



LÍVIA BARBOSA CONTAR

**COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6, GRAFITE E
MONTMORILONITA**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

LÍVIA BARBOSA CONTAR

**COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6, GRAFITE E
MONTMORILONITA**

ORIENTADOR: PROFa. DRa. MARIA ISABEL FELISBERTI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA
NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR LÍVIA BARBOSA CONTAR, E ORIENTADA PELA PROFa.DRa. MARIA ISABEL FELISBERTI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

C767c Contar, Livia Barbosa, 1986-
Compósitos e nanocompósitos de poliamida 6, grafite e montmorilonita / Livia
Barbosa Contar. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Maria Isabel Felisberti.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química.

1. Compósitos poliméricos. 2. Nanocompósitos poliméricos. 3. Montmorilonita.
4. Grafite. 5. Propriedades mecânicas. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Composites and nanocomposites of polyamide 6, graphite and
montmorillonite

Palavras-chave em inglês:

Polymeric composites

Polymeric nanocomposites

Montmorillonite

Graphite

Mechanical properties

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestra em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Maria Isabel Felisberti [Orientador]

Thiago Ferreira da Conceição

Marco-Aurelio De Paoli

Data de defesa: 28-11-2013

Programa de Pós-Graduação: Química

“... o conhecimento pertence à humanidade e ele é a força que ilumina o mundo.”

Louis Pasteur

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio incondicional e motivação.

À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti pelo empenho, contribuição e orientação.

Ao amigo Helton Nogueira pelo companheirismo, contribuição e apoio.

Aos técnicos do Instituto pela ajuda, em especial à Fabiana Amorim.

À técnica do laboratório Cíntia Massae pela colaboração.

A todos os amigos e colegas de trabalho, pela descontração e aprendizado.

SÚMULA CURRICULAR

Lívia Barbosa Contar

Rua Barão de Porto Feliz, 169
Jardim Eulina, Campinas – SP
CEP: 13063-420

(19) 3241-1623
(19) 99172-9362
e-mail: liviacontar@hotmail.com

Formação Acadêmica

- ✓ Mestrado em Química, na área de Físico-Química, título da dissertação: “Compósitos e Nanocompósitos de Poliamida 6, Grafite e Montomorilonita”, período de agosto de 2010 com término previsto para dezembro de 2013, orientado pela Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.
- ✓ Superior em química, na modalidade bacharelado com atribuições tecnológicas, pela Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP, período de março de 2004 a dezembro de 2008.

Produção Científica

Iniciação Científica

Realizada no período de junho de 2007 a janeiro de 2008 na área de Química Orgânica, com o trabalho intitulado de: *Síntese Orgânica de Nanopartículas Anisotrópicas de Ouro estabilizadas com PVP*, desenvolvido no laboratório de Luz SÍNCROTRON (LNLS), sob a orientação da Profa. Dra. Daniela Zanchet.

Artigos submetidos para revistas internacionais

- ✓ Título: Green photocatalytic synthesis of stable Au and Ag nanoparticles
Revista: Green Chemistry
Submissão: abril/2009
Aceito em agosto/2009

Formação Profissional

Efetiva desde janeiro de 2010 na empresa têxtil INVISTA FIBRAS E POLÍMEROS BRASIL LTDA, atuando no departamento de Tecnologia como Analista de Processos. Principais atividades: desenvolvimento de novos produtos e de projetos para melhoria dos processos e produtos.

Outros

Estágios

Estágio desenvolvido na Invista Nylon Sul Americana LTDA, no período de janeiro a dezembro 2009, em atividades de estudos de melhoria e otimização de processos de texturização de fios de Nylon 6,6 e investigação de defeitos em tecidos originários do processo de fiação de Nylon 6 de alta velocidade.

RESUMO

A incorporação de cargas em matrizes poliméricas, visando o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos, tem sido foco de intensos estudos e apresentado interesse crescente na área industrial nos últimos anos em função do acréscimo conferido às suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, dependendo da natureza da carga, e também devido à simplicidade, rapidez e baixo custo na obtenção destes materiais. A associação de cargas de diferentes naturezas em uma mesma matriz polimérica, além de conferir múltiplas funcionalidades ao material, pode contribuir com propriedades sinérgicas, antagônicas ou meramente aditivas. Neste trabalho, foram preparados em diferentes concentrações, compósitos binários de poliamida 6 (PA 6) com argila organicamente modificada, Cloisite® 30 B (C30B) e PA 6 com grafite puro, bem como compósitos ternários de PA 6, argila C30B e grafite, através da mistura mecânica no estado fundido, utilizando extrusora de duas roscas cônicas co-rotacionais, com o objetivo de desenvolver materiais com elevado desempenho mecânico e térmico. Corpos de prova moldados por injeção foram submetidos a ensaios para determinação de suas propriedades mecânicas (ensaios de tração e de resistência ao impacto), térmicas (DMA, TGA e DSC), morfológicas (SEM e TEM) e estruturais (XRD). Tanto os nanocompósitos de PA 6 e argila C30B, quanto os compósitos de PA 6 e grafite, apresentaram maior resistência à tração do que a PA 6 pura, assim como ocorreu com os compósitos ternários. Porém, nestes últimos, foram observados os maiores ganhos na rigidez do material, devido ao efeito co-reforçante de ambas as cargas e suas prováveis interações mútuas que favorecem a dispersão na matriz. As análises morfológicas das misturas binárias e ternárias revelaram a formação de estruturas esfoliadas e de agregados, no caso da argila, enquanto que no caso da grafite apenas se observou partículas correspondentes a agregados de multilaminas de grafeno, mesmo nos sistemas ternários. Apesar disso, constatou-se que a presença da grafite nos nanocompósitos ternários proporciona um aumento da extensão de delaminação da argila. A grafite atua como agente nucleante para a cristalização da poliamida, sem alterar a forma cristalina, no caso a forma α . Enquanto que a argila induz a formação da fase γ .

ABSTRACT

The incorporation of fillers in polymeric matrices in order to develop polymer composites and nanocomposites has been highlighted in many works and has showed increasing interest in industrial area in the last years because of enhanced mechanical, thermal and electrical properties, depending on the filler nature, and also because of simplicity, velocity and low costs in the preparation of these materials. The association of different fillers in the same polymeric matrix, beyond multiple functionalities attributed to the material, can also contribute to synergistic, antagonistic or additive properties. In this work, binary composites of polyamide 6 (PA 6) with organic modified clay, Cloisite® 30 B (C30B), and PA 6 with pristine graphite, were prepared in different concentrations as well as ternary composites of PA 6, clay and graphite, through mechanical mixture in the molten state, using a conical co-rotational twin-screw extruder, in order to develop materials with enhanced mechanical and thermal properties. The materials were injection molded to investigate their mechanical (Tensile properties, Izod Impact resistance), thermal (DMA, TGA and DSC), morphological (SEM and TEM) and structural (XRD) properties. Both binary composites, PA 6 with C30B clay and PA 6 with graphite, showed higher tensile properties in relation to pure PA 6, and the same happened with ternary composites. But in these last one the highest gain in the material stiffness was observed, because of the co-reinforcement effect of both fillers and their mutual interactions that favoured fillers dispersion. The morphological analysis of binary and ternary systems have revealed the formation of exfoliated structures and aggregates, in the case of the clay, while in the graphite case only particles referred to aggregates of graphene multi-platelets were observed even in the ternary systems. Nevertheless, it was detected that the presence of graphite in the ternary composites promotes an increase in the exfoliation degree of the organoclay. Thermal studies showed that the graphite acts as a nucleating agent for the crystallization of polyamide, without change in the crystalline α phase, while the organoclay promotes the γ phase.

Sumário

Lista de Abreviaturas.....	XIV
Lista de Tabelas.....	XV
Lista de Figuras.....	XVI
1 Introdução.....	1
1.1 Poliamida 6 (PA 6).....	1
1.2 (Nano-) compósitos Poliméricos.....	2
1.3 Nanocompósitos Poliméricos PA 6 – argilas.....	4
1.4 Nanocompósitos Poliméricos PA 6 – grafite.....	9
1.5 Nanocompósitos Poliméricos Ternários.....	11
2 Objetivos.....	14
3 Metodologia Experimental.....	15
3.1 Materiais.....	15
3.2 Preparação dos Materiais.....	16
3.3 Caracterização dos Materiais.....	19
3.3.1 Ensaios Mecânicos de Resistência à Tração e ao Impacto.....	19
3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	20
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	21
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	21
3.3.5 Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM).....	21
3.3.6 Difração de Raios-X (DRX).....	22
3.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	22
4 Resultados e Discussão.....	23

4.1 Ensaio Mecânico de Resistência à Tração.....	23
4.1.1 Comportamento Mecânico da PA 6 pura.....	24
4.1.2 Comportamento Mecânico dos Compósitos Binários de PA 6 e MMT.....	26
4.1.3 Comportamento Mecânico dos Compósitos Binários de PA 6 e Grafite.....	28
4.1.4 Comportamento Mecânico dos Compósitos Ternários de PA 6/MMT/GRA.....	30
4.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	37
4.3.1 Curvas de Resfriamento.....	37
4.3.2 Curvas do Segundo Aquecimento.....	39
4.4 Difração de Raios-X (XRD).....	40
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	43
4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	46
4.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	49
4.7.1 Módulo de Armazenamento (E').....	49
4.7.2 Módulo de Perda (E'').....	51
4.7.3 Fator de Perda ($\tan \delta$).....	52
5 Conclusão.....	54
6 Referências.....	55
ANEXO A.....	60

Lista de Abreviaturas

PA6 Poliamida 6

MMT Montmorilonita

GRA Grafite

PA6/MMT Compósito binário de PA6 reforçado com montmorilonita

PA6/GRA Compósito binário de PA6 reforçado com grafite

PA6/MMT/GRA Compósito ternário de PA6 reforçado com montmorilonita e grafite

DRX Difração de Raios-X

SEM Microscopia Eletrônica de Varredura

TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão

DSC Calorimetria Diferencial de Varredura

TGA Análise termogravimétrica

DMA Análise Dinâmico-Mecânica

Lista de Tabelas

<i>Tabela</i>	<i>pág</i>
Tabela 1: Características da Argila e da Grafite utilizadas como cargas reforçantes da PA 6.....	15
Tabela 2: Parâmetros otimizados para a extrusão da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários.....	17
Tabela 3: Composição dos compósitos binários e ternários de PA 6, grafite e montmorilonita.....	18
Tabela 4: Parâmetros otimizados para a moldagem por transferência de corpos de prova para os ensaios mecânicos da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários.....	19
Tabela 5: Propriedades mecânicas da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários de MMT e GRA.....	23
Tabela 6: Temperaturas de degradação térmica obtidas para os compósitos binários e ternários de PA6, MMT e GRA a partir das curvas termogravimétricas ($T_{5\%}$) e suas derivadas com respeito à temperatura ($T_{m\acute{a}x}$).....	35
Tabela 7: Propriedades térmicas da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários.....	37
Tabela 8: Temperaturas referentes à relaxação β (T_{β}) e à transição vítrea (T_g).....	52

Lista de Figuras

<i>Figura</i>	<i>pág</i>
Figura 1: Estrutura da montmorilonita sódica $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ _mH ₂ O.....	5
Figura 2: Esquema da troca iônica em argila para a síntese de organoargilas.....	6
Figura 3: Estados de dispersão de cargas lamelares, como a argila, em matrizes poliméricas.....	7
Figura 4: Mecanismo de dispersão e esfoliação da argila durante o processo de intercalação no estado fundido.....	8
Figura 5: Representação da estrutura lamelar da grafite.....	10
Figura 6: Ilustração da PA 6 e das cargas utilizadas no trabalho.....	15
Figura 7: Imagem da Mini Extrusora DSM Xplore utilizada e seus elementos de controle.....	16
Figura 8: Imagens (A) Micro Injetora DSM Xplore utilizada para obtenção dos corpos de prova para os ensaios de resistência à tração (B1) e ao impacto (B2).....	18
Figura 9: Ilustração da máquina universal EMIC DL 2000 (A) e os corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos (B).....	20
Figura 10: Curvas médias de Tensão x Deformação para: (A) PA 6 e alguns compósitos binários e ternários de MMT e GRA para efeito de comparação. No detalhe (B) ampliação da região de comportamento elástico.....	24
Figura 11: Curvas de Tensão x Deformação para os compósitos binários de PA 6/MMT.....	27
Figura 12: Curvas de Tensão x Deformação para os compósitos binários de PA 6/GRA.....	29

Figura 13: Curvas de Tensão x Deformação para os compósitos ternários de PA6/MMT/GRA.....	31
Figura 14: (a) Curvas termogravimétricas e (b) primeiras derivadas (d(%Massa)/dT x T) para a PA 6 e seus compósitos binários de PA 6/MMT.....	33
Figura 15: (a) Curvas termogravimétricas e (b) primeiras derivadas (d(%Massa)/dT x T) para os compósitos binários de PA 6/GRA.....	33
Figura 16: (a) Curvas termogravimétricas e (b) primeiras derivadas (d(%Massa)/dT x T) para os compósitos ternários de PA 6/MMT/GRA.....	34
Figura 17: Curva termogravimétrica para a MMT pura em ambiente inerte.....	36
Figura 18: Curvas de DSC referentes ao resfriamento para os compósitos binários de (a) PA 6/GRA e (b) PA6/MMT, e ternários de (c) PA6/MMT/GRA.....	38
Figura 19: Curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento para os compósitos binários de (a) PA6/MMT e (b) PA6/GRA, e ternários de (c) PA6/MMT/GRA.....	40
Figura 20: Difratogramas de raios-X para (a) PA 6 e seus compósitos binários de PA6/GRA e (b) grafite.....	41
Figura 21: Difratogramas de raios-X para (a) PA 6 e seus compósitos binários de PA6/MMT e (b) MMT.....	42
Figura 22: Difratogramas de raios-X para PA6 e para os compósitos ternários de PA6/MMT/GRA.....	42
Figura 23: Micrografias SEM para (a) PA6, e seus compósitos (b) e (c) PA6/MMT3, (d) e (e) PA6/GRA3, (f), (g), (h) e (i) PA6/MMT3/GRA3.....	44
Figura 24: Micrografias TEM para (a) e (b) PA 6 e seus compósitos (c), (d), (e) e (f) PA 6/MMT3, (g) e (h) PA 6/MMT3/GRA0,5 e (i) e (j) PA 6/MMT3/GRA3.....	48
Figura 25: Curvas de log E' x Temperatura para a PA6 e alguns de seus compósitos.....	50

Figura 26: Curvas de $\log E'' \times$ Temperatura para a PA6 e alguns de seus compósitos.....	51
Figura 27: Curvas de $\tan \delta \times$ Temperatura para a PA 6 e alguns de seus compósitos.....	53
Figura 28: Curvas de DSC referentes ao 1º aquecimento para os compósitos binários de (a) PA6/MMT, (b) PA6/GRA e ternários de (c) PA6/MMT/GRA.....	60

1. INTRODUÇÃO

1.1. Poliamida 6 (PA 6)

Poliamidas alifáticas são genericamente conhecidas como Nylon, sendo a poliamida 6 um tipo produzido a partir de aminoácidos, mais especificamente o ácido ϵ -aminocaprílico. Essa classe de termoplásticos, de inquestionável importância comercial, encontra inúmeras aplicações principalmente como plásticos de engenharia, assim como fibras sintéticas. Isso porque esses materiais combinam boas propriedades mecânicas, como a elevada resistência à tração, elasticidade, flexibilidade, tenacidade e resistência à abrasão, propriedades estas preservadas em temperaturas de até 120-150 °C. Além disso, apresentam boa estabilidade dimensional à elevadas temperaturas e boa resistência química a solventes orgânicos, combustíveis e óleos. Todas essas vantagens aliadas a leveza e ao baixo custo conferem vantagens competitivas nas diversas aplicações [1-3]. Dentre elas, pode-se citar, na forma de fibras, os tapetes, carpetes, roupas, meias, fios de pesca e cerdas de escova e como artefato, as engrenagens, materiais esportivos, conectores elétricos, componentes de eletrodomésticos, equipamentos de escritório e, como filmes, as embalagens para alimentos [4].

A expansão da utilização da PA 6 em diversas áreas, principalmente como polímero de engenharia, tem exigido cada vez mais de suas propriedades mecânicas e térmicas, e para essas novas aplicações, a matriz polimérica pura encontra limitações tecnológicas. Felizmente, soluções tem sido encontradas para atingir essas novas e rigorosas exigências, de forma a alcançar materiais de elevado desempenho. Nessa linha, várias pesquisas vêm tomando amplo espaço nos meios acadêmicos e industriais, seja com o desenvolvimento de blendas poliméricas (mistura física de polímeros), de compósitos (incorporação de cargas às matrizes poliméricas) e a síntese de copolímeros. Todas essas formas de modificação de termoplásticos para obtenção de novos materiais são bastante exploradas pelo meio acadêmico e industrial, porém as duas primeiras são as mais comuns devido a simplicidade na preparação, rapidez e baixo custo, diferentemente do método de obtenção a partir da síntese de novos polímeros [5].

Entretanto, com os recentes avanços em nanotecnologia e as novas descobertas de nanopartículas, suas propriedades únicas e efeitos fascinantes sobre os materiais, têm impulsionado ainda mais a exploração de compósitos e nanocompósitos poliméricos, abrindo frentes para avançadas tecnologias, tais como displays eletroquímicos, sensores, catalisadores e capacitores [6]. Isso porque as possibilidades de misturas entre diversos tipos de polímeros e cargas são tamanhas que novos materiais são desenvolvidos com propriedades que podem ser sinérgicas, antagônicas ou meramente aditivas.

1.2. (Nano-)compósitos Poliméricos

Compósito é um nome usual dado aos materiais em que ao menos dois constituintes sólidos, formando fases distintas quando misturados, conferem propriedades sinérgicas, e não somente propriedades aditivas, ao material resultante, e elas incluem desde propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, óticas e até mesmo biológicas. Já o termo nanocompósito significa um compósito no qual ao menos um dos constituintes exibe uma dimensão na escala nanométrica (10^{-9} m) [7]. No caso de (nano-)compósitos poliméricos, com sua estrutura multifásica, a fase contínua é representada pelo polímero, também chamada de matriz polimérica, e a fase dispersa, é representada pela(s) carga(s), reforçante(s) ou não [8]. A importância dessa diminuta dimensão sobre as propriedades dos nanocompósitos, está no incremento da contribuição da zona de contato, também chamada de interface, entre a matriz e a carga. Mais precisamente, a interface representa o volume da matriz o qual é modificado pela presença da carga sólida. Aplicações desses materiais incluem principalmente a indústria automobilística, onde leveza, brilho, resistência à chama e resistência mecânica são algumas das propriedades desejadas. Mas, fora desse domínio popular, também são encontradas aplicações nas áreas médicas, de alimentos e de recobrimentos [7].

O grande interesse por nanocompósitos poliméricos, que renderam ao longo de mais de 30 anos vários trabalhos científicos, foi despertado inicialmente por um grupo de pesquisadores da Toyota, na década de 80, o qual desenvolveu

nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organicamente modificadas usando a metodologia de polimerização *in situ*, que alcançaram propriedades térmicas e mecânicas superiores à matriz polimérica pura [9-11]. Uma importante observação desse grupo foi a de que a temperatura de distorção térmica do nylon foi elevada de 65 °C para 152-164 °C para os nanocompósitos, sem perda nas propriedades mecânicas [12-14]. Além disso, as propriedades de barreira a gases e de absorção de água da poliamida 6 foram também melhoradas incorporando organo-argilas [15-19].

Existem muitas rotas descritas na literatura para a preparação de nanocompósitos poliméricos, dentre as mais comuns tem-se: polimerização *in situ*, mistura em solução, mistura em fase fundida e latex. Entretanto, a mistura em fase fundida é a mais interessante do ponto de vista econômico e prático, uma vez que é geralmente considerada mais econômica e simples, mais flexível para formulação e se utiliza de equipamentos comumente aplicados nas indústrias de transformação de polímeros, como as extrusoras ou outros equipamentos de mistura. No caso de extrusoras, a mistura dispersiva se torna muito mais eficiente quando se utiliza a configuração roscas duplas ao invés de roscas simples. A utilização de roscas simples está em decadência, principalmente devido a baixa capacidade de produção e baixa uniformidade do produto. As extrusoras de dupla rosca podem ser do tipo co-ou contra-rotantes, significando que as roscas giram no mesmo sentido ou em sentidos contrários. O sistema co-rotativo é o mais recomendado, pois proporciona uma melhor dispersão, equivalente aos misturadores internos [8].

O tipo de extrusora, a configuração e perfil da rosca da extrusora, o tempo de residência e a viscosidade do polímero são fatores importantes para se atingir uma boa dispersão e distribuição das partículas. Paul e colaboradores [19], em um de seus trabalhos, descreveram a preparação de nanocompósitos de poliamida 6 com argilas através da mistura em fase fundida e investigaram o grau de dispersão e os seus efeitos sobre as propriedades mecânicas, em função da natureza da carga, no caso uma organo-argila, do tipo da extrusora e da configuração da rosca da extrusora. Constatou-se que o grau de esfoliação da carga é dependente tanto das condições de processo, quanto do tratamento químico dado à argila. Entretanto, é

consenso na literatura que a completa esfoliação ou condição próxima a essa, somente é alcançada quando há uma afinidade termodinâmica favorável entre a carga e a matriz polimérica, e não somente que as condições de processos estejam otimizadas. Essa afinidade é definida pela natureza do surfactante utilizado para modificar a organoargila e também de certas características da própria argila, como a capacidade de troca iônica, ou seja, sua reatividade superficial, na medida em que afeta esta densidade de moléculas surfactantes sobre a superfície do silicato [17].

1.3. Nanocompósitos Poliméricos PA 6 - argilas

Apesar de uma grande variedade de materiais inorgânicos, como fibras de vidro, talco, carbonato de cálcio, além de outras partículas, também terem sido utilizados com sucesso como aditivos para melhorar a rigidez e a resistência de polímeros, os sistemas baseados em dispersões de argilas minerais e argilas organicamente modificadas tem sido os mais estudados e explorados na literatura nos últimos anos [17-19]. A poliamida 6 pode facilmente formar nanocompósitos através da mistura em fase fundida, com argilas organicamente modificadas [20, 21]. A adição de pequenas quantidades de tais cargas, geralmente até 5% em massa, resulta em um aumento significativo do módulo de Young, da tensão máxima, em melhores propriedades de barreiras, de resistência ao calor e retardância à chama em relação ao polímero puro. Em função disso, esses nanocompósitos são adequados para diversas aplicações industriais, tais como embalagens com baixa permeabilidade a gases e a água para produtos alimentícios e eletrônicos, membranas para separação de gases e para células combustíveis, eletrólitos sólidos para aplicações em eletroquímica e eletroanalítica, nas indústrias automotivas e aeroespaciais, aplicações têxteis, dentre outros [22].

A extensão do incremento de tais propriedades depende de muitos fatores, os quais incluem razão de aspecto da carga, seu grau de dispersão e a orientação na matriz e a adesão carga-matriz. Geralmente, materiais inorgânicos não possuem boa interação com polímeros orgânicos para alcançar uma boa dispersão e uma adesão

adequada e, como resultado, tratamentos de superfície são comumente realizados [23].

Dentre os diversos tipos de argilas encontradas na natureza, a montmorilonita, pertencente ao grupo das esmectitas, tem sido foco de intensos estudos e são amplamente aceitas como cargas para reforço de polímeros, devido à sua elevada área superficial e reatividade, razão de aspecto e características únicas de intercalação e esfoliação. Ela possui estrutura cristalina lamelar, ou seja, é constituída por lamelas, cuja estrutura pode ser descrita como uma camada octaédrica de óxido de alumínio interposta entre duas camadas tetraédricas de silicato, como ilustrado na Figura 1, formando uma estrutura 2:1 [24]. A espessura de cada lamela é de aproximadamente 1 nm (10 Å) e as dimensões laterais dessas lamelas podem variar de 30 nm a vários microns, dependendo do silicato em particular. A razão de aspecto geralmente encontra-se na faixa de 10 – 1000 e sua área superficial é de aproximadamente 750 m²/g. A razão de aspecto próxima de 1000 é possível somente quando a argila é bem dispersa na matriz polimérica sem sofrer quebras. Na prática, entretanto, quebras das lamelas são comuns durante o processo de mistura com a matriz polimérica, sob condições de elevado cisalhamento, resultando em razão de aspecto na faixa de 30 – 300.

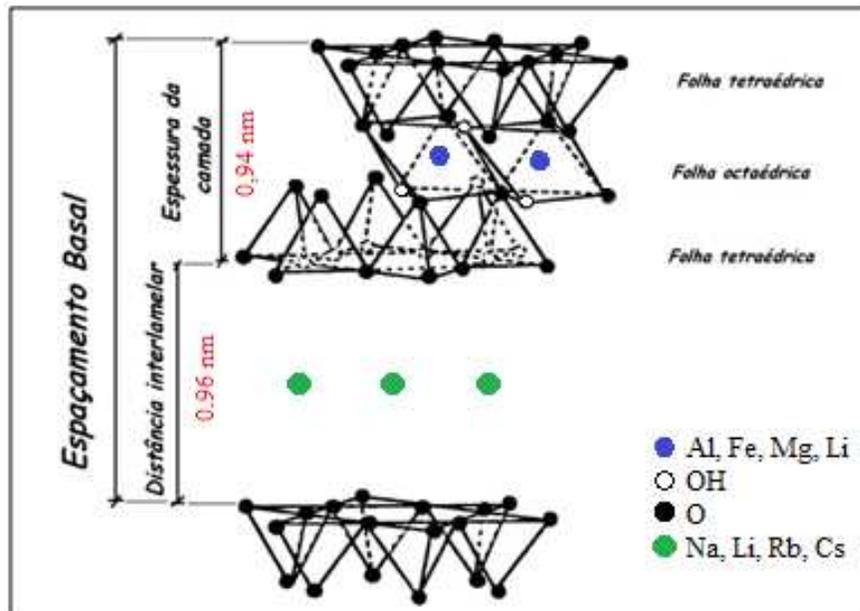


Figura 1 – Estrutura da montmorilonita sódica $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [17].

No seu estado natural, essa argila existe como blocos de muitas lamelas e, entre as lamelas, há um espaço denominado de galeria ou espaço interlamelar, cuja distância é de aproximadamente 0,96 nm para uma montmorilonita sódica completamente seca. Alguns átomos de Al (III) da camada octaédrica são substituídos por átomos de Mg (II), cuja diferença nas valências leva a um balanço de carga negativo distribuído ao longo do plano das lamelas, as quais são balanceadas por contraíons positivos, tipicamente íons Na^+ , localizados nos espaços interlamelares. A hidratação desses íons provoca a expansão das galerias e, conseqüentemente, o entumescimento da argila. De fato, essas lamelas podem ser completamente dispersas em água. Os íons Na^+ podem ser trocados por cátions orgânicos, como os de sais de amônio quaternários, para formar uma organoargila [25-34], de natureza anfifílica, trazendo as seguintes vantagens para a aditivação de polímeros: expansão das galerias, enfraquecendo as interações interlamelares, o que facilita a intercalação/esfoliação, e aumento da compatibilidade com a matriz polimérica, favorecendo a adesão argila-polímero. Em ambos os casos, o resultado é o favorecimento da dispersão da carga na matriz, maximizando a região de contato carga-matriz e, conseqüentemente, suas propriedades químicas e físicas. O esquema da Figura 2 ilustra a síntese de organoargilas.



Figura 2 – Esquema da troca iônica em argila para a síntese de organoargilas.

O objetivo desejado para a maioria das propostas relatadas na literatura é a completa esfoliação das camadas de argila, isto é, a separação individual das lamelas e dispersão uniforme na matriz polimérica. Dessa forma, interações a nível molecular entre as lamelas de elevada razão de aspecto e de módulo e as cadeias

poliméricas são promovidas e multiplicadas, atuando para uma eficiente transferência de tensão mecânica da matriz para o reforço. Através da intensa capacidade de interação das lamelas esfoliadas e a satisfatória capacidade de transferência de tensões, o efeito de reforço é efetivamente alcançado em nanocompósitos contendo baixas concentrações de argilas [35]. No entanto, essa morfologia ideal é raramente atingida, sendo mais comum a obtenção de vários estados de dispersão. Nesse quesito, a literatura [17] divide em três tipos de morfologia: a convencional ou microcompósito (formada por tactóides ou agregados de tactóides), intercalada (ocupação dos espaços interlamelares por segmentos das cadeias poliméricas) e esfoliada (completa separação das lamelas de forma individual e dispersão uniforme das mesmas pela matriz polimérica), conforme ilustrado na Figura 3. Pode ainda haver a coexistência dos três tipos de morfologia.

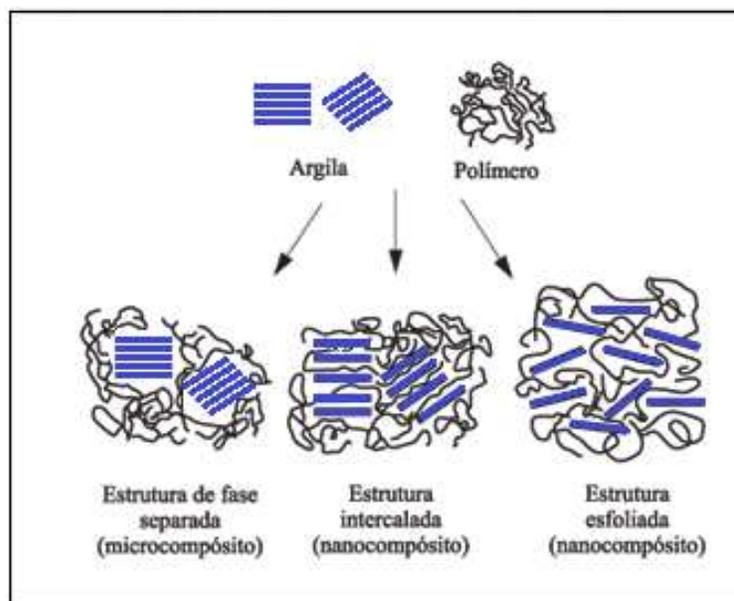


Figura 3 – Estados de dispersão de cargas lamelares, como a argila, em matrizes poliméricas [17].

Para o caso dos microcompósitos, as organoargilas existem como partículas compostas de tactóides ou até agregados de tactóides, de forma similar a como eles se encontravam na forma de pó, isto é, sem separação de camadas. Logo, em uma análise por difração de raios-X desses compósitos, o padrão de difração seria o mesmo da argila pura, de modo que nenhum deslocamento do pico relacionado ao espaçamento interlamelar ocorreria. Para compósitos onde há esfoliação completa,

nenhum pico de difração de raios-X é esperado, pois não existe uma organização das lamelas que caracterize um espaçamento regular entre elas [17].

Geralmente, o difratograma de raios-X de nanocompósitos poliméricos apresenta um pico remanescente característico da organoargila, porém deslocada a valores mais baixos de 2Θ . Esse fato demonstra que a argila não foi esfoliada, mas o deslocamento do pico indica que a galeria expandiu, sendo que os estudos apontam para a entrada de cadeias poliméricas dentro dessas galerias. O aprisionamento dessas macromoléculas em espaços confinados como esses envolveria uma perda significativa de entropia, mesmo assim esse processo se daria devido à afinidade química entre o polímero e a organoargila, ou seja, no balanço energético final o ganho ainda seria maior do que a perda entrópica [36-39]. Literaturas mais antigas sugerem que a intercalação seria útil como precursor da esfoliação, mas ela não seria governada única e exclusivamente por forças de natureza química (difusão molecular), mas também por forças de natureza física (forças mecânicas de cisalhamento), que dependem das condições de equipamento e condições de processamento, durante a mistura em fase fundida. Essas idéias podem ser esquematizadas conforme a Figura 4 [40].

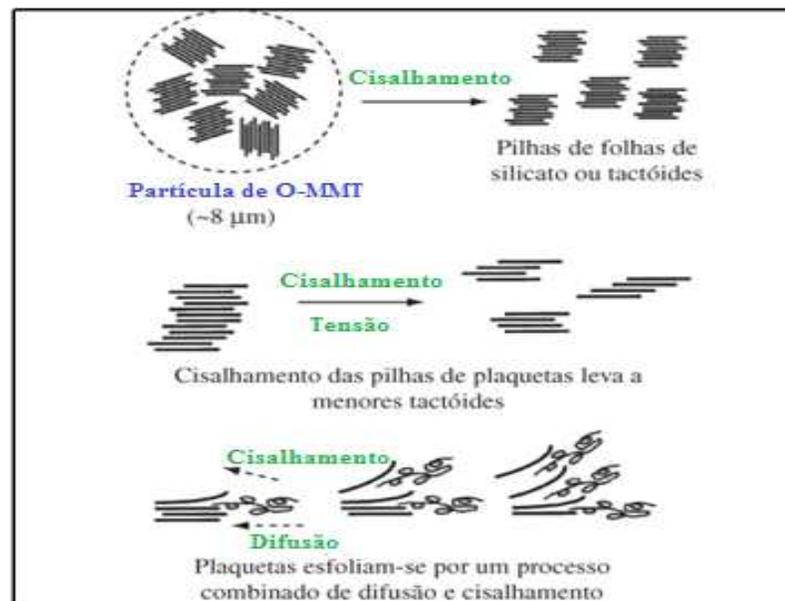


Figura 4 – Mecanismo de dispersão e esfoliação da argila durante o processo de intercalação no estado fundido [40].

A matriz de poliamida 6 possui uma boa afinidade com a superfície do organossilicato, proporcionada pelas interações de hidrogênio, tendo como resultado elevados níveis de esfoliação, dadas as condições de processamento e a reologia da matriz apropriadamente selecionadas [40-42]. A maior extensão de esfoliação, entretanto, é alcançada com surfactantes com uma única e longa cadeia alquílica, sendo a extensão da esfoliação inversamente proporcional ao número de cadeias alquílicas [43]. Verificou-se que ao menos uma cauda alquílica é necessária para reduzir a coesão lamela-lamela, enquanto que a adição de mais do que uma tende a bloquear o acesso das macromoléculas poliméricas às superfícies do silicato, reduzindo as interações favoráveis e, ao mesmo tempo, aumentando as interações desfavoráveis dos grupos alquílicos com a poliamida [44-46].

1.4. Nanocompósitos Poliméricos PA 6-grafite

Recentemente, nanocompósitos reforçados com grafite expandido tem mostrado melhorias substanciais nas propriedades mecânicas, condutividade elétrica e de barreira, comparativamente às matrizes poliméricas, tais como poli(metacrilato de metila) (PMMA) [47], poliamida 6 (PA6) [48], polietileno (PE) [49] e poliestireno (PS) [50]. A razão para isso é que a grafite é caracterizada por elevado módulo de Young (1 TPa) e pelo fato de que suas camadas apresentam espessuras nanométricas e alta razão de aspecto (200-1500). Além disso, as nanofolhas de grafeno apresentam uma enorme área superficial (acima de 2600 m²/g) considerando os dois lados das folhas. Portanto, a dispersão de tais partículas na matriz pode promover significativa melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos [51].

A grafite é uma forma cristalina do carbono de ocorrência natural ou sintética, que é altamente condutora no plano (condutividade anisotrópica), com uma condutividade elétrica da ordem de 10⁴ S/cm a temperatura ambiente [52]. Sua estrutura está representada na Figura 5. Assim como a argila, a grafite apresenta uma estrutura lamelar, mas diferentemente da primeira, ela é composta de camadas neutras de grafeno, enquanto que as argilas são negativamente carregadas. No

plano hexagonal, os átomos de carbono estão fortemente ligados entre si através de ligações covalentes (sp^2), mas fracamente ligados entre si entre camadas de grafeno, por meio de forças dispersivas, também denominadas de forças de van der Waals. Uma vez que essas forças são relativamente fracas, é possível que uma grande variedade de átomos, moléculas e íons ocupem os espaços interlamelares [53]. Como as camadas de grafeno são neutras, as reações de troca iônica como aquelas utilizadas para a modificação orgânica de argilas, não são possíveis para a grafite. Entretanto, compostos de intercalação de grafite (GIC, na sigla em inglês), também conhecidos como grafite expandido (EG, na sigla em inglês), podem fornecer uma provável fonte para a formação de nanocompósitos com polímeros [53], e muitos trabalhos científicos tem explorado esses compostos [47-51], assim como os métodos de preparação (polimerização *in situ*, solução e mistura em fase fundida). A grafite esfoliada, geralmente obtida a partir do rápido aquecimento dos GICs, possui uma boa afinidade com compostos orgânicos e polímeros, de forma que alguns monômeros e polímeros podem ser absorvidos nos poros e galerias da grafite esfoliada. Uma nanopartícula de grafite esfoliada é composta de blocos de nanofolhas de grafeno que podem variar de 4 a 40 nm de espessura [52].

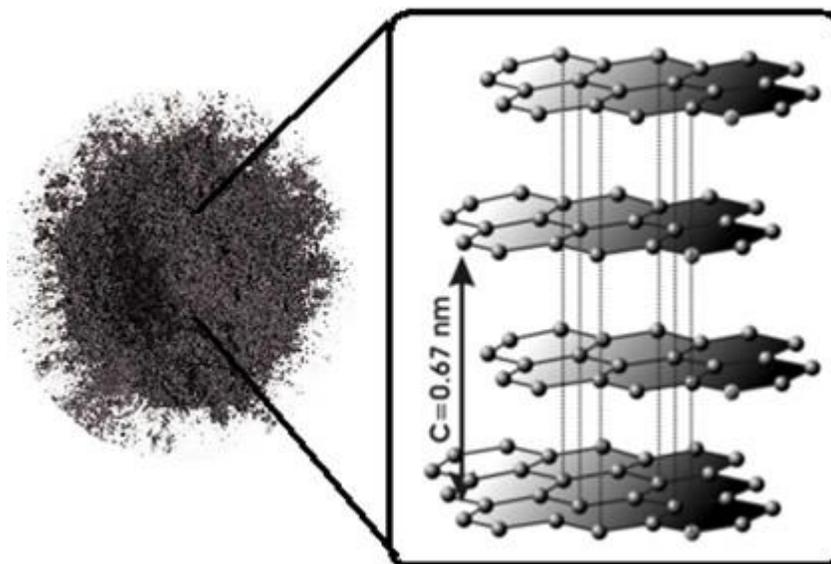


Figura 5 – Representação da estrutura lamelar da grafite [54].

Um dos métodos mais importantes para a preparação da grafite esfoliada é a oxidação, resultando em óxido de grafite (GO). Uma vez que o GO possui

espaçamento interlamelar maior e grupos polares tais como hidroxilas (OH-), éter (-O-) e grupos carboxílicos (-COOH), é possível intercalar polímeros polares nas suas galerias. No entanto, como o GO é um isolante elétrico, faz-se necessária sua redução para obtenção novamente da grafite. Dessa forma, para recuperar a rede elétrica condutora da grafite, vários métodos são descritos na literatura, dentre eles o tratamento químico, térmico e redução com hidrogênio [54].

A utilização da grafite pura, entretanto, sem qualquer tratamento químico, dificulta a esfoliação das folhas de grafeno e, conseqüentemente, sua dispersão na matriz polimérica, uma vez que a distância interlamelar é muito pequena para permitir a entrada de macromoléculas poliméricas na grafite e também devido às interações interlamelares [55]. As estratégias utilizadas para ultrapassar essa barreira são variadas na literatura, porém a estratégia que é descrita no presente trabalho, baseia-se no desenvolvimento de sistemas ternários, a qual busca explorar o efeito coadjuvante de uma segunda partícula na tentativa de promover uma melhor dispersão das cargas na matriz polimérica e, conseqüentemente, alcançar ganhos superiores nas propriedades mecânicas e térmicas, além de atribuir novas funcionalidades aos materiais resultantes.

1.5. Nanocompósitos Poliméricos ternários

O estudo de sistemas ternários ainda é muito pouco explorado na literatura frente à enorme quantidade de trabalhos publicados sobre compósitos poliméricos. Porém, vem aumentando de forma acelerada nos últimos anos, em função da crescente necessidade por materiais de elevado desempenho e com múltiplas funcionalidades. Normalmente, esses materiais são constituídos por blendas poliméricas acrescidas de cargas reforçantes ou, então, são formados por uma única matriz polimérica contendo duas cargas de diferentes naturezas. Em ambos os casos, entretanto, o objetivo é maximizar as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e biológicas dos materiais, explorando as interações mútuas entre os diferentes componentes presentes no mesmo material.

Polímeros termoplásticos quebradiços são geralmente tenacificados através da adição de uma fase elastomérica, ao custo de sua rigidez e módulo. Para compensar essa perda, pesquisadores tem considerado a adição de cargas inorgânicas reforçantes, resultando na formação de compósitos ternários. Dayma e colaboradores [56] estudaram a possibilidade de maximizar a combinação de tenacidade e rigidez de sistemas ternários baseados em uma blenda binária otimizada de PA 6 (80 % em massa) e PP-g-MA (polipropileno enxertado com anidrido maléico, 20 % em massa) reforçada com argila (Cloisite 30B). As propriedades mecânicas, como módulo elástico e módulo de flexão, aumentaram substancialmente em relação à blenda polimérica, sem representar perdas para a resistência ao impacto. Malchev e colaboradores [57] estudaram as propriedades mecânicas de blendas compostas por um termoplástico “mole” de polietileno (PE) e outro termoplástico “rígido” de PA 6, reforçados com dois tipos de fibras de vidro, sendo uma compatível com a matriz e a outra com a fase dispersa. A adição da fase poliamídica à matriz de PE aumenta a rigidez da blenda, porém diminui sua tenacidade. Quando as fibras são adicionadas, a blenda se torna relativamente quebradiça. Os compósitos contendo fibras compatíveis com a fase dispersa (PA 6) mostram módulo de Young e tensão no escoamento superiores à blenda na ausência das fibras e à blenda contendo fibras compatíveis com a matriz, associada à formação de uma rede interligada de fibras de vidro dentro da matriz polimérica. Por outro lado, reduz a tenacidade quando comparado com o caso das fibras compatíveis com a matriz.

Em outro estudo, Guo Ma e colaboradores [58] focaram na melhoria das propriedades mecânicas do polipropileno (PP) incorporando POE [poli(etileno-co-octeno)] e nanopartículas de carbonato de cálcio (CaCO_3) misturados em uma única etapa e em duas etapas. Os resultados experimentais indicaram que a morfologia é dependente do processo escolhido, sendo que em uma etapa observou-se uma dispersão de fases de POE e de CaCO_3 na matriz de PP, enquanto que em duas etapas, o processo resultou em partículas com morfologia “core-shell”, com diâmetro de 100-200 nm, dispersas através da matriz. Estas partículas são constituídas por CaCO_3 encapsuladas por POE. Em comparação com a blenda PP/POE ou PP puro, a tenacidade dos compósitos ternários mostrou-se significativamente superior,

enquanto que a rigidez e a tensão no escoamento ficaram praticamente inalterados ou resultaram em um aumento insignificante. Já Fortunati e colaboradores [59] desenvolveram compósitos ternários a partir de uma matriz biodegradável de poli (ácido láctico) (PLA), micropartículas de celulose e nanopartículas de prata, com o objetivo de alcançar boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica, mantendo a transparência ótica, além de conferir propriedades antibacterianas e de barreira a gases. Fukushima e colaboradores [51], através da co-adição de grafite expandido e argila organicamente modificada, obtiveram nanocompósitos ternários com PLA, utilizando a metodologia de mistura no estado fundido. Os nanocompósitos resultantes apresentaram ganho significativo em rigidez, estabilidade térmica e propriedades de retardância à chama, associados à boa dispersão e aos efeitos co-reforçantes de ambas as cargas.

Algumas vezes, entretanto, compósitos ternários podem ter desempenho pior do que os correspondentes compósitos binários. Isso ocorre porque as propriedades mecânicas dos compósitos não são determinadas apenas pela natureza dos componentes, mas também pela morfologia das fases, isto é, o arranjo relativo dos componentes na matriz, bem como o tamanho das fases. A combinação inadequada desses fatores resulta em compósitos de baixo desempenho mecânico [58].

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver materiais poliméricos com elevado desempenho mecânico e térmico, associando cargas de diferentes naturezas, que atuem como reforço para a PA 6. A co-adicção de grafite e argila foi motivada pela hipótese de indução de delaminação da grafite favorecida pelas forças de cisalhamento local na interface da argila com a poliamida durante o processo por extrusão, levando à formação de nanocompósitos. Assim, os objetivos específicos são:

- 2.1. Preparo e caracterização de nanocompósitos binários baseados em PA 6 e argila organicamente modificada.
- 2.2. Preparo e caracterização de nanocompósitos binários baseados em PA 6 e grafite.
- 2.3. Preparo e caracterização de nanocompósitos ternários baseados em PA 6, argila organicamente modificada e grafite.
- 2.4. Avaliação de possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos de cargas sobre as propriedades da PA 6.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

No preparo dos compósitos foi utilizada a Poliamida 6 comercial (PA 6) fornecida pela Invista Nylon Sul Americana Ltda, apresentando viscosidade relativa (em H₂SO₄) de 2,68; grafite fornecida pela Nacional de Grafite Ltda. com grau de pureza > 95 % e umidade < 0,3 %, e a argila comercial Cloisite® 30B (C30B), modificada organicamente com sais de cloreto de N,N-diidroxietil N-metil N-alkil amônio e apresentando razão de troca iônica (RTC) de 90 meq/100 g, fornecida pela Southern Clay Products Inc. (Figura 6). Algumas características das cargas utilizadas neste trabalho, assim como as notações adotadas no texto, estão apresentadas na Tabela 1.

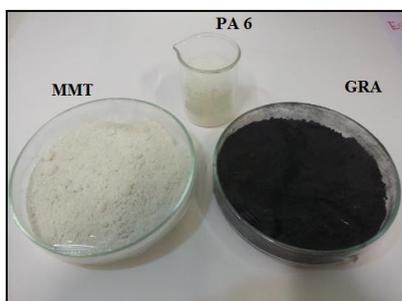


Figura 6 – Ilustração da PA 6 e das cargas utilizadas no trabalho.

Tabela 1 - Características da Argila e da Grafite utilizadas como cargas reforçantes da PA 6.

Tipo de Carga	Nome Comercial	Estrutura do Modificador Orgânico	Tamanho da Partícula (µm)	Notação no texto
Montmorilonita	Cloisite® 30B		10% <2 50% <6 90% <13	MMT
Grafite	Micrograf 99507LJ	NA	50% = 7	GRA

HT = mistura de C18 (~65%), C16 (~30%) e C14 (~5%).

3.2. Preparação dos Materiais

Os compósitos foram preparados a partir da mistura no estado fundido utilizando-se uma mini-extrusora dupla rosca co-rotante DSM Xplore Micro (Modelo 2005), de capacidade 15 cm³, comprimento da rosca de 135 mm, velocidade máxima de 250 rpm e com 3 zonas de aquecimento (Figura 7). Para tal, as condições de processamento da PA 6 tiveram que ser otimizadas com vistas a se alcançar a completa homogeneização das cargas na matriz polimérica, sem causar a degradação térmica do polímero. Dessa forma, os parâmetros temperatura das três zonas de aquecimento, velocidade da rosca, fluxo de nitrogênio e tempo de residência (tempo de refluxo) foram otimizados e constam na Tabela 2. O tempo de residência pode ser controlado através da velocidade da rosca e também pela utilização do refluxo da extrusora, fechando-se a saída desta, permitindo-se assim uma boa homogeneização das cargas na matriz.

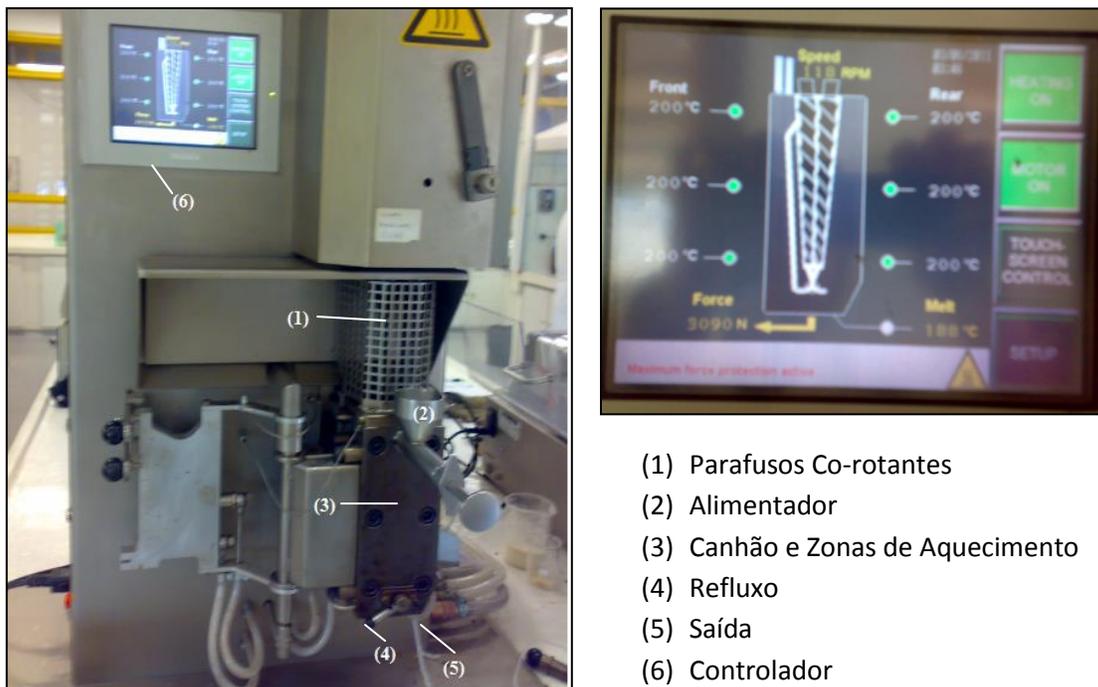


Figura 7 – Imagem da Mini Extrusora DSM Xplore utilizada e seus elementos de controle.

Tabela 2 – Parâmetros otimizados para a extrusão da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários.

Parâmetros da Extrusora		Valores
Temperatura das Zonas / °C	Zona 1	225
	Zona 2	230
	Zona 3	240
Temperatura de saída (melt) / °C		240
Velocidade da Rosca / rpm		50
Tempo de Refluxo / s		30
Fluxo de N2 / bar		0,1

Compósitos binários de PA6/MMT e PA6/GRA e compósitos ternários PA6/MMT/GRA foram preparados na faixa de concentração de 0,5 a 6,0% (em relação à massa de polímero), de acordo com a Tabela 3. Para obter esses materiais, a PA 6 na forma de “pellets” foi previamente seca em estufa a 90 °C sob vácuo por pelo menos 24 h. Já a montmorolonita e a grafite foram previamente secos a 60 °C por 24h em estufa e, então pesados em balança analítica, pré-misturados à poliamida seca e adicionados no funil de alimentação da extrusora. O material extrudado, no estado fluido, foi introduzido diretamente no canhão da injetora para obtenção de corpos de prova para ensaios de tração e de resistência ao impacto. Nos compósitos ternários, a concentração de MMT foi mantida constante a 3 % tomando-se como base os resultados otimizados de trabalhos anteriores [60, 61], condição em que se observou melhor dispersão das partículas na matriz poliamídica e, conseqüentemente, melhores resultados em relação às propriedades mecânicas como tensão no escoamento e módulo de Young.

Tabela 3 – Composição dos compósitos binários e ternários de PA 6, grafite e montomorilonita.

Composição	PA 6 (%)	MMT (%)	GRA (%)	Notação
1	100	-	-	PA6
2	99,5	0,5	-	PA6/MMT0,5
3	99	1,0	-	PA6/MMT1
4	98	2,0	-	PA6/MMT2
5	97	3,0	-	PA6/MMT3
6	99,5	-	0,5	PA6/GRA0,5
7	99	-	1,0	PA6/GRA1
8	98	-	2,0	PA6/GRA2
9	97	-	3,0	PA6/GRA3
10	96,5	3,0	0,5	PA6/MMT3/GRA0,5
11	96	3,0	1,0	PA6/MMT3/GRA1
12	95	3,0	2,0	PA6/MMT3/GRA2
13	94	3,0	3,0	PA6/MMT3/GRA3

As condições otimizadas de moldagem por transferência, utilizando uma injetora DSM Xplore Micro, de capacidade 12 cm³ (Figura 8), encontram-se sumarizadas na Tabela 4, tomando-se os parâmetros de temperatura do molde e do canhão da injetora (“Heater”) em °C, e a pressão de injeção, em bar.

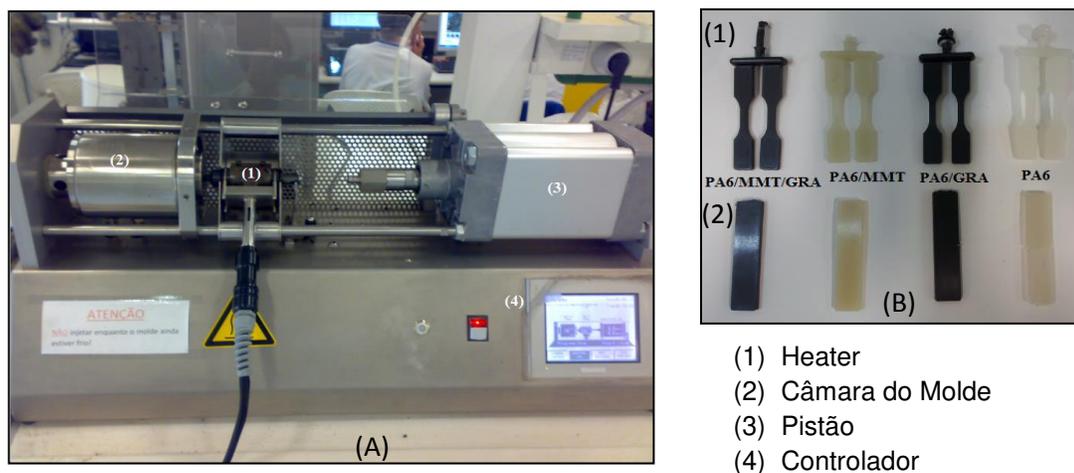


Figura 8 – Imagens (A) Micro Injetora DSM Xplore utilizada para obtenção dos corpos de prova para os ensaios de resistência à tração (B1) e ao impacto (B2).

Tabela 4 – Parâmetros otimizados para a moldagem por transferência de corpos de prova para os ensaios mecânicos da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários.

Parâmetros da Injetora	Valores
Temperatura do Molde / °C	90
Temperatura do “Heater” / °C	230
Pressão de Injeção / bar	8

3.3. Caracterização dos Materiais

3.3.1 Ensaio Mecânicos de Resistência à Tração e ao Impacto

Corpos de prova para ensaios mecânicos de resistência à tração (moldados por transferência) dos compósitos de PA6/MMT, PA6/GRA e PA6/MMT/GRA foram utilizados para a determinação das propriedades mecânicas, como alongamento no ponto de escoamento e à ruptura, módulo de elasticidade (módulo de Young), tensão na força máxima e na ruptura em função da concentração e da natureza das cargas. Utilizou-se para isso a máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 (Figura 9), sendo os ensaios conduzidos de acordo com a norma ASTM D638 (corpos de prova tipo V), a temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5 %, utilizando célula de carga 5000 N e velocidade do tracionador de 10 mm/min.

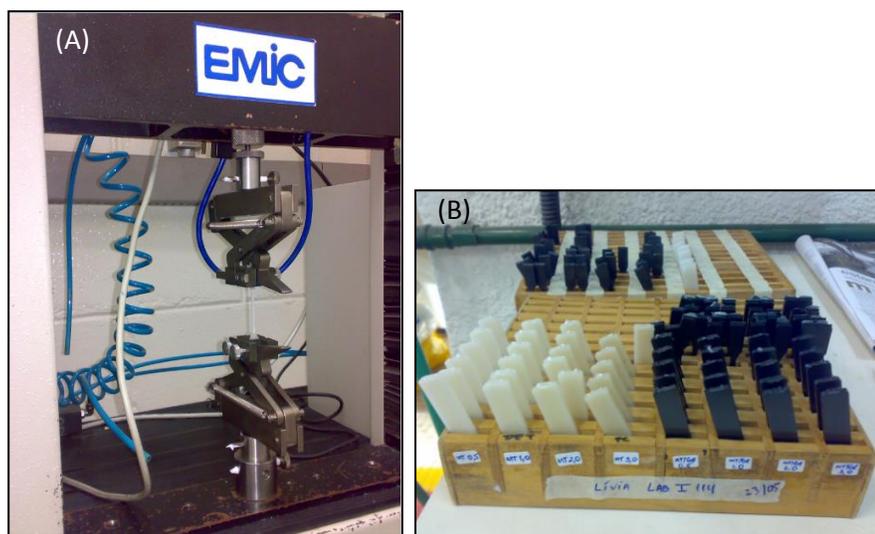


Figura 9 – Ilustração da máquina universal EMIC DL 2000 (A) e os corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos (B).

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com amostras entalhadas foram conduzidos com corpos de prova de 3,2 mm de espessura utilizando um equipamento EMIC com martelo de 0,1 J, de acordo com a norma ASTM D256, nas mesmas condições ambientes adotadas para os ensaios de resistência à tração. As propriedades de ensaios de resistências à tração e impacto foram reportados pela média de no mínimo de 8 experimentos ou desvios padrões menores que 10 %.

3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Filmes de aproximadamente 60 μm de espessura, obtidos da parte central dos corpos de prova para ensaios de resistência ao impacto utilizando o Micrótono Leica e lâminas de Tungstênio, foram analisados por Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC (DSC 2910 – TA Instruments) e por termogravimetria. Para a análise de DSC, seguiu-se o programa: (A) Aquecimento a taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, (B) Isotherma de 5 min, (C) Resfriamento a taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, (D) Isotherma de 5 min e (E) Aquecimento a taxa $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera

de argônio com fluxo de 50 mL min^{-1} . As curvas de DSC apresentadas neste trabalho foram normalizadas com respeito à massa da amostra.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas – TGA (TGA 2950 – TA Instruments) foram conduzidas com amostras pesando em torno de 10 mg, obtidas da região central dos corpos de prova para ensaios de resistência ao impacto, na faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de argônio com fluxo de 100 mL min^{-1} .

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) utilizando-se o microscópio JEOL JSM 6360 LV, operando com voltagem de aceleração de 3,0 kV. As amostras foram preparadas através da fratura criogênica dos corpos de prova dos ensaios de resistência ao impacto em sentido perpendicular ao do fluxo de injeção e fixadas ao porta amostra com fita dupla face de carbono. Todas as amostras foram metalizadas através da deposição de carbono e ouro previamente à obtenção das micrografias.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Secções ultrafinas de aproximadamente 20 nm de espessura, foram utilizadas para a análise morfológica das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (TEM). As secções ultrafinas foram cortadas da parte central de corpos de prova para os ensaios de resistência ao impacto, no sentido perpendicular ao fluxo de injeção, com faca de diamante a temperatura ambiente, utilizando-se o ultramicrótomo Leica UC6. As amostras foram analisadas por TEM em um microscópio Carl Zeiss CEM 902 operando com voltagem de aceleração de 80 kV. Todas as amostras foram metalizadas com carbono e ouro para obtenção das micrografias.

3.3.6 Difração de Raios-X (XRD)

As análises por DRX de amostras da região central de corpos de prova moldados por transferência foram realizadas em difratômetro Shimadzo modelo XRD 7000 (Cu, 40 kV, 30 mA, K α radiação com $\lambda = 0,15406$ nm). As medições foram feitas a temperatura ambiente em um intervalo angular de $2\Theta = 5^\circ - 50^\circ$ com taxa de varredura de 2°min^{-1} para análise da estrutura cristalina dos compósitos e nanocompósitos.

3.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânica de amostras retangulares com dimensões médias de 8 mm x 12,8 mm x 3,2 mm foram obtidas utilizando-se o equipamento DMTA V Rheometric Scientific, operado no modo de flexão a uma frequência de 1 Hz; 0,02 % de amplitude e taxa de aquecimento de $2^\circ \text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de -100°C a 220°C .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio Mecânico de Resistência à Tração e ao Impacto (Izod)

Para cada uma das formulações estudadas foram registradas 8 curvas de Tensão (MPa) x Deformação (%), referentes a ensaios de 8 corpos de prova, seguindo a recomendação da norma técnica ASTM D 638. Uma curva média foi gerada utilizando a ferramenta do Origin 6.1 de forma a obter uma curva representativa e ilustrativa do comportamento mecânico dos materiais. Entretanto, as propriedades mecânicas como a tensão no escoamento (MPa), o alongamento no ponto de escoamento (%), o módulo de elasticidade (MPa), o alongamento à ruptura (%) e a tensão na força máxima (MPa) foram obtidos individualmente para cada ensaio e, com este conjunto de dados, calculou-se a média e o desvio padrão. A Tabela 5 sumariza as propriedades mecânicas para a PA 6 pura e para seus compósitos binários e ternários.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários de MMT e GRA.

Formulação	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no Escoamento (%)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento à Ruptura (%)	Tensão na Força Máxima (MPa)	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PA 6	49 ± 2	23 ± 1	513 ± 2	255 ± 4	82 ± 2	55 ± 5
PA6/MMT0,5	59 ± 1	19 ± 1	574 ± 3	234 ± 3	83 ± 2	32 ± 1
PA6/MMT1	60 ± 1	19 ± 1	589 ± 3	224 ± 3	81 ± 1	29 ± 4
PA6/MMT2	60 ± 1	20 ± 1	623 ± 2	176 ± 3	73 ± 1	26 ± 3
PA6/MMT3	61 ± 1	19 ± 1	699 ± 2	143 ± 5	66 ± 1	25 ± 6
PA6/GRA0,5	69 ± 1	14 ± 1	826 ± 3	31 ± 3	69 ± 1	32 ± 2
PA6/GRA1	68 ± 1	15 ± 1	836 ± 2	24 ± 2	68 ± 1	26 ± 6
PA6/GRA2	68 ± 1	14 ± 1	832 ± 2	18 ± 2	68 ± 1	33 ± 3
PA6/GRA3	67 ± 1	15 ± 1	832 ± 3	16 ± 1	67 ± 1	32 ± 2
PA6/MMT3/GRA0,5	69 ± 3	14 ± 1	893 ± 3	17 ± 3	69 ± 3	30 ± 3
PA6/MMT3/GRA1	66 ± 2	14 ± 1	851 ± 2	18 ± 2	66 ± 2	29 ± 2
PA6/MMT3/GRA2	67 ± 1	14 ± 1	927 ± 2	15 ± 2	67 ± 1	32 ± 4
PA6/MMT3/GRA3	65 ± 2	13 ± 1	897 ± 2	14 ± 1	65 ± 2	31 ± 5

4.1.1. Comportamento Mecânico da PA 6 pura

As curvas médias de Tensão (MPa) x Deformação (%) que representam o comportamento mecânico da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários estão apresentadas na Figura 10.

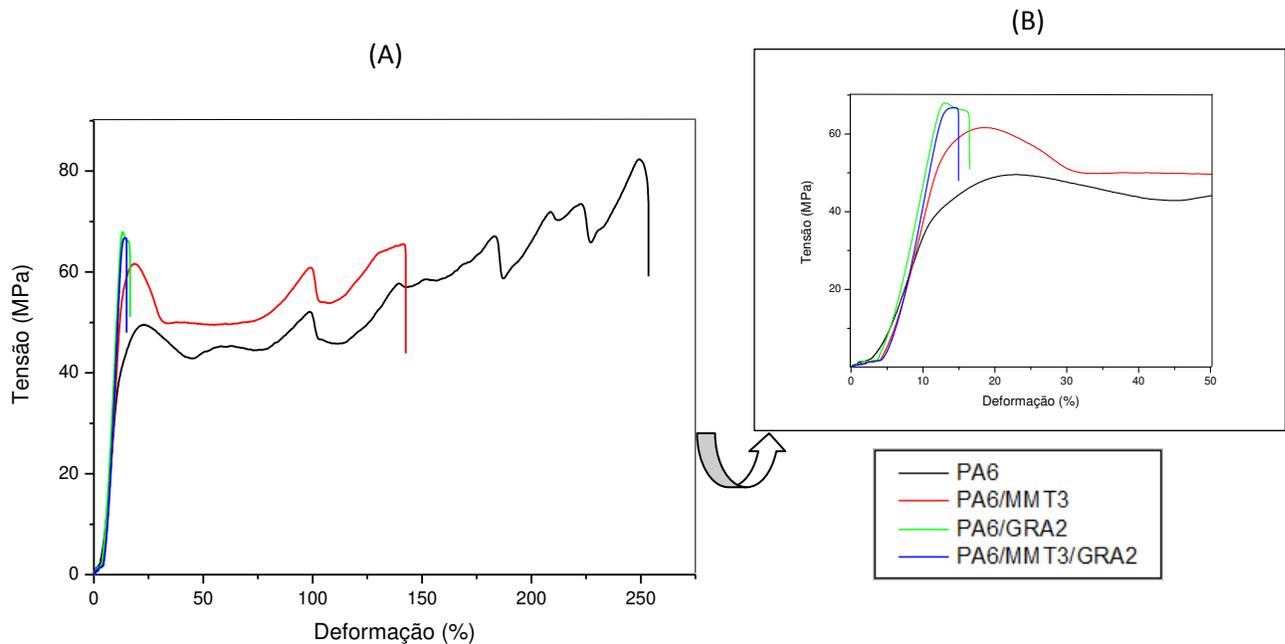


Figura 10 – Curvas médias de Tensão x Deformação para: (A) PA 6 e alguns compósitos binários e ternários de MMT e GRA para efeito de comparação. No detalhe (B) ampliação da região de comportamento elástico.

Uma das principais características mecânicas da PA 6 é a sua elevada capacidade de alongamento, cuja magnitude depende não somente das propriedades químicas e físicas do material, como também das condições adotadas nos ensaios, como velocidade ou o tempo da solitação mecânica. Nesse caso, a velocidade de estiramento utilizada foi de 10 mm min^{-1} , obedecendo à recomendação da norma ASTM D638, para corpos de prova do Tipo V. Nessas condições, o alongamento na ruptura encontrado para a PA 6 foi de $(255 \pm 4) \%$, o que representa

uma deformação de 2,5 vezes o comprimento original do corpo de prova. Esse valor é comparável com os valores relatados em outros trabalhos [61-64], os quais reportaram valores na faixa de 200 – 275 %.

Quando o material é submetido a uma tração, ele sofre inicialmente uma deformação elástica, ou seja, quando cessada a força o material retoma seu comprimento inicial, sem apresentar deformação permanente. Nessa região, onde o comportamento do material é elástico, é possível determinar o módulo de elasticidade ou módulo de Young, propriedade que se traduz na rigidez do material. Para a PA 6, a região de comportamento elástico se estende até 23 % de deformação e o módulo de Young calculado é de (513 ± 2) MPa. Em outros trabalhos, como o de Chavarria e colaboradores [61] e Leite e colaboradores [62], o módulo de Young da PA 6 utilizada foi quase 4 vezes maior, da ordem de grandeza de 2-2,5 GPa. Essa diferença pode ser explicada pelas características físico-químicas da PA 6, as quais dependem fundamentalmente da massa molar, viscosidade, presença de aditivos como plastificantes ou lubrificantes, dentre outros fatores, como também das condições de processamento, injeção e resfriamento, além das condições do teste mecânico, como tamanho da amostra, carga utilizada, velocidade do tracionador, etc. A magnitude desta diferença, no entanto, pode ser justificada provavelmente pelas condições de ensaios adotados e pelas dimensões dos corpos de prova.

No entanto, a partir de um determinado ponto, onde a tensão atinge um valor máximo, denominada de ponto de escoamento (em inglês, Yield Stress), o material começa a escoar e seu comportamento passa a ser plástico, região em que a deformação é permanente. Na região de comportamento elástico, a tensão aumenta linearmente com a deformação até atingir um ponto de máximo a partir do qual o material começa a fluir irreversivelmente e a relação de tensão e deformação deixa de ser linear. O valor médio encontrado para a tensão de escoamento para a PA 6 foi de (49 ± 2) MPa. Em outros trabalhos [61-65], a tensão no escoamento da PA 6 pura é relatada na faixa de 63 – 69 MPa, com os ensaios realizados a $5,1 \text{ mm min}^{-1}$ e corpos de prova Tipo I.

Na região plástica, o material oferece menor resistência à tração, uma vez que as principais interações intermoleculares são superadas (na verdade, a energia mecânica fornecida ao material é utilizada para este fim) até um limite de deformação, a partir do qual ocorre um aumento da resistência ao escoamento. Esse aumento, que dá origem ao segundo pico próxima a 100 % de deformação, na curva tensão x deformação para a PA 6 (vide Figura 10), pode ser explicado pelo fenômeno de cristalização do material, decorrente da orientação molecular imposta pelo estiramento, em fase sólida [65]. Esse comportamento se repete ao longo do teste em diferentes partes do corpo de prova até a ruptura do material.

4.1.2. Comportamento Mecânico dos compósitos binários de PA 6 e MMT

A diferença mais significativa que se observa quando se compara a PA 6 pura com os compósitos binários de PA 6/MMT é o deslocamento da curva de Tensão x Deformação para valores maiores de tensão de escoamento, conforme a Figura 10. Isso significa que a MMT atua como um agente de reforço para a PA 6, já que o compósito oferece uma resistência maior à tração (para causar uma mesma deformação no compósito é necessário aplicar uma força maior). A tensão no escoamento para a PA 6/MMT1 é de aproximadamente (60 ± 1) MPa, valor 20 % maior do que o apresentado pela PA 6 pura. Essa propriedade mostrou-se pouco sensível à concentração da carga no polímero, dentro da faixa de concentração estudada (0,5 a 3,0 %), conforme é possível notar na Figura 11 e nos dados da Tabela 5.

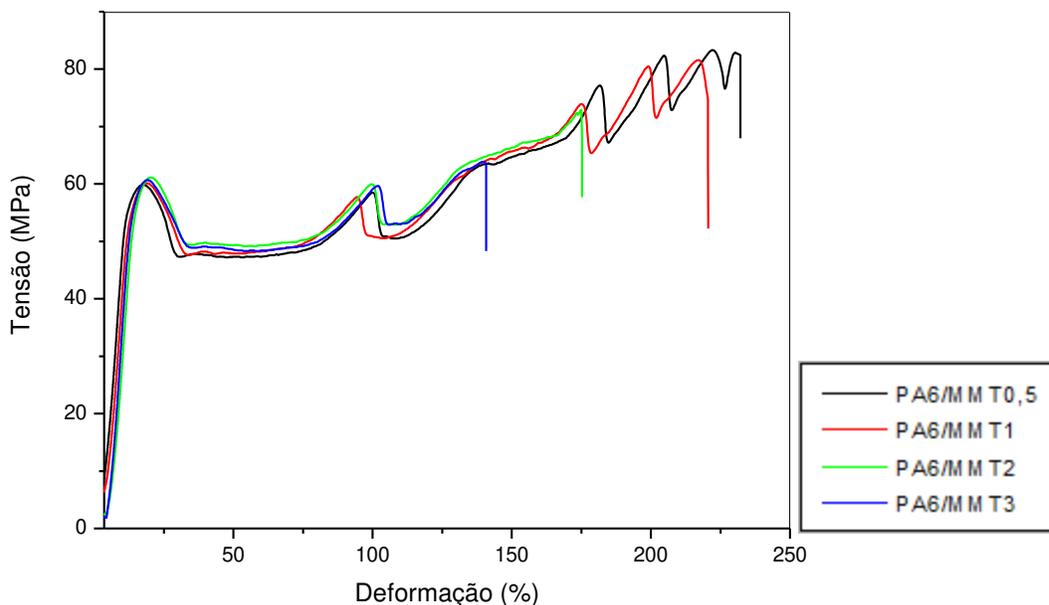


Figura 11 – Curvas de Tensão x Deformação para os compósitos binários de PA 6/MMT.

A tensão no escoamento dos compósitos binários com MMT apresentou valores superiores à do polímero puro, o que significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa, uma vez que a argila é mais resistente do que o polímero. Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada de interface, e é resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato/adesão entre os componentes. Existe um valor máximo de tensão de cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, que depende de efeitos de adesão. A transferência de tensão, no entanto, somente é possível quando existe um certo grau de adesão entre as fases em um compósito, o que permite concluir, qualitativamente, que a argila e a matriz poliamídica apresentaram uma boa adesão. Isso se deve à natureza química de ambos os componentes, em que o mecanismo de adesão ocorre por meio de interações químicas do tipo ligação de hidrogênio [8].

Dessa forma, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades

mecânicas. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como com as conformações moleculares e constituição química da matriz. Caso não seja perfeita a adesão, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial os quais criam pontos de fragilização, tornando o material mais susceptível a rupturas sob determinadas solicitações mecânicas [8].

Com relação ao módulo de Young dos compósitos, observa-se um aumento progressivo com o aumento da concentração da carga (aumento de 12%, 15%, 21%, 33%, para as concentrações de 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, respectivamente). Como essa propriedade se traduz em rigidez do material, pode-se afirmar que a MMT atua como um agente de reforço da PA 6.

Por outro lado, a presença de MMT na matriz polimérica diminui a capacidade de alongamento do material, como pode ser notado na Figura 11 e nos valores apresentados na Tabela 5. As reduções variam de 8, 12, 31 e 46% em relação à PA 6 pura conforme aumenta-se a concentração de MMT.

O ganho nas propriedades mecânicas demonstrado para os nanocompósitos de PA 6/MMT como resistência a tração e módulo de Young também foi observado em diversos outros trabalhos [61-65], porém às custas da perda da capacidade de alongamento do material. O incremento na tensão do escoamento com a mistura de MMT, de acordo com esses trabalhos, representou ganhos de 10 a 25 % em relação ao PA 6, dependendo da concentração da carga adicionada, enquanto que para o módulo de Young, essa faixa ficou em 15 a 40 % de ganho. Já para o alongamento à ruptura, as perdas relatadas variaram de 30 a 90 %, quando se atinge uma concentração de carga próxima dos 5 %.

4.1.3. Comportamento Mecânico de compósitos binários de PA 6 e Grafite

Para os compósitos binários de PA 6 reforçados com Grafite é evidente pelo gráfico da Figura 10B que a resistência à tração é ainda maior do que a apresentada pelos compósitos reforçados com MMT (vide Tabela 5), sendo a tensão no escoamento igual a (68 ± 1) MPa para o compósito PA 6/GRA1, valor 36 % maior do

que o apresentado pela PA 6 pura e 13 % maior que o apresentado pelo compósito PA6/MMT1. Isso implica que a grafite atua como um agente de reforço mais eficiente em comparação a MMT (36 % para o grafite contra 20 % para a MMT de ganho na propriedade). Observa-se, no entanto, que essa propriedade é pouco sensível à concentração da carga, dentro da faixa de concentração estudada, assim como ocorreu para os compósitos com MMT, conforme mostrado na Figura 12.

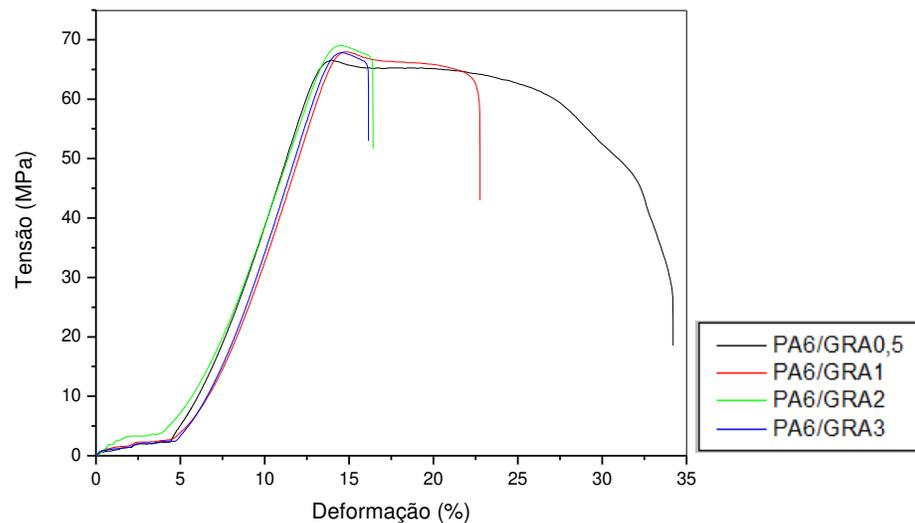


Figura 12 - Curvas de Tensão x Deformação para os compósitos binários de PA 6/GRA.

Com relação ao módulo de Young, observou-se um incremento significativo em relação à PA 6 pura, em média 62% maior. Porém, diferentemente do observado para os compósitos de MMT, essa propriedade não apresentou variações significativas em relação à concentração da carga (vide Tabela 5).

A adição de grafite à PA 6 causou uma redução significativa na capacidade de alongamento do polímero, representando uma perda de 87 % até 94 % em relação ao polímero, conforme mostrado na Tabela 5. Esta redução é mais acentuada do que a apresentada pelos compósitos de PA6/MMT, porém em ambos os casos esta redução é mais acentuada quanto maior a concentração da carga.

4.1.4. Comportamento Mecânico dos compósitos ternários de PA 6/MMT/GRA.

A análise das curvas de tensão-deformação apresentadas na Figura 10, revela que o comportamento mecânico dos compósitos ternários é similar àquele apresentado pelos compósitos binários de PA 6/GRA e, portanto, é possível afirmar que todas as variáveis mecânicas estudadas são próximas para os dois tipos de materiais. Isso de fato é observado para a tensão no escoamento, cujo valor é de (66 ± 2) MPa para o compósito PA 6/MMT3/GRA1, valor próximo ao encontrado para o compósito binário com grafite PA 6/GRA1 (68 ± 1) MPa. A mesma conclusão é válida para a tensão na força máxima. É evidente também que, tanto no caso dos compósitos ternários, quanto no caso dos compósitos binários de grafite, os valores da tensão na força máxima são idênticos à tensão no escoamento, uma vez que o material rompe logo após alcançar esta condição. Isso significa que os compósitos contendo grafite sofrem fratura frágil e não escoam.

A condição de fratura frágil imposta pela presença da grafite é um indicativo de que a adesão entre a matriz poliamídica e a carga é menos eficiente que a apresentada para os compósitos com MMT, uma vez que as interações PA 6 – grafite são de natureza fraca, ou seja, interações de van der Waals do tipo dipolo-dipolo induzido, enquanto que as interações entre PA 6 – MMT são de natureza forte, a qual se dá através de interações de hidrogênio, que ocorre entre os grupos hidroxilas tanto da estrutura da argila quanto do modificador orgânico e os grupos amídicos da matriz polimérica [17].

Entretanto, com relação ao módulo de elasticidade, o ganho na propriedade foi superior ao apresentado pelos compósitos binários de MMT e de Grafite, o que pode representar um efeito sinérgico entre as duas cargas ou simplesmente um efeito de concentração. O maior incremento no módulo de elasticidade foi apresentado pelo compósito PA 6/MMT3/GRA2, cujo valor ultrapassou 80 % do módulo apresentado pela PA 6 pura.

Quanto à capacidade de alongamento, a perda apresentada pelos compósitos ternários é bem mais significativa do que para os compósitos binários de MMT (95 % contra 46 % comparando os compósitos PA6/MMT3/GRA3 e PA6/MMT3,

respectivamente) e similar ao comportamento apresentado pelos compósitos binários de Grafite (em torno de 95%). As curvas tensão x deformação apresentadas na Figura 13 mostram a relação entre a capacidade de alongamento à ruptura e a concentração de carga incorporada no polímero, sendo grandezas inversamente proporcionais, como observado também para os compósitos binários de MMT e Grafite (Figuras 11 e 12). Comparando-se os dois tipos de compósitos binários, no entanto, conclui-se que a perda proporcionada pela adição de grafite é bem maior do que a apresentada pela MMT e, quando as duas cargas estão presentes ao mesmo tempo no polímero, a perda é ainda maior. Isso pode estar relacionado não apenas com o excesso de carga no polímero, em que a concentração de carga total variou de 3,5 a 6%, mas também com a diferença na natureza das interações matriz-carga, conforme explicado anteriormente, e o tamanho das partículas incorporadas à matriz polimérica, sendo a grafite com dimensões micrométricas, ao passo que a MMT possui dimensões nanométricas, conforme pode ser constatado pelas imagens de SEM e TEM, discutidas nos itens 4.5 e 4.6.

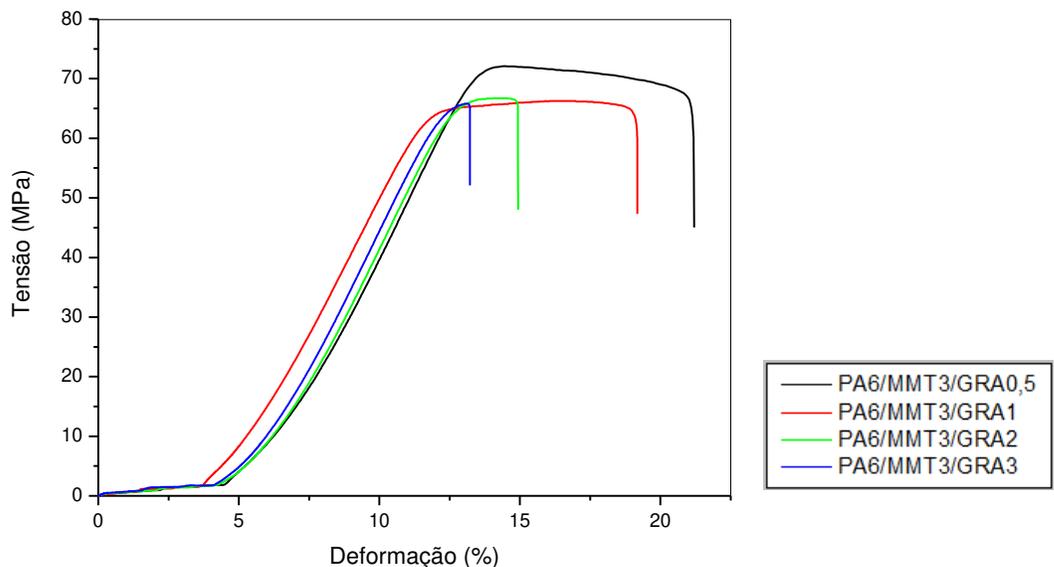


Figura 13 - Curvas de Tensão x Deformação para os compósitos ternários de PA6/MMT/GRA

Em um estudo similar realizado por Fukushima e colaboradores [51], porém realizado com matriz polimérica de PLA, também foi demonstrado o ganho nas propriedades mecânicas com a adição de grafite e MMT, especialmente na rigidez do material. A adição de 3 % da carga, tanto para a MMT quanto para a grafite, resultou em um aumento de 20 % do módulo de Young e, especialmente para os compósitos binários com grafite, o acréscimo no módulo de Young está diretamente relacionado com a porcentagem da carga na matriz. Para exemplificação, a adição de 6 e 9 % de grafite levou, respectivamente, a aumentos de 30 % e 50 %, no módulo de Young, com respeito a matriz de PLA pura. O trabalho também demonstrou que o maior ganho na rigidez do material foi alcançado com os sistemas ternários PLA/MMT3/EG3, PLA/MMT3/6EG, PLA/MMT3/EG9, atingindo notáveis acréscimos de 50 %, 54 % e 82 % nos valores de módulo de Young, respectivamente, evidenciando os efeitos de co-reforçamento de ambas as cargas e suas interações favoráveis com o PLA, hipóteses suportadas por análises de TEM.

4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 14, 15 e 16 apresentam as curvas termogravimétricas para a PA 6 e seus compósitos binários e ternários, respectivamente, obtidas em atmosfera de argônio, bem como as derivadas dessas curvas em relação à temperatura. Todas as curvas termogravimétricas apresentaram um único evento de degradação.

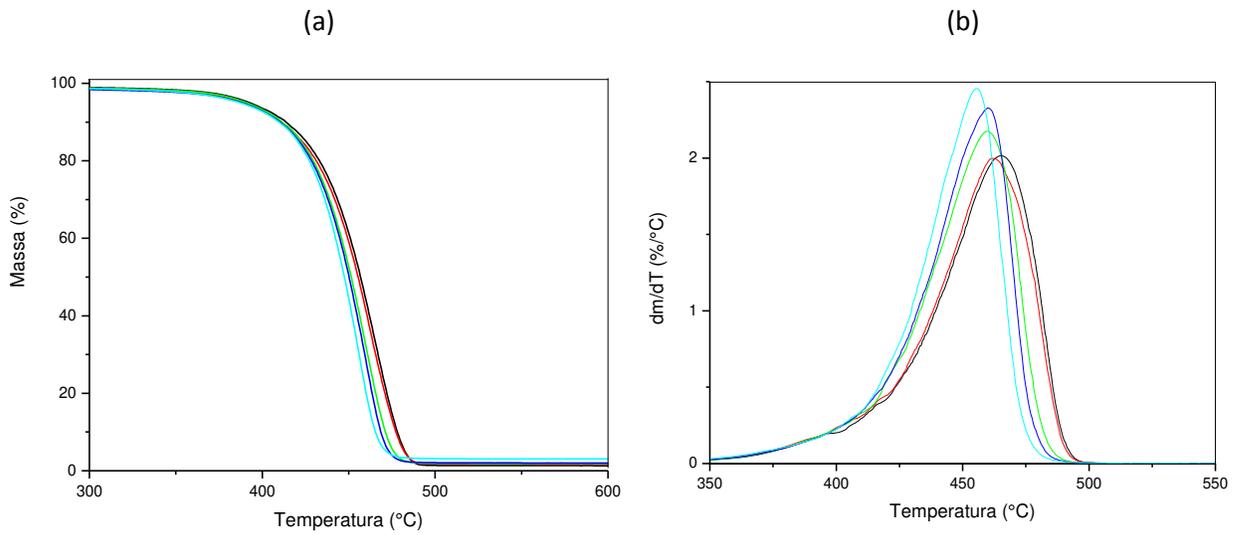


Figura 14 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) primeiras derivadas ($d(\%Massa)/dT \times T$) para a PA 6 e seus compósitos binários de PA 6/MMT.

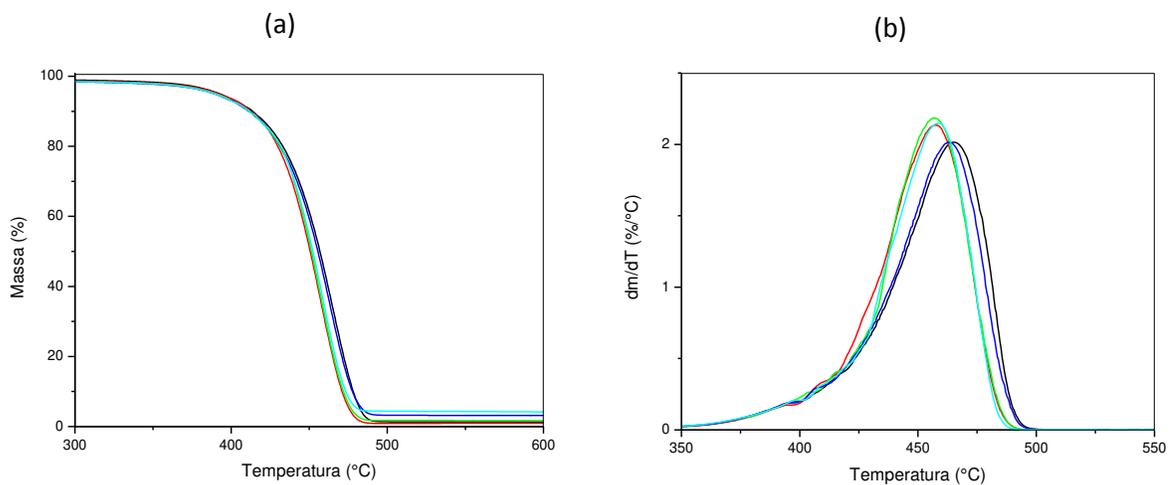


Figura 15 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) primeiras derivadas ($d(\%Massa)/dT \times T$) para os compósitos binários de PA 6/GRA.

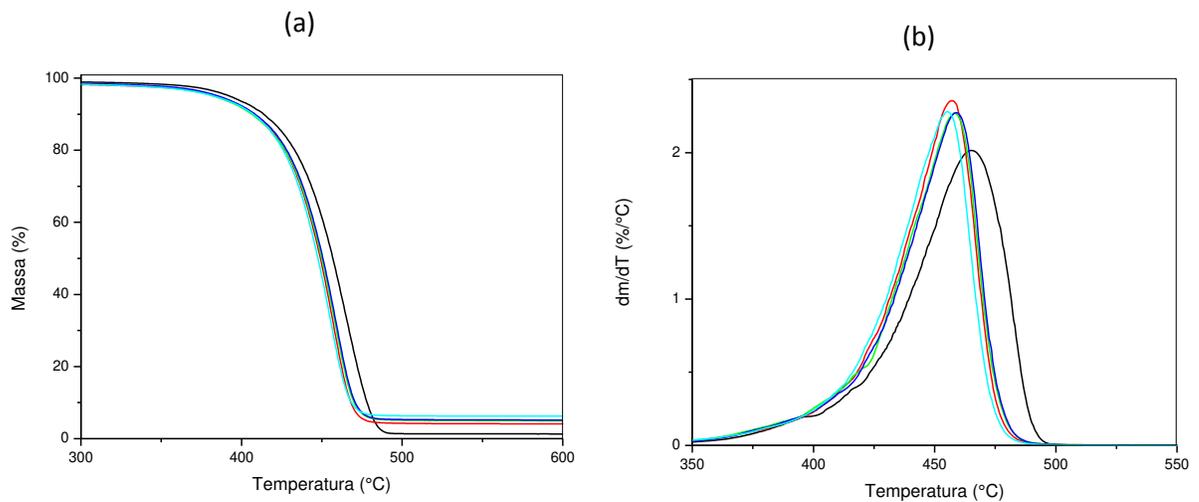
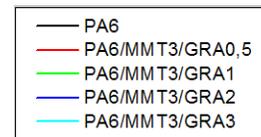


Figura 16 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) primeiras derivadas ($d(\% \text{Massa})/dT \times T$) para os compósitos ternários de PA 6/MMT/GRA.



A análise das curvas termogravimétricas permite obter informações sobre a estabilidade térmica das formulações, no caso expressa pelo parâmetro $T_{5\%}$, que corresponde à temperatura em que se observa a variação de massa de 5 % nas condições experimentais adotadas. Das derivadas das curvas termogravimétricas, foram obtidos os valores de $T_{\text{máx}}$, que corresponde à temperatura em que a taxa de degradação é máxima (temperatura correspondente ao ponto de máximo das curvas derivadas), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Temperaturas de degradação térmica obtidas para os compósitos binários e ternários de PA6, MMT e GRA a partir das curvas termogravimétricas ($T_{5\%}$) e suas derivadas com respeito à temperatura ($T_{m\acute{a}x}$).

	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Variação (ΔT)*	$T_{5\%}$ (°C)	Variação (ΔT)*
PA6	465	-	393	-
PA6/MMT0,5	462	-3	389	-4
PA6/MMT1	460	-5	391	-2
PA6/MMT2	460	-5	388	-5
PA6/MMT3	456	-9	387	-6
PA6/GRA0,5	458	-7	392	-1
PA6/GRA1	457	-8	390	-3
PA6/GRA2	463	-2	389	-4
PA6/GRA3	459	-6	390	-3
PA6/MMT3/GRA0,5	457	-8	384	-9
PA6/MMT3/GRA1	458	-7	382	-11
PA6/MMT3/GRA2	459	-6	385	-8
PA6/MMT3/GRA3	456	-9	382	-11

* ΔT = diferença entre as temperaturas observadas para os compósitos em relação à poliamida pura.

As análises termogravimétricas realizadas para os compósitos binários e ternários permitiram investigar a influência da carga, bem como a sua concentração, sobre a estabilidade térmica da PA 6. Através dos resultados da Tabela 6, nota-se que a temperatura correspondente à perda de 5 % em massa ($T_{5\%}$) para a PA 6 pura é de 393 °C, enquanto que a temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$) é de 465 °C. Com a adição de carga, particularmente para a grafite, praticamente não há alteração destes parâmetros para os compósitos, sendo a perda inicial de massa devida a voláteis. Já para os compósitos binários de PA 6/MMT e para os ternários, uma pequena redução na estabilidade térmica é observado, fato

este relatado também em outras literaturas [63, 66-70]. Este fato pode ser atribuído à degradação do componente orgânico da montmorilonita, que inicia processo de degradação a temperatura de 240 °C, temperatura de processamento dos compósitos, conforme revelado na Figura 17.

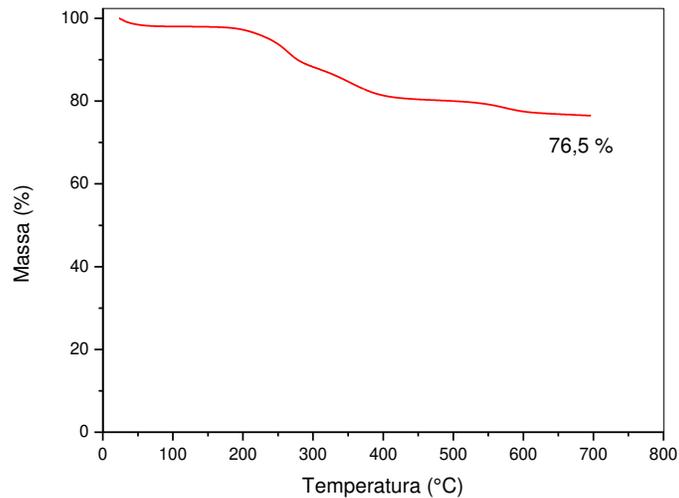


Figura 17 - Curva termogravimétrica para a MMT pura em ambiente inerte.

Já os valores de $T_{m\acute{a}x}$ são claramente afetados pela carga tanto para os compósitos binários, quanto para os ternários, uma vez que as cargas afetam a difusão dos voláteis e a taxa de liberação dos mesmos na matriz polimérica. Todos os compósitos deixam resíduos a 600 °C devido à carga.

Alguns estudos demonstraram um aumento na estabilidade térmica [51, 60] com a adição de MMT em diferentes matrizes poliméricas (PA 6, PLA). A condição para tal é que as partículas devem estar na forma esfoliada, o que se verifica, ao menos parcialmente, para os nanocompósitos de PA 6/MMT, já partículas aglomeradas não afetam significativamente essa propriedade, que é justamente o caso dos compósitos de PA 6 contendo grafite, conforme será discutido nos itens 4.5 e 4.6.

4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC referentes ao resfriamento e ao 2º aquecimento encontram-se nas Figuras 18 e 19, respectivamente. As curvas de DSC referentes ao 1º aquecimento encontram-se no Anexo A. Destas curvas foram extraídas as informações constantes na Tabela 7, como as temperaturas correspondentes à fusão (T_f), cristalização (T_C) (ambas correspondentes à temperatura de pico), de início de fusão ($T_{f, onset}$); de início de cristalização ($T_{C, onset}$) e entalpias de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_C).

Tabela 7 – Propriedades térmicas da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários.

Amostras	1º Aquecimento			Resfriamento			2º Aquecimento		
	T_f (°C)	$T_{f, onset}$ (°C)	ΔH_f (J/g)	T_C (°C)	$T_{C, onset}$ (°C)	ΔH_C (J/g)	T_f (°C)	$T_{f, onset}$ (°C)	ΔH_f (J/g)
PA6	223	207	73	182	185	71	221	211	58
PA6/MMT0,5	222	209	69	181	184	69	221	211	59
PA6/MMT1	222	209	54	181	184	56	220	211	48
PA6/MMT2	222	209	64	179	182	66	221	211	58
PA6/MMT3	222	209	61	178	181	65	221	211	53
PA6/GRA0,5	223	210	69	184	190	67	221	208	60
PA6/GRA1	224	211	64	184	191	61	221	208	57
PA6/GRA2	222	210	68	186	193	65	220	208	63
PA6/GRA3	223	211	65	185	193	62	221	208	63
PA6/MMT3/GRA0,5	224	211	72	181	187	75	221	207	63
PA6/MMT3/GRA1	221	210	65	184	189	64	220	206	60
PA6/MMT3/GRA2	221	210	66	184	190	65	220	206	60
PA6/MMT3/GRA3	221	210	64	184	191	65	219	206	58

As entalpias de cristalização e de fusão da PA 6 nos compósitos e nanocompósitos foram normalizadas com respeito à fração mássica do polímero, descontando o teor de carga incorporada.

4.3.1. Curvas de DSC - Resfriamento

As curvas de DSC para os compósitos com grafite (Figura 18 a) mostram um pico exotérmico de cristalização, que se desloca ligeiramente, porém de forma constante, para maiores temperaturas com o aumento da concentração da carga.

Este comportamento sugere que a grafite atua como um agente nucleante. Já os compósitos binários com MMT (Figura 18 b) revelam uma situação contrária, ou seja, a redução na Temperatura de Cristalização (T_c) da PA 6. Esse comportamento para nanocompósitos com MMT também foi relatado por Hedicke e colaboradores [71], sendo o deslocamento do pico de 180 °C para a PA 6 pura para 177 °C no caso da PA 6 com 5 % de MMT. De acordo com este trabalho, as partículas de MMT atuam como nucleantes para a cristalização da PA 6, mas o arranjo em cristalitos (esferulitos) é retardado pela forte interação do polímero com o silicato, o que reduz a mobilidade das cadeias durante o seu arranjo para a formação do cristal. Como resultado disso, são formados cristais de dimensões menores, porém mais numerosos, e com menos perfeição. Nos compósitos ternários (Figura 18 c), o efeito nucleante da grafite supera o efeito retardante da MMT em todas as composições.

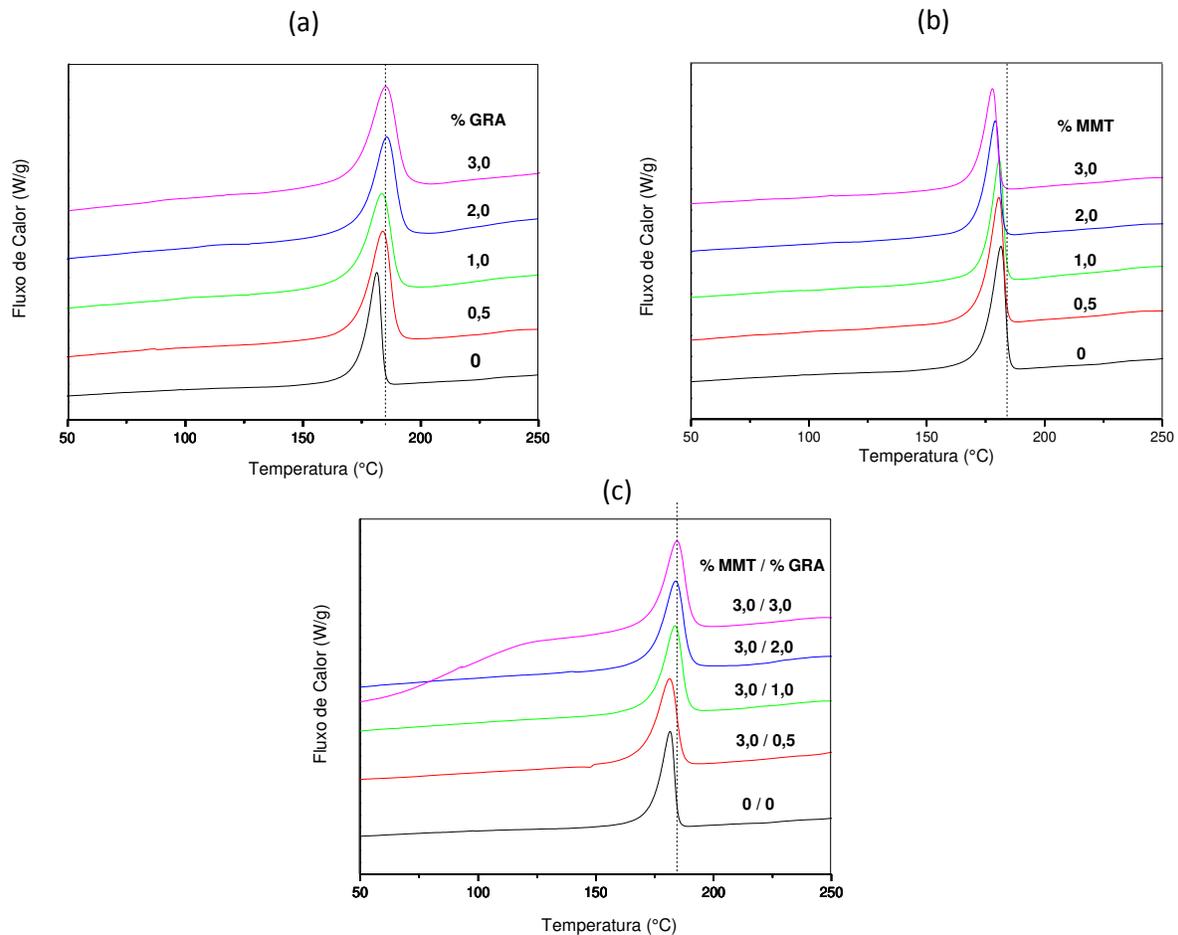


Figura 18 – Curvas de DSC referentes ao resfriamento para os compósitos binários de (a) PA 6/GRA, (b) PA6/MMT e (c) PA6/MMT/GRA.

4.3.2. Curvas do 2º Aquecimento

A PA 6 é um polímero semicristalino, consistindo dessa forma de uma fase amorfa e de uma fase cristalina, a qual pode se apresentar em 3 tipos de fases: α , γ e β , sendo as duas primeiras as mais comuns. A ocorrência de uma ou de outra fase depende essencialmente do empacotamento das cadeias alquílicas durante a cristalização (α é mais densa que γ) e do comprimento das ligações de hidrogênio (α é mais curta que γ) [71-76]. A partir das curvas de aquecimento de DSC (Figura 19), é possível notar que a PA 6 apresenta um pico de fusão principal e um ombro a temperatura menor. Este último pode ser atribuído a forma cristalina termicamente menos estável γ , cujo ponto de fusão é em torno dos 212 °C. O pico mais intenso, referente à fase cristalina α e mais estável termicamente, apresenta ponto de fusão em torno de 223 °C. Esta hipótese se confirmou pelas análises de DRX, discutido no item 4.4.

Com a adição de MMT, não há alterações no perfil das curvas, nem das faixas de temperatura em que ocorrem os eventos. Já com a adição de grafite, o ombro no pico de fusão a menor temperatura tende a ficar menos nítido, porém ainda observa-se a assimetria do pico de fusão. Comportamento similar é observado para os compósitos ternários. Com respeito a entalpia de fusão, há uma tendência ao aumento com a adição de grafite e com o aumento da concentração da mesma. Isto reforça a hipótese de que a grafite atue como agente nucleante da fase α . Entretanto, o ligeiro aumento da entalpia de fusão, o qual representa um aumento no grau de cristalinidade do polímero, não é suficiente para justificar o aumento do módulo de Young com a adição de grafite, o que também coloca a grafite como agente de reforço.

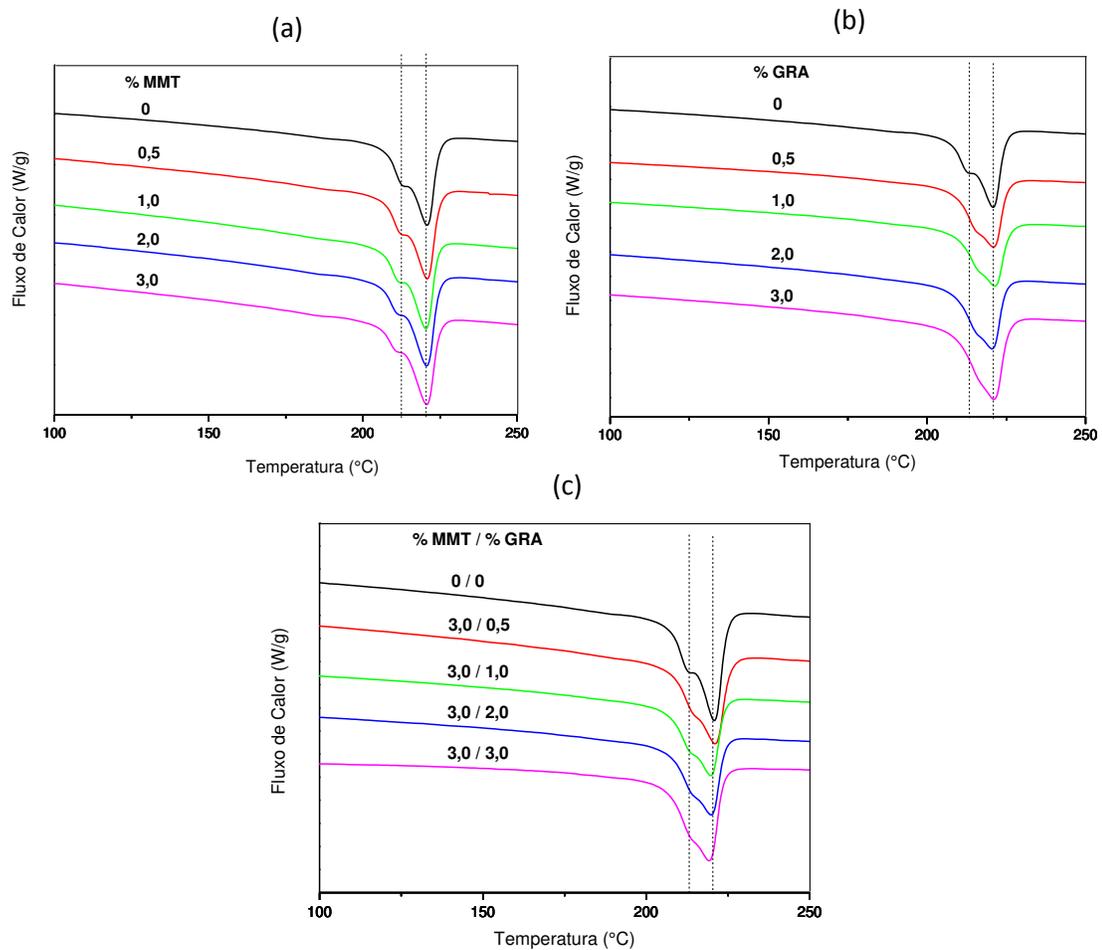


Figura 19 – Curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento para os compósitos binários de (a) PA6/MMT, (b) PA6/GRA e (c) PA6/MMT/GRA.

4.4. Difração de Raios-X

A PA 6 apresenta polimorfismo, de forma que o seu difratograma de raios-X apresenta picos correspondentes à forma α a 20,5 e 23,1° e à forma γ a 21,3° [7], conforme mostrado na Figura 20. Esses resultados estão plenamente de acordo com as análises de DSC, que também revelaram a presença de fases cristalinas distintas. Com a adição de grafite, uma pequena alteração nesse padrão de difração é observada, particularmente na intensidade do pico correspondente a forma γ , que também está em acordo com as análises de DSC. Porém, um pico bem definido

aparece a $26,4^\circ$, que se torna mais intenso quando a concentração de grafite é aumentada.

De acordo com o Fukushima e colaboradores [51] e o presente trabalho, a grafite é caracterizada por um único pico de difração em $2\Theta = 26,4^\circ$ correspondente a reflexão basal (002) e distância interlamelar entre as folhas de grafeno de aproximadamente 0,3 nm. Os padrões de DRX para os compósitos contendo grafite (vide Figura 20) não mostram sinais de intercalação da PA 6, provavelmente devido à distância interlamelar insuficiente, a qual é consideravelmente menor comparado a MMT, além da menor afinidade termodinâmica entre a PA 6 e a grafite. De fato, em relação aos padrões de DRX, a presença de picos bem definidos em $26,4^\circ$ confirma não somente a presença de grafite baseado em blocos de folhas de grafeno paralelas, mas também que as condições empregadas na extrusão não foram suficientes para esfoliar ou separar as camadas de grafeno. Uma vez que a grafite é frágil e se quebra durante a mistura com diferentes polímeros, geralmente assume-se que em nanocompósitos poliméricos é difícil delaminar completamente as camadas da grafite e, mesmo em condições de mistura avançadas, ainda permanecem os blocos de camadas de grafeno [51]. É importante relatar que resultados similares tem sido observados para outras matrizes poliméricas contendo grafite [47,77]. Informações adicionais a respeito da morfologia dos compósitos serão discutidas nos itens 4.5 e 4.6.

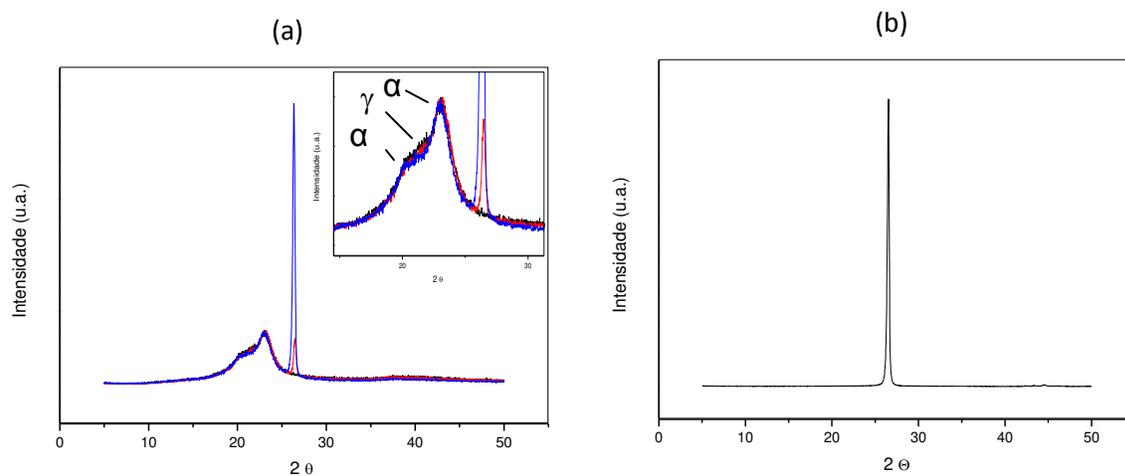


Figura 20 – Difratomogramas de raios-X para (a) PA 6 e seus compósitos binários de

PA6/GRA — PA6
 — PA6/GRA0,5 e (b) grafite.
 — PA6/GRA3

Com a adição de MMT, observa-se pelos difratogramas da Figura 21 um padrão de difração predominantemente característico da estrutura γ da PA 6 ($2\theta=21,1^\circ$), como também pode ser observado nas curvas de DSC. Assim como relatado em outros trabalhos, as argilas do tipo montmorilonita são γ nucleantes para a PA 6 [71-76].

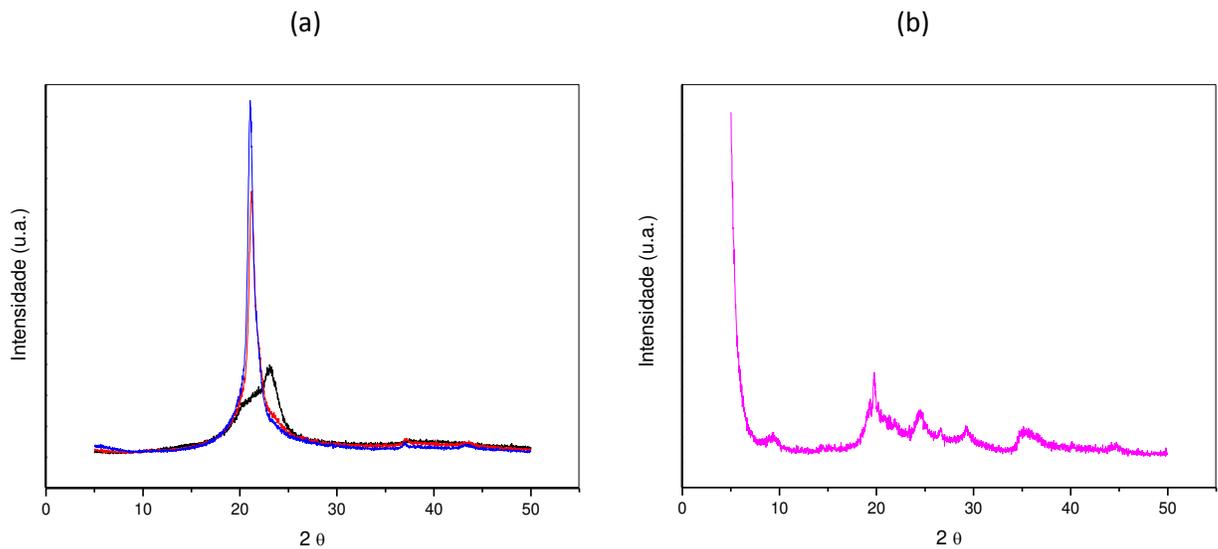


Figura 21 – Difratogramas de raios-X para (a) PA 6 e seus compósitos binários de PA6/MMT e (b) MMT

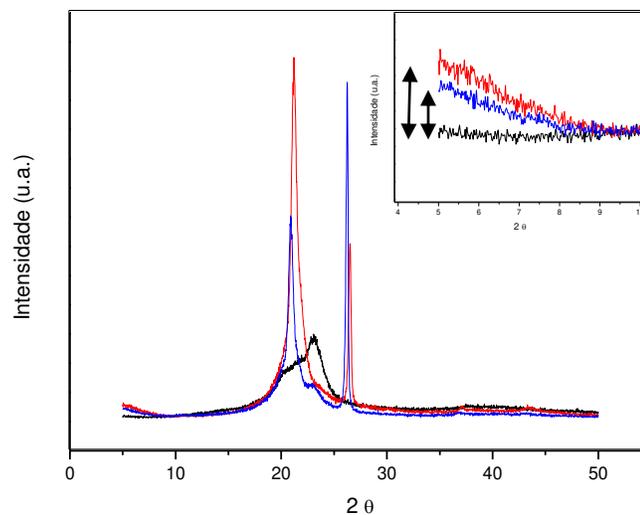
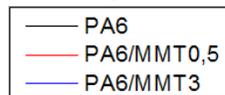
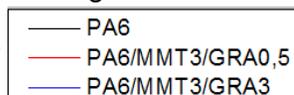


Figura 22 – Difratogramas de raios-X para PA6 e para os compósitos ternários de PA6/MMT/GRA.

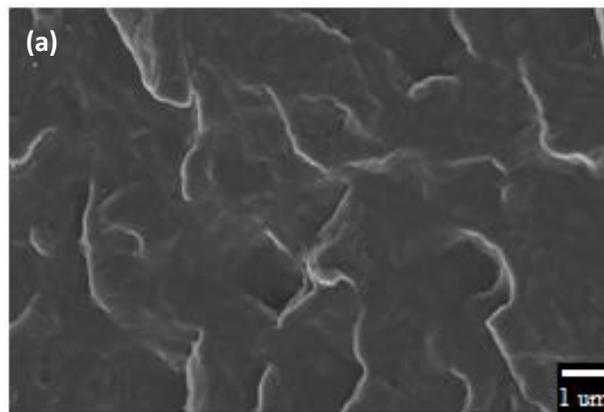


O padrão de difração para a MMT (Figura 21b) revela que a mesma é caracterizada por um pico de difração em $2\Theta=4,7^\circ$ que corresponde a reflexão basal (001) e 1,9 nm de distância interlamelar.

De acordo com os resultados de estudos reportados na literatura, as interações da MMT com a PA 6 levam a intercalação e até mesmo a esfoliação da carga, fato este comprovado pelo deslocamento do pico de difração para ângulos menores. Porém, neste trabalho, devido ao limite de variação de ângulo do equipamento usado na análise, não foi possível identificar tal efeito. Entretanto, interessante, nos compósitos ternários, a grafite parece favorecer a esfoliação da MMT, uma vez que a altura dos picos de difração associados à intercalação da argila diminui com o aumento da concentração de grafite (vide Figura 22), conforme também revelado nas imagens de TEM.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Na Figura 23 são apresentadas as micrografias obtidas por SEM de superfícies de fraturas criogênicas para a PA 6 e seus compósitos binários e ternários, em sentido perpendicular ao fluxo de injeção.



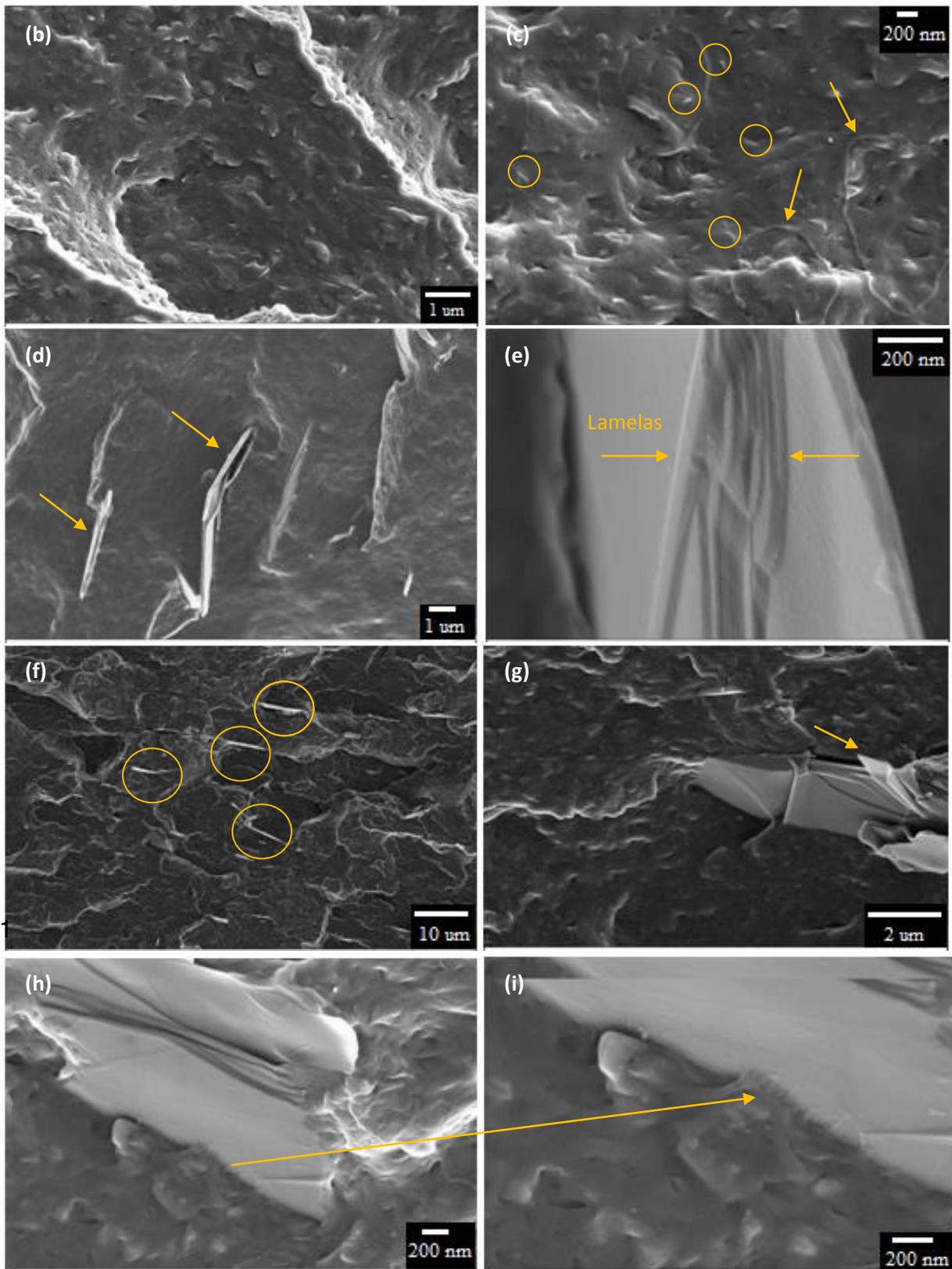


Figura 23 – Micrografias SEM para (a) PA6, e seus compósitos (b) e (c) PA6/MMT3, (d) e (e) PA6/GRA3, (f), (g), (h) e (i) PA6/MMT3/GRA3.

A micrografia do compósito binário de PA 6/MMT3 (Figura 23c) revela uma boa distribuição e dispersão da argila na matriz polimérica. Entretanto, não é possível definir pela imagem se houve esfoliação ou intercalação da matriz polimérica; mas alguns trabalhos relatam a formação de estruturas esfoliada-intercalada para compósitos de PA 6/MMT [55]. Isso pode, de fato, ser verificado através de análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), tratada no item 4.6. Além disso, é possível observar os esferulitos da matriz polimérica, conforme indicação de seta na imagem.

Por outro lado, a incorporação de grafite com diâmetro em torno de $7\mu\text{m}$ no polímero leva a compósitos, nos quais as partículas de grafite estão distribuídas uniformemente, porém na forma agregada, como blocos de grafeno, consistente com os resultados apresentados por DRX, que revelou um pico de difração intenso característico da grafite em $26,4^\circ$. A micrografia apresentada na Figura 23h e 23i sugere a adesão da grafite, enquanto que na Figura 23e é possível distinguir as folhas de grafite que constituem os tactóides de grafite. Além disso, essas micrografias evidenciam uma morfologia orientada das partículas de grafite, na direção do fluxo de injeção do polímero.

Para os sistemas ternários, as imagens também revelam uma dispersão uniforme das cargas. Partículas de MMT e blocos de grafite dispersas na matriz são observados nas imagens apresentadas nas Figuras 23f a 23i. Porém, não é possível identificar a morfologia das partículas de MMT na presença da grafite, sendo somente possível a partir das micrografias eletrônicas de transmissão, conforme descrição no item 4.6.

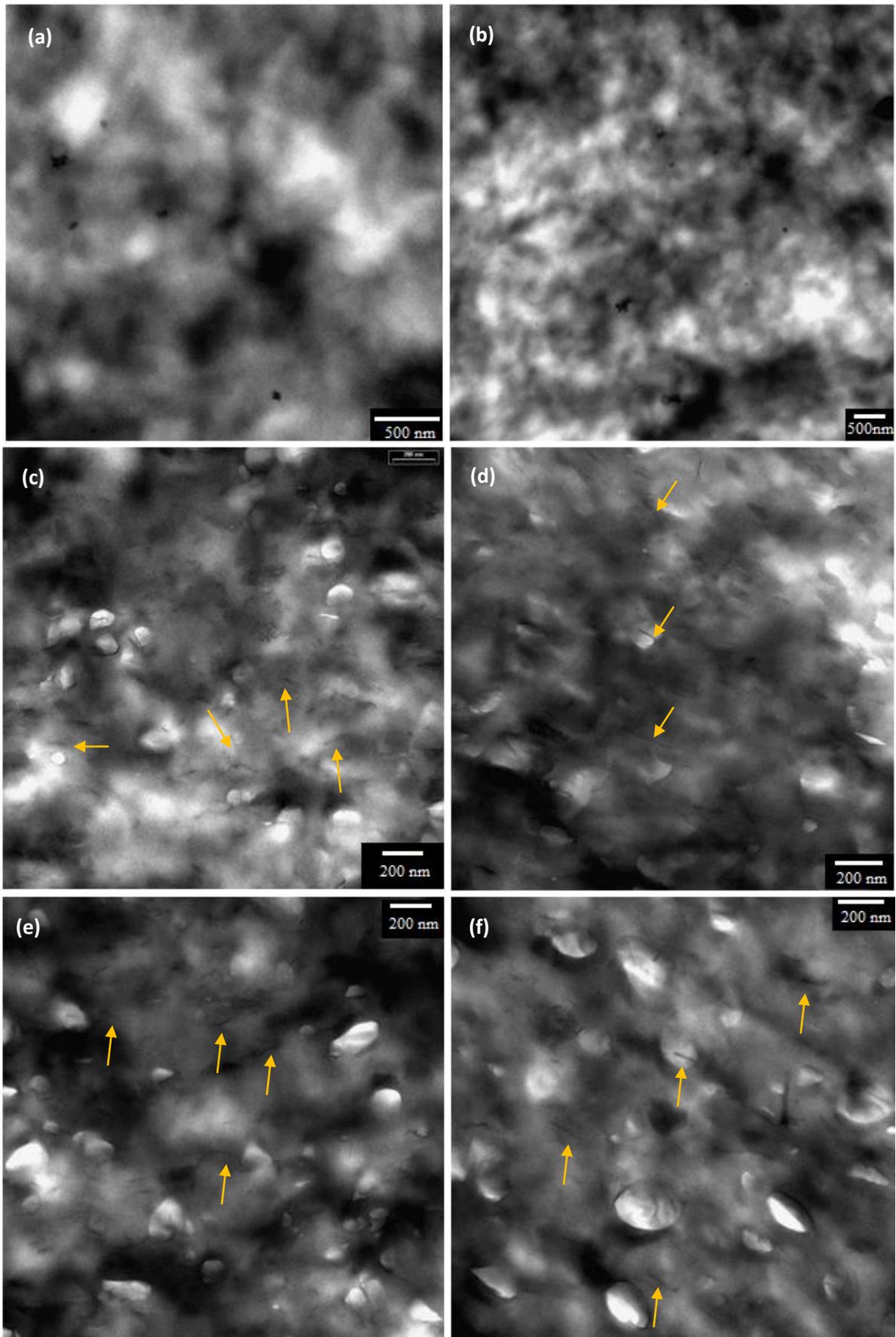
A partir dos resultados de DRX e SEM é possível assumir que a dispersão da MMT na matriz de PA 6 é melhor em comparação com a grafite, tanto nos sistemas binários como nos ternários. Isso pode ser atribuído à afinidade química entre o polímero e a MMT originada das ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos do polímero e os grupos hidroxilas da superfície da MMT e modificadores orgânicos da MMT. Além disso, a presença de grupos alquílicos de longa cadeia carbônica no modificador orgânico da MMT reduz a energia coesiva interlamelar, propiciando ainda mais a dispersão dessas partículas na matriz.

4.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Estudos morfológicos complementares através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram necessários principalmente para caracterização dos compósitos binários de PA 6/MMT e dos compósitos ternários de PA 6/MMT/GRA, para as quais as imagens por SEM não foram conclusíveis com respeito à esfoliação da argila. A Figura 24 apresenta as micrografias obtidas por TEM de cortes ultrafinos da região central de corpos de prova moldados por injeção da PA 6 e de seus compósitos binários e ternários, em sentido perpendicular ao fluxo de injeção.

As micrografias da PA 6 pura, apresentadas nas Figuras 24 (a) e (b), revelam a textura típica de materiais semi-cristalinos, com regiões claras e escuras correspondentes a regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. Nestas imagens não foi possível observar os esferulitos da matriz poliamídica, como foi notado claramente nas imagens por SEM, devido à baixa resolução que as tornou difusas para distinguir essas interfaces cristalinas.

As micrografias das Figuras 24 (c) a (f) correspondem aos compósitos binários de PA 6/MMT3 e revelam a coexistência de estruturas esfoliadas e agregados de argila distribuídas uniformemente na matriz polimérica. Isto implica dizer que o tempo de residência da mistura no estado fundido dentro da extrusora, bem como o cisalhamento, não foi suficiente para delaminar completamente as partículas de argila. Apesar disto, devido a dimensão nanométrica de algumas partículas, pode-se atribuir a esses materiais a denominação de nanocompósitos poliméricos. Essa condição também foi alcançada em diversos outros trabalhos [17-43], descrevendo a presença de estruturas esfoliadas e intercaladas. A morfologia da argila esfoliada em nanocompósitos é desejável do ponto de vista das propriedades mecânicas e de barreira. A delaminação resulta das fortes interações entre as hidroxilas do sal de amônio quaternário da argila modificada organicamente e a matriz de PA 6 mais hidrofílica. Além disso, pode-se notar uma orientação preferencial das nanopartículas paralelo ao fluxo de injeção do material.



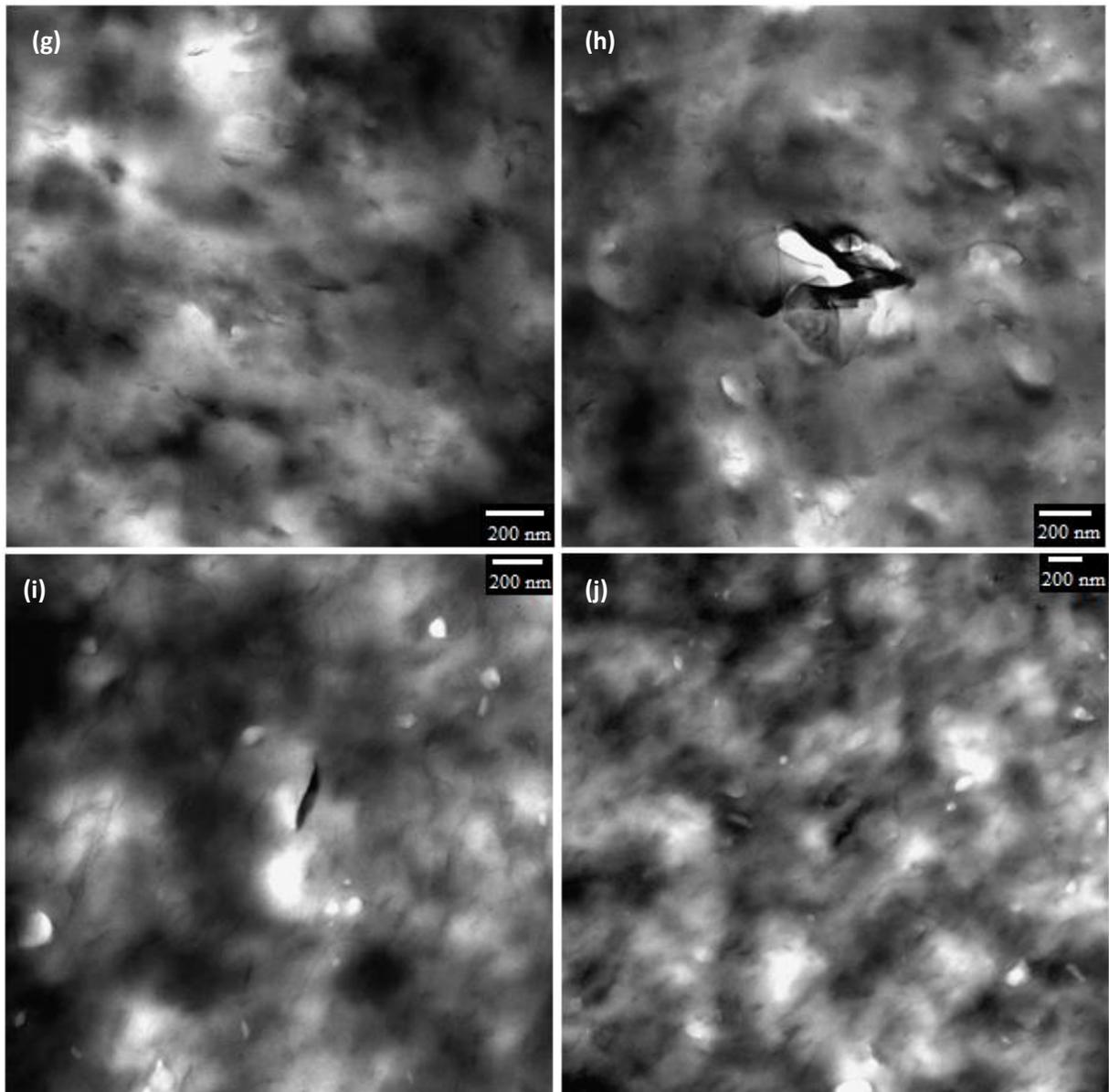


Figura 24 – Micrografias TEM para (a) e (b) PA 6 e seus compostos (c), (d), (e) e (f) PA 6/MMT3, (g) e (h) PA 6/MMT3/GRA0,5 e (i) e (j) PA 6/MMT3/GRA3.

As micrografias dos compostos ternários PA 6/MMT3/GRA0,5 são apresentadas nas Figuras 24 (g) a (h) e do composto PA 6/MMT3/GRA3 nas Figuras 24 (i) e (j). Nessas micrografias, é notória a predominância da fase delaminada em relação ao estado de agregados de argila, principalmente nos compostos em que a concentração da grafite é maior (3 %). Esta evidência sugere que a grafite induz a delaminação da argila, ou seja, que as partículas de grafite contribuem para o

aumento do cisalhamento local, levando a esfoliação das partículas de argila. Esses resultados também estão de acordo com os resultados obtidos por DRX.

O mecanismo de delaminação da argila induzida pela grafite e não o inverso, como desejado, pode ser explicado pela presença do modificador orgânico na argila, que se tornou um facilitador do processo de esfoliação da argila, seja aumentando as distâncias interlamelares e enfraquecendo as energia de coesão entre elas, seja promovendo a adesão com a fase polimérica. Como resultado, esse mecanismo se tornou majoritário.

4.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

4.7.1. Módulo de Armazenamento (E')

A análise dinâmico-mecânica (DMA) consiste em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante em função da temperatura. Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura [78]. Dessa forma, essa técnica fornece informação a respeito do comportamento visco-elástico dos sistemas poliméricos, separando em duas componentes: a elástica (módulo de armazenamento, E') e a viscosa (módulo de perda, E''). O módulo de armazenamento representa a energia mecânica armazenada no sistema por ciclo (porque a resposta do sólido é elástica), enquanto que o módulo de perda representa a energia dissipada por ciclo, que pode ser atribuída ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações [79].

A Figura 25 apresenta o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura obtidos por análise dinâmico-mecânica para a PA 6 e seus compósitos.

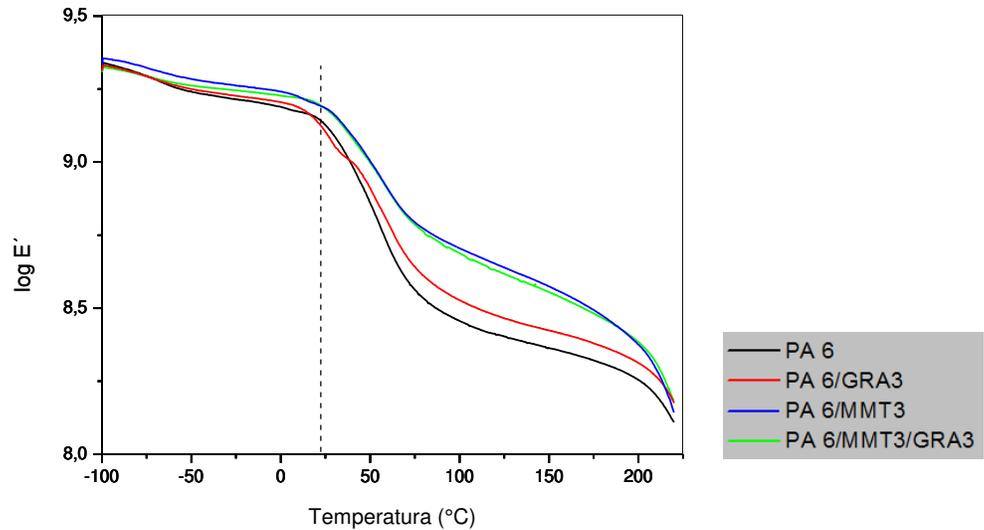


Figura 25 – Curvas de $\log E' \times$ Temperatura para a PA6 e alguns de seus compósitos.

A PA 6 apresenta duas quedas na curva de $E' \times T$, sendo a primeira delas na faixa de 25 a 60 °C devido a transição vítrea (T_g) e a segunda acima de 220 °C referente à fusão (T_f). Tanto para os compósitos binários contendo 3 % de grafite ou de MMT, quanto ternários contendo 3 % de cada carga, a magnitude da queda do módulo de E' na região da transição vítrea da PA 6 é menor do que para o caso da PA 6 pura, indicativo de efeito de reforço da carga e melhor desempenho mecânico para temperaturas acima da T_g em relação a PA 6 pura. Nota-se, entretanto, que o efeito provocado pela argila é mais acentuado do que o apresentado pela grafite, e que o efeito conjunto das duas cargas não muda em relação ao efeito provocado pela presença somente da argila.

A queda menos acentuada no módulo de E' para os compósitos não poderia ser justificada pela mudança de cristalinidade da matriz polimérica, pois implicaria dizer pelos resultados que houve uma diminuição da fração amorfa e não é isso que mostram os resultados de DSC. Dessa forma, a única explicação plausível é a capacidade de reforço que as cargas proporcionam ao material, conforme

evidenciam os resultados das análises mecânicas, como o módulo de Young que se traduz na rigidez do material (Tabela 5).

4.7.2. Módulo de Perda (E'')

A Figura 26 apresenta o módulo de perda (E'') em função da temperatura obtidos da análise dinâmico-mecânica de algumas amostras. As temperaturas referentes à relaxação β (T_β) e à transição vítrea (T_g) foram tomadas como as temperaturas correspondentes ao máximo do primeiro e do segundo pico nas curvas de $E'' \times T$, respectivamente.

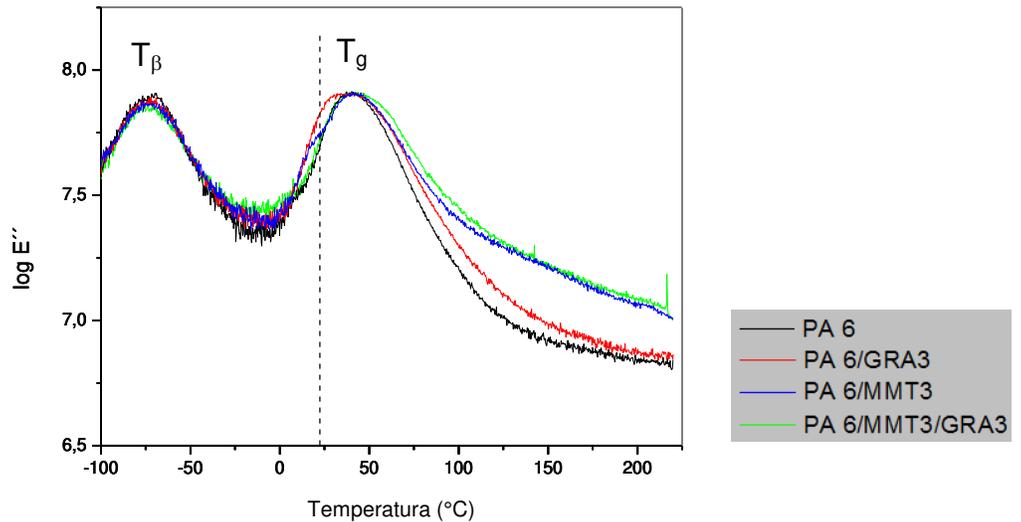


Figura 26 – Curvas de $\log E'' \times$ Temperatura para a PA6 e alguns de seus compósitos.

As curvas de $E'' \times T$ para a PA 6 apresentam máximo a aproximadamente 40 °C, correspondente a transição vítrea da PA 6. A adição das cargas de MMT e grafite praticamente não alterou a T_β e T_g da PA 6, conforme pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 – Temperaturas referentes à relaxação β (T_{β}) e à transição vítrea (T_g).

Composição	T_{β} (°C)	T_g (°C)
PA 6 puro	-71	40
PA 6/GRA3	-73	39
PA 6/MMT3	-73	42
PA 6/MMT3/GRA3	-74	42

Interessante observar que o módulo de perda a temperaturas acima do máximo do 2º pico (acima de 100 °C) tende a aumentar na ordem: PA 6 < PA 6/GRA3 < PA 6/MMT3 < PA 6/MMT3/GRA3. Isto indica que os compósitos dissipam mais energia mecânica nesta faixa de temperatura do que a PA 6. Também nesta faixa de temperatura E' varia conforme: PA 6 < PA 6/GRA3 < PA 6/MMT3 < PA 6/MMT3/GRA3, indicando que os compósitos também possuem maior capacidade de armazenamento de energia do que a PA 6. Na região de comportamento elástico, o balanço entre a capacidade dos compósitos em armazenar e dissipar energia é dado pelo fator de perda (item 4.7.3).

4.7.3. Fator de Perda ($\tan \delta$)

A Figura 27 apresenta as curvas de $\tan \delta$ (fator de perda) em função da temperatura para a PA 6 e seus compósitos. O fator de perda ou damping (amortecimento) expressa a razão entre a capacidade do material em converter energia mecânica em calor (dissipação de calor) pela capacidade de armazenar energia elástica [79]. De acordo com a Figura 27, a intensidade do pico referente à transição vítrea diminui com a adição de cargas, sendo mais intensa a redução para a PA 6/MMT3, revelando a redução da tenacidade do material. Acima de 100 °C, os compósitos com MMT apresentam maiores valores de $\tan \delta$, sugerindo que estes compósitos apresentam maior capacidade de dissipação de energia, do que de armazenagem, na região de comportamento elástico.

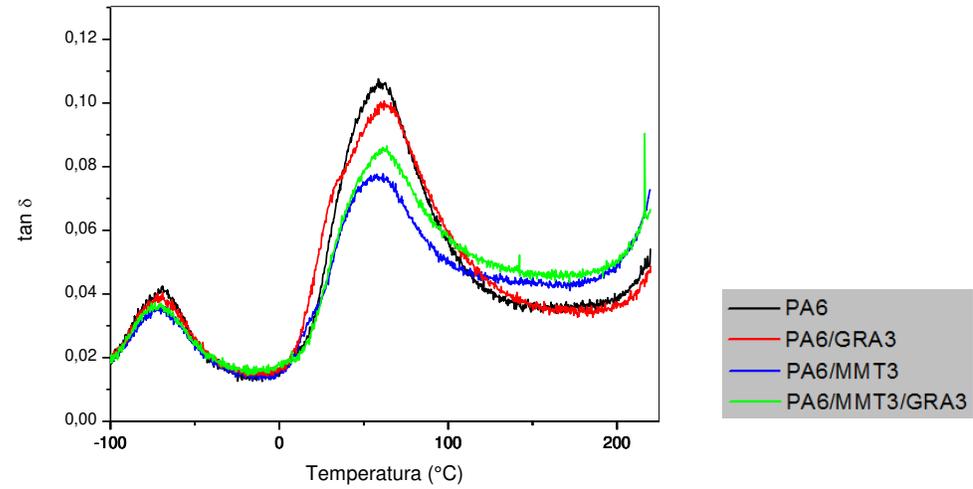


Figura 27 – Curvas de $\tan \delta$ x Temperatura para a PA 6 e alguns de seus compósitos.

5. CONCLUSÃO

Os materiais de elevado desempenho mecânico aplicados a engenharia requerem essencialmente elevada rigidez. Considerável incremento nesta propriedade foi observado para a rigidez da PA 6 após adição da MMT e GRA, sendo maior nos compósitos binários com GRA. Portanto, a GRA oferece maior capacidade de reforço ao material do que as partículas de argila, o que pode ser explicado principalmente pelo maior módulo de elasticidade do GRA (1 TPa comparado a 170 GPa para a argila). Comportamento similar foi observado nos trabalhos de Fukushima e colaboradores com matriz de PLA e de Yasmin e colaboradores com resina epóxi. No entanto, interessante, os sistemas ternários foram os que apresentaram os maiores ganhos na rigidez do material, devido ao efeito co-reforçante de ambas as cargas e suas interações aditivas/favoráveis com a PA 6.

As análises térmicas demonstraram que não houve alteração na estabilidade térmica tanto nos compósitos binários, quanto nos ternários, porém os valores de $T_{máx.}$ foram alterados em função da presença de cargas, indicando que elas aceleraram a taxa de liberação dos voláteis na matriz polimérica, ou seja, aumentaram a cinética de degradação do polímero. Os resultados de DSC indicaram que a grafite atua como agente nucleante da PA 6, enquanto que a montmorilonita induz a formação da fase γ .

Através das imagens por SEM e TEM e também pelos difratogramas pode-se concluir que a montmorilonita apresentou-se bem dispersa na matriz poliamídica, encontrando-se tanto na forma delaminada, fato este desejado para maximização das propriedades do material, como também na forma de agregados. Já a grafite, apesar de apresentar boa dispersão e adesão ao polímero, não sofreu esfoliação, evidenciando que a mistura mecânica pelo processo de extrusão, nas condições adotadas neste trabalho, não foi suficiente para separar as camadas de grafeno. No entanto, a presença de grafite nos compósitos ternários induziu a extensão da esfoliação da argila, conforme evidenciado por DRX e TEM.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Billmeyer, F. W., "Textbook of Polymer Science", Ed. John Wiley & Sons, New York (1984), 3ª ed., Cap. 15, p. 407-410.
- [2] Mascia, L., "Thermoplastics: Materials Engineering", Ed. Elsevier Science Publishers LTD, London (1989), 2ª ed., Cap. 2, p. 47-48.
- [3] Nicholson, J. W., "The Chemistry of Polymers", Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997), 2ª ed., p. 13-15.
- [4] Mano, E., Mendes, L., "Introdução à Polímeros", Ed. Edgard Blucher, São Paulo (2004), 2ª ed., p. 69.
- [5] Walsh, D. J., Allen, G., Bevington, J. C., Booth, C., Prince, C., "Encyclopedia of comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, Oxford (1989), Vol. 7, p. 449-463.
- [6] Debelak, B., Lafdi, K., *Carbon*, 45 (2007), 1727-1734.
- [7] Rodriguez, A., Lloret, P., Cardell, C., Navarro, A., *Appl. Clay Sci.*, 43 (2009), 91-97.
- [8] Rabello, M., "Aditivação de Polímeros", Ed. Artliber, São Paulo (2000), p.173-197.
- [9] Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *Polym. Prepar.*, 28 (1987), 447-448
- [10] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima Y., Kurauchi, T., *J. Mater. Res.*, 8 (1993), 1179-84.
- [11] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito. O., *J Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31 (1993), 1755-8.
- [12] Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kuruuchi, T., Kamigaito, O., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 171 (1990), 45-50.

- [13] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito. O., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31 (1993), 983-6.
- [14] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, Fukushima, Y., A., Kurauchi, T., *J. Mater. Res.*, 8 (1993), 1185-9.
- [15] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito. O., *J. Appl. Polym. Sci.*, 49 (1993), 1259-64.
- [16] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito. O., *Materiaru Raifu* (Japão), 5 (1993), 13-17.
- [17] Paul, D.R, Robeson, L.M., *Polymer*, 49 (2008) 3187.
- [18] Isitman, N., Gunduz, H., Kaynak, C., *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (2009) 2241.
- [19] Fedullo, N., Sorlier., E., Sclavons, M., Bailly, C., Lfebvre, J., Devaux, J., *Prog. Org. Coat.*, 58 (2007) 87.
- [20] Liu, T., Tjiu WC., He, C., Na, SS., Chung, TS., *Polym. Int.*, 53 (2004), 392-9.
- [21] Rhutesh, K., Paul, DR., *Polymer*, 45 (2004), 2991-3000.
- [22] Wang, S., Hu, Y., Zonga, R., Tanga, Y., Chen, Z., Fan, W., *Appl. Clay Sci.*, 25 (2004), 49-55.
- [23] Balaz, A., Singh, C., Zhulina, E., *Macromolecules*, 31 (1998), 18370-81.
- [24] Van Olphen, H., *An Introduction to clay colloid chemistry*, New York, Interscience, 1963.
- [25] LeBaron, PC., Wang, Z., Pinnavaia, TJ., *Appl. Clay Sci.*, 15 (1999), 11-29.
- [26] Pinnavaia, TJ., Beall, GW., *Polymer Clay nanocomposites*, New York, John Wiley & Sons, 2000.
- [27] Yariv, S., Cross, H., *Organo-clay complexes and interactions*, New York, Marcel Dekker, 2002.
- [28] Ray, SS., Okamoto, M., *Prog. Polym. Sci.*, 28 (2003), 1539-641.

- [29] Mai, Y., Yu, Z., *Polymer Nanocomposites*, Woodhead, Cambridge (2006).
- [30] Hussain, F., Hojjati, M., *J. Compos. Mater.*, 40 (2006), 1511-65.
- [31] Hunter, DL., Kamena, KW., Paul, DR., *MRS Bull*, 32 (2007), 2806.
- [32] Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Vaia, R., hunter, D., *Thermochim. Acta* (2001), 367-368; 339-50.
- [33] Xie, W., Gao, Z., Pan, WP., Hunter, Sigh, A., Vaia, R., *Chem. Mater.*, 13 (2001), 2979-90.
- [34] Xie, W., Xie, R., Pan, WP., Hunter, D., Koene, B., Tan, LS., *Chem. Mater.*, 14 (2002), 4837-45.
- [35] Isitman, N., Gunduz, H., Kaynak, C., *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (2009) 2241.
- [36] Vaia, RA, Giannelis, EP., *Macromolecules*, 8 (1997), 7990-9.
- [37] Vaia, RA, Giannelis, EP., *Macromolecules*, 8 (1997), 8000-9.
- [38] Lee, JY, Baljon, ARC, Lorin, RF., *J. Chem. Phys.*, 111 (1990), 9754-60.
- [39] Manias, E., Chen, H., Krishnamoorti, R., Grenzer, J., Kramer, EJ, Giannelis, EP., *Macromolecules*, 33 (2000), 7955-66.
- [40] Fornes, TD, Yoon, PJ, Keskkula, H., Paul, DR., *Polymer*, 42 (2001), 9929.
- [41] Denis, HR, Hunter, DI, Chang, D, Kim, S, White, JL, Cho, JW, et al. *Polymer*, 42 (2001), 9513.
- [42] Chavarria, K., Shah, RK, Hunter, DL, Paul, DR, *Polym. Eng. Sci.*, 47 (2007), 1847.
- [43] Fornes, TD, Hunter, DL, Paul, DR, *Macromolecules*, 30 (2004), 1793.
- [44] Hotta, S., Paul, DR, *Polymer*, 45 (2004), 7639.
- [45] Shah, RK, Hunter, DL, Paul, DR, *Polymer*, 46 (2005), 2646.
- [46] Shah, RK, Paul, DR, *Macromolecules*, 39 (2006), 3528.

- [47] Yasmin, A., Luo, J., Daniel, I., *Compos. Sci. Technol.*, 66 (2006) 1182–1189
- [48] Zheng, W., Wong, SC., Sue, HJ., *Polymer*, 73 (2002) 6767.
- [49] Huang, JH., Baird, DG., McGrath, JE., *J. Power Source*, 150 (2005) 110
- [50] Chen, XM., Wei Chen, J., Yi Huang, WJ., *Mater. Sci. Lett.*, 21 (2002) 213.
- [51] Fukushima, K., Murariu, M., Camino, G., Dubois, P., *Polym. Degrad. Stab.*, 95 (2010) 1063-1076.
- [52] Debelak, B., Lafdi, K., *Carbon*, 45 (2007), 1727-34.
- [53] Uhl, F., Yao, Q., Nakajima, H., Manias, E., Wilkie, C., *Polym. Degrad. Stab.*, 89 (2005), 70-84.
- [54] Ning, D., Chao-yue, Z., Qiao, C., Gang, W., Rong, L., *Mater. Chem. Phys.*, 120 (2010), 167-172.
- [55] Kuila, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N., Bose, S., Lee, J., *Prog. Polym. Sci.*, (2010), doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005.
- [56] Dayma, N., Satapathy, B., *Mater. Des.*, 31 (2010) 4693-4703.
- [57] Malchev, P., de Vos, G., Picken, S., Gotsis, A., *Compos. Sci. Technol.*, 70 (2010) 734-742.
- [58] Ma., C., Mai, Y., Rong, M., Ruan, W., Zhang, M., *Compos. Sci. Technol.*, 67 (2007) 2997-3005.
- [59] Fortunati, E., Armentano, I., Kenny, J.M., *Polym. Degrad. Stab.*, 95 (2010) 2200-2206
- [60] Pramoda, K.P., Liu, t., Liu, Z., He, C., Sue, H-J, *Polym. Degrad. Stab.*, 81 (2003), 47-56.
- [61] Chavarria, F., Paul, D., *Polymer*, 45 (2004) 8501-8515.
- [62] Leite, A., Maia, L., Pereira, O., Araújo, E., Lira, H., Castro, W., *J. Alloys Comp.*, 495 (2010) 596-597.

- [63] Cho, J., Paul, D., *Polymer*, 42 (2001) 1083-1094.
- [64] Shah, R., Paul, D., *Polymer*, 45 (2004) 20991-3000.
- [65] Liu, S., Hwang, S., Yeh, J., Hung, C., *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38 (2011) 37-43
- [66] Jang, B., Wilkie, C., *Polymer*, 46 (2005), 3264-74.
- [67] Paci, M., Filippi, S., Magagnini, P., *Eur. Polym. J.*, 46 (2010), 838-853.
- [68] Kashiwagi, T., Harris, R., Zhang, X., Briber, R., Cipriano, B., Raghavan, S., *Polymer*, 45 (2004), 881-91.
- [69] Dabrowski, F., Bourbigot, S., Delobel, R., Le Bras, M., *Eur. Polym. J.*, 36 (2000), 273-84.
- [70] Davis, R., Gilma, J., VanderHart, D., *Polym. Degrad. Stab.*, 79 (2003), 111-121.
- [71] Hedicke, K., Wittich, H., Mehler, C., Gruber, F., Altstadt, V., *Compos. Sci. Technol.*, 66 (2006) 572-575.
- [72] Fornes, T., Paul, D., *Polymer*, 44 (2003), 3945-61.
- [73] Homminga, D., Goderis, B., Mathot., V., Groeninckx, G., *Polymer*, 47 (2006), 1630-39.
- [74] Katoh, Y., Okamoto, M., *Polymer*, 50(2009), 4718-26.
- [75] Weng, W., Chen, G., Wu, D., *Polymer*, 44 (2003). 8119-32.
- [76] Wu, B., Gong, Y., Yang, G., *J. Mater. Sci.*, 46 (2011), 5184-91.
- [77] Zhao, Y., Xiao, M., Wang., S., Ge, X., Meng, Y., *Compos. Sci. Technol.*, 67 (2007), 2528-34.
- [78] Cassu, S., Felisberti, M., *Quím. Nova*, 28 (2005), 255-263.
- [79] Taboada, O., Carvalho, R., Sobral, P., *Quím. Nova*, 31 (2008), 384-393.

ANEXO A

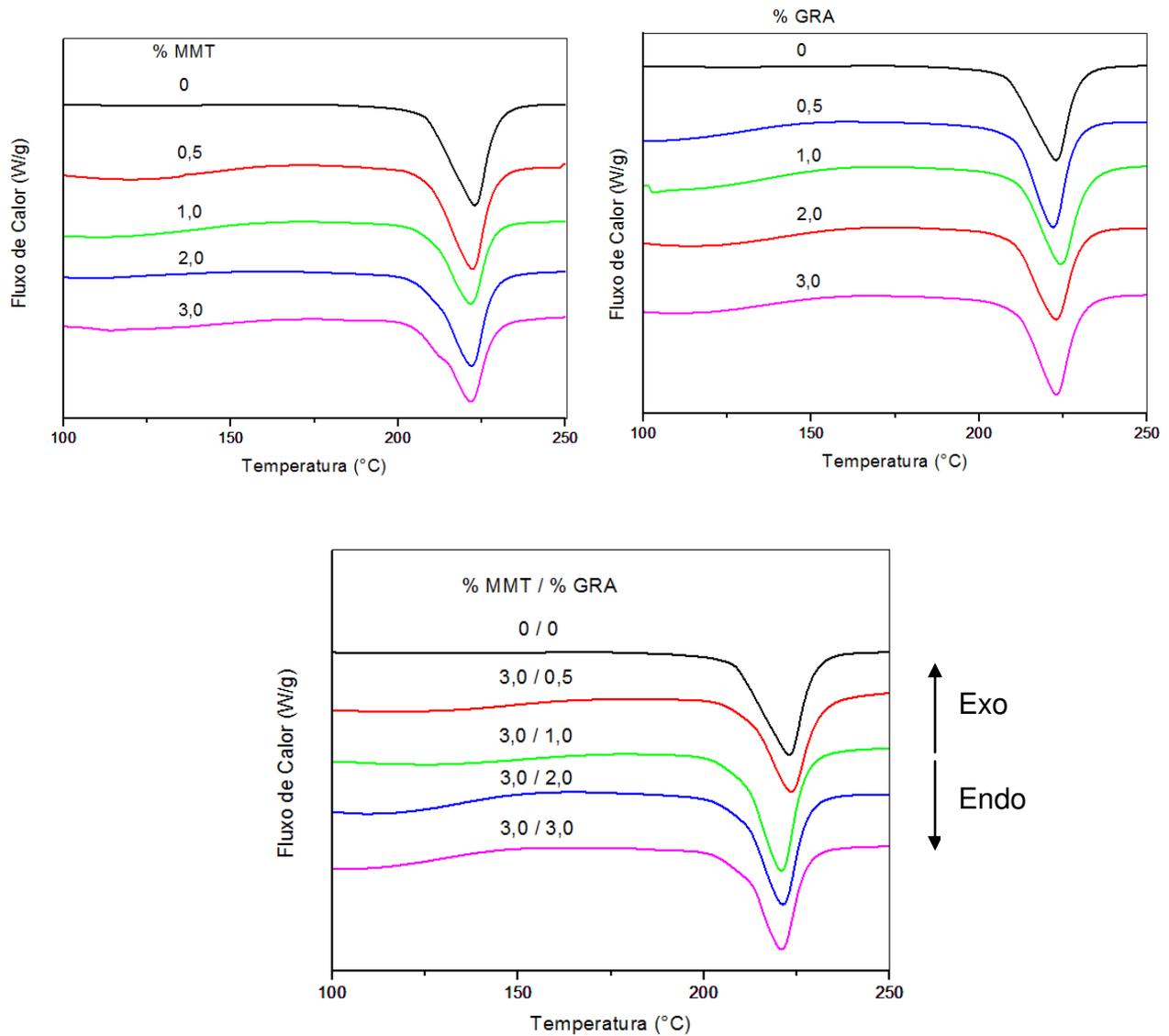


Figura 28 – Curvas de DSC* referentes ao 1º aquecimento para os compósitos binários de (a) PA6/MMT, (b) PA6/GRA e (c) PA6/MMT/GRA.

*As curvas foram deslocadas na vertical para melhor comparação.

