos para 5,3% de argila. O efeito do anidrido maleico também foi estudado e demonstrou um efeito importante no sistema.

2.6.2.3 Resistência ao Impacto

Os materiais poliméricos mostram um comportamento mecânico extremamente sensível à taxa de deformação devido à sua natureza viscoelástica. Solicitações mecânicas onde ocorrem elevadas taxas de deformação são aquelas observadas sob o impacto.

A resistência ao impacto é umas das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros, principalmente os plásticos. A habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação [84].

A resistência ao impacto depende de um número significativo de variáveis, dentre elas a temperatura de ensaio, a velocidade de impacto durante o teste, a sensibilidade a entalhes padronizados, a força com que o corpo de prova sofre o impacto, a geometria do corpo de prova, as condições de fabricação do mesmo, as condições ambientais do ensaio, etc.

A maioria dos ensaios padronizados sob impacto é realizada utilizando corpos de prova com entalhe, ou seja, realizado um corte padronizado no corpo de prova observa-se qual é a energia necessária para fazer com que este corte (entalhe) propague através do corpo de prova até sua ruptura. Este tipo de procedimento tem como objetivo simular o processo de ruptura sob o impacto de um material que apresente um defeito estrutural inerente de sua constituição química, ou gerado no processo de fabricação do mesmo [84].

Testes de resistência ao impacto foram realizados por GONZÁLEZ *et al.* [92] em amostras de PA6/argila/SEBS entalhadas com ou sem trincas. A tenacidade dos nanocompósitos em função do teor de borracha é apresentada na Figura 2.16. A curva dos nanocompósitos foi estabelecida tendo em conta a habitual queda acentuada da resistência ao impacto na transição dúctil/frágil. Esta transição aparece com o maior conteúdo de borracha e de teor de argila na matriz do nanocompósito. Assim, os nanocompósitos são duros, e mantêm a rigidez do polímero puro. Além disso, o máximo valor de resistência ao impacto (cerca de 1100 J/m) é semelhante, ou superior ao obtido em estudos anteriores, indicando que os valores máximos atingidos não dependem tanto da argila ou da porcentagem de conteúdo de borracha.

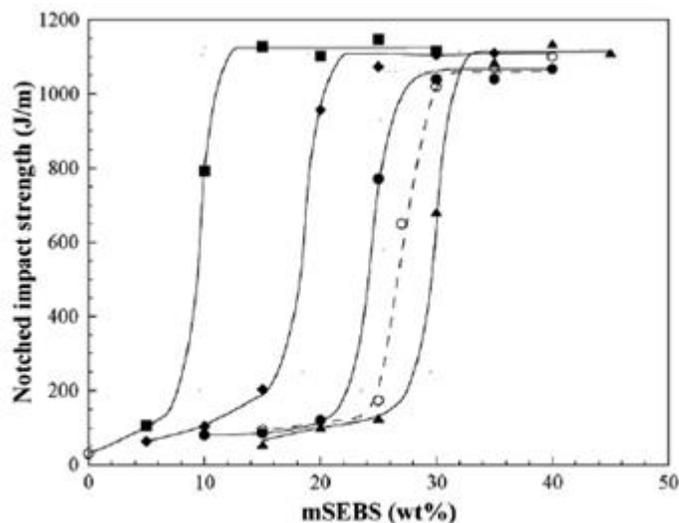


Figura 2.16 – Resistência ao Impacto Izod Entalhado dos nanocompósitos *versus* mSEBS (wt%).

2.6.3 Análise Térmica

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma amostra especificada [84].

2.6.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade de materiais poliméricos geralmente é estudada por análise termogravimétrica. Esta técnica consiste na análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada por temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que se começa a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão,

decomposição, etc. Três modos de TGA são comumente usados: TGA isotérmica, em que a amostra é registrada em função do tempo e temperatura constantes; TGA quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida em uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre a variação de massa; a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar; TGA dinâmica ou convencional, em que a amostra é aquecida ou resfriada nem ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada [84].

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante a uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição, à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final.

A incorporação de argila dentro de matrizes poliméricas proporciona um aumento da estabilidade por agir como um isolante superior e também como barreira ao transporte de produtos voláteis gerados durante a decomposição [84].

A primeira indicação do aumento de estabilidade térmica em nanocompósitos aparece em relatórios do pesquisador BLUMSTEIN [94] que estudou a estabilidade térmica de nanocompósitos de PMMA intercalado entre argila com 0,76 nm de aumento no espaçamento basal. Ele mostrou que o PMMA intercalado entre a argila apresentou melhor resistência à degradação térmica que o PMMA puro que teria degradado completamente. BLUMSTEIN propôs que o aumento da estabilidade térmica em nanocompósitos de PMMA foi devido à diferença de estrutura química e também ao limitado movimento térmico das cadeias de polímero nas galerias da argila.

BARBOSA *et al.* [95] preparam argilas organofílicas utilizando quatro tipos diferentes de sais quaternários de amônio em uma proporção entre 1 e 3%. Desenvolveram a partir disto, nanocompósitos de PEAD/argila bentonita e avaliaram a estabilidade térmica por TGA em atmosfera de ar e nitrogênio para o PE puro, o PE/MMT (sem modificação) e para PE com os quatro tipos de argilas modificadas. Quando a TGA foi conduzida em ambiente oxidativo, os sistemas contendo a argila modificada com os sais apresentaram estabilidade térmica inferior ao sistema PE/MMT. Em atmosfera inerte, o polietileno puro apresentou estabilidade térmica inferior aos demais sistemas, portanto pode-se observar que

a estabilidade térmica é melhorada com a presença da argila organofílica. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero.

2.6.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que mede a variação da entalpia de um material, promovida por uma variação controlada de temperatura. Essa variação de entalpia é medida em um material em estudo sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão. A análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento com velocidade de variação de temperatura programável (em geral, na faixa de 5 a 20°C/min). O sistema também pode ser operado de modo isotérmico, ou seja, a uma temperatura constante durante um determinado tempo [84].

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente, transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Como exemplo de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de polímeros, pode-se citar: fusão, perda de massa de amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e reação de redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção e outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variação de entalpia. Assim, estas transições não geram picos de nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo característico é a temperatura de transição vítrea (T_g) [84].

A T_g é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação [80].

Assim como na análise de DMTA, as curvas de DSC mostram que a T_g de uma mistura perfeitamente miscível de dois polímeros A e B é intermediária à temperatura de transição vítrea de componentes isolados. Entretanto, as curvas de DSC de uma mistura

imiscível apresentam duas transições vítreas nas mesmas temperaturas dos componentes isolados, enquanto as parcialmente miscíveis apresentam duas transições em temperaturas intermediárias [84].

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Esta transição ocorre sempre na mesma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes na macromolécula. A temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como ponto de fusão do polímero e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão na curva de DSC. O calor de fusão pode ser determinado pela área contida sob o pico endotérmico, relacionando-se com a massa da amostra utilizada.

A variação da temperatura de fusão pode indicar a magnitude da interação polímero-polímero. Misturas miscíveis apresentam transições/picos bem definidos, entretanto, misturas imiscíveis mostram transições separadas, enquanto que, misturas intermediárias, em casos limites de miscibilidade, observam-se transições largas [84].

Recentemente, vários estudos sobre nanocompósitos de PA6/argila foram realizados, como por exemplo, o trabalho de LIU *et al.* [96], que relata o efeito da argila organofílica no processo de cristalização da PA6. Este efeito ocorrido é devido a nanoescala e os efeitos da forte interação entre a PA6 e O-MMT, que influenciam diretamente nas formas cristalinas e no processo de cristalização da PA6. O aparecimento da forma de cristais γ na PA6 foi promovida nos nanocompósitos.

LIU *et al.* [97] investigaram a morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos PA 6/argila. A formação da forma de cristais γ na PA 6 foi induzida pela adição de uma argila organofílica. LINCOLN *et al.* [83] estudaram a morfologia cristalina de nanocompósitos PA 6/O-MMT em detalhe. Eles descobriram que a presença de O-MMT estabilizou a forma dominante γ PA 6 cristais durante o processo de aquecimento.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada por MAHMOOD MEHRABZADEH e MUSA R. KAMAL [70], que prepararam nanocompósitos de Poliamida 66 (PA66)/argila, polietileno de alta densidade (PEAD)/argila e PA66/PEAD/argila, a fim de estudar o efeito da argila na cristalinidade do PA66 e PEAD. O aquecimento mostrou que PA66 tem dois picos de fusão, a cerca de 261°C e em 252°C, e que argila parece não influenciar na forma dos cristais; o resfriamento mostrou apenas um pico exotérmico. No varrimento do PEAD e PEAD/argila apenas um pico endotérmico é

observado no aquecimento, e a argila parece não ter um efeito sobre a temperatura de fusão e a cristalinidade do PEAD.

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da argila na compatibilidade de blendas de PEBD e PA6. Na literatura é relatada a necessidade de um agente de compatibilização pela total imiscibilidade do sistema.

Por este motivo, a primeira etapa do trabalho é definir o compatibilizante a ser utilizado na preparação dos nanocompósitos. Este estudo consiste em processar blendas de poliamida e polietileno na presença de agentes de compatibilização selecionados através de relatos da literatura e disponibilidade no mercado, e caracterizá-los para que a escolha seja feita com base nas propriedades apresentadas.

Posteriormente à definição do compatibilizante, uma segunda etapa do planejamento experimental é a preparação dos nanocompósitos com o objetivo de estudar as propriedades do efeito da compatibilização da argila organofílica nas blendas de PA6 e PEBD.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL I

3.2.1 Materiais

Polietileno de Baixa Densidade

O polietileno estudado é o Polietileno de Baixa Densidade G 803 da Braskem. O G 803 é um polímero que apresenta uma adequada processabilidade, alta fluidez e estabilidade dimensional. As propriedades estão listadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Propriedades do G 803*.

Propriedades	Métodos ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez	D-1238	g/10 min	30,0
Densidade	D-792	g/cm ³	0,918
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental	D-1693	h/F50	0,8
Resistência à Tração no Escoamento	D-638	MPa	8,9
Temperatura de Fragilidade	D-746	°C	-70
Ponto de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	85
Resistência de Tração na Ruptura	D-638	MPa	6,1
Rigidez	D-747	MPa	320
Alongamento na Ruptura	D-638	%	150
Mn**	-	-	19.022
Mw**	-	-	358.557
Mz**	-	-	1.852.030
Mw/Mz**	-	-	17,8

(a) Placa moldada por compressão pelo método ASTM D-1928, procedimento C.

(*) Ficha técnica do fornecedor.

(**) Dados obtidos através da análise de GPC anexada no APÊNDICE I.

Poliamida 6

A poliamida definida é a Poliamida 6 MAZMID B 260 da Mazzafero. Este polímero apresenta uma alta viscosidade, propriedades mecânicas e facilidade de moldagem. As propriedades estão listadas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Propriedades da MAZMID B 260*.

Propriedades	Métodos ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D-792	g/cm ³	1,14
Absorção umidade 24h – 23°C	D-570	%	1,3
Temperatura de Fusão	-	°C	214-220
Resistência ao Calor Contínuo	-	%	80
Coefficiente de Dilatação Linear	D-696	10 ⁻⁵ cm/cm°C	7,0X10 ⁻⁵
Índice de Fluidiez 235°C – 2160g	D-1238	g/10 min	20-35
Resistência à Tração	D-638	MPa	s 75 c 50
Resistência à Flexão	D-790	MPa	s 2800 c 1000
Alongamento na Ruptura	D-638	%	s 50 c >120
Resistência ao Impacto Izod	D-256	J/m	s 50
Corpo de Prova Entalhado			c 90
Mn (seca)**	-	-	18.918
Mw (seca)**	-	-	37.835
Viscosidade Relativa no ácido sulfúrico (seca)**	-	-	2,645
Mn (sem secar)**	-	-	18.772
Mw (sem secar)**	-	-	37.444
Viscosidade Relativa no ácido sulfúrico (sem secar)**	-	-	2.628

(s) corpo de prova seco (0,2% umidade).

(c) corpo de prova condicionado (2% umidade).

(*) Ficha técnica do fornecedor.

(**) Dados obtidos pela análise de viscosidade relativa anexada no APÊNDICE I.

Polietileno enxertado com Anidrido Maleico

Um dos agentes de compatibilização é o polietileno enxertado com anidrido maleico AMPLIFY™ GR 216 polímero funcional da Dow. O GR 216 apresenta uma alta elasticidade e uma excelente resistência ao impacto em blendas de poliamida com outras resinas de engenharia. As propriedades estão listadas na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 – Propriedades do AMPLIFY™ GR 216*.

Propriedades	Métodos ASTM	Unidade	Valores
Densidade	D-792	g/cm ³	1,14
Índice de Fluidez	D-1238	g/10 min	1,3
Anidrido Maleico	Método Dow	%	0,5 – 1,0
Temperatura de Fusão (DSC)	Método Dow	°C	62,8
Temperatura de Transição Vítre (DSC)	Método Dow	°C	-53,9
Ponto de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	40
Resistência à Tensão (51mm/min)	D-638	MPa	8,96
Módulo de Flexão – 2% Umidade	D-790A	MPa	13,8
Alongamento na Ruptura (51mm/min)	D-638	%	1000

(*) Ficha técnica do fornecedor.

Copolímero em Bloco de Estireno – Etileno/Butileno – Estireno graftizado com Anidrido Maleico (SEBS-g-AM)

O outro agente de compatibilização é o copolímero em bloco de Estireno – Etileno/Butileno – Estireno graftizado com anidrido maleico KRATON™ FG1901X da Kraton. As propriedades estão listadas na Tabela 3.4:

Tabela 3.4 – Propriedades do KRATON™ FG1901X.*

Propriedades	Métodos ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/5Kg)	D-1238	g/10 min	22
Anidrido Maleico	BAM 1026	%	1,4 – 2,0
Resistência à Tensão	D-412	psi	5000
Alongamento na Ruptura	D-412	%	500
Dureza	D-2240	Shore A	71
Gravidade Específica	D-792	g/cm ³	0,91
Viscosidade de Solução (25% em tolueno)	BAM-922	cps	5000
Estireno/Borracha	-	%	30/70

(*) Ficha técnica do fornecedor.

3.2.2 Métodos de Preparação das Blendas

Polietileno, poliamida 6, polietileno enxertado com anidrido maleico e copolímero em bloco de estireno – estireno/butileno – estireno, foram misturados por fusão em Drais, com 10 segundos na alta rotação e 10 segundos na baixa rotação. A Drais é um homogeneizador de laboratório que contém uma câmara onde é colocada a amostra e uma pá opera em alta rotação fundindo os polímeros por atrito, gerando uma melhor homogeneização e dispersão entre os polímeros e os compatibilizantes.

Posteriormente, o fundido foi moldado em prensa quente a 200°C, por cerca de 3 minutos e resfriado em prensa fria também por aproximadamente 3 minutos. As formulações e as temperaturas de processo estão empregadas na Tabela 3.5:

Tabela 3.5 – Formulações das blendas preparadas e temperaturas de processo.

Amostras*	PEBD (%)	PA6 (%)	PE-g-AM (%)	SEBS (%)	T _{ext. câmara} (°C)	T _{int. câmara} (°C)	T _{f fundido} (°C)
1	50	50	-	-	38	60	210
2	48,5	48,5	-	3	39	58	225
3	48,5	48,5	3	-	40	59	215
4	48,5	48,5	1,5	1,5	38	60	228

(*) Todas as amostras apresentavam a mesma massa de 200 g.

Antes do processo de caracterização de cada uma das blendas, as amostras foram pesadas, em balança analítica, e secas em estufa por cerca de 17 horas a uma temperatura de 80°C, e posteriormente, mantidas no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Após a secagem, uma nova pesagem foi feita, e o resultado da perda de massa de cada amostra é apresentado na Tabela 3.6:

Tabela 3.6 – Porcentagem de perda de massa das amostras pós-secagem.

Amostras	Peso Inicial (g)	Peso pós-secagem (g)	Massa (%)
PEBD/PA6	5,4215	5,3934	0,52
PEBD/PA6/SEBS-g-AM	3,4702	3,4421	0,81
PEBD/PA6/PE-g-AM	4,1788	4,1537	0,60
PEBD/PA6/ SEBS-g-AM / PE-g-AM	4,4879	4,4418	1,03

3.2.3 Técnicas de Caracterização das Blendas

3.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o estudo da morfologia das blendas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As análises foram realizadas em amostras fraturadas após congelamento em nitrogênio líquido e recobertas com uma liga de ouro-paládio. O equipamento utilizado foi: LEO, modelo LEO 440i, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de

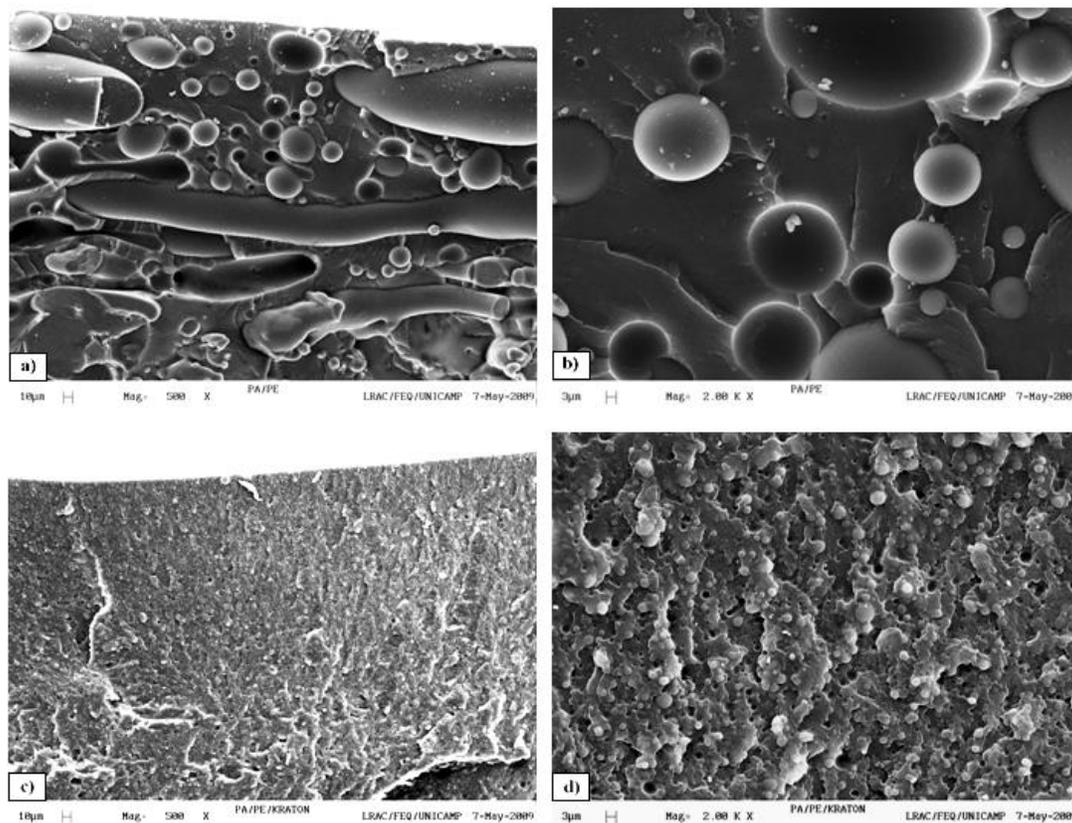
Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, trabalhando em uma corrente de 100 pÅ e tensão de 20 Kw.

Para análise da distribuição de tamanho de domínios da fase dispersa foi realizada a contagem do número e do tamanho dos domínios. O espaço amostral utilizado para o cálculo do diâmetro médio das partículas foi de cerca de 20 domínios, selecionadas em uma área regular da imagem de $900\mu\text{m}^2$. A contagem do número das partículas foi realizada através do software *IMAGE TOOL 3.0 for Windows*.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Estudo da morfologia das blendas por MEV

A Figura 3.1 mostra as micrografias das superfícies fraturadas transversalmente ao fluxo de moldagem, com aumento de 500X e 2000X para blendas de PEBD e PA6 puras e na presença de compatibilizantes:



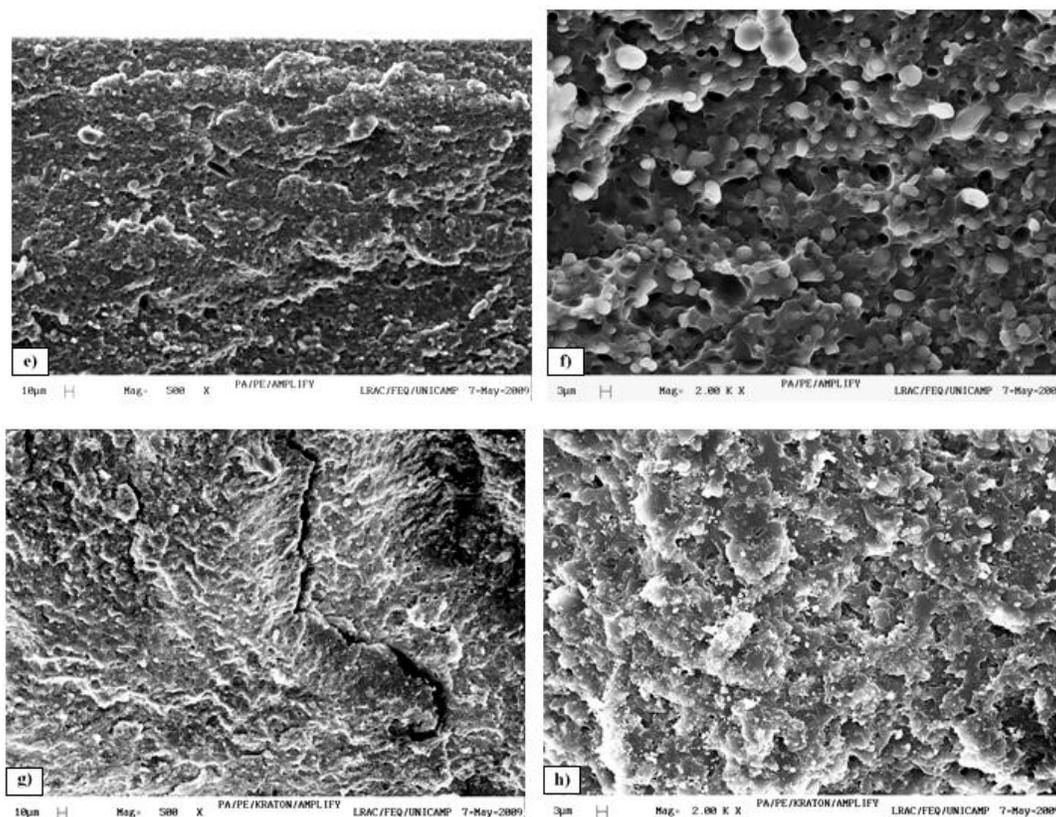


Figura 3.1 – Microscopias: (a) e (b) do PEBD/PA6; (c) e (d) do PEBD/PA6/SEBS-g-AM; (e) e (f) do PEBD/PA6/ PE-g-AM; e (g) e (h) do PEBD/PA6/ SEBS-g-AM/ PE-g-AM.

A diferença de comportamento entre as blendas com a presença ou não dos compatibilizantes é muito pronunciada. A blenda de PEBD/PA (Figura 3.1 (a) e (b)) apresenta-se com fases distintas e contínuas. Os domínios são grandes e não é observada aderência na interface. Com a inserção do SEBS-g-AM (Figura 3.1 (c) e (d)) é nítida a brusca diminuição dos domínios, juntamente com uma melhoria significativa na dispersão destes, evidenciando um comportamento típico, descrito na literatura [98, 99], de blendas imiscíveis compatibilizadas, onde ocorre distribuição mais estreita para o tamanho de domínios da fase dispersa, em comparação às mesmas blendas não-compatibilizadas.

Na presença do compatibilizante PE-g-AM (Figura 3.1 (e) e (f)), também se pode observar este comportamento típico destes tipos de blenda, onde a dispersão e diminuição dos domínios foram expressivamente alteradas. YORDANOV e MINKOVA [36] observaram também uma grande redução do tamanho de domínios em blendas de PEBD/PA6 com a presença de compatibilizantes funcionalizados com anidrido maleico. Em comparação com o SEBS-g-AM, pode-se analisar morfológicamente que as

micrografias dos dois compatibilizantes não apresentaram uma significativa alteração. Isto foi evidenciado na análise dos valores de diâmetro médio para os domínios da fase dispersa de cada blenda (Tabela 3.7), onde os desvios encontrados tornaram os valores obtidos estatisticamente equivalentes, minimizando assim a diferença de eficiência entre os agentes de compatibilização.

Com a mistura dos dois compatibilizantes uma maior redução dos domínios em comparação com as micrografias anteriores pode ser observada, portanto, é razoável supor que esta maior redução no tamanho de domínio da fase dispersa observado nas blendas PE/PA6, é devida a um efeito compatibilizante do SEBS-g-AM e PE-g-AM juntos. Este efeito, de modo geral, ocorre através da supressão da coalescência e não pela indução da quebra dos domínios da fase dispersa, a qual é efetuada através do cisalhamento imposto ao material fundido pelo equipamento de mistura [100].

A análise das micrografias permite ressaltar uma morfologia semelhante para todas as blendas, as compatibilizadas e sem a presença do compatibilizante. A presença de “vazios” representados por buracos em uma mesma escala de tamanho dos domínios leva a sugerir que estes tenham sido arrancados no processo de fratura das amostras. Isto também foi observado por FELLAHI *et al.* [101] em blendas de PEAD/PA6, e eles concluíram que sua morfologia é do tipo “casca-carço” (“*skin-core*”), na qual, a fase dispersa é, pelo menos, uma ordem de magnitude menor nas regiões da casca e da película que envolve o carço, tornando-se, aparentemente, ausentes quando vistas através da MEV.

De modo geral, pode-se considerar que o tamanho dos domínios da fase dispersa é determinado pela razão de viscosidade entre os componentes da blenda e pela razão entre a tensão interfacial e a tensão de cisalhamento [102]. Dessa forma, quando as viscosidades dos componentes e os parâmetros de processamento são fixados, a tensão interfacial torna-se o fator preponderante. Isso explica porque a ação de um agente interfacial é tão efetiva sobre a redução no tamanho dos domínios da fase dispersa de uma blenda imiscível [103].

A distribuição dos tamanhos de domínios foi determinada a fim de quantificar o efeito causado pelo uso dos compatibilizantes e selecionar o melhor a ser utilizado na formação dos nanocompósitos.

A Tabela 3.7 apresenta os valores de diâmetro médio para os domínios da fase dispersa das blendas.

Tabela 3.7 – Valores de diâmetro médio para os domínios da fase dispersa para amostras com aproximação de 2000X.

Blendas	D_{MÉDIO} (µm)
PEBD/PA6 ^(*)	17,70 ± 9,03
PEBD/PA6/ PE-g-AM	3,21 ± 0,83
PEBD/PA6/SEBS-g-AM	2,79 ± 1,17
PEBD/PA6/ PE-g-AM / SEBS-g-AM	2,05 ± 0,83

(*) Devido ao tamanho das partículas o espaço amostral foi de apenas 10 domínios.

Na Tabela 3.8 é apresentado número aproximado de domínios observados para uma mesma área coletada nas fotomicrografias da Figura 3.1 (amostras com aproximação de 2000X).

Tabela 3.8 – Número de domínios das fotomicrografias de blendas com e sem a presença de compatibilizante.

Blendas	Número de Domínios
PEBD/PA6	147
PEBD/PA6/ PE-g-AM	1665
PEBD/PA6/SEBS-g-AM	1833
PEBD/PA6/ PE-g-AM / SEBS-g-AM	2221

3.3.2 Definição do Compatibilizante

Pelas análises de MEV observa-se um comportamento muito parecido para os compatibilizantes puros isoladamente. Nota-se uma pequena redução quando se utiliza o SEBS-g-AM em relação ao PE-g-AM. Já a mistura entre os dois também indica uma maior compatibilidade verificada tanto pelo tamanho e número dos domínios como pela textura apresentada nas micrografias. O compatibilizante definido foi o polietileno enxertado com anidrido maleico – Amplify (AM). A razão pelo qual foi feita esta definição baseia-se no fato do PE-g-AM apresentar morfologicamente o maior tamanho de domínios, e estes

estarem bem definidos, e como o nosso objetivo é estudar a efeito da miscibilidade da argila e não do agente, com os domínios maiores podemos averiguar com melhor precisão o efeito da argila na supressão das coalescências ou na indução da quebra dos domínios das fases dispersas. Além disto, neste caso, a adesão entre as fases pareceu ser mais favorecida que nos outros compostos.

3.4 PARTE EXPERIMENTAL II

3.4.1 Materiais

O polietileno de baixa densidade, a poliamida 6 e polietileno enxertado com anidrido maleico foram os mesmos citados na parte experimental I.

A argila empregada na preparação dos nanocompósitos foi a Nanomer I.30T da Nanocor.

A Nanomer I.30T é uma argila destinada ao uso com poliamida 6, é projetada especificamente para a extrusão, e ao contrário de cargas minerais convencionais, I.30T proporciona um melhor desempenho com baixas cargas, entre 3% a 8% em peso [104]. As propriedades estão listadas na Tabela 3.9:

Tabela 3.9 – Propriedades Nanomer I.30T*

Propriedades	
Aparência	Pó Branco
Tamanhos típicos das partículas (μ)	18 – 23
Resíduo > 325 Mesh (%)	0,1
Gravidade Específica (g/cm^3)	1,90
Umidade (%)	3,0 max
Densidade Aparente (lbs/ft^3)	34
Pureza (% min)	98,5
Modificador**	Octadecilamina

(*) Ficha técnica do fornecedor.

(**) A octadecilamina pode ser considerada uma amina primária, cuja R possui 18 carbonos. $R = C_{18}H_{37}$.

A Figura 3.2 mostra representação estrutural da Octadecilamina.

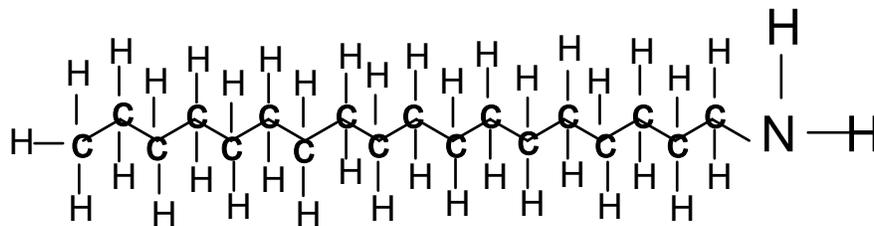


Figura 3.2 – Representação estrutural da Octadecilamina.

Simplificando a estrutura:

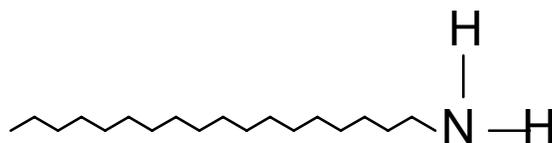


Figura 3.3 – Representação estrutural simplificada da Octadecilamina.

3.4.2 Metodologia

3.4.2.1 Planejamento Experimental para a Verificação do Efeito da Variação da Concentração de Argila e da Concentração do Agente Compatibilizante nos Nanocompósitos.

No estudo do efeito da concentração de argila e da presença, ou não, do agente compatibilizante nos nanocompósitos foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 completo, com duas variáveis e dois níveis para cada variável, onde as variáveis estudadas foram: concentração de argila e presença ou ausência do agente compatibilizante, sob as condições experimentais apresentadas na Tabela 3.10:

Tabela 3.10 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2² completo.

Variável	Nível (-1)	Nível (+1)
Argila (pcr)	3	6
Compatibilizante (pcr)	0	3

3.4.2.2 Preparação dos Nanocompósitos

Primeiramente, os materiais foram pré-misturados em um misturador tipo “Henschell” da marca Mecanoplast, operando em uma velocidade de pá de 1700 rpm por aproximadamente 3 minutos. Posteriormente, as misturas foram processadas em uma extrusora dupla rosca co-rotante de 25 mm, da marca Werner Pfleiderer, Modelo ZSK 25 Mega Compounder, L/D = 36, a 220 rpm e com perfil de temperaturas de 180°C, 220°C, 230°C, 240°C e 240°C. A alimentação foi feita por um equipamento da marca Brabender FW33 com rosca espiral de 30 mm de diâmetro, que inseriu os materiais na extrusora a uma velocidade constante de 10 rpm. O tempo de residência dos materiais no processo de extrusão foi de 55 segundos. Após o processo, os “espaguetes” obtidos foram resfriados em banho d’água à temperatura ambiente e, posteriormente, picotados. A configuração da rosca utilizada se encontra no APÊNCIDE II. Os equipamentos utilizados nesta etapa estão instalados na Cromex S.A. Na Tabela 3.11 são apresentadas as composições estudadas.

Tabela 3.11 – Concentrações (pcr) das formulações dos nanocompósitos.

Amostras	PEBD	PA6	PE-g-AM	Argila
PEBD/PA6/3Argila	50	50	0	3
PEBD/PA6/3Argila/3AM	50	50	3	3
PEBD/PA6/6Argila	50	50	0	6
PEBD/PA6/6Argila/3AM	50	50	3	6

3.3.2.3 Secagem dos nanocompósitos

Para obterem-se as melhores condições no processo de injeção, realizou-se, previamente, a secagem de todos os nanocompósitos granulados obtidos na extrusão. A estufa utilizada foi da marca FABBE-PRIMAR 170, em uma temperatura de 80°C por aproximadamente 18 horas.

3.3.2.4 Moldagem por injeção

Após a secagem os nanocompósitos foram injetados em corpos de prova para os ensaios de resistência tração e ao impacto, utilizando uma injetora da marca Pavan Zanetti, modelo NFN 150P. As condições de injeção estão resumidas na Tabela 3.12:

Tabela 3.12 – Condições de injeção utilizadas para a moldagem dos corpos de prova.

	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3
Perfil de Temperatura (°C)	210	230	240
Temperatura de Bico (°C)	240		
Pressão de Injeção (bar)	50 – 60		
Temperatura de Molde (°C)	30		
Tempo de Injeção (s)	6		
Molde (8 cavidades)	4 tração e 4 impacto		

3.4.3 Técnicas de Caracterização

3.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o estudo da morfologia da blenda e dos nanocompósitos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As análises foram realizadas em amostras injetadas e entalhadas para teste de impacto e recobertas com uma liga de ouro-paládio, as fraturas foram realizadas no sentido do entalhe após congelamento em nitrogênio líquido. O

equipamento utilizado foi: LEO, modelo LEO 440i, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, trabalhando em uma corrente de 100 pÅ e tensão de 20 Kw.

3.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizada para avaliar morfologicamente em detalhes o grau de intercalação e esfoliação das camadas da argila na matriz polimérica. O microscópio eletrônico utilizado foi o da marca PHILIPS CM 120, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de São Carlos (LCE/DEMa), operando a uma voltagem de aceleração de 120 KV. As amostras com 60 nm de espessura foram crioultramicrotomadas a -60°C em um micrótomo da marca Leica modelo Reichert Ultracut-E com faca de diamante da marca Diatome.

3.4.3.3 Difração de Raio-X

Para o estudo dos espaçamentos basais da argila presente na estrutura dos nanocompósitos foram realizadas as análises de difração de raios-x com varredura $1,5^{\circ}$ a 50° em 2θ , com radiação de $\text{Cu}\alpha$ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, potência no tubo de 40KV e corrente de 30 mA. O equipamento utilizado foi: Shimadzu XRD 7000, instalado na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. O estudo de identificação estrutural foi realizado na faixa de $1,5^{\circ}$ a 10° cuja região contém os picos de difração do plano (001) da argila; e de 16° a 24° que contém os picos referentes às regiões cristalinas da Poliamida e do Polietileno.

3.4.3.4 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada através da técnica de análise termogravimétrica (TGA), sob um programa de aquecimento a uma velocidade fixa de 10°C/min na faixa de 25°C a 1000°C sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min). O equipamento utilizado foi: Mettler Toledo, Modelo TGA851, instalado na CROMEX SA.

3.4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As transições térmicas dos polímeros puros, da blenda e dos nanocompósitos foram estudados por calorimetria diferencial exploratória (DSC) em equipamento Mettler Toledo, Modelo DSC822e/500 instalado na CROMEX SA, em uma faixa de temperatura de -60°C a 300°C, sob atmosfera de Nitrogênio (N₂), com fluxo de 50 mL/min em amostras granuladas após processo de extrusão. O programa de temperatura utilizado seguiu a norma ASTM D-3418/03 e está descrito a seguir:

- Isoterma a -60°C por 5 min;
- 1º Aquecimento: de -60°C a 300°C a uma taxa de 50°C/min e uma isoterma a 300°C por 10 min.;
- Resfriamento: 300°C a -60°C a uma taxa de 50°C/min e uma isoterma a -60°C por 5min;
- 2º Aquecimento: de -60°C a 300°C a uma taxa de 10°C/min. Os dados foram coletados nesta etapa.

3.4.3.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada em amostras com dimensões $35,3 \pm 0,1 \text{ mm} \times 12,7 \pm 0,1 \text{ mm} \times 3,3 \pm 0,1 \text{ mm}$, obtidas a partir da região central de corpos de prova injetados para o teste de resistência ao impacto. Os ensaios foram realizados no modo de flexão utilizando dois diferentes tipos de ensaios, *tri-point* e *dual cantiliver*, e o equipamento utilizado foi Netzsch DMA 242, instalado na FEM - UNICAMP. A

temperatura do ensaio variou de aproximadamente 25°C (temperatura ambiente) até 180°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min, a uma frequência de 1Hz e amplitude de 60 µm.

3.4.3.7 Resistência a Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D-638/99 em uma Máquina Universal de Ensaio, marca Emic, Modelo DL2000, com célula de carga de 5000N e velocidade da travessa de 50 mm/min, instalada na Cromex SA. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova.

3.4.3.8 Resistência ao Impacto

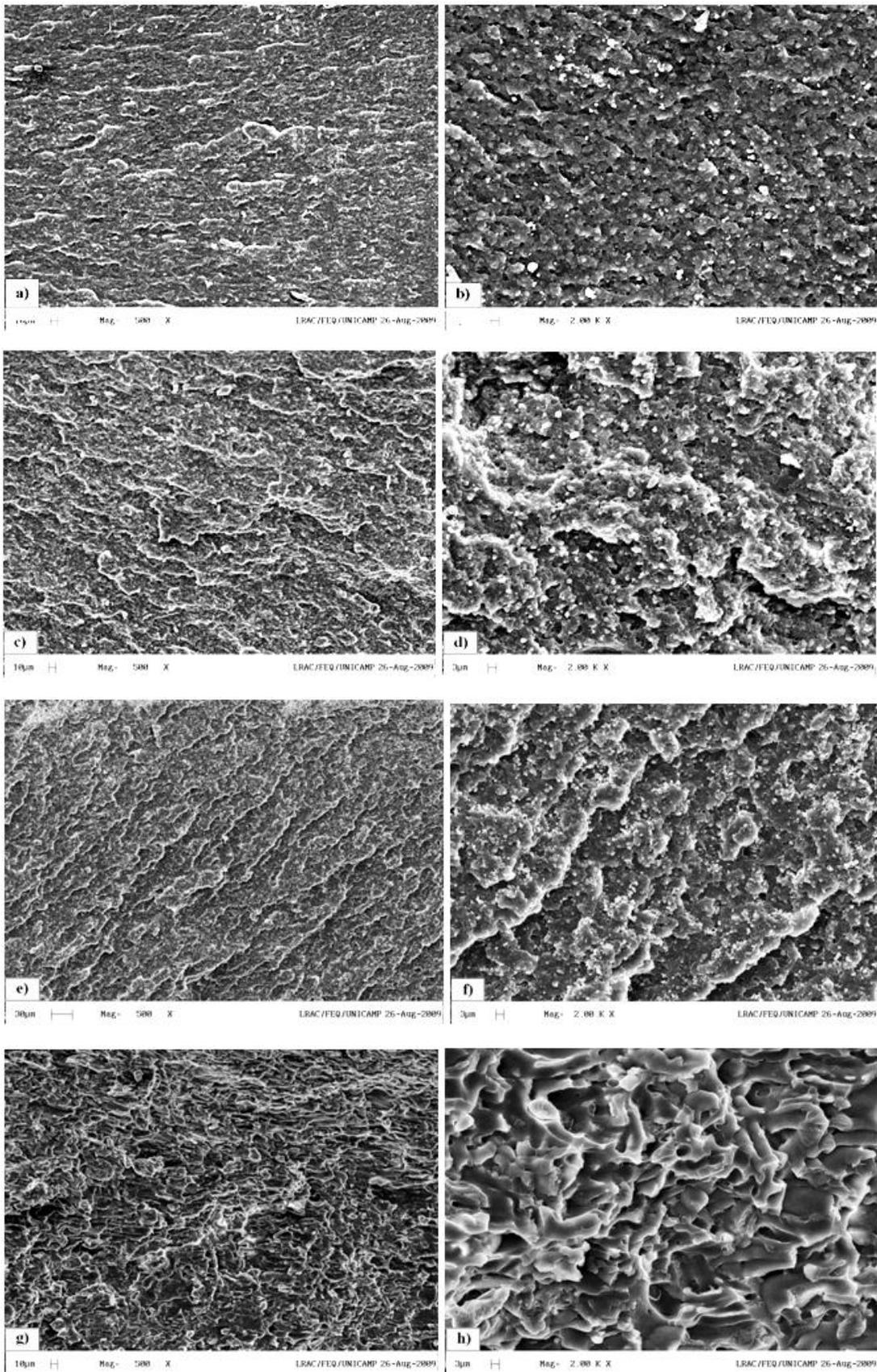
Os ensaios de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM D-256/97 método A em uma máquina de Pêndulo de Impacto, marca Ceast, modelo 6545/000, com martelo de Impacto de 2J, instalada na Cromex SA. Os testes foram realizados em 5 corpos de prova de cada amostra. Os nanocompósitos apresentaram um grande desvio e por isto, para estes casos, mais uma série de 5 corpos de prova foi ensaiada.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.5.1 Estudo Morfológico e Estrutural dos Nanocompósitos

3.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 3.4 são apresentadas as micrografias com aumento de 500X e 2000X para a blenda e os nanocompósitos.



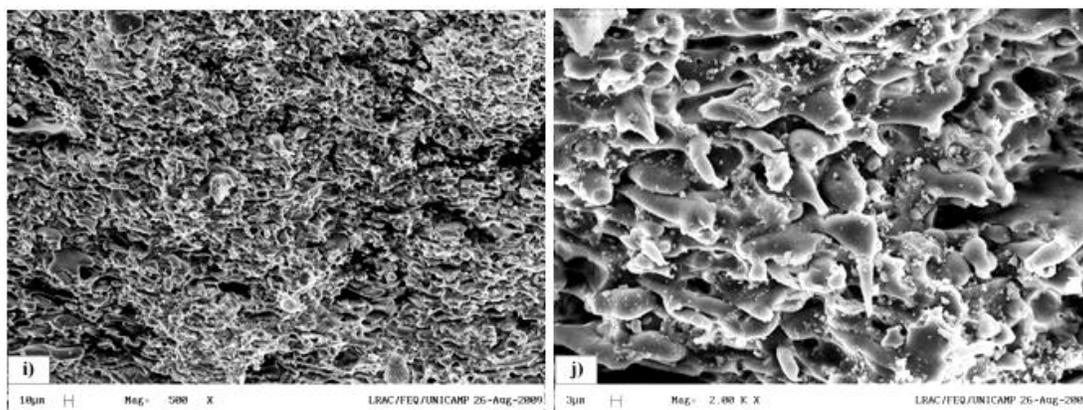


Figura 3.4 – Microscopias de 500X e 2000X: a) e b) PEBD/PA6/3AM; c) e d) PEBD/PA6/6Argila/3AM; e) e f) PEBD/PA6/3Argila/3AM; g) e h) PEBD/PA6/6Argila; e i) e j) PEBD/PA6/3Argila.

Através da análise das micrografias dos nanocompósitos em relação à micrografia da blenda compatibilizada (Figura 3.4 (a) e (b)), pode-se observar que os nanocompósitos sem a presença do agente compatibilizante (Figura 3.4 (g) – (j)) apresentaram um aumento considerável no tamanho dos domínios com certa desordem nas fases da blenda. Isto porque em uma mistura, a morfologia das fases dispersas resulta de um delicado equilíbrio entre as forças de cisalhamento, que tendem a deformar os domínios, e as forças de tensão interfacial, que tendem a resistir à deformação, de modo que a forma e o tamanho de partículas resultem da concorrência permanente entre ruptura e a dispersão dos domínios durante a mistura [105]. Portanto, é razoável supor que a argila teve uma influência maior nas forças de cisalhamento, fato que explica a deformação ocorrida nos domínios das fases da blenda. Posteriormente, analisando o efeito de compatibilização da argila quando comparada à microscopia da blenda de PEBD/PA6 sem a presença de compatibilizante (Figura 3.1 (a) e (b)), pode-se observar que apesar da deformação vista nos domínios houve uma melhora relevante na diminuição destes, juntamente com uma melhoria na dispersão, evidenciando que a argila tem um papel importante na compatibilização da blenda. Isto pode ser observado na significativa melhora nas propriedades mecânicas, como o módulo elástico, nas análises de resistência a tração.

Com a inserção do agente compatibilizante nos nanocompósitos, observa-se uma considerável redução de tamanho e dispersão de partículas (Figura 3.4 (c) – (f)). Como explicação, é confiável supor que uma maior redução no tamanho de domínio da fase dispersa observada, seria devido ao efeito compatibilizante do PE-g-AM com a argila. Este

efeito, de modo geral, ocorre através da supressão da coalescência e não pela indução da quebra dos domínios da fase dispersa [100]. SCAFARRO [72] *et al.* também obtiveram em seus estudos uma morfologia ruim das fases de nanocompósitos de PEAD/PA6/argila, observando uma melhoria considerável com a inserção do agente compatibilizante.

Os nanocompósitos compatibilizados apresentaram uma morfologia muito parecida com a da blenda compatibilizada, não evidenciando uma significativa alteração na dispersão, no tamanho dos domínios e na adesão das fases da blenda. Porém, estes compostos, assim como os nanocompósitos não compatibilizados, não obtiveram uma perceptível alteração nos tamanhos dos domínios, quando se compara os compostos com 6 pcr de argila (Figura 3.4 (c) e (d)) com os compostos com 3 pcr de argila (Figura (e) e (f)), evidenciando que a argila neste caso não teve uma influência significativa nas forças que envolvem a morfologia das fases da blenda.

De modo geral, as micrografias revelam uma adequada homogeneidade nos nanocompósitos, de forma que nenhum aglomerado foi observado, o que mostra que houve uma boa dispersão da argila na matriz, mas não permite dizer o grau de esfoliação ou intercalação obtido, e para isso foi realizada a análise por microscopia eletrônica de transmissão.

3.5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 3.5 mostra as micrografias dos nanocompósitos com a variação das porcentagens de argila e a presença de compatibilizante. São apresentadas duas micrografias de diferentes regiões para cada amostra. As setas indicam as condições associadas às camadas das argilas. Os círculos representam as regiões associadas às diferentes fases das blendas.

A microscopia eletrônica de transmissão apresentou para todas as composições uma morfologia típica de nanocompósitos de silicatos em camadas, com a argila dispersa nas fases da blenda, revelando estruturas esfoliadas e intercaladas.

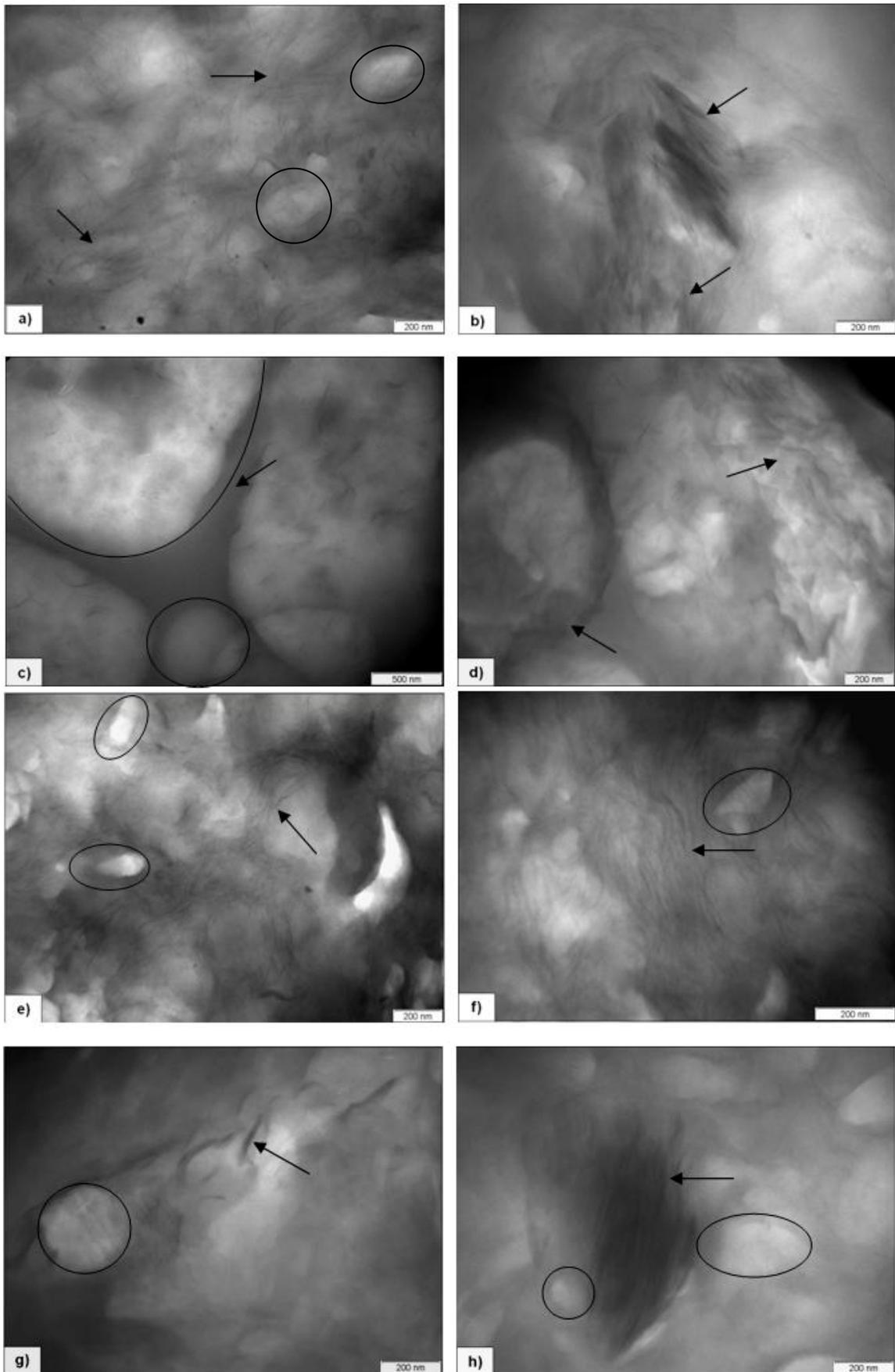


Figura 3.5 – Microscopias Eletrônicas de Transmissão dos nanocompósitos: a) e b) PEBD/PA6/6Argila/3AM; c) e d) PEBD/PA6/3Argila/3AM; e) e f) PEBD/PA6/6Argila; e g) e h) PEBD/PA6/3Argila.

O nanocompósito de PEBD/PA6/6Argila/3AM mostrou uma morfologia parcialmente esfoliada, composta de lamelas bem distribuídas nas fases da blenda (Figura 3.5 (a)), com áreas contendo lamelas esfoliadas e pequenas áreas com estruturas intercaladas (Figura 3.5 (b)). Estas pequenas áreas intercaladas estão coerentes com o comportamento deste nanocompósito na análise de difração de raios-X, a ser discutida a seguir, onde o deslocamento do ângulo 2θ de $4,1^\circ$ para um ângulo menor de $2,4^\circ$, representa o aumento do espaçamento basal das camadas de argila, que revela um comportamento típico de estrutura intercalada. O sistema de PEBD/PA6/3Argila/3AM apresentou uma morfologia parcialmente composta de lamelas e alguns aglomerados dispersos, porém pode se observar a presença de argila em ambas as fases, que pode ser explicado pela ação do compatibilizante na fase do polietileno. KRASNOKOWA [106] *et al.* também obtiveram em seus estudos uma parcial esfoliação em nanocompósitos de PEBD, PE-g-AM e MMT, porém os sistemas com a presença de 3% de argila apresentaram uma esfoliação mais pronunciada que os sistemas com 6% de argila. Isto não condiz com as micrografias apresentadas acima, onde a estrutura com 6 pcr de argila apresenta uma melhor esfoliação aparente. Porém, está de acordo com comportamento dos respectivos nanocompósitos na análise de difração de raios-X.

Para os nanocompósitos sem a presença de agente compatibilizante as fotomicrografias revelaram a presença de domínios representando as diferentes fases na matriz polimérica. O composto com 6 pcr de argila (Figura 3.5 (e) e (f)) apresenta uma estrutura intercalada e esfoliada, onde a esfoliação está preferencialmente localizada na fase da poliamida. Já no composto com 3 pcr de argila (Figura 3.5 (g) e (h)) pode se observar alguns indícios de esfoliação das camadas da argila, porém a presença de aglomerados e estruturas intercaladas parece ser mais evidente que nos demais nanocompósitos.

De modo geral, pode-se observar também que a argila está dispersa em ambos os polímeros. Na fase da PA6 uma boa dispersão com alto grau de esfoliação já era esperada, porém observa-se que as camadas da argila estão em toda a extensão da amostra. As micrografias revelaram que existem regiões de concentração da argila ao redor das fases, e

sugerem uma maior concentração ao redor da PA6 do que no PEBD. Porém, isto não é conclusivo e maiores estudos de MET seriam necessários para discutir a eficiência do compatibilizante.

3.5.1.3 Difração de Raios-X

A Figura 3.6 e a Tabela 3.13 apresentam os resultados de difração de raios-x obtidos para a argila Nanomer I.30T pura, e os nanocompósitos contendo 3 e 6 pcr de argila, com e sem a presença de 3 pcr do compatibilizante utilizado. Os dados restringem-se à faixa de 1,5° a 10° em 2θ, por ser a região de difração do plano 001 da argila. Difrátogramas com varredura na faixa de 1,5° a 50° são apresentados no APÊNDICE III.

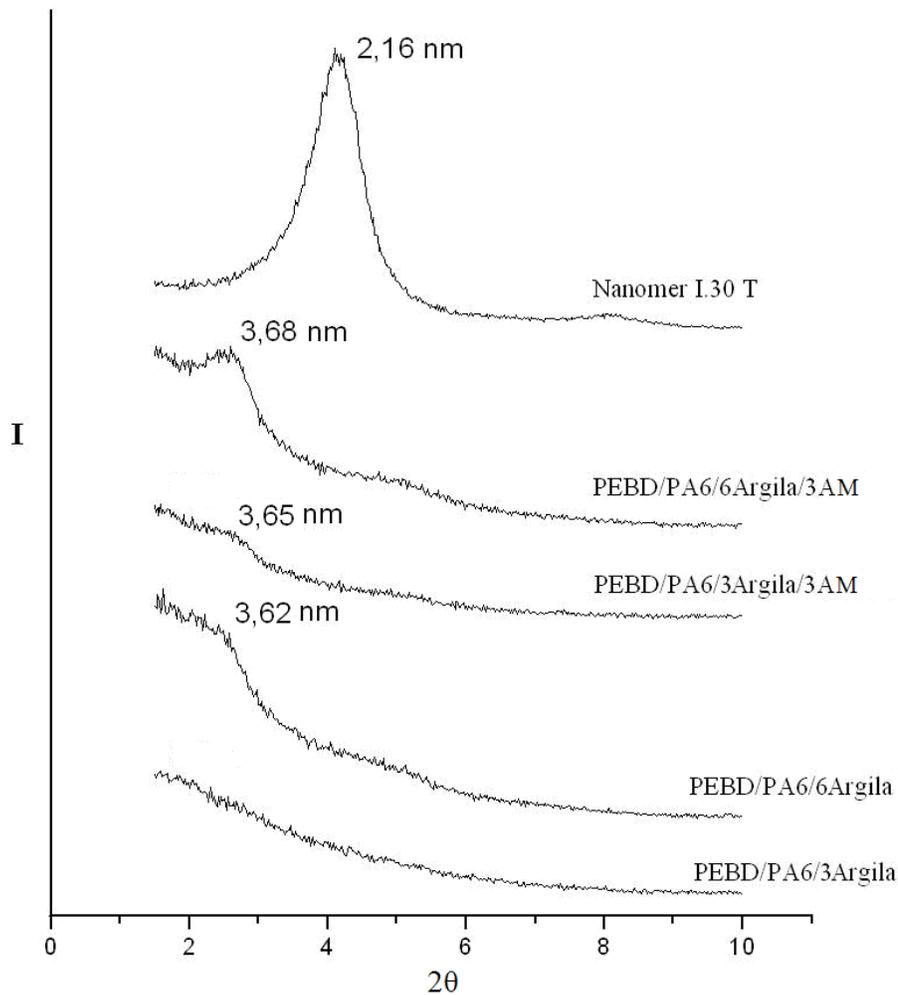


Figura 3.6 – Difrátogramas de raios-X da Nanomer I.30 T e dos nanocompósitos.

Tabela 3.13 – Valores de espaçamentos basais – $d(001)$ – para Nanomer I.30 T e nanocompósitos.

AMOSTRAS	$d(001)$ (nm)	2θ (°)
Nanomer I.30 T	2,16	4,10
PEBD/PA6/6Argila/3AM	3,68	2,40
PEBD/PA6/3Argila/3AM	3,65	2,42
PEBD/PA6/6Argila	3,62	2,44
PEBD/PA6/3Argila	-	-

Os difratogramas em geral revelaram através dos picos de difração um deslocamento significativo entre as nanocamadas da argila, sugerindo uma estrutura típica de nanocompósitos esfoliados e/ou intercalados.

A argila Nanomer I.30 T apresentou um pico de difração em $4,1^\circ$ que representa um espaçamento basal de 2,16 nm. No nanocompósito, quando a blenda de PEBD e PA6 contém 6 pcr de argila e 3 pcr do compatibilizante, observa-se que houve um deslocamento do ângulo 2θ de $4,1^\circ$ para um ângulo menor de $2,4^\circ$, o que corresponde a um aumento no espaçamento basal d_{001} de 2,16 para 3,68 nm, que indica que houve a intercalação das camadas da argila pelas cadeias dos polímeros. Com a diminuição de 3 pcr de argila na composição do nanocompósito observa-se que houve uma pequena alteração no pico de difração característico da argila, gerando assim um deslocamento do ângulo 2θ de $4,1^\circ$ para um ângulo também menor de $2,42^\circ$, o que corresponde a um aumento espaçamento basal d_{001} de 2,16 para 3,65 nm. Assim como na primeira composição, este aumento indica que houve a intercalação. A composição sem a presença de compatibilizante e com 6 pcr de argila também não demonstrou uma alteração significativa no pico, conseqüentemente, o espaçamento entre as camadas da argila se manteve praticamente o mesmo das duas composições anteriores, com um valor d_{001} de 3,62 nm para um ângulo 2θ de $2,44^\circ$. Já na composição com apenas 3 pcr de argila não se pode observar o mesmo comportamento dos nanocompósitos anteriores. A ausência de qualquer pico no difratograma indica possível esfoliação nas camadas da argila. Outra explicação para esta ausência seria o fato da técnica utilizada no DRX estar acima de $1,5^\circ$, sugerindo que possa existir um pico abaixo deste

valor de ângulo 2θ . Isto pode ser visto na Microscopia Eletrônica de Transmissão, que permitiu analisar estrutural e morfologicamente o comportamento da argila e das fases da blenda polimérica. Esta análise revelou que existe esfoliação para todas as composições, porém com algumas regiões de intercalação o que indica que o DRX só detectou a fase intercalada ou esfoliada em algumas composições, mostrando uma mistura de estados de dispersão da argila. Por isto, é importante a avaliação considerando-se várias técnicas, pois somente uma não garante uma adequada avaliação do estado de dispersão da argila.

Os resultados obtidos estão bastante coerentes com os observados em estudos anteriores. O aumento no espaçamento basal da argila também foi observado por SCAFFARO *et al.* [72] em nanocompósitos de PA6/PEAD e argila montmorolita (MMT) modificada com sal quaternário de amônio e na presença dos compatibilizantes EAA e PBO.

MAHMOOD MEHRABZADEH e MUSA R. KAMAL [70] observaram através da análise de difração que nanocompósitos de PE/Cloisite15A modificada não revelaram nenhum indício de intercalação ou esfoliação, enquanto que para os nanocompósitos de PA66/Cloisite30B modificada uma aparente esfoliação da argila no polímero foi obtida.

3.5.2 Estudo das Propriedades Térmicas

3.5.2.1 Estabilidade Térmica

As curvas termogravimétricas são mostradas no APÊNDICE IV, e as temperaturas de degradação térmica, resíduo gerado, porcentagem real de argila e umidade inicial dos materiais é apresentado na Tabela 3.14.

A estabilidade térmica foi analisada através da decomposição dos materiais após a perda de umidade que foi de 1 a 1,5 % em massa para todos os nanocompósitos.

A argila obteve uma temperatura de decomposição de 177°C. Porém, esta degradação está associada à perda de material orgânico correspondente ao modificador presente na argila. Este modificador corresponde a aproximadamente 30% em massa de argila, sendo que os outros 70% são associados à parte inorgânica presente no silicato. Isto pode ser analisado através do resíduo obtido na curva de TGA da argila.

Tabela 3.14 – Valores de massa, temperatura de degradação térmica, resíduo, % de argila e umidade retiradas das curvas de TGA correspondente a cada material.

Amostras	Massa (mg)	T_{dec.} (°C)	Resíduo (%)	Argila Modificada (%)	Umidade (%)
Nanomer I.30T	14,23	233	69,10	100	0,78
PEBD/PA6/3AM	9,08	332	0,94	-	0,23
PEBD/PA6/3Argila/ 3AM	9,77	310	2,73	3,95	1,18
PEBD/PA6/6Argila/ 3AM	11,33	302	3,02	4,37	1,53
PEBD/PA6/3Argila	11,04	315	2,82	4,08	1,49
PEBD/PA6/6Argila	11,36	302	4,82	6,98	1,57

Pode-se observar para os nanocompósitos que a presença da argila gerou uma ligeira queda na estabilidade térmica em comparação com a blenda compatibilizada, sendo mais acentuada com o aumento da concentração da argila. Isto não é um resultado esperado, pois, na maioria das vezes, a presença de silicatos em camadas tem a função de aumentar a estabilidade térmica. Porém, este pequeno declínio na estabilidade pode estar vinculado ao efeito de degradação do modificador, por este apresentar uma temperatura muito inferior de decomposição que à dos nanocompósitos. Esta redução na estabilidade térmica dos nanocompósitos também foi observada por HSIEH *et al.* [107] que sugeriu que pode ser atribuída a instabilidade dos cátions presente no modificador da argila organofílica. Outros pesquisadores também observaram uma pequena queda da estabilidade térmica em nanocompósitos de PA6/argila e atribuíram tais observações para o efeito de degradação do sal utilizado no tratamento da argila.

Com relação aos resíduos em massa medidos a 700°C, observou-se que os valores obtidos para a argila e os nanocompósitos correspondem ao percentual da parte inorgânica de argila de cada material, e que como citado acima este valor de aproximadamente 70% corresponde à parte inorgânica, quanto que os outros 30% correspondem ao modificador orgânico. Portanto, utilizando o valor da porcentagem inorgânica da argila é possível discutir a porcentagem real de argila contida em cada amostra na preparação dos nanocompósitos. A porcentagem real encontrada ficou próxima da porcentagem proposta no planejamento experimental, e as variações estão atribuídas à baixa densidade aparente da argila, associada à difícil manipulação experimental.

3.5.2.2 Análise da Cristalinidade por Calorimetria Exploratória Diferencial e Difração de Raios-X.

As curvas de DSC obtidas para cada amostra são apresentadas nas Figuras de 3.7 a 3.13.

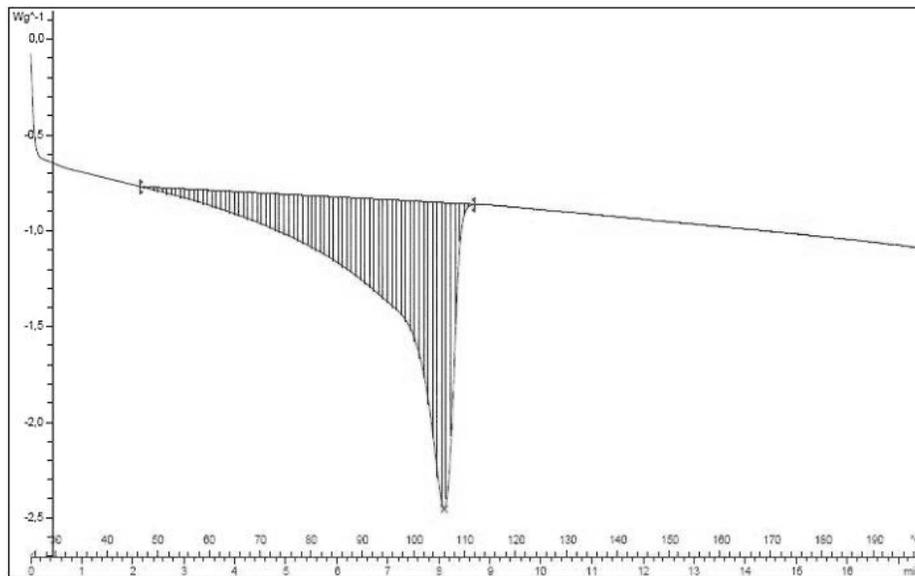


Figura 3.7 – Curva de DSC para a amostra do PEBD puro.

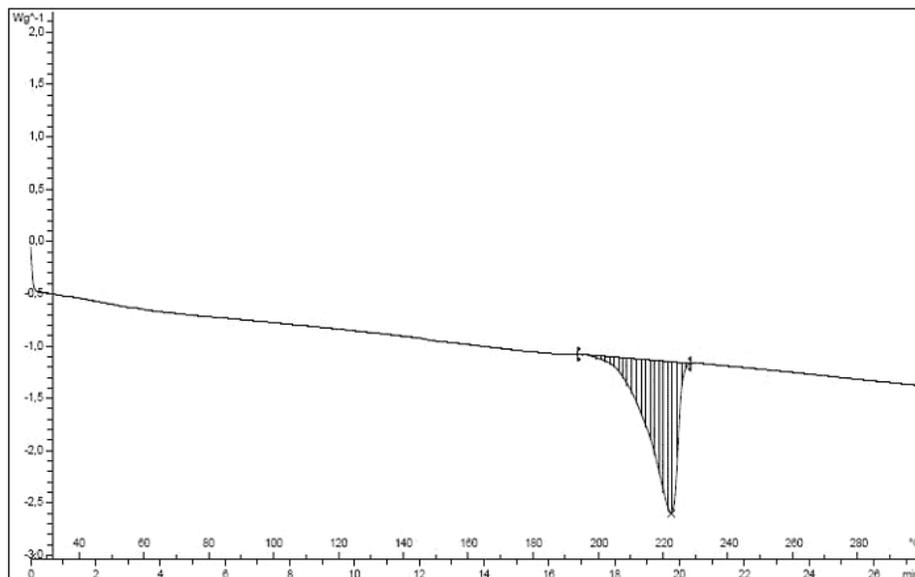


Figura 3.8 – Curva de DSC para a amostra de PA6 pura.

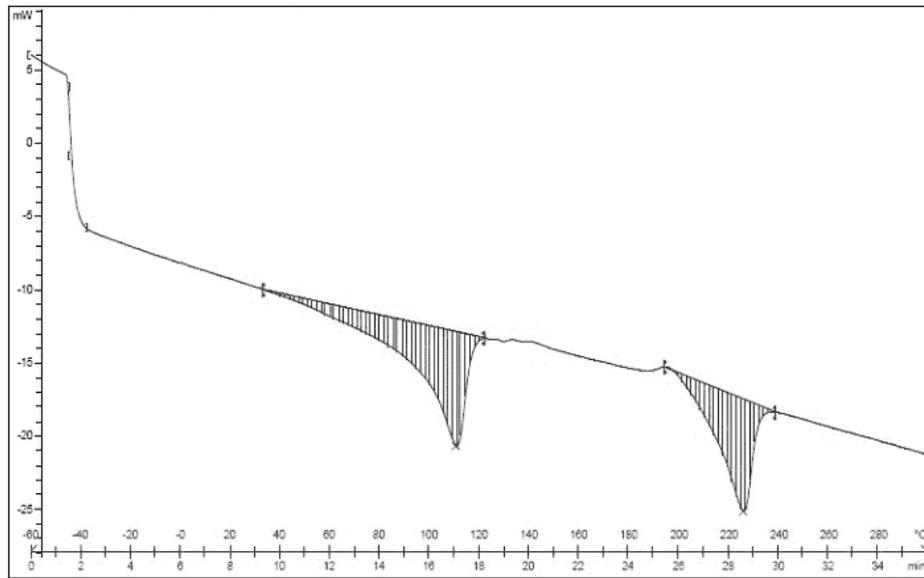


Figura 3.9 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/3AM.

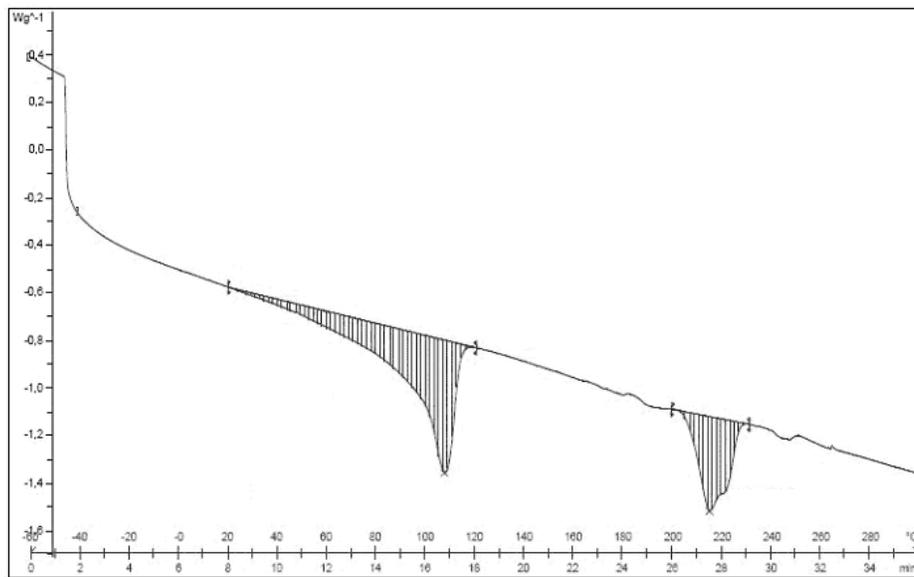


Figura 3.10 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/3Argila.

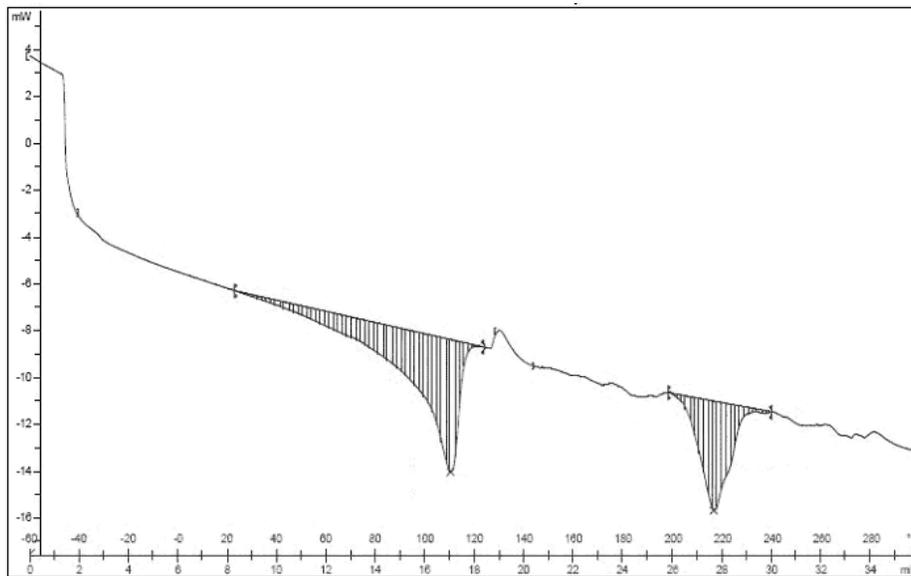


Figura 3.11 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/6Argila.

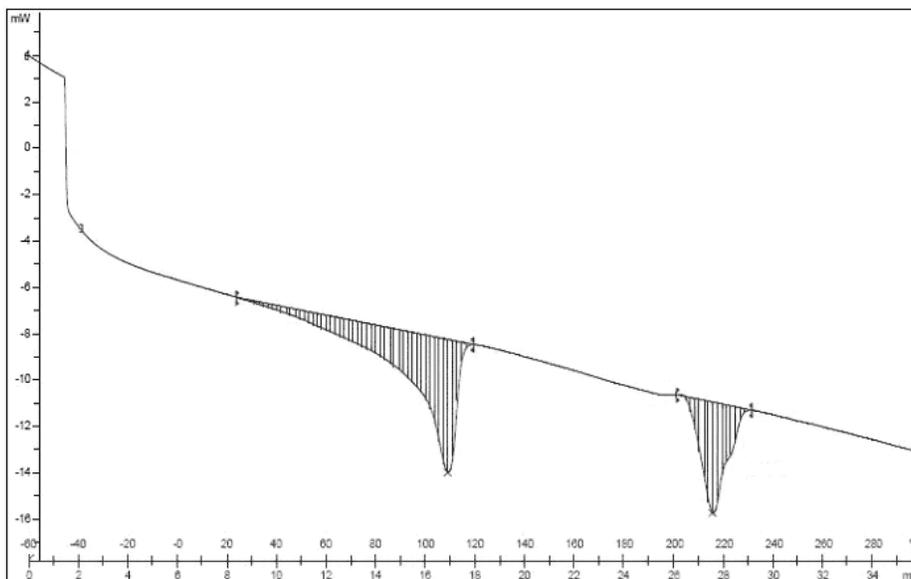


Figura 3.12 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/3Argila/3AM.

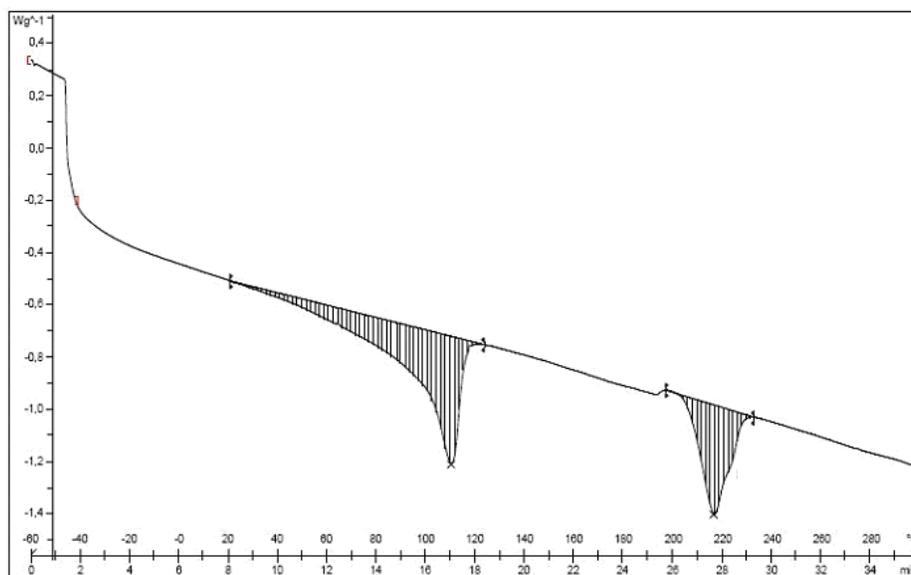


Figura 3.13 – Curva de DSC para a amostra de PEBD/PA6/6Argila/3AM.

A Tabela 3.15 mostra os valores de calor de fusão das duas fases observadas, em conjunto com os picos de temperaturas de fusão obtidos nos gráficos de DSC.

Tabela 3.15 – Valores de T_m e ΔH para os polímeros puros, blenda e nanocompósitos.

Amostras	T_m PEBD (°C)	T_{m1} PA6 (°C)	T_{m2} PA6 (°C)	ΔH PEBD (J/g)	ΔH PA6 (J/g)
PEBD	105	-	-	135	-
PA6	-	221	-	-	89
PEBD/PA6/3AM	110	225	-	76	49
PEBD/PA6/3Argila/3AM	108	222	215	77	34
PEBD/PA6/6Argila/3AM	109	222	216	65	31
PEBD/PA6/3Argila	107	222	214	75	31
PEBD/PA6/6Argila	109	222	216	74	37

As análises foram feitas em duas etapas, primeiro comparando os materiais puros com a blenda compatibilizada, e posteriormente a comparação foi entre a blenda compatibilizada e os nanocompósitos em suas composições com diferentes porcentagens de argila juntamente com ação do compatibilizante.

Analisando as temperaturas de fusão dos materiais puros em relação à blenda, pode-se observar que a T_m do PEBD sofre um pequeno aumento, em torno de 5°C . O mesmo comportamento ocorre analisando a T_m da poliamida, que passa de uma temperatura de 221°C para 225°C . VALIM [108] estudou o efeito compatibilizante do PEAD pós-consumo em blendas com PA6 e observou para os homopolímeros e suas respectivas blendas que também não houve variação significativa nos valores das temperaturas de fusão.

A entalpia de fusão de ambos os polímeros apresentou um decréscimo de quase 50%, para o PEBD o valor da entalpia foi de 135 para 76 J/g, e para a PA6 o valor foi 89 para 49 J/g. Tais variações estão associadas à concentração de cada polímero na blenda. Embora não aplicável ao sistema estudado, alguns autores revelaram redução na entalpia de blendas de poliolefinas devido ao efeito diluente da fase amorfa da poliamida ou mesmo pela ação do agente compatibilizante [109-111].

Com a inserção da argila na composição da blenda, uma mudança relevante não é observada na T_m do PEBD, mesmo com as alterações das concentrações de argila e com a presença ou não do compatibilizante. Analisando a T_m da PA6 pode-se perceber a presença de dois picos de fusão, T_{m1} e T_{m2} . A T_{m1} corresponde ao pico principal característico de fusão da PA6 e está na faixa de 222°C . A T_{m2} corresponde ao surgimento de um novo pico de fusão que ficou na faixa dos $214\text{-}216^\circ\text{C}$. Este pico pode estar associado à formação de uma nova fase cristalina na PA6. Isto foi observado por SCAFFARO *et al.* [72] em seus estudos, que atribuíram o fenômeno às interações fortes que afetam a PA6 durante o processo de cristalização. Este fenômeno foi encontrado em todas as curvas de DSC dos compostos que apresentavam nanopartículas de argila. O gráfico de DSC da fase da PA6 mostrado na Figura 3.14 ilustra o surgimento do pico.

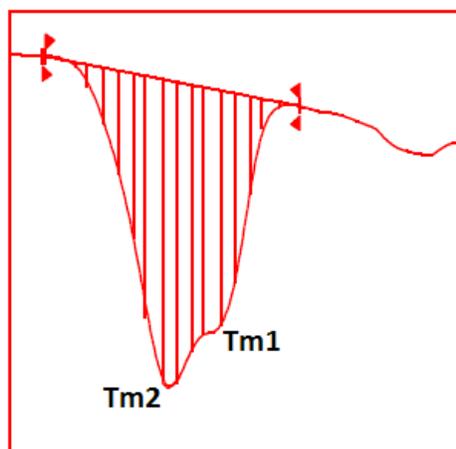


Figura 3.14 – Surgimento de um novo pico de fusão na fase da PA6.

A explicação para este fenômeno da cristalização da PA6 também foi discutida por TUNG *et al.* [81], que relataram que a orientação planar das nanopartículas de argila pode dificultar o movimento molecular das cadeias na solidificação e inibir o desenvolvimento ideal da fase cristalina e a orientação das cadeias na região de interface entre o polímero e a argila. O autor discute que a incorporação de argila organofílica em PA6 pode melhorar a estrutura da fase γ do cristal em relação à fase alfa da PA6 pura, o que pode afetar as propriedades físicas e mecânicas.

CHIU *et al.* [82] observaram em seus experimentos que a inserção de argila induz o surgimento da estrutura cristalina γ . Esta observação foi confirmada a partir de resultados de DRX, que revelaram claramente o aparecimento desta nova forma γ nos nanocompósitos quando comparados às curvas da PA6 pura.

Com o objetivo de estudar este comportamento da fase cristalina da poliamida foram realizadas análises de DRX dos polímeros puros, da blenda compatibilizada e da blenda sem a presença do compatibilizante, a fim de analisar os picos de cristalinidade do PEBD e principalmente da PA6, e suas possíveis alterações quando misturados entre si na presença ou não do compatibilizante.

Os difratogramas estão representados na Figura 3.15, e a Tabela 3.16 mostra os valores dos ângulos 2θ para PEBD, PA6, PEBD/PA6, PEBD/PA6/3AM e Nanocompósitos.

Tabela 3.16 – Valores dos ângulos 2θ para PEBD, PA6, PEBD/PA6, PEBD/PA6/3AM e Nanocompósitos.

Amostras	2θ (°)		
PEBD	21,12	23,36	
PA6	21,12	23,44	
PEBD/PA6	20,22	21,52	23,78
PEBD/PA6/3AM	21,34	23,54	
PEBD/PA6/3Argila/3AM	21,30	23,62	
PEBD/PA6/6Argila/3AM	21,38	23,50	
PEBD/PA6/3Argila	21,24	23,56	
PEBD/PA6/6Argila	21,34	23,58	

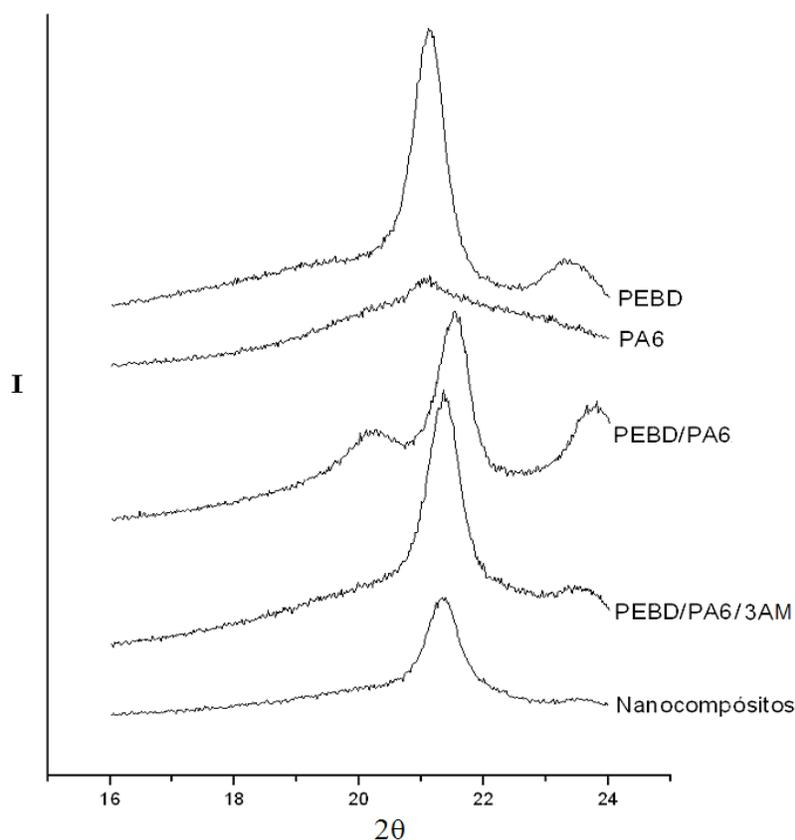


Figura 3.15 – Difratomogramas de Raios-X para PEBD, PA6, PEBD/PA6, PEBD/PA6/3AM e Nanocompósitos.

A análise dos difratogramas (Figura 3.15) e da Tabela 3.16 permite observar, primeiramente, que os polímeros puros apresentaram dois picos de valores para 2θ bem próximos, em 21 e 23°. As mistura dos dois polímeros mostrou três picos para a blenda não compatibilizada, sendo dois deles muito próximos aos valores dos polímeros puros e um pico em 20,22° que pode estar associado a uma interferência do PEBD no pico principal da PA6. Na presença do compatibilizante os dois picos característicos dos homopolímeros novamente ficaram evidentes, indicando que o compatibilizante não teve influência no surgimento do pico, como já observado na curva de DSC da blenda.

Para os nanocompósitos, os picos não tiveram alguma alteração relevante quando comparados entre si e em comparação com a blenda compatibilizada. Portanto, não se pode observar através da análise comparativas das DRX que houve a formação desta nova fase cristalina discutida, isto porque o PEBD apresenta uma intensidade de pico cerca de três vezes maior que a da PA6, que pode ter mascarado o aparecimento desta nova fase, ou pico, de intensidade inferior.

Dessa forma, pode-se apenas supor que os valores encontrados para as temperaturas de fusão da PA na presença da argila organofílica indicam que sua fase cristalina é composta, predominantemente, por cristais do tipo α ($T_{m\alpha} = 222 \text{ }^\circ\text{C}$) e, em menor proporção, por cristais do tipo γ ($T_{m\gamma} = 214 - 216 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.5.3 Estudo das Propriedades Mecânicas

3.5.3.1 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

Para a obtenção das melhores condições de ensaio foram feitos alguns testes preliminares. Foi necessária a realização de diferentes tipos de análises até conseguir um método determinado que fosse condizente com o comportamento mecânico de cada material. Com isso os valores obtidos para os polímeros puros e blenda foram realizados em testes de flexão por *tri-point*, enquanto que os nanocompósitos o método utilizado foi o de *dual cantiliver*. Os gráficos foram apresentados separadamente e a comparação direta entre os polímeros puros, a blenda compatibilizada e os nanocompósitos não pode ser feita.

Na Figura 3.16 são apresentadas as curvas do módulo de armazenamento para os polímeros puros e as blendas e na Figura 3.17 os nanocompósitos.

Na Tabela 3.17 são mostrados os valores do módulo de armazenamento selecionando-se três diferentes temperaturas. Paralelamente são apresentados os módulos obtidos no ensaio de tração.

Um dos principais objetivos da análise dinâmico-mecânica é relacionar propriedades macroscópicas às relaxações moleculares e deformações microscópicas [89]. Dessa forma, a análise térmica dinâmico-mecânica pode refletir às interações intra e/ou intermoleculares das cadeias poliméricas. Isso explica o maior valor do módulo de armazenamento da PA6 em comparação ao PEBD para toda a faixa de temperatura, mostrado na Tabela 3.17, já que, a PA6 apresenta interações intermoleculares mais fortes em comparação ao PEBD. A blenda compatibilizada apresenta o mesmo processo de relaxação dos homopolímeros, com um módulo de armazenamento intermediário, porém muito abaixo do valor obtido para a PA6, sugerindo a imiscibilidade dos componentes. Os valores de módulos obtidos para os polímeros puros e para a blenda estão de acordo com os

valores obtidos para o módulo elástico no teste de tração, onde a PA6 também teve um módulo bem superior ao PEBD e a blenda apresentou um valor intermediário. Para os nanocompósitos, o módulo a 30°C também foi condizente com os valores obtidos no teste de tração, porém com valores bem superiores, que são respostas do método utilizado (*tri-point*) na análise. Assim como na resistência a tração, o aumento da concentração de argila causou um aumento no módulo para nanocompósitos compatibilizados, porém nos nanocompósitos não compatibilizados o aumento na concentração de argila juntamente com a ausência do compatibilizante causou a queda no módulo de armazenamento. Isto pode ser explicado pela dificuldade da argila em penetrar através das cadeias poliméricas e formar regiões intercaladas e/ou esfoliadas.

O declínio do módulo de armazenamento dos nanocompósitos observados a 60°C pode ser associado à transição vítrea da PA6, mostrada pelos picos, nesta mesma faixa de temperatura, nas curvas de $\tan \delta$ apresentadas na Figura 3.18. Além da queda associada à transição, outra queda mais acentuada do E' ocorre a 110°C para todos os materiais que apresentam o PEBD em sua composição, isto porque esta queda está associada à fusão dos cristais do PEBD, que está na faixa de 105°C a 110°C apresentados na Tabela 3.17, relativa às curvas de DSC.

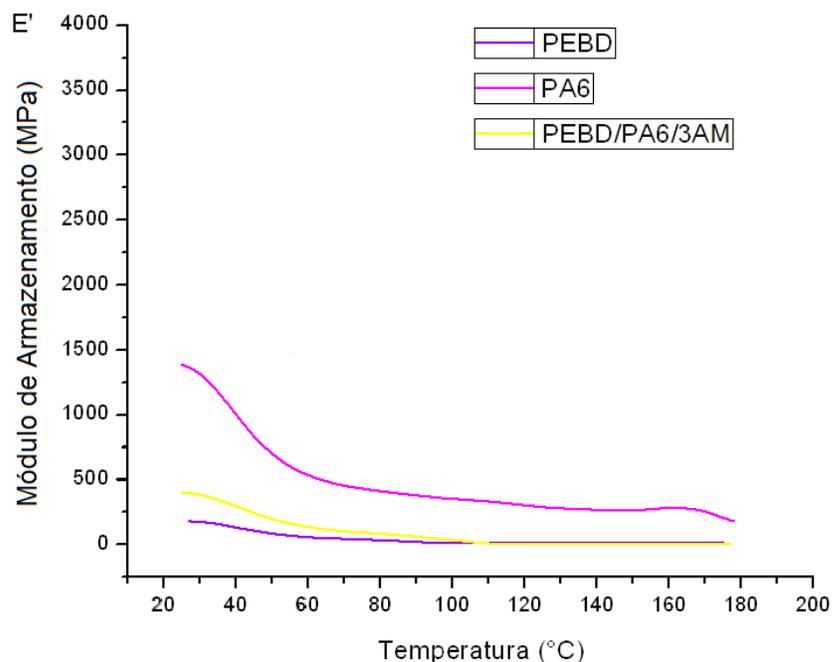


Figura 3.16 – Curvas do Módulo de Armazenamento dos polímeros puros e da blenda, através do teste de flexão por *Tri-point*.

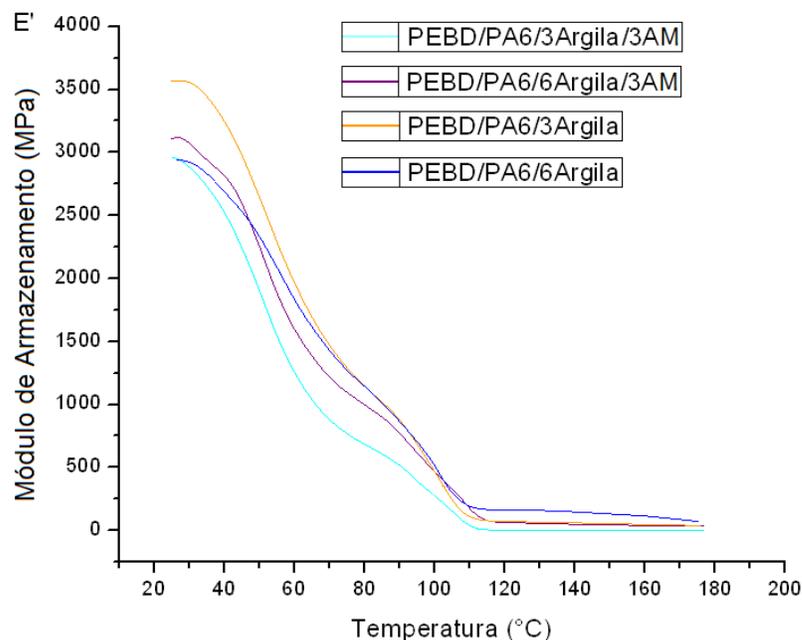


Figura 3.17 – Curvas do Módulo de Armazenamento dos Nanocompósitos, através do teste de flexão por *Dual Cantilíver*.

Tabela 3.17 – Módulo de Armazenamento (E') para as temperaturas 30, 60 e 110°C em comparação com o E' obtido na Análise de Resistência a Tração.

Amostras	E' a 30°C (MPa)	E' a 60°C (MPa)	E' a 110°C (MPa)	E' Tração (MPa) a T_{amb}
PEBD ⁽¹⁾	176	58	11	56,9
PA6 ⁽¹⁾	1316	537	334	1084
PEBD/PA6/3AM ⁽¹⁾	386	138	10	161,9
PEBD/PA6/3Argila/3AM ⁽²⁾	2885	1261	43	236,4
PEBD/PA6/6Argila/ 3AM ⁽²⁾	3075	1603	179	486,8
PEBD/PA6/3Argila ⁽²⁾	3556	1973	111	608,9
PEBD/PA6/6Argila ⁽²⁾	2918	1814	190	651,3

(1) Nestes materiais foram realizados testes de flexão por *Tri-point*.

(2) Nestes materiais foram realizados testes de flexão por *Dual Cantilíver*.

As temperaturas de transição vítrea referente à fase da PA6 dos materiais estão representadas na Tabela 3.18, onde os valores obtidos são referentes aos picos máximos obtidos nas curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura (Figura 3.18). Assim como no

módulo de armazenamento, os diferentes tipos de análises (*tri-point* e *dual cantiliver*) não nos permitem comparar os nanocompósitos com o restante dos materiais. Porém, entre os nanocompósitos pode-se observar que o aumento na concentração de argila e a presença do compatibilizante foram os responsáveis pela queda nos valores de T_g da PA6, pois geraram um efeito plastificante nos nanocompósitos. RAY e OKAMOTO [56] afirmaram que quando os materiais estão acima da T_g , ou seja, no seu estado borrachoso, o efeito de reforço das camadas de argila é mais proeminente, isto devido à restrição de movimentos gerada nas cadeias poliméricas.

GONZÁLEZ *et al.* [92] mediram as temperaturas de transição vítrea (T_g) de nanocompósitos de PA6 e argila organofílica com diferentes concentrações do compatibilizante SEBS-g-AM através da técnica de DMTA e observaram que a inserção da argila gerou uma ligeira queda na T_g , e que a presença do compatibilizante na matriz gera um efeito plastificante que serve para neutralizar o efeito rígido da argila inorgânica, e que esse comportamento foi coerente com os valores de T_g encontrados.

Tabela 3.18 – Temperaturas de Transição Vítrea da PA6.

Amostras	Temperatura de Transição Vítrea da PA6 (°C)
PA6 ⁽¹⁾	45
PEBD/PA6/3AM ⁽¹⁾	54
PEBD/PA6/3Argila/3AM ⁽²⁾	60
PEBD/PA6/6Argila/3AM ⁽²⁾	59
PEBD/PA6/3Argila ⁽²⁾	63
PEBD/PA6/6Argila ⁽²⁾	61

(1) Nestes materiais foram realizados testes de flexão por *Tri-point*.

(2) Nestes materiais foram realizados testes de flexão por *Dual Cantiliver*.

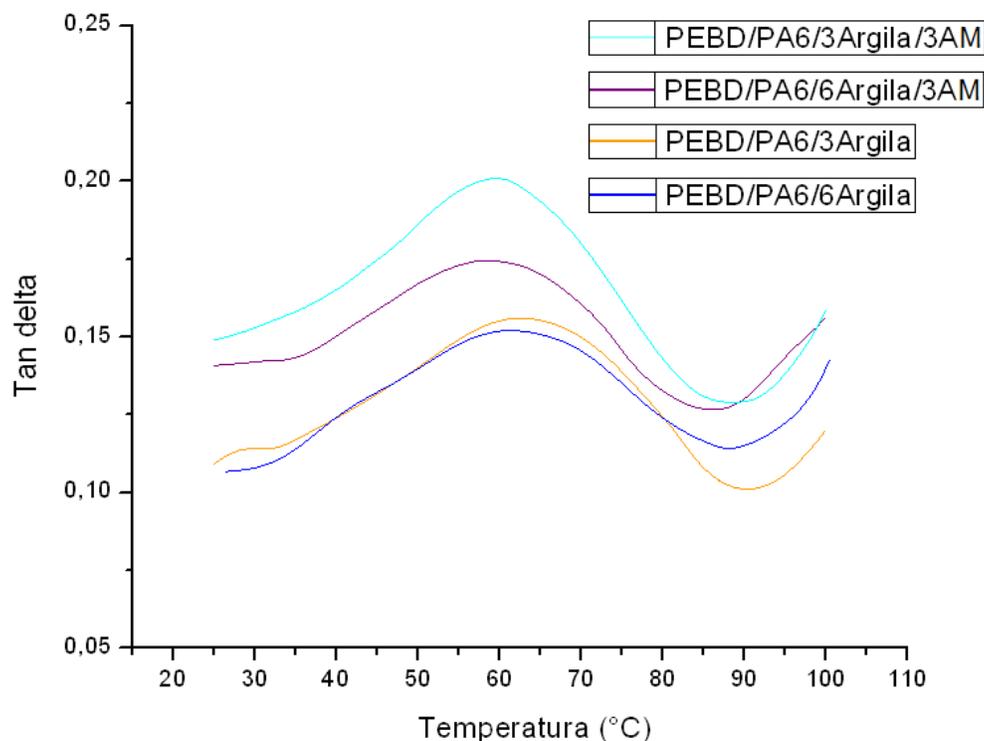


Figura 3.18 – Curvas da $\tan \delta$ dos Nanocompósitos.

A Figura 3.9 representa as curvas do módulo de perda dos nanocompósitos em função da temperatura.

Pode-se observar que todos os picos apresentados nas curvas estão contidos na região entre 25 e 60°C, que está atribuída a região de relaxação onde ocorre a maior dissipação viscosa dos materiais, e que esta relaxação pode estar associada às rotações de grupos da cadeia principal e/ou à rotação de segmentos de cadeia da PA6. Isto porque esta região está próxima aos valores encontrados para as temperaturas de transição vítrea da PA6 mostrados na Tabela 3.18, e discutidos acima.

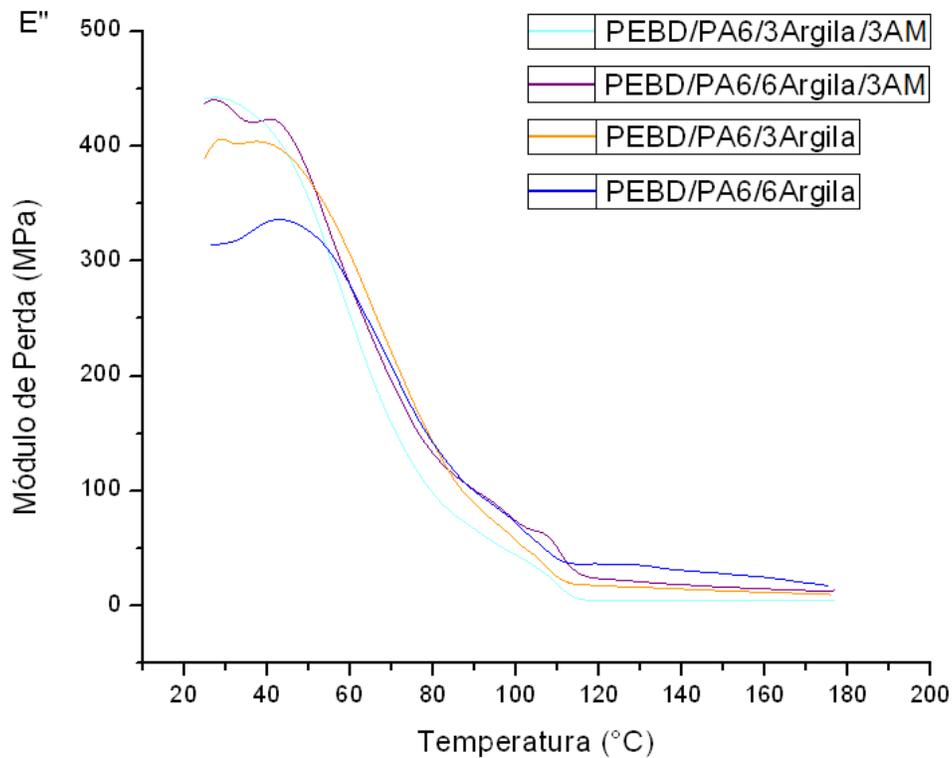


Figura 3.19 – Curvas do Módulo de Perda dos Nanocompósitos.

3.5.3.2 Resistência a Tração

Os resultados dos ensaios de tração dos nanocompósitos, da PA6 pura, do PEBD puro e da blenda PA6/PEBD e dos nanocompósitos são apresentados nos gráficos de coluna e resumidos na Tabela 3.19. Os efeitos de cada variável e suas interações, assim como a Análise de Variância, Teste F, Gráfico de Pareto e Gráfico de Superfície foram calculados pelo software STATISTICA, versão 7.0 for Windows. Os relatórios de ensaio e as curvas de tensão e deformação obtidas durante a realização dos ensaios se encontram no APÊNDICE V.

Tabela 3.19 – Resultados dos ensaios de Tração, onde 1 = PEBD; 2 = PA6; 3 = PEBD/PA6/3AM; 4 = PEBD/PA6/3Argila/3AM; 5 = PEBD/PA6/6Argila/3AM; 6 = PEBD/PA6/3Argila; 7 = PEBD/PA6/6Argila.

Amostras	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Força Máx. (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Def. Especif. Força Máxima (%)	Def. Especif. Ruptura (%)
1	57,0 ± 1,7	9,2 ± 0,1	8,6 ± 0,2	78,4 ± 3,3	87,2 ± 4,5
2	1084,0 ± 23,3	63,1 ± 1,7	43,0 ± 13,3	7,8 ± 0,2	131,4 ± 85,2
3	161,9 ± 6,2	11,7 ± 0,6	11,7 ± 0,6	10,2 ± 1,3	10,2 ± 1,3
4	236,4 ± 21,7	17,6 ± 0,6	17,6 ± 0,6	13,9 ± 1,7	13,9 ± 1,7
5	486,8 ± 17,3	24,1 ± 0,9	24,1 ± 1,0	7,1 ± 0,7	7,0 ± 0,7
6	608,9 ± 13,7	24,5 ± 0,8	24,3 ± 0,8	4,8 ± 0,2	4,6 ± 0,7
7	651,3 ± 17,1	19,8 ± 1,1	19,7 ± 1,0	3,6 ± 0,2	3,6 ± 0,2

Módulo Elástico

O módulo elástico encontrado para a blenda compatibilizada foi de 161,9 MPa, que quando comparada à dos polímeros puros, observa-se um grande declínio em relação aos 1084 MPa da PA6, e um aumento considerado quando comparado aos 57 MPa do PEBD. Embora o módulo seja de um valor muito baixo, é intermediário aos dos polímeros puros, o que indica o efeito do agente de compatibilização em uma blenda tipicamente imiscível. Com a inserção de 3 pcr de argila na composição da blenda observa-se um aumento de 46% no módulo elástico, que evidencia um aumento na rigidez do nanocompósito formado. A capacidade de reforço da argila é notada com o aumento de sua concentração, para 6 pcr, na blenda compatibilizada, que revela um aumento do módulo de mais de 3 vezes em relação à blenda e de mais de 2 quando comparada ao PEBD/PA6/3Argila/3AM. As blendas não compatibilizadas na presença de 3 e 6 pcr de argila apresentaram módulo evidentemente maior em comparação às demais composições, confirmando o que SCAFFARO *et al.* [72] obtiveram em seus resultados, onde a presença do compatibilizante no nanocompósito de PEAD/PA6/Argila também diminuiu o módulo de elasticidade.

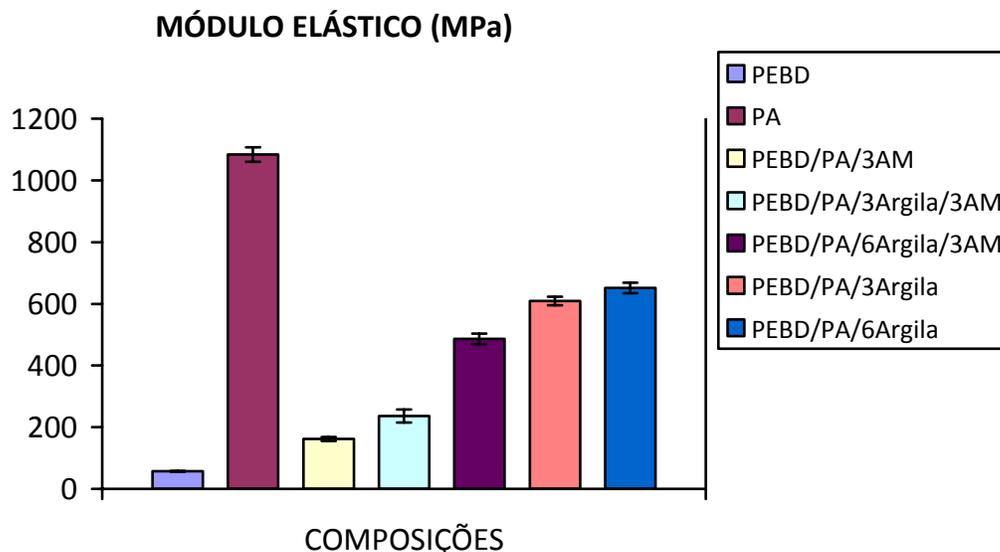


Figura 3.20 – Gráfico em colunas para o Módulo Elástico.

As Tabelas 3.20 e 3.21 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para o Módulo Elástico, com intervalo de confiança de 95%.

Os efeitos estimados para o módulo elástico (Tabela 3.20) apresentam significância para as variáveis estudadas, concentração de argila e presença, ou não, de compatibilizante, como também para a interação entre as variáveis, com um pequeno valor do erro puro e um valor nulo de p , abaixo de 0,05.

Tabela 3.20 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Módulo Elástico.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(16)	p	L.C. (-95%)	L.C. (95%)
Média	502,595	3,955393	127,0658	0,000000	494,210	510,980
Argila (1)	132,914	7,910785	16,8016	0,000000	116,144	149,684
CP (2)	-255,026	7,910785	-32,2378	0,000000	-271,796	-238,256
(1) e (2)	90,470	7,910785	11,4363	0,000000	73,700	107,240

Através dos resultados apresentados na Tabela 3.21, pode-se observar que o modelo linear adotado apresenta uma boa porcentagem de variação explicada, mostrando que o modelo tem uma boa representação estatística dos dados experimentais. Porém, apesar do

erro puro ser relativamente baixo, a falta de ajuste poderia ter um valor menor, que implicaria em um modelo de excelente significância. A porcentagem máxima de variação explicável foi próxima do máximo, que comprova o valor obtido na variação explicada, confirmando a significância do modelo linear adotado.

Tabela 3.21– Análise de Variância (ANOVA) para o Módulo Elástico.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	413522	2	206761
Resíduo	45930,5	17	2701,7941
Falta do ajuste	40924,1	1	40924,1
Erro puro	5006,4	16	312,9
Total	459452,5	19	

% de variação explicada: 90 %

% máxima de variação explicável: 98,91 %

Isto também pode ser confirmado pelos resultados do teste de significância estatística da regressão, teste F, ou seja, o valor da razão Média Quadrática da Regressão/Média Quadrática dos Resíduos (MQ_R/MQ_r), na Tabela 3.22 que apresentou razão de Distribuição F calculada / Distribuição F tabelada, $F_{calc}/F_{tab} = 21,31$ para o Módulo Elástico, satisfazendo a condição $F_{calc} > F_{tab}$, para esta razão.

A validade do modelo também pode ser confirmada pelos resultados de significância estatística da falta de ajuste, teste F, sendo importante neste caso o valor da razão Média Quadrática da Falta de Ajuste/Média Quadrática do Erro Puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}), na Tabela. O estudo apresentou razão $F_{calc}/F_{tab} = 29,13$ para o Módulo Elástico, não satisfazendo a condição $F_{calc} < F_{tab}$ para esta razão, evidenciando a falta de ajuste apresentada no modelo adotado.

Tabela 3.22 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para o Módulo Elástico.

Variável Retenção	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	Razão
Razão MQ_R/MQ_r	76,52	3,59	$F_{cal}/F_{tab}= 21,31$
Razão MQ_{faj}/MQ_{ep}	130,78	4,49	$F_{cal}/F_{tab}= 29,13$

A Figura 3.21 representa o Gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para o Módulo Elástico. Observa-se que os efeitos concentração de argila e presença, ou não, do compatibilizante foram significativos, assim como a interação entre eles, mostrando que o compatibilizante teve um efeito maior na análise que argila. Porém, este efeito foi negativo, evidenciando que a presença do compatibilizante teve a função de prejudicar o módulo elástico nos nanocompósitos.

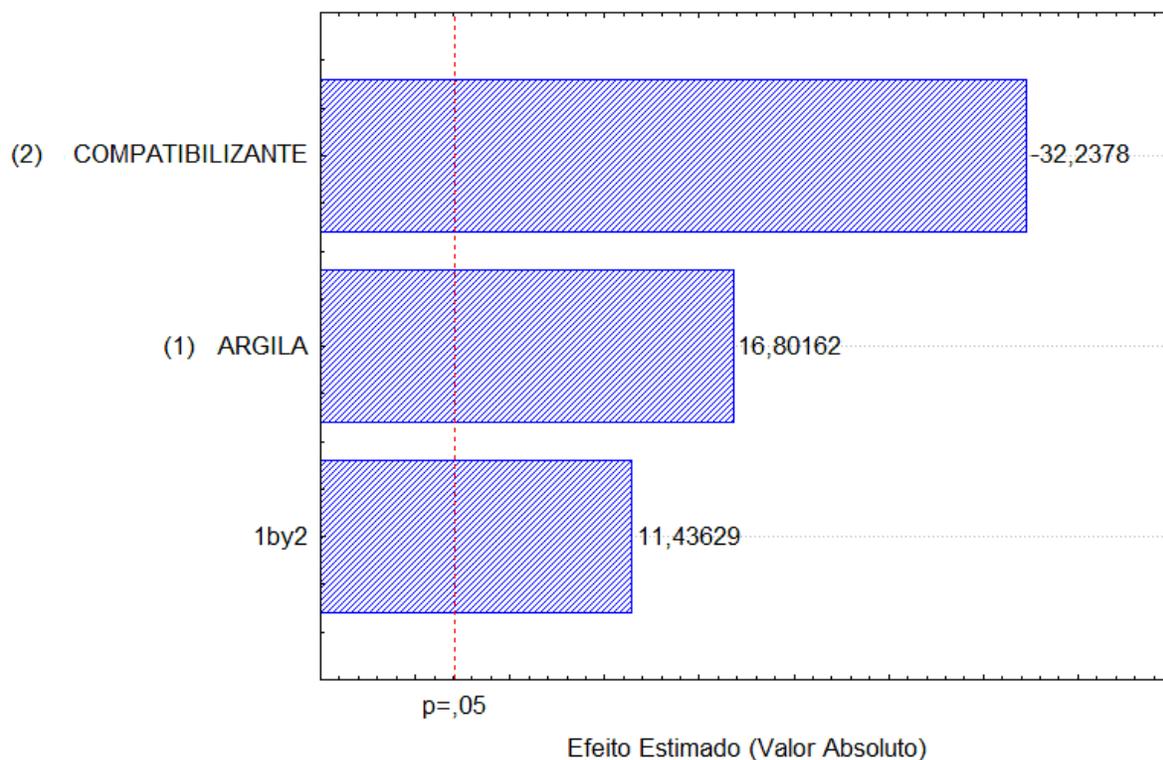


Figura 3.21 – Gráfico de Pareto para o Módulo Elástico.

Tensão na força máxima

A tensão na força máxima da blenda compatibilizada obteve um valor intermediário ao valor dos polímeros puros, porém com um valor muito baixo de 11,7 MPa quando comparado ao valor da PA6, que foi de 63,1 MPa. A presença da argila gerou um aumento considerável na resistência à tração da blenda, chegando a um aumento de duas vezes, mostrando que a argila tem um papel importante de reforço mecânico não apenas na melhora do módulo elástico. KRASNOKOWA *et al.* [106] também obtiveram um aumento da tensão em nanocompósitos de PEBD/PE-g-AM/MMT quando comparados com o polímero puro na presença do compatibilizante PE-g-AM.

Nos nanocompósitos compatibilizados o aumento da concentração de argila gerou conseqüentemente um aumento da tensão de aproximadamente 37%. Porém, para os nanocompósitos não compatibilizados, o aumento da argila proporcionou um decréscimo de cerca de 20% no valor da tensão, que pode estar associado a uma região do corpo de prova onde a argila não foi tão bem dispersa na matriz, como regiões intercaladas e pouco esfoliadas.

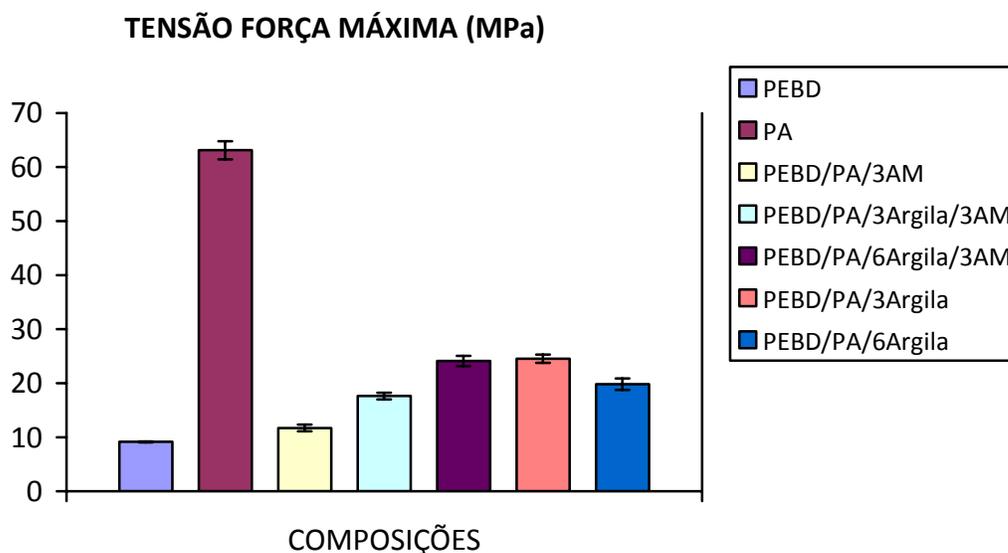


Figura 3.22 – Gráfico de colunas para a Tensão na Força Máxima.

As Tabelas 3.22 e 3.23 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para a tensão na força máxima, com intervalo de confiança de 95%. Os efeitos estimados para a tensão na força máxima (Tabela 3.22) apresentam

significância para as variáveis estudadas, concentração de argila e presença, ou não, do compatibilizante, como também para a interação entre as variáveis, com um pequeno valor do erro puro e um valor p abaixo de 0,05.

Tabela 3.22 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Tensão na Força Máxima.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(16)	p	L.C. (-95%)	L.C. (95%)
Média	21,51300	0,195218	110,1998	0,000000	21,09916	21,92684
Argila (1)	0,93600	0,390436	2,3973	0,029074	0,10831	1,76369
CP (2)	-1,29200	0,390436	-3,3091	0,004433	-2,11969	-0,46431
(1) e (2)	5,56600	0,390436	14,2558	0,000000	4,73831	6,39369

Através dos resultados apresentados na Tabela 3.23, de Análise de Variância da tensão na força máxima, pode-se observar que o modelo linear adotado não apresenta uma boa porcentagem de variação explicada, que significa dizer que este modelo não foi apropriado para descrever estatisticamente esta análise, isto pode observado na alta falta de ajuste mostrada na tabela. A porcentagem máxima de variação explicável foi alta, que comprova o valor obtido na variação explicada, confirmando a não significância do modelo linear adotado.

Tabela 3.23 – Análise de Variância (ANOVA) para a Tensão na Força Máxima.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	12,7268	2	6,3634
Resíduo	167,097	17	9,8292
Falta do ajuste	154,9018	1	154,9018
Erro puro	12,1952	16	0,7622
Total	179,8238	19	

% de variação explicada: 7,08 %

% máxima de variação explicável: 92,92 %

Isto também pode ser confirmado pelos resultados do teste de significância estatística da regressão, teste F, na Tabela 3.24, que apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,18$ para a tensão na força máxima, não satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$, para esta razão.

A validade do modelo também pode ser confirmada pelos resultados de significância estatística da falta de ajuste. O estudo apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 45,26$ para a tensão na força máxima, não satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ para esta razão, evidenciando que o modelo não apresenta significância estatística e que há evidências de falta de ajuste do modelo.

Tabela 3.24 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Tensão na Força Máxima.

Variável Retenção	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	Razão
Razão MQ_R/MQ_r	0,65	3,59	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,18$
Razão MQ_{faj}/MQ_{ep}	203,23	4,49	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 45,26$

A Figura 3.24 representa o Gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para a tensão na força máxima. Assim como para o módulo elástico, pode se observar que os efeitos concentração de argila e presença, ou não, do compatibilizante foram significativos, assim como a interação entre eles, mostrando que o compatibilizante teve um efeito maior na análise que a argila. Porém, este efeito foi negativo, evidenciando que a presença do compatibilizante teve a função de prejudicar a tensão na força máxima nos nanocompósitos.

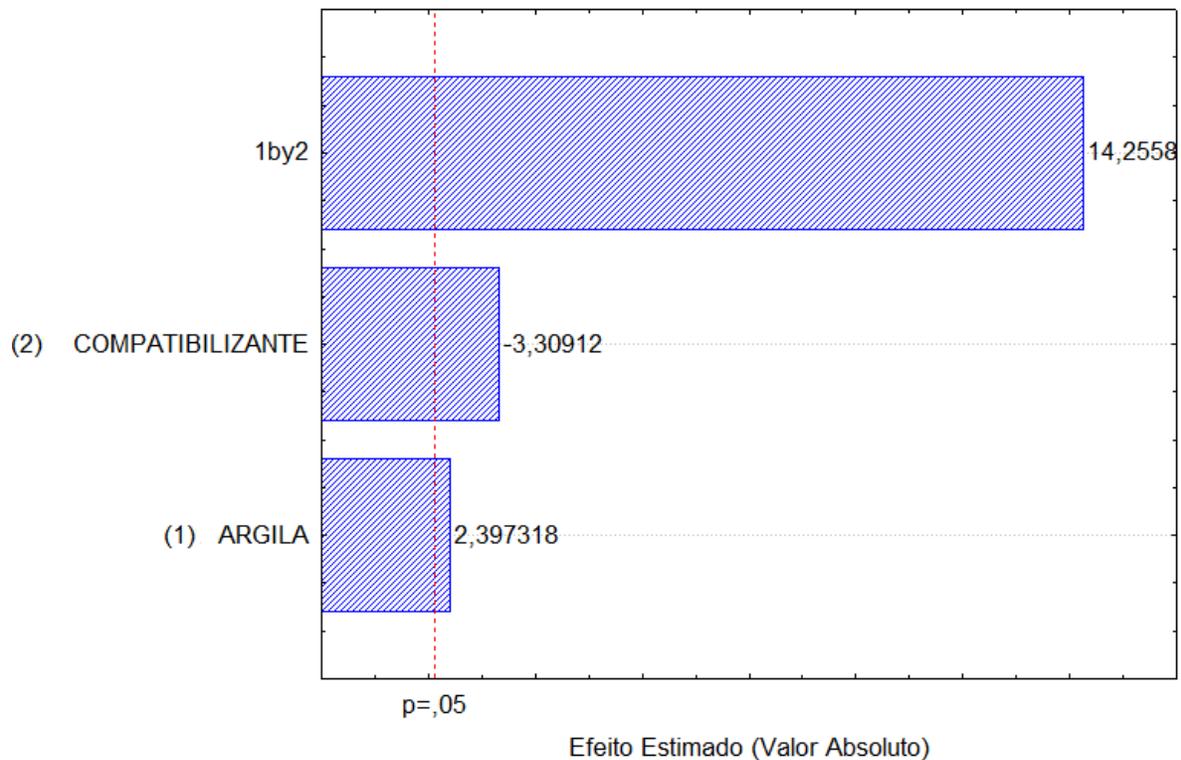


Figura 3.23 – Gráfico de Pareto para a Tensão na Força Máxima.

Tensão de ruptura

Os valores de tensão de ruptura ficaram muito próximos dos valores de tensão na força máxima para os nanocompósitos e para a blenda, com alterações significativas apenas nos valores dos polímeros puros, portanto é condizente afirmar que estatisticamente as duas tensões têm o mesmo comportamento.

A tensão de ruptura da blenda compatibilizada também obteve um valor intermediário ao valor dos polímeros puros, porém com um valor quatro vezes mais baixo quando comparado ao valor da PA6. A presença da argila gerou um aumento considerável em todos os nanocompósitos em comparação com a blenda, confirmando o papel importante mecânico da argila também nesta análise. Assim como na tensão na força máxima, os nanocompósitos compatibilizados tiveram um aumento na tensão gerado pelo aumento da concentração de argila, porém para os nanocompósitos não compatibilizados o aumento da argila proporcionou novamente um decréscimo de cerca de 20% no valor da

tensão, que pode também estar associado a uma região do corpo de prova de regiões intercaladas e pouco esfoliadas.

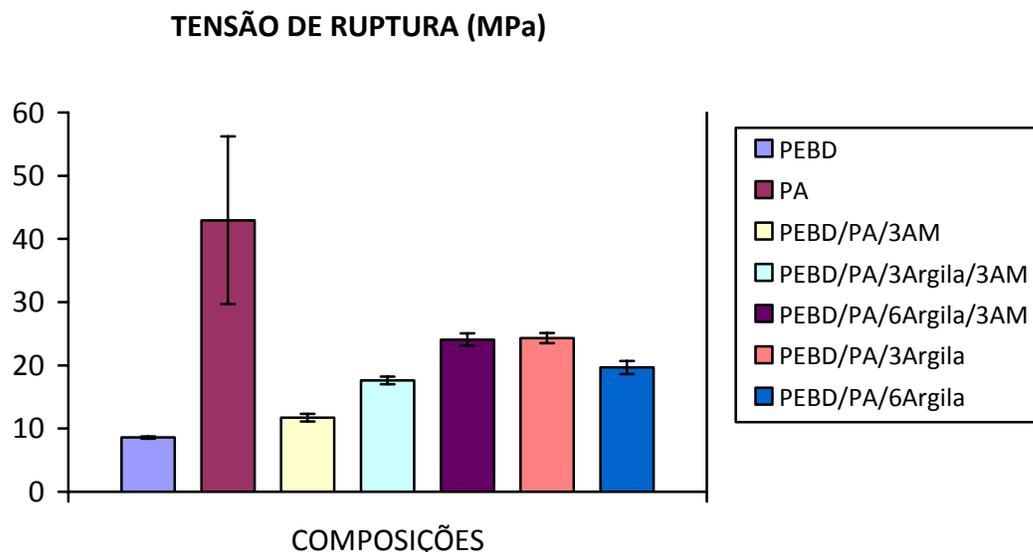


Figura 3.24 – Gráfico de colunas para a Tensão de Ruptura.

As Tabelas 3.25 e 3.26 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para a tensão de ruptura, com intervalo de confiança de 95%.

Os efeitos estimados para a tensão de ruptura (Tabela 3.25) apresentam significância para as variáveis estudadas, concentração de argila e presença, ou não, de compatibilizante, como também para a interação entre as variáveis, com um pequeno valor do erro puro e um valor p abaixo de 0,05.

Tabela 3.25 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Tensão de Ruptura.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(16)	p	L.C. (-95%)	L.C. (95%)
Média	21,42500	0,207228	103,3883	0,000000	20,98570	21,86430
Argila (1)	0,92200	0,414457	2,2246	0,040847	0,04339	1,80061
CP (2)	-1,12800	0,414457	-2,7216	0,015088	-2,00661	-0,24939
(1) e (2)	5,58000	0,414457	13,4634	0,000000	4,70139	6,45861

Através dos resultados apresentados na Tabela 3.26, de Análise de Variância da tensão de ruptura, pode-se observar que assim como para a tensão na força máxima o modelo linear adotado não apresenta uma boa porcentagem de variação explicada, que significa dizer que este modelo não foi apropriado para descrever estatisticamente esta análise, isto pode observado na alta falta de ajuste relacionada ao modelo mostrada na tabela. A porcentagem máxima de variação explicável foi alta, que comprova o valor obtido na variação explicada, confirmando a não significância do modelo linear adotado.

Tabela 3.26 – Análise de Variância (ANOVA) para a Tensão de Ruptura.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	10,6123	2	5,30615
Resíduo	196,424	17	9,9661
Falta do ajuste	155,6820	1	155,6820
Erro puro	13,7420	16	0,8589
Total	180,0363	19	

% de variação explicada: 5,89 %

% máxima de variação explicável: 92,37 %

Isto também pode ser confirmado pelos resultados do teste de significância estatística da regressão, teste F (Tabela 3.27) que apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,15$ para a tensão de ruptura, não satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$, para esta razão.

A validade do modelo também pode ser confirmada pelos resultados de significância estatística da falta de ajuste, teste F (Tabela 3.27). O estudo apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 40,37$ para a tensão de ruptura, não satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ para esta razão, evidenciando que o modelo não apresenta significância estatística e que há evidências de falta de ajuste do modelo.

Tabela 3.27 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Tensão de Ruptura.

Variável Retenção	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	Razão
Razão MQ_R/MQ_r	0,53	3,59	$F_{cal}/F_{tab} = 0,15$
Razão MQ_{faj}/MQ_{ep}	181,26	4,49	$F_{cal}/F_{tab} = 40,37$

A Figura 3.27 representa o Gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para a tensão de ruptura. Assim como para o módulo elástico e a tensão na força máxima, pode se observar que os efeitos concentração de argila e presença, ou não, de compatibilizante foram significativos, assim como a interação entre eles, mostrando que o compatibilizante teve um efeito maior na análise que a argila. Porém, este efeito foi negativo, evidenciando que a presença do compatibilizante teve também a função de prejudicar a tensão na ruptura nos nanocompósitos.

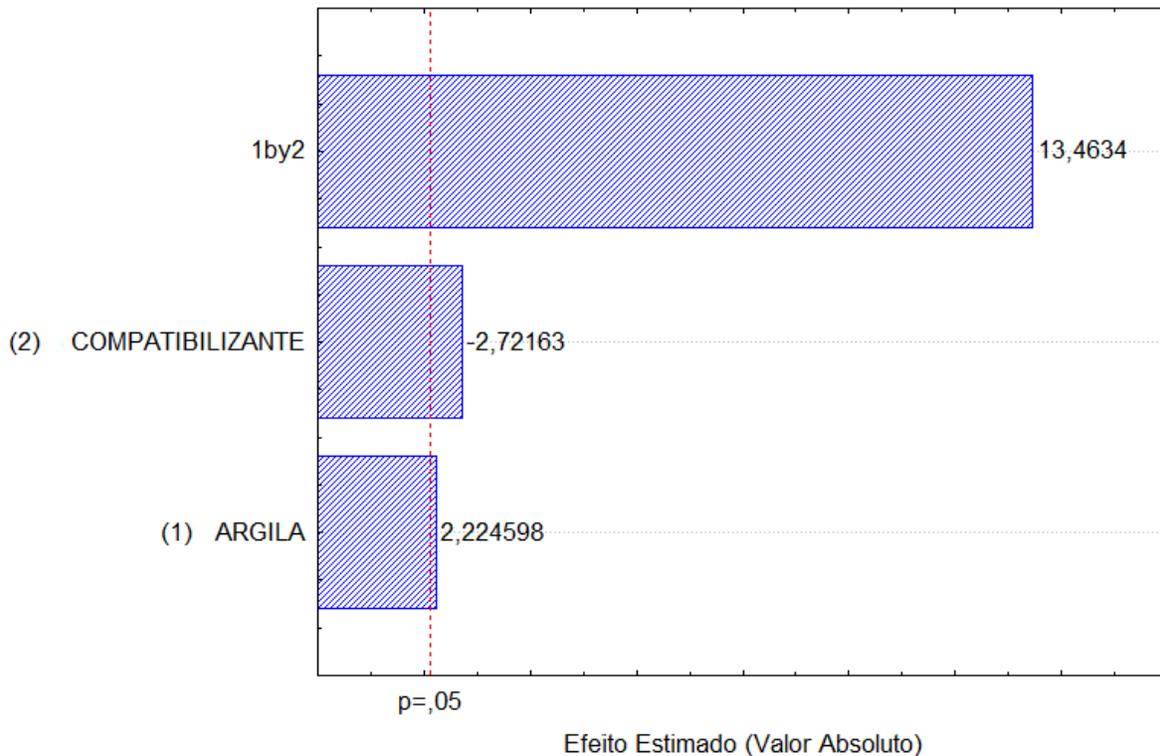


Figura 3.25 – Gráfico de Pareto para a Tensão de Ruptura.

Deformação Específica na Força Máxima

Diferentemente de todas as análises realizadas até agora para o teste de resistência a tração, a deformação específica da força máxima apresentou valores antagônicos para os polímeros puros e nanocompósitos. O PEBD apresentou a maior deformação, cerca de 10 vezes maior que a da PA6, a blenda compatibilizada apresentou um valor intermediário aos polímeros puros, porém bem próximo ao valor obtido no polímero de menor deformação. A inserção da argila aparentemente causou um aumento na deformação da blenda, porém ficou evidente que o aumento na concentração da argila causa a queda no valor de deformação na força máxima, tanto para os nanocompósitos compatibilizados como para os não compatibilizados. Outra evidência significativa foi que a presença da compatibilizante gera uma melhor deformação, isto pode ser explicado pela melhor adesão entre as fases da blenda proporcionada pela ação do agente. Além disso, outro fator que pode explicar a menor influência da argila na melhora da deformação é a possibilidade da ocorrência de regiões intercaladas e/ou pouco esfoliadas que prejudicaria esta propriedade mecânica.

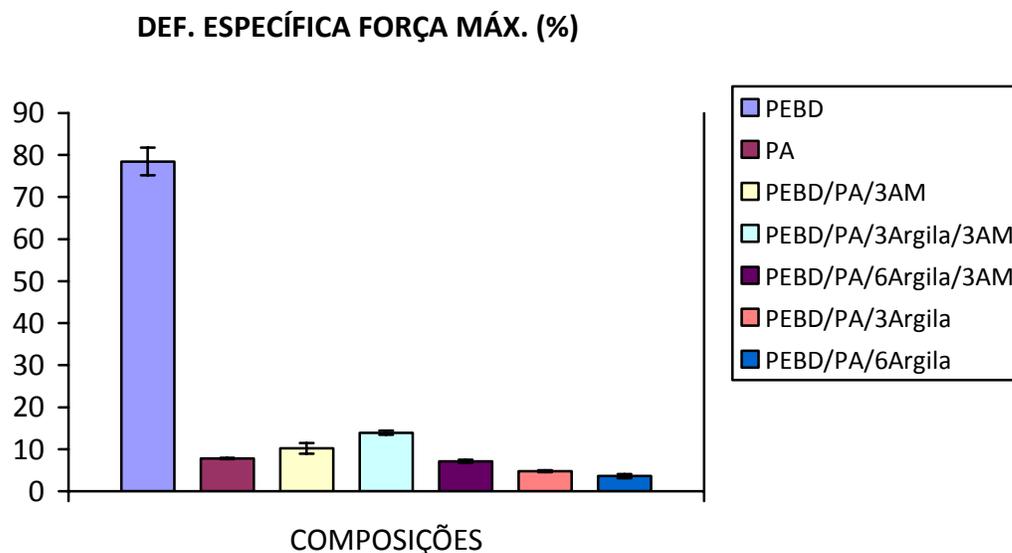


Figura 3.26 – Gráfico de colunas para a Deformação Específica na Força Máxima.

As Tabelas 3.28 e 3.29 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para a deformação específica na força máxima, com intervalo de confiança de 95%. Os efeitos estimados para a deformação específica na força máxima

apresentam significância para as variáveis estudadas, concentração de argila e presença, ou não, de compatibilizante, como também para a interação entre as variáveis, com um pequeno valor do erro puro e um valor quase nulo de p abaixo de 0,05.

Tabela 3.28 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Deformação Específica na Força Máxima.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(16)	p	L.C. (-95%)	L.C. (95%)
Média	7,32750	0,208441	35,15389	0,000000	6,88563	7,76937
Argila (1)	-3,96100	0,416881	-9,50151	0,000000	-4,84475	-3,07725
CP (2)	6,38500	0,416881	15,31611	0,000000	5,50125	7,26875
(1) e (2)	-2,88300	0,416881	-6,91564	0,000003	-3,76675	-1,99925

Através dos resultados apresentados na Tabela 3.29, pode-se observar que o modelo linear adotado apresenta uma boa porcentagem de variação explicada, que significa dizer que este modelo pode ser apropriado para descrever estatisticamente esta análise, porém um modelo excelente teria uma menor falta de ajuste, conseqüentemente uma maior regressão e uma maior porcentagem de variação explicada. A porcentagem máxima de variação explicável foi alta, que comprova o valor obtido na variação explicada.

Tabela 3.29 – Análise de Variância (ANOVA) para a Deformação Específica na Força Máxima.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	282,2888	2	141,1444
Resíduo	55,4616	17	3,2624
Falta do ajuste	41,5584	1	41,5584
Erro puro	13,9032	16	0,8690
Total	337,7504	19	

% de variação explicada: 83,58 %

% máxima de variação explicável: 95,88 %

A significância estatística também pode ser confirmada pelos resultados do teste de significância estatística da regressão, teste F (Tabela 3.30), que apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 12,95$ para a deformação na força máxima, satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$, para esta razão.

Porém, o teste de significância da falta de ajuste, teste F (Tabela 3.30), apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 40,37$, não satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ para esta razão, evidenciando que o modelo poderia apresentar uma menor falta de ajuste, ou seja, um modelo que descrevesse com melhor precisão a significância estatística dos dados experimentais obtidos.

Tabela 3.30 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Deformação Específica na Força Máxima.

Variável Retenção	F _{calculado}	F _{tabelado}	Razão
Razão MQ_R/MQ_r	43,26	3,59	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 12,95$
Razão MQ_{faj}/MQ_{ep}	47,82	4,49	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 10,65$

A Figura 3.30 representa o Gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para a deformação específica na força máxima. Assim como todas as análises feitas para o teste de tração, o gráfico mostrou que os efeitos de concentração de argila e presença, ou não, de compatibilizante foram significativos, assim como a interação entre eles, evidenciando que o compatibilizante teve um efeito maior na análise que a argila. Porém, diferentemente das outras análises a presença do compatibilizante neste caso foi positiva, evidenciando que o compatibilizante teve a função de melhorar a deformação na força máxima, enquanto que a argila apresentou uma interação negativa, que comprova os resultados experimentais obtidos onde o aumento na porcentagem de argila causou uma queda na deformação dos nanocompósitos.

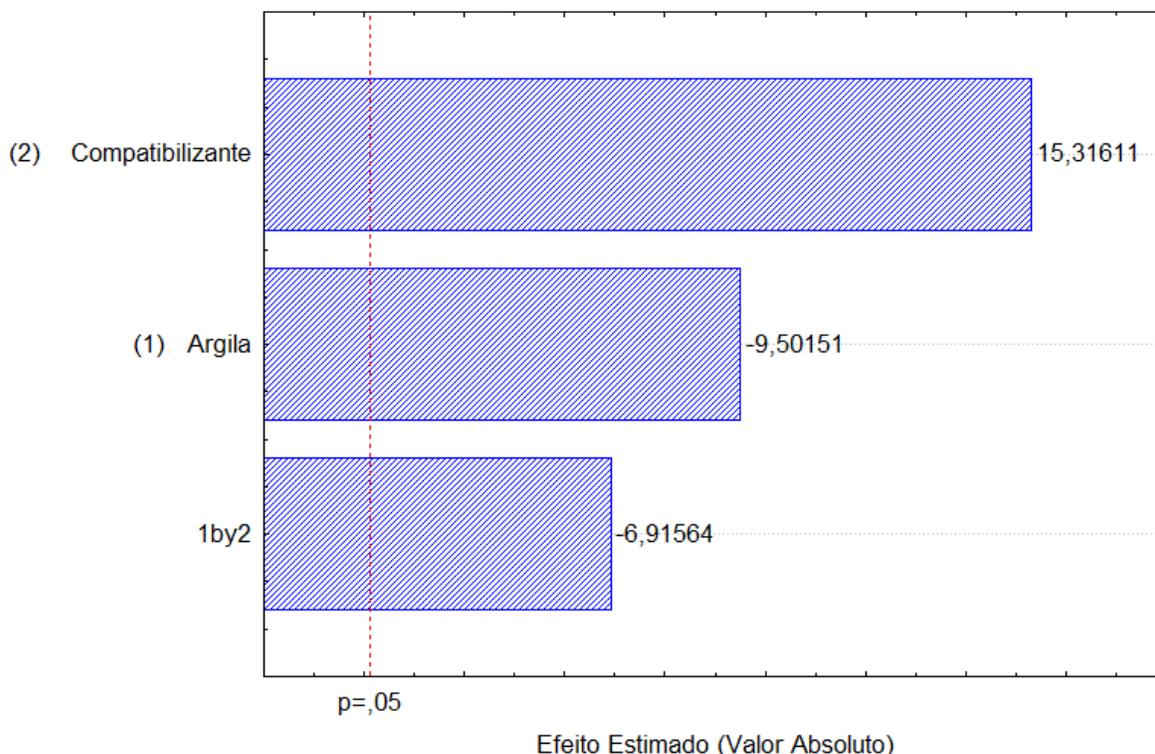


Figura 3.27 – Gráfico de Pareto para Deformação Específica na Força Máxima.

Deformação Específica de Ruptura

A deformação específica de ruptura apresentou valores altos para os polímeros puros, sendo a deformação do PEBD de 87% e a da PA6 131%. Os valores para a blenda e para os nanocompósitos ficaram muito próximos aos valores mostrados pela deformação específica na força máxima. Porém, a blenda compatibilizada não apresentou um valor intermediário ao dos polímeros puros, sendo cerca de 8 vezes menor que a porcentagem de deformação do PEBD e 13 vezes menor que a deformação da PA6. A inserção da argila novamente causou um aumento na deformação da blenda em relação aos nanocompósitos, porém mais uma vez ficou evidente que o aumento na concentração da argila causa a queda também no valor de deformação de ruptura, assim como a presença do compatibilizante gerou uma melhor deformação. Este decréscimo ocorrido nos nanocompósitos compatibilizados está diretamente associado ao acréscimo no valor da tensão de força máxima, pois quanto maior a capacidade do material de suportar uma tensão imposta, menor será a deformação sofrida por este material. A queda nos nanocompósitos não

compatibilizados pode estar associada à possibilidade da ocorrência de regiões intercaladas e/ou pouco esfoliadas prejudicando a deformação específica de ruptura.

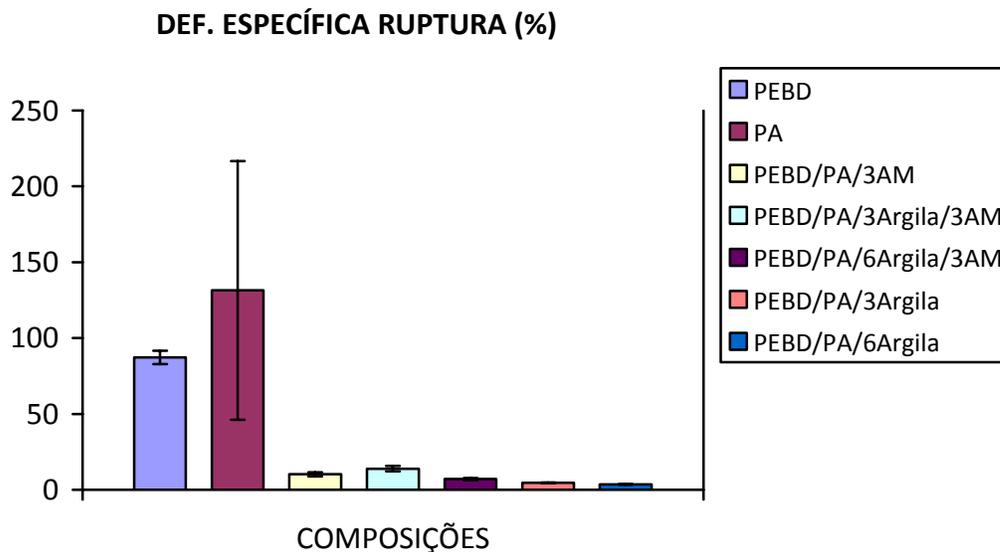


Figura 3.28 – Gráfico de Colunas para a Deformação Específica de Ruptura.

As Tabelas 3.31 e 3.32 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para a deformação específica de ruptura, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3.31 – Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Deformação Específica na Ruptura.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(16)	p	L.C. (-95%)	L.C. (95%)
Média	7,28350	0,212282	34,31050	0,000000	6,83348	7,73352
Argila (1)	-3,93900	0,424564	-9,27776	0,000000	-4,83904	-3,03896
CP (2)	6,38700	0,424564	15,04367	0,000000	5,48696	7,28704
(1) e (2)	-2,88300	0,424564	-6,79050	0,000004	-3,78304	-1,98296

Assim como para a deformação na tensão máxima os efeitos estimados para a deformação específica de ruptura apresentam significância para as variáveis estudadas, concentração de argila e presença, ou não, do compatibilizante, como também para a

interação entre as variáveis, com um pequeno valor do erro puro e um valor quase nulo de p , abaixo de 0,05.

Através dos resultados apresentados na Tabela 3.32, da Análise de Variância da deformação específica de ruptura, pode-se observar que o modelo linear adotado apresenta uma boa porcentagem de variação explicada, que significa dizer que este modelo também pode ser apropriado para descrever estatisticamente esta análise, porém um modelo excelente teria uma menor falta de ajuste, conseqüentemente uma maior regressão e uma maior porcentagem de variação explicada. A porcentagem máxima de variação explicável foi alta, que comprova o valor obtido na variação explicada.

Tabela 3.32 – Análise de Variância (ANOVA) para a Deformação Específica de Ruptura.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	281,5475	2	140,7737
Resíduo	55,9788	17	3,2929
Falta do ajuste	41,5584	1	41,5584
Erro puro	14,4204	16	0,9013
Total	337,5263	19	

% de variação explicada: 83,41 %

% máxima de variação explicável: 95,73 %

O resultado do teste de significância estatística da regressão, teste F (Tabela 3.33), apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 11,91$ para a deformação específica de ruptura, satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$, para esta razão.

O teste de significância da falta de ajuste teste F (Tabela), apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 10,27$, não satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ para esta razão, evidenciando que o modelo poderia apresentar novamente uma menor falta de ajuste, ou seja, uma melhor precisão de análise de significância estatística dos dados experimentais.

Tabela 3.33 – Valores de Teste F para as Razões MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} para Deformação Específica de Ruptura.

Variável Retenção	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	Razão
Razão MQ_R/MQ_r	42,75	3,59	$F_{cal}/F_{tab} = 11,91$
Razão MQ_{faj}/MQ_{ep}	46,11	4,49	$F_{cal}/F_{tab} = 10,27$

A Figura 3.33 representa o Gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para a Deformação Específica de Ruptura. Os efeitos de concentração de argila e presença, ou não, do compatibilizante foram significativos, assim como a interação entre eles, mostrando que o compatibilizante teve um efeito maior na análise que a argila. Porém, assim como a deformação na força máxima o efeito do compatibilizante foi positivo, evidenciando que a presença do compatibilizante teve a função de melhorar a deformação na força máxima, enquanto que a argila apresentou um efeito negativo, que novamente comprova os resultados experimentais obtidos onde o aumento na porcentagem de argila causa uma queda na deformação dos nanocompósitos.

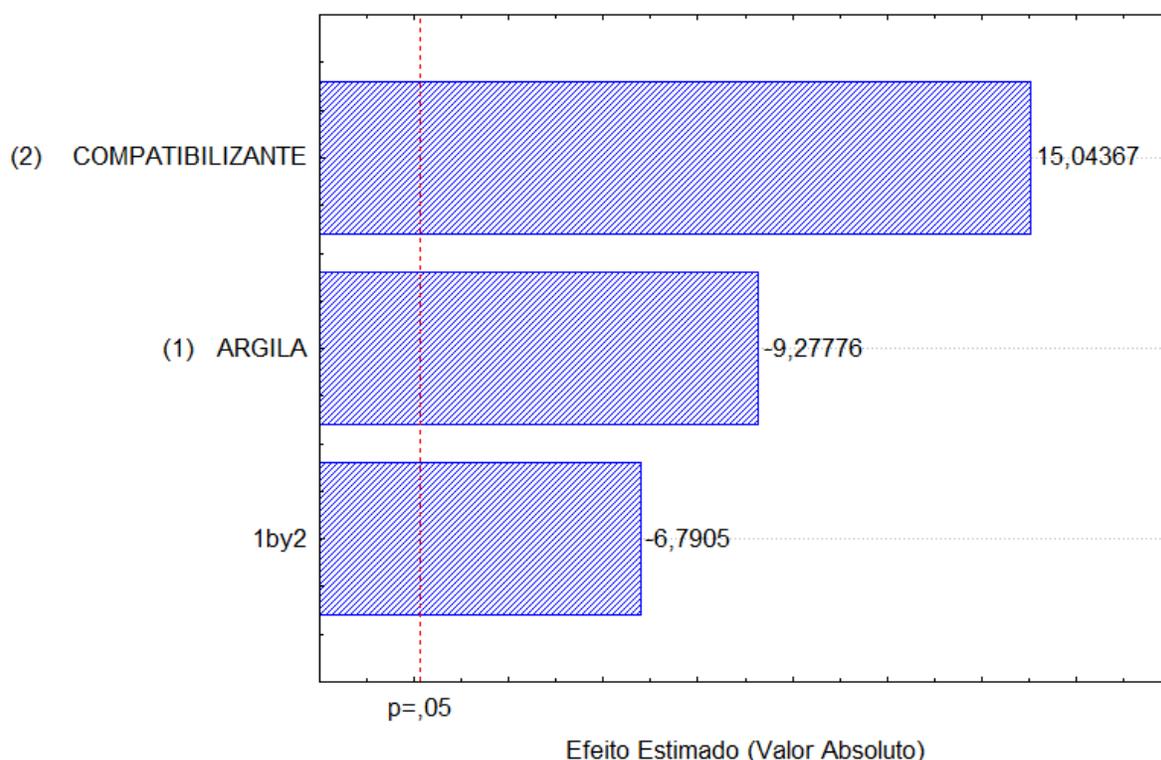


Figura 3.29 – Gráfico de Pareto para Deformação Específica de Ruptura.

Em todos nanocompósitos, as nanocamadas de argila devem ser uniformemente dispersas (esfoliadas) na matriz polimérica, somente assim ocorrerá uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas, como a tração. Esta dispersão aperfeiçoa o número de elementos disponíveis para reforçar e transportar uma carga aplicada, desviando as possíveis rachaduras. O acoplamento entre a área de superfície e a matriz facilita a transferência de tensão para a fase de reforço, que permite tais melhorias de propriedades.

3.5.3.3 Resistência ao Impacto

Os resultados dos ensaios de impacto, dos polímeros puros, da blenda PEBD/PA6 compatibilizada e dos nanocompósitos são apresentados na Tabela 3.34 e na Figura 3.35. Os efeitos de cada variável e suas interações, assim como a Análise de Variância, Teste F e Gráfico de Pareto, foram calculados pelo software STATISTICA, versão 7.0 for Windows. Os relatórios desenvolvidos durante a realização dos ensaios se encontram no APÊNDICE VI.

Tabela 3.34 – Resultados para a Resistência ao Impacto.

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)
PEBD	398 ± 39
PA6	64 ± 7
PEBD/PA6/3AM	130 ± 24
PEBD/PA6/3Argila/3AM	58 ± 15
PEBD/PA6/6Argila/3AM	51 ± 36
PEBD/PA6/3Argila	65 ± 38
PEBD/PA6/6Argila	72 ± 46

A amostra de PEBD/PA6/3AM apresentou uma resistência ao impacto de 130 J/m, com um desvio padrão 24 J/m, que quando comparada à dos polímeros puros, mostra uma queda de 3 vezes em relação ao valor do PEBD e um aumento de 2 vezes para a resistência da PA6. Observa-se que o efeito do compatibilizante resultou em uma propriedade

intermediária aos polímeros puros, embora abaixo do que seria esperado, se fosse considerada a regra das misturas, onde a presença do agente de compatibilização teria a função de promover interações intermoleculares exotérmicas, que gerariam um fator entálpico mais favorável, proporcionando uma melhoria na tensão interfacial e na adesão entre as duas fases [20].

Comparando a blenda compatibilizada com os nanocompósitos, pode se observar um acentuado decréscimo do valor de resistência ao impacto em todas as formulações. Esta queda considerável mostra que a presença da argila nos compostos tornou os sistemas bem mais frágeis. Este comportamento de redução da resistência ao impacto com a inserção de argila, também foi observado por TANNIRU *et. al.* [112] que desenvolveram seus estudos sobre a retenção significativa de resistência ao impacto em nanocompósitos de PEAD e 4% de argila. Entre os nanocompósitos, a composição PEBD/PA6/6Argila foi a que apresentou o maior valor de resistência ao impacto, seguido das formulações com 3 pcr de argila, 3 pcr de argila e 3 pcr de PE-g-AM e 6 pcr de argila e 3 pcr de PE-g-AM. Porém, para os nanocompósitos estes valores estão acompanhados de desvios que chegam a 63% do valor obtido na média dos testes. Este aumento no desvio padrão pode estar associado ao comportamento da argila na blenda, indicando que não houve geração de mecanismos de tenacificação. De modo geral, esta grande dispersão entre os valores de resistência ao impacto pode ser atribuída à variação na estrutura “casca-carço”, mostrada nas micrografias da análise de MEV, apresentada pela blenda de PEBD e PA6, ao longo dos corpos de prova, onde estes domínios são facilmente descolados durante o processo de impacto. Dessa forma, as propriedades finais destas blendas são fortemente afetadas pela tensão interfacial, pela distribuição de tamanhos e formato dos domínios, e principalmente pela adesão entre as duas fases dos dois componentes.

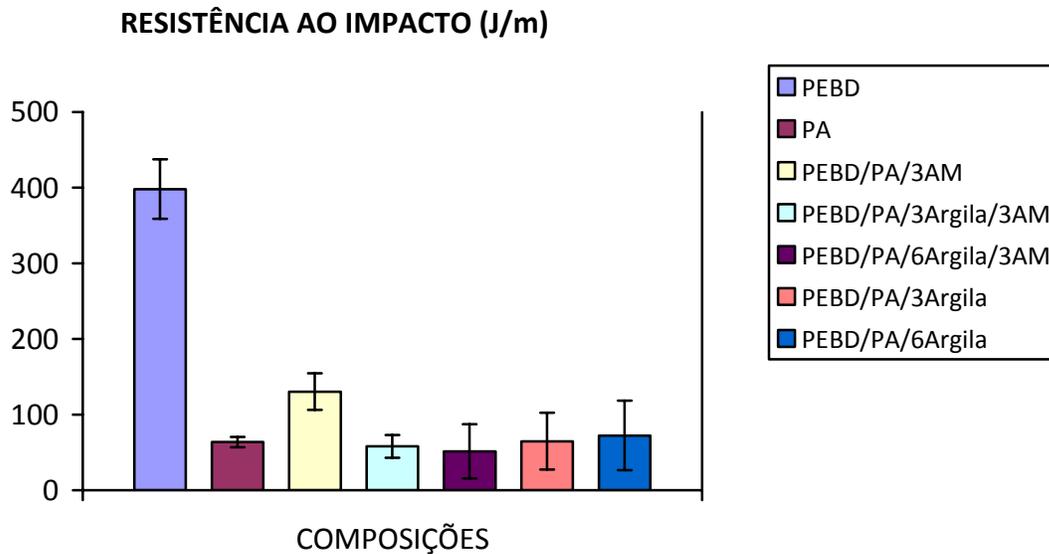


Figura 3.30 – Gráfico da média dos valores de Resistência ao Impacto.

As Tabelas 3.35 e 3.36 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para a resistência ao impacto, com intervalo de confiança de 95%.

Os efeitos estimados para a resistência ao impacto (Tabela 3.35) não apresentam significância para as variáveis estudadas, concentração de argila e presença, ou não, do compatibilizante, como também para a interação entre as variáveis, com um alto valor de erro puro e um valor de p acima de 0,05.

Tabela 3.35– Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Resistência ao Impacto.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(36)	p	L.C. (-95%)	L.C. (95%)
Média	61,66600	5,58407	11,04319	0,000000	50,3410	72,99103
Argila (1)	-0,47700	11,16815	-0,04271	0,966168	-23,1271	22,17305
CP (2)	13,91300	11,16815	1,24578	0,220894	-8,7371	36,56305
(1) e (2)	-7,19400	11,16815	-0,64415	0,523559	-29,8441	15,45605

Pode-se observar através dos resultados apresentados na Tabela 3.36, de Análise de Variância para a resistência ao impacto, que o modelo linear adotado apresenta

uma péssima porcentagem de variação explicada, o mesmo ocorrendo para a porcentagem de variação explicável, sendo as variáveis estatisticamente não significativas.

Tabela 3.36 – Análise de Variância (ANOVA) para Resistência ao Impacto.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1938	2	969
Resíduo	45419,44	37	1227,55
Falta do ajuste	517,54	1	517,54
Erro puro	44901,90	36	1247,27
Total	47357,43	39	

% de variação explicada: 2,05 %

% máxima de variação explicável: 5,18 %

Isto também pode ser confirmado pelos resultados do teste de significância estatística da regressão, teste F, na Tabela 3.37, que apresentou razão de Distribuição F calculada / Distribuição F tabelada, $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,24$ para a resistência ao impacto, não satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$, para esta razão.

A validade do modelo é confirmada pelos resultados de significância estatística da falta de ajuste, teste F, sendo importante neste caso o valor da razão Média Quadrática da Falta de Ajuste/Média Quadrática do Erro Puro ($MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$), na Tabela 3.37. O estudo apresentou razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,10$ para a resistência ao impacto, satisfazendo a condição $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ para esta razão. Porém, como as variáveis não apresentam significância estatística, não se pode considerar o modelo adotado representativo, pois o alto valor encontrado para o erro puro minimizou as evidências de falta de ajuste do modelo.

Tabela 3.37 – Valores de Teste F para as Razões $MQ_{\text{R}}/MQ_{\text{r}}$ e $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$ para Resistência ao Impacto.

Variável Retenção	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	Razão
Razão $MQ_{\text{R}}/MQ_{\text{r}}$	0,79	3,23	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,24$
Razão $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	0,41	4,08	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,10$

A Figura 3.36 representa o Gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para a Resistência ao Impacto. Observa-se que os efeitos concentração de argila e presença, ou não, do compatibilizante não são significativos, assim como a interação entre eles, evidenciando que as variações obtidas nos valores experimentais não foram condizentes com o modelo adotado.

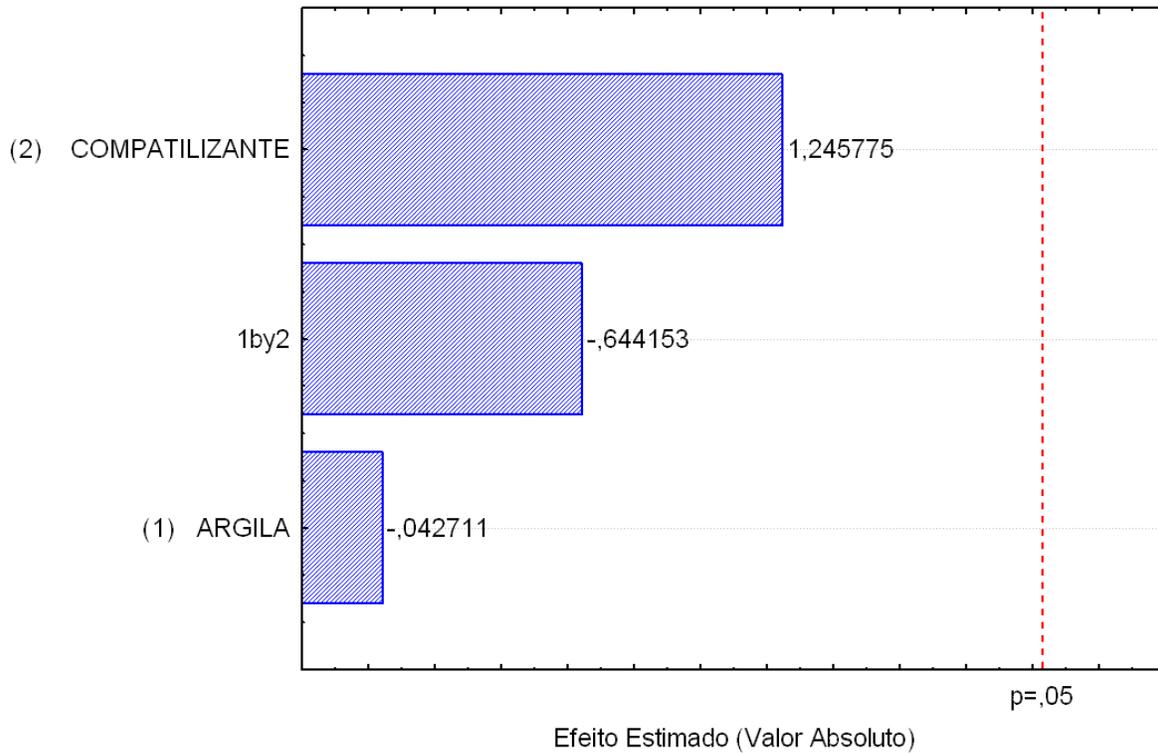


Figura 3.31 – Gráfico de Pareto para o teste de Resistência ao Impacto.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar o efeito de compatibilização da argila organofílica nas blendas de PA6 e PEBD, e por isso foram desenvolvidas caracterizações estruturais, morfológicas, mecânicas e térmicas, nos polímeros puros, nas blendas e em todos os nanocompósitos.

Pode-se, através destas análises concluir que a argila teve uma influência relevante na melhoria de algumas propriedades, como por exemplo, nas propriedades mecânicas, onde o efeito de reforço observado no módulo elástico foi na ordem de 4 vezes o valor encontrado para a blenda compatibilizada. Este reforço também foi observado para tensão da força máxima e tensão de ruptura que aumentaram em aproximadamente 2 vezes o valor encontrado para a blenda.

As análises estruturais revelaram que a argila teve suas camadas parcialmente intercaladas e/ou esfoliadas em todos os nanocompósitos estudados, e que esta estrutura encontrada proporcionou uma melhora significativa nas propriedades mecânicas dos compostos.

Morfologicamente, as micrografias dos nanocompósitos compatibilizados apresentaram dispersão e tamanho dos domínios das duas fases das blendas muito coerentes com os resultados encontrados nas blendas compatibilizadas sem a presença da argila. Porém, os nanocompósitos não compatibilizados apresentaram domínios maiores, distorcidos e menos dispersos, evidenciando a importância do papel do agente de compatibilização nestes sistemas.

A argila também teve um papel significativo também nas propriedades térmicas dos nanocompósitos, pois com sua inserção na composição da blenda uma mudança relevante foi observada na fase cristalina da PA6. Houve o aparecimento de dois picos de fusão, T_{m1} e T_{m2} , onde a T_{m1} corresponde ao pico principal característico de fusão da PA6, e a T_{m2} corresponde ao surgimento de um novo pico de fusão que foi associado à formação de uma nova fase cristalina na PA6.

Pode-se também concluir que apesar da relevante influência nas propriedades a argila não teve um papel eficiente na compatibilização das blendas, e que para uma possível aplicação prática há a necessidade da inclusão de um agente de compatibilização, com a função de minimizar a expressiva incompatibilidade entre os polímeros. O sistema estudado

mostrou ter grande potencial para a reutilização de embalagens flexíveis multicamadas de PA6 e PEBD, sendo necessários algumas análises e ajustes apresentados em sugestões de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação, bem como informações citadas na literatura novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, sugerimos:

- Estudo da miscibilidade parcial de blendas de PA6/PEBD através do deslocamento de Tg obtido nas análises de DMTA sob condições de temperaturas negativas.
- Estudo das propriedades de barreira, já que é um sistema baseado em polímeros das estruturas multicamadas de embalagens flexíveis.
- Influência da argila nas fases cristalinas da PA6 pura pois neste trabalho o PEBD interferiu na análise de DRX
- Estudar sistemas variando as características básicas das resinas e com diferentes concentrações buscando propriedades ótimas.
- Estudar o efeito de outros agentes de compatibilização na dispersão da argila em blendas de polietileno e poliamida.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, C. G. O que é nanotecnologia? Disponível em: <<http://www.comciencia.br>>, 2002.
- [2] QIAN, G.; CHO, J. W.; LAN, T. Preparation and Properties of Polyolefin Nanocomposites. *Nanocor Technical Papers*, Disponível em: <http://www.nanocor.com/tech_papers/properties_polyolefin.asp, 2001>
- [3] SINDICATO DA ÍNDUSTRIA DE RESINAS PLÁSTICAS (SIRESP) – Boletim Informativo do Siresp. Petroquímica, Economia, Mercado, Política, Meio Ambiente, América Latina e Mundo. Ano 3, no 133, 22 de janeiro de 2007. Disponível em: <<http://www.siresp.org.br>>.
- [4] NEVES, F. Reciclagem do Alumínio e Polietileno Presentes nas Embalagens cartonadas Tetra Pak. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>.
- [5] ZUBEM, F. V. “Reciclagem de Embalagens Cartonadas Tetra Pak”. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>.
- [6] GONZÁLEZ-NUÑEZ, R.; PADILLA, H.; De KEE, D.; FAVIS, B. D. Barrier Properties of Polyamide-6/High Density Polyethylene Blends, *Polym. Bull.*, v. 46, p. 323-330, 2001.
- [7] OLLEY R. H. The Story of Polythene, the World's No. 1 Plastic, Disponível em <<http://www.personal.rdg.ac.uk/~spsolley/pe.html>, >
- [8] ANTUNES A. M. S.; GIANINI R. G.; BORSCHIVER S.; PEREIRA V. L. S. B. Tendências Tecnológicas de Polietilenos e Polipropileno através da Prospecção em Documentos de Patente nos Estados Unidos e Europa – 1990/1997. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, nº1, p. 56-63, 2000.

- [9] COUTINHO F. M. B.; MELLO I. L.; DE SANTA MARIA L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, nº1, p. 1-13, 2003.
- [10] Área de Operações Industriais 1 - AO1- Gerência Setorial do Complexo Químico, Relato Setorial – Polietileno de Alta Densidade (PEAD) – Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/peadx.pdf>>
- [11] Área de Operações Industriais 1 - AO1- Gerência Setorial do Complexo Químico - Polietileno – Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/g4_05.pdf>
- [12] MARK F.H.; BIKALES T.M.; BERGER C.G.O.; MERGER G.; JOHN WILEY & SONS; OFSTEAD E.A. - *In Encyclopedia of Polymer Science e Engineering*, 2ª ed., New York, v. 11, p. 315-365, 1989.
- [13] M. A. S. RETO, Náilon beira os 70 anos no auge do sucesso, *Revista Plástico Moderno*, Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm352/poliamiadas1.htm>>
- [14] BRYDSON, J.A., *Plastics Materials*. 6th ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1985.
- [15] UTRACKI, L.A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Munich: Hanser Publishers Inc., p. 1-129, 1989.
- [16] ELIAS, H.G. Solution Thermodynamics, In: *An Introduction to Polymer Science*. New York: VCH Publishers, p. 218-246, 1997.
- [17] UTRACKI, L. A. History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From a Perspective of the Patent Literature), *Polym. Eng. Sci.*, v. 35, p. 2-17, 1995.
- [18] MARK F.h.; BIKATES T.M.; BERGER C.G.O.; MERGES G.; JOHN WILEY & SONS. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ª Ed, New York, v.12, p. 399-454, 1989.

- [19] TUCKER, R. T.; HAN, C. C.; DOBRYNIN, A. V.; WEISS, R. A. Small-Angle Neutron Scattering Analysis of Blends with Very Strong Intermolecular Interactions: Polyamide/Ionomer Blends. *Macromolecules*, v. 36, p. 4404-4410, 2003.
- [20] ALBANO, C.; OROPEZA, L.; CABALLERO, A. Polyamide Modification: behavior of PA6/v-HDPE and PA6/r-HDPE blends with chemically modified, *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, v.18, p. 103-118, 20037.
- [21] PAUL, D. R. Background and Perspective, *In: Polymer Blends*. v.1. PAUL , R.R. NEWMAN, S. (Ed.) *Orlando: Academic Press*, p.1-14, 1978.
- [22] CHEN, C.C.; WHITE, J.L. Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology and Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, v. 33, p. 923-930, 1993.
- [23] BRESCIANI, D.; BRIOUDE, M. M.; PRADO, L. A. S. A.; JOSÉ, N. M. Preparação e Caracterização de Blendas Poliméricas de Poliéster/Acetato de Celulose e Poliéster/Poliamida, *CBECiMat*, 2008.
- [24] VALLIM, M. R.; DE PAOLI M.-A., *Anais da 21ª Reunião Anual da SBQ*, QM 120, Poços de Caldas, Brasil, 1998.
- [25] KUDVA, R.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends: Part I. Effect of ABS type, *Polymer*, v. 41, p. 225-237, 1999.
- [26] SOUZA, A.M.; M.A. SILVA SPINACÉ, VALLIM, M.R.; DE PAOLI, M. A. *in Anais da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 2003.
- [27] L. MINKOVA, Chr. YORDANOV, S. FILIPPI. Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes, *Polymer* v. 43, p. 6195-6204, 2002.

- [28] KUDVA, R.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon 6/polyethylene blends, *Polymer* v.40, p. 6003- 6021, 1999.
- [29] YORDANOV, Chr.; MINKOVA, L. Microhardness and thermal stability of compatibilized LDPE/PA6 blends, *Europe Polymer Journal*, v.39, p. 951-958, 2003.
- [30] WEI, Q.; CHIONNA, D.; GALOPPINI, E; PRACELLA, M.. Functionalization of LDPE by Melt Grafting with Glycidyl Methacrylate and Reactive Blending with Polyamide-6, *Macromol. Chem. Phys.* v. 204 p. 1123-1133, 2003.
- [31] FENG, Y.; SCHMIDT, A.; WEISS, R. A. “Compatibilization of Polymer Blends by Complexation. 1. Spectroscopic Characterization of Ion-Amide Interactions in Ionomer/Polyamide Blends”, *Macromolecules*, v. 29, p. 3909-3917, 1996.
- [32] LAHOR, A.; NITHITANAKUL, M.; GRADY, B.P. Blends of Low-Density Polyethylene with Nylon Compatibilized with a Sodium-Neutralized Carboxylate Ionomer, *Eur.Polym. J.*, v. 40, p. 2409-2420, 2004.
- [33] MCKNIGHT, W. J.; LENZ, R. W.; MUSTO, P. V.; SOMANI, R. J. Binary Alloys of Nylon 6 and Ethylene-methacrylic Acid Copolymers: Morphological, Thermal and Mechanical Analysis, *Polym. Eng. Sci*, v. 25, p. 1124-1134, 1985.
- [34] WILLIS, J. M.; FAVIS, B. D.; LAVALLEE, C. The Influence of Interfacial Interactions on the Morphology and Thermal Properties of Binary Polymer Blends, *J. Mater. Sci.*, v. 28, p. 1749-1757, 1993.
- [35] FILIPPI, S.; CHIONO, V.; POLACCO, G.; PACI, M.; MINKOVA, L.; MAGAGNINI, P. Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends, 1 - Ethylene/Acrylic Acid Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, v. 203, p. 1512-1525, 2002.
- [36] YORDANOV, Chr.; MINKOVA, L. Fractionated crystallization of compatibilized LDPE/PA6 blends, *Eur. Polym. J.*, v. 41, p. 527-534, 2005.

- [37] SCAFFARO, R.; LA MANTIA, F. P.; CANFORA, L.; POLACCO, G.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene–acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline, *Polymer*, v. 44, p. 6951- 6957, 2003.
- [38] LÓPEZ-QUINTANA, S.; ROSALES, C.; GOBERNADO-MITRE, I.; MERINO, J.C.; PASTORA, J.M. Effect of β -irradiation on mechanical properties of metallocene elastomers/PA6 blends, *Polymer*, v. 45, p. 8041–8050, 2004.
- [39] LAHOR, A.; NITHITANAKUL, M.; GRADY, B. P. Blends of low-density polyethylene with nylon compatibilized with a sodium-neutralized carboxylate ionomer, *Eur. Polym. J.*, v. 40, p. 2409–2420, 2004.
- [40] FILIPPI, S.; YORDANOV, Chr.; MINKOVA, L.; POLACCO, G.; TALARICO, M. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends, IV: Maleic anhydride and glycidyl methacrylate grafted SEBS, *Macromol. Mater. Eng.*, v. 289, p. 512–523, 2004.
- [41] JIANG, C.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes, *Polymer*, v. 44, p. 2411–2422, 2003.
- [42] KELLY, A.; MORTENSEN, A. Composite Materials: Overview. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, v. 2C, p. 1361-1371, 2001.
- [43] OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. Z.; J., A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via *in situ* polymerization. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v. 36, p. 789, 1998.
- [44] WANG, KH; CHOI, MH; KOO, ChM; CHOI, YS; CHUNG, IJ. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/ clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

- [45] BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposites textiles. *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p. 397-402, 2002.
- [46] 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. 1-63, 2000.
- [47] BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plastics Additives & Compounding*, p. 22-28, 2002.
- [48] SCHMIDT, D.; SHAH, D.; GIANNELIS, E. P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, p. 205-212, 2002.
- [49] WANG SF, Hu Y, Li ZL, ZHUANG YL, CHEN Zy, Fan WC. Flammability and phase-transition studies of nylon 6/montmorillonite nanocomposites. *Colloid Polym Sci*, v. 281, p. 951-956, 2003.
- [50] SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 989. v.1, Cap. 5 Estrutura cristalina dos argilominerais, p. 56-73; Cap. 12 Identificação de argilas – Difração de raios- x, p. 243-276;
- [51] GORASSI, G. et al. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion, *Polymer*, v. 44, p. 2271-2279, 2003.
- [52] ZHENG, X.; WILKIE, C. A. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate, *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 81, p. 539-550, 2003.

- [53] BODY, S. A.; MORTLAND, M. M. & CHIOU, C. T. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethyl ammonium-smectite, *Soil Science Society of Americ. Joun.*, v. 52, p. 652-657, 1998.
- [54] VIEIRA JOSÉ, C.L.; PINTO, C. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. & BUCHLER, P. M. Sintetização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol, em: *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p. 1685, São Paulo – SP, 2002.
- [55] KORNMANN, X. Synthesis and Characterization of Thermoset, Clay Nanocomposites, Introduction, *Lulea Tekniska Unversite*, 1999.
- [56] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, v. 28, p. 1539–1641, 2003.
- [57] LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, v.15, p. 11-29, 1999.
- [58] KRISHNAMOORTI, R; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 6, p. 464-470, 2000.
- [59] LUO, J-L.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, p.1067-1616, 2003.
- [60] DENAULT, J.; LABRECQUE, B., 2004. Technology Group on Polymer Nanocomposites – *PNC-Tech. Industrial Materials Institute*. National Research Council Canada, 75 de Mortagne Blvd. Boucherville, Québec, J4B 6Y4.
- [61] TIEN, Y. I.; WEI, K. H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios, *Polymer*, v. 42, p. 3213-3221, 2001.

- [62] YU, Y-H. et al. Organo-soluble polyimide (TBAPP-OPDA)/clay nanocomposite materials with advanced anticorrosive properties prepared from solution dispersion technique. *Acta Materialia*, v. 52, p. 475-486, 2004.
- [63] LIANG, Y. et al. Nano-effect in *situ* nylon-6 nanocomposites. *Nanocor Technical Papers*, Disponível em http://www.nanocor.com/tech_papers/antec2001.asp, 2001
- [64] DELOZIER, D. M. et al. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites. *Polymer*, v. 43, p. 813-822, 2002.
- [65] SOUZA, J.A.; HAGE Jr., E. Extrusão de Termoplásticos, *Apostilas de curso – NPP/DEMa/UFSCar*. São Carlos, 2006.
- [66] RAUWENDAAL, C. *Polymer extrusion*. Hanser Plubishers. Cincinnati, 2001.
- [67] CHO J.W.; PAUL D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer* v. 42, p. 1083-1094, 2001.
- [68] HASEGAWA, N. et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1918-1922, 2000.
- [69] RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; ZHENG, Y. X.; ZENG, H. M.; Friedrich, K. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism, *Polymer*, v. 42, p. 3301-3304, 2001.
- [70] MAHMOOD MEHRABZADEH and MUSA R. KAMAL*. Melt Processing of PA-66/Clay, HDPE/Clay and HDPE/PA-66/Clay Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 44, p. 1152–1161, 2004.
- [71] PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica: Efeito do peso molecular da matriz no

comportamento reológico e na estrutura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2.3, p. 08-13, ISSN 1809-8797, 2007.

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

[73] TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties and perspectives, *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3843, 2001.

[74] MEULENKAMP, E. A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 5566-5572, 1998.

[75] TRINDADE, T.; ESTEVES, A. C. C.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Chem.*, v.6, p. 347. 2002

[76] CHIGWADA, G.; WILKIE, C. A.; Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically- modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. *Polymer Degradation and Stability*, p.1-7, 2003.

[77] BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layers silicate nanocomposites. *Macromolecules*, p. 9189-9182, 2001.

[78] ZANETTI, M.; BRACCO, P., COSTA, L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites. *Polym Degrad Stabil*, v. 85, p. 657–665, 2004.

[79] JANG, BN; WILKIE, CA. The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 46 p. 3264–3274, 2005.

[80] CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo, SP, Artliber Editora, 2002.

- [81] TUNG, J.; SIMON, G.P.; EDWARD, G.H. Weld Lines in Nylon 6 Melt-Blended Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci*, 2005.
- [82] 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.
- [83] LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z.; HSIAO, B. S.; KRISHNAMOORTI, R. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites, *Polymer*, v. 42, p. 9975-9985, 2001.
- [84] CANEVAROLO, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, SP, Artliber Editora, 2003.
- [85] RUSSEL, J. B. Química Geral. São Paulo: *Makron Books*, 1994. v. 1, Cap. 9 Sólidos, p.408-452.
- [86] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 212-217, 2003.
- [87] LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, v. 42, p. 10013-10019, 2001.
- [88] AGRAWAL, P.; SILVA, I. A.; RODRIGUES, A. W. B.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas poliméricas de poliamida 6 e polietileno. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/409-019.doc>
- [89] SI, M.; ARAKI, T.; ADE, H.; KILCOYNE, A. L. D.; FISHER, R.; SOKOLOV, J. C.; RAFAILOVICH, M. H. Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays, *Macromolecules*, v. 39, p. 4793-4801, 2006.

- [90] JEON, H. G.; JUNG, H. T.; LEE, S. W.; HUDSON S. D. Morphology of polymer/silicate nanocompósitos: High density polyethylene and a nitrile copolymer, *Polymer Bulletin*, v. 41, p. 107-113, 1998.
- [91] ZHANG, Y-Q. et al. Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting intercalating in melt. *Composites Science and Technology*, v. 64, p. 1-7, 2004.
- [92] GONZÁLEZ I.; EGUIAZÁBAL J.I.; NAZÁBAL J. Effects of the processing sequence and critical interparticle distance in PA6-clay/mSEBS nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 287-299, 2008.
- [93] SHELLEY J.S.; MATHER P.T.; DEVRIES K.L. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites, *Polymer*, v. 42, p. 5849-5858, 2001.
- [94] BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. *J. Polym. Sci. A*, v. 3, p. 2665-2673, 1965.
- [95] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, p. 104-112, 2007.
- [96] LIU L.; QI Z.; ZHU X. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *J Appl. Polym. Sci.*, v. 71, p. 1133-1138, 1999.
- [97] LIU, T.X.; LIU, Z.H.; MA, K.X.; SHEN, L.; ZENG, K.Y.; HE, C.B. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, v. 63, p. 331-337, 2003.
- [98] YAN, L.-T.; SHENG J. Analysis of phase morphology and dynamics of immiscible PP/PA1010 blends and its partial-miscible blends during melt mixing from SEM pattern *Polymer*, v. 47, p. 2894-2903, 2006.

- [99] SHI, D.; HU, G.-H.; KE, Z.; LI, R.K.Y.; YIN, J. Relaxation behavior of polymer blends with complex morphologies: Palierne emulsion model for uncompatibilized and compatibilized PP/PA6 blend, *Polymer* v. 47, p. 4659-4666, 2006.
- [100] LAHOR, A.; NITHITANAKUL, M.; GRADY, B. P. Blends of low-density polyethylene with nylon compatibilized with a sodium-neutralized carboxylate ionomer *Eur. Polym. J.* v. 40, p. 2409-2420, 2004.
- [101] FELLAHI, S.; FAVIS, B. D.; FISA, B. Morphological stability in injection-moulded high-density polyethylene/polyamide-6 blends, *Polymer* v. 37, p. 2615-2626, 1996.
- [102] PIGLOWSKI, J.; GANCARZ, I.; WLAZ'LAK M.; KAMMER, H.-W. Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene, *Polymer* v. 41, p. 6813-6824, 2000.
- [103] CHAPLEAU, N.; FAVIS, B. D.; CARREAU, P. J. Measuring the interfacial tension of polymers in the presence of an interfacial modifier: Migrating the modifier to the interface, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, v. 36, p. 1947-1958, 1998.
- [104] Nanocor, Nanocomposites Using Nanomer® I.30T Nanoclay. Disponível em: <http://www.nanocor.com/tech_sheets/N604.pdf>
- [105] GUIDO, S.; SIMEONE, M.; VILLONE, M. Diffusion effects on the interfacial tension of immiscible polymer blends, *Chemistry and Materials Science*, v. 38, p. 287-296, 1999.
- [106] MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORNOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1115-1122, 2005.
- [107] HSIEH, A. J. et al. Mechanical response and rheological properties of polycarbonate layered-silicate nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, p. 825-837, 2004.

- [108] VALIM, M. R. Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo em blendas com poliamida-6. Instituto de Química, Unicamp, 2007. Tese (Doutorado).
- [109] ALBANO, C.; OROPEZA, L.; CABALLERO, A. Polyamide modification: behavior of PA6/v-HDPE and PA6/r-HDPE blends with chemically modified LLDPE, *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, v.18, p. 103-118, 2003.
- [110] BANIK, I.; CARREAU, P. J.; SCHREIBER, H. P. Temperature-dependent polymer-polymer interactions in polystyrene-polyethylene blends, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, v. 42, p. 2545-2557, 2004.
- [111] COLBEAUX, A.; FENOUILLOT, F.; GERARD, J.-F.; TAHA, M.; WAUTIER, H. Compatibilization of a polyolefin blend through covalent and ionic coupling of grafted polypropylene and polyethylene. I. Rheological, thermal, and mechanical properties, *Appl. Polym. Sci.*, v. 95, p. 312-320, 2005.
- [112] TANNIRU, M.; YUAN, Q.; MISRA, R.D.K. On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites, *Polymer*, v. 47, p. 2133-2146, 2006.

APÊNDICE I

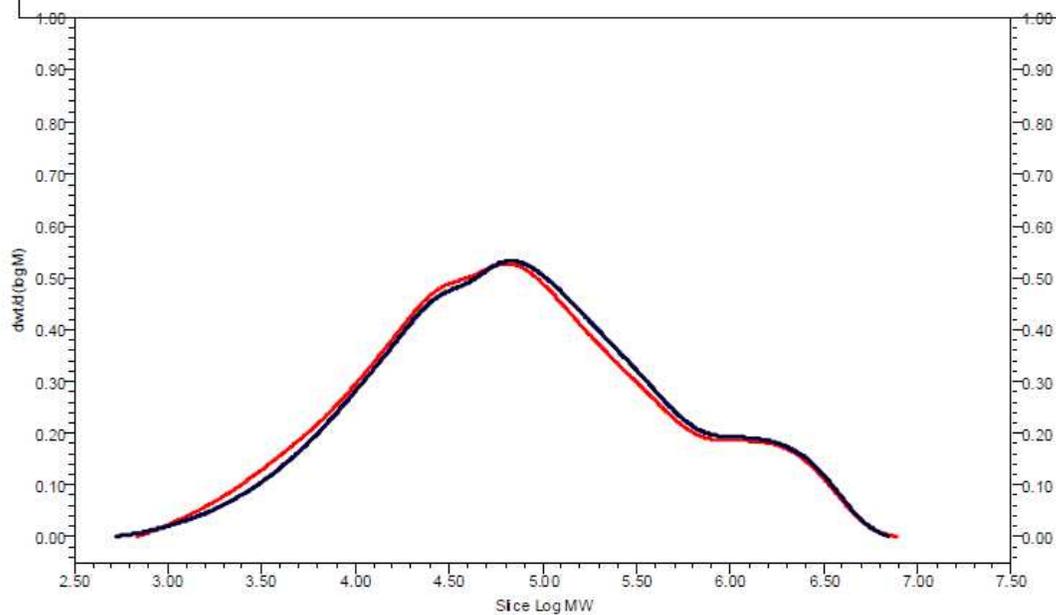
Análise de GPC para o G 803



Resultados de GPC

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:		Acquired By:	system
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	11/23/2009 7:22:07 PM, 11/24/2009
Vial:	2	Acq. Method Set:	03/06/2008
Injection #:	1	Date Processed:	11/25/2009 9:21:49 AM, 11/25/2009
Injection Volume:	314.00 ul	Processing Method:	PM_03_11_09
Run Time:	60.0 Minutes	Channel Name:	Ch1
Parameters:	Closest structural 1st order 100%		



— SampleName B_QM_8142_G803
 — SampleName C_QM_8142_G803

GPC Results							
	SampleName	Mn	Mw	Mz (Daltons)	Poly dispersity	Processing Method	Date Acquired
1	C_QM_8142_G803	18167	331553	1857962	18.249939	PM_03_11_09	11/24/2009 2:09:22 PM
2	B_QM_8142_G803	19878	345560	1846099	17.384481	PM_03_11_09	11/23/2009 7:22:07 PM
Mean		19022.4	338556.6	1852030.2	17.8		
% RSD		6.4	2.9	0.5	3.4		

G 803	Mn: 19.022	Mw: 338.557	Mz: 1.852.030	Mw/Mn: 17,8
--------------	------------	-------------	---------------	-------------

Report Method: Resultados

Printed 9:22:11 AM 11/25/2009

QM 8142

Análise de Viscosidade Relativa da MAZMID B 260.



MAZZAFERRO IND. COM. DE POLÍMEROS E FIBRAS LTDA.

S.B.Campo, 22 de Julho de 2009 .

REF. Análises de viscosidade relativa realizadas no Mazmid B-260 (pó).

Objetivo: Realizar análise de viscosidade relativa para determinar o peso molecular médio em peso e em número em uma amostra específica de B-260 Natural na forma de pó (moído).

A- Procedimento para análise:

A amostra recebida foi analisada em duas situações:

1- Parte da amostra foi seca em forno com circulação de nitrogênio para evitar oxidação em uma temperatura de 90 °C por 4 horas.

2- Parte da amostra foi analisada sem secar (mesmas condições recebidas);

OBS: Concentração do Ácido Sulfúrico = 95,74 %

B- Resultados de viscosidade relativa obtidos:

- 1- Amostra seca: Média = 2,645
- 2- Amostra sem secar: Média = 2,628

C- CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO:

Quando se trata de homopolímero, no caso o nosso B-260 Natural, existe uma fórmula fácil para determinar o peso molecular, conforme segue:

$$M_n = 11500 (VR-1)$$

Onde:

M_n = Peso molecular médio em número.

VR = Viscosidade relativa no ácido sulfúrico.

O peso molecular médio em peso (M_w) é o dobro do M_n .

Portanto, para o polímero com VR=2.645 (seco):

$$M_n = 18918$$

$$M_w = 37835$$

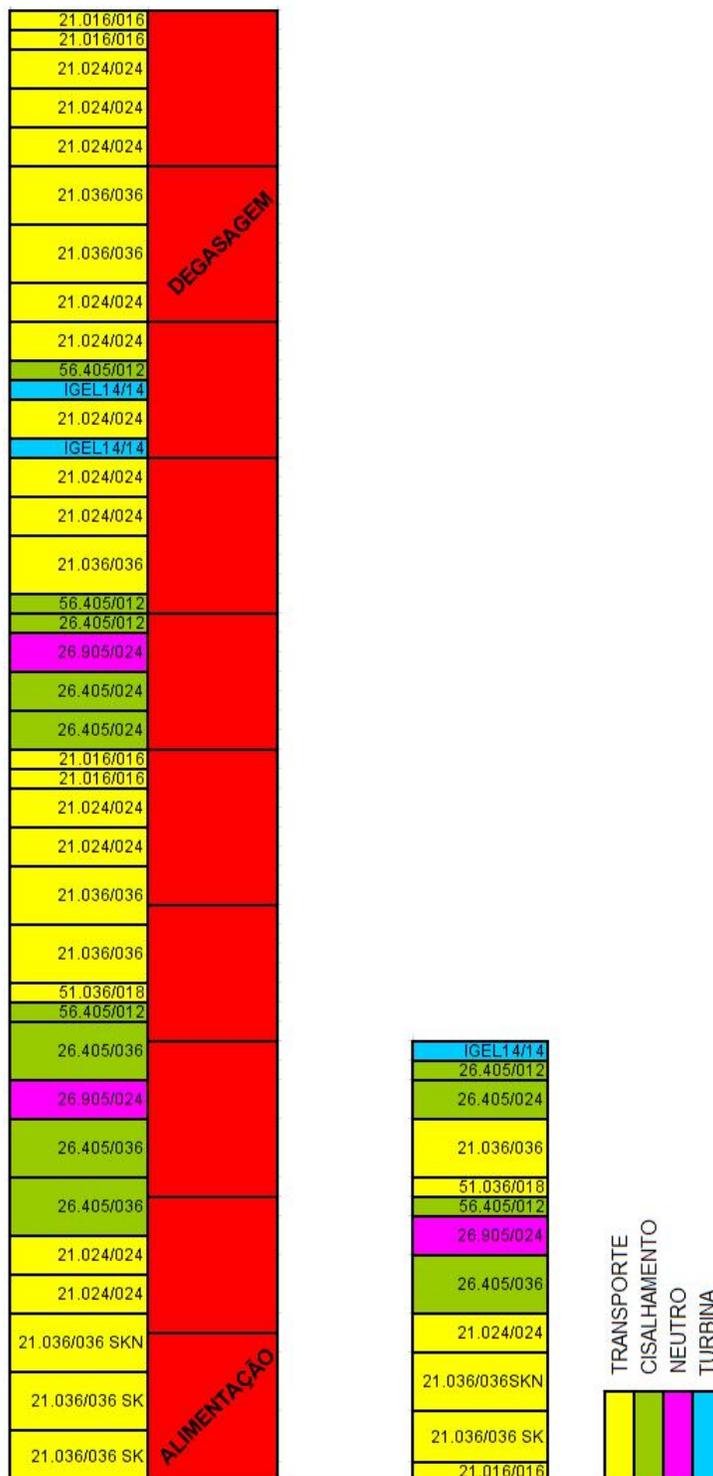
Com VR= 2.628 (sem secar):

$$M_n = 18722$$

$$M_w = 37444.$$

APÊNDICE II

Configuração da rosca utilizada na extrusora dupla rosca co-rotante para a preparação dos nanocompósitos.



Obs.: Códigos de segmentos do fabricante Werner Pfleiderer.

APÊNDICE III

Difratogramas dos polímeros puros, blends e nanocompósitos.

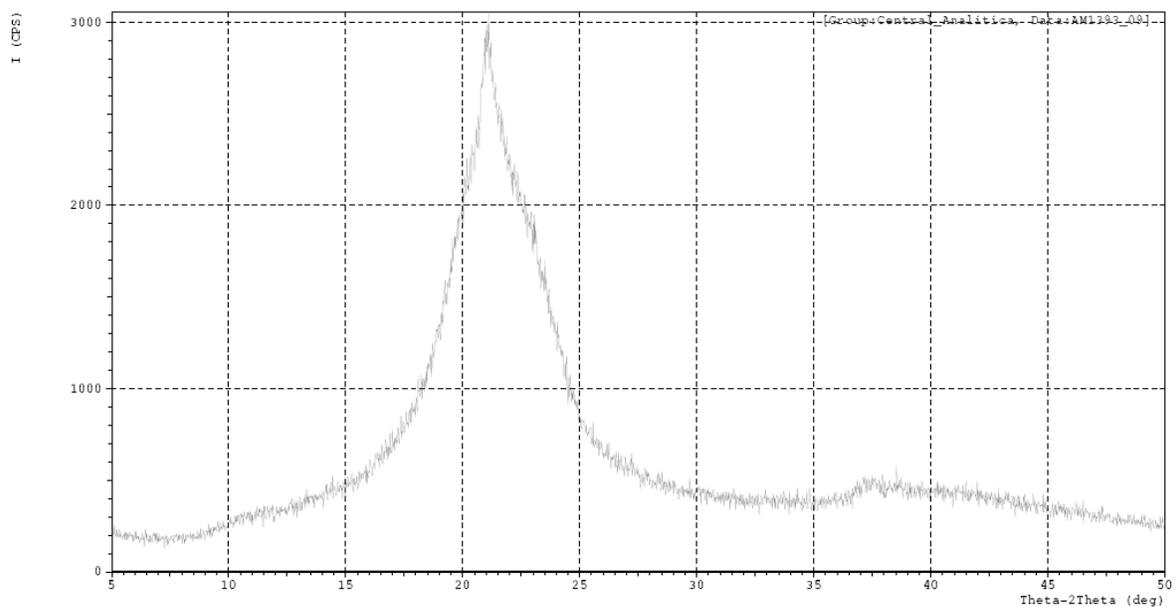


Gráfico 1 – Difratograma de raios-X da PA6.

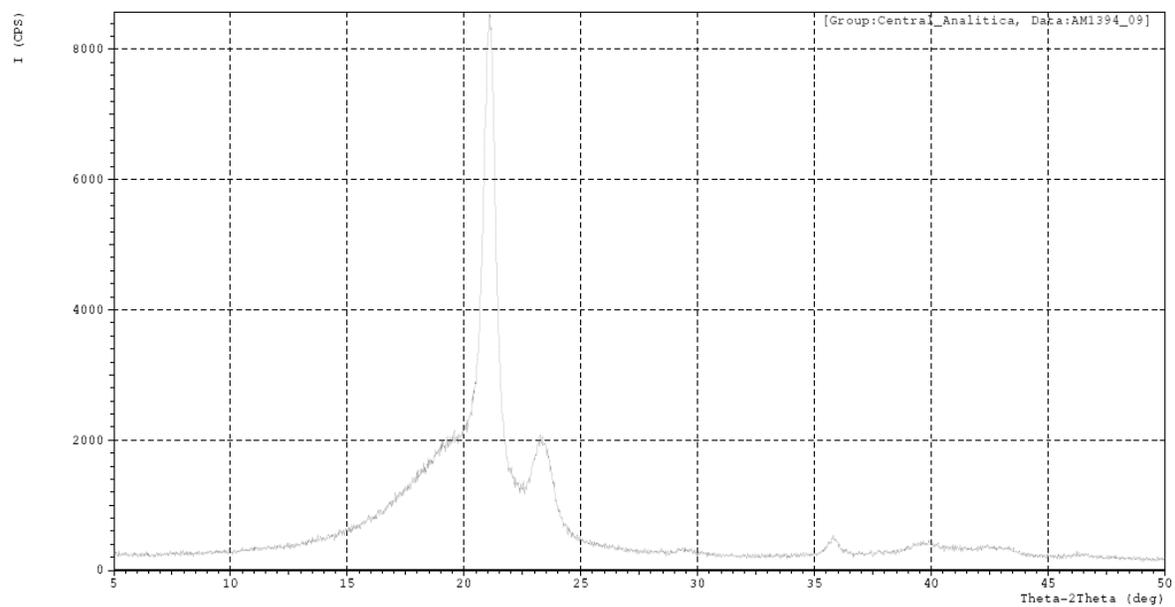


Gráfico 2 – Difratograma raios-X do PEBD.

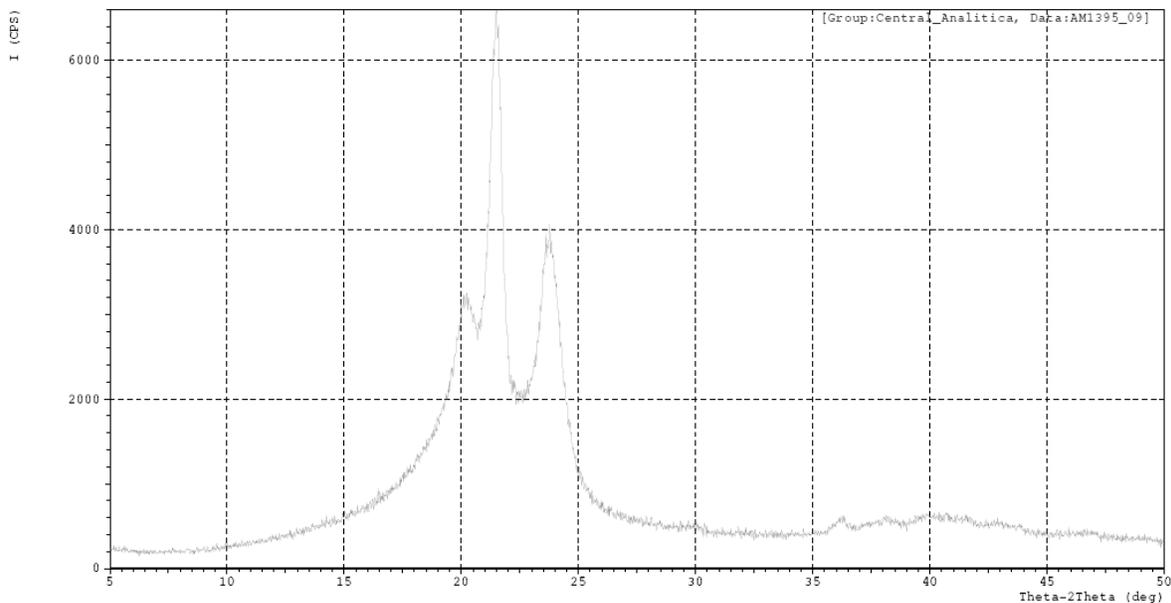


Gráfico 3 – Difratoograma de raios-X da blenda PEBD/PA6.

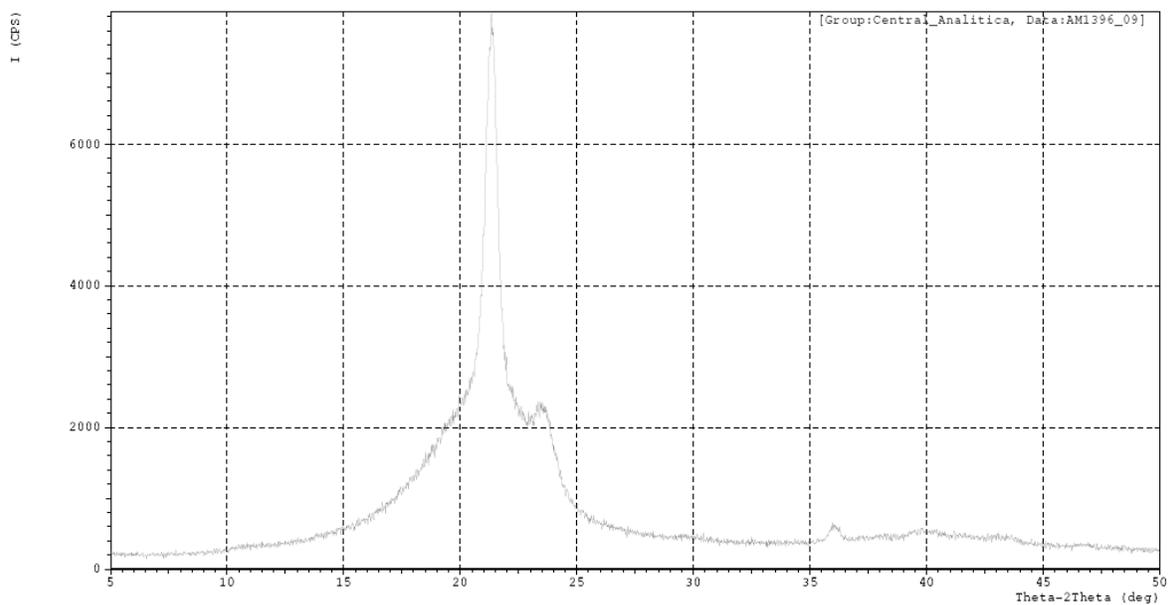


Gráfico 4 – Difratoograma de raios-X da blenda PEBD/PA6/3AM.

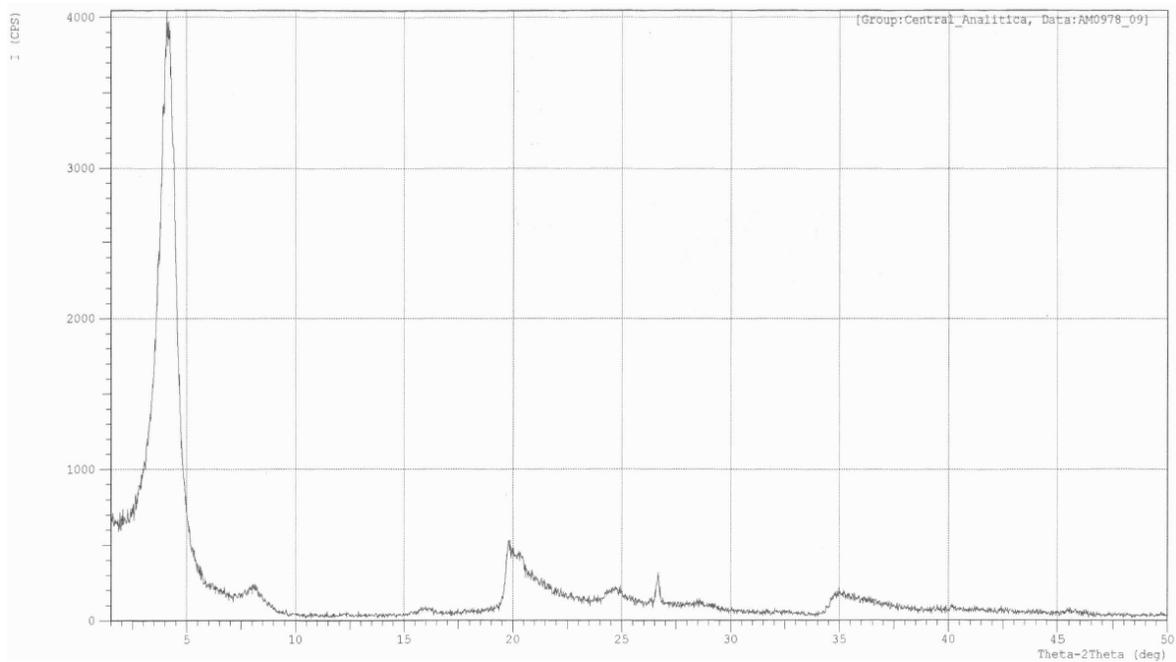


Gráfico 5 – Difratoograma de raios-X da Nanomer I.30 T.

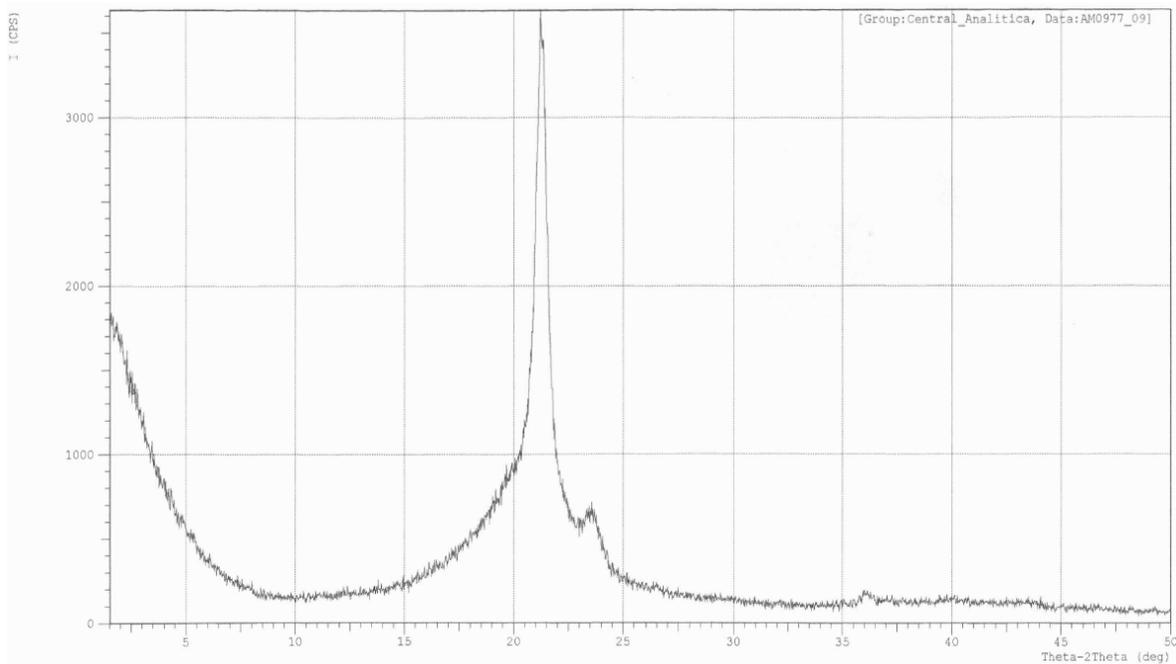


Gráfico 6 – Difratoograma de raios-X do PEBD/PA6/3Argila.

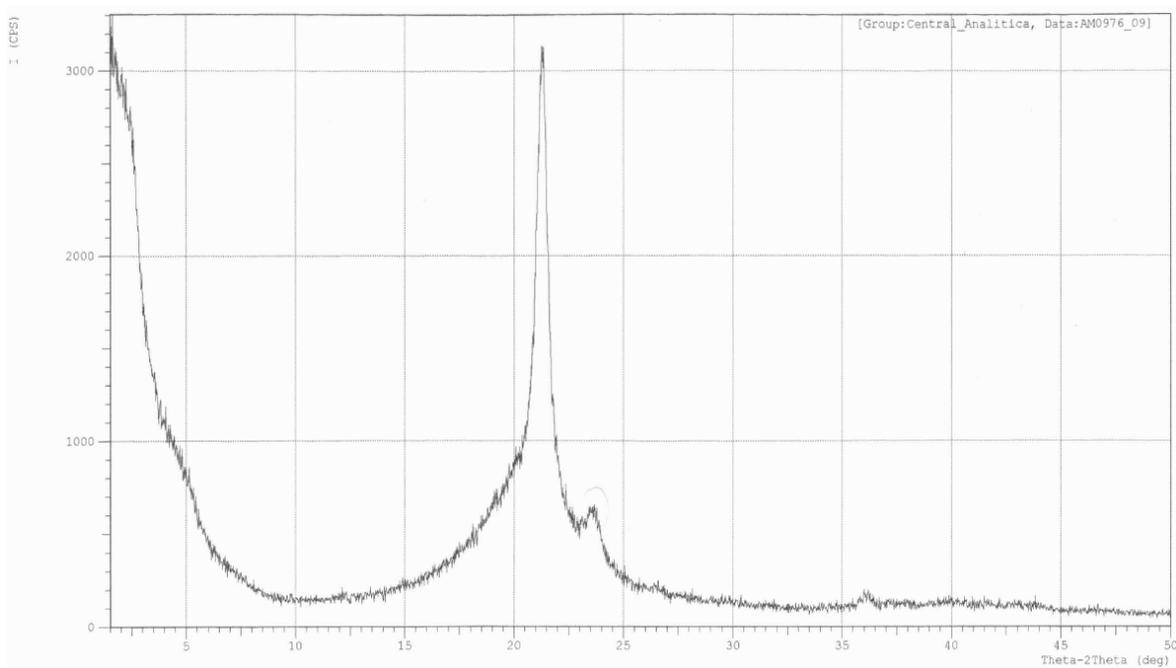


Gráfico 7 – Difratoograma de raios-X do PEBD/PA6/6Argila.

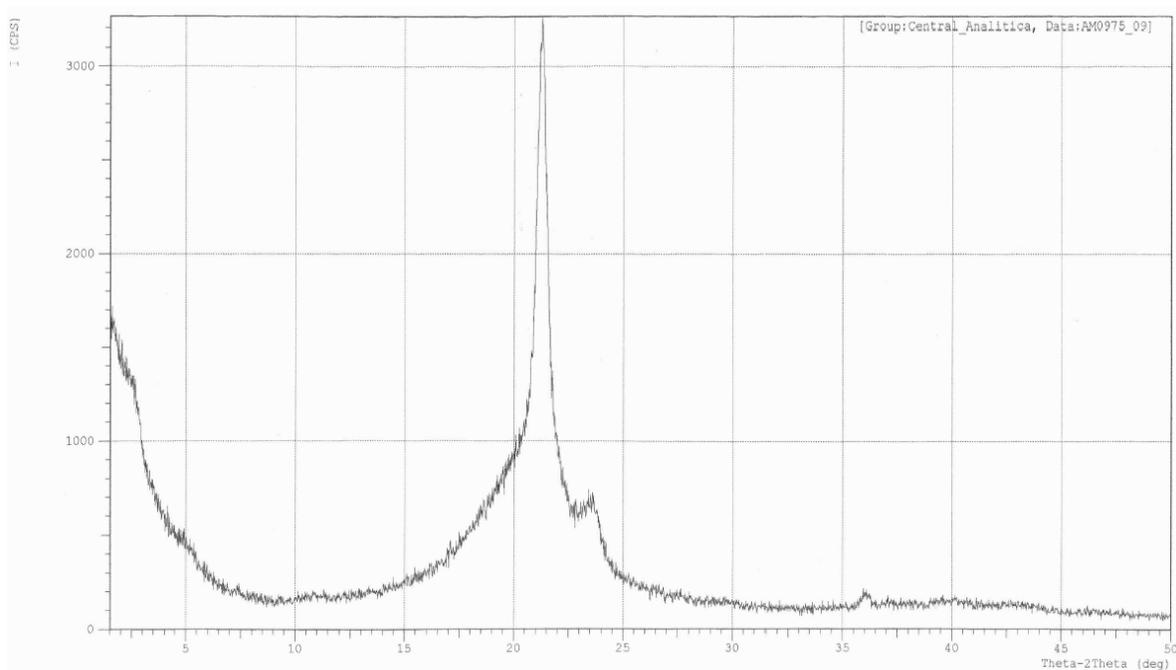


Gráfico 8 – Difratoograma de raios-X do PEBD/PA6/3Argila/3AM.

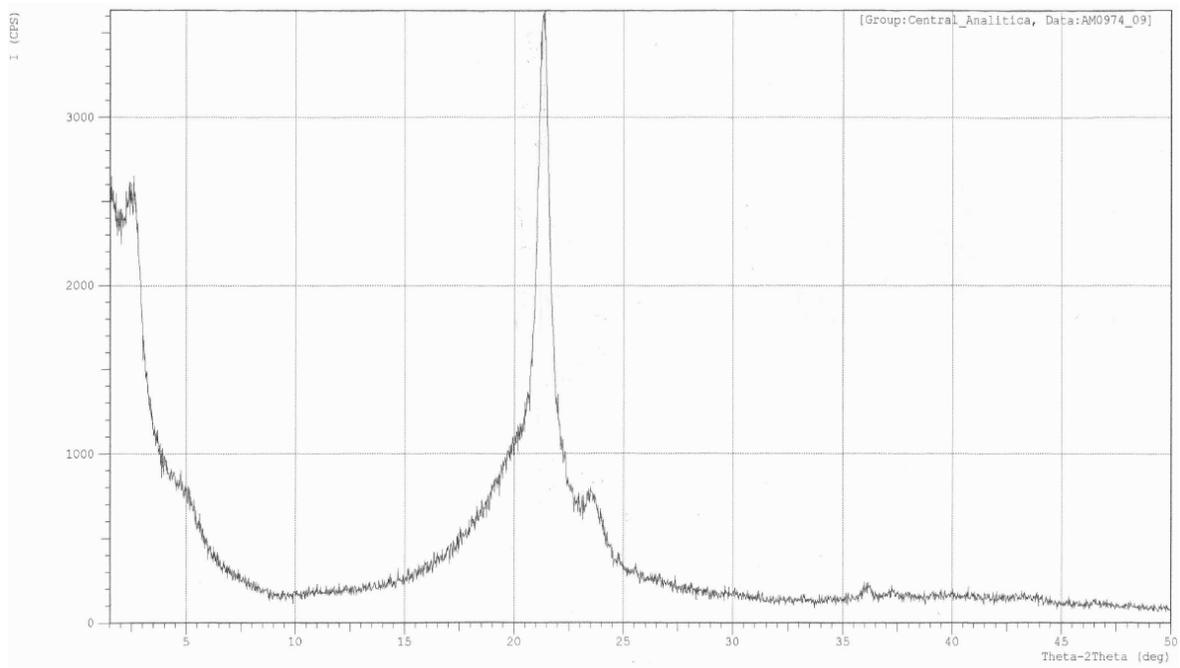
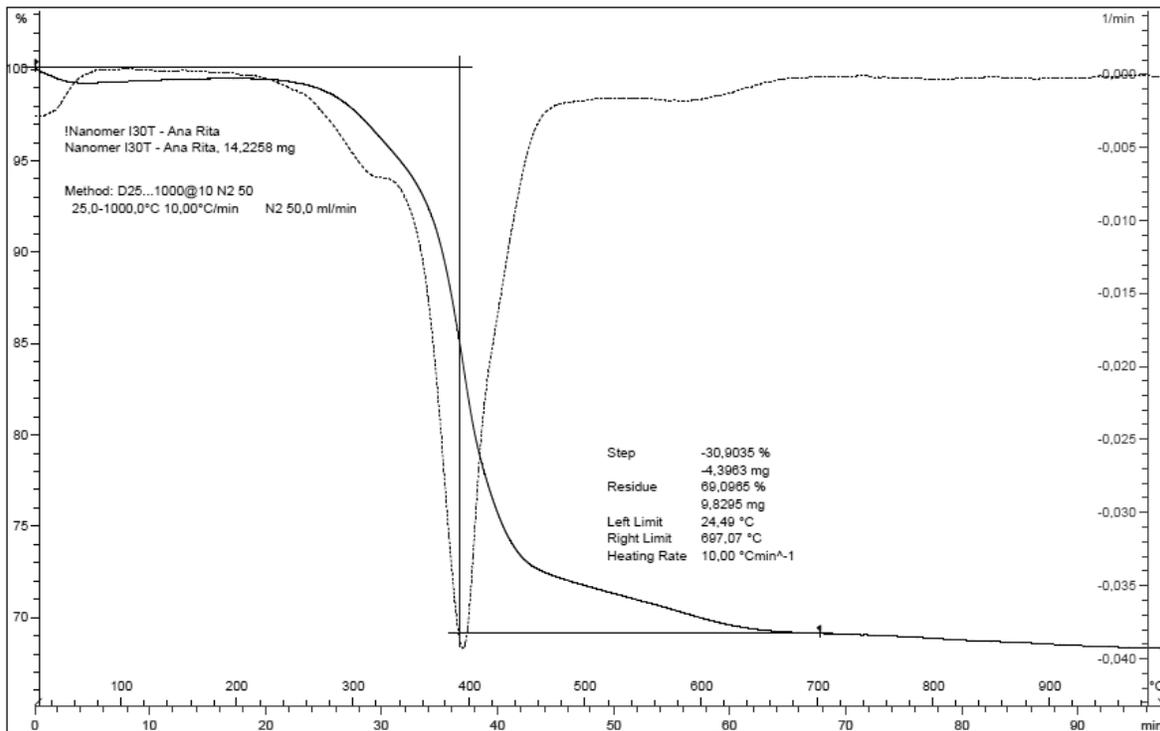


Gráfico 9 – Difratoograma de raios-X do PEBD/PA6/6Argila/3AM.

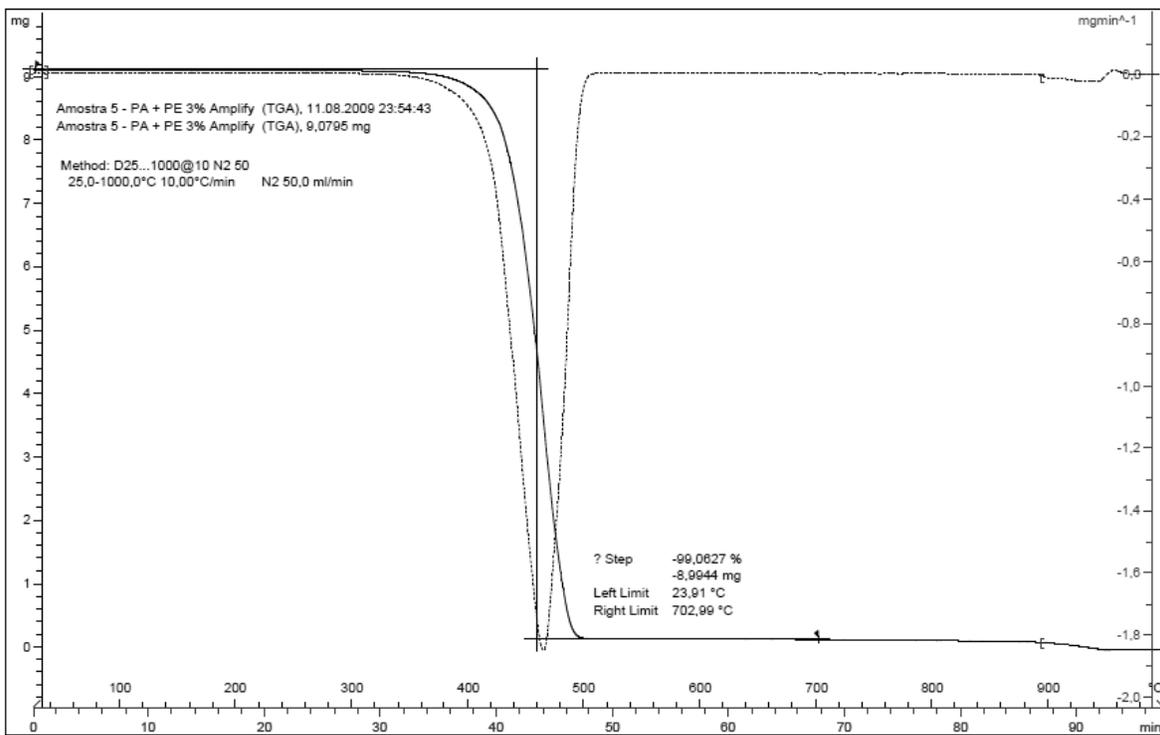
APÊNDICE IV

Curvas de TGA para a argila, blenda e nanocompósitos.

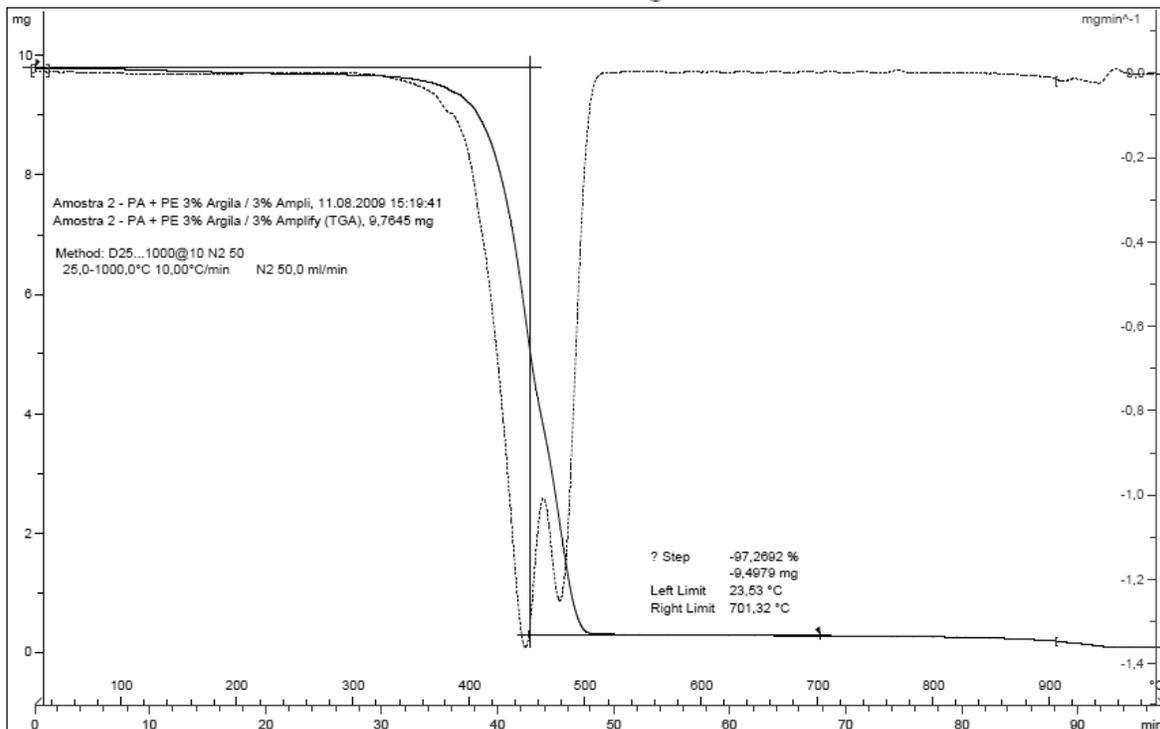
Nanomer I30T



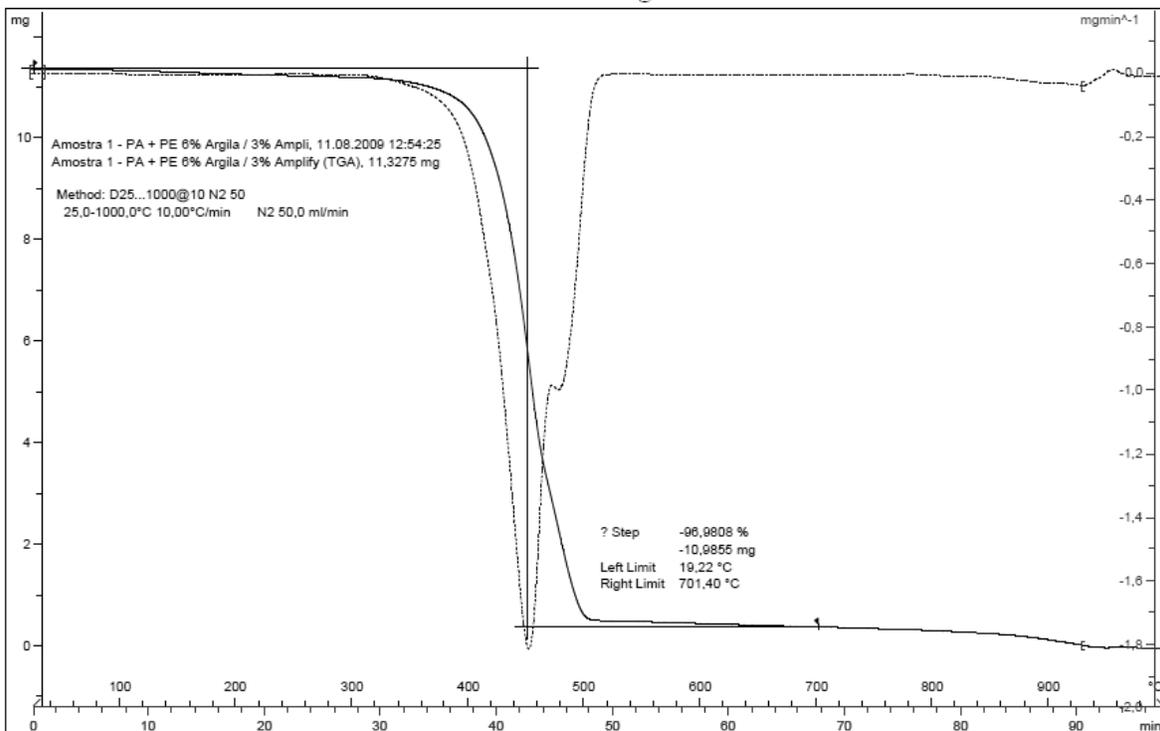
PEBD/PA6/3AM



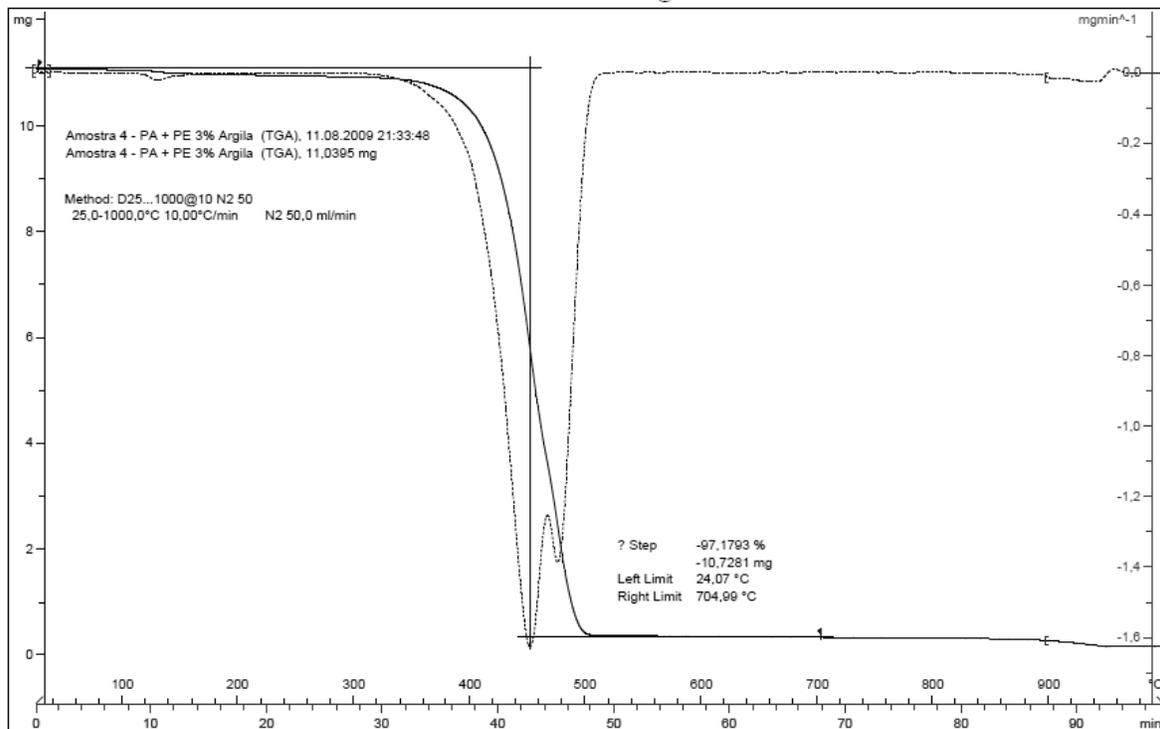
PEBD/PA6/3Argila/3AM



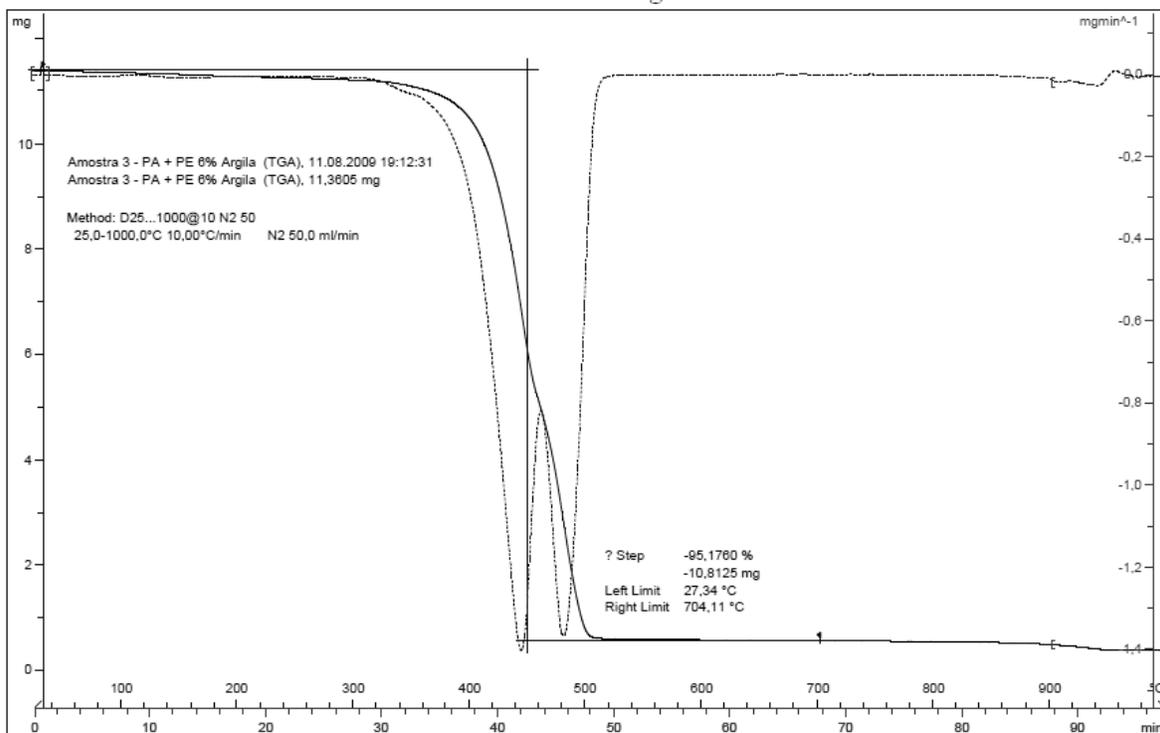
PEBD/PA6/6Argila/3AM



PEBD/PA6/3Argila



PEBD/PA6/6Argila



APENDICE VI

Resultados obtidos nos testes de Resistência ao Impacto:

PEBD/PA6/6Argila/3AM

Amostras	Espessura (mm)	Força (J)	Resist. Impacto (J/m)
1	3,12	0,18 (c)	57,69
2	3,26	0,07 (c)	21,47
3	3,25	0,09 (c)	28,66
4	3,14	0,39 (c)	124,20
5	3,26	0,06 (c)	18,40
6	3,16	0,31 (c)	98,10
7	3,14	0,20 (c)	63,69
8	3,14	0,16 (c)	50,95
9	3,24	0,07 (c)	21,60
10	3,13	0,09 (c)	28,75

(c) É uma ruptura na qual o corpo-de-prova separa-se em dois ou mais pedaços.

Média = **51,35**

PEBD/PA6/3Argila/3AM

Amostras	Espessura (mm)	Força (J)	Resist. Impacto (J/m)
1	3,24	0,12 (c)	37,04
2	3,21	0,17 (c)	52,96
3	3,24	0,19 (c)	58,64
4	3,24	0,25 (c)	77,16
5	3,11	0,25 (c)	80,39
6	3,09	0,16 (c)	51,77
7	3,21	0,13 (c)	40,50
8	3,16	0,24 (c)	75,95
9	3,11	0,18 (c)	57,88
10	3,10	0,15 (c)	48,39

Média = **58,07**

PEBD/PA6/6Argila

Amostras	Espessura (mm)	Força (J)	Resist. Impacto (J/m)
1	3,08	0,06 (c)	19,48
2	3,09	0,06 (c)	19,41
3	3,10	0,33 (c)	106,45
4	3,13	0,22 (c)	70,28
5	3,06	0,26 (c)	84,97
6	3,10	0,53 (c)	170,97
7	3,10	0,29 (c)	93,55
8	3,12	0,23 (c)	72,10
9	3,11	0,09 (c)	28,93
10	3,08	0,18 (c)	58,44

Média = **72,46**

PEBD/PA6/3Argila

Amostras	Espessura (mm)	Força (J)	Resist. Impacto (J/m)
1	3,07	0,25 (p)	81,43
2	3,05	0,34 (p)	111,45
3	3,06	0,08 (p)	26,14
4	3,11	0,08 (p)	25,72
5	3,06	0,10 (p)	32,68
6	3,06	0,12 (p)	39,22
7	3,12	0,11 (p)	35,26
8	3,11	0,33 (p)	106,11
9	3,07	0,34 (p)	110,75
10	3,16	0,25 (p)	79,11

(p) é uma ruptura incompleta que não se enquadra na definição de ruptura articulada, porém que tenha fraturado no mínimo 90% da distância entre o vértice do entalhe e o lado oposto.

Média = **64,79**

PA6

Amostras	Espessura (mm)	Força (J)	Resist. Impacto (J/m)
1	3,26	0,20 (c)	61,35
2	3,24	0,20 (c)	61,73
3	3,23	0,21 (c)	65,01
4	3,22	0,18 (c)	55,90
5	3,21	0,24 (c)	74,77

Média = **63,75**

PEBD

Amostras	Espessura (mm)	Força (J)	Resist. Impacto (J/m)
1	3,11	1,19 (nb)	382,64
2	3,14	1,09 (nb)	347,13
3	3,16	1,26 (nb)	398,73
4	3,15	1,28 (nb)	406,35
5	3,14	1,43 (nb)	455,41

(nb) É uma ruptura incompleta onde a fratura se estende menos que 90% da entre o vértice do entalhe e o lado oposto.

Média = **398,05**

PEBD/PA6/3AM

Amostras	Espessura (mm)	Força (J)	Resist. Impacto (J/m)
1	3,24	0,44 (c)	135,80
2	3,22	0,49 (c)	152,17
3	3,24	0,34 (c)	104,94
4	3,24	0,34 (c)	104,94
5	3,19	0,49 (c)	153,60

Média = **130,29**