

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
BLENDAS DE PA6/AES COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMERO ACRÍLICO

Amanda Dantas de Oliveira

São Carlos
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
BLENDAS DE PA6/AES COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMERO ACRÍLICO**

Amanda Dantas de Oliveira

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: CNPQ

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O48dc Oliveira, Amanda Dantas de.
Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de
blendas de PA6/AES compatibilizadas com copolímero
acrílico / Amanda Dantas de Oliveira. -- São Carlos :
UFSCar, 2014.
231 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Blendas poliméricas. 2. Nanocompósitos. 3. Poliamida
6. 4. Argila organofílica. 5. Tenacificação. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

A minha filha Ana Beatriz,
Ao Henrique,
Aos meus pais, Maria das Graças e Anaelson.

VITAE DA CANDIDATA

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2009).
Engenheira de Materiais pela UFCG (2007).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
AMANDA DANTAS DE OLIVEIRA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 31 DE MARÇO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



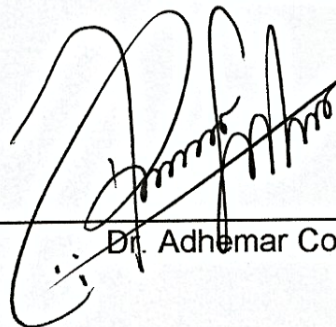
Dr. Luiz Antonio Pessan
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



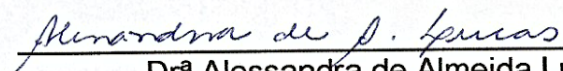
Dr. Antonio José Felix de Carvalho
EESC/USP



Dr. Fabio Roberto Passador
UNIFESP



Dr. Adhemar Colla Rúvolo Filho
DEMa/UFSCar



Drª Alessandra de Almeida Lucas
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, apoio, confiança e paciência neste trabalho.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao aluno de iniciação científica Marco Keun Jung por toda a ajuda, apoio e amizade.

Ao aluno de mestrado Lucas Daniel Chiba de Castro por toda ajuda e amizade.

Ao Dr. Nelson Marcos Larocca, pelo auxílio com as análises de microscopia.

À Profa. Dra. Alessandra Lucas, pelo auxílio com as medidas e interpretação dos dados de SAXS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, pelo excelente apoio na realização dos experimentos de raios X.

Ao Prof. Dr Antônio José Felix de Carvalho, pelo auxílio com as medidas de condutividade.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, em especial à Léa Maria de Almeida, pelo auxílio com os ensaios de DSC dos nanocompósitos.

À Dra. Ana Catarina Gomes de Oliveira, pelo auxílio com os ensaios de TGA.

Ao Dr. Juliano Marini, pela amizade e auxílio com ensaios reológicos.

Aos colegas da pós-graduação pela amizade, apoio e momentos de contração, em especial ao Fabio, Adillys, Rafael, Aline, Cesar.

Ao Lourival, Osvaldo, Fernando e Helena, pela ajuda com os equipamentos de processamento e caracterização.

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos de poliamida 6 (PA6) tenacificados foram obtidos através da incorporação de acrilonitrila-EPDM-estireno (AES). O copolímero acrílico metacrilato de metila-anidrido maleico (MMA-MA) foi utilizado como agente de compatibilização para este sistema. O efeito da ordem de mistura dos componentes e da adição de três argilas montmorilonitas (Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺) foi investigado. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional e caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X de baixo ângulo (SAXS) e alto ângulo (WAXD), ensaios mecânicos, térmicos e reológicos. A morfologia e propriedades dos nanocompósitos foram significativamente afetadas pelas diferentes nanoargilas e sequências de mistura. As caracterizações por MET, WAXD e SAXS indicaram a presença de estrutura intercalada para os nanocompósitos com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, em contraste com aqueles preparados com Cloisite[®]30B que apresentaram estrutura esfoliada. A adição das nanoargilas à blenda aumentou o módulo de elasticidade destes materiais. Excelentes resultados de resistência ao impacto foram obtidos para os nanocompósitos compatibilizados com o MMA-MA (sistemas PA6/AES/argila/MMA-MA) em relação à blenda PA6/AES e aos sistemas ternários PA6/AES/argila, evidenciando a presença efetiva do copolímero como agente de compatibilização destes sistemas. Foi possível obter um aumento na rigidez nas misturas com Cloisite[®]20A, acompanhado de um correspondente aumento na tenacidade quando a argila está presente em ambas as fases. Um aumento bastante significativo nos valores de período longo dos nanocompósitos em relação à PA6 foi observado através dos resultados de SAXS obtidos em diferentes temperaturas. Blendas poliméricas de PA6/AES compatibilizadas com MMA-MA também foram preparadas e foram verificados aumentos significativos nas propriedades mecânicas destes materiais em relação à blenda pura sem agente compatibilizante.

ABSTRACT

Toughened polyamide 6 (PA6) nanocomposites were obtained by incorporation of acrylonitrile-EPDM-styrene (AES). As compatibilizing agents was used the copolymer methyl methacrylate-anhydride (MMA-MA). The effect of the blending protocol of the components and of the addition of three montmorillonites (Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A and Cloisite[®]Na⁺) was investigated. The nanocomposites were prepared in a twin screw extruder and then its microstructure, lamellar structure, mechanical, thermal and rheological properties were characterized. The morphology and properties of the nanocomposites were significantly affected by different nanoclays and blending protocol. The characterizations by transmission electron microscopy (TEM), small angle X-ray scattering (SAXS) and wide angle X-ray diffraction (WAXD) indicated intercalated structures for the nanocomposites with Cloisite[®]20A and Cloisite[®]Na⁺, in contrast to the ones prepared with Cloisite[®]30B that exhibited exfoliated structure. The addition of nanoclays in the blends increased the modulus for all nanocomposites with respect to the pure blend. Excellent impact strength results were obtained for the nanocomposites compatibilized with MMA-MA with respect to the blend PA6/AES and ternary systems ternary (PA6/AES/clay), demonstrating the effective presence of the copolymer as a compatibilizer of these systems. It was observed a good correlation between mechanical properties and morphology. An increase in rigidity is accompanied by a corresponding increase in toughness when the clay is present in both phases. A significant increase in long period of nanocomposites compared to the PA6 was observed through SAXS results. In this work, polymer blends compatibilized with MMA-MA were also prepared and a significant increases in the mechanical behavior these materials was observed.

PUBLICAÇÕES

Congressos Internacionais

- OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Effects of clay type on the mechanical behavior of PA6/AES blends. In: 29th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-29). Nuremberg, Alemanha, 2013.

- OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Effect of clay modification on the thermal properties of polyamide 6/acrylonitrile-EPDM-styrene/montmorillonite nanocomposites. In: 30th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-30). Cleveland, Ohio, USA, 2014.

- OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN. Influence of nanoclay modification and blending sequence on the rheological, mechanical and morphological properties of polyamide 6/acrylonitrile-EPDM-styrene nanocomposites. In: XIV Latin American Symposium on Polymers, XII Ibero American Congress on Polymers (XIV SLAP, XII CIP). Porto de Galinhas, Brazil, 2014.

Congressos Nacionais

- JUNG, M. K.; PESSAN, L. A.; OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C. Tenacificação de nanocompósitos de matriz polimérica através da incorporação do AES e do compatibilizante acrílico MMA-MA. In: XX Congresso de Iniciação Científica da UFSCar (XX CIC). São Carlos - SP, 2013.

- OLIVEIRA, A. D.; JUNG, M. K.; CASTRO, L. D. C.; PESSAN. Efeito da sequência de mistura na preparação de nanocompósitos PA6/argila tenacificados com AES e o compatibilizante acrílico MMA-MA. In: 10^o Jornada

Científica e Tecnológica da UFSCar/XXI Congresso de Iniciação Científica (XXI CIC). São Carlos - SP, 2013.

- OLIVEIRA, A. D.; JUNG, M. K.; CASTRO, L. D. C.; PESSAN, L. A. Propriedades mecânicas e reológicas de blendas de PA6/AES na presença de copolímero acrílico reativo (MMA-MA). In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis - SC, 2013.

- JUNG, M. K.; OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; PESSAN, L. A. Tenacificação de nanocompósitos de matriz de blenda PA6/AES com a introdução do compatibilizante acrílico MMAMA. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis - SC, 2013.

- OLIVEIRA, A. D.; JUNG, M. K.; CASTRO, L. D. C.; PESSAN, L. A. Efeito da concentração do grupo anidrido maleico do compatibilizante na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas PA6/AES. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (21CBECIMAT). Cuiabá - MT, 2014.

Periódicos

- OLIVEIRA, A. D.; JUNG, M. K.; CASTRO, L. D. C.; PESSAN, L. A. Influência da Modificação da Nanoargila nas Propriedades Mecânicas, Termo-mecânicas e Morfológicas de Nanocompósitos de Blendas de Poliamida 6/Acrilonitrila-EPDM-estireno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (Aprovado).

- OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; BEATRICE, C.; MARINI, J.; LUCAS, A. A.; PESSAN, L. A. Effects of maleic anhydride content of acrylic copolymers compatibilizers in the mechanical, rheological and morphological behavior of PA6/AES blends and of nanocomposites based on PA6/AES blends. *Composites Science and Technology* (Submetido).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxxii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Poliamida 6	5
2.2 Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES)	7
2.3 Blendas Poliméricas.....	8
2.3.1 Termodinâmica em Blendas Poliméricas	9
2.3.1.1 Compatibilidade de Blendas Poliméricas.....	10
2.3.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas	11
2.3.3 Blendas Poliméricas de PA6/AES.....	13
2.4 Nanocompósitos Poliméricos	16
2.4.1 Estrutura dos Argilominerais	18
2.4.2 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos.....	20
2.4.3 Nanocompósitos de Poliamida6/argila	22
2.4.4 Nanocompósitos de Poliamida 6 Tenacificada	24

2.4.5	Sequências de Mistura	26
2.5	Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)	28
2.5.1	Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Utilizando SAXS	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Materiais	43
3.1.1	Poliamida 6 (PA6).....	43
3.1.2	Terpolímero de Acrilonitrila/EPDM/Estireno (AES).....	43
3.1.3	Agente Compatibilizante.....	43
3.1.4	Montmorilonitas	44
3.2	Métodos Utilizados	45
3.2.1	Síntese dos Copolímeros Acrílicos.....	45
3.2.2	Caracterização dos Materiais Utilizados.....	48
3.2.2.1	Titulação Condutivimétrica	48
3.2.2.2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	49
3.2.2.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
3.2.2.4	Avaliação da Reatividade através de Reometria de Torque	50
3.2.2.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.2.3	Processamento das Blendas e dos Nanocompósitos Poliméricos	51
3.2.3.1	Obtenção das Blendas Poliméricas	52
3.2.3.2	Obtenção dos Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados com Diferentes Teores de Anidrido Maleico no Copolímero	53
3.2.3.3	Obtenção dos Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados através da adição de Argilas com Diferentes Modificadores Orgânicos	53
3.2.3.4	Obtenção dos Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados através de Diferentes Sequências de Mistura e Compatibilizados com o MMA-MA	54

3.2.4	Caracterização das Blendas e dos Nanocompósitos Poliméricos	56
3.2.4.1	Caracterização Mecânica	56
3.2.4.2	Caracterização Estrutural	57
3.2.4.3	Caracterização Térmica.....	59
3.2.4.4	Espalhamento de raios-X a Baixo Ângulo – SAXS	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Caracterização dos Materiais Utilizados	65
4.1.1	Titulação Condutivimétrica.....	65
4.1.2	Caracterização da Massa Molar dos Copolímeros Acrílicos	67
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho– FTIR.....	67
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA) dos Copolímeros.....	68
4.1.5	Caracterização da Reatividade dos Copolímeros Acrílicos.....	69
4.1.6	Estabilidade Térmica das Nanoargilas.....	75
4.2	Blendas Poliméricas.....	77
4.2.1	Caracterização Morfológica	77
4.2.2	Comportamento Mecânico das Blendas Poliméricas	81
4.2.2.1	Influência da Concentração de Anidrido Maleico no Copolímero e de Compatibilizante nas Propriedades Mecânicas de Blendas PA6/AES.....	81
4.2.3	Caracterização Térmica	86
4.2.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	86
4.2.3.2	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	89
4.2.3.3	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	95
4.2.4	Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)	96
4.3	Nanocompósitos Poliméricos	99
4.3.1	Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados com Diferentes Concentrações de Anidrido Maleico no Copolímero	99

4.3.1.1	Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos	99
4.3.1.2	Caracterização Mecânica.....	108
4.3.2	Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos através da adição de Argilas com Diferentes Modificadores Orgânicos e Diferentes Sequências de Mistura	112
4.3.2.1	Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos Poliméricos	113
4.3.2.2	Caracterização Mecânica.....	134
4.3.2.3	Caracterização Térmica	146
4.3.2.4	Espalhamento de Raios-X em Baixo ângulo (SAXS)	172
5	CONCLUSÕES.....	197
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	201
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	203

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Características gerais dos monômeros utilizados.	46
Tabela 3.2 Composições utilizadas para a preparação dos copolímeros MMA- MA.....	47
Tabela 3.3 Condições de moldagem por injeção.	52
Tabela 3.4 Composições da blenda ternária PA6/AES/MMA-MA.	52
Tabela 3.5 Sequências de mistura utilizadas na preparação dos nanocompósitos.	55
Tabela 4.1 Resultados obtidos da composição dos copolímeros MMA-MA.....	65
Tabela 4.2 Valores de massas molares e distribuição de massas molares copolímeros obtidas por GPC.	67
Tabela 4.3 Avaliação da perda de massa dos copolímeros para a temperatura de 230°C.	69
Tabela 4.4 Valores de torque da PA6 pura e para as misturas binárias PA6/MMA-MA.	71
Tabela 4.5 Valores de torque do AES, dos copolímeros puros e das misturas binárias AES/copolímero.....	74
Tabela 4.6 Valores de torque dos polímeros puros e para as blendas ternárias PA6/AES/copolímero.	75
Tabela 4.7 Módulo de elasticidade (E), tensão no escoamento (σ_E), tensão (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas com o copolímero MMA-MA.	81
Tabela 4.8 Resistência ao impacto (RI) da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas com o copolímero MMA-MA	86
Tabela 4.9 Valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) obtidos durante o resfriamento e de temperatura de fusão (T_m) e de entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos durante 2 ^o aquecimento.	88
Tabela 4.10 Temperatura de transição vítrea, transições secundárias e valores de tan δ obtidos nos ensaios de DMTA.....	95
Tabela 4.11 Valores de HDT das composições estudadas.....	96

Tabela 4.12 Valores de q_m , período longo (L), espessura de lamela cristalina (l_c) e amorfa (l_a) da PA6 e das blendas poliméricas.	98
Tabela 4.13 Valores de espaçamento basal (d_{001}) dos nanocompósitos de blendas PA6/AES com diferentes concentrações de MA no copolímero MMA-MA.	100
Tabela 4.14 Propriedades mecânicas sob tração dos nanocompósitos de blendas de PA6/AES com o copolímero MMA-MA.	109
Tabela 4.15 Resistência ao impacto Izod com entalhe dos nanocompósitos compatibilizados e de suas correspondentes blendas.	112
Tabela 4.16 Valores de distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD.	115
Tabela 4.17 Valores de distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD.	121
Tabela 4.18 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação.	125
Tabela 4.19 Módulo de elasticidade (E), tensão no escoamento (σ_E), tensão (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) dos nanocompósitos binários e sistemas ternários.	134
Tabela 4.20 Resistência ao impacto (RI) Izod com entalhe dos nanocompósitos binários e sistemas ternários.	137
Tabela 4.21 Módulo de elasticidade (E), tensão no escoamento (σ_E), tensão (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) das composições estudadas.	138
Tabela 4.22 Resistência ao impacto Izod (RI) com entalhe das composições estudadas.	141
Tabela 4.23 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível (T_i), temperatura de pico de perda de massa (T_p) e % de resíduo dos nanocompósitos binários e sistemas ternários.	149
Tabela 4.24 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível (T_i), temperatura de pico de perda de massa (T_p) e % de resíduo dos nanocompósitos estudados.	152

Tabela 4.25 Valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) obtidos durante o resfriamento e de temperatura de fusão (T_m) e de entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos durante 2º aquecimento.	158
Tabela 4.26 Proporção de fases cristalinas (α ou γ) da PA6 nos sistemas estudados.....	162
Tabela 4.27 Temperatura de transição vítrea e transições secundárias obtidas das curvas de $\tan \delta$ no ensaio de DMTA.....	169
Tabela 4.28 Parâmetros microestruturais obtidos por SAXS para a amostra de PA6.	183
Tabela 4.29 Parâmetros microestruturais obtidos por SAXS para as composições M1 _{30B} , M1 _{20A} e M1 _{Na}	190

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Polimerização da poliamida 6 por abertura da ϵ -caprolactama [1]....	5
Figura 2.2 Representação esquemática das ligações de hidrogênio formadas pelas estruturas cristalinas α e γ da PA6. As ligações de hidrogênio entre as cadeias da poliamida são representadas pelas linhas tracejadas [13].....	6
Figura 2.3 Estrutura química do AES.....	7
Figura 2.4 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos. α é o ângulo de orientação, B e L são a largura e o comprimento do esferóide [26].....	12
Figura 2.5 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [45].	18
Figura 2.6 Representação da estrutura da montmorilonita sódica[50].	19
Figura 2.7 Ilustração dos diferentes tipos de compósitos que podem ser formados da mistura entre silicatos lamelares e polímeros com os correspondentes resultados obtidos através das técnicas de WAXD e MET: (a) Compósito convencional, (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado [50].....	21
Figura 2.8 Representação esquemática de estruturas cristalinas em diversas escalas hierárquicas [71].	29
Figura 2.9 (a) Curva típica de SAXS para uma amostra de PA6, já corrigida em relação aos fatores experimentais. (b) Representação esquemática do período longo (L), espessura da lamela (l_c) e espessura da camada amorfa (l_a) [71]...	31
Figura 2.10 Representação esquemática de: (a) estrutura lamelar ideal; (b) a correspondente função correlação tridimensional $\Gamma(x,y,z)$ e (c) a correspondente função correlação unidimensional $\gamma_1(r)$ [69].....	33
Figura 2.11 Representação esquemática da distribuição de intensidade $I(q)$ no espaço recíproco de uma pilha de lamelas de tamanho finito [74].....	33
Figura 2.12 Função correlação típica indicando a obtenção dos parâmetros microestruturais [78].....	36

Figura 2.13 Distribuição unidimensional de densidade eletrônica para camadas alternadas de argila organofílica ou empilhamento lamelar de polímeros semicristalinos (modelo ideal de duas fases) [82].	37
Figura 2.14 Representação esquemática mostrando a distribuição de densidade eletrônica: (a) na argila organofílica e (b) no polímero [83,71].	38
Figura 2.15 (a) Curvas de espalhamento de SAXS/representação esquemática da dispersão da nanoargila e (b) Função correlação unidimensional nos sistemas estudados por Carli e colaboradores [84].	39
Figura 3.1 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite [®] 30B [86].	44
Figura 3.2 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite [®] 20A [86].	45
Figura 3.3 Unidade de repetição do copolímero MMA-MA.	46
Figura 3.4 Copolimerização do MMA com MA.	47
Figura 3.5 Esquema usado na polimerização do MMA-MA.	47
Figura 3.6 Ilustração da reação de hidrólise dos grupos anidridos do copolímero MMA-MA [39].	49
Figura 3.7 Ilustração do perfil de rosca utilizado na extrusão.	51
Figura 3.8 Deconvolução da curva de WAXD da PA6.	58
Figura 3.9 (a) Arranjo experimental montado na linha de SAXS do LNLS e (b) Esquema do sistema utilizado nas experiências simultâneas de SAXS/DSC (adaptado de [88]).	62
Figura 3.10 (a) Célula de DSC e (b) amostras contidas no porta-amostra de alumínio e seladas com kapton.	63
Figura 4.1 Curvas de titulação condutivimétrica dos copolímeros MMA-MA.	66
Figura 4.2 Espectro de FTIR para o copolímero MMA-MA com 3 e 5% em massa de anidrido maleico.	68
Figura 4.3 Análise termogravimétrica dos copolímeros MMA-MA.	69
Figura 4.4 Reações químicas entre o grupo anidrido maleico e a PA6 [94].	70
Figura 4.5 Curvas de torque para as misturas PA6/MMA-MA (90/10, 80/20 e 70/30%) medidas a 240°C e 60 rpm.	71
Figura 4.6 Curvas de torque para as misturas AES/MMA-MA (90/10, 80/20 e 60/30%) da blenda AES/MMA-MA com 3, 5 e 10% de MA.	73

Figura 4.7 Curvas de torque para as misturas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%).....	74
Figura 4.8 Análise termogravimétrica das argilas Cloisite [®] Na ⁺ , 30B e 20A.	76
Figura 4.9 Curvas de DTG para as argilas Cloisite [®] Na ⁺ , 30B e 20A.....	76
Figura 4.10 Micrografias obtidas por MET das blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%) com diferentes concentrações de MA no copolímero: (a) PA6/AES; (b) PA6/AES/MMA-MA1,4; (c) PA6/AES/MMA-MA2,1 e (d) PA6/AES/MMA-MA2,2.....	79
Figura 4.11 Micrografias das blendas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%) com diferentes concentrações de MA no copolímero: (a) PA6/AES/MMA-MA1,4; (b) PA6/AES/MMA-MA2,1 e (c) PA6/AES/MMA-MA2,2.	80
Figura 4.12 Módulo de elasticidade da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.	82
Figura 4.13 Tensão no escoamento da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.	83
Figura 4.14 Alongamento na ruptura da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.	84
Figura 4.15 Resistência ao impacto da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.	85
Figura 4.16 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%): (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento.....	87
Figura 4.17 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%): (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento.	87
Figura 4.18 Módulo de armazenamento em função da temperatura para os materiais puros e para as blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA com 3% de	

MA e diferentes teores de compatibilizante. (a) PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%) e (b) PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%).....	90
Figura 4.19 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os materiais puros e para as blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%). (a) intervalo de temperatura de -100 a 0°C; (b) intervalo de temperatura de 0 a 140.	91
Figura 4.20 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%) preparadas com diferentes teores de anidrido maleico no copolímero: (a) intervalo de temperatura de -100 a 0°C; (b) intervalo de temperatura de 0 a 140°.	93
Figura 4.21 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%) preparadas com diferentes teores de anidrido maleico no copolímero.....	94
Figura 4.22 HDT da PA6 pura, da blenda PA6/AES e dos sistemas compatibilizados.	96
Figura 4.23 Curvas de SAXS, intensidade vs. vetor de espalhamento (q), para a PA6, para a blenda PA6/AES e sistemas compatibilizados: (a) 68,25/29,25/2,5% e (b) 66,5/28,5/5%.	97
Figura 4.24 Curvas de $I(q) \cdot q^2$ (correção de Lorentz) para a PA6, para a blenda PA6/AES e sistemas compatibilizados: (a) 68,25/29,25/2,5% e (b) 66,5/28,5/5%.	97
Figura 4.25 Difratogramas de raios-X da Cloisite [®] 30B e dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA preparados com diferentes concentrações de MA no copolímero MMA-MA.....	100
Figura 4.26 Viscosidade em função da frequência, a 240°C, para a PA6 pura e para dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA preparados com diferentes concentrações de MA no copolímero MMA-MA.	101
Figura 4.27 (a) G' em função da frequência de oscilação e (b) G'' em função da frequência de oscilação para a PA6 pura e para dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA preparados com diferentes concentrações de MA no copolímero.....	102

Figura 4.28 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos compatibilizados em relação à concentração de MA no copolímero: (a ₁), (a ₂), (a ₃) e (a ₄) 66.000x; (b ₁), (b ₂), (b ₃) e (b ₄) 110.000x.....	104
Figura 4.29 Micrografias obtidas por MET da blenda PA6/AES e sistema ternário.....	105
Figura 4.30 Micrografias dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA e de suas correspondentes blendas.	106
Figura 4.31 Tensão no escoamento dos nanocompósitos em relação à concentração de anidrido maleico.....	110
Figura 4.32 Módulo de elasticidade dos nanocompósitos e blendas em relação à concentração de anidrido maleico.....	110
Figura 4.33 Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos compatibilizados em relação à concentração de anidrido maleico.	112
Figura 4.34 Difractogramas de raios-X das argilas puras, dos nanocompósitos binários (PA6/argila e AES/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	114
Figura 4.35 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos binários: (a) PA6/30B (110.000x); (b) PA6/20A (110.000x) e (c) PA6/Na (66.000x).....	116
Figura 4.36 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos ternários com Cloisite [®] 30B (PA6/AES/30B): (a) 66.000x e (b) 110.000x.	117
Figura 4.37 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos ternários com Cloisite [®] 20A (PA6/AES/20A): 110.000x.....	118
Figura 4.38 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos ternários com Cloisite [®] Na ⁺ (PA6/AES/Na): (a) 66.000x e (b) 110.000x.....	118
Figura 4.39 Micrografias obtidas por MET da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos ternários PA6/AES/argila: (a) PA6/AES; (b) PA6/AES/30B; (c) PA6/AES/20A e (d) PA6/AES/Na.....	119
Figura 4.40 Difractogramas de raios-X das argilas puras e dos nanocompósitos obtidos por diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	120

Figura 4.41 Viscosidade em função da frequência, a 240°C, para a PA6 pura, para a blenda PA6/AES e para os nanocompósitos obtidos por diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	122
Figura 4.42 G' e G'' em função da frequência de oscilação para os nanocompósitos: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	124
Figura 4.43 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite [®] 30B: (a)110.000x; (b) 66.000x; (c) 66.000x; (d) 66.000x.	126
Figura 4.44 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite [®] 20A: (a) 31.000x; (b) 66.000x; (c) 88.000x.....	128
Figura 4.45 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite [®] Na ⁺ : (a) 40.000x; (b) 66.000x; (c) 66.000x; (d) 66.000x.....	129
Figura 4.46 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite [®] 30B. Aumentos de 15.000x.....	130
Figura 4.47 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite [®] 20A. (a) e (b)15.000x; (c) 19.500x.....	132
Figura 4.48 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite [®] Na ⁺ : (a) 19.500x; (b), (c) e (d)15.000x.	133
Figura 4.49 Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA6 pura, da blenda PA6/AES nanocompósitos estudados: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	136
Figura 4.50 Resistência ao impacto Izod com entalhe dos sistemas ternários PA6/AES/30B, PA6/AES/20A e PA6/AES/Na.....	137
Figura 4.51 Módulo de elasticidade em função do tipo de nanoargila para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.	139

Figura 4.52 Tensão no escoamento em função do tipo de nanoargilas para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.	140
Figura 4.53 Resistência ao impacto em função do tipo de nanoargila para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.	141
Figura 4.54 Módulo de elasticidade versus resistência ao impacto Izod para os sistemas estudados: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	142
Figura 4.55 Módulo de elasticidade versus resistência ao impacto Izod para os materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura e nanoargilas.	146
Figura 4.56 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos estudados: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	147
Figura 4.57 Curvas de DTG dos nanocompósitos estudados: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺ .	148
Figura 4.58 Análise termogravimétrica da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	150
Figura 4.59 Curvas de DTG da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	151
Figura 4.60 Termogramas de DSC (resfriamento) da PA6 pura, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	153
Figura 4.61 Termogramas de DSC (2 ^o aquecimento) da PA6 pura, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	154

- Figura 4.62 Termogramas de DSC (resfriamento) dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 156
- Figura 4.63 Termogramas de DSC (2^o aquecimento) dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 157
- Figura 4.64 Difractogramas de raios-X na região de altos ângulos da PA6 pura, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 160
- Figura 4.65 Difractogramas de raios-X na região de altos ângulos da PA6 pura e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 161
- Figura 4.66 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura da PA6 pura, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários e sistemas ternários: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 164
- Figura 4.67 Módulo de armazenamento em função da temperatura dos polímeros puros, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 165
- Figura 4.68 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura da PA6 pura, da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 166
- Figura 4.69 Módulo de armazenamento em função da temperatura da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺. 168
- Figura 4.70 HDT da PA6 pura, das blenda PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA, do sistema ternário PA6/AES/30B e dos materiais obtidos através de diferentes

sequências de mistura: (1) PA6; (2) PA6/AES; (3) PA6/AES/MMA-MA; (4) PA6/30B; (5) PA6/AES/30B; (6) M1 _{30B} ; (7) M2 _{30B} ; (8) M3 _{30B} ; (9) M4 _{30B}	170
Figura 4.71 HDT da PA6 pura, das blenda PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA, do sistema ternário PA6/AES/20A e dos materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura: (1) PA6; (2) PA6/AES; (3) PA6/AES/MMA-MA; (4) PA6/20A; (5) PA6/AES/20A; (6) M1 _{20A} ; (7) M2 _{20A} ; (8) M3 _{20A} ; (9) M4 _{20A}	171
Figura 4.72 HDT da PA6 pura, das blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA, do sistema ternário PA6/AES/Na e dos materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura: (1) PA6; (2) PA6/AES; (3) PA6/AES/MMA-MA; (4) PA6/Na; (5) PA6/AES/Na; (6) M1 _{Na} ; (7) M2 _{Na} ; (8) M3 _{Na} ; (9) M4 _{Na}	171
Figura 4.73 Padrões de SAXS da PA6 obtidos durante o resfriamento da amostra.	173
Figura 4.74 Padrões de SAXS da PA6 obtidos durante o segundo aquecimento da amostra.	174
Figura 4.75 Curvas de $I(q)$ da PA6 em diferentes temperaturas: (a) obtidas durante o resfriamento e (b) segundo aquecimento.....	175
Figura 4.76 Determinação de I_B para uma amostra de PA6.	177
Figura 4.77 Curva de SAXS após correção de Lorentz para a PA6 ($T = 30^\circ\text{C}$). Efeito do espalhamento adicional I_B para altos valores de q	177
Figura 4.78 Curvas de $I(q) \cdot q^2$ (correção de Lorentz) da PA6 em diferentes temperaturas: (a) obtidas durante o resfriamento e (b) segundo aquecimento.	178
Figura 4.79 Gráfico utilizado para a determinação dos parâmetros de Porod (P e σ) para a amostra de PA6 obtida durante o ciclo de resfriamento ($T = 30^\circ\text{C}$).	180
Figura 4.80 Curva de $I(q)q^2$ ilustrando a extrapolação para altos valores de q	180
Figura 4.81 Curvas de função correlação unidimensional: (a) obtidas durante o resfriamento da amostra e (b) segundo aquecimento.....	181
Figura 4.82 Parâmetros lamelares, L , l_c e l_a , obtidos a partir da função correlação em diferentes temperaturas: (a) obtidas durante o resfriamento da amostra e (b) segundo aquecimento. Obtidos através da equação 2.9.	182

Figura 4.83 Modelo apresentando a mudanças morfológicas que ocorrem durante a cristalização e fusão subsequente [109].....	183
Figura 4.84 Curvas de $I(q)$ das nanoargilas Cloisite [®] 30B e Cloisite [®] 20A obtidas durante o segundo aquecimento.	184
Figura 4.85 Curvas de $I(q).q^2$ (correção de Lorentz) das nanoargilas Cloisite [®] 30B e Cloisite [®] 20A obtidas durante o segundo aquecimento.	185
Figura 4.86 Curvas de $I(q)$ da sequência de mistura M1 obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) M1 _{30B} ; (b) M1 _{20A} ; (c) M1 _{Na}	186
Figura 4.87 Curva de $I(q)$ da sequência de mistura M1 _{30B} a 184°C após remoção do efeito do espalhamento da nanoargila.	188
Figura 4.88 Função correlação para a sequência de mistura M1 com diferentes nanocargas.....	189
Figura 4.89 Curvas de $I(q).q^2$ das sequências de mistura com Cloisite [®] 30B obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) M1 _{30B} ; (b) M2 _{30B} ; (c) M3 _{30B} e (d) M4 _{30B}	191
Figura 4.90 Curvas de $I(q).q^2$ das sequências de mistura com Cloisite [®] 20A obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) M1 _{20A} ; (b) M2 _{20A} ; (c) M3 _{20A} e (d) M4 _{20A}	192
Figura 4.91 Curvas de $I(q).q^2$ das sequências de mistura com Cloisite [®] Na ⁺ obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) M1 _{Na} ; (b) M2 _{Na} ; (c) M3 _{Na} e (d) M4 _{Na}	193
Figura 4.92 Período longo da PA6 pura e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura durante os ciclos de resfriamento e segundo aquecimento: (a) sistemas com Cloisite [®] 30B; (b) sistemas com Cloisite [®] 20A; (c) sistemas com Cloisite [®] Na ⁺	195

SÍMBOLOS E ABREVIações

- α – inclinação das curvas G' (ω) e G'' (ω)
- ΔH_c – entalpia de cristalização
- ΔH_f – entalpia de fusão
- ΔH_f^0 – entalpia de fusão de equilíbrio
- ΔG_m - variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)
- ΔH_m - variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)
- ΔS_m - variação molar de entropia de mistura (cal/mol)
- θ - ângulo de difração (°)
- σ_{12} - tensão de cisalhamento
- η – viscosidade
- ω – frequência de oscilação
- A – Amplitude de distorção
- ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno.
- AES – acrilonitrila-EPDM-estireno
- AIBN – azobisisobutironitrila
- AN – Acrilonitrila
- D - deformabilidade
- DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- E' – Módulo de armazenamento
- E'' – Módulo de perda
- ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno.
- AES – acrilonitrila-EPDM-estireno
- AN – Acrilonitrila
- D - deformabilidade
- DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica
- DMSO – dimetil sulfóxido
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- E' – Módulo de armazenamento
- E'' – Módulo de perda

EA – acrilato de etila

EPDM – Borracha de etileno propileno

EPDM-g-MA - Borracha de etileno propileno graftizado com anidrido maleico

EPR – Borracha de etileno propileno

EPR-g-MA – Etileno propileno graftizado com anidrido maleico

EVA – Etileno acetato de vinila

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier

G' – módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' – módulo de perda em cisalhamento

HDT – Temperatura de Deflexão térmica

ICP – borracha de alto impacto de polipropileno-etileno propileno

IA – Copolímero acrílico imidizado

l_a – espessura da camada amorfa interlamelar

l_c – espessura da lamela cristalina

IPN – Reticulados poliméricos interpenetrantes

L – Período Longo

MA – Anidrido maleico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMA – Metracrilato de metila

MMA-GMA – Copolímero de metacrilato de metila-metacrilato de glicidila

MMA-MA – Copolímero de metacrilato de metila- anidrido maleico.

MMT – Montmorilonita

P - razão de viscosidades

PA - Poliamida

PA6 – Poliamida 6

PA6-g-MA – Poliamida 6 graftizado com anidrido maleico

PB – Polibutadieno

PB-g-MA – Polibutadieno graftizado com anidrido maleico

PBT – Poli(tereftalato de butileno)

POE-g-MA – Polietileno grafitizado com anidrido maleico

PP – Polipropileno

PP-g-AA – Polipropileno funcionalizado com ácido acrílico

PPO – Poli(óxido de fenileno)

q – vetor de espalhamento

SAN – Copolímero de estireno-acrilonitrila

SANMA – Copolímero estireno acrilonitrila anidrido maleico

SEBS – Copolímero estireno etileno butileno estireno

SEBS-g-MA – Copolímero estireno etileno butileno estireno grafitizado
com anidrido maleico

SMA – Copolímero de estireno-anidrido maleico

Tan δ - Módulo de amortecimento

T_c – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

WAXD – Difração de raios-x de alto ângulo

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver materiais poliméricos de alto desempenho por meio da nanotecnologia. Uma área de grande importância é a de nanocompósitos poliméricos, onde a matriz é um polímero e cuja fase dispersa (em muitos casos argilas lamelares) possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. A incorporação de pequenos teores (~5%) destas nanocargas ao polímero pode levar a melhorias nas suas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e na inflamabilidade, em magnitude só alcançada quando se utilizam altos teores de cargas tradicionais. O fator principal para tal desempenho resulta da possibilidade das lamelas de silicatos esfoliarem e se dispersarem individualmente na matriz polimérica e da alta razão de aspecto apresentada por estas cargas. Adicionalmente, o tratamento orgânico utilizado para tornar a nanoargila mais compatível com o polímero e condições de processamento apresenta grande influência na dispersão das lamelas de silicato e, conseqüentemente, nas propriedades finais destes materiais.

Blendas poliméricas consistindo de dois ou mais componentes constituem uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontrados em um único polímero. O alto custo para o desenvolvimento de processos de síntese de novos polímeros tem dificultado a sua utilização. Desta forma, a utilização de blendas poliméricas surgiu como um método atrativo para se obter novos materiais e atender novas aplicações no mercado. Entretanto, blendas de polímeros imiscíveis podem apresentar propriedades mecânicas inadequadas, as quais são resultado da fraca interação entre os segmentos moleculares dos componentes das blendas. Estas misturas físicas, muitas vezes exibem alta tensão interfacial, e morfologia instável e grosseira das fases durante o processamento. Estes problemas, porém, podem ser solucionados com a incorporação de copolímeros em bloco ou graftizados que se localizem preferencialmente na interface, permitam a obtenção de uma morfologia de fase adequada e que estabilizem a morfologia gerada no sistema. Nestes

copolímeros, uma parte dos segmentos é miscível com a fase contínua enquanto que a outra parte é miscível com a fase dispersa, ou seja, o copolímero atua como emulsificante, promovendo compatibilização entre as fases.

As poliamidas são definidas como polímeros pseudo-dúcteis uma vez que apresentam elevada resistência à iniciação da trinca quando comparadas a algumas matrizes frágeis. No entanto, estes polímeros tornam-se frágeis na presença de concentradores de tensão, tais como, um entalhe. Isto é, estes materiais são dúcteis quando não entalhados, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados, devido a sua baixa resistência à propagação da trinca. Em adição, poliamidas tendem a ser frágeis em temperaturas subambientes e carregamentos sob condições severas. Para melhorar seu desempenho tem se utilizado a técnica de tenacificação da poliamida com materiais elastoméricos. Por este método a tenacidade pode ser aumentada, enquanto a resistência à tração e o módulo diminuem proporcionalmente à concentração do elastômero. Alguns dos requisitos para se alcançar a tenacificação é a existência de uma faixa apropriada de tamanho e distribuição das partículas de borracha na matriz polimérica e um certo nível de adesão entre as fases.

A poliamida 6 (PA6) é capaz de formar nanocompósitos esfoliados com as argilas modificadas disponíveis comercialmente e também pode ser utilizada como matriz para a obtenção de materiais poliméricos supertenazes.

Dentre os elastômeros disponíveis, o copolímero AES (acrilonitrila-EPDM-estireno) possui um grande potencial para a tenacificação de polímeros, tais como a PA6. Características do elastômero EPDM, como, elevada resistência ao impacto, baixa temperatura de transição vítrea, excelente estabilidade térmica e ao ultravioleta, o tornam candidato ideal para a modificação do impacto deste polímero. Porém, blendas binárias de PA6/AES necessitam de compatibilização uma vez que as interações entre os componentes são insuficientes para se atingir uma dispersão adequada da fase elastomérica. Polímeros funcionalizados com anidrido maleico têm sido apresentados como compatibilizantes bastante efetivos para blendas com PA6, já que os grupos anidridos são capazes de reagir com os grupos terminais

amina da PA6. O anidrido maleico copolimerizado ao metacrilato de metila (MMA-MA) tem sido utilizado como agente de compatibilização em blendas poliméricas com matrizes de PA6, e tem se observado um excelente desempenho mecânico para estes materiais. Desta forma, espera-se que o MMA-MA auxilie na compatibilização dos nanocompósitos de blendas de PA6/AES bem como das suas correspondentes blendas sem argila, modificando a morfologia e as propriedades dos materiais resultantes.

A relação entre estrutura e propriedades finais de nanocompósitos poliméricos e um estudo detalhado da dispersão da nanoargila na blenda polimérica, é extremamente importante para o entendimento da influência da adição da nanoargila no desempenho mecânico, térmico e termomecânico dos materiais resultantes. Para nanocompósitos de polímeros semicristalinos, tais como a poliamida 6, torna-se importante também compreender a natureza da dispersabilidade das lamelas cristalinas do polímero e as mudanças na estrutura lamelar como resultado da incorporação das nanopartículas de argila.

1.1 Objetivos

Este trabalho foi desenvolvido de modo a se atingir os principais objetivos descritos abaixo:

- Avaliar o efeito da concentração do agente compatibilizante acrílico metacrilato de metila-co-anidrido maleico (MMA-MA) na preparação de blendas de poliamida 6 (PA6)/acrilonitrila-EPDM-estireno (AES).

- Estudar o efeito da funcionalidade e concentração do grupo anidrido maleico do MMA-MA na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas de PA6/AES.

- Avaliar o efeito da organofilização da nanoargila e da sequência de mistura dos componentes no comportamento morfológico, na morfologia lamelar e nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas de nanocompósitos de blendas de PA6/AES. Para tanto, foram utilizadas três nanoargilas (duas modificadas organicamente e uma argila sem tratamento) e quatro sequências de mistura.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado uma breve revisão da literatura com os principais tópicos abordados neste trabalho.

2.1 Poliamida 6

A poliamida 6 (PA6) é um termoplástico de cadeia linear que contém grupos polares regularmente espaçados e atrações intermoleculares fortes. É obtida a partir da polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactama [1]. Sua estrutura química é mostrada na Figura 2.1.

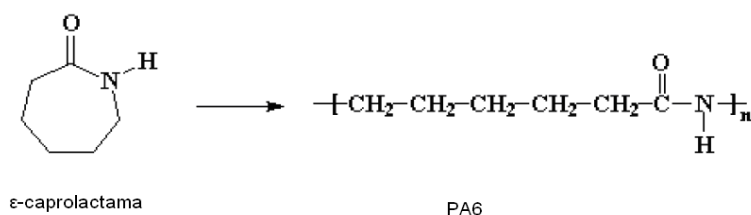


Figura 2.1 Polimerização da poliamida 6 por abertura da ϵ -caprolactama [1].

Este polímero apresenta como principais características: elevada tenacidade acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), boa resistência química em meios orgânicos, baixa viscosidade no estado fundido, boa resistência à abrasão, boas propriedades mecânicas e térmicas e, por isso, está inserida na classe dos plásticos de engenharia. Tem temperatura de fusão cristalina (T_m) \cong 220°C [2].

As poliamidas são polímeros semicristalinos, apresentando três estruturas cristalinas: α , β e γ . Na poliamida 6 é predominante a forma cristalina α , com a presença de pequenos teores de fase γ [3, 4]. A fase β é normalmente formada em amostras resfriadas rapidamente, sendo uma fase metaestável com graus variáveis de desordem ou defeitos como o empilhamento de cadeias antiparalelas e paralelas e falhas na formação nas ligações de hidrogênio [5, 6]. A estrutura cristalina da PA6 depende da história térmica, das condições de processamento e de cristalização. A temperatura e o

tempo de cristalização influenciam a formação dos arranjos cristalinos α e γ . A cristalização em temperaturas menores que aproximadamente 130°C gera somente o arranjo cristalino γ , enquanto que acima de aproximadamente 190°C apenas a forma α é formada. Entretanto, ambas as formas cristalinas podem coexistir na PA6, porém a forma cristalina α é mais estável e é predominante em resfriamentos lentos e a altas temperaturas, já a γ é menos estável e é favorecida em resfriamentos rápidos e temperaturas mais baixas [7-10]. As estruturas cristalinas da PA6 estão relacionadas pela forma como ocorrem às ligações de hidrogênio intermoleculares. A principal diferença entre as duas formas cristalinas é o empacotamento molecular [6, 8]. A fase monoclínica α é composta por cadeias estendidas e apresentam conformação zigzag planar. Este arranjo é formado por ligações de H entre as ligações N-H e a C=O no mesmo plano entre as cadeias antiparalelas. O arranjo cristalino γ é observado quando as ligações de H se formam entre as cadeias paralelas. Neste caso, o grupo amida desloca-se 60° em relação aos planos de conformação zigzag para que ocorra a ligação [4, 7, 11-13]. A Figura 2.2 mostra o esquema do ordenamento molecular das estruturas cristalinas da PA6.

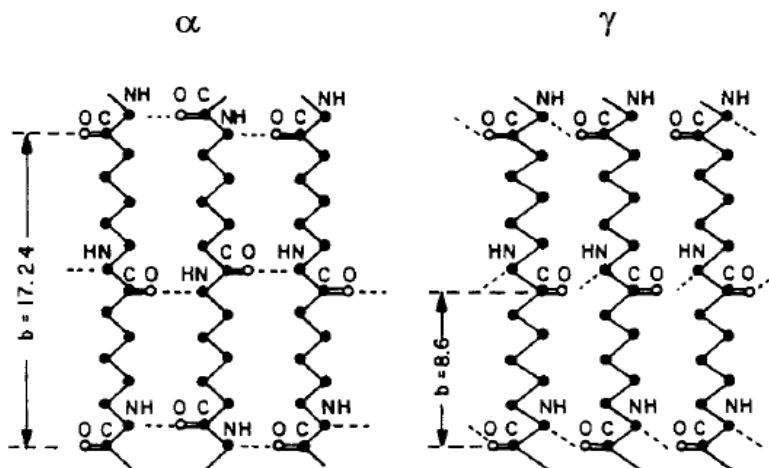


Figura 2.2 Representação esquemática das ligações de hidrogênio formadas pelas estruturas cristalinas α e γ da PA6. As ligações de hidrogênio entre as cadeias da poliamida são representadas pelas linhas tracejadas [13].

2.2 Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES)

O elastômero termoplástico acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é um dos plásticos de engenharia mais utilizados, principalmente na indústria automobilística, pois apresenta alta resistência ao impacto, rigidez e facilidade de processamento [14]. No entanto, possui utilização limitada, pois apresenta baixa resistência térmica, à radiação e à oxidação, limitações causadas pela susceptibilidade à degradação do polibutadieno, devido às ligações insaturadas presentes neste polímero. Uma das propostas para solucionar esta questão é a substituição do polibutadieno por um elastômero com menor teor de insaturações. Pesquisas levaram ao terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), que apresenta maior resistência ao calor, oxidação, luz, oxigênio, ozônio e radiação ultravioleta em relação ao polibutadieno. Esta substituição gerou o elastômero termoplástico AES, o qual é constituído de EPDM, SAN livre e SAN graftizado com EPDM, que promove compatibilidade entre as duas fases [14-16]. A sua estrutura química está representada na Figura 2.3.

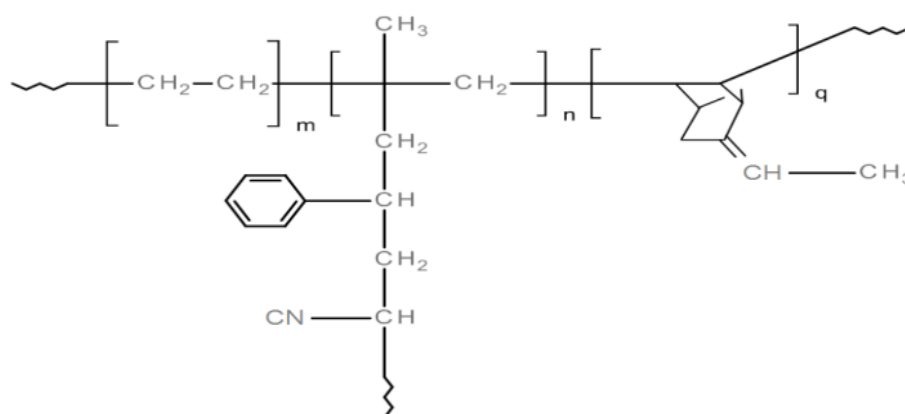


Figura 2.3 Estrutura química do AES.

O AES é obtido por copolimerização via radical livre de estireno e acrilonitrila na presença do elastômero de EPDM. Neste processo, ocorre a copolimerização do estireno e do acrilonitrila, formando o SAN. Sua estrutura e propriedades variam com as razões molares estireno/acrilonitrila no SAN, etileno/propileno no EPDM e SAN/EPDM no AES. A ordem de adição dos reagentes, como também as condições de polimerização afetam as

propriedades do material obtido. Devido a estes fatores, o AES é um material particularmente complexo, consistindo de uma mistura de copolímeros que apresentam uma multiplicidade de distribuições tanto em composições química quanto em peso molecular [14, 17]. A sua microestrutura é constituída de uma matriz elastomérica, EPDM, com uma fase dispersa rica em SAN.

O AES apresenta propriedades mecânicas comparáveis às do ABS de mesmo teor de elastômero, porém com vantagens como a maior resistência a intempéries e estabilidade térmica durante o processamento, devido à menor insaturação da borracha EPDM em relação ao polibutadieno. Pode ser utilizado na compatibilização de blendas de SAN/EPDM [18] e na tenacificação de polímeros como: o poli(tereftalato de butileno) [16], PA6 [19] e poli(metacrilato de metila) [20].

2.3 Blendas Poliméricas

A produção comercial de termoplásticos teve início na década de 30. Nas décadas seguintes a evolução dos processos de polimerização e dos sistemas de catálise possibilitou o desenvolvimento de uma série enorme de novos polímeros comercialmente disponíveis. Durante esse período descobriu-se também que seria tecnologicamente e economicamente vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar polímeros já existentes. Além do processo de copolimerização, utilizou-se também outra tecnologia de modificação muito importante, ou seja, a fabricação de blendas poliméricas.

Blendas poliméricas são materiais poliméricos originários da mistura de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente. Sob condições controladas esta mistura pode resultar em um produto altamente desejado a um baixo custo [21].

As blendas podem ser classificadas segundo os métodos de obtenção. Sendo assim, existem três tipos de blendas [21]:

Blendas por solução envolvem a utilização de um solvente comum para preparar soluções de ambos os polímeros, em seguida essas soluções são misturadas até a obtenção de uma mistura homogênea; esta técnica de mistura é bastante utilizada quando aplicada em escala de laboratório.

Blendas por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) são obtidos pela mistura de polímeros, onde pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura reticulada; os dois polímeros serão reticulados um em presença do outro de tal forma que os reticulados se interpenetrem, sem que haja qualquer reação química entre eles.

Blendas por mistura mecânica são obtidas pela mistura mecânica dos componentes poliméricos em estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento, que leva ao amolecimento ou fusão dos componentes, e alto cisalhamento, que é o principal responsável pela mistura em si.

A morfologia e as propriedades de blendas poliméricas são dependentes de dois critérios importantes: termodinâmico e microrreológico.

2.3.1 Termodinâmica em Blendas Poliméricas

A termodinâmica rege interações físico-químicas entre os componentes gerando situações de miscibilidade e imiscibilidade. A blenda é dita imiscível quando não há mistura em nível molecular, ou seja, os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas. No caso de blenda miscível, tem-se uma mistura íntima das cadeias poliméricas apresentando-se como uma única fase, sem segregações.

O caráter de miscibilidade de uma blenda definirá o comportamento de fluxo, orientação, morfologia e o desempenho do produto entre outros fatores. Em muitos casos, as condições de equilíbrio termodinâmico da mistura polimérica são difíceis de serem alcançadas ou, se atingidas, não se mantêm após seu processamento. Segundo a termodinâmica clássica o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de Gibbs (ΔG_m), que deve ser essencialmente negativa para que o critério de

miscibilidade seja obedecido [22]. Isto é, o critério para existir miscibilidade deve ser expresso como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.1)$$

Onde, ΔH_m , ΔS_m e T , são, respectivamente, a variação molar de entalpia de mistura, variação molar de entropia de mistura e temperatura absoluta.

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações para sistemas poliméricos: quando ΔG_m for maior que zero ($\Delta G_m > 0$) o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes; quando ΔG_m for igual a zero ($\Delta G_m = 0$) o sistema estará em equilíbrio dinâmico e quando ΔG_m for menor que zero ($\Delta G_m < 0$) o sistema será miscível, constituído por uma única fase. Para que o sistema seja miscível e estável, além de $\Delta G_m < 0$, deve-se satisfazer a relação:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

Onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i da blenda. Esta relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases.

2.3.1.1 Compatibilidade de Blendas Poliméricas

A maioria das misturas entre polímeros conhecidos são imiscíveis, levando à formação de uma fase dispersa em uma matriz contínua. Em muitos sistemas a fase dispersa irá se aglomerar, podendo formar uma morfologia grosseira e essa aglomeração resulta em alguns efeitos, como a delaminação, fragilidade e baixa resistência mecânica. Essas blendas são ditas incompatíveis, pois suas propriedades geralmente são inferiores quando comparadas com aquelas dos polímeros puros.

Para sistemas imiscíveis, quando as blendas poliméricas apresentam propriedades intermediárias às dos polímeros puros, diz-se que há compatibilidade entre os componentes através de um efeito de aditividade para as propriedades. Quando a blenda polimérica apresenta propriedades superiores à dos componentes puros, também existe o processo de compatibilidade devido à ocorrência de um efeito de sinergismo entre as propriedades dos materiais puros, independentemente de sua concentração na blenda.

2.3.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas

A microrreologia é uma área da reologia que correlaciona os aspectos reológicos de fluxo de um sistema polimérico com a morfologia das fases deste sistema. Ela é importante por fornecer não apenas a compreensão do comportamento de fluxo e a processabilidade das blendas poliméricas, mas também por relacionar características reológicas de fluxo durante a etapa de mistura com a morfologia, que, por sua vez, determina as propriedades finais do material [23].

Durante o processamento de extrusão de blendas poliméricas, a formação da morfologia se inicia quando o material funde e a ação do cisalhamento da rosca faz com que o material fundido se alongue na forma de lamelas [24]. Como em blendas poliméricas imiscíveis a fase minoritária é deformável, existe uma variedade de tamanhos e formas que podem ser obtidas para a fase dispersa durante o processamento. A morfologia destas blendas pode consistir de gotículas (droplets) deformáveis ou corpos cilíndricos ou fibrilares (threads), como fase discreta, dispersa numa matriz contínua.

Quando uma gota inicialmente esférica é suspensa em outro líquido e é colocada sob uma tensão alongacional ou cisalhante, a gota deforma e, então, se quebra em gotas menores. Taylor foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos [25]. Da deformação e quebra de uma gota, inicialmente esférica de um líquido Newtoniano dispersa em outro líquido também Newtoniano,

derivaram as expressões para fluxos cisalhantes e hiperbólicos, apresentadas esquematicamente na Figura 2.4.

As expressões deduzidas por Taylor mostraram que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidade (λ) entre a gota dispersa e a matriz, expressa por $\lambda = \eta_d / \eta_m$, onde η_d e η_m são as viscosidade da fase dispersa e da matriz, respectivamente, e pelo número de capilaridade (k), expresso por $k = \sigma.d / \nu_{12}$, onde $\sigma (= \eta_m \dot{\gamma})$ é a tensão de cisalhamento local, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, d é o diâmetro da gota e ν_{12} é o coeficiente de tensão interfacial entre as duas fases [23, 26].

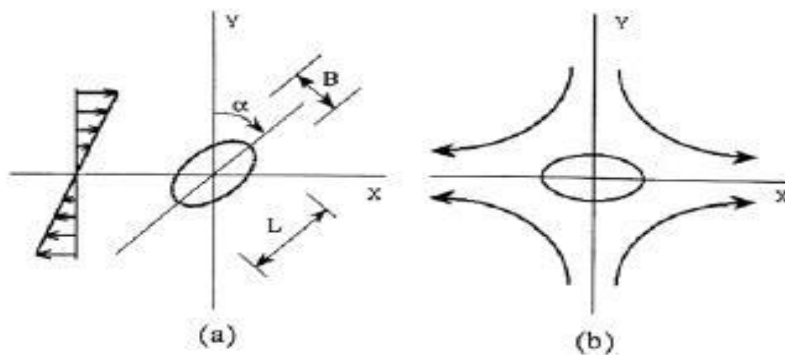


Figura 2.4 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos. α é o ângulo de orientação, B e L são a largura e o comprimento do esferóide [26].

Muitos trabalhos foram desenvolvidos correlacionando a razão de viscosidades com o fenômeno de quebra das gotas dispersas. Com base em trabalhos de Taylor, Rumscheidt e Mason definiram quatro regiões possíveis de deformabilidade da gota, baseando-se na razão de viscosidades: 1) para $\lambda < 0,2$, gotas pequenas se desprendem das duas pontas da gota original que, durante o início da mistura, assumiu uma forma sigmoidal; 2) para $0,2 < \lambda < 0,7$, a região de Taylor é obedecida; 3) para $0,7 < \lambda < 3,7$, a gota se alongaria em fibrila, que pode se romper por mecanismo de instabilidade capilar; 4) para $\lambda > 3,7$, a gota se deforma em elipsóides, porém não rompe, por mais alta que seja a taxa de cisalhamento.

Contudo, o uso da teoria de Taylor em blendas poliméricas imiscíveis é falho, uma vez que não considera o efeito da coalescência das gotas, condições não isotérmicas e, principalmente, efeitos não-Newtonianos, como efeitos elásticos em cisalhamento.

Segundo Utracki [25], para baixas concentrações da fase dispersa ($< 0,5$), a teoria de Taylor pode ser válida para blendas poliméricas fundidas. Isso quer dizer que para elevadas concentrações dessa fase, a fonte de desvios pode estar no processo de coalescência das gotas, que acompanha o processo de dispersão a elevadas taxas de cisalhamento. Esse fenômeno conduz a um aumento do diâmetro médio das gotas que muitas vezes é temporário. A coalescência ocorre devido à colisão entre duas gotas adjacentes, por meio da ação cisalhante da matriz. Foi observado que quanto maior a viscosidade da matriz, maior a chance de colisão e, portanto, de ocorrer coalescência.

A coalescência tem maior probabilidade de ocorrer quando a interface apresenta certo grau de mobilidade, ou seja, quando as fases não tem nenhum tipo de interação entre si. Em sistemas poliméricos imiscíveis e fundidos, a mobilidade das interfaces é geralmente alta, havendo elevada probabilidade de coalescência. Sistemas com agentes compatibilizantes levam a uma redução na mobilidade das superfícies, devido a adesão entre as fases, diminuindo assim a chance de ocorrência de coalescência.

2.3.3 Blendas Poliméricas de PA6/AES

As poliamidas (PA's) são extensivamente utilizadas em aplicações de engenharia devido a sua alta tenacidade sob certas condições e também excelente resistência química. Por outro lado, as PA's são altamente higroscópicas e sensíveis ao entalhe. Elas muitas vezes exibem alta resistência a iniciação da trinca, ou seja, são dúcteis quando não entalhados, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados, devido à sua baixa resistência à propagação da trinca [27, 28]. Essas deficiências podem ser melhoradas através da incorporação de modificadores de impacto elastoméricos à estes materiais, entre eles estão o ABS [2]; o AES [19,29]; o SEBS (estireno/etileno-

butileno/estireno) [30,31]; e os elastômeros de etileno propileno (EPDM, EPR) [32, 33].

O uso do AES como agente tenacificador da PA6 tem sido bastante estudado [19, 29, 34]. Blendas de poliamidas com o AES têm vários atrativos, incluindo a redução da absorção de umidade, devido à diluição da poliamida com um material hidrofóbico. Além disso, as boas propriedades de resistência à degradação e tenacidade do EPDM o tornam um candidato ideal para a modificação do impacto de certos polímeros [35].

Bassani e colaboradores [34] estudaram o comportamento mecânico de blendas de PA6/AES (70/30%) utilizando como compatibilizantes reativos os copolímeros metacrilato de metila-co-anidrido maleico (MMA-MA) e metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila (MMA-GMA). A adição de 5% do compatibilizante MMA-GMA não proporcionou boa dispersão da fase dispersa e não melhorou as propriedades mecânicas da blenda. Por outro lado, a blenda compatibilizada com o compatibilizante MMA-MA apresentou uma excelente resistência ao impacto à temperatura ambiente e uma diminuição na temperatura de transição dúctil-frágil. Este comportamento foi atribuído à reatividade dos compatibilizantes com os grupos finais de cadeia da Poliamida-6. O grupo anidrido maleico (MA) do copolímero MMA-MA é capaz de reagir somente com os grupos amina da PA6. Já o caráter bifuncional da PA6 em relação aos grupos epóxi do MMA-GMA, pode resultar em estruturas com ligações cruzadas. Isto faz com que as moléculas de PA6 atuem como uma ponte entre as partículas dispersas de AES, dificultando assim a sua dispersão e, conseqüentemente, reduzindo as suas propriedades mecânicas. Em outro trabalho [19] estes autores estudaram o efeito da concentração dos grupos anidrido maleico do compatibilizante MMA-MA sobre as propriedades mecânicas destas blendas. Os teores de anidrido maleico utilizados no copolímero foram: 1,3; 2,4; 4,1 e 6,5% em massa. Verificaram que a adição de somente 5% de MMA-MA é suficiente para tenacificar a blenda, e que, 1,3% de MA no compatibilizante já torna a blenda super tenaz. Por outro lado, a adição dos copolímeros com teores de 4,1 e 6,5% de MA levou a baixa tenacidade e elevadas temperatura de transição dúctil-frágil.

Ghidoni e colaboradores [29] estudaram a compatibilização de blendas PA6/AES utilizando como compatibilizante o copolímero estireno anidrido-maleico (SMA), com diferentes teores de anidrido maleico (10, 24 e 50% de MA). Através de análises em reometria de torque foi observado que o copolímero SMA, com teor de 24% de anidrido maleico, não apresentou a maior reatividade com a poliamida 6, porém a blenda PA6/AES/SMA (24% MA) foi a que apresentou maior valor de resistência ao impacto. Os autores concluíram que a reatividade entre o compatibilizante e a PA6 não é o único fator a ser levado em consideração durante o processo de compatibilização, mas também a miscibilidade do copolímero com a fase SAN do AES. Dentre os copolímeros SMA utilizados, o SMA com 24% de anidrido maleico é o mais miscível com a fase SAN.

A compatibilização de blendas poliméricas multifásicas é frequentemente necessária para se obter propriedades ótimas e uma morfologia estável. A compatibilização pode ser alcançada através da utilização de materiais funcionalizados com anidrido maleico. Vários estudos de síntese e caracterização de copolímeros de anidrido maleico com acetato de vinila, metacrilato de metila, estireno e outros têm sido realizados [36-38]. O anidrido maleico copolimerizado ao metacrilato de metila (MMA-MA) tem sido bastante estudado em nosso laboratório de pesquisa [39, 40]. Conforme já mencionado, Bassani et al. obtiveram blendas PA6/AES compatibilizadas com o MMA-MA e um excelente desempenho mecânico foi observado [34-40]. Araújo et al. [2, 39] estudou a compatibilização do sistema PA6/ABS (60/40%) também utilizando o MMA-MA como agente compatibilizante e os resultados de resistência ao impacto obtidos foram excelentes, atingindo valores acima de 800 J/m. A partir desses resultados, pode-se concluir que o MMA-MA é um compatibilizante bastante efetivo, por esse motivo, o mesmo será sintetizado e utilizado como agente compatibilizante para as blendas e os nanocompósitos estudados nesse projeto de pesquisa.

2.4 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais onde substâncias inorgânicas, tais como argila e outros minerais, de dimensões nanométricas, são finamente dispersas dentro de uma matriz polimérica [41]. Estes materiais têm recebido atenção especial por exibirem uma melhora das propriedades quando comparados com os polímeros puros ou compósitos convencionais [41, 42]. Como exemplo destas melhorias pode-se destacar: aumento significativo das propriedades mecânicas, térmicas, de permeabilidade a gases e vapores orgânicos, de retardância à chama e de processabilidade. Porém, para que a argila apresente este efeito de reforço, a mesma deve ser uniformemente dispersa na matriz polimérica [43].

A preparação de nanocompósitos poliméricos com argilas pode ser feita por três métodos principais [42-44]:

- Polimerização *in situ*: a argila é dispersa e expandida no monômero líquido (ou solução do monômero) e o polímero é formado entre as suas camadas. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, por difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através de troca catiônica.

- Intercalação do polímero por solução: este método emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas (inchadas). Os silicatos são primeiramente dispersos em solvente, tal como água, tolueno ou clorofórmio. Quando o polímero e a solução de silicato são misturados, as cadeias de polímeros são intercaladas e remove-se o solvente de dentro da camada de silicato. Junto à remoção, que pode ser em vácuo, a estrutura permanece intercalada, resultando no híbrido com morfologia em nanoescala.

- Intercalação no estado fundido: o polímero termoplástico é mecanicamente misturado com a argila sob alto cisalhamento e temperatura. As cadeias poliméricas então se difundem entre as lamelas individuais de silicato da argila. Devido à elevada queda de entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas entre as camadas da argila, a força motriz

desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila durante o processamento. Nesse caso, as tensões cisalhantes originadas durante o processamento possibilitam a destruição dos aglomerados de argila (tactóides) e com isso o acesso das cadeias do polímero às partículas primárias da argila, auxiliando no processo de intercalação (Figura 2.5). Este método apresenta um grande potencial para aplicação industrial, pois nesse caso, são utilizados equipamentos convencionais de processamento (extrusoras, reômetros de torque, injetoras, etc) na produção dos nanocompósitos [45,46].

Modelos termodinâmicos para explicar a intercalação de um polímero fundido em um silicato em camadas, organicamente modificado, foram desenvolvidos por Vaia e Giannelis [47]. Os autores mostraram que esse processo é determinado pela ação concorrente de mudanças entrópicas e entálpicas. A variação de energia livre associada com a separação das lamelas da argila e incorporação do polímero é uma função da variação da energia interna, associada com a ocorrência de novas interações moleculares, e uma variação de entropia associada com as mudanças conformacionais dos vários constituintes. Os principais fatores que contribuem para as mudanças de energia livre durante a formação dos nanocompósitos são: o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, as mudanças de conformação das moléculas do surfactante, e a ocorrência de novas interações moleculares entre o polímero e o surfactante e a superfície das lamelas da argila.

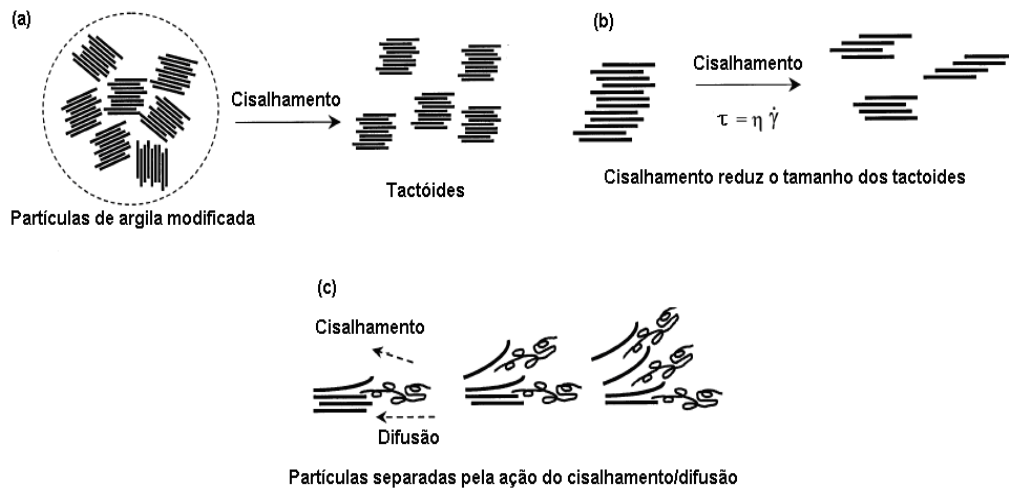


Figura 2.5 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [45].

Conforme já mencionado, o confinamento do polímero entre as galerias do silicato é acompanhado por uma elevada queda da entropia. Esta queda pode ser compensada pelo aumento da liberdade conformacional das cadeias do surfactante, assim como das lamelas da argila separadas devido à formação de um meio menos confinado. Dessa forma, estes dois efeitos opostos fazem com que a variação entrópica total do sistema seja pequena e negativa, ou seja, a formação do nanocompósito é entropicamente desfavorável e, portanto, deve ser governada por variações entálpicas. Pode-se considerar que a entalpia de mistura seja favorável, uma vez que ocorrerá uma maximização do número e da magnitude das interações entre as moléculas da matriz polimérica e do modificador da argila quando ambos possuírem grupos polares. Assim, nanocompósitos intercalados serão obtidos em sistemas onde se observam interações polímero/argila fracas; já a esfoliação irá ocorrer quando essas interações forem fortes [47].

2.4.1 Estrutura dos Argilominerais

Os argilominerais mais utilizados na preparação dos nanocompósitos poliméricos são as argilas minerais lamelares ou em camadas, as quais são

compostas de alumino-silicato hidratadas. Pertencem à família estrutural dos filossilicatos 2:1, cujo arranjo atômico está apresentado na Figura 2.6. Sua estrutura cristalina consiste de duas folhas tetraedrais de SiO_4 envolvendo uma folha octaedral de hidróxido de alumínio (Al^{3+}) ou magnésio (Mg^{2+}). A espessura da camada é da ordem de 1nm, e as dimensões laterais podem variar de 30 nm até vários micrômetros, dependendo do tipo de silicato. Essas camadas se organizam na forma de pilhas, com espaçamentos regulares (galeria) e são mantidas pelas forças de van der Waals. Dentro das camadas, existem substituintes isomorfos que geram cargas negativas entre as galerias e são definidos de acordo com a capacidade de troca catiônica (CTC), que é expressa em meq/100g. Este excesso de carga negativa é balanceado por cátions como Na^+ , Li^+ e outros [42, 48].

Dentre os diversos tipos de silicatos existentes, o mais utilizado para a produção dos nanocompósitos é a montmorilonita (MMT). Este argilomineral ocorre abundantemente na natureza e pode ser obtido de forma mineralogicamente pura e de baixo custo. Além disso, apresenta alta razão de aspecto (a razão entre o comprimento e a espessura de cada folha). Isto resulta em uma área superficial grande, o que permite maior intercalação com o polímero e favorece a adição de uma menor quantidade carga[49].

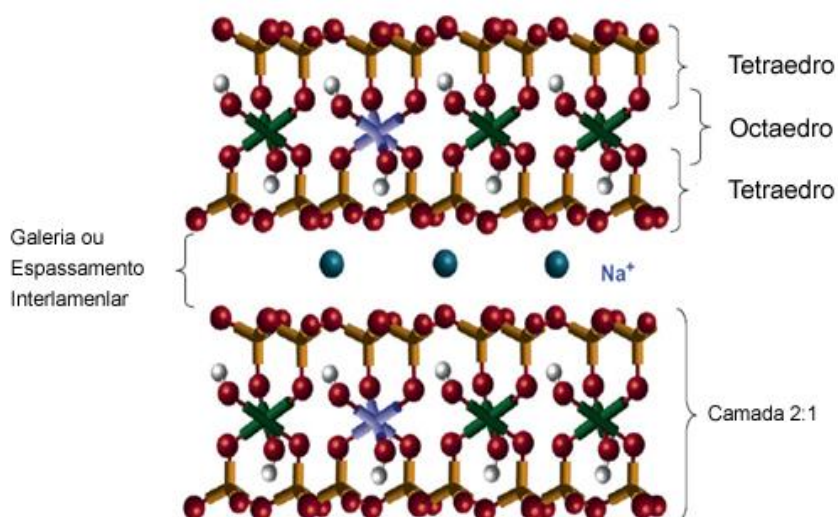


Figura 2.6 Representação da estrutura da montmorilonita sódica[50].

Para melhorar a interação da argila com o polímero é necessário a modificação orgânica da argila de modo a torná-la compatível com a matriz polimérica. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio ou alquilfosfônio [51, 52]. A superfície do silicato que antes era hidrofílica, após a modificação orgânica passa a ser organofílica, resultando em uma maior interação polímero-argila, favorecendo a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica e melhorando as propriedades mecânicas dos nanocompósitos [42, 44].

2.4.2 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos

A avaliação da dispersão da nanocarga na matriz polimérica é muito importante, pois as propriedades mecânicas e térmicas estão relacionadas fortemente com as morfologias obtidas. Três tipos de morfologia de nanocompósitos são possíveis, conforme ilustradas na Figura 2.7.

Quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de silicato, um compósito de fases separadas é obtido (Figura 2.7 (a)), cujas propriedades se situam na mesma faixa daquelas observadas nos compósitos tradicionais. Uma estrutura intercalada, na qual uma única (e às vezes mais de uma) cadeia polimérica estendida é intercalada entre as camadas do silicato, resulta em uma morfologia multicamada bem ordenada, com camadas intercaladas de polímero e argila (Figura 2.7 (b)). Quando as camadas do silicato são completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua, obtêm-se uma estrutura esfoliada ou delaminada (Figura 2.7.(c)) [44].

A dispersão da argila na matriz polimérica pode ser avaliada pela combinação de duas técnicas principais: difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através do WAXS é possível identificar a estrutura do nanocompósito (intercalado ou esfoliado) por meio do deslocamento, forma e intensidade do pico de difração característico

(001) da argila. Em um nanocompósito esfoliado, a extensa separação das lamelas, associada com a delaminação das lamelas do silicato original na matriz polimérica, resulta no desaparecimento do pico de difração do difratograma. Por outro lado, para os nanocompósitos intercalados, a intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da argila aumenta o espaçamento interlamelar, deslocando o pico de difração característico da argila para valores menores de 2θ (Figura 2.7b) [42]. Por fim, quando um microcompósito é formado, o pico de difração é o mesmo que o pico obtido para a nanoargila, ou seja, não há deslocamento do pico de difração (Figura 2.7a) [50].

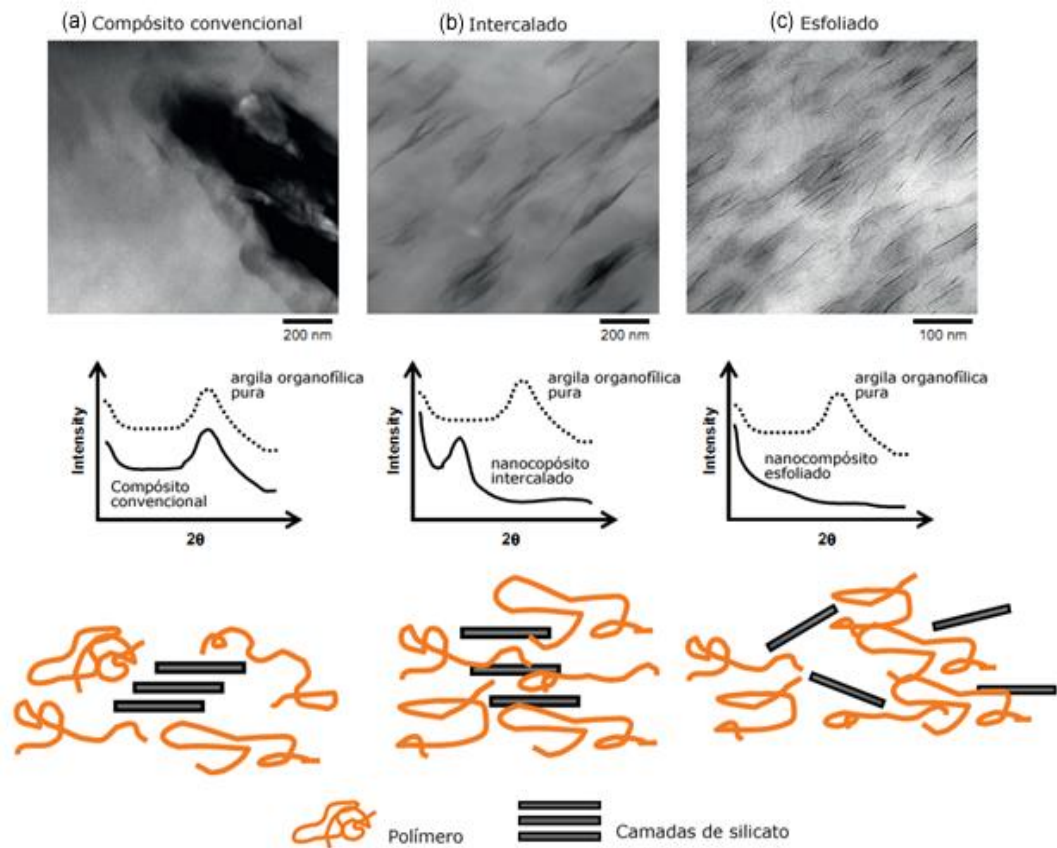


Figura 2.7 Ilustração dos diferentes tipos de compósitos que podem ser formados da mistura entre silicatos lamelares e polímeros com os correspondentes resultados obtidos através das técnicas de WAXD e MET: (a) Compósito convencional, (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado [50].

Uma maneira mais direta de visualizar a morfologia dos nanocompósitos é através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET); no entanto, este método exige considerável habilidade e não é simples a preparação das amostras. Por meio desta técnica é possível observar visual e qualitativamente a estruturação, distribuição das fases e o grau de intercalação da argila na matriz polimérica [50].

2.4.3 Nanocompósitos de Poliamida6/argila

Nanocompósitos de matriz de poliamida 6 têm sido bastante estudados [1, 7, 9-11, 53]. A alta polaridade deste polímero, a relativa flexibilidade de suas cadeias (quando comparado, por exemplo a outros polímeros polares como poliésteres) e processabilidade, permitem a obtenção de materiais com boa dispersão e distribuição das nanocargas, altas interações polímero/carga e diferentes graus de cristalinidade. Dennis e colaboradores [54] demonstraram em seus trabalhos que as condições de processamento (diferentes tipos de extrusora e perfis de rosca) afetam a dispersão das lamelas de MMT em uma matriz de PA6. Foi observado que a extrusora de rosca dupla levou a uma melhor dispersão da argila. Adicionalmente, também foi observado que alto cisalhamento é necessário para iniciar o processo de dispersão, porém para que ocorra intercalação das cadeias poliméricas há a necessidade de um tempo de residência em baixo cisalhamento. Fornes et al. [45] estudaram o efeito do peso molecular da PA6 nas propriedades de nanocompósitos formados por silicatos lamelares modificados organicamente. De modo geral, os nanocompósitos preparados com a PA6 de alto peso molecular apresentaram propriedades mecânicas superiores, com melhor estado de esfoliação da argila, melhores valores de módulo de elasticidade e tensão no escoamento e com menor perda na ductilidade, quando comparados aos nanocompósitos de PA6 de médio e baixo peso molecular. Além desses fatores (condições de processamento e peso molecular da matriz) o modificador orgânico (surfactante) utilizado na organofilização da argila também pode afetar a dispersão da nanoargila em uma matriz polimérica. Hunter et al. [55]

estudaram o efeito do número de grupos alquila na esfoliação de nanocompósitos de PA6/montmorilonita pela comparação de modificadores orgânicos contendo zero, um e dois grupos alquila. Verificaram que nanocompósitos preparados a partir de uma argila sem nenhuma cadeia alquila no cátion quaternário, apresentaram uma morfologia imiscível, consistindo principalmente de partículas de argila não esfoliadas, por outro lado, quando as misturas foram preparadas com argila organofílica possuindo apenas uma cadeia alquila no cátion quaternário, a morfologia obtida foi de nanocompósito bem esfoliado. Aumentando o número de cadeias alquila para dois, foi observado a presença de uma grande fração de tactóides de argila não esfoliados, bem como uma fração de lamelas de argila dispersas na matriz.

Embora muitas das melhorias nas propriedades apresentadas pelos nanocompósitos de poliamida 6 possam ser explicadas pela esfoliação e dispersão das lamelas da nanoargila, alguns efeitos nas propriedades podem ser relacionados também com a modificação da estrutura cristalina da matriz polimérica após a incorporação da nanocarga. Paul e colaboradores [7] estudaram o efeito da concentração da argila, peso molecular da PA6 e o grau de esfoliação da argila na estrutura cristalina de nanocompósitos de poliamida 6 através de DSC e WAXS. Verificaram que concentrações muito baixas de MMT (1,6%) aceleram o processo de cristalização da PA6, no entanto, maior concentração (7,2%) retarda o processo de cristalização, devido ao excesso de lamelas dispersas na matriz, que dificulta o crescimento dos cristais. Além disso, um aumento maior da taxa de cristalização foi observado para nanocompósitos preparados a partir de PA6 de alto peso molecular. Os autores atribuíram este comportamento ao melhor estado de dispersão da MMT para este sistema, o qual fornece mais sítios de nucleação e subsequente crescimento dos cristais. Liuet al. [56] estudaram a estrutura cristalina de nanocompósitos de PA6 obtidos por extrusão de rosca dupla. Observaram que ao contrário da PA6 pura onde a fase cristalina α é predominante sobre uma ampla faixa de condições de cristalização, a presença das lamelas de nanoargila esfoliada e nanodispersa na PA6 promovem a formação da fase

cristalina γ . Resultados semelhantes também foram obtidos por Asano et al. [57] e Lincoln [58].

2.4.4 Nanocompósitos de Poliamida 6 Tenacificada

Devido a melhoria encontrada em muitas das propriedades dos polímeros quando misturados com nanocargas, vários estudos sobre nanocompósitos poliméricos têm sido realizados utilizando apenas um único polímero como matriz polimérica. No entanto, algumas propriedades relacionadas com a tenacificação, tais como, ductilidade e principalmente resistência ao impacto, usualmente diminuem quando uma nanocarga é misturada ao polímero para a obtenção de um nanocompósito. Desta forma, para melhorar a performance destes materiais tem se utilizado a tenacificação dos nanocompósitos poliméricos com materiais elastoméricos. Pretende-se com isso, combinar o efeito de reforço da nanocarga com o efeito tenacificante da borracha, obtendo-se, desta forma, um material com um balanço destas propriedades.

Paul e colaboradores [59] estudaram nanocompósitos de poliamida 6 tenacificados com borracha em termos de resistência ao impacto, temperatura de transição dúctil-frágil e propriedades de tração. Nove diferentes formulações variando a quantidade de argila e de elastômero etileno-propileno graftizado com anidrido maleico (EPR-g-MA) foram feitas mediante a mistura da PA6 com a MMT em uma extrusora de rosca dupla, seguida pela mistura do nanocompósito com o EPR-g-MA em uma extrusora com uma única rosca. Através deste método de processamento as lamelas de nanoargila foram eficientemente dispersas na matriz de PA6. Para a composição com menor quantidade de argila e 25% de EPR-g-MA, foi possível obter nanocompósito super-tenazes, com valores de resistência ao impacto da ordem de 951 J/m. Uma redução na temperatura de transição dúctil-frágil (-10°C) também foi observada.

Kelnar e colaboradores [60] também utilizaram o elastômero EPR para tenacificar nanocompósitos de PA6, porém, neste estudo, foi avaliado o efeito

da organofilização da argila no comportamento mecânico e na morfologia de blendas PA6/EPR. Foi verificado que a modificação da argila afeta simultaneamente o grau de reforço da matriz PA6, tamanho e estrutura da fase dispersa EPR. De acordo com os autores, uma melhor dispersão da fase elastomérica ocorre quando a argila está localizada apenas na interface entre os dois polímeros; isto foi observado para a argila com menor polaridade e, conseqüentemente, com maior afinidade com a fase dispersa. Por outro lado, quando a argila está presente unicamente na fase matriz, a tenacidade sofre uma redução bastante significativa. Este efeito é observado para a argila com maior polaridade.

Nanocompósitos de PA6/argila tenacificados com borracha EPDM foram produzidos por Gallego e colaboradores [61]. O copolímero EPDM-g-MA, com 1% em massa de anidrido maleico, foi utilizado como agente compatibilizante. O efeito da quantidade de argila organofílica e de compatibilizante, nas propriedades mecânicas e termomecânicas foram estudados. Os teores de argila utilizados foram: 2, 3, 4 e 5% e de compatibilizantes 10 e 20%. Os autores observaram que o aumento da quantidade de MMT levou a um correspondente aumento do tamanho das partículas de borracha. Sendo que para as blendas preparadas com 4% de MMT este efeito foi mais pronunciado. Como conseqüência esta nanoblenda apresentou menor valor de tensão no escoamento, HDT e resistência ao impacto. Por outro lado, as blendas obtidas com 2% de MMT apresentaram um grande aumento nos valores de resistência ao impacto, independentemente da quantidade de compatibilizante. Neste caso, a MMT promove melhor adesão entre a fase elastomérica (EPDM) e a matriz termoplástica reduzindo a coalescência das partículas de borracha.

Um estudo sobre nanocompósitos de PA6 tenacificados com o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é de extrema importância para este trabalho, pois, conforme já mencionado, o terpolímero AES apresenta propriedades mecânicas comparáveis às do ABS. Lai e colaboradores [62] estudaram o comportamento de impacto de nanocompósitos baseados em blendas de PA6/ABS utilizando como compatibilizantes os copolímeros polibutadieno graftizado com anidrido maleico (PB-g-MA) e o polietileno

graftizado com anidrido maleico (POE-*g*-MA). Os autores observaram um pequeno aumento na resistência ao impacto dos nanocompósitos compatibilizados. Por outro lado, um aumento significativo desta propriedade foi encontrado para as correspondentes blendas compatibilizadas sem argila. Estas discrepâncias foram atribuídas às diferenças do grau de sítios reativos do grupo amina disponíveis na PA6 pura em relação à PA6 na presença da MMT. As'habi e colaboradores [63] obtiveram nanocompósitos de blendas de PA6/ABS através da adição de 5% de argila organofílica e utilizaram o SANMA como agente compatibilizante. Observaram que na presença do ABS o nanocompósito possui estrutura intercalada. Resultados obtidos por MEV mostraram que a adição da argila na blenda não altera a sua morfologia co-contínuas, mas refina a estrutura significativamente, isto pode ser atribuído ao efeito das lamelas de MMT esfoliadas em prevenir a coalescência.

Com base nestes trabalhos da literatura, pode-se concluir que as lamelas de silicato apresentam grande influência na morfologia de blendas poliméricas e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas destes materiais. O efeito compatibilizante e as propriedades resultantes dependem da localização da argila e do grau de dispersão da mesma, o qual é determinado pela afinidade entre os componentes (polímero-argila). Adicionalmente, o tipo de modificador orgânico utilizado na argila organofílica, as quantidades de carga inorgânica e de borracha, bem como o tipo de borracha, também devem ser considerados.

2.4.5 Sequências de Mistura

Alguns estudos evidenciaram a importância da sequência de mistura na preparação dos sistemas ternários. Estes trabalhos mostraram que a ordem em que os componentes são alimentados na extrusora pode influenciar na formação da microestrutura através da localização preferencial da nanoargila na blenda polimérica (matriz, interface, fase dispersa) e, desta forma, influenciar diretamente nas propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos finais [64].

Martins e colaboradores [65] prepararam nanocompósitos de PP tenacificados com EVA. Para este estudos duas nanoargilas foram utilizadas, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]30B. O PP funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) foi utilizado como compatibilizante para estes sistemas. Três sequências de mistura foram realizadas: (i) mistura simultânea de todos os componentes, (ii) o PP e o PP-g-AA foram primeiro reforçados com a argila e depois o EVA foi adicionado, (iii) o EVA foi primeiro misturado com a argila, depois adicionou-se PP e o PP-g-AA ao nanocompósito de EVA. Foi observado um aumento do módulo de todos os nanocompósitos ternários em relação à blenda pura, mas os valores de módulo obtidos foram menores que o do PP puro. Por outro lado, a incorporação da argila promoveu um aumento significativo da resistência ao impacto das blendas. Este aumento na tenacidade foi atribuído à localização das lamelas de argila no interior da fase dispersa de EVA. Já o aumento não significativo da rigidez foi atribuído ao fato de a argila não estar presente na matriz de PP.

Oliveira e colaboradores [66] utilizaram quatro diferentes sequências de mistura para preparar nanocompósitos de PA6 tenacificado com ABS e compatibilizado com o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA). (i) PA6, ABS, SMA e nanoargila foram misturados simultaneamente; (ii) PA6 foi primeiramente reforçada com argila; a esta mistura foi adicionado posteriormente o ABS e o SMA; (iii) foi feita uma pré-mistura da PA6, argila e SMA e, em seguida, foi adicionado o ABS a esta mistura; (iv) para esta sequência foi preparada a blenda PA6/ABS/SMA; a esta blenda foi adicionada a argila. Os autores observaram um aumento bastante significativo no módulo dos nanocompósitos ternários em relação à blenda e a matriz. Esse aumento foi atribuído à localização e a esfoliação das lamelas de argila organofílica na fase matriz de PA6. Verificou-se também que a dispersão dos domínios da fase ABS foi consideravelmente influenciada pela sequência de mistura.

Dasari e colaboradores [67] utilizaram diferentes sequências de mistura para preparar nanocompósitos de poliamida 66 e argila organofílica tenacificados com SEBS-g-MA: (i) a mistura dos três componentes foi feita simultaneamente, (ii) primeiro a poliamida 66 foi tenacificado com SEBS-g-MA

e depois a argila foi adicionada, (iii) o nanocompósito poliamida 66/ argila foi preparado e em seguida o SEBS-g-MA foi adicionado ao sistema e, (iv) a poliamida 66 foi incorporada ao sistema após a preparação da mistura SEBS-g-MA/argila. A microestrutura dos nanocompósitos foi significativamente influenciada pela sequência de mistura, o que influencia as propriedades mecânicas, particularmente a resistência ao impacto. Foi demonstrado que a sequência de mistura (iii) é preferida às demais, pois maximiza a resistência ao impacto. As diferenças nesta propriedade com a sequência de mistura devem-se à localização da argila organofílica nos nanocompósitos. É benéfico, em termos de resistência ao impacto, que maior parte da argila esfoliada esteja na matriz de poliamida 66. Em contraste, a argila, quando localizada na fase borrachosa, reduz a habilidade de cavitação das partículas de SEBS-g-MA.

2.5 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

A técnica de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) é utilizada para estudar estruturas de tamanho da ordem de 10 Å ou mais. Em contraste com difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) que detalha principalmente estrutura atômica de cristais, as estruturas caracterizadas por SAXS são relativamente maiores (de 10 a 1000 vezes), e as informações sobre tais estruturas estão contidas na intensidade de espalhamento para pequenos ângulos, tipicamente para 2θ menor que 2° , enquanto que na técnica de alto ângulo $2\theta > 10^\circ$. Além disso, enquanto a relação fundamental que descreve WAXD permanece sendo a equação de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$ (com θ sendo o ângulo de espalhamento; λ ao comprimento de onda da radiação incidente; e d o espaçamento interplanar do cristal), o espalhamento (ou difração) de materiais semicristalinos ou amorfos caracterizados por SAXS é frequentemente descrito em termos de densidade eletrônica no ponto \mathbf{x} , $\rho(\mathbf{x})$, no espaço recíproco ou Fourier [68, 69].

Para o estudo de materiais poliméricos a técnica de SAXS é usualmente utilizada para a determinação de parâmetros estruturais de polímeros semicristalinos, assumindo-se que a morfologia é globalmente isotrópica, mas

localmente lamelar. Em um material polimérico estão presentes estruturas cristalinas que variam muito em escala de tamanho, como pode ser observado na Figura 2.8.

Nestes materiais, a distribuição de densidade eletrônica é heterogênea e o espalhamento observado através da técnica de SAXS ocorre devido à diferença de densidade eletrônica entre as fases cristalinas (lamelas) e amorfa [70].

A intensidade de espalhamento aumenta com o grau de contraste entre as densidades eletrônicas de dois ou mais tipos de regiões que produzem a heterogeneidade. A intensidade será máxima quando $2\theta = 0$ e aproxima-se de zero para ângulos 2θ da ordem de λ/D^* , onde D^* é a dimensão das heterogeneidades, denominadas centros espalhadores. O comprimento de onda usual é da ordem de $1,5 \text{ \AA}$.

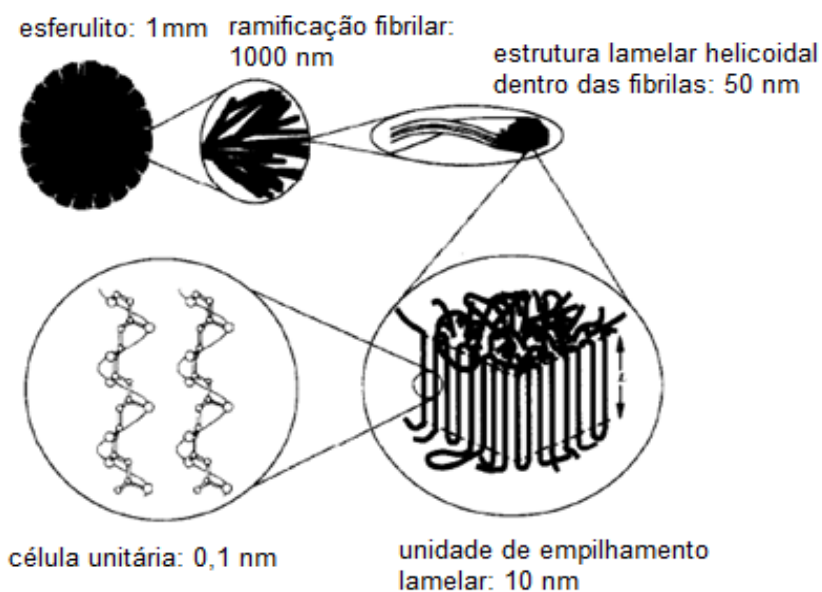


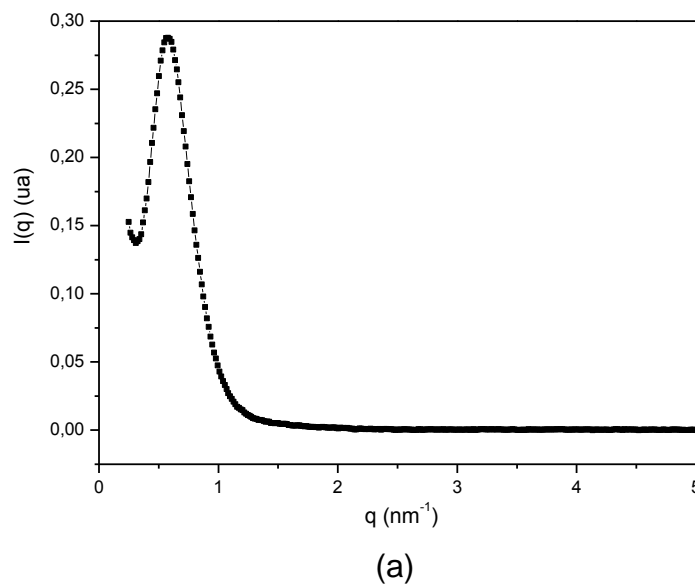
Figura 2.8 Representação esquemática de estruturas cristalinas em diversas escalas hierárquicas [71].

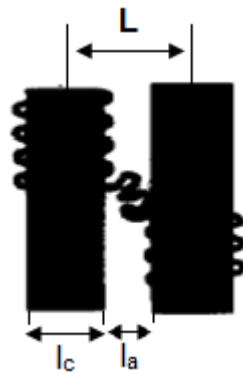
Uma curva de SAXS típica para o presente estudo é apresentada na Figura 2.9. O pico observado na curva de $I(q)$ é um indicativo da presença de estrutura periódica no sistema e refere-se ao espalhamento gerado pela

presença de lamelas cristalinas de espessura l_c separadas periodicamente pela fase amorfa de espessura l_a , conforme modelo ideal de duas fases [69, 70, 72]; sendo que o vetor de espalhamento q está correlacionado com o ângulo de espalhamento através da equação 2.3. O conjunto (l_c+l_a) define o período longo, conforme ilustrado na Figura 2.9 (b). Essas camadas de lamelas cristalinas e região amorfa preenchem o esferulito.

$$q = \frac{4\pi \cdot \text{sen}\theta}{\lambda} \quad (2.3)$$

Uma vez que a intensidade de espalhamento é composta de um fator de área e um fator de espessura, multiplicando-se $I(q)$ pelo quadrado do vetor de espalhamento (q^2), obtemos a intensidade associada apenas à dimensão da espessura lamelar. Esse tratamento matemático é conhecido como correção de Lorentz.





(b)

Figura 2.9 (a) Curva típica de SAXS para uma amostra de PA6, já corrigida em relação aos fatores experimentais. (b) Representação esquemática do período longo (L), espessura da lamela (l_c) e espessura da camada amorfa (l_a) [71].

A curva de intensidade resultante pode ser utilizada em uma análise relativamente simples em termos do modelo lamelar ideal [69]. O dado quantitativo a ser obtido através desta curva é o valor do período longo (L), com o auxílio da lei de Bragg, que para as análises de SAXS pode ser escrito como:

$$L = d_1 = \frac{2\pi}{q_m} \quad (2.4)$$

onde q_m é o valor de q associado ao máximo da curva de $I(q) \cdot q^2$ em função de q .

A espessura da lamela pode ser determinada pela relação:

$$l_c = X_c \cdot L \quad (2.5)$$

onde X_c é o grau de cristalinidade da amostra obtido por outra técnica, como WAXD ou DSC [69,70]. Embora essas relações sejam muito empregadas, elas tornam-se menos precisas com a presença de zonas interfaciais (com propriedades intermediárias entre as regiões cristalinas e amorfas) e

interferulíticas. Desta forma, a sofisticação dos modelos empregados vem sendo realizada [70].

A função correlação é frequentemente utilizada para analisar os dados de SAXS e extrair os parâmetros morfológicos de polímeros semicristalinos em termos da morfologia lamelar ideal. Esta morfologia considera que o polímero é formado por camadas paralelas que se alternam entre lamelas cristalinas e camadas amorfas, as quais geram pilhas de infinitas dimensões em todas as direções (Figura 2.10 (a)) [69]. A função correlação é essencialmente a transformada de Fourier de uma dada curva de SAXS unidimensional, e é frequentemente interpretada em termos de um movimento imaginário de um cilindro de comprimento variável r (Figura 2.11) através da estrutura do material, a partir do qual a curva de SAXS foi obtida [71]. A função resultante pode então ser considerada como a probabilidade de que, para um dado r , ocorra igual densidade eletrônica nas extremidades deste cilindro. Como esta função representa o desvio de densidade eletrônica, a função correlação para uma única pilha do modelo lamelar ideal representada por $\Gamma(r,y,z)$, é tridimensional mas, no entanto, varia apenas na direção r perpendicular à espessura da lamela. A correspondente função unidimensional é representada por $\gamma_1(r)$ [70-73]. A relação entre a estrutura $\Gamma(x,y,z)$ e $\gamma_1(r)$ é mostrada esquematicamente na Figura 2.10. Já a Figura 2.11 mostra uma representação esquemática da distribuição de intensidade de espalhamento $I(q)$ em uma pilha de lamelas. A transformada de Fourier aplicada na curva de intensidade de espalhamento (após correção de Lorentz) transforma um espectro no domínio do espaço recíproco (cujas coordenadas são dadas em q) para o domínio do espaço real (cujas coordenadas são dadas em r), o qual é mais fácil de interpretar do que a própria função intensidade.

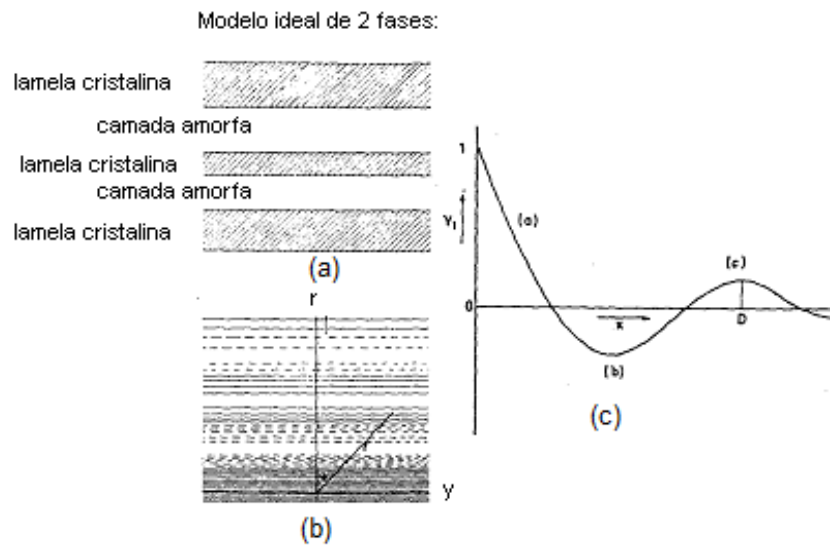


Figura 2.10 Representação esquemática de: (a) estrutura lamelar ideal; (b) a correspondente função correlação tridimensional $\Gamma(x,y,z)$ e (c) a correspondente função correlação unidimensional $\gamma_1(r)$ [69].

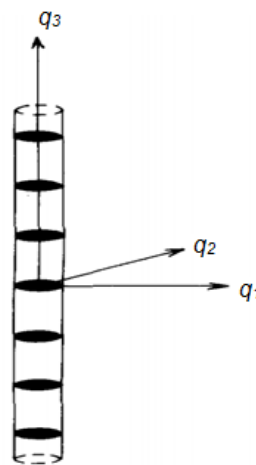


Figura 2.11 Representação esquemática da distribuição de intensidade $I(q)$ no espaço recíproco de uma pilha de lamelas de tamanho finito [74].

A expressão matemática de $\gamma_1(r)$ pode ser descrita como:

$$\gamma_1(r) = \frac{\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qr) dq}{\int_0^{\infty} I(q) q^2 dq} \quad (2.6)$$

O procedimento para calcular e interpretar a função correlação pode ser resumido em três estágios principais [71]. O primeiro envolve a extrapolação da curva experimental de SAXS para $q \rightarrow \infty$. Qualquer experimento de SAXS dá apenas um número finito de valores de intensidade para valores finitos de q , necessitando, portanto, desta extrapolação antes de aplicar a transformada de Fourier. A extrapolação para altos valores de q pode ser realizada com o auxílio da lei de Porod [75, 76].

Para altos valores de q a intensidade de espalhamento medida $I_{\text{exp}}(q)$ inclui as contribuições do background térmico $I_B(q)$ e de uma interface finita entre os dois constituintes das fases (fase amorfa e fase cristalina). Uma análise de Porod é utilizada para remover estas contribuições [77]. A intensidade de espalhamento na região de Porod é dada pela expressão:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{\text{exp}}(q) = I_B(q) + \left(\frac{P}{q^4} \right) \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (2.7)$$

onde σ está relacionado com a espessura da interface e P é a constante de Porod. A análise mais detalhada da Lei de Porod e a sua aplicação para o presente estudo será apresentada na seção 4.3.2.4 de Resultados e Discussão.

O segundo estágio envolve a transformada de Fourier dos dados extrapolados e a obtenção da curva $\gamma_1(r)$ versus r . Por fim, a função correlação é interpretada com base na morfologia lamelar ideal para a obtenção dos parâmetros estruturais do polímero (período longo, espessura lamelar e espessura interlamelar).

A Figura 2.12 apresenta uma curva típica de função correlação a partir da qual os parâmetros microestruturais podem ser obtidos. O período longo (L) é determinado no ponto onde ocorre o segundo máximo na curva. Outro parâmetro importante é o grau de cristalinidade (X_{cl}) dentro dos empilhamentos lamelares, o qual não pode ser determinado apenas pela função correlação, uma vez que ele não pode ser distinguido da fração amorfa, $1 - X_{cl}$. Desta

forma, denota-se a maior fração da fase amorfa por x_1 e a menor por x_2 . De acordo com a literatura existem dois métodos para determinar x_1 [70, 78]:

1. A partir da equação:

$$\frac{1-x_1}{x_1} = cy \quad (2.8)$$

onde y é o valor da função correlação para o primeiro mínimo e c é um fator determinado de forma que $\gamma_1(0) = 1$. O fator c é introduzido como uma consequência da normalização da função correlação.

2. A partir da equação:

$$x_1(1-x_1)L = A \quad (2.9)$$

onde A é o primeiro intercepto da função correlação com a abscissa. Esta forma é a mais indicada para se avaliar l_1 e l_2 uma vez que não sofre nenhuma influência da normalização da função correlação e será utilizada no presente trabalho.

Por fim, a espessura dos cristais (l_c) e da fase amorfa (l_a) podem ser determinados. Novamente, não é possível distinguir l_c de l_a . Portanto, a maior espessura fica designada por l_1 e a menor por l_2 [78]. Os valores de l_1 e l_2 podem ser obtidos a partir de L e x_1 por meio das equações:

$$l_1 = x_1L \quad (2.10)$$

e

$$l_2 = (1-x_1)L \quad (2.11)$$

Além disso, l_2 pode ser determinado pela através da equação:

$$l_2 = B \quad (2.12)$$

onde B é definido na Figura 2.12.

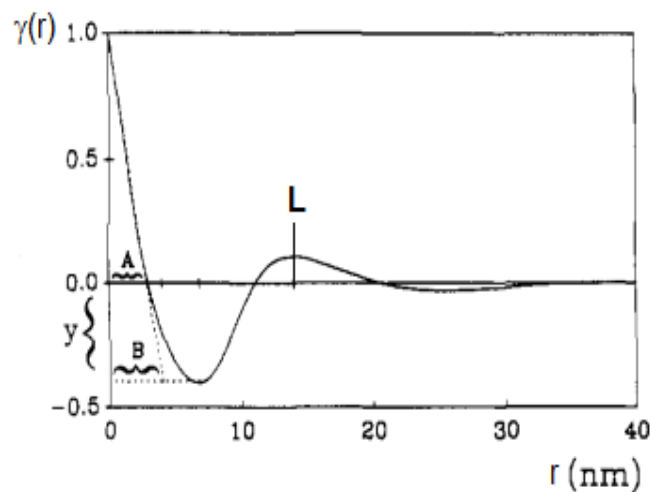


Figura 2.12 Função correlação típica indicando a obtenção dos parâmetros microestruturais [78].

2.5.1 Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Utilizando SAXS

Quando se avalia nanocompósitos poliméricos por SAXS, a presença da nanocarga deve ser levada em consideração, uma vez que dependendo do seu tamanho e estado de dispersão, alterações no perfil de espalhamento podem ser observadas.

Como descrito anteriormente, o espalhamento observado durante os ensaios de SAXS de polímeros semicristalinos ocorre devido a diferença de densidade eletrônica entre as lamelas cristalinas e a região amorfa entre as lamelas.

A partir de amostras de nanocompósitos poliméricos o espalhamento observado é devido à diferença de densidade eletrônica entre as camadas de argila com alta densidade eletrônica alternadas por camadas com baixa

densidade eletrônica. Na região com baixa densidade eletrônica (galeria ou espaçamento interlamelar) se encontra o polímero ou o surfactante [79-81]. Desta forma, para a análise de nanocompósitos poliméricos duas morfologias dever ser consideradas: a estrutura lamelar do polímero, a qual é formada pela repetição de material amorfo e cristalino; e a estrutura lamelar da argila organofílica, a qual é formada por duas fases: as camadas de silicato e o espaçamento entre as camadas (galerias).

Da mesma forma que para polímeros semicristalinos, o modelo ideal de duas fases também pode ser aplicado para descrever a periodicidade de nanocompósitos com silicatos lamelares, uma vez que as lamelas cristalinas poliméricas e as lamelas de silicato apresentam ordenação geométrica similar. O perfil de densidade eletrônica da estrutura lamelar do polímero e da argila organofílica é assumido como retangular com camadas de alta e de baixa densidade eletrônica (Figura 2.13). A camada com alta densidade de elétrons (l_c) representa a seção cristalina do polímero e as camadas de silicato da argila organofílica. Por outro lado, a camada com baixa densidade de elétrons (l_a) representa a seção amorfa do polímero e o espaçamento entre as camadas da argila organofílica [82]. A Figura 2.14 (a) e (b) apresenta a estrutura e o correspondente perfil de densidade eletrônica da argila na presença de um modificador orgânico e do polímero, respectivamente.

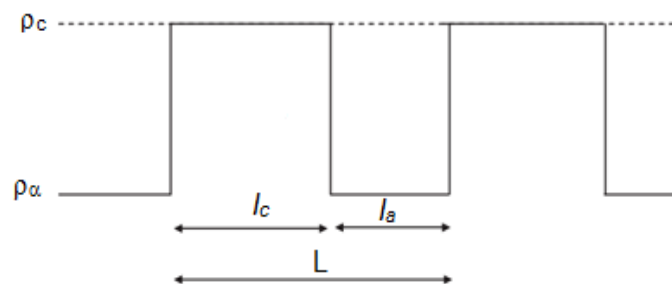


Figura 2.13 Distribuição unidimensional de densidade eletrônica para camadas alternadas de argila organofílica ou empilhamento lamelar de polímeros semicristalinos (modelo ideal de duas fases) [82].

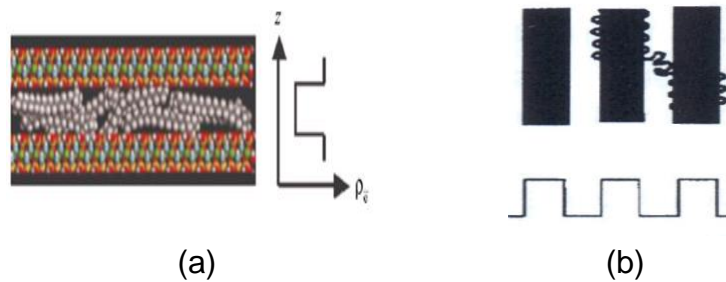


Figura 2.14 Representação esquemática mostrando a distribuição de densidade eletrônica: (a) na argila organofílica e (b) no polímero [83,71].

Carli e colaboradores [84] estudaram a influência de diferentes teores de nanoargila na estrutura lamelar do (poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)) (PHBV). As curvas de intensidade em função de q (Figura 2.15 (a)) foram utilizadas para avaliar a dispersão da nanocarga na matriz polimérica e para a obtenção dos parâmetros lamelares após a aplicação da função correlação nas mesmas. A Figura 2.15 (b) apresenta as curvas de função correlação para os sistemas estudados no trabalho. Os autores verificaram que o período longo dos sistemas diminui com a adição da nanocarga. Por outro lado, a espessura da lamela cristalina aumentou com a presença das lamelas de silicato, independentemente do teor de nanoargila utilizado. A presença da nanocarga na matriz polimérica contribuiu para a formação de domínios cristalinos de diferentes tamanhos, o que resultou em um aumento da cristalinidade linear dos nanocompósitos em relação à matriz.

Lincoln e colaboradores [58] utilizaram a função correlação para extrair os parâmetros morfológicos de nanocompósitos de PA6/argila e verificaram que assim como o período longo, uma redução nos valores da espessura lamelar também ocorre com a presença da nanoargila.

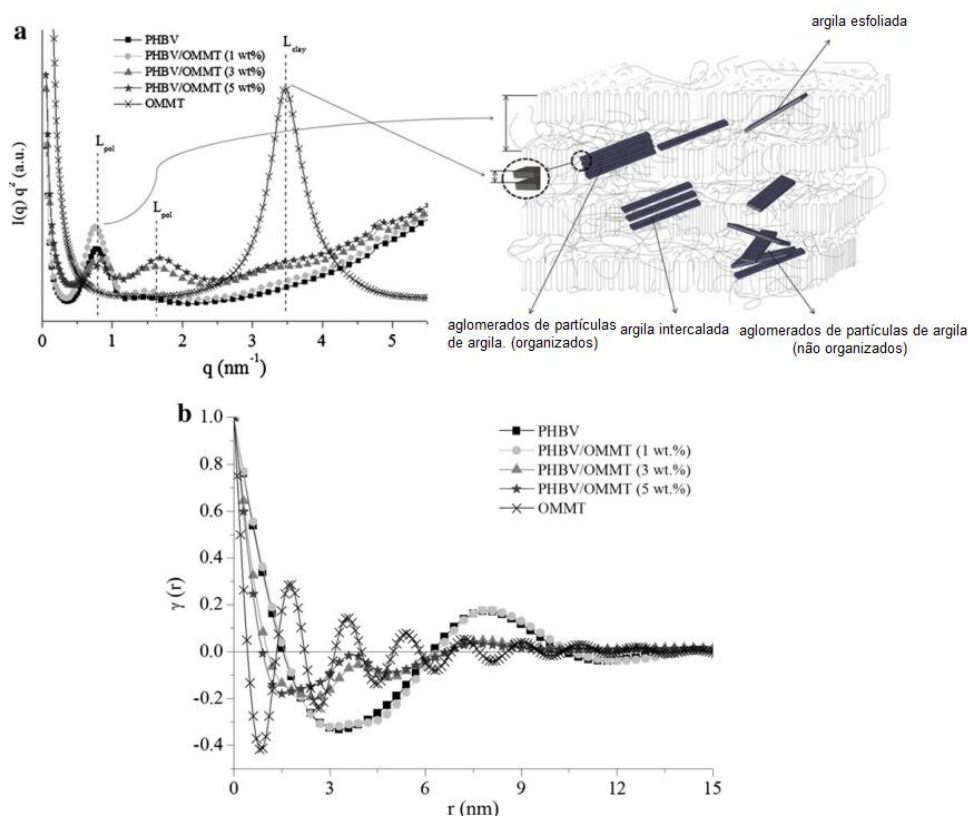


Figura 2.15 (a) Curvas de espalhamento de SAXS/representação esquemática da dispersão da nanoargila e (b) Função correlação unidimensional nos sistemas estudados por Carli e colaboradores [84].

Para o estudo de nanocompósitos poliméricos a técnica de SAXS também tem sido utilizada para avaliar quantitativamente a dispersão das lamelas do argilomineral em matrizes poliméricas. Após a correção de Lorentz das curvas de SAXS, os parâmetros estruturais da nanoargila podem ser estimados a partir da aplicação do modelo de Hosemann (modelo aplicado para empilhamento lamelar em polímeros semicristalinos) [85].

O modelo geral de Hosemann é aplicado para estruturas empilhadas. Para uma pilha consistindo de N lamelas (lamelas poliméricas ou camadas de silicato), o perfil de intensidade é a soma do componente amorfo $I_a(q)$ e componente cristalino $I_c(q)$ e escrito como [79-81,82]:

$$I(q) = I_a(q) + I_c(q) \quad (2.13)$$

Onde

$$I_a(q) = \frac{(\rho_c - \rho_a)^2}{4\pi^2 q^2 L} \frac{|1 - F_c|^2 (1 - |F_a|^2) + |1 - F_a| (1 - |F_c|^2)}{|1 - F_c F_a|^2} \quad (2.14)$$

e

$$I_c(q) = \frac{(\rho_c - \rho_a)^2}{2\pi^2 q L N} \operatorname{Re} \left\{ \frac{F_a (1 - F_c)^2 (1 - F_c F_a)^N}{(1 - F_c F_a)^2} \right\} \quad (2.15)$$

Onde, F_c e F_a são as transformadas de Fourier das distribuições de espessura para I_c e I_a .

Causin e colaboradores [79-81] utilizaram o modelo de Hosemann para quantificar a dispersão das lamelas de silicato em nanocompósitos poliméricos, levando em consideração a similaridade geométrica na distribuição morfológica entre a argila e o polímero. Informações sobre o número de lamelas de argila, a periodicidade das lamelas nos tactóides, a espessura da região interposta entre as lamelas (espaçamento interlamelar) e suas distribuições foram obtidas e os resultados foram comparados aos dados quantitativos obtidos por MET. Em outro trabalho [81], estes mesmos autores utilizaram a técnica de SAXS para investigar a morfologia das pilhas de argila montmorilonita em nanocompósitos de polibuteno. Foi verificado que o número de lamelas de argila nos tactóides reduziu de 50 na argila pura para 6 no nanocompósito. O espaçamento interlamelar por sua vez expandiu 4Å comparando a argila pura com o nanocompósito. Um significativo aumento das propriedades mecânicas e físicas foi obtido sem a observação de esfoliação da carga, e estes resultados foram atribuídos à redução do tamanho dos tactóides. O efeito da montmorilonita na estrutura lamelar do polímero também foi estudado. A presença da argila resultou em um grande aumento da região amorfa deste polímero, e, conseqüentemente, o nanocompósito de polibuteno apresentou menor cristalinidade em relação à matriz.

Preschilla e colaboradores [82] utilizaram a técnica de SAXS para obter informações quantitativas da dispersão da nanoargila em nanocompósitos de polipropileno (PP). Diferentes tipos de PP foram utilizados para preparar os nanocompósitos: PP homopolímero (HPP), copolímero de propileno-etileno (RCP) e borracha de alto impacto de polipropileno-etileno propileno (ICP). Após a correção de Lorentz das curvas de SAXS, os parâmetros estruturais da nanoargila foram estimados a partir da aplicação do modelo de Hosemann. O período longo (X) e o número de camadas por empilhamento (N) foram obtidos e considerados como parâmetros importantes para determinar o nível de esfoliação da argila nas diferentes matrizes de PP. O valor de N para o pico basal da argila organofílica foi >60 , reduziu para 30 para os nanocompósitos de HPP, seguido por $N=13$ para os nanocompósitos de RCP. Estes resultados foram confrontados com os espectros obtidos por SAXS, onde foi observado a presença de um pico basal para estes nanocompósitos, indicando a presença de estrutura intercalada. Por outro lado, para os nanocompósitos de ICP, a ausência de pico nos espectros de SAXS indica que a argila foi esfoliada nesta matriz; o valor de N para este nanocompósito foi $N=1$. O período longo da argila organofílica pura aumentou de 3.2 nm para 3.5 nm, 3.3 nm e 3.6 nm para os nanocompósitos de HPP, RCP e ICP, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Poliamida 6 (PA6)

Neste trabalho foi utilizada a poliamida 6, com o nome comercial de B300, fornecida pela Polyform. É uma PA6 linear sintetizada a partir de monômeros ϵ -caprolactamas. Segundo o fabricante, apresenta densidade de $1,13 \text{ g/cm}^3$, índice de fluidez de $2,9\text{g}/10\text{min}$ ($235^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$). Concentração de grupos terminais carboxila de $35,3\mu\text{eq/g}$ e concentração de grupos terminais amina de $53,6 \mu\text{eq/g}$, determinado pelo método de titulação, conforme descrito por Bassani [40].

3.1.2 Terpolímero de Acrilonitrila/EPDM/Estireno (AES)

O agente tenacificador utilizado para as blendas e os nanocompósitos poliméricos foi o terpolímero de acrilonitrila/EPDM/estireno (AES), de nome comercial ROYALTUF 372P20, fornecido pela Chemtura Corporation. Este material é constituído de EPDM, SAN e EPDM graftizado com SAN (EPDM-g-SAN). Essa resina contém 50% de EPDM (valor fornecido pelo fabricante) e 27% de acrilonitrila no SAN livre (valor determinado por Larocca [85]).

3.1.3 Agente Compatibilizante

O copolímero acrílico poli(metacrilato de metila-co-anidrido maleico) MMA-MA foi utilizado como agente compatibilizante. Este copolímero foi sintetizado em nossos laboratórios seguindo a metodologia que será descrita no item 3.2.1.

3.1.4 Montmorilonitas

Para a obtenção dos nanocompósitos foram utilizadas três montmorilonitas comerciais: Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 30B e Cloisite[®] 20A. As argilas foram fornecidas pela Southern Clay Products Inc.

A **Cloisite[®] Na⁺ (Na)** é uma montmorilonita sódica natural e, segundo o fabricante, o material apresenta umidade menor que 7%, densidade de 2,86g/cm³, densidade aparente de 0,33 g/cm³ e espaçamento basal inicial de 1,17nm [86].

A **Cloisite[®]30B (30B)** é uma montmorilonita natural quimicamente modificada. O sal de amônio quaternário utilizado no tratamento possui grupamentos polares. A estrutura do surfactante está representada na Figura 3.1 e é formada por grupo metila e 2-hidroxi-etila. T é um grupo alquila longo, de constituição ~65% C₁₈, ~30% C₁₆ e ~5% C₁₄.

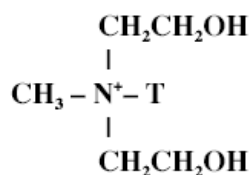


Figura 3.1 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite[®] 30B [86].

De acordo com o fabricante, a umidade da argila é inferior a 2%, sua perda de massa durante queima é de 30% (por eliminação de água e material orgânico) e a concentração do modificador utilizado no tratamento é de 90 meq/100g de argila. A densidade da argila é de 1,98g/cm³, com densidade aparente de 0,36g/cm³ e espaçamento basal inicial de 1,85 nm [86]. Esta argila por ser tratada com um surfactante polar tem sido umas das mais utilizadas para a produção de nanocompósitos em polímeros polares, tais como a PA6.

A **Cloisite[®]20A (20A)** é uma montmorilonita modificada organicamente com um sal de amônio quaternário apolar. A carga desse cátion é contrabalanceada pela presença de ânions cloreto. A estrutura do surfactante está representada na Figura 3.2. HT é um grupo alquila longo, de constituição ~65% C₁₈, ~30% C₁₆ e ~5% C₁₄. A concentração do modificador utilizada é de

95meq/100g de argila. O material possui umidade menor que 2%, com perda de massa durante queima de 38%. A densidade da argila é de 1,77 g/cm³, com densidade aparente de 0,32 g/cm³ e espaçamento basal inicial de 2,32nm.

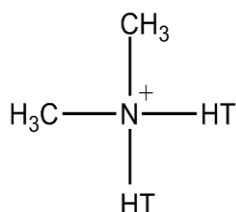


Figura 3.2 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite[®] 20A [86].

3.2 Métodos Utilizados

A metodologia foi dividida em quatro etapas principais: 1) síntese dos copolímeros acrílicos MMA-MA com diferentes teores de anidrido maleico; 2) caracterização dos materiais utilizados; 3) processamento das blendas e dos nanocompósitos poliméricos por extrusão; 4) caracterização das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas das blendas e dos nanocompósitos.

3.2.1 Síntese dos Copolímeros Acrílicos

O copolímero acrílico funcionalizado MMA-MA, em várias composições, foi obtido por polimerização em solução a partir dos monômeros metacrilato de metila (MMA) e anidrido maleico (MA). O monômero acrilato de etila (EA) também foi adicionado a fim de impedir a degradação térmica do copolímero no processamento. As características dos monômeros estão apresentadas na Tabela 3.1. O dimetil sulfóxido (DMSO), fornecido pela Nova Formula, foi utilizado como solvente; o metanol, utilizado para a precipitação dos copolímeros, também foi fornecido pela Nova Formula; o iniciador azobisisobutironitrila (AIBN), fornecido pela Mig Química Comercial Ltda, foi purificado por recristalização em etanol absoluto (SYNTH). A Figura 3.3 apresenta um esquema da estrutura molecular do copolímero MMA-MA.

Tabela 3.1 Características gerais dos monômeros utilizados.

Monômeros	MMA	MA	EA
Fornecedor	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Massa molar (g/mol)	100,12	98,06	100,1
Densidades (g/cm ³)	0,936	-	0,918
Ponto de ebulição (°C)	100	200	99
Pureza (%)	99	99	99
Faixa de fusão (°C)	-	52-54	-

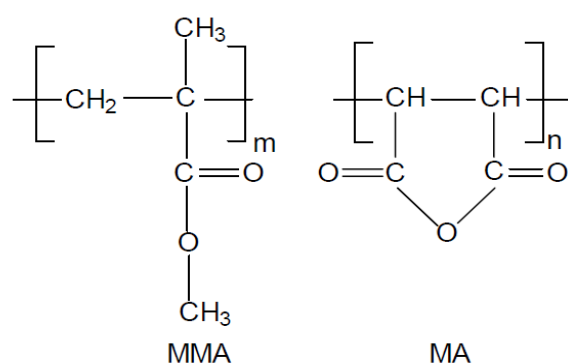


Figura 3.3 Unidade de repetição do copolímero MMA-MA.

O procedimento utilizado para a síntese do copolímero foi baseado no trabalho de Araújo [39], também desenvolvido em nossos laboratórios. A reação de copolimerização foi realizada em um balão de três bocas de 500 ml, sob agitação magnética, atmosfera de nitrogênio e placa de aquecimento. Os monômeros MMA e MA foram dissolvidos em quantidades diferentes de DMSO e EA, conforme Tabela 3.2, e levados a 70°C. Alcançada esta temperatura, adicionou-se 1g do iniciador AIBN. O sistema foi mantido sob agitação a 70°C, em atmosfera de nitrogênio, por 5 horas. Logo após, o copolímero foi precipitado em metanol, num volume de metanol 10 vezes maior que o volume de DMSO empregado, para remoção do resíduo de DMSO e de anidrido maleico não reagido. Posteriormente, o metanol foi recuperado por destilação e utilizado em outras polimerizações. Por fim, os copolímeros foram secos em estufa a vácuo, a 50°C, por 24 horas e armazenados em dessecador. As

Figuras 3.4 e 3.5 apresentam um esquema da síntese do copolímero e do reator utilizado na polimerização, respectivamente.

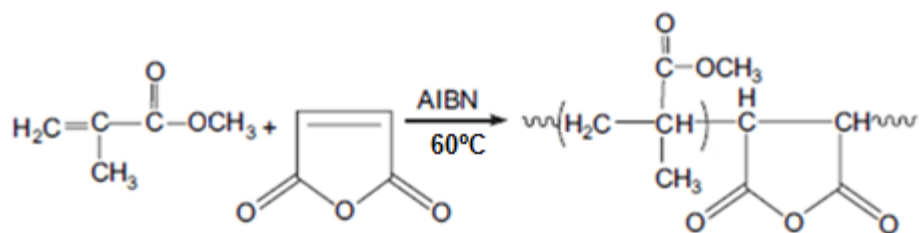


Figura 3.4 Copolimerização do MMA com MA.

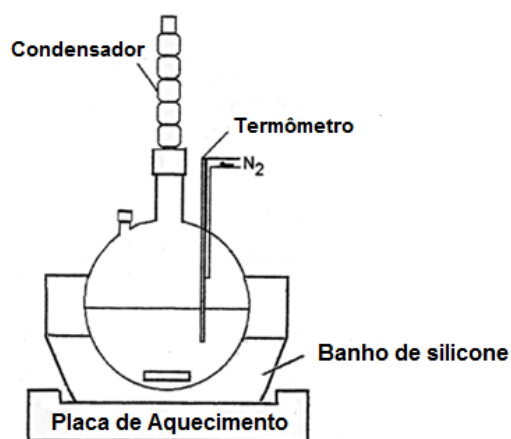


Figura 3.5 Esquema usado na polimerização do MMA-MA.

Tabela 3.2 Composições utilizadas para a preparação dos copolímeros MMA-MA.

Composição nominal do MMA/MA (%)	MMA (g)	MA (g)	EA (g)	AIBN (g)	DMSO (ml)
97-3	95,06	3,0	1,94	1,0	150
95-5	93,10	5,0	1,90	1,0	120
90-10	88,20	10,0	1,80	1,0	95

3.2.2 Caracterização dos Materiais Utilizados

3.2.2.1 Titulação Condutivimétrica

Os polímeros modificados com anidrido maleico foram submetidos à titulação condutivimétrica dos grupos funcionais para que fosse possível determinar o teor de anidrido maleico incorporado. Para tanto, os grupos anidridos foram hidrolisados e convertidos a grupos ácidos e, em seguida, titulados com hidróxido de sódio (NaOH) [36-39]. Neste processo, aproximadamente 2g de cada copolímero foram dissolvidos em 25 ml de solução de NaOH 2N sob agitação por 1 hora, em temperatura ambiente. Esta solução foi então neutralizada com aproximadamente a mesma quantidade de solução de HCl 2N. O produto da hidrólise foi filtrado e lavado com bastante água destilada, a fim de se retirar todo o anidrido não reagido e traços de NaCl, em seguida secado em estufa a 60°C, por 24 horas. Uma ilustração da reação de hidrólise dos grupos anidridos do copolímero é apresentada na Figura 3.6.

Após o processo de secagem, foi pesado 0,5 g ou mais de cada copolímero hidrolisado e esta quantidade foi dissolvida em uma solução de etanol:água (4:1). A solução foi então titulada em Condutivímetro Digital CG 2000, da Gehaka, adicionando-se uma solução padronizada de NaOH 1N com o auxílio de uma microbureta para neutralização dos grupos ácidos do polímero hidrolisado. O ponto de equivalência ou ponto de inflexão foi determinado graficamente através das curvas de titulação (condutividade vs volume de NaOH gasto), e a quantidade de anidrido maleico foi calculada seguindo a metodologia descrita por Spridon [38].

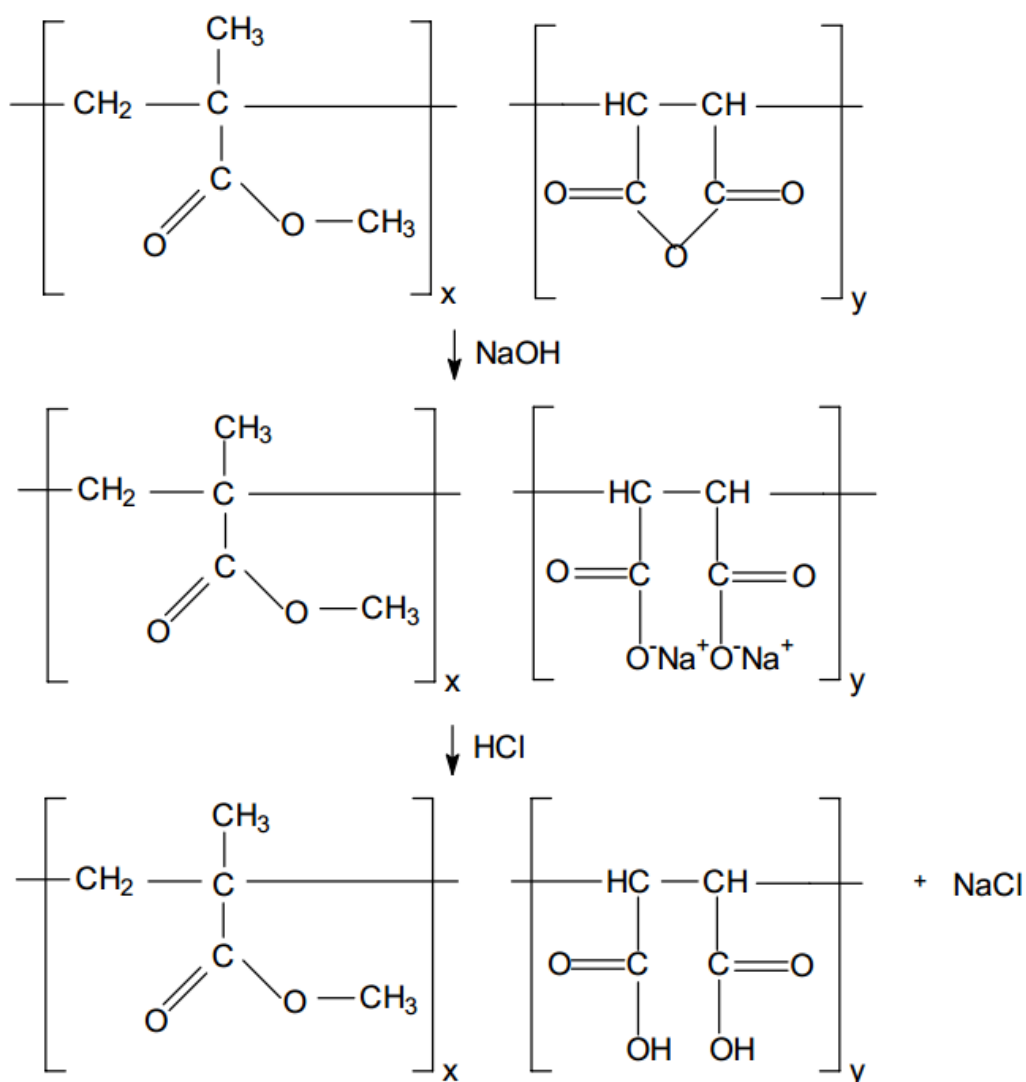


Figura 3.6 Ilustração da reação de hidrólise dos grupos anidridos do copolímero MMA-MA [39].

3.2.2.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar e a distribuição de massa molar dos copolímeros foram caracterizadas através de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Foi utilizado um Cromatógrafo Líquido HP-SEC da Shimadzu, com colunas PL Gel 500, 10^3 e 10^4 ; temperatura de 35°C ; pressão de 65 kgf/cm^2 ; THF como solvente; fluxo de $1,0 \text{ ml/min}$; concentração da amostra de $2,5 \text{ mg/2 ml}$ de THF; volume de injeção $20 \mu\text{l}$; detector IR e UV/254nm; padrões de poliestireno com massas molares de 770000,435000,330000,66000,30300,

22000, 11600, 7000, 3250, 1700, 1060 e 580 g/mol; benzila ($M_w = 210$ g/mol) e etilbenzeno ($M_w = 106$ g/mol). Os dados foram obtidos e tratados com o programa – LC – Solution (Shimadzu).

3.2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos copolímeros foram obtidos para avaliar a incorporação do anidrido maleico no MMA-MA. A análise dos copolímeros foi feita em amostras prensadas em discos de KBr. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Cada espectro obtido, entre 400 e 4000 cm^{-1} , corresponde à média de 10 varreduras, a uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.2.4 Avaliação da Reatividade através de Reometria de Torque

A ocorrência de reações químicas entre os componentes de uma blenda é indicada através de um aumento do torque (aumento de viscosidade) após a fusão dos componentes, em um nível superior ao apresentado pelos componentes puros. A PA6 tem grupos terminais amina e carboxílicos passíveis de reação, mas apenas o grupo terminal amina é capaz de reagir com o grupo anidrido maleico do MMA-MA

A caracterização por reometria de torque foi realizada em Reômetro de Torque Haake, operando-se a uma temperatura de 240°C e 60 rpm. Os valores de torque foram registrados durante 10 minutos de mistura. Analisou-se a reatividade dos copolímeros com a PA6 e com o AES, bem como o comportamento da blenda ternária PA6/AES/MMA-MA.

3.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos copolímeros e das diferentes nanocargas foi avaliada através de ensaios de TGA. Foi utilizado um equipamento da TA

Instruments, modelo TGA Q50, a uma taxa de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 700°C, sob atmosfera de N₂.

3.2.3 Processamento das Blendas e dos Nanocompósitos Poliméricos

Antes da preparação das misturas, a PA6 e o AES foram pulverizados com o auxílio de um moinho criogênico (Modelo Mikro-Bantam, da Micron Powder Systems) e, em seguida, submetidos à secagem em estufa a vácuo a temperatura de 80°C, por um período de 24 horas. As blendas e os nanocompósitos foram obtidas em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional, modelo MP19, da B&P Process Equipment Systems. A rosca possui L/D = 25, sendo D = 19mm. A Figura 3.7 apresenta o perfil de rosca utilizado. Utilizou-se uma rotação da rosca de 160 rpm e um perfil de temperatura de 200/220/220/220/230°C. O controle de dosagem foi realizado por meio da vazão e do torque registrados no próprio equipamento.

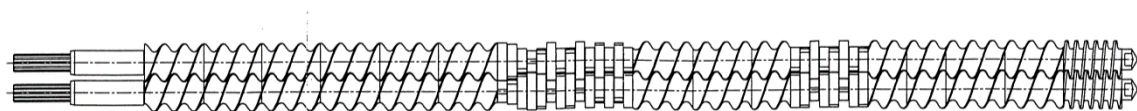


Figura 3.7 Ilustração do perfil de rosca utilizado na extrusão.

Moldagem dos Corpos de Prova por Injeção

Após todas as amostras obtidas por extrusão terem sido granuladas e secadas, elas foram submetidas ao processo de moldagem por injeção em injetora Arburg Allrounder, modelo 270V. Os corpos de prova foram confeccionados para ensaios de resistência à tração, impacto e para o ensaio de HDT (temperatura de deflexão térmica). Logo após a moldagem, as amostras foram armazenadas em dessecador. As condições de injeção estão descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Condições de moldagem por injeção.

Parâmetros	Valores
Temperatura do molde (°C)	50
Pressão de recalque (bar)	600
Perfil de temperatura (°C)	230/240/240/240/245
Tempo de resfriamento (s)	30

3.2.3.1 Obtenção das Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas foram preparadas como misturas binárias de PA6/AES (70/30%) e ternárias (PA6/AES/copolímero) de forma que o AES fosse a fase dispersa e a PA6 a fase matriz. Os componentes foram misturados manualmente e alimentados simultaneamente. As proporções utilizadas para as blendas ternárias estão apresentadas na Tabela 3.4.

Além das blendas, os materiais puros também foram processados nas mesmas condições, para que os mesmos possam ser utilizados como referência.

Tabela 3.4 Composições da blenda ternária PA6/AES/MMA-MA.

% de MA alimentado	% de MA incorporado*	PA6 (%)	AES (%)	Compatibilizante (%)
3	1,4	66,50	28,50	5,0
		68,25	29,25	2,5
5	2,1	66,50	28,50	5,0
		68,25	29,25	2,5
10	2,2	66,50	28,50	5,0
		68,25	29,25	2,5

* Determinado neste trabalho por titulação condutivimétrica.

A nomenclatura das composições de blendas foi seguida pelo teor de anidrido maleico incorporado no copolímero, como segue: PA6/AES/MMA-MA1,2 – blenda compatibilizada com o MMA-MA com 1,2% de MA no copolímero; PA6/AES/MMA-MA2,1 – blenda compatibilizada com o MMA-MA

com 2,1% de MA e PA6/AES/MMA-MA2,2 – blenda compatibilizada com o MMA-MA com 2,2% de MA.

3.2.3.2 Obtenção dos Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados com Diferentes Teores de Anidrido Maleico no Copolímero

O estudo do comportamento dos nanocompósitos preparados com diferentes teores de anidrido maleico no copolímero (PA6/AES/argila/compatibilizante) foi um trabalho inicial, com o objetivo de se obter um agente compatibilizante que levasse ao melhor comportamento mecânico para estes materiais.

Para a realização desta etapa utilizou-se a razão PA6/AES de 70/30%, em massa, e manteve-se fixa a quantidade de compatibilizante e de argila (5% em massa). Os teores de anidrido maleico no copolímero foram 3, 5 e 10%, ou seja, 1,4, 2,1 e 2,2% em massa de MA incorporado. Para este estudo foi utilizada a argila Cloisite[®] 30B; esta argila por ser tratada com um surfactante com grupos polares tem sido uma das mais utilizadas para a produção de nanocompósitos com polímeros polares, tais como a PA6.

Estas composições serão mencionadas no texto seguidas pelo teor de anidrido maleico no copolímero, como segue: PA6/AES/30B/MMA-MA1,4 – nanocompósito preparado com 1,4% de anidrido maleico no copolímero; PA6/AES/30B/MMA-MA2,1 – nanocompósito preparado com 2,1% de anidrido maleico no copolímero e PA6/AES/30B/MMA-MA2,2– nanocompósito preparado com 2,2% de anidrido maleico no copolímero.

3.2.3.3 Obtenção dos Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados através da adição de Argilas com Diferentes Modificadores Orgânicos

Nesta etapa do trabalho foram preparados nanocompósitos ternários com diferentes tipos de argila (argilas com diferentes modificadores orgânicos e argila sódica) com o objetivo de estudar a afinidade destas nanocargas com os

componentes poliméricos e a sua localização preferencial na blenda polimérica (matriz, interface entre a matriz e a fase dispersa e fase dispersa). De acordo com a literatura [61, 65] a modificação da argila afeta simultaneamente o grau de reforçamento da matriz, tamanho e estrutura da fase dispersa. A quantidade de argila utilizada nas misturas foi de 5% em massa e a razão de PA6/AES de 70/30%. Estas composições foram denominadas como: PA6/AES/30B – nanocompósitos de blendas de PA6/AES com a Cloisite[®]30B; PA6/AES/20A – nanocompósitos de blendas de PA6/AES com a Cloisite[®]20A e PA6/AES/Na – nanocompósitos de blendas de PA6/AES com a Cloisite[®]Na⁺.

3.2.3.4 Obtenção dos Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados através de Diferentes Sequências de Mistura e Compatibilizados com o MMA-MA

Após o estudo do comportamento mecânico e caracterização estrutural dos nanocompósitos obtidos com diferentes concentrações de anidrido maleico no MMA-MA, definiu-se o copolímero reativo mais adequado para a preparação dos nanocompósitos compatibilizados.

Foram preparados nanocompósitos de blendas de PA6/AES com diferentes nanoargilas e quatro sequências de mistura com o objetivo de estudar o efeito da adição do agente compatibilizante e das nanocargas na morfologia e propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas dos nanocompósitos. As sequências de mistura adotadas são apresentadas na Tabela 3.5:

Tabela 3.5 Sequências de mistura utilizadas na preparação dos nanocompósitos.

	Cloisite [®] 30B	Cloisite [®] 20A	Cloisite [®] Na ⁺
M1	PA6/AES/30B/MMA-MA	PA6/AES/20A/MMA-MA	PA6/AES/Na/MMA-MA
M2	PA6/30B+AES+MMA-MA	PA6/20A+AES+MMA-MA	PA6/Na+AES+MMA-MA
M3	PA6/30B/MMA-MA+AES	PA6/20A/MMA-MA+AES	PA6/Na/MMA-MA+AES
M4	AES/30B+MMA-MA+PA6	AES/20A+MMA-MA+PA6	AES/Na+MMA-MA+PA6

Onde:

M1 – mistura simultânea de todos os componentes;

M2 – preparação da mistura entre a PA6 e argila; a esta mistura foi adicionado posteriormente o AES e o agente compatibilizante;

M3 – preparação da mistura entre PA6, argila e agente compatibilizante e posterior adição do AES;

M4 – para esta mistura foi preparado o nanocompósito AES/argila e, em seguida, a este nanocompósito foi adicionado a PA6 e o agente compatibilizante.

Após cada etapa de pré-mistura, exceto para a mistura M1 em que os componentes foram misturados simultaneamente em uma única etapa, o material obtido foi moído em moinho criogênico para novamente ser submetido à etapa de extrusão.

As sequências serão mencionadas no texto como: M1; M2; M3 e M4. Os diferentes tipos de mistura com argila serão mencionados como M1_{30B}, M2_{30B}, M3_{30B}, M4_{30B}, M1_{20A}, M2_{20A}, M3_{20A}, M4_{20A}, M1_{Na}, M2_{Na}, M3_{Na} e M4_{Na}. Por exemplo, M1_{30B}: sequência de mistura 1 preparada com argila Cloisite[®]30B.

Além dos nanocompósitos citados, foram preparados nanocompósitos binários PA6/argila (95/5%).

3.2.4 Caracterização das Blendas e dos Nanocompósitos Poliméricos

3.2.4.1 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica dos materiais puros, das blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA e dos nanocompósitos foi realizada através de ensaios de tração uniaxial e resistência ao impacto.

Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração Uniaxial

Os ensaios de resistência mecânica sob tração foram realizados segundo a norma ASTM D638, utilizando uma máquina universal Instron, modelo 5569, sendo utilizada uma célula de carga de 50KN, velocidade de 5 mm/min com a utilização de um extensômetro.

O dessecador com os corpos de prova obtidos após a moldagem foi acondicionado no ambiente de ensaio por pelo menos 48 horas antes da realização deste. As dimensões dos corpos de prova foram classificadas como tipo I. Foram analisadas dez amostras para cada composição.

Ensaio de Impacto em Corpos de Prova Entalhados Tipo Izod

A resistência ao impacto foi medida em corpos de prova com entalhe utilizando um equipamento de impacto tipo pêndulo Ceast, modelo RESIL 25, acoplado a um sistema de aquisição de dados DAS 4000. Oito amostras foram testadas para cada composição, e foi utilizado um martelo de 2,75 J. Os corpos de prova obtidos por moldagem por injeção foram entalhados em uma máquina de entalhe marca CEAST, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, com velocidade mínima de entalhe e segundo a norma ASTM D256, verificando-se a profundidade do entalhe em um micrômetro apropriado.

3.2.4.2 Caracterização Estrutural

O grau de intercalação/esfoliação da nanoargila nos nanocompósitos foi avaliado através de análises de difração de Raios-X de alto ângulo (WAXD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A caracterização reológica foi utilizada para avaliar as interações entre a matriz e as diferentes argilas, bem como seus estados de dispersão.

Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)

As análises de WAXD foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), operando a 40KV e 40mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 1° e 30° , a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$.

Além de informações sobre o tipo de estrutura formado nos nanocompósitos, foram feitas análises do polimorfismo das amostras estudadas.

As proporções das fases cristalinas α e γ foram obtidos a partir da deconvolução dos picos presentes nos difratogramas, na faixa de 2θ entre 15° e 30° , utilizando-se uma função Gaussiana para descrever o formato de cada pico e X_c foi calculado pela relação entre as áreas:

$$X_c = \frac{\sum(A_\alpha + A_\gamma)}{\sum(A_\alpha + A_\gamma) + A_{am}} \times 100 \quad (3.1)$$

onde A_α e A_γ são as áreas dos picos cristalinos das fases α e γ , respectivamente, e A_{am} é a área relativa à banda amorfa. O software utilizado para este procedimento foi o Origin 7.5, da OriginLab. Na Figura 3.8 é apresentado um exemplo das curvas obtidas através do processo de deconvolução.

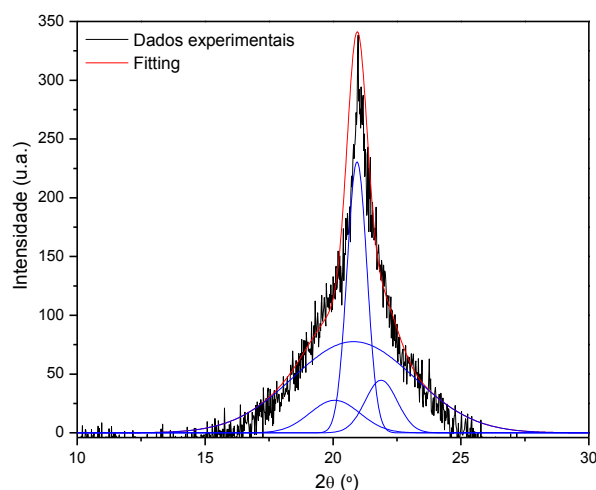


Figura 3.8 Deconvolução da curva de WAXD da PA6.

Microscopia Eletrônica

A dispersão das partículas de AES nos nanocompósitos, bem como o estado de dispersão das argilas na matriz e na blenda de PA6/AES, foram estudados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando-se um microscópio Philips, modelo CM120, operando a 120KV. Já para as blendas poliméricas o estudo morfológico foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio FEI Magellan 400L, no modo transmissão.

As amostras das blendas e dos nanocompósitos analisadas foram retiradas de corpos de prova de impacto do tipo Izod injetados. As amostras foram retiradas da região média do comprimento do corpo de prova, na direção perpendicular ao fluxo de injeção. Em seguida essas amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas, ou seja, cortadas em seções ultrafinas, 40 nm de espessura, com faca de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, com temperatura da amostra entre -60 e -75°C e temperatura da faca em -50°C. Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontravam imersas em uma solução de DMSO:água (3:2). Após secagem, as amostras foram tingidas com vapor de solução de tetróxido de rutênio (RuO₄) por 2 horas. Este reagente ancora preferencialmente os anéis

aromáticos das unidades monoméricas de estireno do copolímero SAN presente no AES, de modo que a fase escura observada nas micrografias pode ser atribuída à fase SAN. Após o tingimento, os “grids” com as amostras tingidas foram analisados no microscópio eletrônico de transmissão.

Caracterização Reológica

Para avaliar o estado de dispersão das argilas na blenda polimérica caracterizou-se o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos, através de medidas em reômetro de tensão controlada AR G2, em regime dinâmico (oscilatório). Os testes foram realizados a 240°C, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25mm, distância entre placas de 1mm e atmosfera inerte de nitrogênio. Os módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e a viscosidade foram avaliados em função da frequência angular de oscilação (ω) na faixa de 0.01 e 100 rad/s. Todos os ensaios foram realizados aplicando-se uma % de deformação dentro do regime viscoelástico linear (0,5% para todas as amostras).

3.2.4.3 Caracterização Térmica

Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Foi utilizado o mesmo equipamento e condições experimentais descritas na seção 3.2.2.5.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises de DSC foram utilizadas para determinar a influência da adição dos diferentes tipos de argilas e do agente de compatibilização no grau de cristalinidade (X_c) e nas temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e de cristalização das blendas e dos nanocompósitos. Para as

análises das blendas utilizou-se o equipamento da TA Instruments, modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. As amostras foram inicialmente aquecidas até 250°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. A seguir foram resfriadas até 30°C a uma taxa de 10°C/min para a determinação da temperatura de cristalização (T_c) e novamente foram aquecidas até 250°C a uma taxa de 10°C/min. Para a realização das análises foram utilizados os termogramas do segundo aquecimento por não possuírem influência da história térmica das amostras.

Para as análises dos nanocompósitos foram utilizadas as mesmas condições descritas anteriormente. Foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo Q-1000. As análises foram realizadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), no Rio de Janeiro.

A cristalinidade (X_c) da poliamida-6, das blendas e dos nanocompósitos foi obtida através da relação entre o calor de fusão obtido experimentalmente (ΔH_f) e o calor de fusão da PA6, 100% cristalina ($\Delta H_{100\%}$), dada pela equação 3.2:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times \frac{1}{w_{PA6}} \times 100\% \quad (3.2)$$

onde, $\Delta H_{100\%} = 190,8$ J/g, ΔH_f é o calor de fusão no segundo aquecimento e w_{PA6} é a fração em massa da PA6 nas blendas.

Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento DMA da TA Instruments, modelo Q800. O modo de solicitação dinâmico-mecânica utilizada foi o de flexão em 2 pontos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2°C/min e a frequência foi de 1 Hz. A faixa de temperatura utilizada foi de -100°C a 140°C, escolhida de modo a possibilitar a análise de todas as transições encontradas nas blendas e nanocompósitos. Através desses

ensaios foram obtidos as curvas do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura.

Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) das blendas e dos nanocompósitos poliméricos foi obtida através de corpos de prova de HDT, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, com uma tensão de 1800 kPa, taxa de aquecimento de 120°C/h, onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm.

3.2.4.4 Espalhamento de raios-X a Baixo Ângulo – SAXS

As análises de espalhamento de raios-X a baixo ângulo foram realizadas na linha de SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, localizado em Campinas (proposta de pesquisa D11-A – SAXS 1 – 14265). Foi utilizado um detector bidimensional localizado a uma distância de 459,6510 mm da amostra. O comprimento de onda do feixe incidente foi de 1,55 Å. As amostras analisadas foram retiradas do centro dos corpos de prova de impacto com espessura de ~ 1 mm.

Para a análise dos nanocompósitos foram realizados experimentos simultâneos de SAXS e de DSC, sendo que o DSC foi utilizado apenas para fazer o tratamento térmico das amostras. Desta forma, apenas os resultados de SAXS serão apresentados neste trabalho. Para a realização dos experimentos o calorímetro (DSC/THM 600, Linkam LTD.) foi adaptado e instalado no banco ótico da linha de SAXS. Uma foto do equipamento é apresentada na Figura 3.9.

A célula do DSC é composta por um forno de prata com uma fenda horizontal em sua parte central, a qual permite a transmissão dos raios-X através da amostra. Esta célula opera no modo fluxo de calor e só uma amostra é tratada termicamente. O sinal de referência (porta amostra vazio) é

descontado posteriormente no tratamento dos dados. Um esquema do arranjo completo utilizado é mostrado na Figura 3.9 (b).

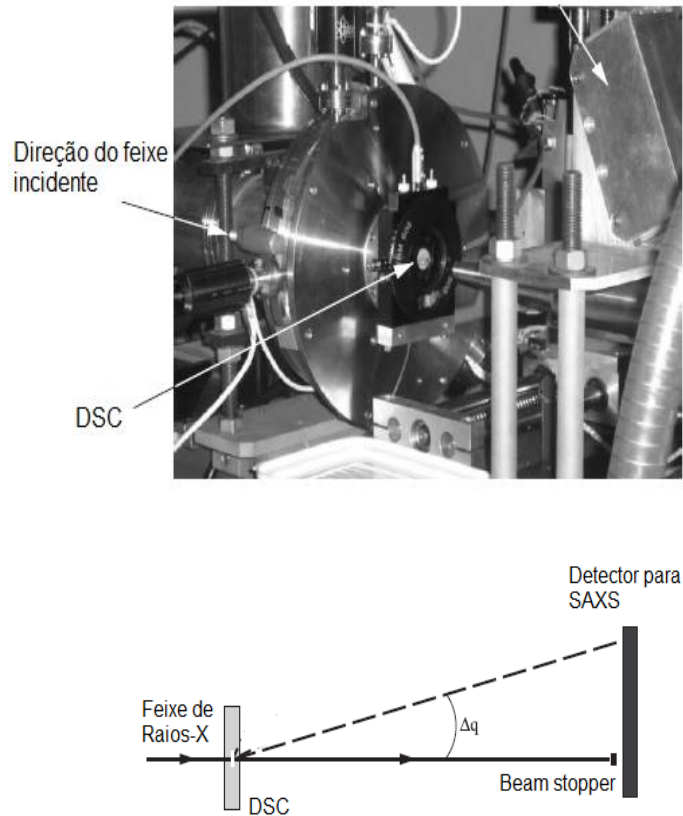
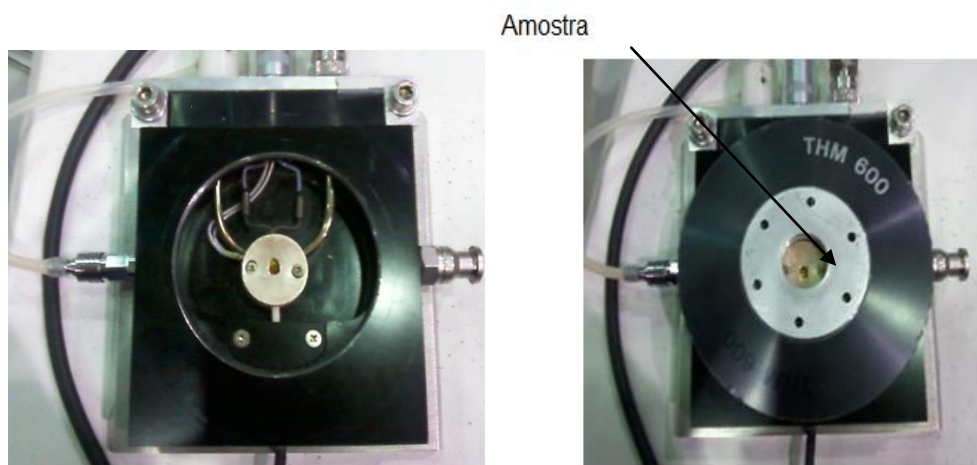
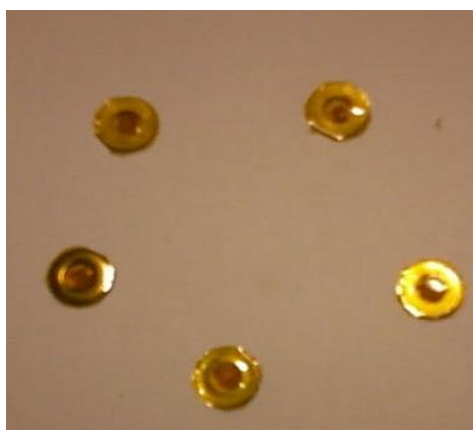


Figura 3.9 (a) Arranjo experimental montado na linha de SAXS do LNLS e (b) Esquema do sistema utilizado nas experiências simultâneas de SAXS/DSC (adaptado de [88]).

O porta-amostra é uma cela convencional de alumínio para medidas de DSC, na qual foram feitos orifícios na sua parte central. Os orifícios foram selados com kapton de $\sim 30 \mu\text{m}$ de espessura. A massa utilizada em cada análise variou entre 5 e 10 mg. A Figura 3.10 apresenta a célula de DSC e amostras seladas com kapton no porta-amostra.



(a)



(b)

Figura 3.10 (a) Célula de DSC e (b) amostras contidas no porta-amostra de alumínio e seladas com kapton.

A PA6 e os nanocompósitos foram analisados a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de nitrogênio. Os experimentos foram feitos seguindo o programa: i) aquecimento a partir de 30°C até 250°C e tratamento isotérmico nesta temperatura por 3 minutos; ii) resfriamento até 30°C ; (iii) aquecimento até 250°C . Da mesma forma que para as análises de DSC, as análises de SAXS foram realizadas com os dados obtidos do segundo aquecimento.

Cada curva de espalhamento foi acumulada durante 30 segundos e o registro total de dados se estendeu durante todo o tratamento térmico programado (aproximadamente 1 hora e 30 minutos).

Para a análise das blendas poliméricas os ensaios foram realizados na temperatura ambiente.

Todo o tratamento matemático e as correções aplicadas às curvas obtidas experimentalmente serão apresentados e discutidos na seção Resultados e Discussão. As curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento (q) foram obtidas utilizando-se o software FIT2D, desenvolvido pelo Dr. Andy Hammersley, do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Materiais Utilizados

4.1.1 Titulação Condutivimétrica

A composição química dos copolímeros foi determinada por titulação condutivimétrica. A Figura 4.1 apresenta as curvas de titulação obtidas para cada composição. Através destas curvas foi possível determinar a quantidade de anidrido maleico incorporado nos copolímeros.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises de titulação dos grupos MA no copolímero MMA-MA. As determinações foram feitas em duplicata e os valores obtidos para cada composição foram muito próximos.

Observa-se que a quantidade de MA incorporado no copolímero durante a polimerização é reduzida, inferior à metade do teor alimentado. Isto se deve, provavelmente, à grande diferença de reatividade dos dois monômeros ($r_{\text{MMA}} = 0,76$ e $r_{\text{MA}} = 0,01$), o que faz com que o MMA reaja preferencialmente com ele mesmo. De acordo com a literatura [39, 40], quando a razão de reatividade ($r = r_1/r_2$) for maior que 1, o monômero 1 prefere adicionar-se a ele mesmo, diminuindo o teor de monômero incorporado. Por outro lado, se "r" for menor que 1, o monômero 1 prefere adicionar-se ao monômero 2, aumentando-se o teor de monômero incorporado. Se "r" é igual ou próximo de zero, o monômero é incapaz de homopolimerizar, é o caso do anidrido maleico puro.

Tabela 4.1 Resultados obtidos da composição dos copolímeros MMA-MA.

MMA-MA (%)	V (ml)	% de MA alimentado	% de MA incorporado
97/3	0,16	3	1,4
95/5	0,24	5	2,1
90/10	0,25	10	2,2

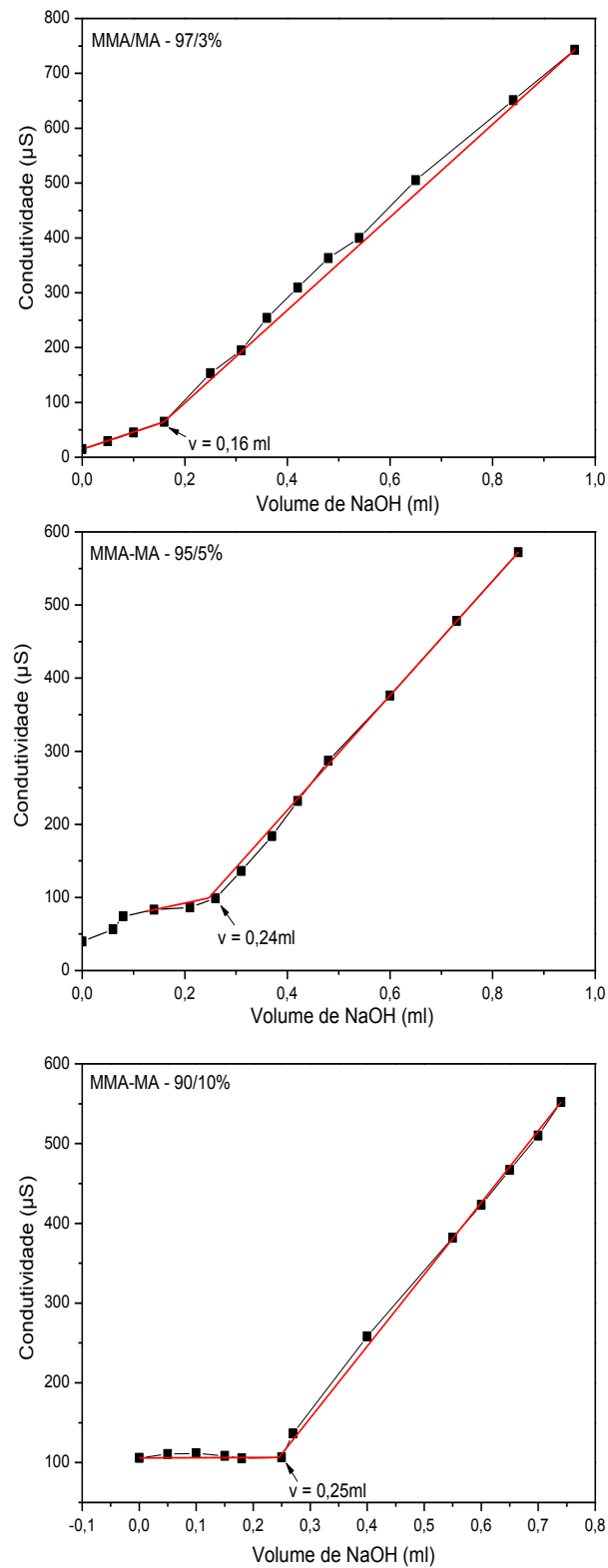


Figura 4.1 Curvas de titulação condutivimétrica dos copolímeros MMA-MA.

4.1.2 Caracterização da Massa Molar dos Copolímeros Acrílicos

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados das massas molares e os índices de polidispersividade, obtidos por cromatografia de permeação em gel (GPC), para os copolímeros reativos sintetizados neste trabalho. No Apêndice A, encontram-se as curvas obtidas por GPC para estes copolímeros.

Como pode ser observado, a massa molar tende a diminuir com o aumento da concentração de MA incorporada no copolímero. Tal comportamento também está relacionado com a diferença de reatividade entre os dois monômeros. Como a molécula de MA apresenta uma baixa reatividade, essa molécula pode gerar um efeito de terminação de cadeia quando se ligar a uma cadeia em formação, limitando assim o crescimento da cadeia e favorecendo o surgimento de outras [39, 40].

Tabela 4.2 Valores de massas molares e distribuição de massas molares copolímeros obtidas por GPC.

MMA/MA	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n (g/mol)
97/3	20674	47514	2,3
95/5	16541	40489	2,4
90/10	12424	29018	2,3

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho– FTIR

A incorporação do MA no copolímero MMA-MA também foi confirmada usando a técnica de espectroscopia de infravermelho. A Figura 4.2 mostra os espectros de FTIR para o copolímero MMA-MA com 3 e 5% em massa de anidrido maleico, ou seja, 1,4 e 2,2% de MA incorporado, respectivamente. A banda de absorção referente à vibração axial do grupo C=O do anidrido maleico pode ser observada a 1784 cm^{-1} . Também se observou a banda em 1222 cm^{-1} que é relativa a deformação axial do O-C=O. A banda a 1728 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O do MMA [64, 89].

Alguns autores sugerem o aparecimento de uma banda na região em $1715\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ característica da deformação axial da carbonila de ácido carboxílico, que é resultante da hidrólise dos grupos anidridos. Esta banda não foi observada nos espectros dos copolímeros deste trabalho [90].

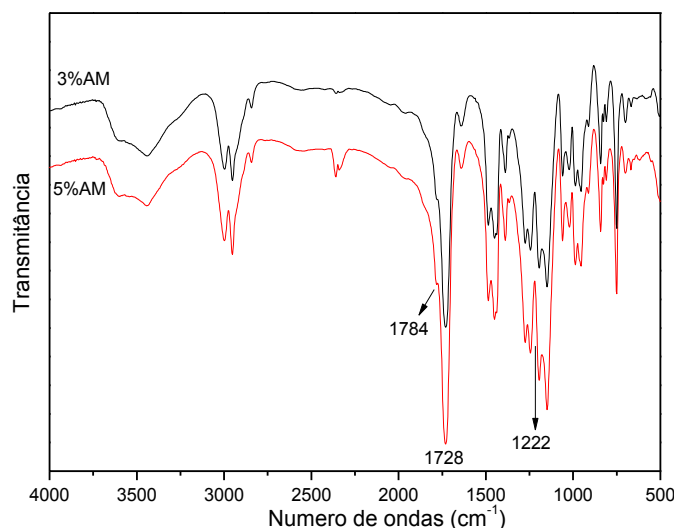


Figura 4.2 Espectro de FTIR para o copolímero MMA-MA com 3 e 5% em massa de anidrido maleico.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) dos Copolímeros

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a possível perda de massa do copolímero MMA-MA ocorrida durante a etapa de processamento. A Figura 4.3 apresenta as curvas de TGA para os copolímeros com diferentes concentrações de MA. A Tabela 4.3 apresenta os valores de perda de massa dos copolímeros para a temperatura de aproximadamente 230°C .

Observa-se que na faixa de temperatura de processamento (aproximadamente 230°C) não há perda de massa significativa para os copolímeros com 3 e 10% de MA. Por outro lado, para a composição 95/5%, verifica-se uma perda significativa de massa para temperaturas acima de 100°C . Tal fato pode estar relacionado com a presença de solvente residual de DMSO utilizado na síntese do copolímero.

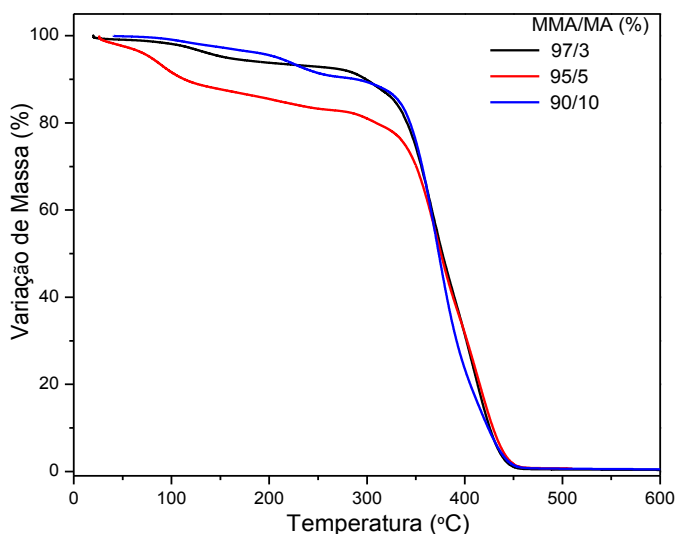


Figura 4.3 Análise termogravimétrica dos copolímeros MMA-MA.

Tabela 4.3 Avaliação da perda de massa dos copolímeros para a temperatura de 230°C.

MMA/MA (%)	Perda de Massa (%)
97/3	7,2
95/5	16,0
90/10	8,0

4.1.5 Caracterização da Reatividade dos Copolímeros Acrílicos

A utilização do MMA-MA como agente compatibilizante para blends de PA6/AES está baseada no princípio de modificação da região interfacial entre as fases PA6 e AES. Esta modificação consiste na reação *in situ* do grupo funcional MA (anidrido maleico) presente no copolímero MMA-MA com os grupos terminais amina da PA6. Desta forma, moléculas de PA6 enxertadas com moléculas de MMA-MA tornam-se agentes compatibilizantes, reduzindo o tamanho dos domínios da fase dispersa e aumentando a adesão interfacial entre as fases da blenda polimérica. Para tanto, é necessário observar a ocorrência de reação química entre os constituintes da blenda. A reometria de torque foi utilizada para observar as evidências desta reação. O aumento do torque com o tempo de mistura revela a elevação de viscosidade, que pode

indicar a ocorrência de reações entre as moléculas dos polímeros, reatividade do tipo enxertia (graftização) ou reticulação.

De acordo com a literatura, a reação predominante em sistemas contendo poliamida 6 e polímeros funcionalizados com anidrido maleico, ocorre entre o anidrido e os grupos finais amina da PA6 (Figura 4.4). Essas reações ocorrem mais rapidamente e resultam na formação de uma imida [91]. Mas é também possível que ocorra reação entre o grupo MA com a amida da PA6, formando uma imida e uma PA6 de cadeia curta [92]. No entanto, estudos realizados por Legras et al. [93] mostraram que a reação amina/anidrido ocorrem mais rapidamente que as reações amida/anidrido em sistemas baseados em PA6.

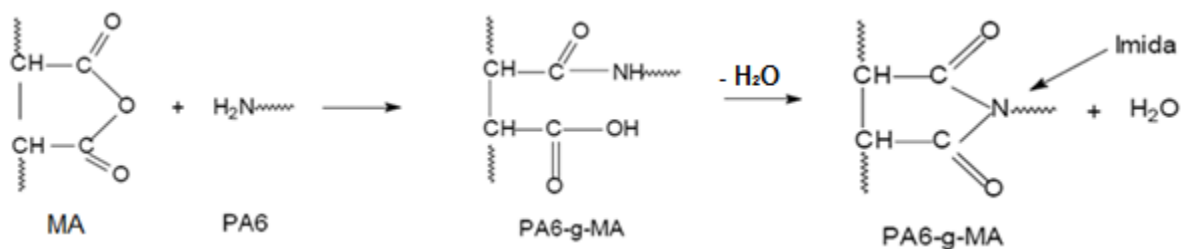


Figura 4.4 Reações químicas entre o grupo anidrido maleico e a PA6 [94].

A Figura 4.5 apresenta as curvas de torque em função do tempo para a PA6, MMA-MA e para o sistema PA6/MMA-MA. Os valores de torque obtidos para o tempo de 10 minutos estão apresentados na Tabela 4.4. Para este estudo utilizou-se o MMA-MA com 3% de MA (1,4% de MA incorporado) e variou-se a proporção entre a poliamida-6 e compatibilizante. Observa-se que a PA6 e o compatibilizante, puros, possuem viscosidades muito baixas. A adição de 10 e 20% de MMA-MA a PA6, levou a um aumento crescente nos valores de torque, evidenciando reação de enxertia dos grupos funcionais da PA6 com o anidrido. Porém, para um teor muito elevado de compatibilizante (30% em massa), o valor do torque diminui. Este comportamento pode ser atribuído ao número limitado de grupos funcionais amina presentes na PA6. Portanto, não é necessário adicionar grande quantidade de copolímero para garantir a reação, pois não existem grupos amina suficientes para tal. Deve-se considerar

também, que o copolímero tem viscosidade muito baixa, o que pode reduzir a viscosidade da mistura.

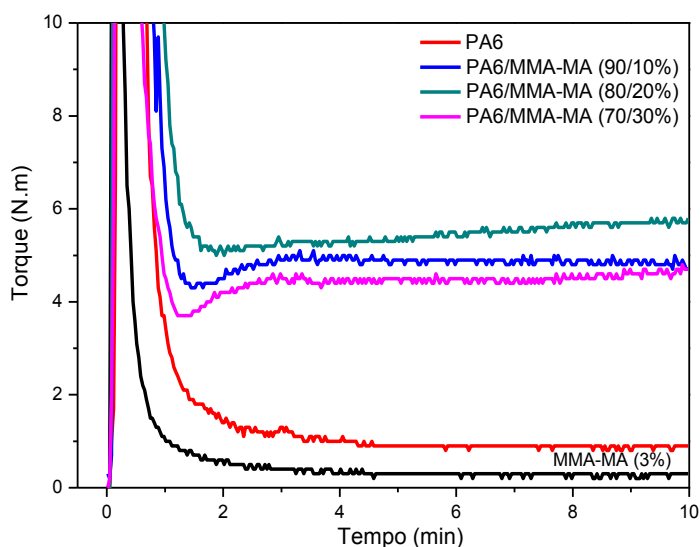


Figura 4.5 Curvas de torque para as misturas PA6/MMA-MA (90/10, 80/20 e 70/30%) medidas a 240°C e 60 rpm.

Tabela 4.4 Valores de torque da PA6 pura e para as misturas binárias PA6/MMA-MA.

PA6/MMA-MA (%)	Torque (Nm)
100/0	0,9
90/10	4,7
80/20	5,8
70/30	4,7
0/100	0,3

Em trabalhos anteriores com blendas de PA6/ABS [2] e PBT/ABS [95], foram verificados aumentos significativos nos valores de torque quando o ABS foi misturado com o copolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidila (MMA-GMA). Este aumento da viscosidade foi atribuído às possíveis reações que podem ocorrer entre o grupo epóxi do GMA com o ABS. O ABS sintetizado pelo processo de polimerização por emulsão na presença de um emulsificante é composto por ácidos carboxílicos graxos com elevado poder de reação e que, portanto, são capazes de reagir com o grupo epóxi [95]. Essa reação pode

competir ou desfavorecer a reação dos grupos funcionais da matriz (PA6 ou PBT) com o copolímero, requisito necessário para a compatibilização.

Larocca [85] estudou o sistema PBT/AES e verificou por meio da análise de infravermelho que assim como o ABS, o AES também foi sintetizado via emulsão. A reometria de torque foi então utilizada para avaliar o efeito do resíduo de surfactante do AES na reação entre o PBT e o compatibilizante metacrilato de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MGE). Foi verificada uma similaridade entre os formatos das curvas de torque para as blendas de PBT/MGE e PBT/MGE/resíduo, o que indica que o efeito do resíduo nas reações é aparentemente pequeno. Desta forma, os resíduos de polimerização do AES não interferem na reação entre o PBT e o copolímero MGE. Embora a matriz e o compatibilizante utilizados neste trabalho não sejam os mesmos utilizados por Larocca, espera-se que estes resíduos também não interfiram na reação entre a PA6 e o MMA-MA.

Para avaliar se existe algum indício de reação entre o AES utilizado neste trabalho e o MMA-MA, blendas de AES/MMA-MA foram preparadas com diferentes composições e na presença de diferentes teores de MA no copolímero. Verifica-se na Figura 4.6, que para todos os sistemas AES/MMA-MA o torque obtido se mantém intermediário aos dos dois polímeros puros e diminui quando a quantidade de copolímero se eleva, evidenciando apenas um processo de dissolução. Isso pode assegurar que o anidrido maleico reage apenas com os grupos terminais amina da PA6, fator decisivo do ponto de vista de compatibilização reativa. Os valores de torque obtidos para estas blendas estão apresentados na Tabela 4.5.

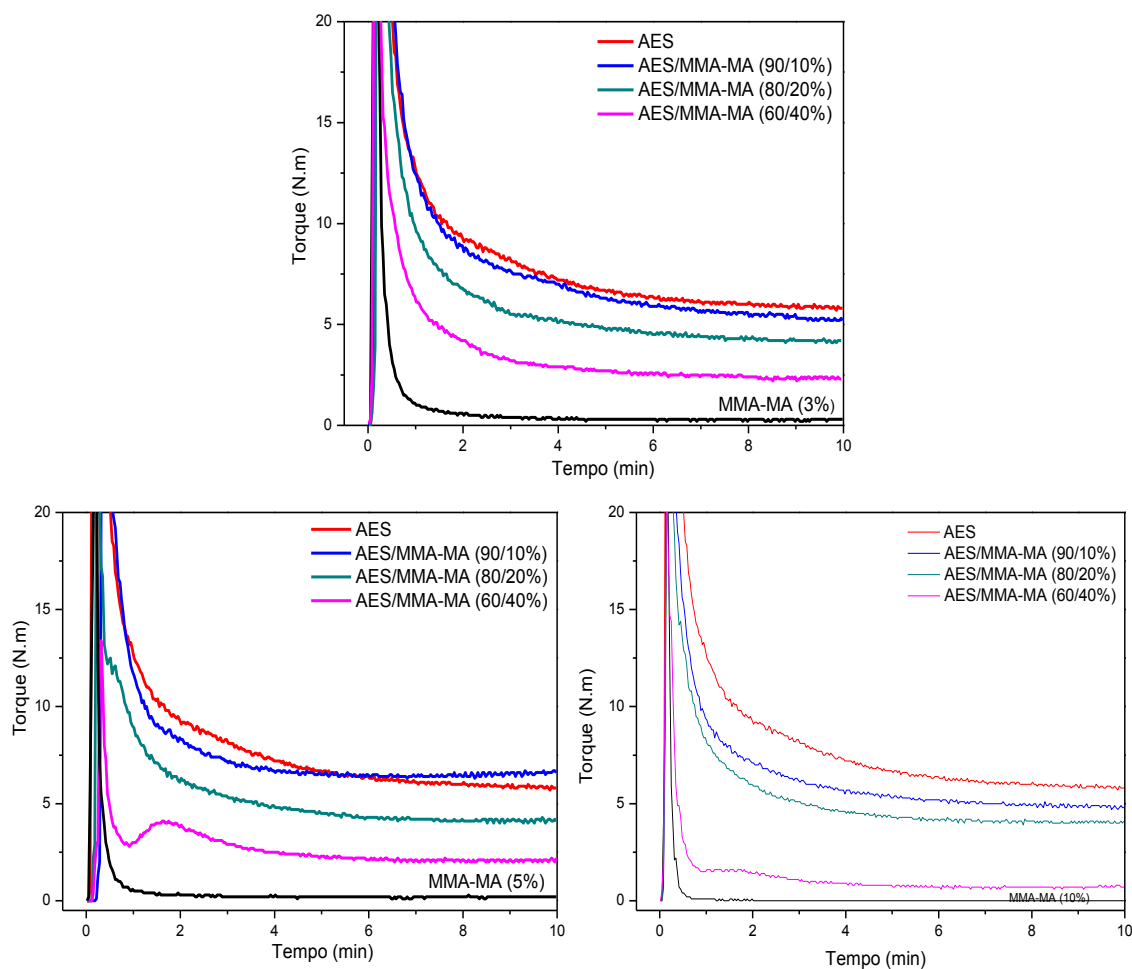


Figura 4.6 Curvas de torque para as misturas AES/MMA-MA (90/10, 80/20 e 60/30%) da blenda AES/MMA-MA com 3, 5 e 10% de MA.

O comportamento do sistema ternário PA6/AES/MMA-MA também foi estudado e estão apresentados na Tabela 4.6 e Figura 4.7. Para estas análises a porcentagem de PA6 e de fase dispersa não é alterada, mas variou-se a concentração de anidrido maleico no MMA-MA. Observa-se na Figura 4.7 que ocorre elevação no torque para as blendas compatibilizadas quando comparada à blenda binária PA6/AES e à PA6 pura. Observa-se também que o torque tem pequeno aumento à medida que se aumenta a porcentagem de MA no copolímero MMA-MA. Este aumento de torque, proporcional ao aumento da viscosidade das misturas, é provavelmente consequência de reações entre PA6 e MA na interface PA6/AES, formando cadeias de alta massa molar e consequentemente alta viscosidade. Verifica-se ainda que o torque apresentado por estas blendas manteve-se abaixo do torque apresentado pelo

AES puro. Mais uma vez isto é um indício que as reações estão ocorrendo somente entre os grupos finais de cadeia da PA6 e o anidrido maleico do compatibilizante.

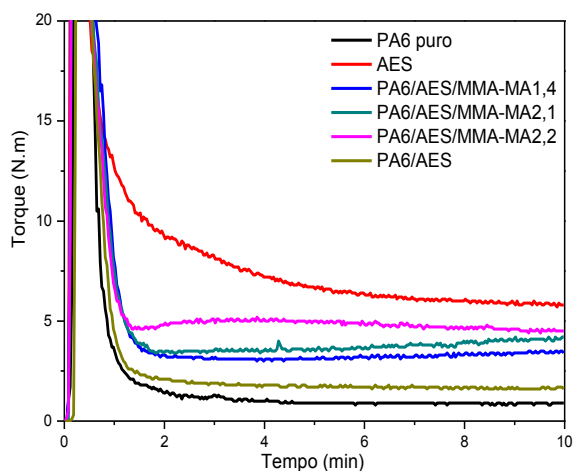


Figura 4.7 Curvas de torque para as misturas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%).

Tabela 4.5 Valores de torque do AES, dos copolímeros puros e das misturas binárias AES/copolímero.

Misturas (%)	AES (%)	Copolímero (%)	Torque (Nm)
	100	0	5,8
MMA/MA 97/3	0	100	0,3
	90	10	5,2
	80	20	4,2
	60	40	2,3
MMA/MA 95/5	0	100	0,2
	90	10	6,6
	80	20	4,1
	60	40	2,2
MMA/MA 90/10	0	100	0
	90	10	4,8
	80	20	4,1
	60	40	0,7

Tabela 4.6 Valores de torque dos polímeros puros e para as blendas ternárias PA6/AES/copolímero.

Misturas (%)	PA6 (%)	AES (%)	Copolímero (%)	Torque (Nm)
	100	0	0	0,9
	0	100	0	5,8
	70	30	0	1,6
MMA/MA 97/3	66,5	28,5	5	3,4
MMA/MA 95/5	66,5	28,5	5	4,2
MMA/MA 90/10	66,5	28,5	5	4,5

4.1.6 Estabilidade Térmica das Nanoargilas

O processamento de nanocompósitos poliméricos geralmente ocorre em temperaturas superiores a 150°C, próximas do limite térmico dos modificadores orgânicos. A estrutura dos íons quaternários de amônio é comumente utilizada objetivando uma melhoria na interação da argila com determinado polímero. Entretanto, esta estrutura molecular também determina sua estabilidade térmica. A degradação térmica do modificador orgânico não só provocará alterações na interação entre a matriz e a nanoargilas, como também os produtos resultantes desta degradação podem ter papel crucial na formação de nanocompósitos com estruturas esfoliadas e nas propriedades finais dos nanocompósitos.

As curvas de perda de massa em função da temperatura e da derivada da variação de massa para as argilas modificadas Cloisite®30B e Cloisite®20A, e para a argila não modificada Cloisite®Na⁺, estão apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente.

Para a Cloisite®Na⁺, observam-se duas regiões principais de perda de massa: a primeira entre a temperatura ambiente e 100°C, relativa à água adsorvida presente entre os cristalitos e camadas de silicato, que volatiliza em baixas temperaturas, e uma segunda em temperaturas superiores a 500°C, onde se verifica o processo de deshidroxilação do argilomineral [96].

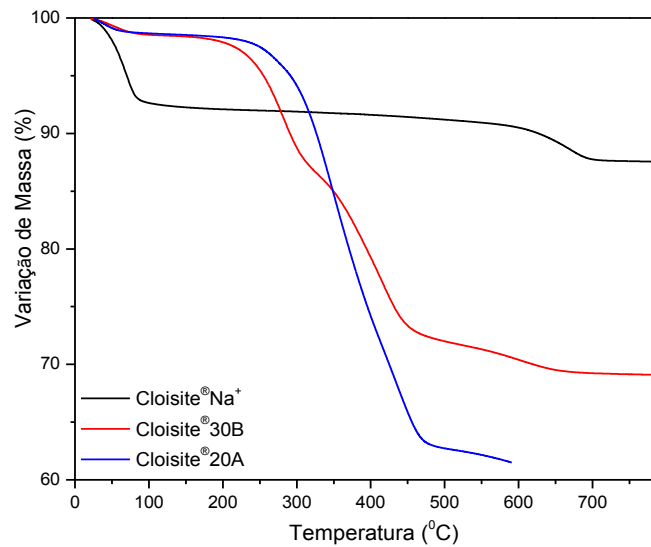


Figura 4.8 Análise termogravimétrica das argilas Cloisite® Na⁺, 30B e 20A.

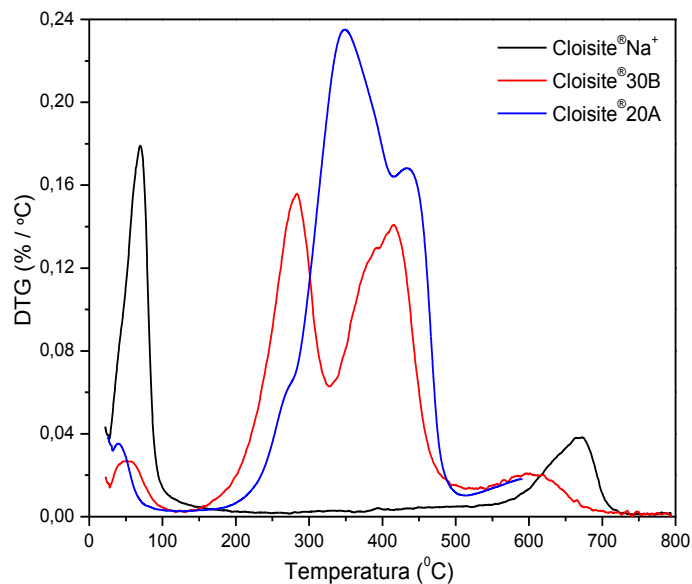


Figura 4.9 Curvas de DTG para as argilas Cloisite® Na⁺, 30B e 20A.

De modo geral, a variação de massa, indicando a decomposição térmica de argilas modificadas organicamente pode ser dividida em quatro etapas ou faixas de temperatura: I) abaixo de 180°C, ocorre a evaporação da água adsorvida e produtos voláteis com baixa temperatura de evaporação; II) evaporação de substâncias orgânicas, principalmente o modificador orgânico da superfície da argila, entre 200 e 500°C; III) deshidroxilação do aluminossilicato entre 500 e 700°C e, por fim, IV) evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos entre 700 e 1000°C.

Para a Cloisite[®]30B, observa-se que a degradação térmica ocorre em três etapas entre 150°C e 700°C. Em temperaturas inferiores a 150°C, ocorre a saída de água adsorvida (perda de umidade). A decomposição entre 500°C e 700°C é devido à perda de água estrutural, enquanto a fração orgânica se decompõe em voláteis em duas etapas entre 150°C e 500°C. A primeira etapa da decomposição (aproximadamente 280°C) corresponde à fração não confinada de alquil amônio, que consiste no surfactante que não reagiu e está presente na argila fora das galerias. A segunda etapa (328°C – 500°C) corresponde à degradação da molécula orgânica, com taxa máxima a 415°C. Os principais produtos destas etapas da degradação são espécies de baixo peso molecular, como dióxido de carbono, alcanos de cadeia curta e alcenos [96]. A perda de massa para esta nanoargila foi de 30% e está de acordo com o valor especificado pelo fabricante.

A degradação térmica da Cloisite[®]20A é similar à degradação da Cloisite[®]30B, exceto pela decomposição da fração orgânica que ocorre em uma única etapa, com máxima em 348°C. A perda de massa foi de 38%. Este valor também corresponde ao valor especificado pelo fabricante.

4.2 Blendas Poliméricas

4.2.1 Caracterização Morfológica

A Figura 4.10 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da blenda binária PA6/AES e das blendas ternárias com 2,5 de MMA-MA e diferentes concentrações de MA no copolímero. As amostras foram tingidas com RuO₄, o que leva a observação de uma fase escura que corresponde ao SAN, que parece estar disperso de modo heterogêneo em uma matriz de EPDM, e distinguir também a fase PA6 (regiões mais claras) da fase AES.

Pode-se observar na Figura 4.10 (a) que a blenda PA6/AES apresenta uma morfologia constituída de partículas grosseiras de AES dispersas de forma não uniforme e com heterogeneidade de tamanho de partículas, o que se

correlaciona com as baixas propriedades mecânicas. Quando 2,5% do copolímero MMA-MA é introduzido na blenda estes domínios tornam-se alongados e observa-se também uma morfologia aparentemente co-contínua onde as partículas de AES parecem interconectadas, com uma tendência a coalescência das fases. Este tipo de morfologia é observado para as blendas ternárias com concentrações de 1,4 e 2,1% de MA no copolímero. Para as blendas com MMA-MA2,2, a fase AES possui uma ampla distribuição de tamanho e forma, com domínios menores dispersos pela matriz e domínios maiores aparentemente formados pela coalescência de domínios menores.

A Figura 4.11 apresenta as micrografias das blendas PA6/AES/MMA-MA com composição 66,5/28,5/5% e com 1,4, 2,1 e 2,2% de MA no copolímero. Verifica-se que para esta composição as partículas de AES também apresentam uma tendência a co-continuidade, porém o fenômeno de coalescência é menos pronunciado que em blendas com 2,5% de MMA-MA. Estas blendas apresentam morfologia com partículas de AES mais dispersas, resultando em uma pequena melhora nos resultados de resistência ao impacto destes materiais em relação às blendas com menor concentração de compatibilizante (quando se compara os mesmos teores de MA, mas diferentes concentrações de MMA-MA).

Uma comparação das blendas obtidas com diferentes concentrações de anidrido maleico para a composição com 5% de MMA-MA, possibilita uma avaliação da influência do grupo reativo na morfologia destas blendas. Comparando-se com a blenda PA6/AES, observa-se que a incorporação de 5% de MMA-MA1,4 promove uma redução do tamanho das partículas de AES. Verifica-se também que ao se aumentar esta concentração de 1,4 para 2,1% ocorre um certo nível de aglomeração das partículas dispersas. Para as blendas com 2,2% de MA no copolímero (Figura 4.11 (c)) a morfologia observada é qualitativamente semelhante às blendas com 2,5% de agente compatibilizante, ou seja, os domínios de AES apresentam-se alongados e com algum grau de co-continuidade. Desta forma, as observações morfológicas da Figura 4.11 sugerem que o aumento do teor de MA do compatibilizante tem como efeito a diminuição da eficiência do compatibilizante em suprimir a

coalescência e/ou diminuir a tensão interfacial no sistema PA6/AES. Essa alteração na morfologia com o teor de MA foi acompanhada por uma redução significativa na resistência ao impacto destas blendas, onde a tenacidade diminui na ordem PA6/AES/MMA-MA1,4 > PA6/AES/MMA-MA2,1 > PA6/AES/MMA-MA2,2.

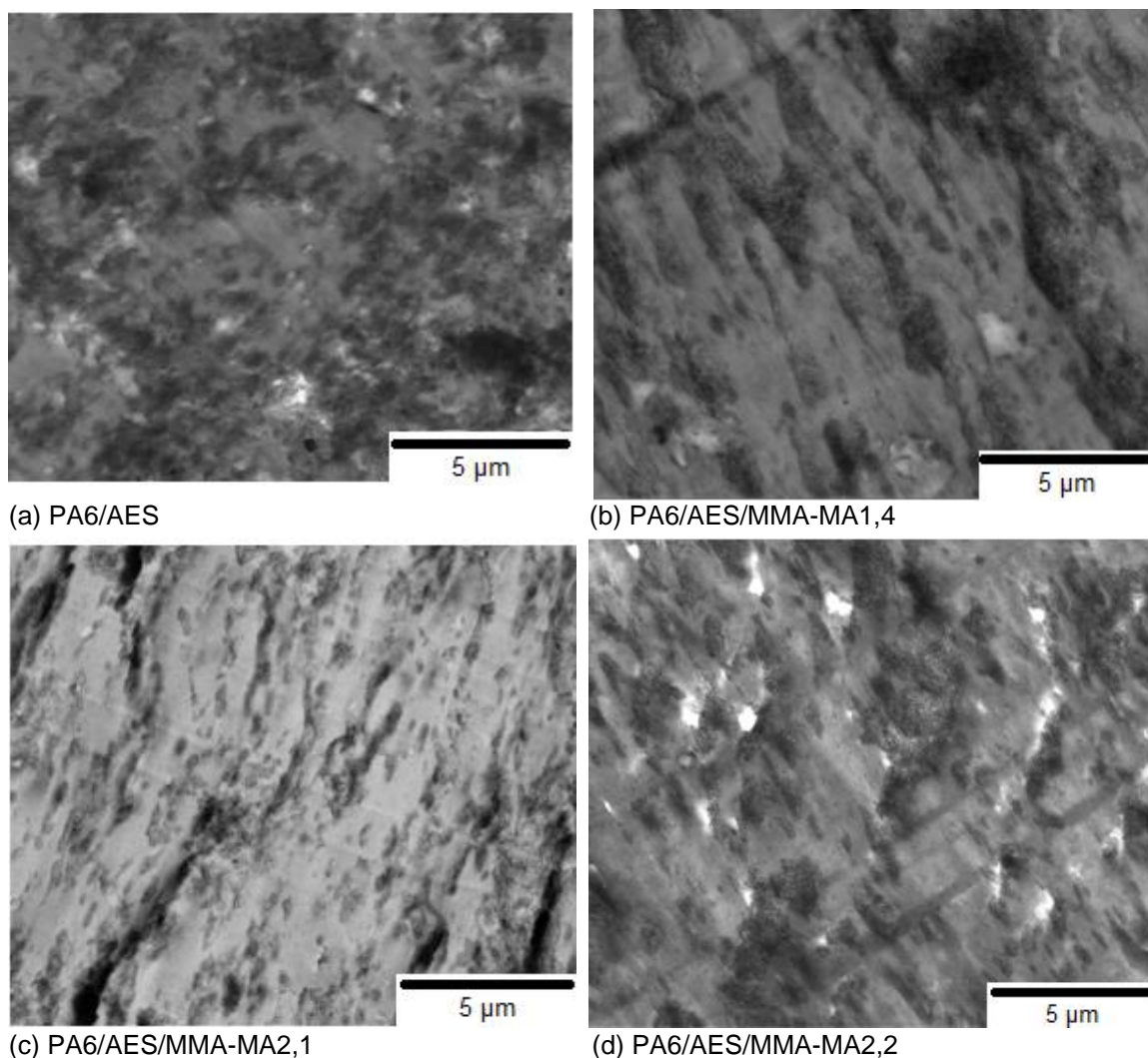
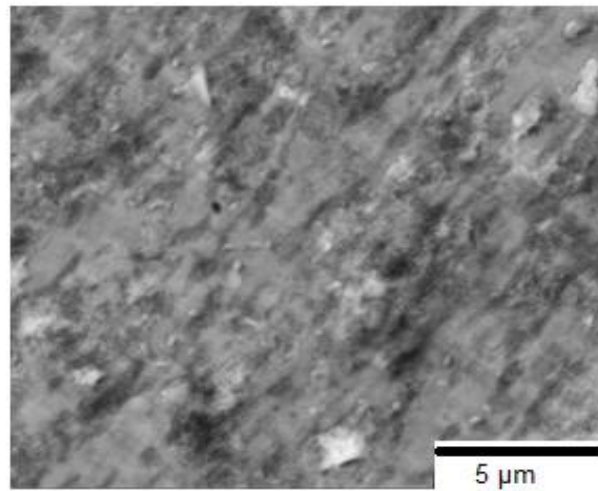
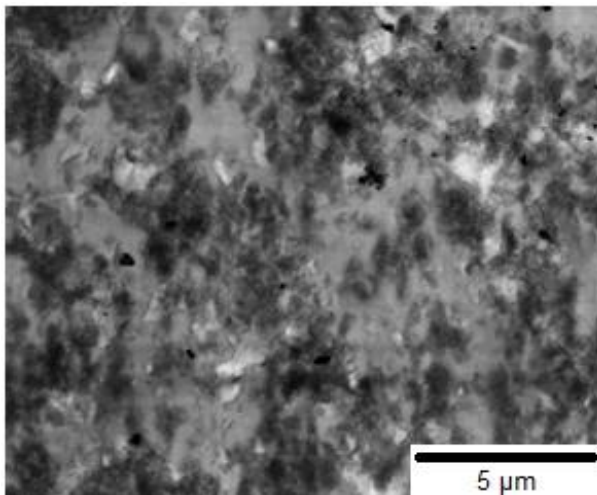


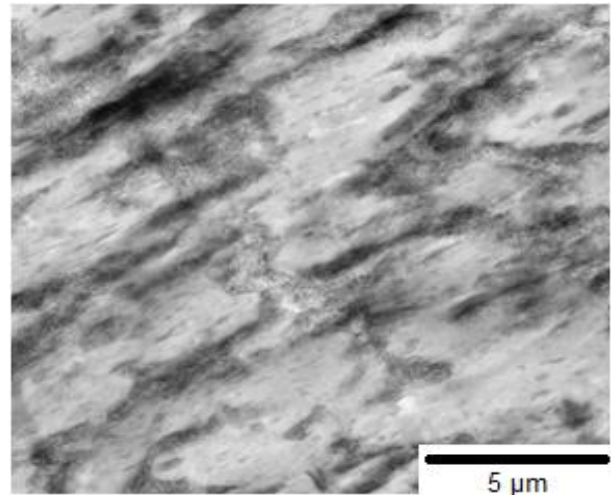
Figura 4.10 Micrografias obtidas por MET das blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%) com diferentes concentrações de MA no copolímero: (a) PA6/AES; (b) PA6/AES/MMA-MA1,4; (c) PA6/AES/MMA-MA2,1 e (d) PA6/AES/MMA-MA2,2.



(a) PA6/AES/MMA-MA1,4



(b) PA6/AES/MMA-MA2,1



(c) PA6/AES/MMA-MA2,2

Figura 4.11 Micrografias das blendas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%) com diferentes concentrações de MA no copolímero: (a) PA6/AES/MMA-MA1,4; (b) PA6/AES/MMA-MA2,1 e (c) PA6/AES/MMA-MA2,2.

4.2.2 Comportamento Mecânico das Blendas Poliméricas

4.2.2.1 Influência da Concentração de Anidrido Maleico no Copolímero e de Compatibilizante nas Propriedades Mecânicas de Blendas PA6/AES

Comportamento Mecânico sob Tração

A Tabela 4.7 apresenta as propriedades mecânicas sob tração para os polímeros puros, para a blenda PA6/AES e para as blendas compatibilizadas com 2,5 e 5% em massa de copolímero MMA-MA com diferentes teores de anidrido maleico (MA).

Tabela 4.7 Módulo de elasticidade (E), tensão no escoamento (σ_E), tensão (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas com o copolímero MMA-MA.

Material	E (GPa)	σ_E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
PA6	3,2 ± 0,05	76,6 ± 2,5	52,2 ± 0,02	34,5 ± 6,8
AES	0,5 ± 0,04	10,4 ± 0,2	10,2 ± 0,2	28,0 ± 2,7
PA6/AES	1,8 ± 0,08	35,0 ± 0,5	35,0 ± 0,5	38,5 ± 6,0
PA6/AES/MMA-MA1,4				
68,25/29,25/2,5%	2,3 ± 0,10	51,0 ± 1,0	45,0 ± 2,5	138,0 ± 13,0
66,5/28,5/5%	2,4 ± 0,10	52,0 ± 0,5	48,8 ± 3,7	156,0 ± 12,0
PA6/AES/MMA-MA2,1				
68,25/29,25/2,5%	2,2 ± 0,10	48,0 ± 1,0	47,5 ± 1,5	145,0 ± 8,2
66,5/28,5/5%	2,3 ± 0,04	50,5 ± 0,8	49,5 ± 1,8	139,0 ± 9,2
PA6/AES/MMA-MA2,2				
68,25/29,25/2,5%	2,3 ± 0,04	51,4 ± 0,8	50,0 ± 1,6	121,7 ± 3,7
66,5/28,5/5%	2,4 ± 0,06	54,0 ± 0,6	44,3 ± 1,50	50,0 ± 14,0

A blenda PA6/AES sem compatibilização possui menor módulo de elasticidade e tensão no escoamento que a PA6 pura, devido a presença do componente elastomérico. A adição de 2,5 e 5% de copolímero na blenda melhora as propriedades mecânicas destes sistemas, uma vez que todas elas aumentaram seus valores em relação à blenda sem agente compatibilizante.

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam as propriedades de módulo de elasticidade e tensão no escoamento, respectivamente, para as blendas estudadas. Observa-se que a influência da concentração de MA no copolímero é pouco significativa para as propriedades analisadas. As concentrações utilizadas proporcionam aumentos semelhantes em todas as propriedades. Verifica-se também que a quantidade de compatibilizante parece não influenciar as propriedades, embora as blendas com 2,5% de MMA-MA apresentaram uma redução nestas propriedades em relação às blendas com 5% em massa, mas esta redução não é significativa.

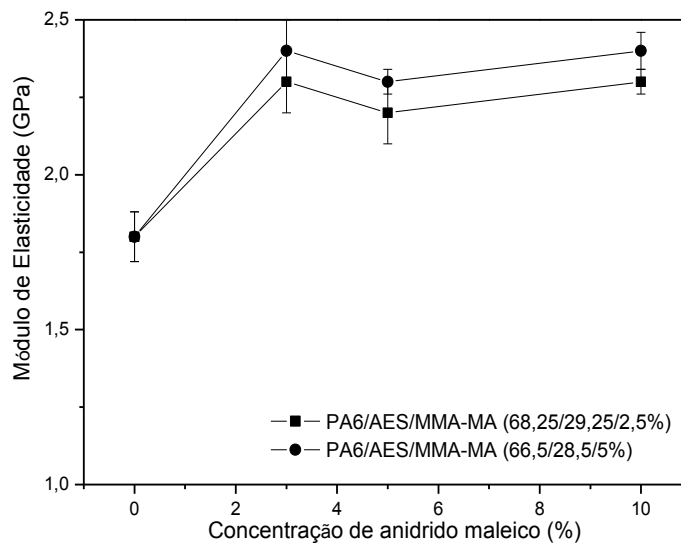


Figura 4.12 Módulo de elasticidade da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.

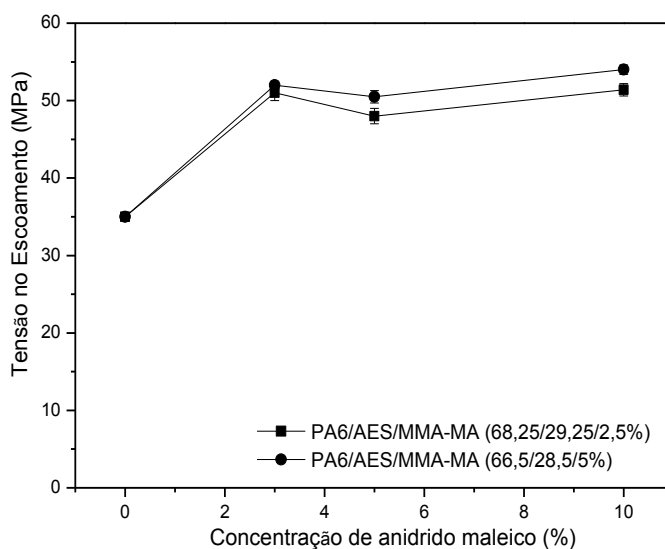


Figura 4.13 Tensão no escoamento da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.

A Figura 4.14 apresenta o comportamento de alongamento na ruptura das blendas em função do teor de anidrido maleico. Observa-se um aumento bastante significativo desta propriedade para as blendas compatibilizadas em relação à blenda PA6/AES, chegando a atingir uma deformação de 156% para a blenda com o copolímero MMA-MA contendo 2,1% em massa de anidrido maleico incorporado e 5% de compatibilizante. Estes resultados mostram que o MMA-MA age como um compatibilizante para a blenda PA6/AES, mesmo com baixas concentrações de MA (1,4%) e de compatibilizante (2,5%), sem comprometer a rigidez da matriz PA6. Para a blenda PA6/AES/MMA-MA com 5% em massa de MMA-MA e 2,2 de MA não foram observadas melhoras significativas no alongamento na ruptura, mas o valor encontrado foi superior à matriz e a blenda sem compatibilizante.

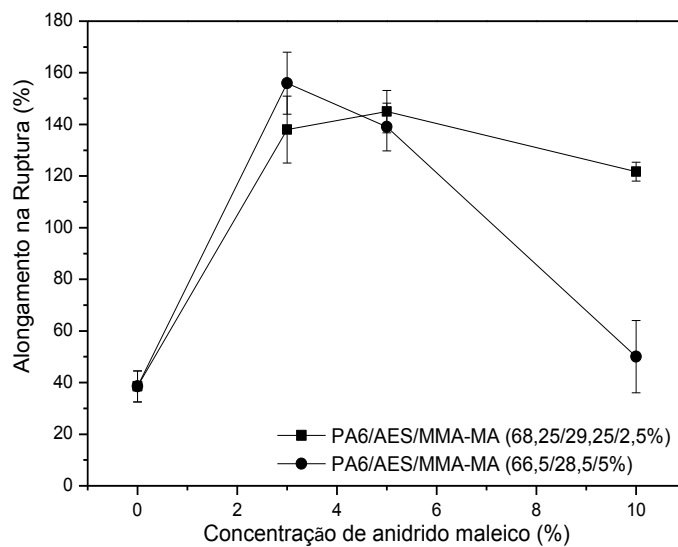


Figura 4.14 Alongamento na ruptura da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.

Comportamento Mecânico sob Impacto Izod

A influência da adição do copolímero MMA-MA nas propriedades de impacto da blenda PA6/AES também foi estudada. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos para a resistência ao impacto das blendas. Embora o AES possua elevada resistência ao impacto, devido a existência de uma fase elastomérica em sua estrutura, a incorporação deste na PA6 não aumentou suficientemente sua resistência ao impacto. Tal fato pode estar relacionado com a grande heterogeneidade de tamanho de partículas da fase dispersa, conforme mostrado nos resultados de MET (Figura 4.10). Observa-se que a incorporação do copolímero MMA-MA na blenda PA6/AES proporciona um aumento significativo na resistência ao impacto destes materiais. Muito embora os resultados de resistência ao impacto encontrados não possam ser comparados aos valores obtidos por Bassani [19], que estudou um sistema semelhante ao apresentado neste trabalho, estas blendas podem ser consideradas tenacificadas na temperatura ambiente, quando comparadas a outros polímeros vítreos tenacificados como o HIPS (poliestireno de alto impacto), que tem resistência ao impacto na ordem de 100 J/m.

A Figura 4.15 apresenta a influência da concentração dos grupos reativos MA na resistência ao impacto da blenda. Observa-se que a adição de 3% em massa de anidrido maleico, ou seja, 1,4% de anidrido maleico incorporado no MMA-MA, é suficiente para induzir o aumento da tenacidade na blenda. Verifica-se também que após um valor máximo, a tenacidade diminui com o aumento da concentração de anidrido maleico no copolímero para ambas as composições estudadas. Para teores mais elevados de anidrido maleico (2,2%) a resistência ao impacto foi superior a blenda sem compatibilização, porém os valores encontrados foram menores que os das blendas com o MMA-MA1,4 e MMA-MA2,1. Como mencionado na análise de reatividade (item 4.1.5), a razão para este comportamento é que não é necessário adicionar grandes quantidades de anidrido maleico, pois não há grupos terminais amina na PA6 disponíveis para reação.

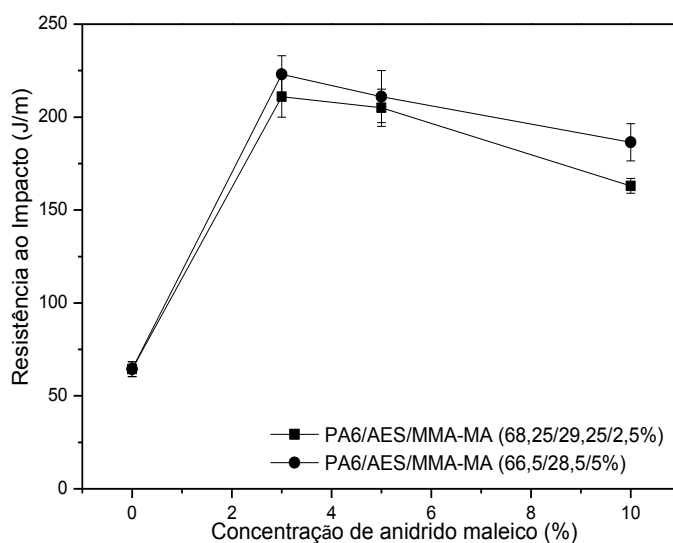


Figura 4.15 Resistência ao impacto da blenda binária (PA6/AES) e blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA) com diferentes concentrações de MA no copolímero.

Em trabalhos anteriores com blendas de PA6/AES foi verificado que além das reações químicas efetivas entre os componentes, o desempenho mecânico apresentado pelas blendas compatibilizadas está relacionado com a miscibilidade dos copolímeros com a fase SAN do AES. Os copolímeros MMA-

MA com teor de anidrido maleico incorporado superior a 4%, apresentaram-se imiscíveis com o SAN com teor de 25% de acrilonitrila. Por outro lado, para baixos teores de anidrido maleico, as blendas com SAN apresentaram-se miscíveis [19]. O melhor desempenho mecânico observado pelos autores foi o apresentado pelas blendas compatibilizadas com o MMA-MA com 1,3 e 2,5% em massa de MA. Este comportamento foi atribuído à miscibilidade destes copolímeros com a fase SAN do AES.

Tabela 4.8 Resistência ao impacto (RI) da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas com o copolímero MMA-MA

Material	RI (J/m)
PA6	35,5 ± 3,0
AES *	427 ± 7,0
PA6/AES	64,4 ± 4,0
PA6/AES/MMA-MA1,4	
68,25/29,25/2,5%	211,0 ± 11,0
66,5/28,5/5%	223,0 ± 10,0
PA6/AES/MMA-MA2,1	
68,25/29,25/2,5%	205,5 ± 10,0
66,5/28,5/5%	211,0 ± 14,0
PA6/AES/MMA-MA2,2	
68,25/29,25/2,5%	163,0 ± 4,0
66,5/28,5/5%	186,5 ± 10,0

*[34]

4.2.3 Caracterização Térmica

4.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os termogramas de resfriamento e segundo aquecimento da PA6 pura, da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas com o copolímero MMA-MA e com composições 68,25/29,25/2,5% e 66,5/28,5/5%, respectivamente. Os valores correspondentes de temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização

(ΔH_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) encontram-se na Tabela 4.9.

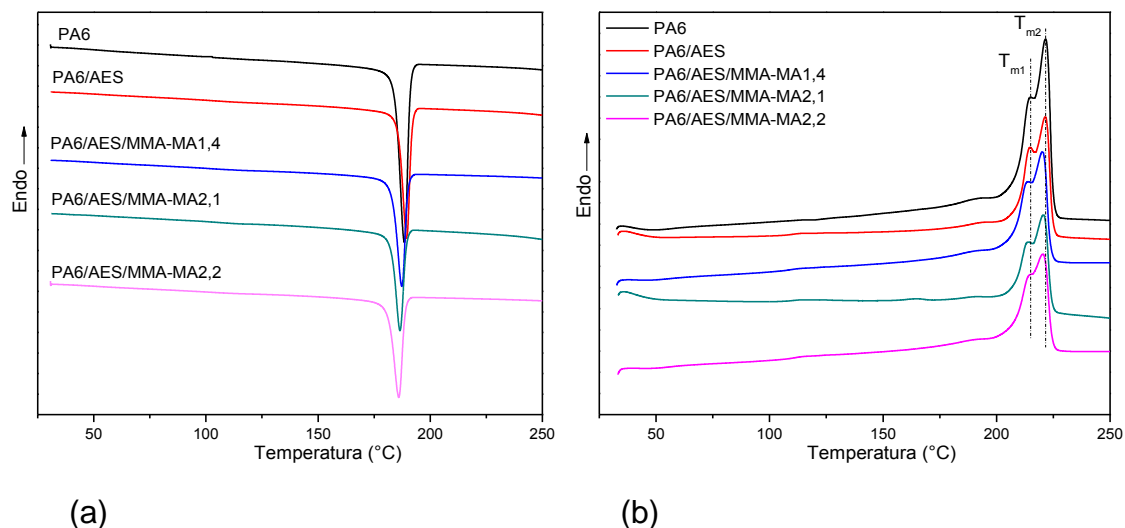


Figura 4.16 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%): (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento.

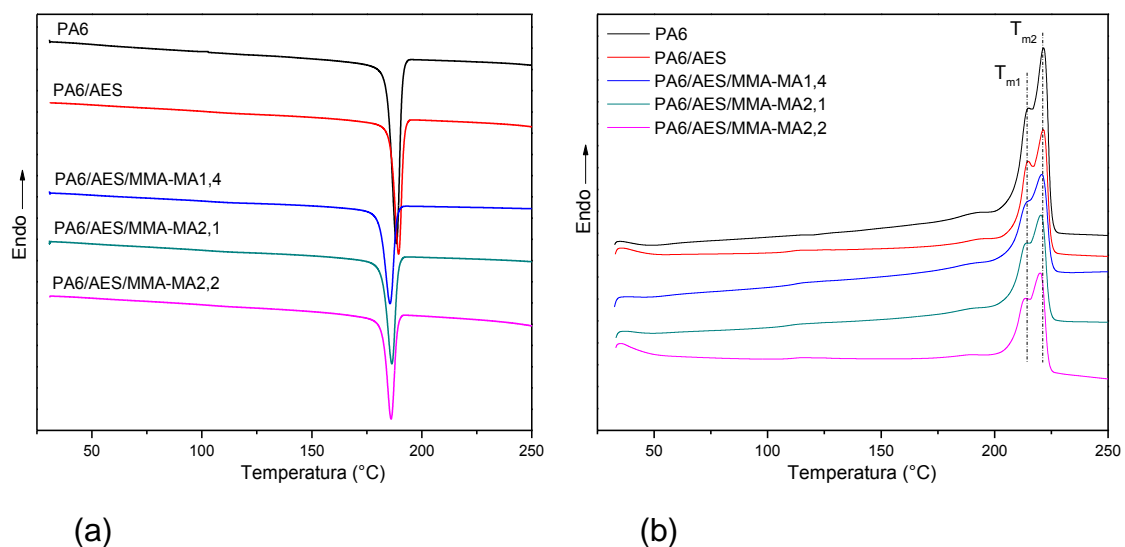


Figura 4.17 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/AES e das blendas compatibilizadas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%): (a) resfriamento e (b) segundo aquecimento.

Pode-se observar que a T_c não sofre alteração significativa com a presença do AES em relação à PA6 pura. Por outro lado, uma redução bastante significativa na entalpia de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) foi observada para a blenda PA6/AES. Analisando o efeito do compatibilizante MMA-MA no comportamento de fusão e cristalização, verifica-se que, em geral, a T_c e o ΔH_f das blendas ternárias e, conseqüentemente, o grau de cristalinidade, diminuem em relação à PA6 pura, embora não significativamente. Isto indica que a cristalização da PA6 provavelmente foi inibida pela presença do copolímero, o que pode ser atribuído à presença de muitos cristalitos pequenos e imperfeitos.

Tabela 4.9 Valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) obtidos durante o resfriamento e de temperatura de fusão (T_m) e de entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos durante 2º aquecimento.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f	Xc (%)
PA6	188,4	69,6	214,1/221,5	73,5	38,4
PA6/AES	189,4	46,2	214,6 /221,4	45,3	33,8
PA6/AES/MMA-MA1,4					
68,25/29,25/2,5%	187,3	43,2	213,8 / 220,8	46,9	37,0
66,5/28,5/5%	185,5	40,7	213,6 / 220,8	40,0	31,4
PA6/AES/MMA-MA2,1					
68,25/29,25/2,5%	186,5	36,4	213,6 / 220,7	37,1	29,2
66,5/28,5/5%	186,3	41,5	213,4 / 220,3	47,3	37,2
PA6/AES/MMA-MA2,2					
68,25/29,25/2,5%	185,9	41,1	213,6 / 220,3	44,7	35,2
66,5/28,5/5%	186,0	35,2	213,1 / 220,1	36,9	29,0

Os termogramas de DSC obtidos durante o segundo aquecimento (Figura 4.16 e 4.17 (b)) indicam que a PA6, a blenda PA6/AES e sistemas compatibilizados apresentam dois picos endotérmicos de fusão. A presença desses dois picos de fusão provavelmente é devido ao polimorfismo gerado pela presença de ambas as formas cristalinas α e γ da PA6, conforme literatura [97, 98]. A forma cristalina α apresenta ponto de fusão em torno de 220°C e a

forma cristalina γ em torno de 212°C. No entanto, é difícil obter apenas por DSC conclusões definitivas sobre as fases cristalinas. Verifica-se na Tabela 4.9 que as temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) praticamente não sofrem alteração nas blendas compatibilizadas e não compatibilizadas quando comparadas com a matriz de PA6.

4.2.3.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [99]. Para análise de sistemas reativos esta técnica pode ser utilizada para a avaliação indireta da extensão de reação química, onde se correlaciona a intensidade do pico de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) com a interação interfacial do sistema. A tangente de perda ($\tan \delta$) é proporcional à fração volumétrica da fase que está em transição em uma determinada condição de ensaio e, portanto, pode ser influenciada por efeitos que tendem a modificar os modos de vibração molecular desta fase. Dessa maneira, as possíveis reações químicas entre os grupos funcionais (amina e anidrido maleico), podem restringir os movimentos moleculares das cadeias, o que levaria a uma diminuição no amortecimento mecânico na temperatura de transição vítrea da fase borrachosa [40].

A Figura 4.18 mostra as curvas de E' versus temperatura para os polímeros puros e para as blendas com composições 68,25/29,25/2,5% e 66,5/28,5/5%, e preparados com diferentes teores de MA no copolímero.

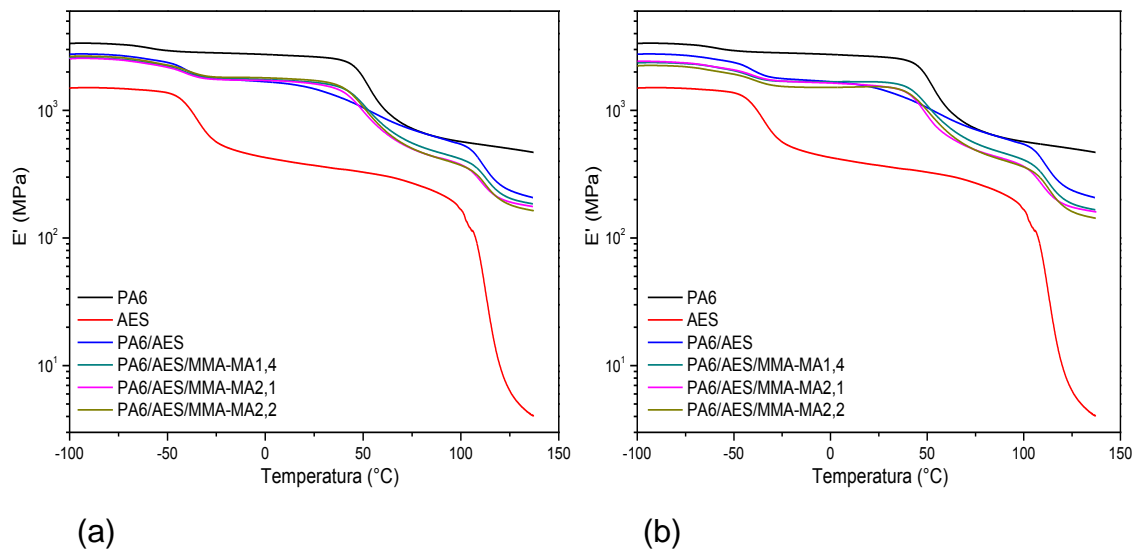
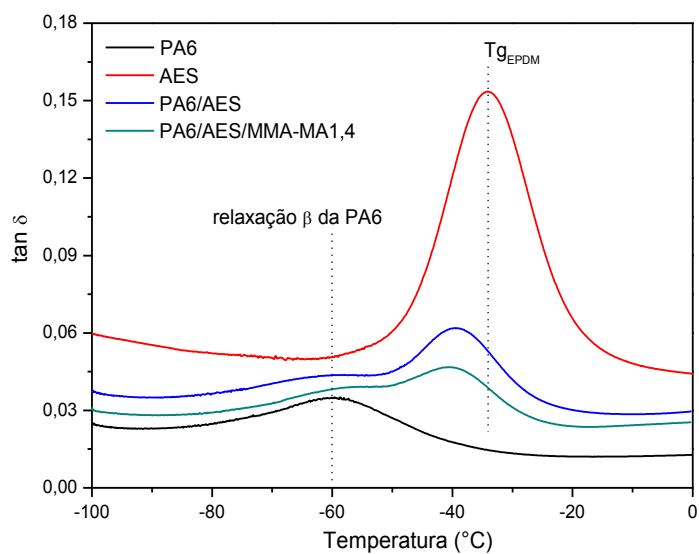


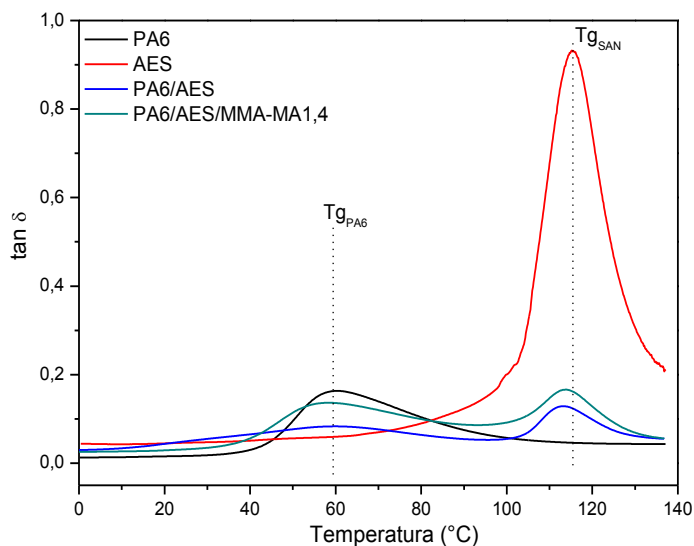
Figura 4.18 Módulo de armazenamento em função da temperatura para os materiais puros e para as blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA com 3% de MA e diferentes teores de compatibilizante. (a) PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%) e (b) PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%).

Observa-se que para as blendas os valores são intermediários aos dos materiais puros e não foram verificadas alterações significativas nos valores de E' para as blendas compatibilizadas.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos por DMTA para as blendas. A Figura 4.19 mostra as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para a PA6, o AES e para a blenda polimérica PA6/AES com 2,5% do copolímero MMA-MA1,4.



(a)



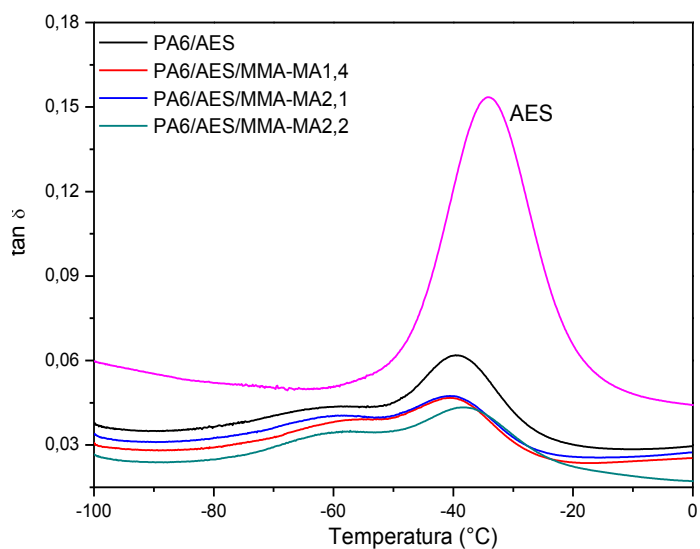
(b)

Figura 4.19 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os materiais puros e para as blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%). (a) intervalo de temperatura de -100 a 0°C; (b) intervalo de temperatura de 0 a 140.

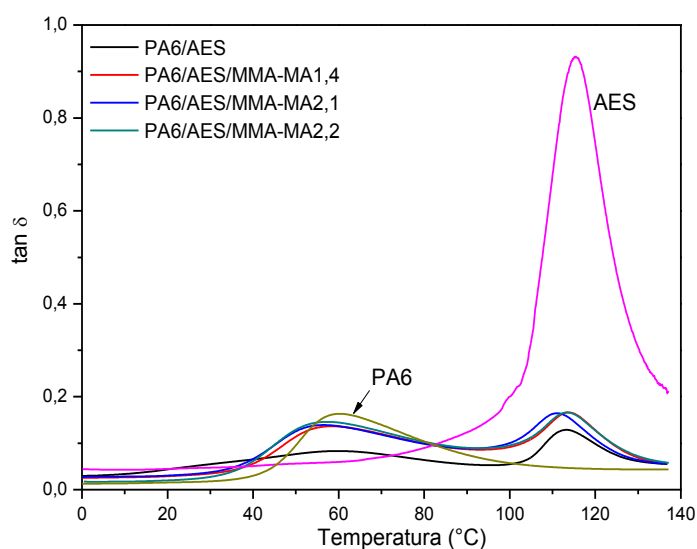
Dois picos de relaxação são observados para a PA6, um em torno de 60°C e o outro de -59°C, os quais correspondem à relaxação α e β , respectivamente. A relaxação β é atribuída à mobilidade resultante da atração entre o NH de uma cadeia molecular e os grupos C=O da outra cadeia. A relaxação α está associada com transição vítrea da PA6 [100]. Para o AES

também foram observadas duas transições. Por ser um sistema multifásico o AES apresenta transições correspondentes à transição vítrea da fase elastomérica em torno de -34°C , e a transição vítrea da fase SAN em torno de 115°C . Para as blendas, em geral, não se observa deslocamento das temperaturas desses picos, o que indica imiscibilidade entre a PA6 e o AES. As blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA com 1,4% em massa de anidrido maleico, apresentam picos de $\tan \delta$ em torno de -39°C correspondente à transição vítrea da fase EPDM, 59°C correspondente a transição vítrea da PA6 e um pico em torno de 113°C correspondente a transição vítrea da fase SAN do AES.

O comportamento de $\tan \delta$ para as blendas preparadas com 2,5 e 5% de compatibilizante, e diferentes teores de anidrido maleico no copolímero, é mostrado na Figura 4.20 e 4.21, respectivamente. Na Figura 4.20 (a) são mostradas as curvas de $\tan \delta$ na faixa de temperatura ao redor da transição vítrea do EPDM para as blendas PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%). Observa-se que a fase EPDM de todas as blendas apresentou menor temperatura de transição vítrea que a fase EPDM do AES puro. Este comportamento também foi observado em trabalhos anteriores de blendas onde o AES é a fase dispersa [15, 16]. Este deslocamento para menores temperaturas é atribuído ao surgimento de tensões hidrostáticas dilatacionais geradas dentro das partículas de borracha devido à diferença de coeficiente de expansão térmica da borracha e da matriz vítrea. Esta tensão dilatacional promove um aumento no volume livre da fase borrachosa, permitindo a redução do tempo de relaxação das cadeias e, portanto, reduzindo a temperatura de transição vítrea desta fase. Larocca et al. [85] estudaram o sistema PBT/AES e mostraram que a tensão térmica gerada em blendas com menor concentração de AES (PBT/AES 80/20) é maior que em blendas com 30, 40 e 50% em massa desta fase e, portanto, estas blendas apresentaram maior deslocamento de T_g . Isto ocorre porque nesta situação a partícula é envolvida por um material com grande fração de polímero vítreo, de modo que o coeficiente de expansão deste material como um todo é pequeno em relação ao da partícula.



(a)



(b)

Figura 4.20 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas PA6/AES/MMA-MA (68,25/29,25/2,5%) preparadas com diferentes teores de anidrido maleico no copolímero: (a) intervalo de temperatura de -100 a 0°C ; (b) intervalo de temperatura de 0 a 140° .

Também é revelado na Figura 4.20 (a) que todos os sistemas compatibilizados apresentaram um menor valor de $\tan \delta$ da fase elástica em relação à blenda PA6/AES. Isto indica que as reações entre o grupo

anidrido maleico do copolímero e a amina da PA6 estão restringindo os movimentos moleculares da fase EPDM, por isso a tendência em diminuir o valor do pico de amortecimento. Foi possível verificar também variações na intensidade do pico de amortecimento com o teor de anidrido maleico no compatibilizante. Para os sistemas preparados com 2,5% de MMA-MA, um menor valor de $\tan \delta$ foi obtido para a blenda PA6/AES/MMA-MA2,2. Os sistemas ternários preparados com 5% de compatibilizante (Figura 4.21) também apresentaram uma diminuição da intensidade do pico de $\tan \delta$ em relação à blenda binária, e um menor valor $\tan \delta$ de foi obtido para a blenda PA6/AES/MMA-MA2,1.

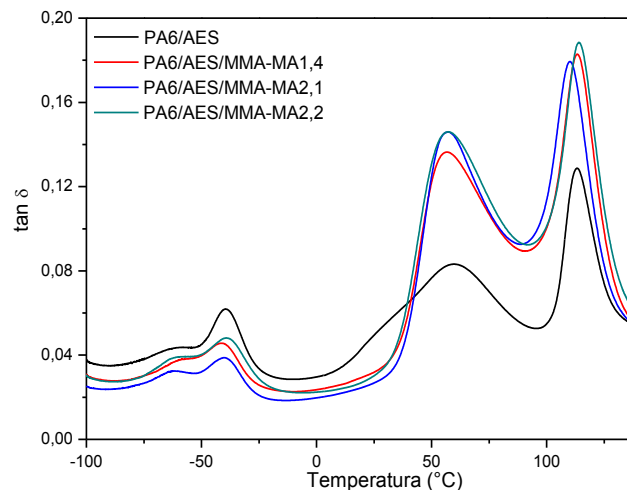


Figura 4.21 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas PA6/AES/MMA-MA (66,5/28,5/5%) preparadas com diferentes teores de anidrido maleico no copolímero.

Tabela 4.10 Temperatura de transição vítrea, transições secundárias e valores de $\tan \delta$ obtidos nos ensaios de DMTA.

	PA6				AES			
	T _g (°C)		tan δ		T _g (°C)		tan δ	
	Fase β	Fase α	Fase β	Fase α	EPDM	SAN	EPDM	SAN
PA6	-59,6	60,3	0,035	0,166	-----	-----	-----	-----
PA6/AES	-----	59,7	-----	0,083	-39,5	113,2	0,062	0,128
AES	-----	-----	-----	-----	-34,0	115,2	0,153	0,934
PA6/AES/MMA-MA1,4								
68,25/29,25/2,5	-----	57,9	-----	0,136	-40,3	113,8	0,046	0,166
66,5/28,5/5	-----	56,5	-----	0,136	-40,6	113,7	0,046	0,182
PA6/AES/MMA-MA2,1								
68,25/29,25/2,5	-----	56,3	-----	0,139	-40,4	110,8	0,047	0,165
66,5/28,5/5	-----	57,2	-----	0,146	-39,8	110,0	0,039	0,179
PA6/AES/MMA-MA2,2								
68,25/29,25/2,5	-----	56,7	-----	0,146	-38,0	113,8	0,043	0,166
66,5/28,5/5	-----	57,2	-----	0,146	-38,6	114,3	0,048	0,188

4.2.3.3 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A simulação da aplicação dos polímeros em temperaturas acima da ambiente pode ser obtida através da análise termomecânica, por meio da determinação da temperatura de deflexão térmica, HDT. A análise termomecânica pode ser utilizada para avaliar a compatibilidade dos sistemas poliméricos de forma semelhante às propriedades mecânicas.

A Figura 4.22 apresenta os resultados obtidos para a temperatura de deflexão térmica da PA6, da blenda PA6/AES e das blendas poliméricas com composições 68,25/29,25/2,5% e 66,5/28,5/5% e diferentes concentrações de MA. Os valores correspondentes encontram-se na Tabela 4.11. Verifica-se na Figura 4.22 um pequeno aumento na HDT da blenda PA6/AES em relação à PA6. A incorporação do AES que apresenta mais alto valor de HDT que a PA6 contribui para o correspondente aumento desta propriedade. Para as blendas compatibilizadas os valores de HDT ficaram na faixa de 50 e 53°C, bem próximos ao valor obtido pela PA6. Desta forma, a concentração de MA no copolímero, bem como o teor de MMA-MA (2,5 ou 5%) na blenda, aparentemente não influenciam esta propriedade.

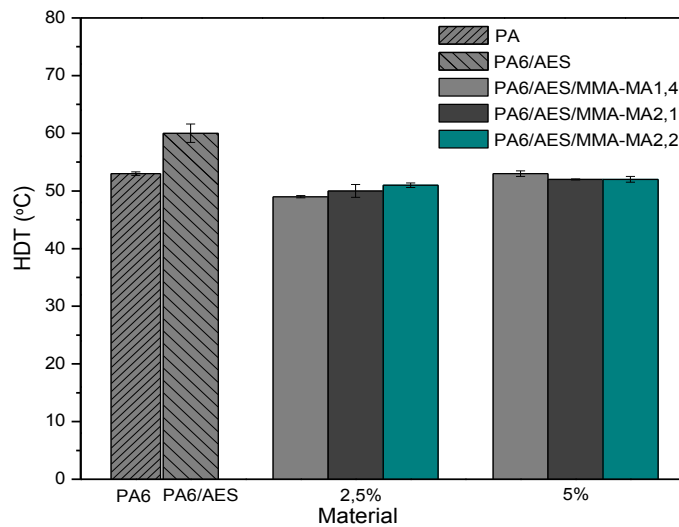


Figura 4.22 HDT da PA6 pura, da blenda PA6/AES e dos sistemas compatibilizados.

Tabela 4.11 Valores de HDT das composições estudadas

Material	HDT (°C)
PA6	53,0±0,3
AES	65,7±2,0
PA6/AES	60,0±1,6
PA6/AES/MMA-MA1,,4	
68,25/29,25/2,5%	49,0 ± 0,2
66,5/28,5/5%	53,0±0,5
PA6/AES/MMA-MA2,1	
68,25/29,25/2,5%	50,0± 1,1
66,5/28,5/5%	52,0± 0,1
PA6/AES/MMA-MA	
68,25/29,25/2,5%	51,0±0,4
66,5/28,5/5%	52,0±0,5

4.2.4 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)

A estrutura lamelar interna dos esferulitos foi analisada por SAXS com radiação síncrotron. Os ensaios foram realizados na linha de SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. As curvas de intensidade de espalhamento em função de q , após as correções efetuadas (as

correções serão apresentadas na seção 4.3.2.4), obtidas para a PA6, para a blenda PA6/AES e para as blends PA6/AES/MMA-MA com 2,5 e 5% em massa de MMA-MA, são mostradas na Figura 4.23. Já na Figura 4.24, são apresentadas as curvas obtidas aplicando-se a correção de Lorentz.

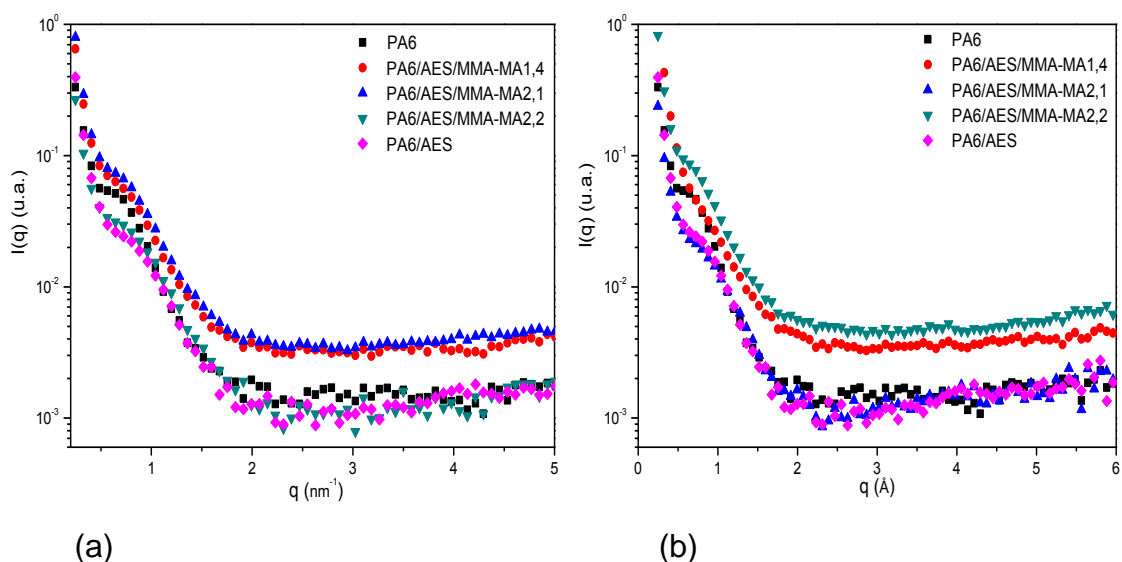


Figura 4.23 Curvas de SAXS, intensidade vs. vetor de espalhamento (q), para a PA6, para a blenda PA6/AES e sistemas compatibilizados: (a) 68,25/29,25/2,5% e (b) 66,5/28,5/5%.

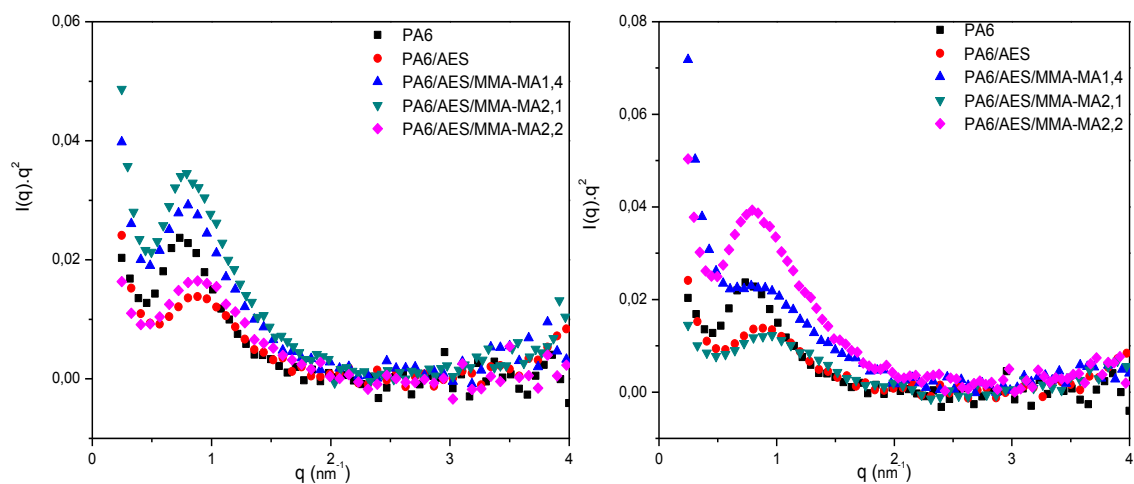


Figura 4.24 Curvas de $I(q) \cdot q^2$ (correção de Lorentz) para a PA6, para a blenda PA6/AES e sistemas compatibilizados: (a) 68,25/29,25/2,5% e (b) 66,5/28,5/5%.

Assumindo que a morfologia semicristalina é formada por lamelas isotropicamente distribuídas, isto é, lamelas cristalinas finitas separadas por camadas amorfas, utilizou-se as curvas de espalhamento apresentadas na Figura 4.24 para o cálculo do período longo (L), valor máximo do pico de espalhamento (q_m). Os períodos longos da PA6 e das blendas foram calculados através da equação 2.4. Além do período longo, foi determinada também a espessura média das lamelas cristalinas e amorfas, a partir da equação 2.5, utilizando-se os valores de X_c obtidos através das curvas de DSC (Tabela 4.12).

Tabela 4.12 Valores de q_m , período longo (L), espessura de lamela cristalina (l_c) e amorfa (l_a) da PA6 e das blendas poliméricas.

Amostra	q_m (nm^{-1})	L (Å)	l_c (Å)	l_a (Å)
PA6	0,75	8,3	3,2	5,1
PA6/AES	0,89	7,0	2,3	4,7
PA6/AES/MMA-MA1,4				
68,25/29,25/2,5%	0,80	7,8	2,9	4,9
66,5/28,5/5%	0,93	6,7	2,1	4,6
PA6/AES/MMA-MA2,1				
68,25/29,25/2,5%	0,80	7,8	2,3	5,5
66,5/28,5/5%	0,93	6,7	2,5	4,2
PA6/AES/MMA-MA2,2				
68,25/29,25/2,5%	0,90	6,9	2,4	4,5
66,5/28,5/5%	0,79	7,9	2,3	5,6

Para a PA6 o espalhamento observado é devido à diferença de densidade eletrônica entre as fases amorfa e cristalina em sua morfologia semicristalina. Observa-se na Tabela 4.12 que com a adição do AES, o período longo da blenda PA6/AES diminui quando comparado com a PA6 pura. Verifica-se também uma redução da espessura lamelar cristalina (l_c) e um correspondente aumento da espessura interlamelar amorfa (l_a). De forma similar, com a adição do MMA-MA, o período longo e os valores de l_c das blendas compatibilizadas diminuem em relação à PA6. Com a diminuição nos valores de l_c , espera-se que lamelas cristalinas mais finas e menos perfeitas

são formadas nas blendas, resultando em um menor grau de cristalinidade. Além disso, os menores valores encontrados para o período longo sugerem que a presença do AES bem como do compatibilizante dificultam o crescimento dos cristais de PA6. Estas observações corroboram com os resultados de DSC, onde uma redução no grau de cristalinidade foi verificada para a blenda PA6/AES e sistemas compatibilizados.

4.3 Nanocompósitos Poliméricos

4.3.1 Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados com Diferentes Concentrações de Anidrido Maleico no Copolímero

4.3.1.1 Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos

A caracterização da estrutura dos nanocompósitos obtidos através da adição de diferentes teores de anidrido maleico no copolímero MMA-MA foi realizada através de ensaios de difração de raios-X de alto ângulo (WAXD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e caracterização reológica a baixas taxas de cisalhamento em regime oscilatório.

A Figura 4.25 mostra os resultados de WAXD da Cloisite[®]30B (30B) e dos nanocompósitos obtidos com 1,4; 2,1 e 2,2% em massa de MA no compatibilizante. É importante observar que todos os nanocompósitos contêm 5% em massa de argila. Na Tabela 4.13 são apresentados os valores das distâncias basais (d_{001}) das amostras, calculadas através da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

onde, n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Para a argila pura, verificou-se o espaçamento basal d_{001} de 1,83nm ($2\theta = 4,8^\circ$), que corresponde ao espaçamento interlamelar. Como pode ser

observado, os nanocompósitos preparados com 1,4 e 2,1% em massa de anidrido maleico no copolímero não apresentaram pico de difração. A ausência do pico característico da Cloisite[®]30B nesses materiais é um indicativo de que as lamelas de argila estão completamente esfoliadas na PA6. Para os nanocompósitos obtidos com 2,2% em massa de anidrido maleico no MMA-MA, verificou-se a presença de um ombro em aproximadamente $2\theta = 2,5^\circ$, o que indica que para este sistema existem alguns empilhamentos de argila não esfoliados.

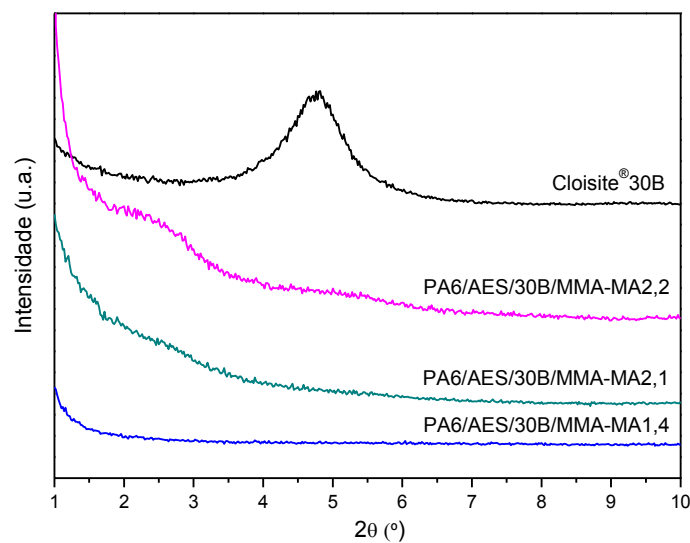


Figura 4.25 Difratogramas de raios-X da Cloisite[®]30B e dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA preparados com diferentes concentrações de MA no copolímero MMA-MA.

Tabela 4.13 Valores de espaçamento basal (d_{001}) dos nanocompósitos de blendas PA6/AES com diferentes concentrações de MA no copolímero MMA-MA.

Amostra	2θ (°)	d_{001} (nm)
PA6	----	----
30B	4,8	1,83
PA6/AES/30B/MMA-MA1,4	----	----
PA6/AES/30B/MMA-MA2,1	----	----
PA6/AES/30B/MMA-MA2,2	2,5	3,52

As interações entre os constituintes dos nanocompósitos também foram estudadas através do comportamento reológico. A Figura 4.26 apresenta as curvas de viscosidade em função da frequência da PA6, da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA.

Analisando as curvas de viscosidade em função da frequência pode-se observar que a PA6 possui um comportamento praticamente Newtoniano com viscosidade bem inferior aos demais sistemas estudados. A blenda PA6/AES, por sua vez, apresenta um pequeno platô Newtoniano em baixas frequências. Para os sistemas compatibilizados verifica-se que a adição da argila e do compatibilizante na blenda alterou drasticamente o comportamento reológico. Pode-se observar que os nanocompósitos apresentaram um grande aumento na viscosidade e comportam-se como um fluido de Bingham; tal comportamento pode ser um indicativo da forte interação, provavelmente devido a presença do compatibilizante e da boa dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica, sendo um indício da formação de uma rede percolada.

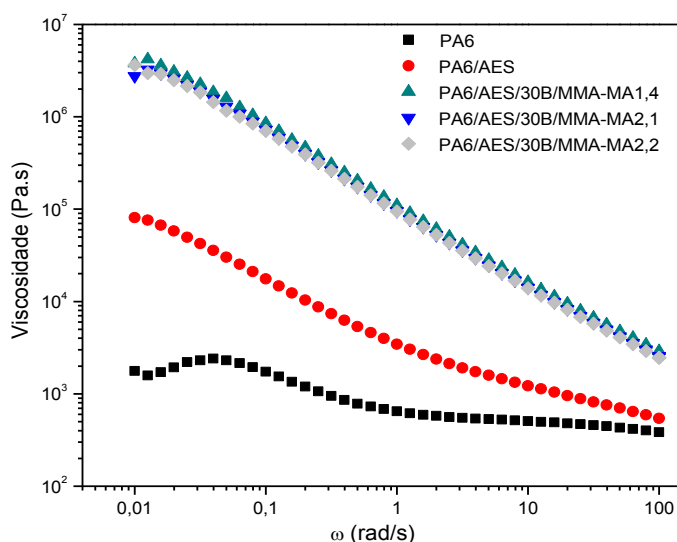


Figura 4.26 Viscosidade em função da frequência, a 240°C, para a PA6 pura e para dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA preparados com diferentes concentrações de MA no copolímero MMA-MA.

As curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência de oscilação (ω) da PA6 pura, da blenda e dos nanocompósitos compatibilizados estão apresentadas na Figura 4.27.

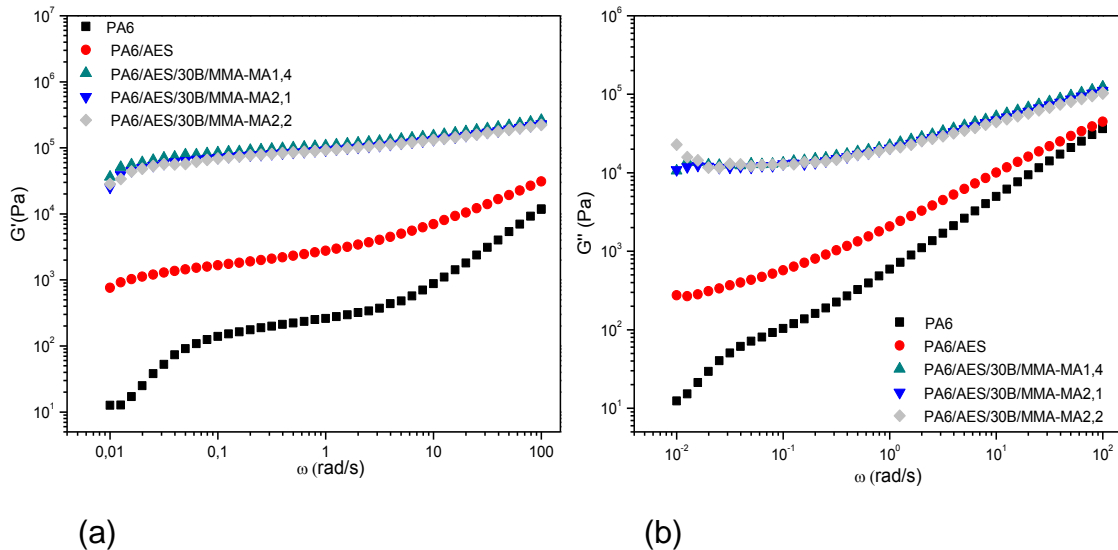


Figura 4.27 (a) G' em função da frequência de oscilação e (b) G'' em função da frequência de oscilação para a PA6 pura e para dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA preparados com diferentes concentrações de MA no copolímero.

Observa-se um aumento bastante significativo nos valores de G' e G'' para os nanocompósitos em relação à PA6 e a blenda PA6/AES, especialmente para regiões de baixa frequência. Estes resultados indicam que a presença do reforço inorgânico aumenta as características viscoelásticas dos nanocompósitos, quando comparados à PA6 pura. Isto pode ser atribuído também ao efeito compatibilizante do copolímero MMA-MA para o sistema contendo PA6, AES e argila. Outra possível razão é que o MMA-MA pode interagir com as lamelas de silicato esfoliadas da nanoargila [101].

O comportamento apresentado pelos sistemas com argila é um indicativo da boa dispersão e de que independentemente do compatibilizante utilizado a nanocarga encontra-se esfoliada na blenda polimérica. Estes resultados refletem também a forte interação entre a PA6 e a Cloisite[®]30B, o que facilita os processos de dispersão e distribuição durante o processamento

e, conseqüentemente, possibilita a obtenção de estruturas percoladas. A presença dessa rede percolada nos nanocompósitos leva a um comportamento típico de pseudo-sólido [102].

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos formados a partir da argila Cloisite[®]30B proporcionam uma visualização do estado de dispersão da nanoargila nos nanocompósitos poliméricos e a sua localização na blenda polimérica. A Figura 4.28 apresenta as micrografias dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA com diferentes teores de MA no copolímero.

Pode-se observar que as lamelas de argila nesses nanocompósitos estão localizadas na matriz, mas algumas partículas de argila migram para a interface PA6/AES e tendem a envolver as partículas de AES. Aparentemente, as lamelas de argila não estão presentes na fase dispersa AES. A preferência de localização da argila na matriz de PA6 é devido a maior polaridade apresentada por este polímero em relação à fase AES.

As imagens de MET para estes nanocompósitos mostram ainda que muitas das lamelas de argila estão esfoliadas na matriz polimérica, mas são observados também a presença de poucas lamelas de argila com estrutura intercalada.

Importante observação para estes nanocompósitos de blendas PA6/AES é a localização da argila na interface entre as duas fases. Como mostrado por outros autores [66] a presença de camadas de silicato na interface inibe a coalescência dos domínios da fase dispersa e a nanoargila auxilia no processo de compatibilização de blendas poliméricas.

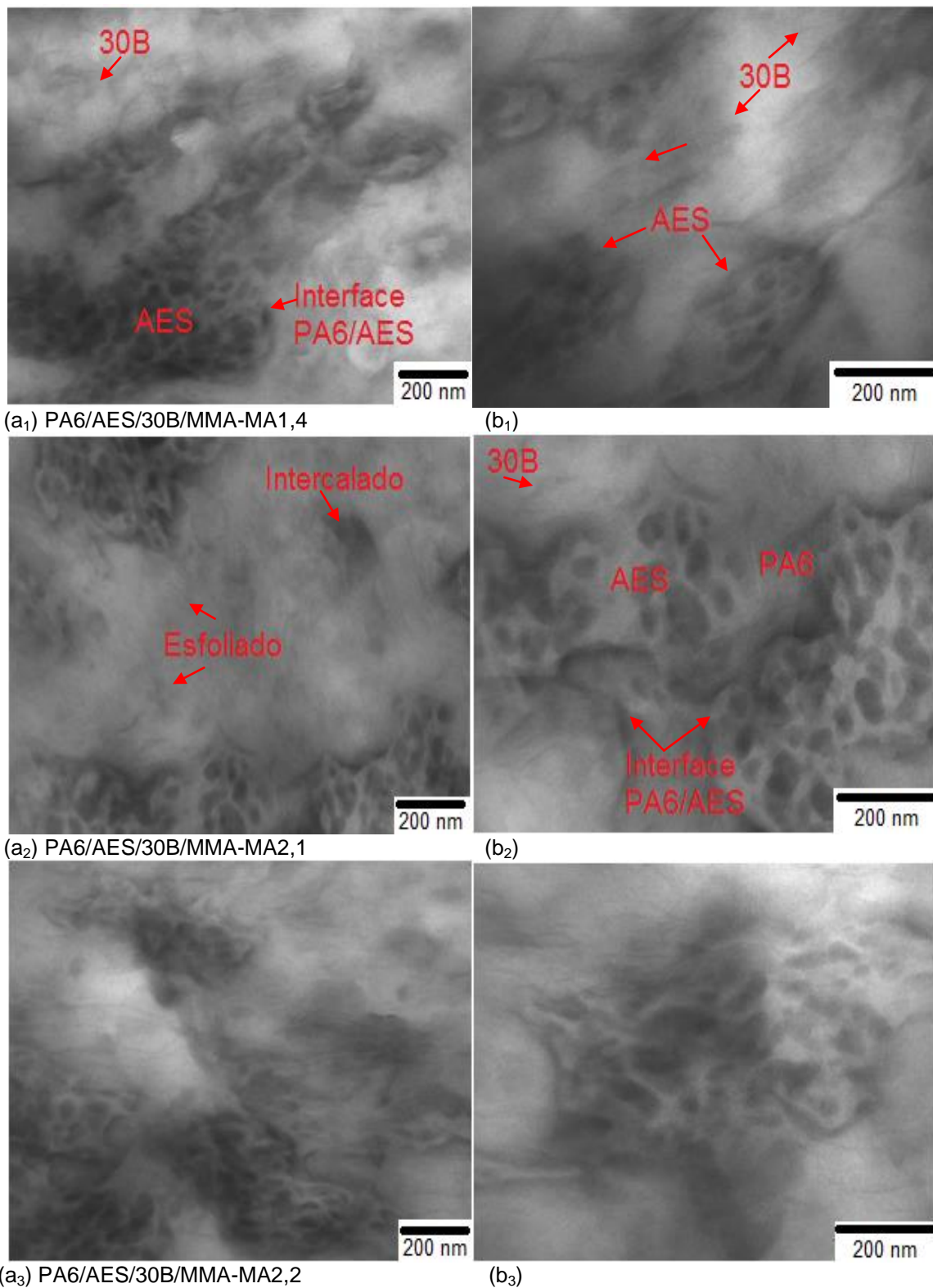
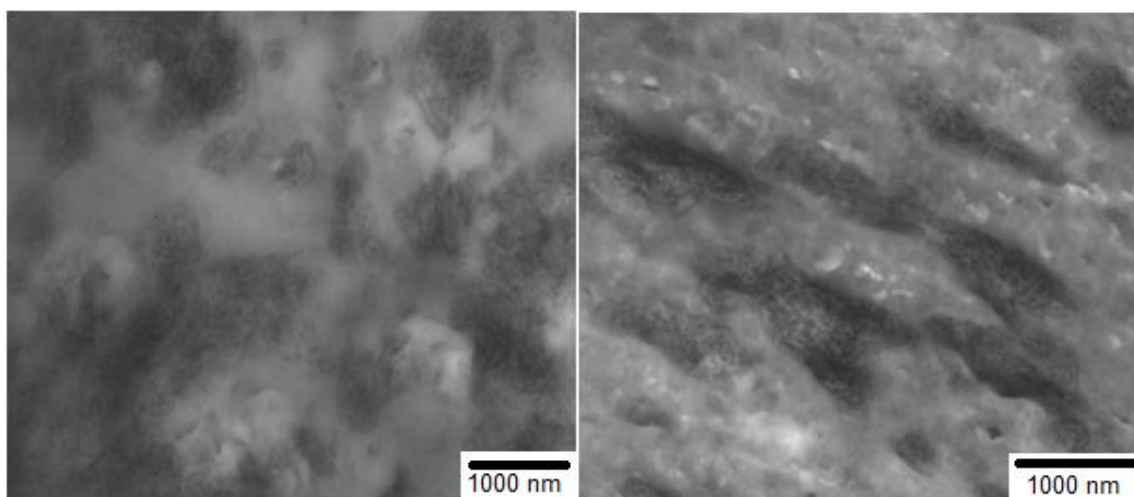


Figura 4.28 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos compatibilizados em relação à concentração de MA no copolímero: (a₁), (a₂), (a₃) e (a₄) 66.000x; (b₁), (b₂), (b₃) e (b₄) 110.000x.

A morfologia apresentada pela fase dispersa AES nos diferentes sistemas estudados é apresentada nas Figuras 4.29 e 4.30. Conforme já discutido na análise morfológica das blendas (seção 4.2.1), a blenda PA6/AES apresenta uma morfologia instável e com uma ampla distribuição de tamanho de partículas. Com a incorporação de 5% em massa de nanoargila, Figura 4.29 (b), ocorre uma redução do tamanho desses domínios e eles tendem a ficar mais alongados e dispersos. A presença das lamelas de silicato na matriz polimérica aumenta o peso molecular desta fase e conseqüentemente a sua viscosidade; isto é acompanhado por uma redução do tamanho de partículas da fase dispersa [103].



(a) PA6/AES (19.5000x)

(b) PA6/AES/30B (15.000x)

Figura 4.29 Micrografias obtidas por MET da blenda PA6/AES e sistema ternário.

A Figura 4.30 (a), (b) e (c) mostra, respectivamente, as micrografias dos nanocompósitos com concentrações de 1,4, 2,1 e 2,2% de anidrido maleico no copolímero, e a Figura 4.30 (d), (e) e (f) de suas correspondentes blendas sem argila.

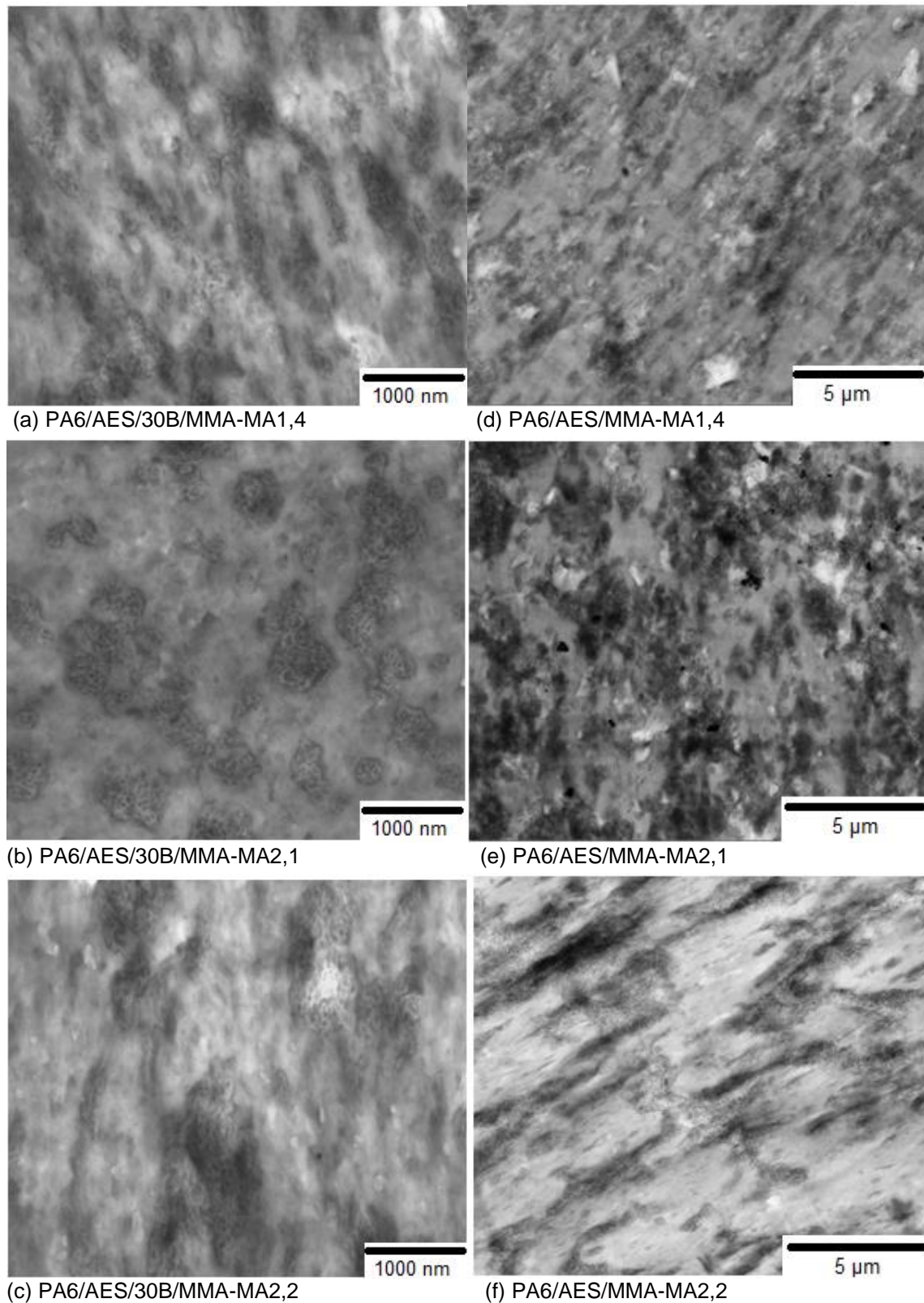


Figura 4.30 Micrografias dos nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA e de suas correspondentes blendas.

Comparando-se o sistema ternário PA6/AES/30B com o nanocompósito compatibilizado PA6/AES/30B/MMA-MA1,4%, observa-se que a adição de 5% em massa do agente compatibilizante MMA-MA1,4% torna os domínios dispersos ainda mais alongados e induz a formação de uma morfologia que se aproxima da co-continuidade. Elevando-se a concentração de MA no copolímero para 2,1% (Figura 4.30 (b)), observa-se uma redução bastante significativa no tamanho da fase dispersa. A co-continuidade dos domínios de AES parece ser interrompida, ou seja, é como se o compatibilizante com MMA-MA2,1% reestruturasse os domínios de AES em duas populações: aglomerados e domínios pequenos. Os domínios de AES parecem se tornar mais eficientemente dispersos. Esta redução do tamanho de partículas indica compatibilização e que a tensão interfacial diminui com este aumento da concentração de MA. Esta melhora na dispersão é acompanhada por um grande aumento na resistência ao impacto destes nanocompósitos compatibilizados em relação à blenda PA6/AES e aos sistemas PA6/AES/30B e PA6/AES/30B/MMA-MA1,4%. Para os nanocompósitos com teores de 2,2% de MA (Figura 4.30 (c)), a morfologia é semelhante aos sistemas com 1,4%; porém, foi observado um aumento bastante acentuado no tamanho dos domínios da fase dispersa para este sistema. Estes resultados também vão de encontro aos resultados obtidos de resistência ao impacto. O sistema PA6/AES/30B/MMA-MA2,2% apresentou menor tenacidade na temperatura ambiente em relação à blenda PA6/AES e aos demais nanocompósitos compatibilizados. Estes resultados mostram os diferentes efeitos que o grupo MA apresenta na compatibilização dos nanocompósitos.

Comparando-se os nanocompósitos compatibilizados com suas correspondentes blendas, observa-se que a morfologia apresentada pelos nanocompósitos é semelhante às das blendas. Para as composições com 1,4 e 2,2% em massa de anidrido maleico incorporado no copolímero (nanocompósitos e blendas), os domínios de AES apresentam-se alongados e com algum grau de co-continuidade. Por outro lado, para as misturas com 2,1% de MA uma redução do tamanho dos domínios da fase AES é observada,

embora tenha sido verificado um certo nível de aglomeração das partículas dispersas nas blendas sem argila.

Deve-se observar que mesmo com a morfologia dos nanocompósitos compatibilizados, em geral, apresentando comportamento similar às suas correspondentes blendas, as misturas com argila apresentaram uma redução bastante significativa nos valores de resistência ao impacto quando comparadas com as suas blendas compatibilizadas, conforme será mostrado no item 4.3.1.2. Isto é devido a elevada rigidez apresentada pela nanocarga. Adicionalmente, o surfactante da argila quando dissolvido na matriz pode interagir com os grupos anidrido maleico do compatibilizante. Esta interação reduz o efeito de compatibilização do MMA-MA, uma vez que a interação entre a PA6 e este copolímero é reduzida.

4.3.1.2 Caracterização Mecânica

Comportamento Mecânico sob Tração

A influência da concentração de MA do copolímero MMA-MA na obtenção de nanocompósitos de blendas PA6/AES foi estudada através das propriedades mecânicas sob solicitação de tração. A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos através de ensaios de tração uniaxial para os polímeros puros e os nanocompósitos estudados. Todos os nanocompósitos contêm 5% em massa de argila e 5% em massa de compatibilizante. Observa-se que o agente compatibilizante exerce grande influência no valor destas propriedades. Todas elas melhoraram seus valores em relação ao nanocompósito sem compatibilizante (PA6/AES/30B). As Figuras 4.31 e 4.32 ilustram as propriedades de tensão no escoamento e módulo de elasticidade, respectivamente, para os nanocompósitos obtidos com diferentes concentrações de MA. Como pode ser observado, ambas as propriedades aumentam com o aumento da concentração de MA. Os resultados de tensão no escoamento e módulo de elasticidade não sofrem grande influência quando a funcionalidade do copolímero aumenta de 1,4 para 2,1% de MA; no entanto,

um considerável aumento no valor destas propriedades foi observado para os nanocompósitos com 2,2% de MA. O aumento na rigidez para os sistemas compatibilizados pode ser atribuído ao nível de esfoliação da argila como foi mostrado nos resultados de WAXD e MET. Adicionalmente, grande parte da nanoargila reside na matriz de PA6; desta forma, a matriz é eficientemente reforçada pela argila organofílica.

Na Figura 4.32 é possível verificar também o significativo aumento no valor do módulo elástico dos nanocompósitos compatibilizados com a incorporação da argila quando comparado com suas respectivas blendas sem argila. O módulo de elasticidade encontrado para os nanocompósitos com 1,4; 2,1 e 2,2% de MA foi de 3,4; 3,5 e 4,0 GPa, respectivamente; enquanto que para as blendas ternárias os valores de módulo obtidos para as mesmas concentrações de MA foram 2,3; 2,4; 2,3 GPa, respectivamente. Estes resultados mostram mais uma vez o efeito da argila em melhorar a rigidez da matriz polimérica.

Tabela 4.14 Propriedades mecânicas sob tração dos nanocompósitos de blendas de PA6/AES com o copolímero MMA-MA.

Material	E (GPa)	σ_E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
PA6	$3,2 \pm 0,05$	$76,6 \pm 2,5$	$52,2 \pm 0,02$	$34,5 \pm 6,8$
AES	$0,5 \pm 0,04$	$10,4 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,2$	$28,0 \pm 2,7$
PA6/AES	$1,8 \pm 0,08$	$35,0 \pm 0,5$	$35,0 \pm 0,5$	$38,5 \pm 6,0$
PA6/AES/30B	$3,2 \pm 0,09$	$44,0 \pm 1,1$	$43,8 \pm 1,0$	$1,70 \pm 0,1$
PA6/AES/30B/MMA-MA1,4	$3,4 \pm 0,06$	$51,0 \pm 0,7$	$43,8 \pm 1,3$	$7,60 \pm 1,6$
PA6/AES/30B/MMA-MA2,1	$3,5 \pm 0,09$	$53,5 \pm 0,8$	$47,0 \pm 0,7$	$12,2 \pm 2,0$
PA6/AES/30B/MMA-MA2,2	$4,0 \pm 0,09$	$63,0 \pm 0,8$	$62,7 \pm 0,8$	$3,20 \pm 0,2$

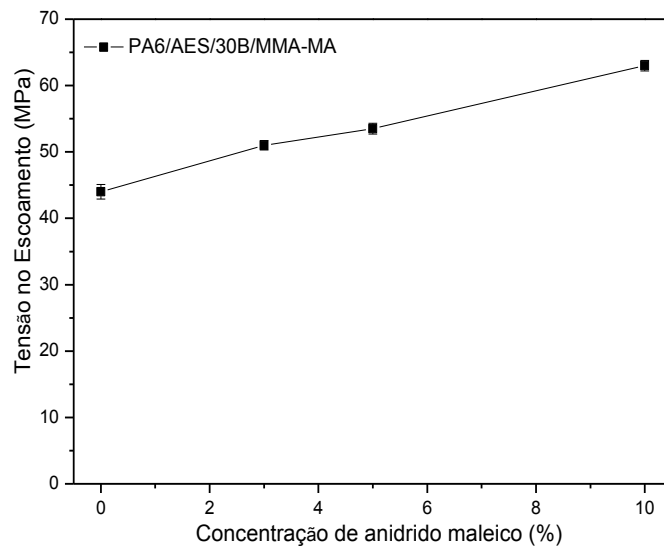


Figura 4.31 Tensão no escoamento dos nanocompósitos em relação à concentração de anidrido maleico.

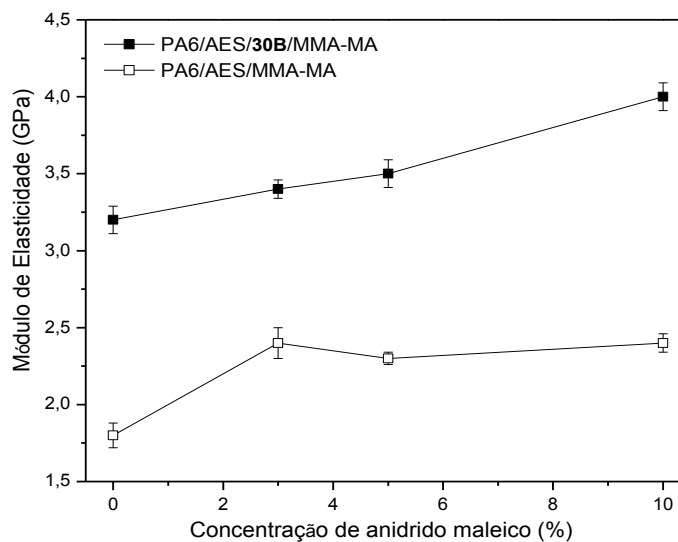


Figura 4.32 Módulo de elasticidade dos nanocompósitos e blendas em relação à concentração de anidrido maleico.

Comportamento Mecânico sob Impacto Izod

A Tabela 4.15 apresenta os resultados obtidos através do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe para os materiais puros, para o sistema ternário PA6/AES/30B e para os nanocompósitos compatibilizados. A adição da nanoargila na blenda polimérica PA6/AES gerou uma diminuição da resistência ao impacto dos nanocompósitos. Por outro lado, os nanocompósitos

compatibilizados apresentaram um aumento bastante significativo desta propriedade.

A Figura 4.33 mostra os resultados de resistência ao impacto dos nanocompósitos em função da quantidade de anidrido maleico no copolímero. Pode-se verificar que o copolímero com 3% em massa de MA (1,4% de MA incorporado) proporcionou um acentuado aumento na resistência ao impacto. A adição de somente 5% em massa deste copolímero ao nanocompósito é suficiente para aumentar a tenacidade do material. O aumento do teor de anidrido maleico no agente compatibilizante é acompanhado por um correspondente aumento da tenacidade. Este comportamento pode ser atribuído ao maior número de grupos anidrido maleico que podem reagir com os grupos funcionais amina da PA6 e, conseqüentemente, melhoram a interação entre a PA6 e o AES. Adicionalmente, como mostrado na Figura 4.30 as misturas PA6/AES/30B/MMA-MA2,1 apresentam morfologia mais homogênea em relação ao demais nanocompósitos compatibilizados, com domínios de AES menores e mais dispersos na matriz.

Já para o copolímero com teor de 2,2% de anidrido maleico os nanocompósitos apresentaram baixa tenacidade. Os resultados de resistência ao impacto destes materiais foram superiores aos obtidos para o nanocompósito sem compatibilizante e à matriz, porém em nível muito inferior aos sistemas com o MMA-MA1,4% e MMA-MA2,1%. Esta redução da tenacidade pode está relacionada com a morfologia apresentada por este sistema. Os resultados de MET mostram que os nanocompósitos PA6/AES/30B/MMA-MA2,2% apresentam domínios de AES maiores, mais alongados e menos dispersos na fase matriz que os correspondentes nanocompósitos com 1,4 e 2,1% de MA. Esta distribuição dos domínios da fase dispersa pode ter favorecido esta diminuição da tenacidade apresentado por estes sistemas.

Tabela 4.15 Resistência ao impacto Izod com entalhe dos nanocompósitos compatibilizados e de suas correspondentes blendas.

Material	RI (J/m)
PA6	35,5 ± 3,0
AES *	427 ± 7,0
PA6/AES	64,4 ± 4,0
PA6/AES/MMA-MA-1,4	223,0 ± 10,0
PA6/AES/MMA-1,8	211,0 ± 14,0
PA6/AES/MMA-MA-2,2	186,5 ± 10,0
PA6/AES/30B	35,7±1,2
PA6/AES/30B/MMA-MA-1,4	75,1 ± 4,3
PA6/AES/30B/MMA-MA-2,1	91,6 ± 3,4
PA6/AES/30B/MMA-MA-2,2	57,0 ± 3,4

*[34]

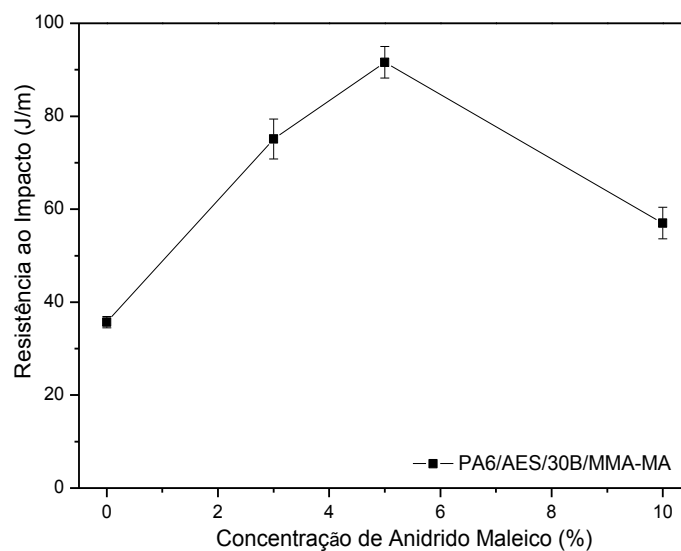


Figura 4.33 Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos compatibilizados em relação à concentração de anidrido maleico.

4.3.2 Caracterização dos Nanocompósitos Obtidos através da adição de Argilas com Diferentes Modificadores Orgânicos e Diferentes Sequências de Mistura

Como descrito na seção 3.2.4, nanocompósitos de blendas de PA6/AES com diferentes nanocargas foram preparados através de quatro sequências de

mistura com o objetivo de estudar o efeito da estrutura destas nanocargas e do protocolo de mistura na morfologia e propriedades dos nanocompósitos resultantes.

Através do estudo inicial dos resultados apresentados na seção 4.3.1.2, verificou-se que a composição PA6/AES/30B/MMA-MA-2,1 foi a que apresentou propriedades mecânicas mais adequadas por possuir elevada resistência ao impacto, sem comprometer a sua rigidez. Desta forma, o agente compatibilizante acrílico com uma concentração de 2,1% em massa de anidrido maleico, foi escolhido para a preparação dos nanocompósitos compatibilizados (PA6/AES/argila/MMA-MA) e obtidos com diferentes nanoargilas. Os resultados obtidos são descritos nas seções subsequentes.

4.3.2.1 Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos sem Agente Compatibilizante

Na Figura 4.34 estão apresentados os difratogramas das argilas Cloisite[®]30B, da Cloisite[®]20A, da Cloisite[®]Na, dos sistemas binários de PA6 e AES com as diferentes nanoargilas e dos sistemas ternários (PA6/AES/argila). Os valores dos ângulos de difração e dos espaçamentos basais das montmorilonitas (puras e nos nanocompósitos) estão apresentados na Tabela 4.16.

Observa-se na Figura 4.34 (a) que o nanocompósito binário PA6/30B não apresenta pico de difração, isto sugere que as lamelas de argila encontram-se completamente esfoliadas nestes sistemas. Por outro lado, o nanocompósito AES/30B apresentou um pico de difração com distância de $d_{001} = 1,63$ nm, indicando a formação de estrutura intercalada. Para o sistema ternário PA6/AES/30B, verificou-se a presença de um ombro em aproximadamente $2\theta = 2,6^\circ$, correspondendo a um espaçamento d_{001} de 3,39 nm, sugerindo um processo de esfoliação parcial.

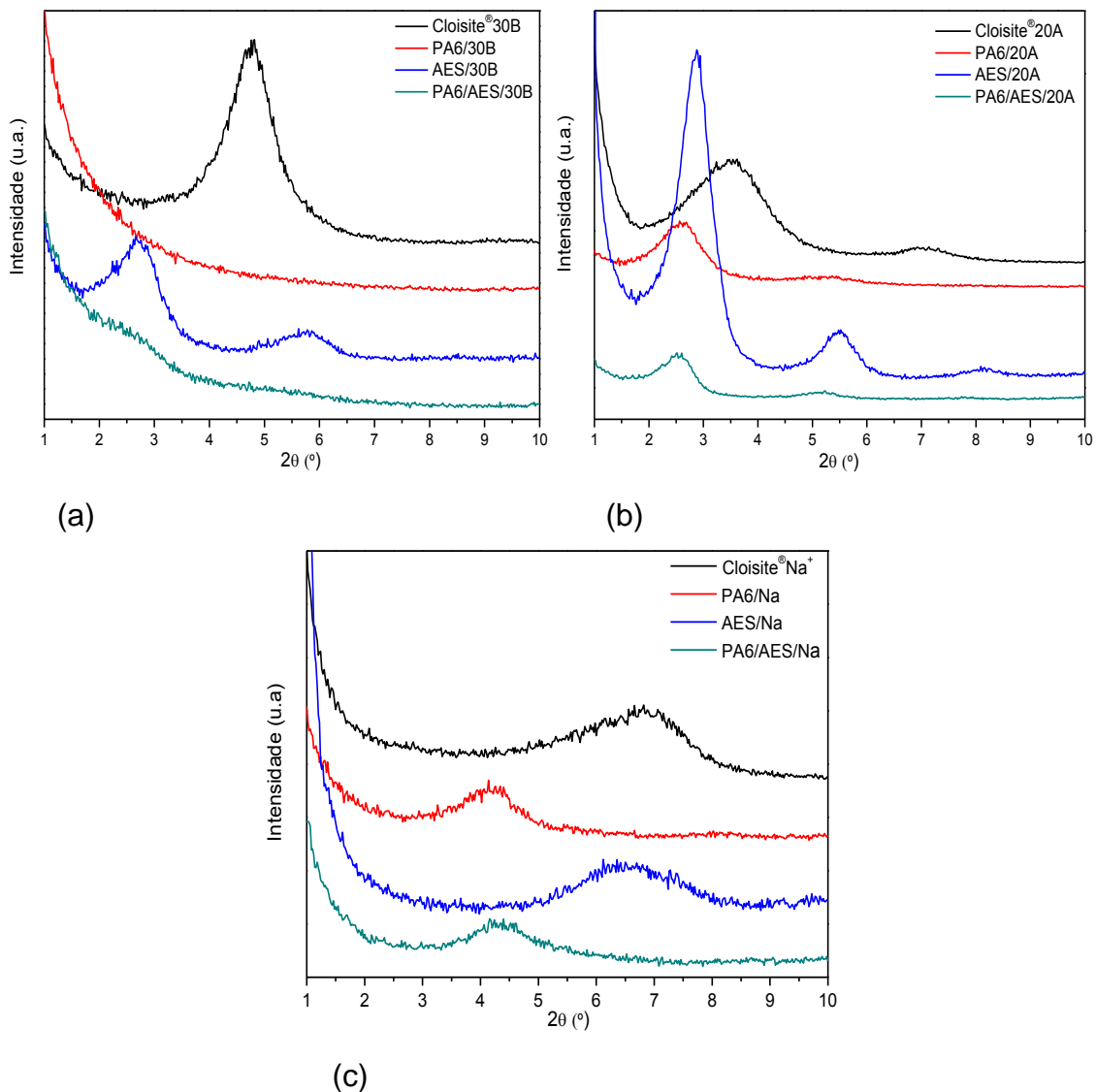


Figura 4.34 Difratogramas de raios-X das argilas puras, dos nanocompósitos binários (PA6/argila e AES/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

Para os nanocompósitos obtidos a partir da Cloisite[®]20A (Figura 4.34(b)), o deslocamento dos picos de difração para ângulos menores indica que durante o processamento houve intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Para estes sistemas, a esfoliação das lamelas de argila não foi observada, provavelmente devido as baixas interações entre as cadeias de ambos os polímeros com a Cloisite[®]20A. O maior valor de espaçamento basal encontrado para os nanocompósitos de PA6 (3,39 nm) em

relação aos nanocompósitos de AES (3,06 nm), sugere uma maior intercalação de PA6; isto pode ser resultado de uma melhor interação da PA6, em comparação com o AES, com as lamelas da nanoargila. Além do plano (0 0 1), pode-se observar um segundo ombro ($2\theta = 7,0^\circ$) para a nanoargila que pode ser atribuído a distância d_{002} que é um plano paralelo ao d_{001} [64]. Para os nanocompósitos esse ombro aparece apenas nos sistemas AES/20A.

Tabela 4.16 Valores de distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD.

Amostra	2θ ($^\circ$)	d_{001} (nm)
Cloisite [®] 30B	4,8	1,83
PA6/30B	----	-----
AES/30B	2,70	3,26
PA6/AES/30B	2,60	3,39
Cloisite [®] 20A	3,53	2,50
PA6/20A	2,60	3,39
AES/20A	2,88	3,06
PA6/AES/20A	2,55	3,47
Cloisite [®] Na ⁺	6,91	1,27
PA6/Na	4,17	2,12
AES/Na	6,67	1,32
PA6/AES/Na	4,34	2,03

Já para os nanocompósitos obtidos com a Cloisite[®]Na⁺ (Figura 4.34(c)), foram verificados maiores aumentos nos valores de d_{001} para os sistemas PA6/Na e PA6/AES/Na, indicando aumento da distância basal da argila, sugerindo a formação de estruturas intercaladas. O nanocompósito binário AES/Na não apresentou variações significativas no valor de d_{001} , em relação à Cloisite[®]Na⁺ pura. Observa-se ainda nesta figura, que o sistema PA6/AES/Na possui valor de d_{001} similar ao nanocompósito binário PA6/Na. Isto sugere que para a mistura ternária a argila Cloisite[®]Na⁺ tende a residir preferencialmente na fase matriz, embora não é completamente excluída a possibilidade que uma pequena quantidade argila intercalada possa existir na fase dispersa AES.

A Figura 4.35 (a), (b) e (c) mostra as micrografias dos nanocompósitos binários PA6/30B, PA6/20A e PA6/Na, respectivamente.

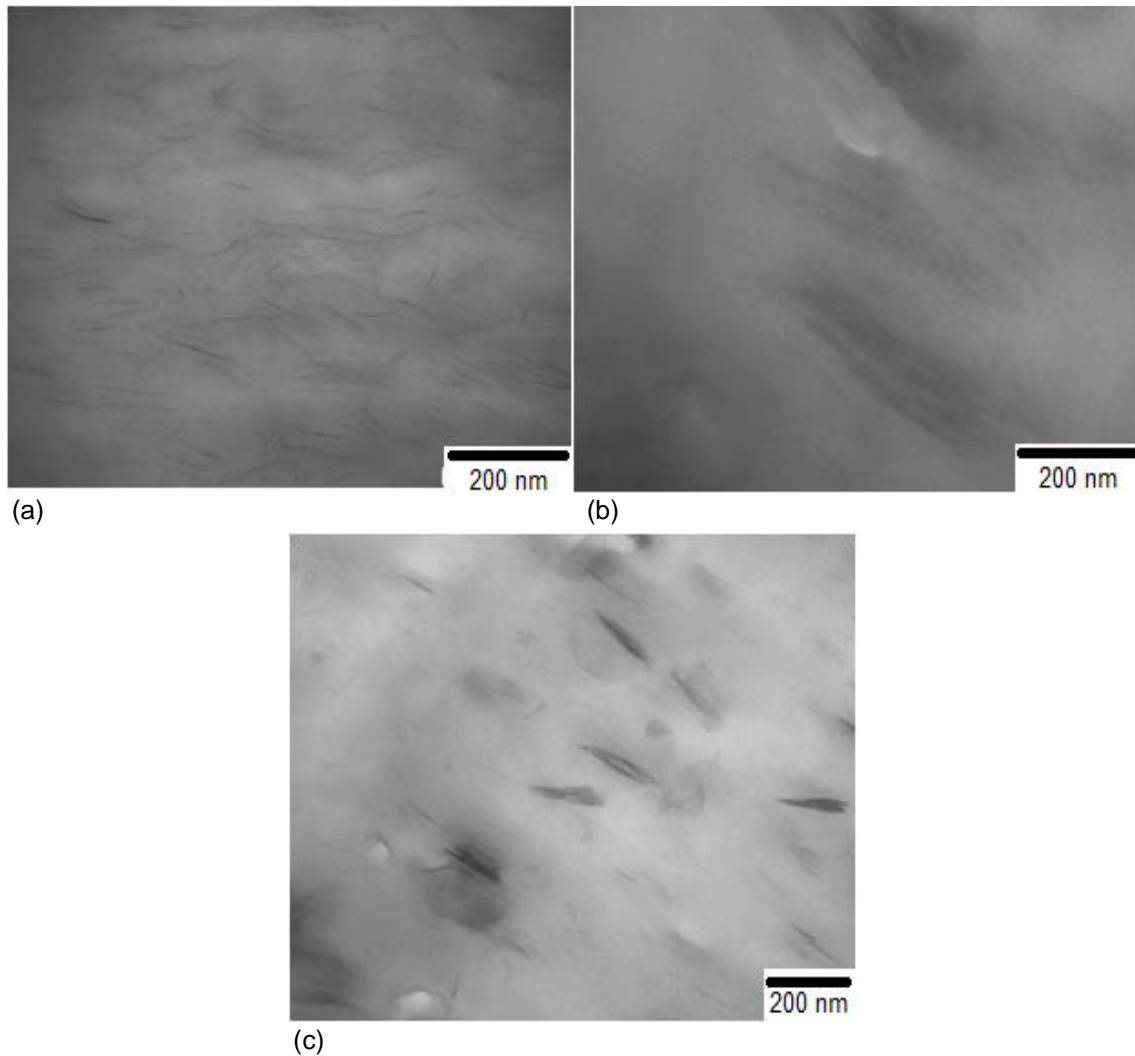


Figura 4.35 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos binários: (a) PA6/30B (110.000x); (b) PA6/20A (110.000x) e (c) PA6/Na (66.000x).

Como esperado, o nanocompósito PA6/30B exibe uma morfologia bem esfoliada consistindo de uma predominância de partículas de argila dispersas individualmente na matriz polimérica devido a forte interação entre os grupos hidroxilas do modificador orgânico da Cloisite[®]30B com a PA6. Em (b), nanocompósito PA6/20A, observam-se estruturas intercaladas. Por fim, para os nanocompósitos PA6/Na observa-se a presença de pequenos tactóides de argila distribuídos pela matriz.

As Figuras 4.36, 4.37 e 4.38 apresentam as micrografias obtidas por MET dos sistemas ternários PA6/AES/30B, PA6/AES/20A e PA6/AES/Na, respectivamente.

As imagens obtidas para estes nanocompósitos corroboram com os resultados de WAXD desses sistemas: observa-se uma estrutura esfoliada para PA6/AES/30B, mas são observados também alguns pequenos aglomerados não esfoliados (Figura 4.36); estrutura intercalada para PA6/AES/20A (Figura 4.39) e, finalmente, a presença de tactóides de argila montmorilonita nos sistemas ternários de PA6/AES/Na.

Uma avaliação dos resultados de WAXD e MET para os nanocompósitos obtidos com diferentes nanoargilas mostra o efeito da estrutura das nanocargas na morfologia destes sistemas. Como esperado, a Cloisite[®]30B por ser modificada com um surfactante polar apresenta melhor interação com polímeros polares, tais como, a PA6. Esta forte interação é responsável pela melhor dispersão da argila para estes nanocompósitos em relação aos sistemas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺. Por outro lado, a interação entre as cadeias da PA6 com a Cloisite[®]20A é menor, uma vez que esta nanocargas é tratada com surfactante apolar. Por fim, a presença de tactóides nos sistemas com Cloisite[®]Na⁺ é resultado de baixas interações entre a matriz com Cloisite[®]Na⁺ sem tratamento.

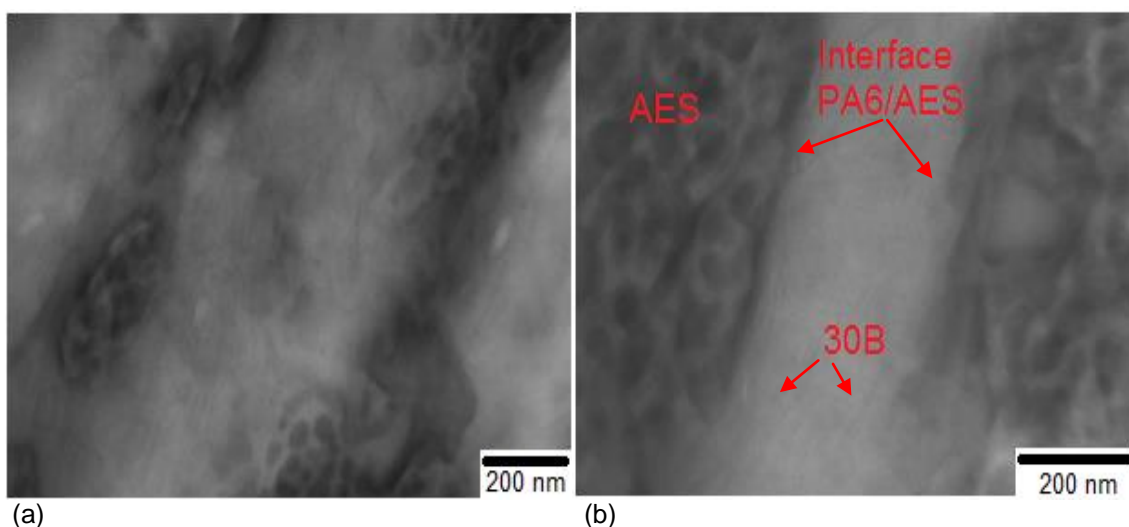


Figura 4.36 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos ternários com Cloisite[®]30B (PA6/AES/30B): (a) 66.000x e (b) 110.000x.

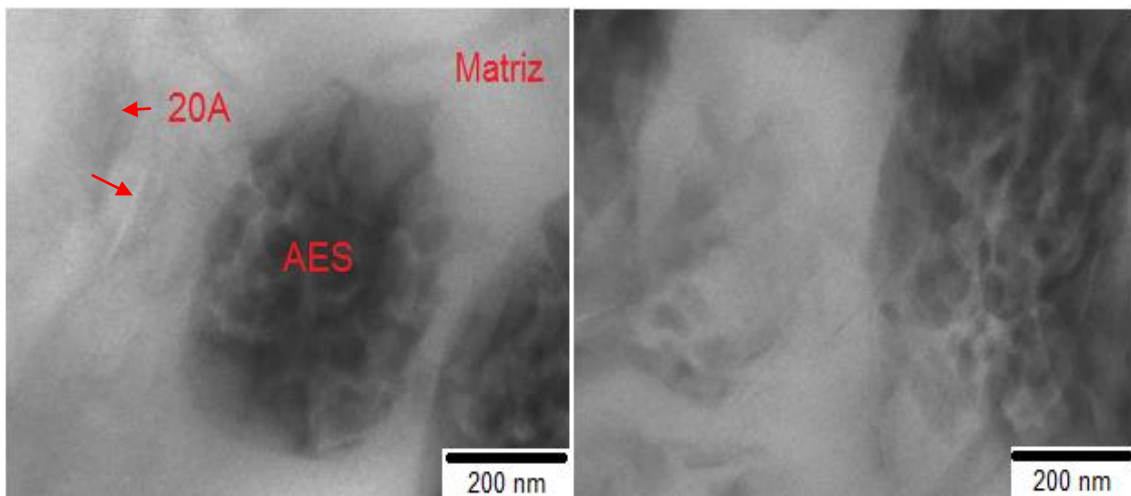


Figura 4.37 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos ternários com Cloisite[®]20A (PA6/AES/20A): 110.000x.

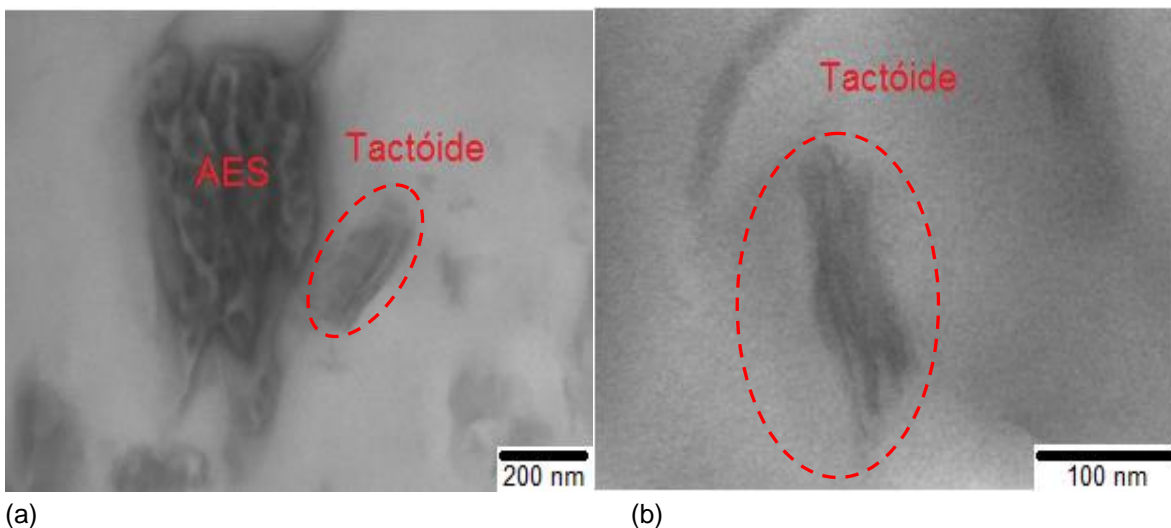


Figura 4.38 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos ternários com Cloisite[®]Na⁺ (PA6/AES/Na): (a) 66.000x e (b) 110.000x.

O efeito da organofilização da argila na dispersão da fase AES é mostrado na Figura 4.39. Comparando-se as morfologias apresentadas pelos sistemas ternários com a blenda PA6/AES, observa-se que a mistura PA6/AES/30B apresentou domínios de AES menores e mais dispersos. Para o sistema ternário com Cloisite[®]20A são observados grandes aglomerados de borracha. Por fim, analisando a morfologia apresentada pelo sistema

PA6/AES/Na, verifica-se que os domínios de AES apresentam-se alongados e com tendência a co-continuidade.

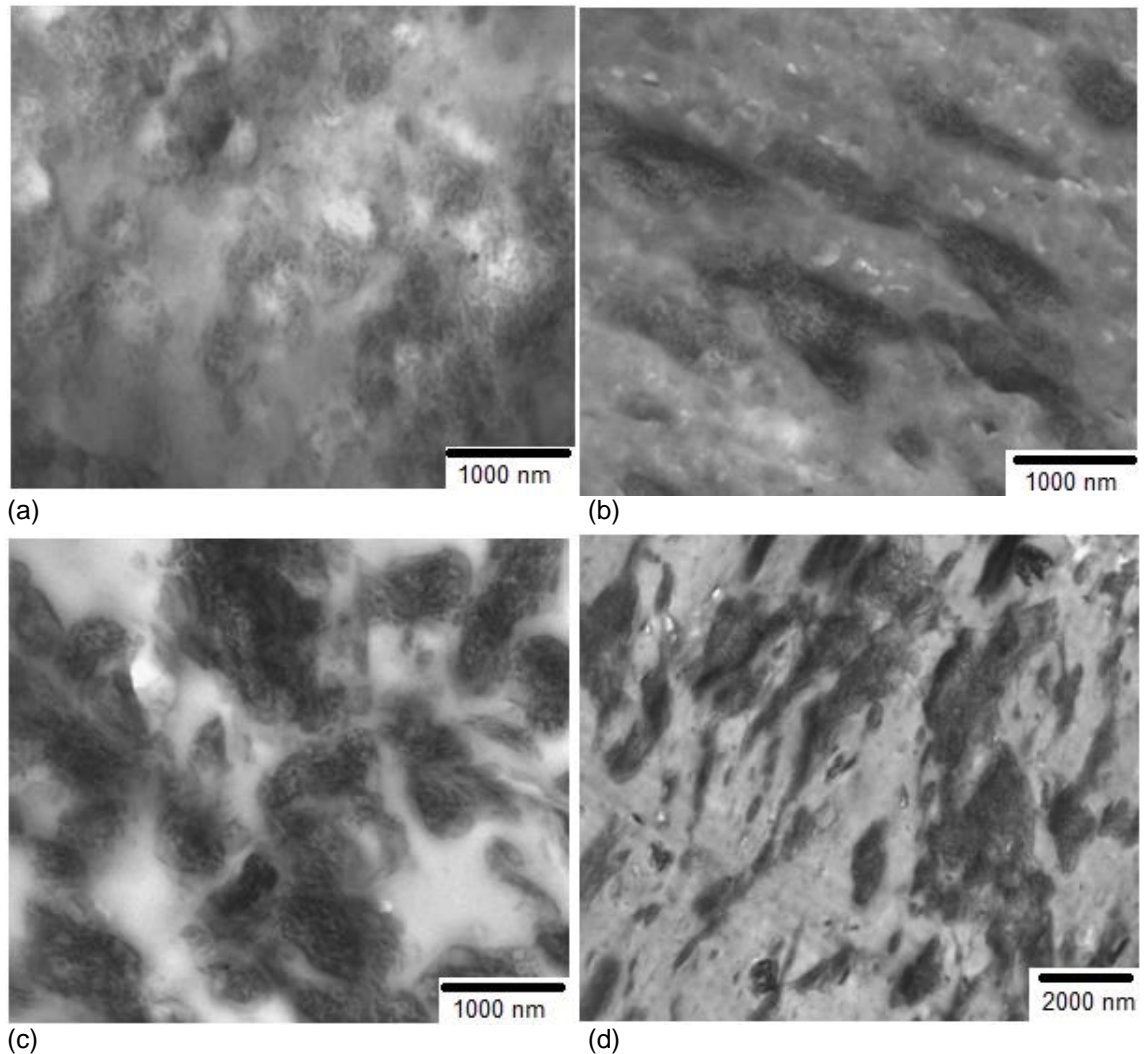


Figura 4.39 Micrografias obtidas por MET da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos ternários PA6/AES/argila: (a) PA6/AES; (b) PA6/AES/30B; (c) PA6/AES/20A e (d) PA6/AES/Na.

Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados através de Diferentes Sequências de Mistura e Compatibilizados com o Copolímero MMA-MA

Os resultados das análises de WAXD das diferentes nanocargas e dos nanocompósitos compatibilizados com o copolímero MMA-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura são apresentados na Figura 4.40.

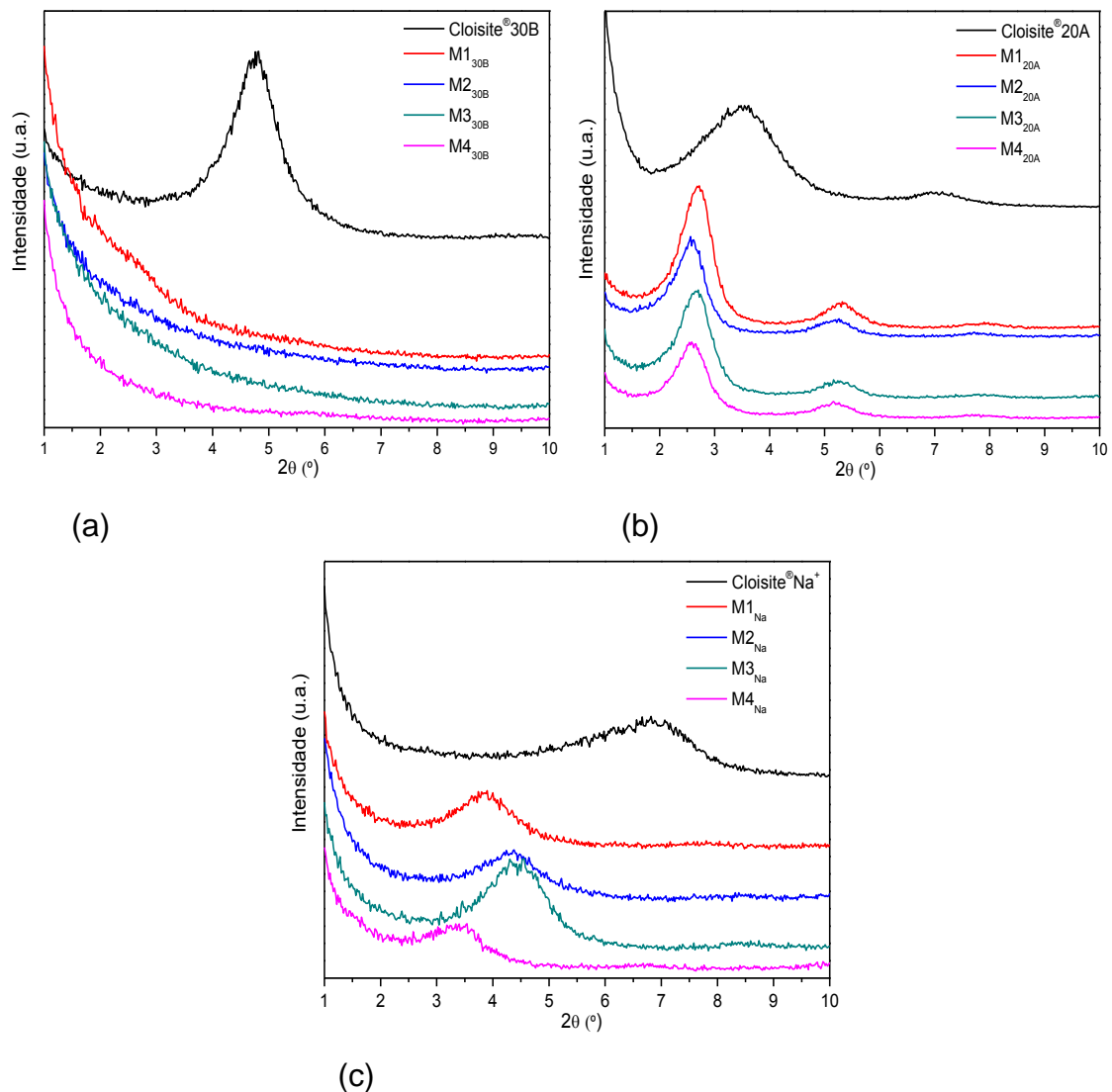


Figura 4.40 Difratoogramas de raios-X das argilas puras e dos nanocompósitos obtidos por diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite®30B; (b) sistemas com Cloisite®20A; (c) sistemas com Cloisite®Na⁺.

Observa-se na Figura 4.40 (a) que as misturas M1, M2, M3 e M4 com Cloisite®30B não apresentaram pico de difração basal característico da argila organofílica, sugerindo que independentemente da sequência de mistura, as lamelas da nanoargila encontram-se completamente esfoliadas nestes nanocompósitos.

A adição do compatibilizante MMA-MA nas misturas com Cloisite®20A (Figura 4.40 (b)), ocasiona o deslocamento e estreitamento dos picos de

difração para ângulos menores, indicando estrutura intercalada. Como mencionado anteriormente, um segundo pico de difração ($2\theta = 7,0^\circ$) é observado para esta nanoargila, o qual corresponde a distância d_{002} que é um plano paralelo ao d_{001} . De maneira análoga, há um deslocamento desse pico de difração com a adição do agente compatibilizante nos nanocompósitos.

Diferentemente das misturas com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A, foi observado uma inconstância nos valores de d_{001} para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de misturas com a Cloisite[®]Na⁺. Maiores valores de d_{001} foram encontrados para as sequências M1_{Na} e M4_{Na}, indicando aumento da distância basal da argila para estes sistemas. Já as sequências M2_{Na} e M3_{Na} apresentaram menores valores de d_{001} em relação às sequências M1_{Na} e M4_{Na}, e os valores obtidos foram intermediários ao espaçamento basal dos sistemas binários PA6/Na e AES/Na (Tabela 4.16). Isto sugere que para estas misturas a argila Cloisite[®]Na⁺ tende a residir na matriz e na fase dispersa AES.

Tabela 4.17 Valores de distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD.

Amostra	2θ ($^\circ$)	d_{001} (nm)
Cloisite [®] 30B	4,8	1,83
M1 _{30B}	-----	-----
M2 _{30B}	-----	-----
M3 _{30B}	-----	-----
M4 _{30B}	-----	-----
Cloisite [®] 20A	3,53	2,50
M1 _{20A}	2,71	3,26
M2 _{20A}	2,58	3,42
M3 _{20A}	2,68	3,29
M4 _{20A}	2,58	3,42
Cloisite [®] Na ⁺	6,91	1,27
M1 _{Na}	3,86	2,25
M2 _{Na}	4,39	2,01
M3 _{Na}	4,48	1,97
M4 _{Na}	3,47	2,55

As curvas de viscosidade em função da frequência de oscilação dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura e diferentes nanoargilas são apresentadas na Figura 4.41.

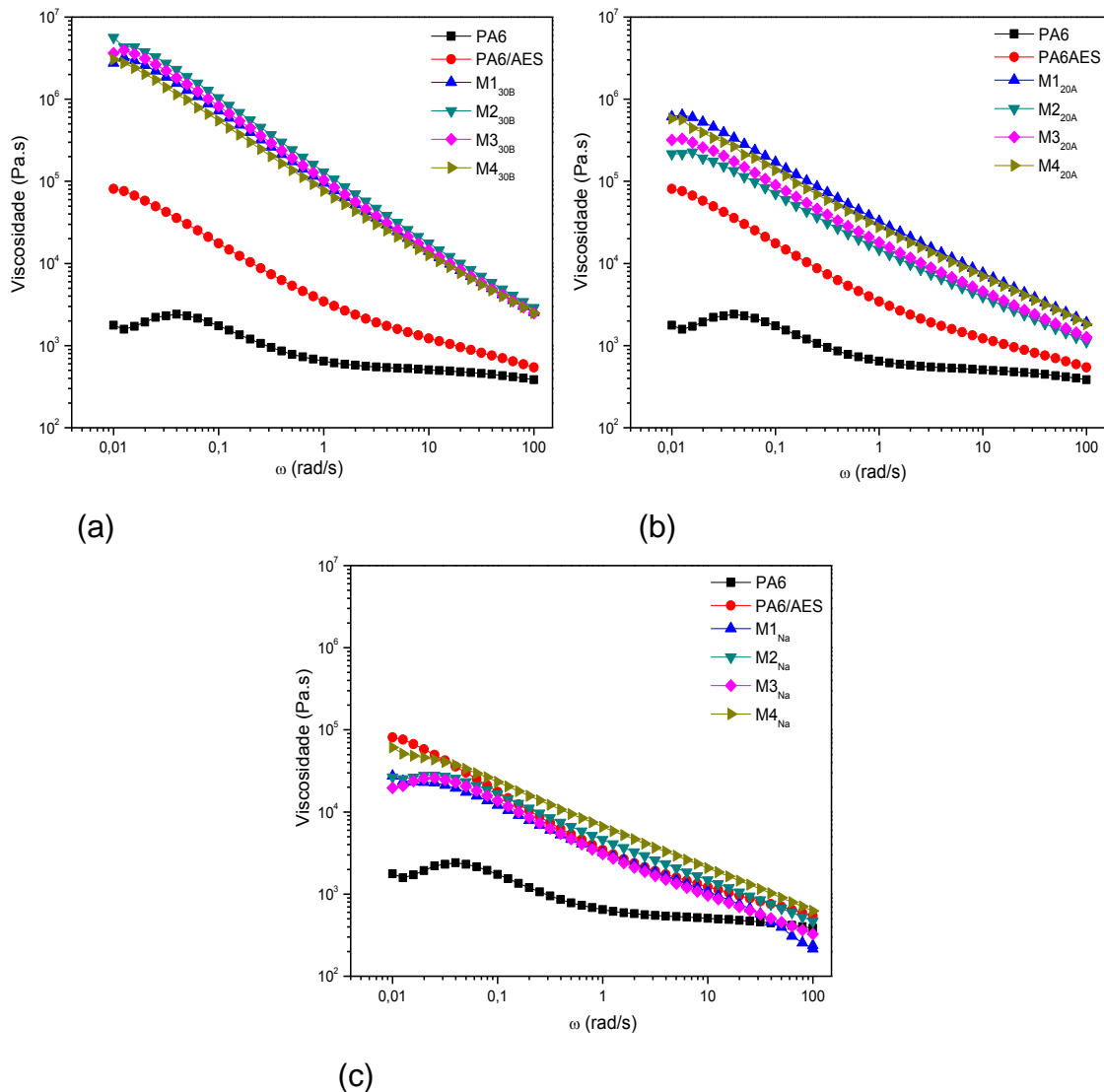


Figura 4.41 Viscosidade em função da frequência, a 240°C, para a PA6 pura, para a blenda PA6/AES e para os nanocompósitos obtidos por diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®] 30B; (b) sistemas com Cloisite[®] 20A; (c) sistemas com Cloisite[®] Na⁺.

De maneira bastante similar aos nanocompósitos obtidos com diferentes concentrações de MA no copolímero, a adição das nanocargas aumentou a viscosidade dos sistemas em relação à PA6. Para as misturas com

Cloisite[®]30B (Figura 4.41 (a)), verifica-se que todas elas comportam-se como fluido de Bingham, independente da sequência de mistura. O aumento de viscosidade observado devido a incorporação desta nanoargila indica a existência de uma forte interação polímero-carga.

Com relação às misturas com Cloisite[®]20A (Figura 4.41 (b)), observa-se o mesmo comportamento de Bingham para os sistemas M1 e M4. No entanto, as misturas M2 e M3 comportam-se como fluidos Newtonianos, com a presença de um pequeno platô para baixas frequências. Similar comportamento foi observado para as sequências M1, M2 e M3 preparadas com Cloisite[®]Na⁺, as quais também comportam-se como fluidos Newtonianos. Estes resultados sugerem que, além da presença da argila, a sequência de mistura apresenta uma influência considerável no comportamento reológico dos nanocompósitos com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺.

Analisando o efeito da organofilização da argila no comportamento reológico dos sistemas, verifica-se que maiores valores de viscosidade foram encontrados para as misturas com Cloisite[®]30B quando comparados com as misturas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺. Para os nanocompósitos com Cloisite[®]30B, a obtenção de um estado esfoliado aumentou significativamente a viscosidade dos sistemas, provavelmente pela formação de uma estruturação percolada; isto indica que a compatibilidade ou interação entre esta nanoargila e a PA6 é muito maior que com as outras nanocargas. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos por WAXD e MET.

A influência das nanoargilas e da sequência de mistura nos valores de G' e G'' também foi estudado. A Figura 4.42 apresenta as curvas de G' e G'' , ambas em função da frequência de oscilação, para os sistemas estudados.

A resposta viscoelástica dos nanocompósitos depende do grau de dispersão das nanopartículas. Muitos autores têm utilizado as inclinações (α) de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para avaliar a dispersão de uma nanocarga, bem como para verificar a formação de estruturas percoladas [102, 104]. Na Tabela 4.18 estão apresentados os valores de α de G' e G'' na região de baixas frequências.

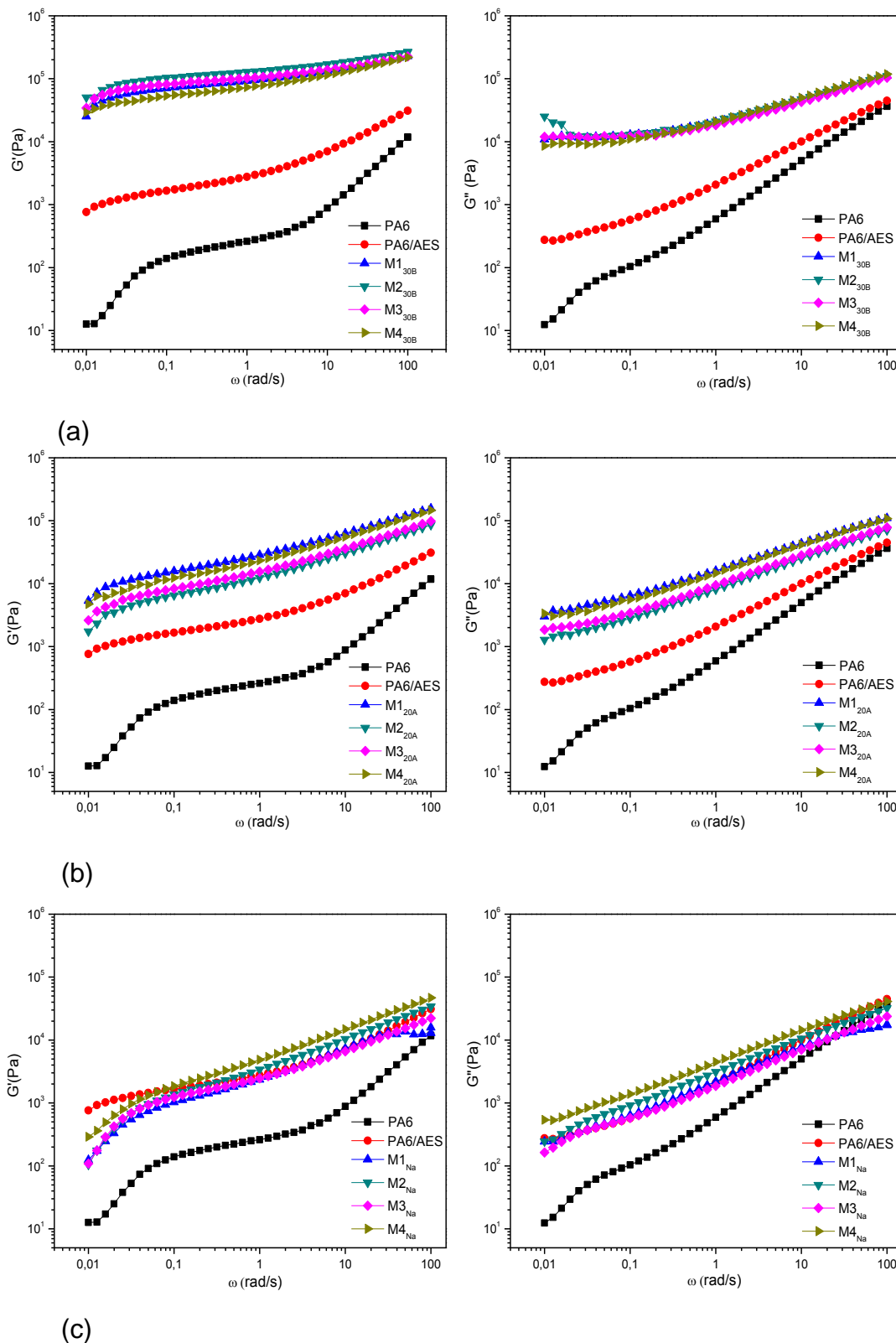


Figura 4.42 G' e G'' em função da frequência de oscilação para os nanocompósitos: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

De modo geral, verifica-se um aumento nos valores de G' e G'' para os nanocompósitos quando comparados à PA6. No entanto, para as misturas com Cloisite[®]Na⁺ o aumento observado foi menos pronunciado; esta nanoargila não influenciou significativamente o comportamento de G' e G'' , uma vez que as curvas obtidas para estes sistemas apresentaram comportamento semelhante à blenda PA6/AES, como pode ser observado na Figura 4.42 (c); tal fato é um indicativo da má dispersão e da fraca interação desta nanoargila com a PA6. Por outro lado, a presença de estrutura esfoliada para os nanocompósitos com Cloisite[®]30B favoreceu a um maior aumento no módulo de armazenamento e módulo de perda destes sistemas.

Tabela 4.18 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação.

Material	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$
PA6	1,2	0,95
PA6/AES	0,28	0,37
M1 _{30B}	0,24	0,02
M2 _{30B}	0,23	0,01
M3 _{30B}	0,23	0,07
M4 _{30B}	0,21	0,06
M1 _{20A}	0,31	0,31
M2 _{20A}	0,38	0,32
M3 _{20A}	0,36	0,26
M4 _{20A}	0,35	0,30
M1 _{Na}	0,90	0,44
M2 _{Na}	1,07	0,59
M3 _{Na}	1,00	0,53
M4 _{Na}	0,80	0,46

Para o estudo de nanocompósitos espera-se que quanto maior a quantidade e melhor a dispersão da argila, maior será a diminuição das inclinações de G' e G'' , podendo-se observar um comportamento pseudo-sólido [102]. Comparando-se as inclinações das curvas nas regiões de baixas frequências (ver Tabela 4.18) para os nanocompósitos obtidos com mesma sequência de mistura, verifica-se uma diminuição mais significativa destas

inclinações para as misturas com Cloisite[®]30B em relação às misturas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺. Por exemplo, a inclinação muda de 1,2 para a PA6 pura para 0,24, 0,31 e 0,90 para as sequências de mistura M1 com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, respectivamente. Isto indica uma melhor dispersão e distribuição das nanocargas para os sistemas com Cloisite[®]30B e, conseqüentemente, possibilita a obtenção de estruturas percoladas.

As Figuras 4.43, 4.44 e 4.45 apresentam as micrografias dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com as nanoargilas Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, respectivamente.

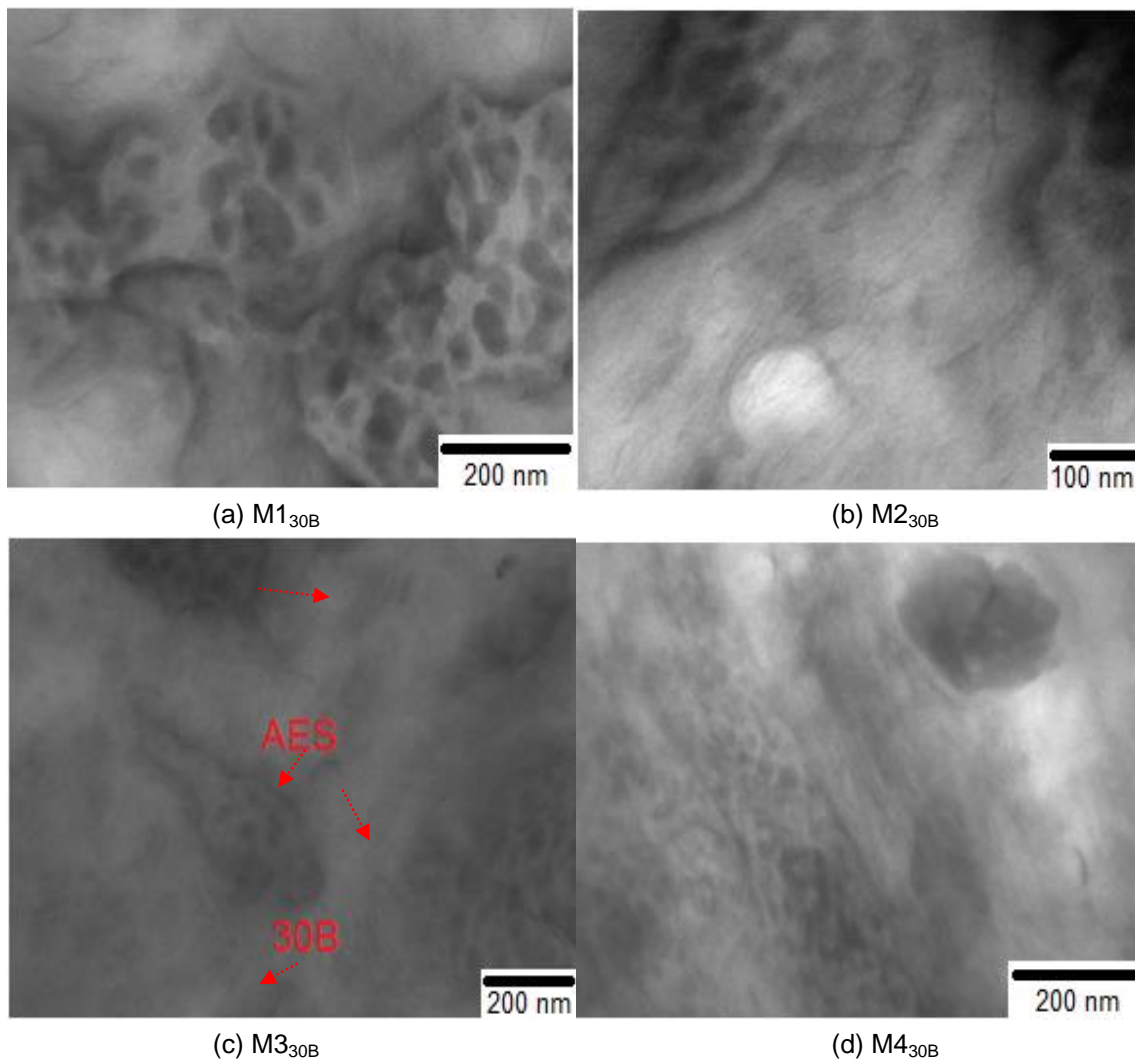


Figura 4.43 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite[®]30B: (a)110.000x; (b) 66.000x; (c) 66.000x; (d) 66.000x.

As imagens de MET para as misturas M1, M2, M3 e M4 revelam o estado de dispersão da nanoargila e se o argilomineral reside na fase matriz ou na fase AES. Analisando as micrografias na Figura 4.43, nota-se que a nanoargila Cloisite[®]30B encontra-se bem dispersa na matriz, sendo possível observar a presença de estrutura esfoliada, corroborando com os resultados de WAXD e os resultados reológicos. Verifica-se ainda que a nanoargila reside na fase matriz de PA6 para todas as sequências de mistura; não se observa a presença de lamelas de argila na fase AES. Conforme já mencionado, a melhor interação desta nanoargila com a PA6 favorece uma melhor dispersão e localização da nanocarga na matriz polimérica.

A Figura 4.44 apresenta as micrografias das sequências M1, M3 e M4 com Cloisite[®]20A. Verificam-se comportamentos distintos de dispersão da argila para estes nanocompósitos. Para as sequências analisadas, ambas as estruturas intercalada e esfoliada coexistem; no entanto, para as misturas M1_{20A} e M4_{20A}, a nanocarga parece estar igualmente distribuída na matriz e na fase AES, enquanto que para a mistura M3_{20A} aparentemente toda a nanoargila encontra-se dispersa na PA6. O procedimento de mistura para a sequência M3_{20A} (onde o nanocompósito compatibilizado PA6/20A/MMA-MA é inicialmente preparado) o qual induz a argila a ficar na matriz, provavelmente é o responsável por esta estrutura formada.

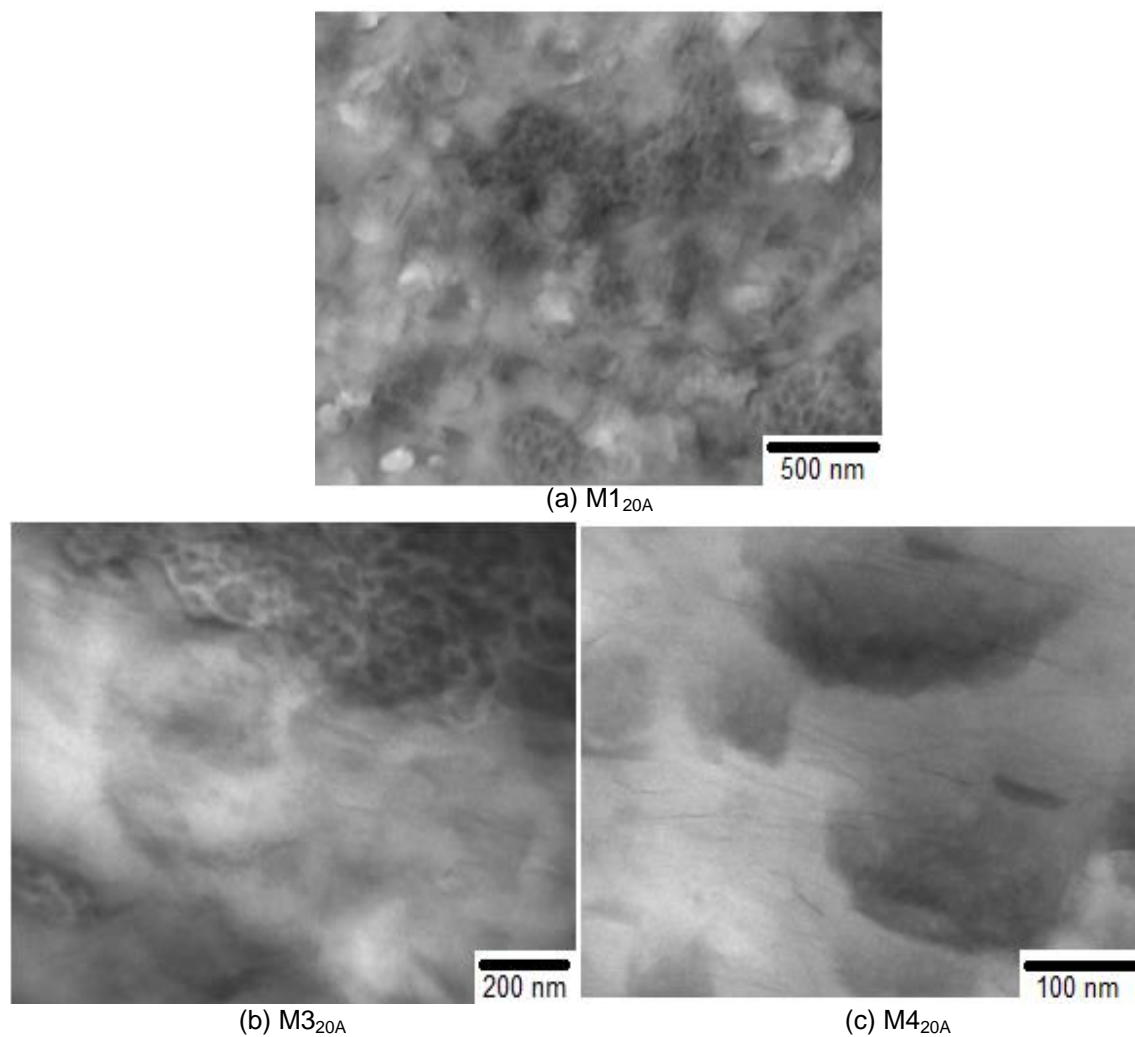


Figura 4.44 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite[®]20A: (a) 31.000x; (b) 66.000x; (c) 88.000x.

Finalmente, analisando as sequências de mistura com Cloisite[®]Na⁺ (Figura 4.45) pode-se observar a presença de estrutura intercalada nos nanocompósitos e de alguns tactóides de argila. Os tactóides vistos nas misturas com Cloisite[®]Na⁺ parecem ser maiores e menos numerosos que nas misturas com Cloisite[®]20A.

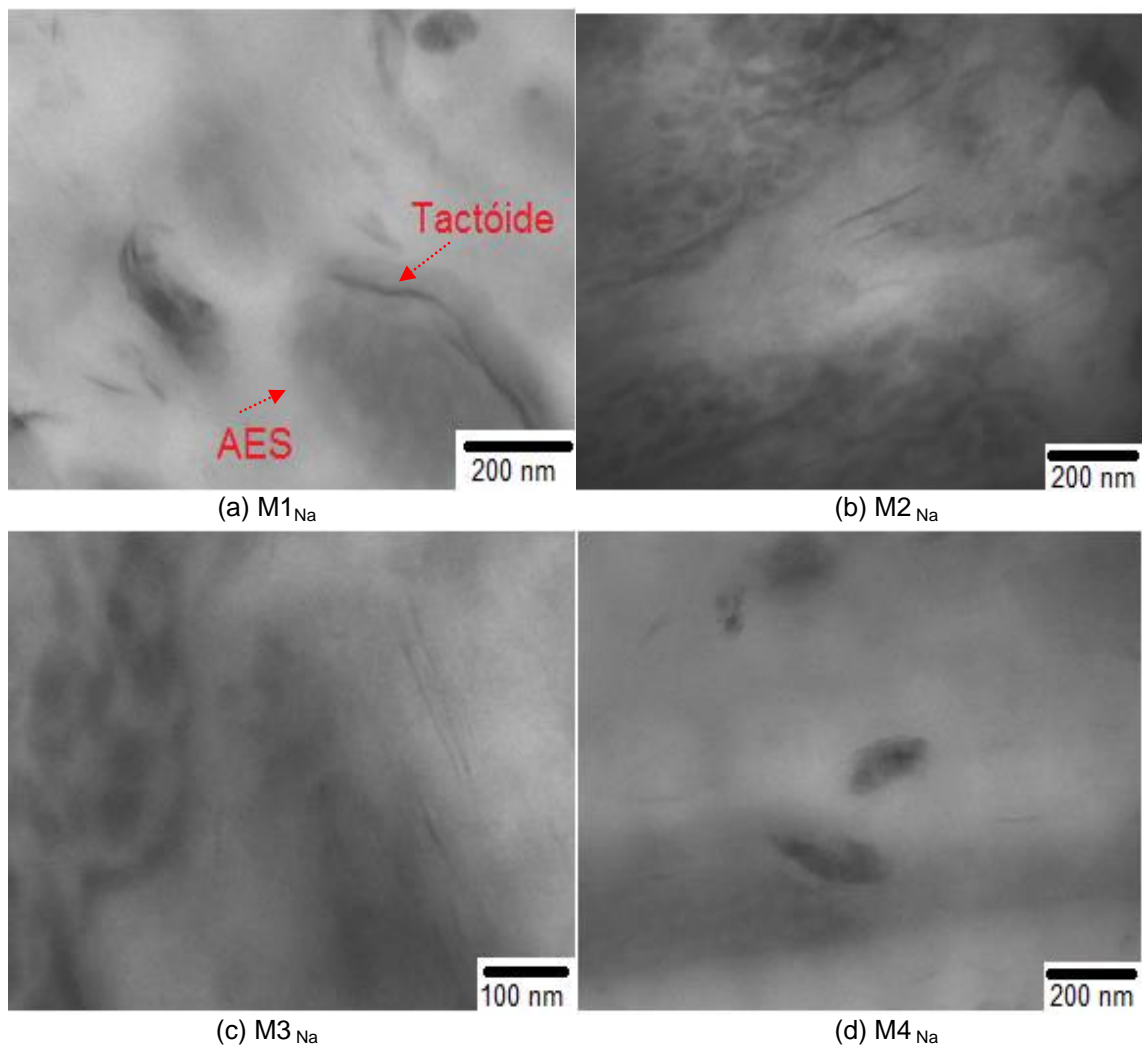


Figura 4.45 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite[®]Na⁺: (a) 40.000x; (b) 66.000x; (c) 66.000x; (d) 66.000x.

Comparando-se as sequências de mistura verifica-se que em M2_{Na} e M3_{Na} a nanoargila apresenta melhor dispersão e reside na fase matriz. Por outro lado, para as misturas M1_{Na} e M4_{Na} pequenos e grandes tactóides de argila são observados e eles estão localizados tanto na matriz como na fase AES. Como em M4_{Na} a nanoargila é primeiramente misturada com o AES, parte da argila migra para esta fase. Em M2_{Na} a argila é primeiramente alimentada na extrusora com a PA6 e em M3_{Na} com a PA6 e o compatibilizante. Estes procedimentos favorecem a localização da argila na

matriz polimérica. As imagens obtidas para estes nanocompósitos corroboram com os resultados de WAXD desses sistemas.

As Figuras 4.46 a 4.48 apresentam o efeito de diferentes sequências de mistura e nanoargilas na dispersão da fase AES.

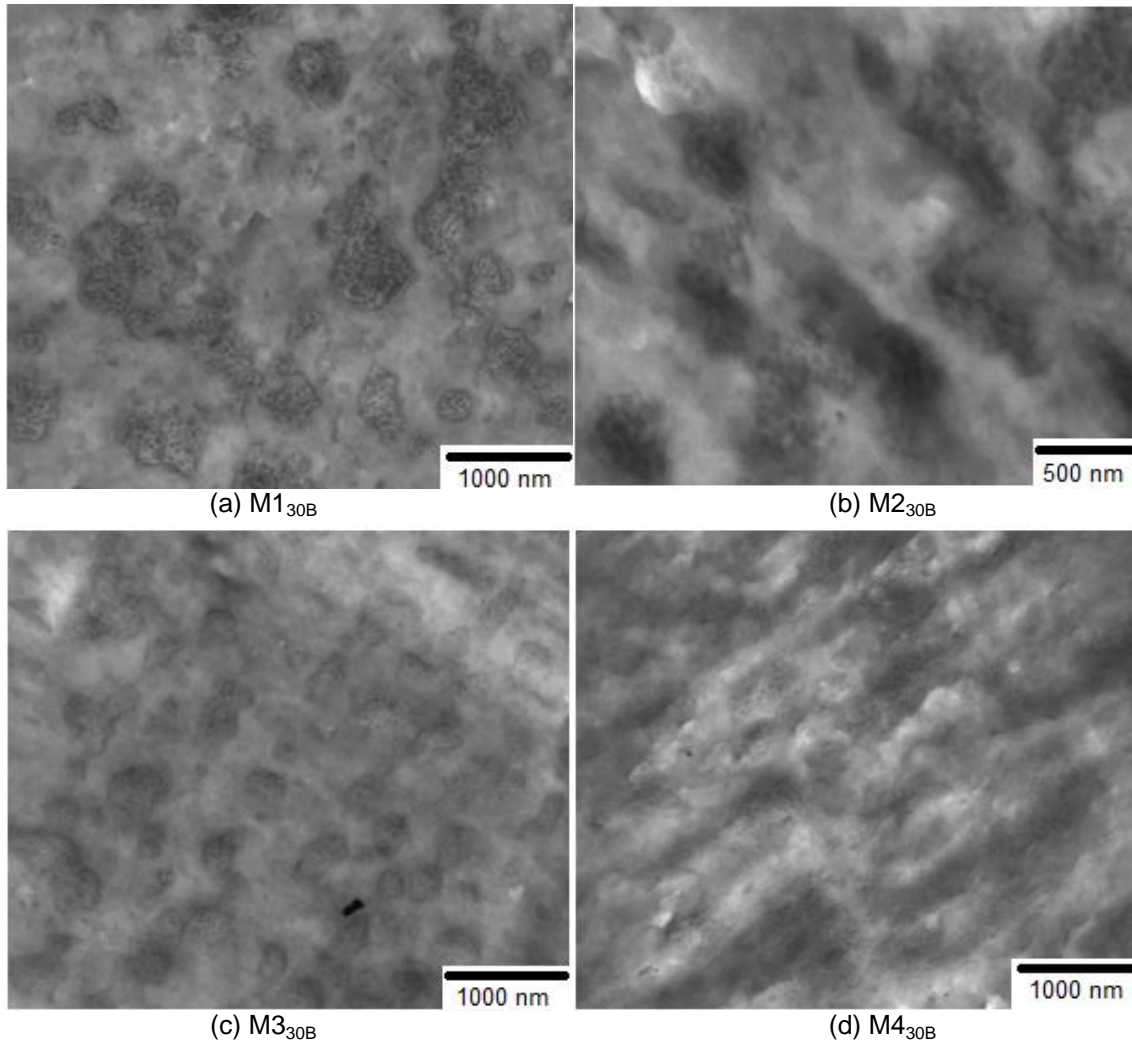


Figura 4.46 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite[®]30B. Aumentos de 15.000x.

Como pode ser observado na Figura 4.46 (a), a incorporação da argila e do compatibilizante na blenda resulta em uma diminuição do tamanho dos domínios dispersos, quando comparamos a morfologia apresentada pela sequência M1_{30B} (PA6/AES/30B/MMA-MA) com a da blenda PA6/AES (Figura 4.39 (a)). Comparando-se as morfologias apresentadas pelas sequências de

mistura, verifica-se que as sequências M1_{30B} e M3_{30B} apresentam domínios de AES menores e mais dispersos. Esta morfologia gerada é acompanhada por um grande aumento da resistência ao impacto desses nanocompósitos em relação à blenda pura e a fase matriz de PA6. Para as sequências M2_{30B} e M4_{30B} os domínios de AES apresentam-se maiores e mais alongados e suas morfologias se aproximam da co-continuidade.

Observando a morfologia dos nanocompósitos tenacificados com a Cloisite[®]20A, Figura 4.47, nota-se que para as sequências M1_{20A} e M3_{20A} o formato das partículas da fase dispersa se assemelha um pouco com as da blenda PA6/AES, onde as partículas de AES apresentam-se alongadas e estão grosseiramente dispersas na matriz. A semelhança na morfologia das composições M1_{20A} e M3_{20A} confere propriedades mecânicas muito próximas para estes sistemas. Para a mistura M4_{20A} os domínios de AES apresentam formato esférico e possuem ampla distribuição de tamanho de partículas. Esta morfologia favoreceu o aumento da resistência ao impacto desta mistura. A sequência M4_{20A} apresentou melhor valor de tenacidade na temperatura ambiente em relação às outras sequências com Cloisite[®]20A e com as outras nanocargas.

Para os nanocompósitos tenacificados com a Cloisite[®]Na⁺ (Figura 4.48) verifica-se que a morfologia é bastante influenciada pela sequência de mistura. Em M1_{Na} e M4_{Na} as partículas de AES são maiores e parecem estar mais estendidas na matriz polimérica. Verifica-se também nas micrografias destes sistemas a presença de grandes tactóides de argila, localizados preferencialmente na matriz polimérica, mas uma pequena quantidade de nanocarga também é observada na fase AES. Para as sequências M2_{Na} e M3_{Na} as partículas de AES apresentam morfologia mais grosseira e aparentemente são mais numerosas que em M1_{Na} e M4_{Na}.

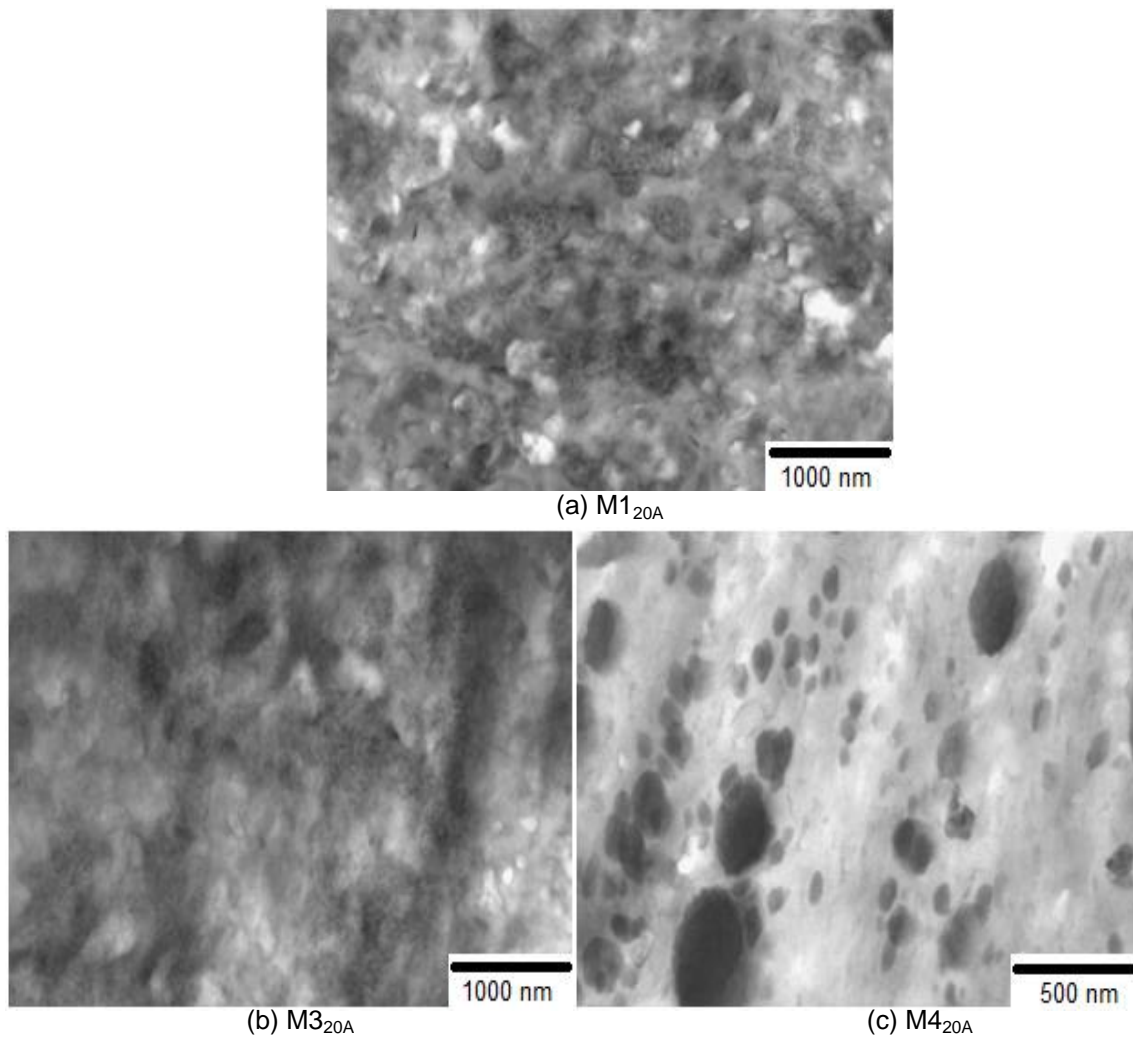


Figura 4.47 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite[®]20A. (a) e (b) 15.000x; (c) 19.500x.

É importante ressaltar, que mesmo que a morfologia dos sistemas com Cloisite[®]30B aparentemente tenha ficado melhor quando comparada com as morfologias dos sistemas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, estes sistemas não apresentaram melhores resultados de resistência ao impacto, uma vez que os valores obtidos foram bem inferiores aos encontrados para as sequências com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺. Isto se deve ao fato de que a presença de um maior número de lamelas de argila com estrutura esfoliada na matriz de PA6 nos nanocompósitos com Cloisite[®]30B, faz com que esta nanoargila atue como uma barreira prevenindo a coalescência dos domínios dispersos de AES durante o processamento e, conseqüentemente, diminui o tamanho destas

partículas. Entretanto, a redução do tamanho dos domínios pela adição da nanoargila não significa necessariamente aumento da compatibilidade entre as duas cadeias poliméricas imiscíveis. Além disso, as lamelas de argila esfoliadas mostram um significativo efeito no comportamento reológico dos polímeros, por exemplo, aumentam a viscosidade. Isto foi confirmado pelas medidas de viscosidade em função da frequência, onde a viscosidade das misturas com Cloisite[®]30B foi muito maior que a da PA6 pura. Este fator também contribui para a redução do tamanho das partículas da fase dispersa, provavelmente devido a maior tensão de cisalhamento imposta nesses materiais.

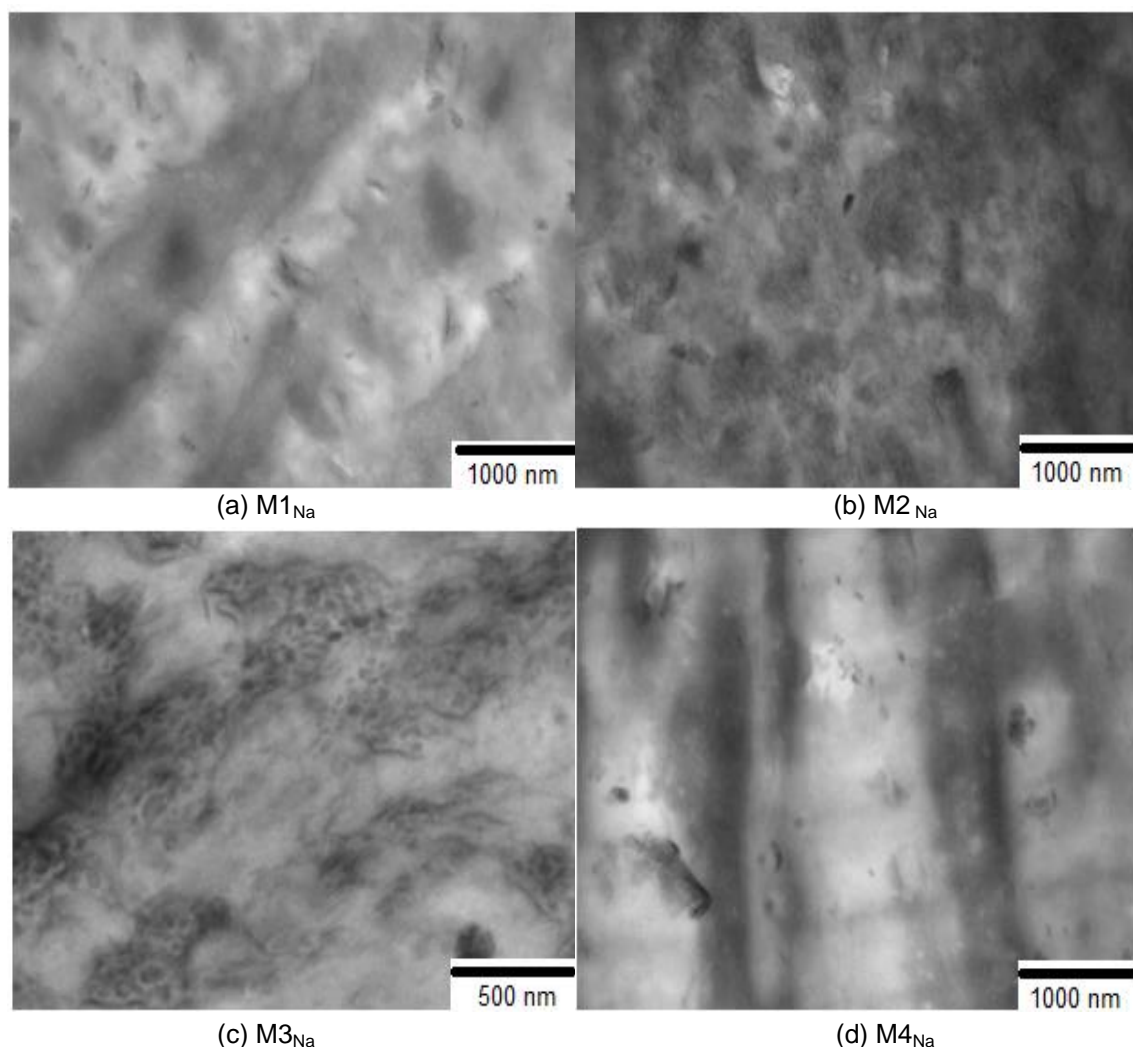


Figura 4.48 Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura com a nanoargila Cloisite[®]Na⁺: (a) 19.500x; (b), (c) e (d) 15.000x.

4.3.2.2 Caracterização Mecânica

Nanocompósitos sem Agente Compatibilizante

A Tabela 4.19 apresenta os resultados obtidos através de ensaios de tração uniaxial para os polímeros puros, para a blenda binária, para os nanocompósitos binários e sistemas ternários.

Tabela 4.19 Módulo de elasticidade (E), tensão no escoamento (σ_E), tensão (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) dos nanocompósitos binários e sistemas ternários.

Material	E (GPa)	σ_E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
PA6	$3,2 \pm 0,05$	$76,6 \pm 2,5$	$52,2 \pm 0,02$	$34,5 \pm 6,8$
AES	$0,54 \pm 0,04$	$10,4 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,2$	$28,0 \pm 2,7$
PA6/AES	$1,8 \pm 0,08$	$35,0 \pm 0,5$	$35,0 \pm 0,5$	$38,5 \pm 6,5$
PA6/30B	$4,2 \pm 0,1$	$80,7 \pm 1,7$	$80,7 \pm 1,7$	$6,0 \pm 0,4$
PA6/AES/30B	$3,2 \pm 0,09$	$44,0 \pm 1,1$	$43,8 \pm 1,0$	$1,7 \pm 0,1$
PA6/20A	$3,5 \pm 0,06$	$64,8 \pm 1,0$	$62,4 \pm 1,4$	$10,0 \pm 2,2$
PA6/AES/20A	$2,1 \pm 0,03$	$32,6 \pm 0,6$	$31,8 \pm 0,6$	$7,0 \pm 0,4$
PA6/Na	$3,3 \pm 0,07$	$72,5 \pm 1,2$	$59,4 \pm 7,2$	$21,5 \pm 2,1$
PA6/AES/Na	$2,1 \pm 0,03$	$38,1 \pm 0,4$	$38,0 \pm 0,3$	$18,0 \pm 1,7$

Como observado os nanocompósitos binários (PA6/argila) apresentaram um aumento no valor do módulo em relação a PA6 pura. Por outro lado, a incorporação das nanocargas à matriz polimérica diminui drasticamente a deformação na ruptura. Trabalhos anteriores mostram que quanto maior a dispersão da argila e maior o grau de intercalação/esfoliação, maior será a área superficial da mesma e com isso maior o efeito de reforço da matriz pela argila. Dos vários parâmetros obtidos dos ensaios mecânicos, o módulo elástico é o melhor indicador do grau de esfoliação das camadas da argila [65, 66]. Para os sistemas binários apresentados na Tabela 4.19 o aumento do módulo é mais pronunciado no nanocompósito com Cloisite[®]30B, o qual apresenta estrutura esfoliada, enquanto que os sistemas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ apresentam estrutura intercalada e menor rigidez.

Observa-se também que a adição das nanocargas na blenda PA6/AES conduz a um aumento no módulo elástico e tensão no escoamento destes materiais; estas alterações são independentes da argila utilizada. No entanto, apesar deste aumento, os valores encontrados para os sistemas ternários (PA6/AES/argila) são significativamente menores que os da PA6 pura. Verifica-se ainda que assim como para os nanocompósitos binários uma redução na deformação na ruptura também foi observada para os sistemas ternários. Isto sugere que a blenda torna-se frágil na presença da nanoargila. A blenda PA6/AES sem argila possui deformação na ruptura de 38%; a adição da Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ na blenda diminui a deformação para 15, 7 e 18%, respectivamente. Este comportamento pode ser devido a presença de tensões interfaciais, responsável pela transferência de tensões da matriz para a fase dispersa, que facilita a ruptura do material durante a sollicitação.

A Figura 4.49 mostra os resultados obtidos através do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe para a blenda PA6/AES e para os nanocompósitos binários e ternários obtidos com da Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺. Os valores destas propriedades e o desvio padrão encontram-se na Tabela 4.20.

Pelos gráficos da Figura 4.49 (a), (b) e (c) é possível observar um aumento da resistência ao impacto dos nanocompósitos binários em relação a PA6 pura. Para os sistemas ternários a tenacidade é aumentada apenas para a mistura com Cloisite[®]Na⁺, enquanto que para as blendas com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A observa-se uma redução desta propriedade comparando-se estas composições com a blenda PA6/AES. Este comportamento provavelmente pode está relacionado com as diferentes estruturas apresentadas por estes materiais. De acordo com Kusmono et al. [105] sistemas intercalados apresentam mais alta tenacidade que sistemas esfoliados. As lamelas de argila esfoliadas não são eficazes para prevenir a propagação da trinca. Adicionalmente, estes materiais rompem mais facilmente devido a sua maior rigidez. Consequentemente, os nanocompósitos PA6/AES/30B apresentam menor resistência ao impacto. Por outro lado, pode ocorrer cavitação nas

vizinhanças dos tactóides de argila para os nanocompósitos PA6/AES/Na [105]. O mecanismo de cavitação pode ter favorecido a maior resistência ao impacto encontrada para os sistemas PA6/AES/Na em comparação com os nanocompósitos Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A. O efeito da organofilização da argila na resistência ao impacto das blendas PA6/AES é mostrado na Figura 4.50.

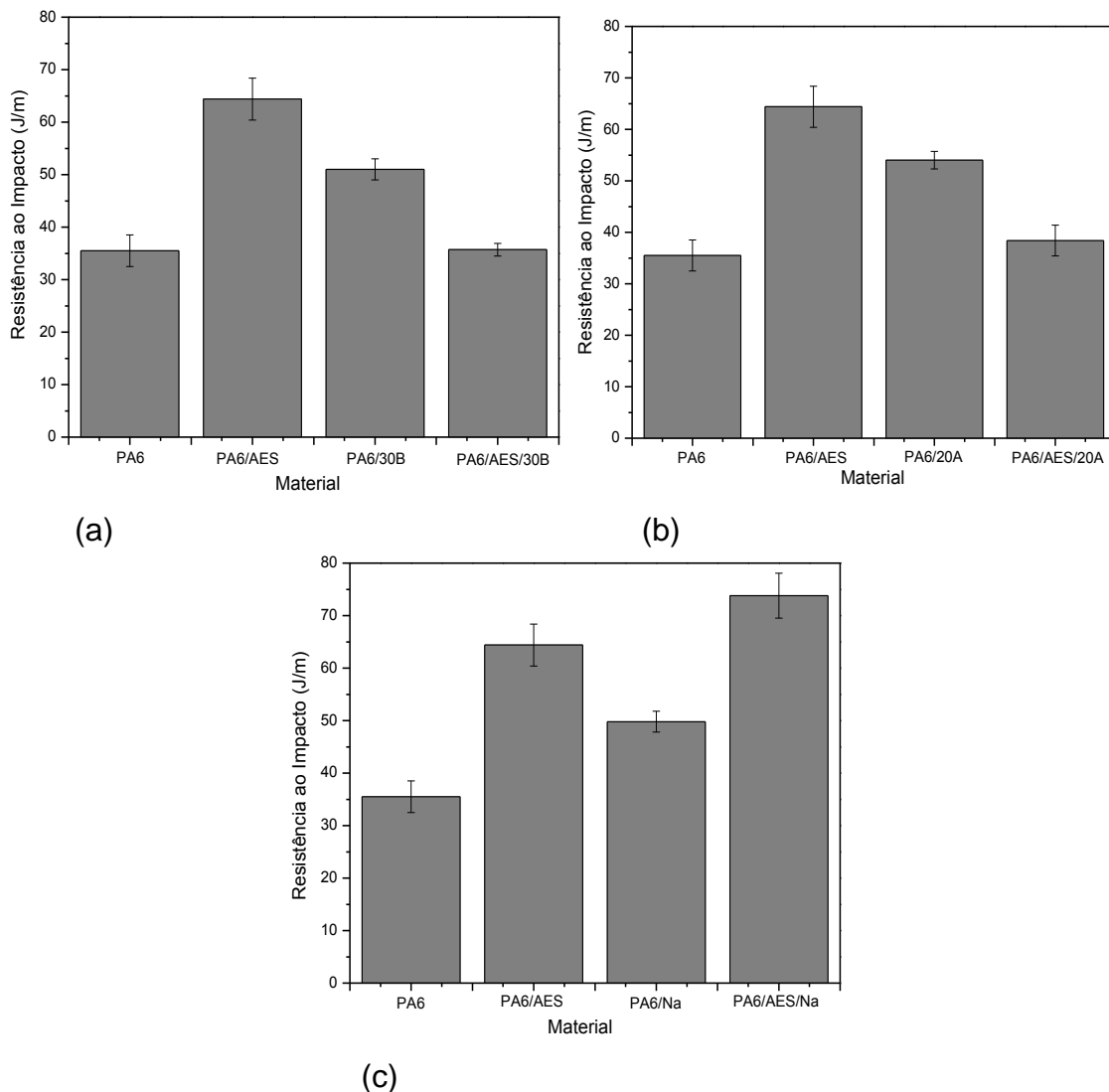


Figura 4.49 Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA6 pura, da blenda PA6/AES nanocompósitos estudados: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

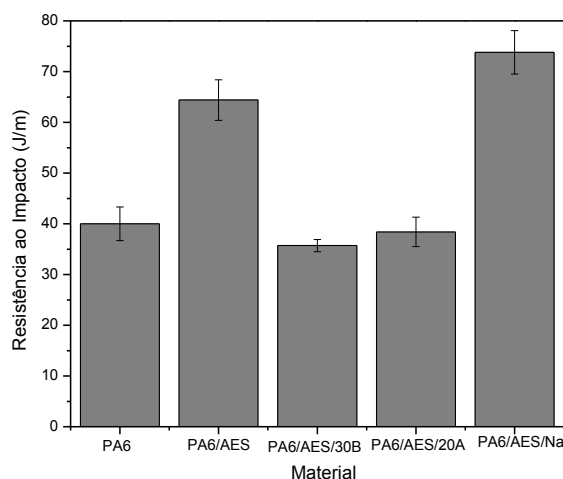


Figura 4.50 Resistência ao impacto Izod com entalhe dos sistemas ternários PA6/AES/30B, PA6/AES/20A e PA6/AES/Na.

Tabela 4.20 Resistência ao impacto (RI) Izod com entalhe dos nanocompósitos binários e sistemas ternários.

Material	RI (J/m)
PA6	35,5±3,0
PA6/AES	64,4±4,0
PA6/30B	51,0 ± 2,0
PA6/AES/30B	35,7±1,2
PA6/20A	54,0 ± 1,7
PA6/AES/20A	38,4±3,0
PA6/Na	49,8 ± 2,0
PA6/AES/Na	73,8±4,3

Nanocompósitos de Blendas PA6/AES Preparados através de Diferentes Sequências de Mistura e Compatibilizados com o Copolímero MMA-MA

A Influência da adição do agente compatibilizante MMA-MA nos nanocompósitos, da modificação da argila e da sequência de mistura foram estudadas através de ensaios sob tração uniaxial e resistência ao impacto Izod. A Tabela 4.21 apresenta as propriedades mecânicas sob tração dos polímeros puros, das blendas binárias (PA6/AES) e ternárias (PA6/AES/MMA-MA) e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura. Observa-se que o compatibilizante apresenta grande influência no valor destas

propriedades. Comparando os resultados dos nanocompósitos sem adição do agente compatibilizante (PA6/AES/argila) com os compatibilizados, verificam-se melhoras significativas nos valores do módulo de elasticidade, da tensão no escoamento e na ruptura e no alongamento na ruptura, independentemente da nanoargila utilizada e da sequência de mistura.

Tabela 4.21 Módulo de elasticidade (E), tensão no escoamento (σ_E), tensão (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) das composições estudadas.

Material	E (GPa)	σ_E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
PA6	$3,2 \pm 0,05$	$76,6 \pm 2,5$	$52,2 \pm 0,02$	$34,5 \pm 6,8$
AES	$0,54 \pm 0,04$	$10,4 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,2$	$28,0 \pm 2,7$
PA6/AES	$1,8 \pm 0,08$	$35,0 \pm 0,5$	$35,0 \pm 0,5$	$38,5 \pm 6,5$
PA6/AES/MMA-MA	$2,3 \pm 0,04$	$50,5 \pm 0,8$	$49,5 \pm 1,8$	$139,0 \pm 9,2$
PA6/AES/30B	$3,2 \pm 0,09$	$44,0 \pm 1,1$	$43,8 \pm 1,0$	$1,7 \pm 0,1$
M1 _{30B}	$3,5 \pm 0,09$	$53,5 \pm 0,8$	$47,0 \pm 0,7$	$12,2 \pm 2,0$
M2 _{30B}	$3,1 \pm 0,07$	$49,3 \pm 0,5$	$45,5 \pm 0,6$	$28,0 \pm 2,4$
M3 _{30B}	$3,0 \pm 0,09$	$49,0 \pm 0,8$	$46,3 \pm 0,4$	$42,0 \pm 3,4$
M4 _{30B}	$3,4 \pm 0,07$	$51,0 \pm 0,7$	$46,3 \pm 1,4$	$11,5 \pm 1,4$
PA6/AES/20A	$2,1 \pm 0,03$	$32,6 \pm 0,6$	$31,8 \pm 0,6$	$7,0 \pm 0,4$
M1 _{20A}	$3,2 \pm 0,09$	$49,2 \pm 2,3$	$47,8 \pm 1,9$	$44,5 \pm 3,5$
M2 _{20A}	$3,2 \pm 0,09$	$51,3 \pm 0,3$	$46,7 \pm 1,0$	$60,7 \pm 6,0$
M3 _{20A}	$2,9 \pm 0,07$	$49,7 \pm 2,5$	$49,4 \pm 3,0$	$73,8 \pm 6,0$
M4 _{20A}	$3,2 \pm 0,07$	$50,0 \pm 0,8$	$50,5 \pm 0,8$	$68,6 \pm 0,9$
PA6/AES/Na	$2,1 \pm 0,03$	$38,1 \pm 0,4$	$38,0 \pm 0,3$	$18,0 \pm 1,7$
M1 _{Na}	$2,5 \pm 0,04$	$54,0 \pm 1,9$	$53,9 \pm 1,9$	$120,0 \pm 4,0$
M2 _{Na}	$2,4 \pm 0,09$	$49,1 \pm 2,3$	$49,5 \pm 2,0$	$97,0 \pm 6,0$
M3 _{Na}	$2,6 \pm 0,08$	$49,1 \pm 0,4$	$49,0 \pm 0,4$	$67,3 \pm 7,0$
M4 _{Na}	$2,4 \pm 0,06$	$50,7 \pm 2,3$	$50,5 \pm 2,5$	$103,0 \pm 6,0$

A Figura 4.51 mostra uma comparação entre o módulo elástico da PA6, da blenda PA6/AES e nanocompósitos ternários com diferentes nanoargilas. De maneira geral, ocorre um aumento da rigidez para todas as misturas com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ comparativamente à blenda PA6/AES e, para as sequências M1_{30B} e M4_{30B}, os valores de módulo elástico foram superiores à PA6 pura. Verifica-se que o aumento mais pronunciado desta propriedade foi encontrado para os sistemas com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A,

enquanto que uma pequena melhora na rigidez foi observada para as misturas com Cloisite[®]Na⁺. Para os nanocompósitos com Cloisite[®]30B o aumento foi de quase 100% para as sequências M1_{30B} e M4_{30B}, 72% para a sequência M2_{30B} e 66% para a sequência M3_{30B}. Pode-se notar que o aumento do módulo elástico está relacionado com a estrutura dos nanocompósitos. Nos nanocompósitos com Cloisite[®]30B as lamelas de argila estão predominantemente esfoliadas na matriz polimérica; os nanocompósitos com Cloisite[®]20A apresentam estrutura intercalada; já os nanocompósitos com Cloisite[®]Na⁺ a estrutura é predominantemente intercalada, mas são observados também a presença de pequenos e grandes tactóides de argila nestes sistemas.

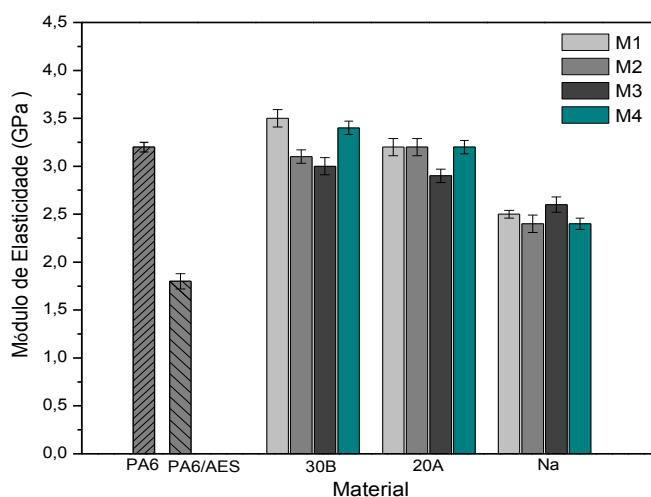


Figura 4.51 Módulo de elasticidade em função do tipo de nanoargila para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.

O efeito da adição do copolímero MMA-MA bem como da sequência de mistura na tensão no escoamento dos nanocompósitos obtidos com diferentes nanoargilas é apresentado na Figura 4.52. A presença de 30% em massa de AES na blenda reduz a tensão no escoamento da matriz. Como o AES possui menor valor de tensão no escoamento que a PA6, tal comportamento era de se esperar parcialmente. A incorporação das nanocargas e do compatibilizante na blenda aumenta a tensão no escoamento destes materiais. Analisando as quatro sequências de mistura adotadas, nota-se que a tensão no escoamento

aumentou em relação à blenda PA6/AES; entretanto, independentemente do tipo de argila utilizada, o aumento foi muito próximo para todas as sequências, não sendo possível identificar qual delas maximiza esta propriedade.

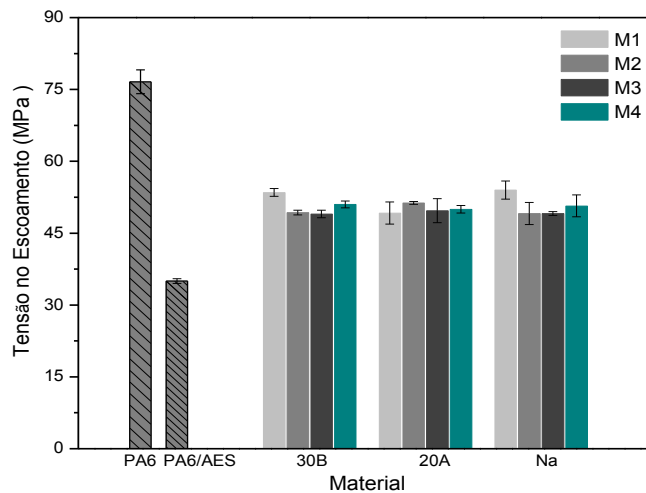


Figura 4.52 Tensão no escoamento em função do tipo de nanoargilas para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.

A Figura 4.53 e Tabela 4.22 mostram os resultados obtidos através do ensaio de impacto Izod com entalhe para a PA6, para as blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA e para os nanocompósitos. A presença do compatibilizante aumentou a tenacidade dos nanocompósitos poliméricos. Comparando com a blenda PA6/AES, observa-se um aumento bastante significativo nos valores de resistência ao impacto de todas as sequências com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, enquanto que um aumento menos significativo foi encontrado para as misturas com Cloisite[®]30B. Estes resultados mostram a eficiência do processo de tenacificação da PA6 através da compatibilização dos nanocompósitos com o MMA-MA.

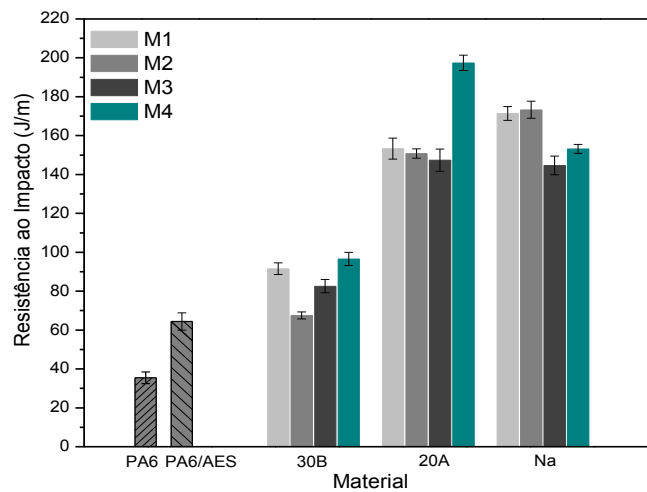


Figura 4.53 Resistência ao impacto em função do tipo de nanoargila para os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.

Tabela 4.22 Resistência ao impacto Izod (RI) com entalhe das composições estudadas.

Material	RI (J/m)
PA6	35,5 ± 3,0
PA6/AES	64,4 ± 4,0
PA6/AES/MMA-MA	211 ± 14,0
PA6/AES/30B	35,7 ± 1,2
M1 _{30B}	91,6 ± 3,0
M2 _{30B}	67,5 ± 1,8
M3 _{30B}	82,6 ± 3,4
M4 _{30B}	96,6 ± 3,4
PA6/AES/20A	38,4 ± 3,0
M1 _{20A}	153,3 ± 5,4
M2 _{20A}	150,8 ± 2,4
M3 _{20A}	147,4 ± 5,7
M4 _{20A}	197,4 ± 4,0
PA6/AES/Na	73,8 ± 4,3
M1 _{Na}	171,4 ± 3,5
M2 _{Na}	173,0 ± 4,4
M3 _{Na}	144,7 ± 4,8
M4 _{Na}	153,2 ± 2,3

Um estudo sobre a combinação das propriedades de rigidez e tenacidade foi realizado através da construção de um gráfico do módulo de elasticidade versus resistência ao impacto (tenacidade). A Figura 4.54 mostra as propriedades mecânicas da blenda PA6/AES, dos sistemas ternários PA6/AES/argila e das diferentes sequências de mistura.

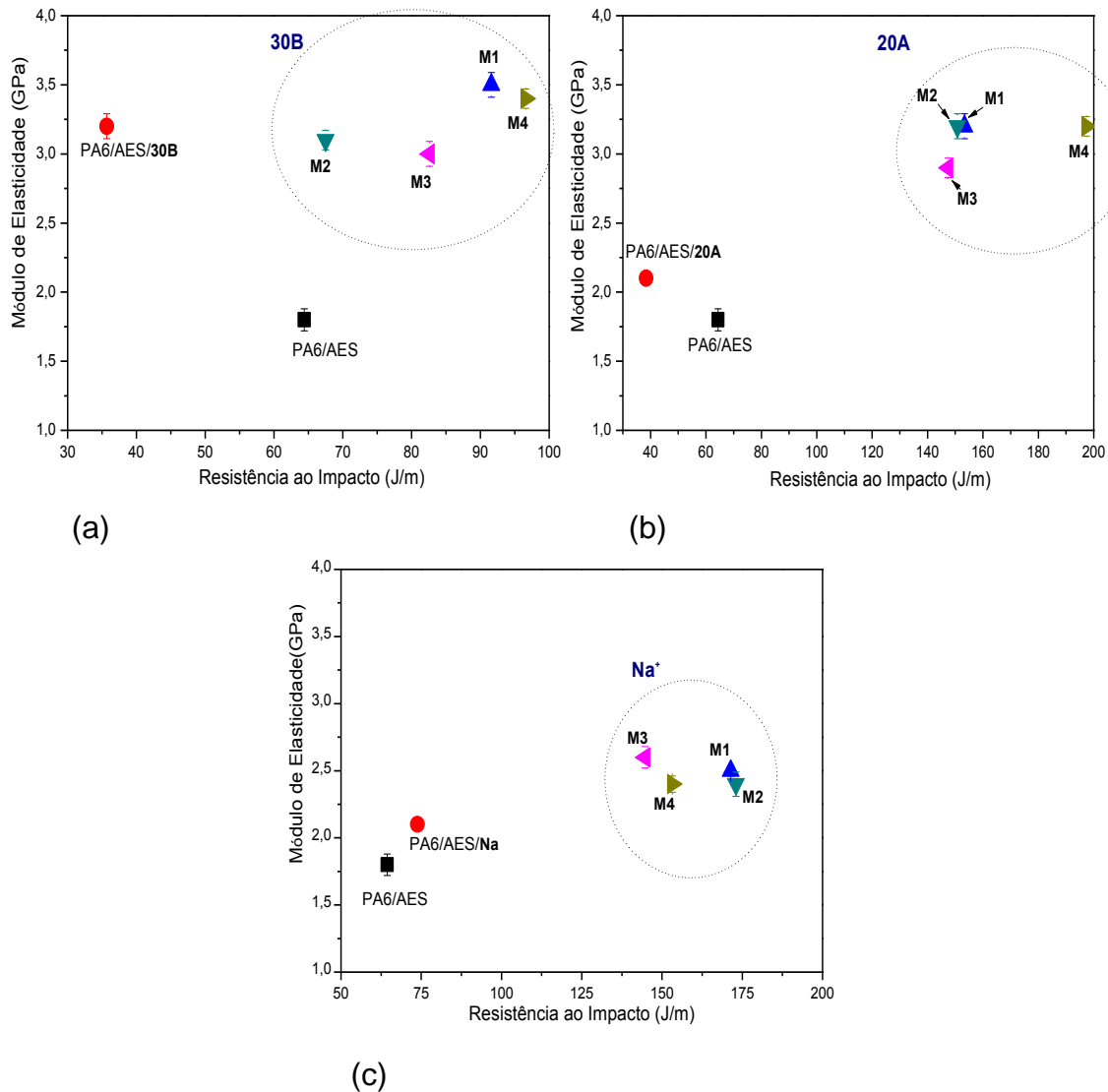


Figura 4.54 Módulo de elasticidade versus resistência ao impacto Izod para os sistemas estudados: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

Observa-se na Figura 4.54 (a) que a incorporação da Cloisite[®]30B na matriz e na blenda PA6/AES aumentou drasticamente o módulo destes

materiais, conforme já mencionado. Um aumento do módulo também foi observado para os materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura em relação à blenda PA6/AES. Comparando as propriedades mecânicas obtidas para os sistemas ternários PA6/AES/30B com a blenda compatibilizada PA6/AES/MMA-MA, verifica-se que a argila aumenta a rigidez dos nanocompósitos, por outro lado, reduz a sua tenacidade. Estes resultados indicam que a Cloisite[®]30B não aumenta a adesão interfacial entre a PA6 e o AES, como faz o MMA-MA. Logo, esta argila atua de maneira mais significativa como um nanoreforço do que como um compatibilizante para estas blendas. Isto provavelmente é devido a grande quantidade de argila presente na fase contínua PA6. Para todos os sistemas ternários estudados a Cloisite[®]30B está preferencialmente localizada na fase PA6. Estudos anteriores mostram que o melhoramento na rigidez é maior quando a argila está localizada na fase contínua. Por outro lado, um aumento na tenacidade é observado quando a argila está exclusivamente localizada na fase dispersa [65].

Comparando os materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura nota-se que estes materiais apresentam comportamentos mecânicos distintos. Mais altos valores de módulo elástico e resistência ao impacto foram obtidos para as sequências M1_{30B} e M4_{30B}. A sequência M4_{30B} apresenta resistência ao impacto maior em relação às demais sequências, e M1_{30B} apresenta resistência ao impacto relativamente maior que M2_{30B} e M3_{30B}.

Para os sistemas com Cloisite[®]20A (Figura 4.54(b)), as mesmas tendências no comportamento mecânico podem ser observadas: a adição da Cloisite[®]20A aumenta o módulo da PA6 e da blenda; um aumento desta propriedade também foi observado para as quatro sequências de mistura em relação à blenda pura. Comparando as propriedades mecânicas dos nanocompósitos sem adição do compatibilizante (PA6/AES/20A) com os compatibilizados (sequências), observam-se melhoras significativas na resistência ao impacto dos materiais na presença do MMA-MA. Estes resultados mostram a presença efetiva do copolímero como agente de compatibilização destes sistemas. Para as sequências de mistura adotadas o aumento da tenacidade foi superior a 100% se compararmos os valores de

resistência ao impacto destes materiais com a blenda PA6/AES. É importante ressaltar que a resistência ao impacto encontrada para o sistema M4_{20A} (194 J/m) foi bem próxima ao valor obtido para a blenda ternária sem argila PA6/AES/MMA-MA (211 J/m). Isto indica que aparentemente esta nanoargila não diminui a interação entre a PA6 e o compatibilizante e, conseqüentemente, não diminui também a interação entre a PA6 e o AES.

Por fim, analisando os sistemas com Cloisite[®]Na⁺, verifica-se um ligeiro aumento do módulo para todos os nanocompósitos de blendas em relação a blenda pura. A adição de 5% em massa de nanoargila na blenda PA6/AES (sistema ternário PA6/AES/Na) aumentou a tenacidade deste material, comportamento oposto ao observado com os nanocompósitos com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A. Neste caso, a Cloisite[®]Na⁺ promove uma melhor adesão entre a PA6 e a fase elastomérica, e pode atuar como um agente compatibilizante para estes sistemas. É importante verificar também o efeito do compatibilizante na resistência ao impacto destes materiais. Todos os nanocompósitos compatibilizados apresentaram um ótimo desempenho sob impacto em relação a PA6. Sendo efeito mais pronunciado para a mistura M2, onde o aumento foi de 168% em relação à blenda PA6/AES e 134% em relação ao sistema ternário PA6/AES/Na.

Para uma melhor visualização do efeito da nanoargila no comportamento mecânico dos nanocompósitos foi construído um gráfico de módulo de elasticidade em função da tenacidade para todos os nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.

Através da Figura 4.55 é possível observar que a argila organofílica Cloisite[®]30B apresenta maior influência no módulo de elasticidade que na tenacidade; efeito contrário é observado para as sequências com Cloisite[®]Na⁺. Por outro lado, para os sistemas Cloisite[®]20A, o aumento no módulo elástico é acompanhado por um correspondente aumento na tenacidade.

As propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas são determinadas, principalmente, pela morfologia da fase dispersa bem como pela dispersão e distribuição da nanocarga na blenda polimérica. Nanocompósitos obtidos com Cloisite[®]30B, os quais apresentam estrutura esfoliada e a argila

está exclusivamente localizada na matriz, mostram um aumento mais significativo na rigidez; enquanto que as misturas com Cloisite[®]Na⁺ apresentam grandes tactóides de argila e menor rigidez.

Uma correlação entre tenacidade e morfologia para estes sistemas também é observada. Para as misturas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, as quais apresentaram valores mais elevados de resistência ao impacto, a nanoargila está localizada na fase matriz de PA6, mas são observados também a presença de pequenos tactóides de argila na fase AES. Uma vez que a Cloisite[®]20A é modificada organicamente com um surfactante apolar e a Cloisite[®]Na⁺ é uma montmorilonita sem tratamento, elas interagem menos com as cadeias de PA6 em relação a Cloisite[®]30B; desta forma, estas nanoargilas são atraídas para as partículas de AES. Estes resultados são consistentes com outros trabalhos sobre blendas com nanoargila, os quais mostram um aumento na tenacidade quando a nanocarga está presente na fase dispersa e na interface entre os dois polímeros [65, 67].

Outro parâmetro que pode influenciar nos resultados de resistência ao impacto é o tamanho das partículas de AES. Embora as misturas com Cloisite[®]30B apresentem uma morfologia mais homogênea da fase dispersa, com uma maior redução do tamanho das partículas de AES, a resistência ao impacto encontrada para estes materiais foi menor em relação aos resultados obtidos para as demais argilas. Neste caso, a presença da argila nestas blendas previne a coalescência dos domínios dispersos, além disso, reduz o tamanho dos mesmos. Porém, esta redução do tamanho dos domínios não resulta em aumento da compatibilidade entre estes dois polímeros.

Com base nos resultados acima, pode-se concluir que é benéfico em termos de propriedades mecânicas que a argila esteja bem distribuída em ambas as fases. Neste caso, a presença da nanocarga na fase AES pode promover tenacificação, enquanto que na fase matriz pode aumentar a rigidez. Para os nanocompósitos estudados neste trabalho, este efeito é mais pronunciado para os sistemas com Cloisite[®]20A, nos quais um ótimo balanço entre as propriedades de rigidez e tenacidade foi encontrado.

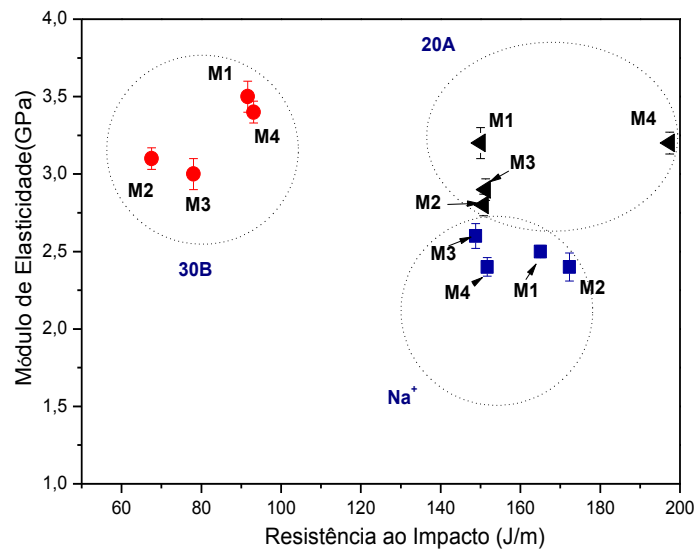


Figura 4.55 Módulo de elasticidade versus resistência ao impacto Izod para os materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura e nanoargilas.

4.3.2.3 Caracterização Térmica

Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de perda de massa em função da temperatura e da derivada da variação de massa da PA6, dos nanocompósitos PA6/argila e sistemas PA6/AES/argila estão apresentadas nas Figuras 4.56 e 4.57. Os valores da temperatura de início de decomposição térmica, dos picos de perda de massa (medidos através das curvas de DTG) e o teor de material inorgânico encontram-se na Tabela 4.23.

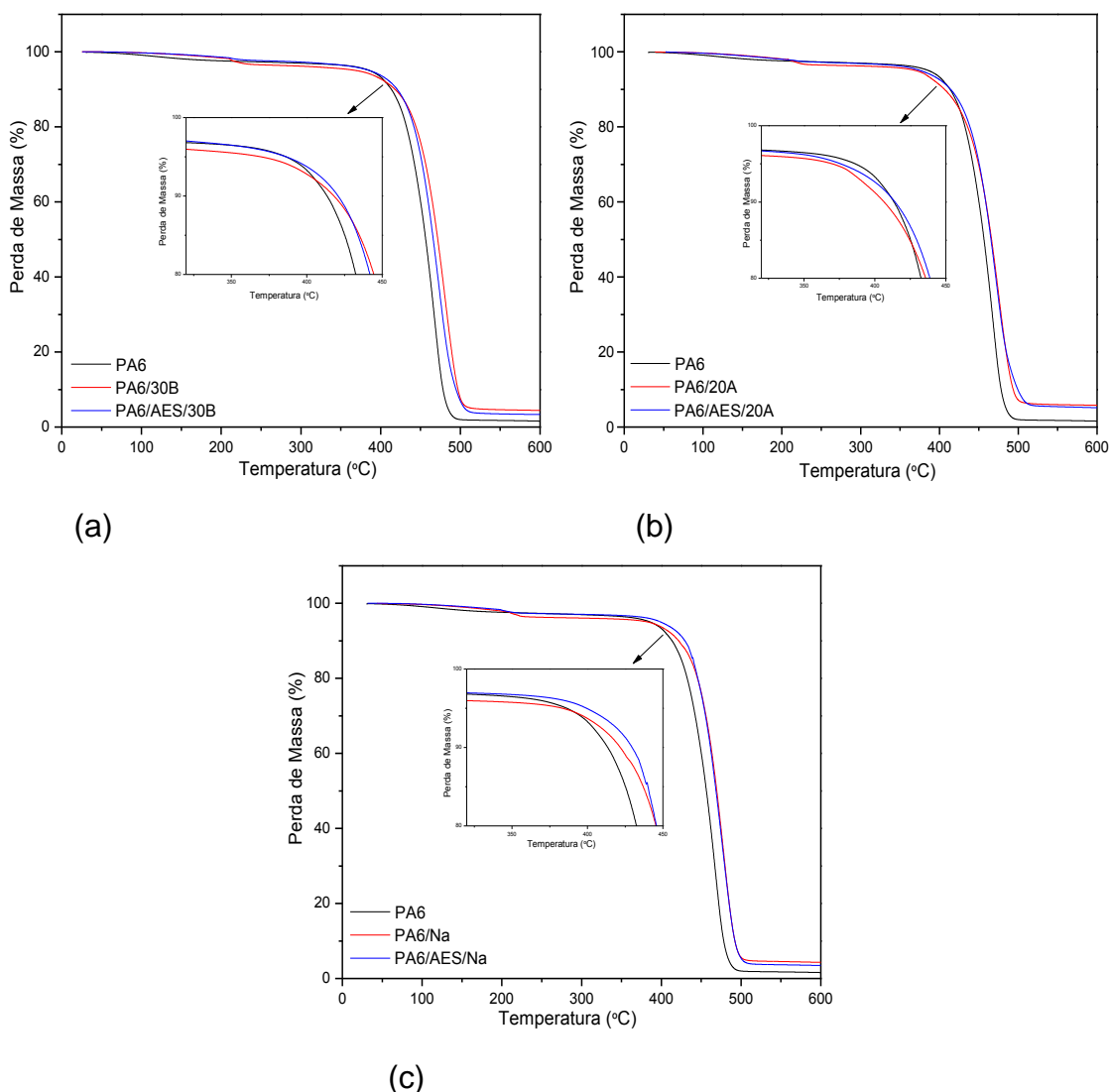


Figura 4.56 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos estudados: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

Pode-se observar que a adição das nanoargilas pouco altera o comportamento de decomposição dos nanocompósitos, quando comparado ao da PA6 pura. Comparando as diferentes nanocargas nota-se que os nanocompósitos com Cloisite[®]Na⁺, mesmo possuindo estrutura intercalada, apresentam temperatura de início de decomposição superior aos nanocompósitos com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A. Na faixa de temperatura entre 400 e 450°C, os nanocompósitos PA6/30B e PA6/Na mostram mais alta

temperatura de decomposição que a PA6 pura e os nanocompósitos PA6/20A, indicando aumento da estabilidade térmica da matriz.

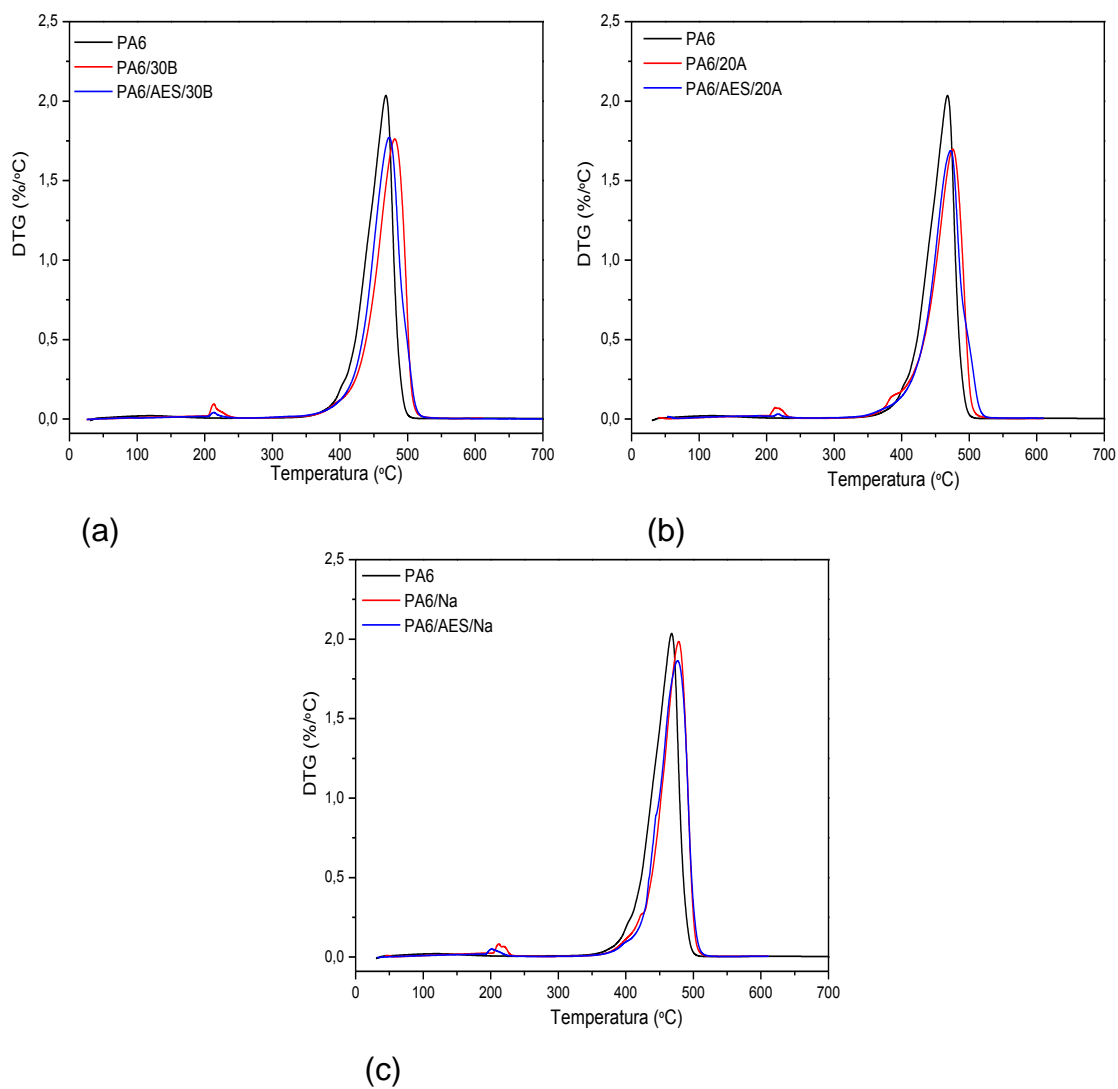


Figura 4.57 Curvas de DTG dos nanocompósitos estudados: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

Tabela 4.23 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível (T_i), temperatura de pico de perda de massa (T_p) e % de resíduo dos nanocompósitos binários e sistemas ternários.

Material	T_i (°C)	T_p (°C)	Resíduo (%)
PA6	365,0	467,8	1,9
PA6/30B	368,9	481,0	4,4
PA6/AES/30B	366,6	472,8	3,2
PA6/20A	361,5	475,7	5,6
PA6/AES/20A	352,3	472,5	5,2
PA6/Na	379,0	478,3	4,1
PA6/AES/Na	378,0	476,7	3,4

A Figura 4.58 apresentam as curvas de TGA para os nanocompósitos compatibilizados com o MMA-MA e obtidos através de diferentes sequências de mistura. Observa-se que a adição do compatibilizante auxiliou para o aumento da temperatura de início de decomposição térmica para os nanocompósitos com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A em comparação aos sistemas ternários PA6/AES/30B e PA6/AES/20A, respectivamente. Para as composições com Cloisite[®]Na⁺ ocorre uma diminuição desta temperatura em relação ao sistema PA6/AES/Na que pode está relacionado ao estado de dispersão e a presença de pequenos aglomerados de tactóides de argila na matriz polimérica.

A Tabela 4.24 apresenta os resultados de temperatura de início de decomposição, dos picos de perda de massa e o teor de resíduo dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.

A Figura 4.59 apresenta as curvas da derivada para os nanocompósitos estudados. O pico nas curvas de DTG corresponde à temperatura na qual ocorre a máxima degradação. A decomposição da PA6 ocorre entre 350 e 500°C, com o pico de perda de massa próximo à 467°C. Para os nanocompósitos compatibilizados, em geral, verifica-se um aumento da T_p , o que indica aumento da estabilidade térmica desses sistemas. A argila por ser um material inorgânico apresenta elevada estabilidade térmica e excelentes propriedades de barreira, o que impedem que o calor se propague rapidamente pelo material. As lamelas de silicato dispersas em nanoescala na matriz

polimérica são mais eficazes em diminuir a difusão de produtos voláteis que causam a degradação. A melhor dispersão e esfoliação da nanoargila para as composições com Cloisite[®]30B melhorou a estabilidade térmica destes nanocompósitos em relação aos demais.

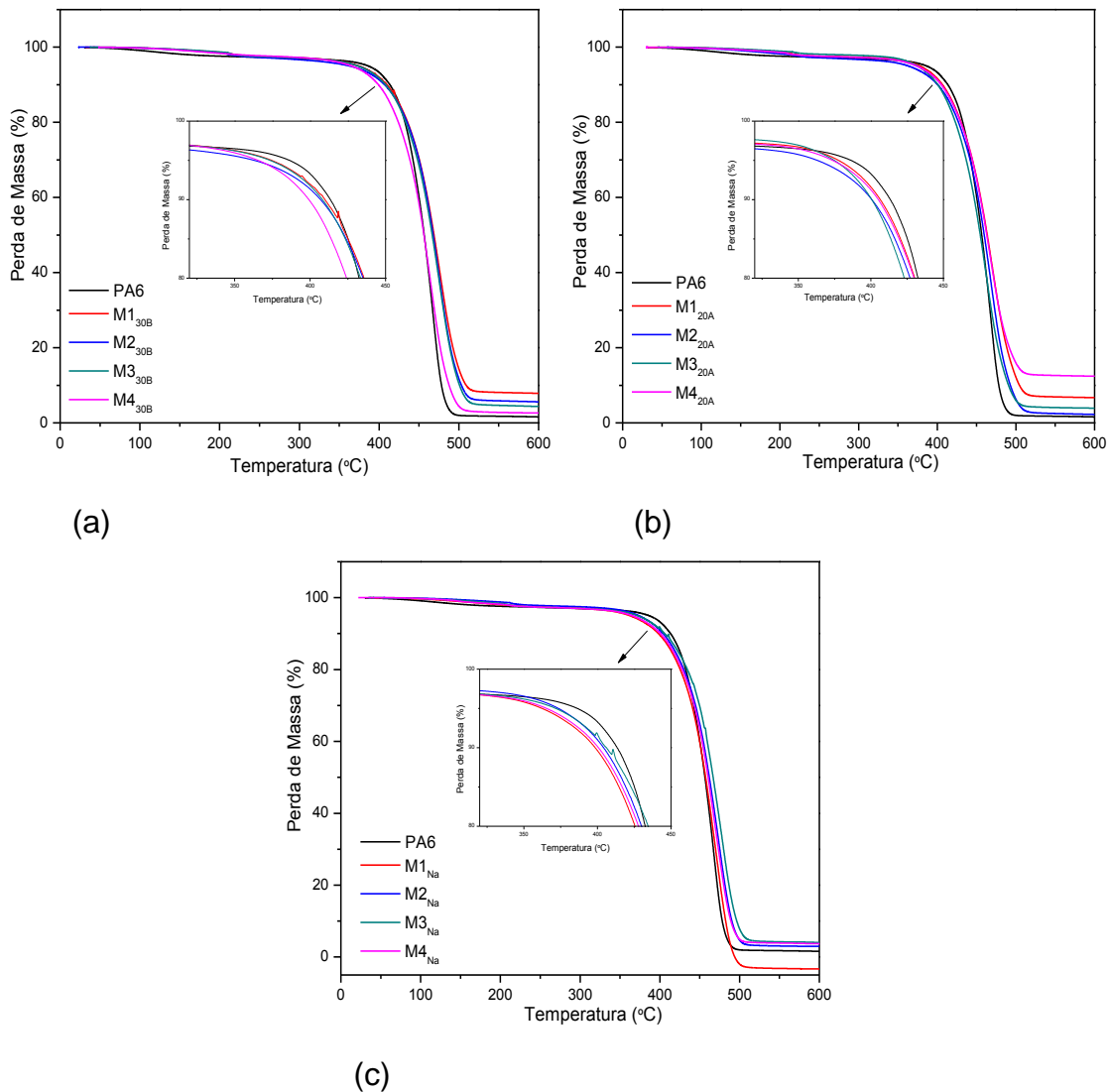


Figura 4.58 Análise termogravimétrica da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

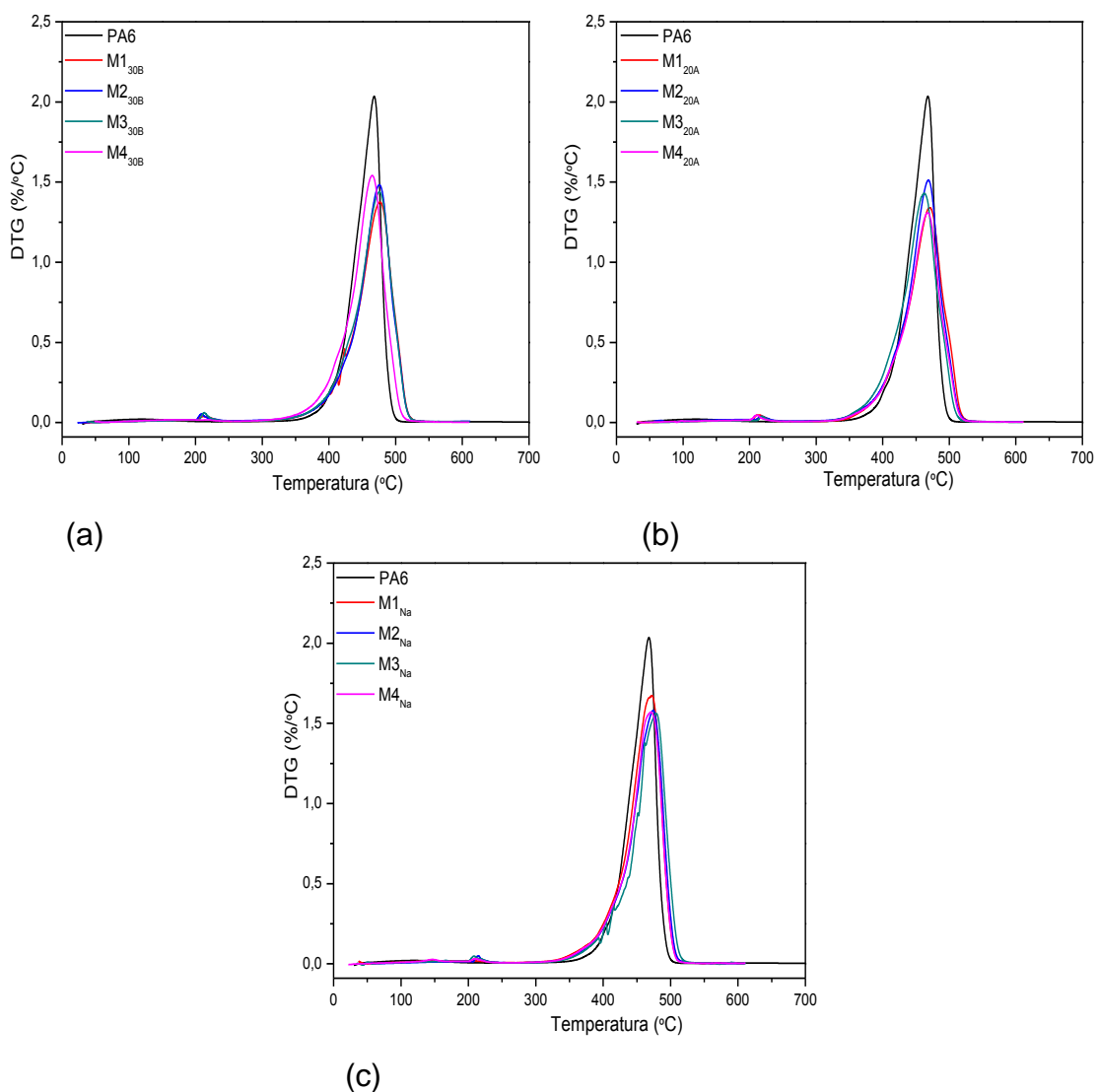


Figura 4.59 Curvas de DTG da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes seqüências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

Tabela 4.24 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível (T_i), temperatura de pico de perda de massa (T_p) e % de resíduo dos nanocompósitos estudados.

Material	T_i	T_p (°C)	Resíduo (%)
PA6	365,0	467,8	1,9
PA6/AES/30B	366,6	472,8	3,2
M1 _{30B}	370,7	476,8	1,4
M2 _{30B}	368,9	475,6	0,9
M3 _{30B}	366,2	475,5	0,8
M4 _{30B}	361,7	464,7	0,2
PA6/AES/20A	352,3	472,5	5,2
M1 _{20A}	362,5	470,5	6,6
M2 _{20A}	348,7	468,6	1,9
M3 _{20A}	355,1	462,2	3,7
M4 _{20A}	358,9	467,5	12,4
PA6/AES/Na	378,0	476,7	3,4
M1 _{Na}	355,1	471,9	-3,1
M2 _{Na}	356,1	474,0	3,0
M3 _{Na}	357,9	478,5	4,0
M4 _{Na}	354,2	470,6	3,5

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e WAXD

É importante entender como a presença da argila e o nível de esfoliação desta afeta o grau de cristalinidade da poliamida 6, pois a estrutura cristalina resultante influenciará nas propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos. O aumento de muitas das propriedades observadas para os nanocompósitos com PA6 podem ser explicadas pela esfoliação e dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica, mas alguns efeitos nessas propriedades podem estar relacionados à modificação cristalina do polímero pela argila.

As curvas de DSC relativas ao resfriamento e segundo aquecimento da PA6 e dos nanocompósitos binários e ternários com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ encontram-se nas Figuras 4.60 e 4.61. Os resultados referentes às temperaturas de cristalização e de fusão, bem como as variações de

entalpia relativas a cada uma dessas transformações encontram-se na Tabela 4.25.

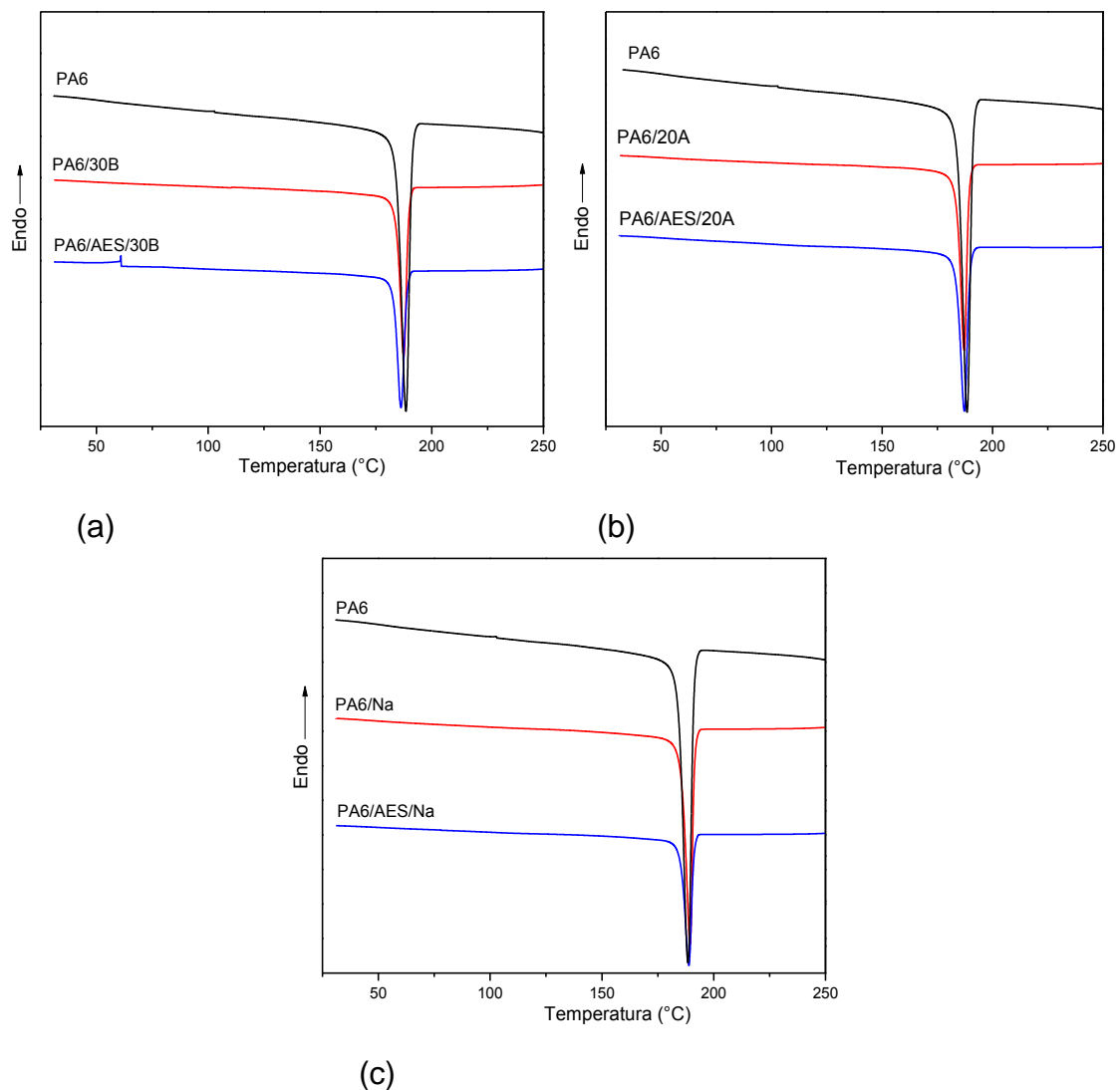


Figura 4.60 Termogramas de DSC (resfriamento) da PA6 pura, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

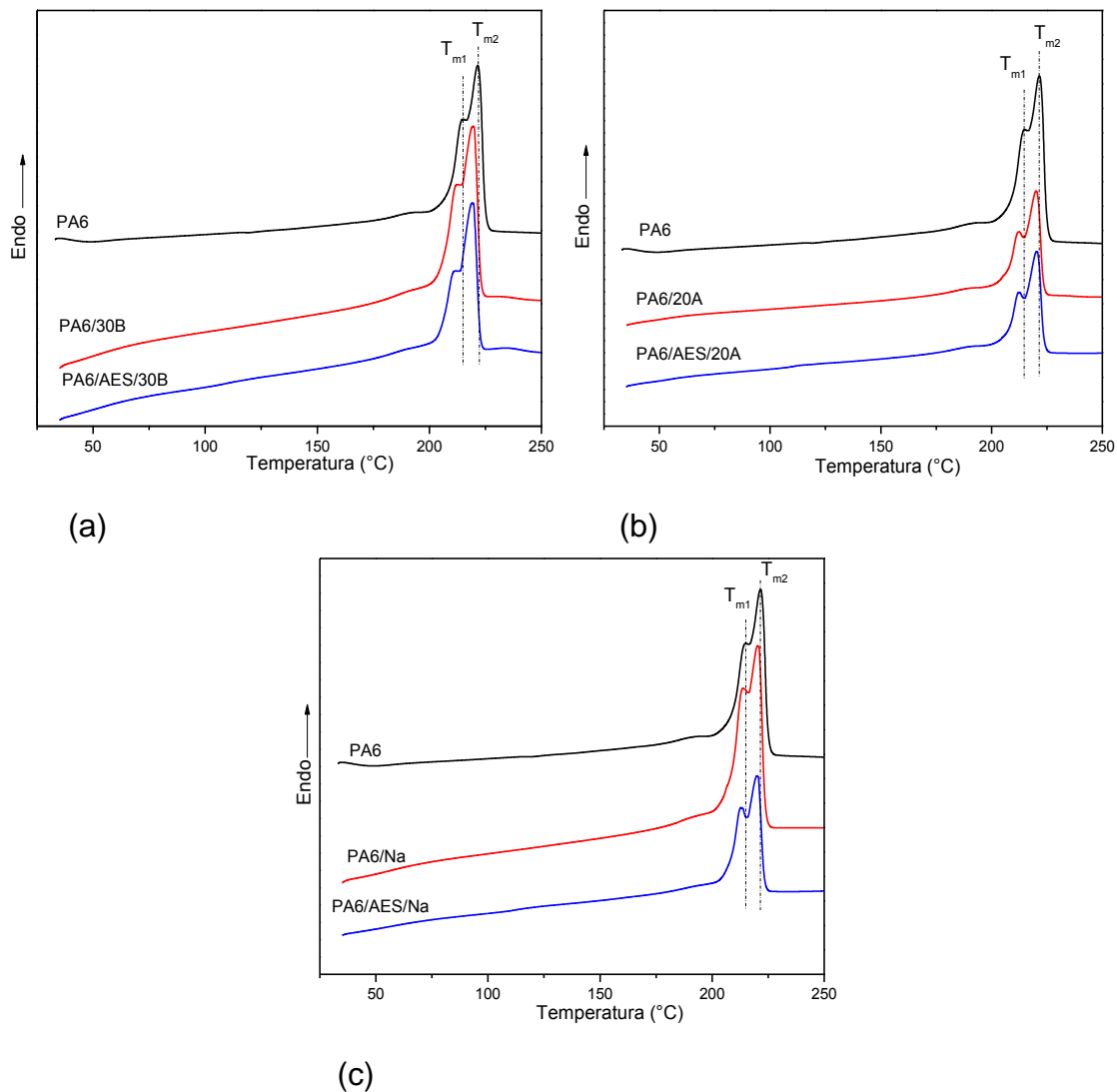


Figura 4.61 Termogramas de DSC (2^o aquecimento) da PA6 pura, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite[®] 30B; (b) sistemas com Cloisite[®] 20A; (c) sistemas com Cloisite[®] Na⁺.

Pode-se notar que a presença das nanoargilas pouco influenciou na temperatura de cristalização (T_c) do nanocompósitos binários, estando todas contidas na estreita faixa de 187 e 189°C. Comportamento similar foi obtido para os sistemas PA6/AES/argila.

Em relação aos dados obtidos para o segundo aquecimento, Figura 4.61, verifica-se que a PA6 e os nanocompósitos apresentaram dois picos de fusão cristalina denominados de T_{m1} e T_{m2} . De acordo com alguns autores a

presença do pico em menor temperatura (T_{m1}) está relacionada à fusão cristalina da fase γ da PA6, uma vez que esses cristais apresentam um menor grau de empacotamento, quando comparado ao da fase α [106, 107]. Outros autores ainda defendem que estas alterações ocorrem devido a mudanças na espessura e distribuição dos cristalitos [102]. No entanto, é difícil avaliar apenas por DSC esses picos como sendo fases cristalinas distintas. Desta forma, prefere-se neste trabalho avaliar as fases cristalinas presentes na PA6 e nos nanocompósitos utilizando-se a técnica de WAXD.

Através dos dados apresentados na Tabela 4.25 observa-se que as nanoargilas diminuem a temperatura de fusão da poliamida. É como se as lamelas de silicato impedissem os domínios cristalinos de se formarem, devido às restrições impostas às cadeias poliméricas, o que conduz a menores estruturas de cristalitos e mais defeitos nas lamelas cristalinas do polímero e, conseqüentemente, menores pontos de fusão.

A influência da adição do compatibilizante MMA-MA bem como da sequência de mistura no comportamento térmico dos nanocompósitos obtidos com diferentes nanocargas é mostrado nas Figuras 4.62 e 4.63.

Para todos os nanocompósitos compatibilizados é possível observar uma redução na T_c em relação à PA6 pura, sendo que a maior redução foi observada para a mistura M4_{30B}, aproximadamente 7,0°C abaixo do valor encontrado para a matriz. Verifica-se ainda uma diminuição bastante acentuada nos valores de entalpia de cristalização para estes sistemas. Isto pode estar relacionado com um maior emaranhamento na interface, gerado em decorrência da presença das nanoargilas e do compatibilizante na região interfacial, o que presumivelmente dificulta a mobilidade das cadeias de cristalização da PA6. É possível observar também que na presença do AES os nanocompósitos sofrem uma maior redução nos valores de T_c quando comparamos os valores de T_c desses sistemas com os obtidos para os nanocompósitos binários PA6/argila. O AES por possuir mais alta viscosidade que a PA6 durante a fusão, eleva a viscosidade das misturas ternárias. O aumento da viscosidade reduz a mobilidade molecular e conseqüentemente a

probabilidade de formar núcleos, e núcleos estáveis são necessários para promover o crescimento do cristal [96].

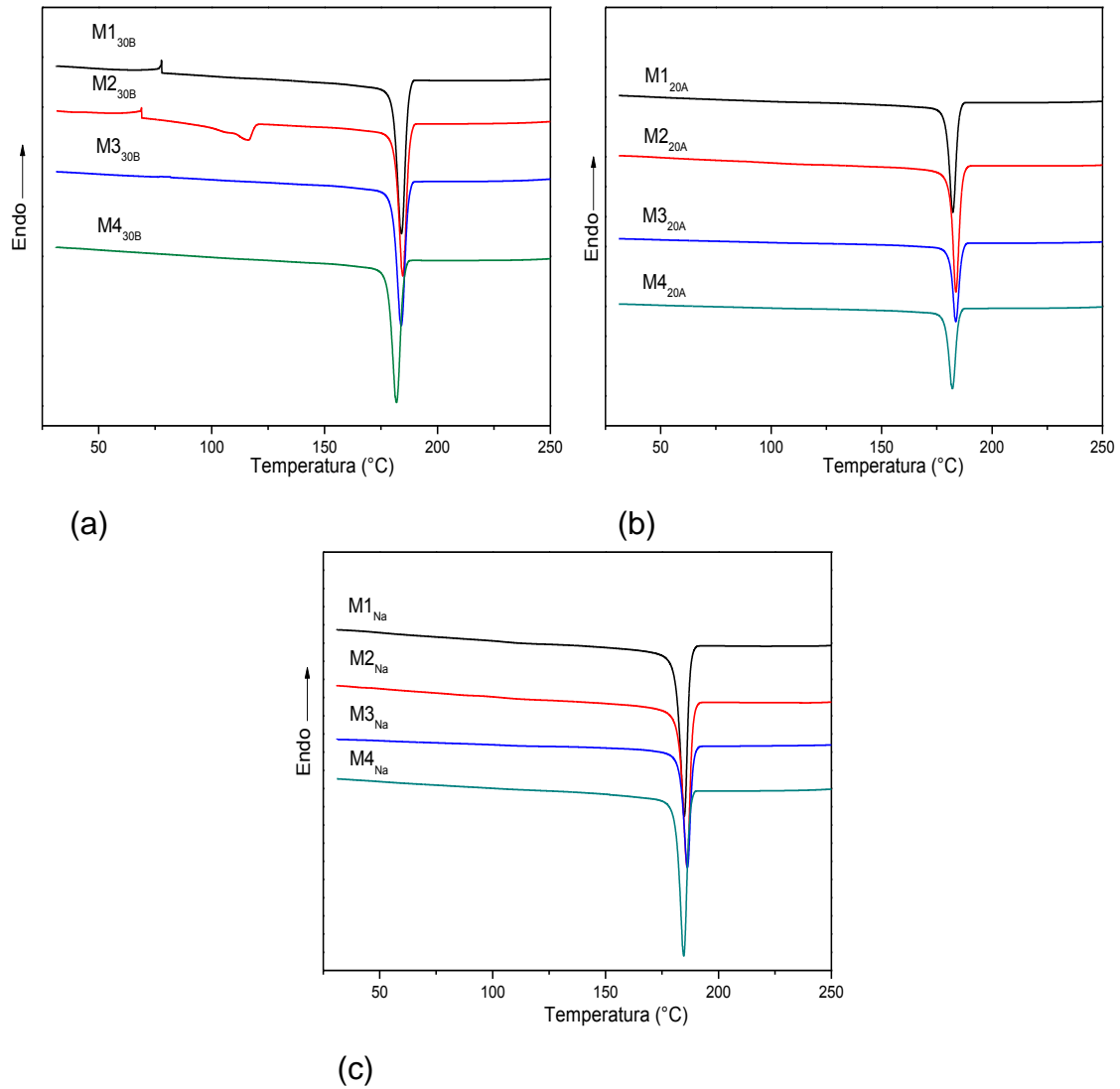


Figura 4.62 Termogramas de DSC (resfriamento) dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

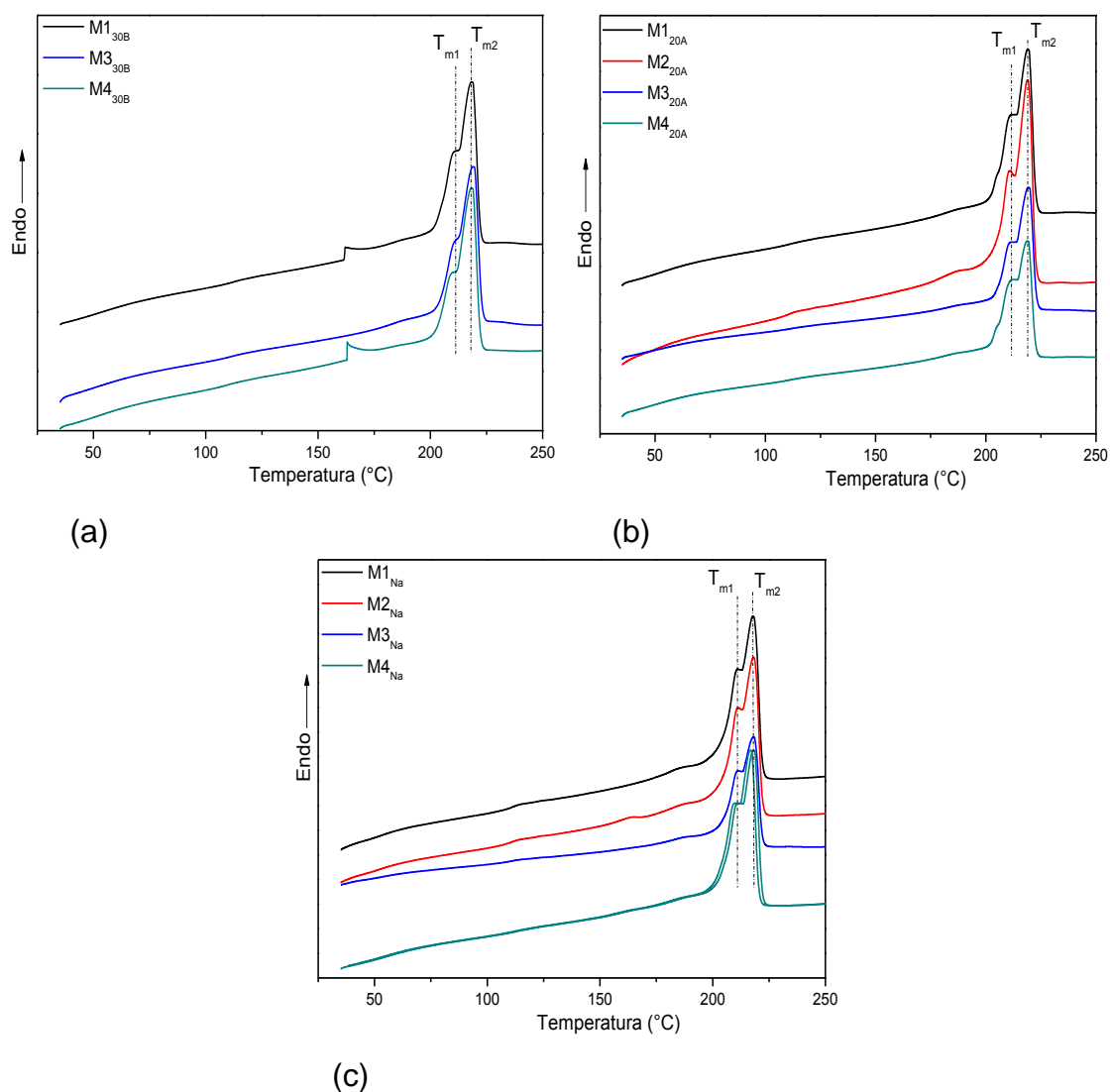


Figura 4.63 Termogramas de DSC (2^o aquecimento) dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite®30B; (b) sistemas com Cloisite®20A; (c) sistemas com Cloisite®Na⁺.

A Figura 4.63 apresenta os termogramas do segundo aquecimento para os sistemas estudados. Assim como para os nanocompósitos binários e sistemas ternários, também se observa uma diminuição nos valores de T_{m1} e T_{m2} para os nanocompósitos compatibilizados e obtidos através de diferentes sequências de mistura.

Os valores do grau de cristalinidade (X_c) foram calculados a partir da equação 3.2 e também se encontram na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 Valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) obtidos durante o resfriamento e de temperatura de fusão (T_m) e de entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos durante 2º aquecimento.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m1}/T_{m2} (°C)	ΔH_f	X_c (%)
PA6	188,4	69,6	214,1/221,5	73,5	38,5
PA6/AES	189,4	46,2	214,6 /221,4	45,3	34,0
PA6/30B	187,4	64,4	211,5 / 219,2	57,5	31,7
PA6/AES/30B	186,2	46,6	210,3 / 219,0	41,2	32,4
M1 _{30B}	184,0	39,1	209,4 / 218,2	30,4	24,8
M2 _{30B}	184,6	40,0	209,4 / 218,7	31,0	25,3
M3 _{30B}	184,0	42,0	209,7 / 218,8	36,5	30,0
M4 _{30B}	181,8	43,5	208,4 / 218,4	30,5	25,0
PA6/20A	187,1	75,1	212,1 / 220,0	65,2	36,0
PA6/AES/20A	187,2	45,4	211,7 / 220,3	45,6	36,0
M1 _{20A}	183,4	44,9	209,9 / 218,9	36,7	30,0
M2 _{20A}	185,0	45,2	210,8 / 219,0	42,4	34,7
M3 _{20A}	183,7	43,1	210,0 / 219,3	36,0	29,4
M4 _{20A}	182,0	44,6	209,9 / 218,9	36,8	30,0
PA6/Na	189,4	92,9	212,9 / 220,2	86,5	47,7
PA6/AES/Na	188,9	65,1	212,2 / 220,0	62,0	48,8
M1 _{Na}	184,8	41,5	210,1 / 218,0	41,2	33,7
M2 _{Na}	186,0	38,7	210,3 / 218,1	38,0	31,0
M3 _{Na}	186,2	45,7	210,2 / 218,1	42,6	34,8
M4 _{Na}	184,6	51,7	210,0 / 218,0	45,3	37,0

Pode-se observar que a adição da nanocarga Coisite®Na⁺ na PA6 facilita a nucleação aumentando o grau de cristalinidade dos nanocompósitos (38,4% para a PA6 e 47,7% para o nanocompósito PA6/Na). Por outro lado, verifica-se uma redução em X_c para os nanocompósitos PA6/30B e PA6/20A. Quando se analisa os sistemas compatibilizados, observa-se que o MMA-MA diminui o grau de cristalinidade dos nanocompósitos. Isto indica que o anidrido maleico inibe o efeito nucleante das nanocargas. A maior interação do compatibilizante com a superfície da nanoargila dificulta a nucleação e/ou crescimento dos cristais da matriz polimérica, uma vez que há um comprometimento na mobilidade do sistema [64].

Analisando a influência do tipo de modificador da nanoargila no grau de cristalinidade dos sistemas compatibilizados, observa-se que a Cloisite[®]30B atua mais significativamente na diminuição do grau de cristalinidade em relação a Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺. A presença de lamelas de argila dispersas individualmente na matriz para as misturas com Cloisite[®]30B dificulta o crescimento dos domínios cristalinos devido às restrições espaciais inerentes ao aumento da área superficial de contato entre a matriz e as lamelas de Cloisite[®]30B. Portanto, para os nanocompósitos de blenda PA6/AES com o compatibilizante MMA-MA o grau de cristalinidade é dependente do tipo de nanocarga.

Com relação às sequências de mistura, para uma mesma nanoargila, verifica-se que as cristalinidades não apresentaram variações significativas, estando contidas na faixa de 25 e 30% para as sequências de mistura com Cloisite[®]30B; 29 e 34% para as sequências com Cloisite[®]20A e, finalmente, 31 e 37% para as sequências com Cloisite[®]Na⁺.

Os nanocompósitos estudados também foram avaliados através da técnica de WAXD, para determinar mais precisamente quais as fases da PA6 presentes após a cristalização dos sistemas. Na Figura 4.64 estão apresentadas as curvas obtidas na região de 2θ entre 10 e 30°. A proporção de fases cristalinas (α ou γ) foi calculada a partir da deconvolução dos difratogramas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.26.

Sabe-se que a PA6 exibe duas formas cristalinas, denominadas α e γ . A formação destas duas fases depende principalmente da história térmica, da presença de cargas, das condições de processamento e de cristalização. A fase α apresenta dois picos de difração característicos em $2\theta \sim 20^\circ$ (α_1), relativo ao plano cristalino (200) e $2\theta \sim 23,5^\circ$ (α_2), relativo ao plano (002/202). Para a fase γ , esses picos se localizam em $2\theta \sim 10,5^\circ$ (γ_1), relativo ao plano (020) e em $2\theta \sim 21,3^\circ$ (γ_2), relativo ao plano (001) [102].

Pode-se observar que para a PA6 a fase α é predominante. A adição das nanocargas na matriz favoreceu a formação da fase γ . Comportamento similar para nanocompósitos de PA6 tem sido observado por outros autores [7,102]. Para os sistemas ternários observa-se que a intensidade dos picos de

difração da fase γ torna-se relativamente menor. Isto indica que o AES diminui a porcentagem desta fase cristalina dos nanocompósitos.

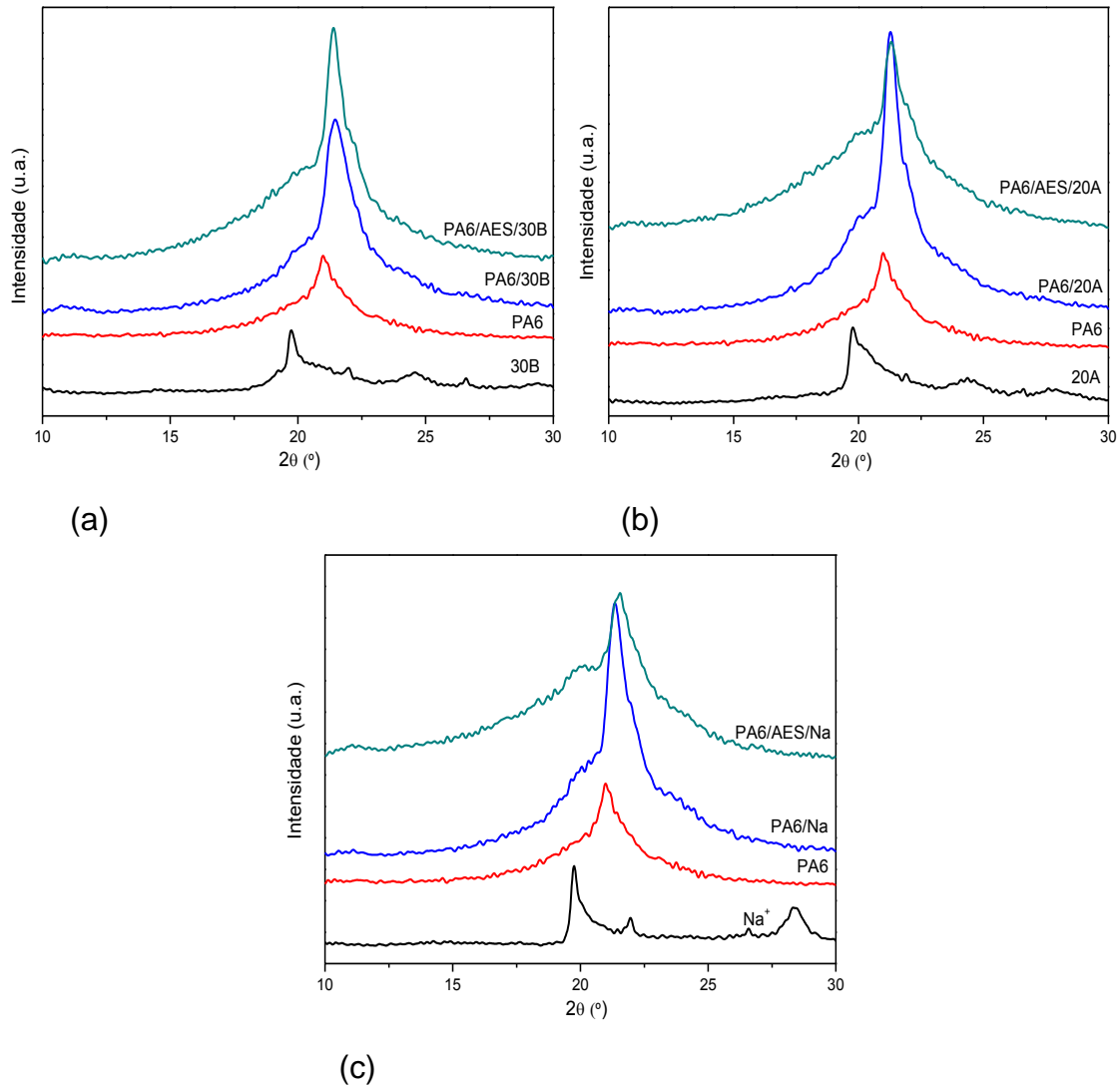


Figura 4.64 Difratoogramas de raios-X na região de altos ângulos da PA6 pura, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite® 30B; (b) sistemas com Cloisite® 20A; (c) sistemas com Cloisite® Na⁺.

Para os nanocompósitos compatibilizados e obtidos através de diferentes sequências de mistura (Figura 4.65) observa-se comportamento semelhante. Para estes sistemas a inclusão das nanocargas também favorece a cristalização da PA6 em sua forma polimórfica γ , sendo esta fase predominante para todas as composições estudadas. Através desses dados é

possível afirmar que a primeira transição de fusão observada nos ensaios de DSC dos nanocompósitos está relacionada com a fusão da fase cristalina γ , que por apresentar um menor empacotamento cristalino, apresenta uma temperatura de fusão menor, quando comparada àquela dos cristais da fase α . O conhecimento das fases presentes nos nanocompósitos é de extrema importância, uma vez que elas afetam inclusive as suas propriedades mecânicas finais.

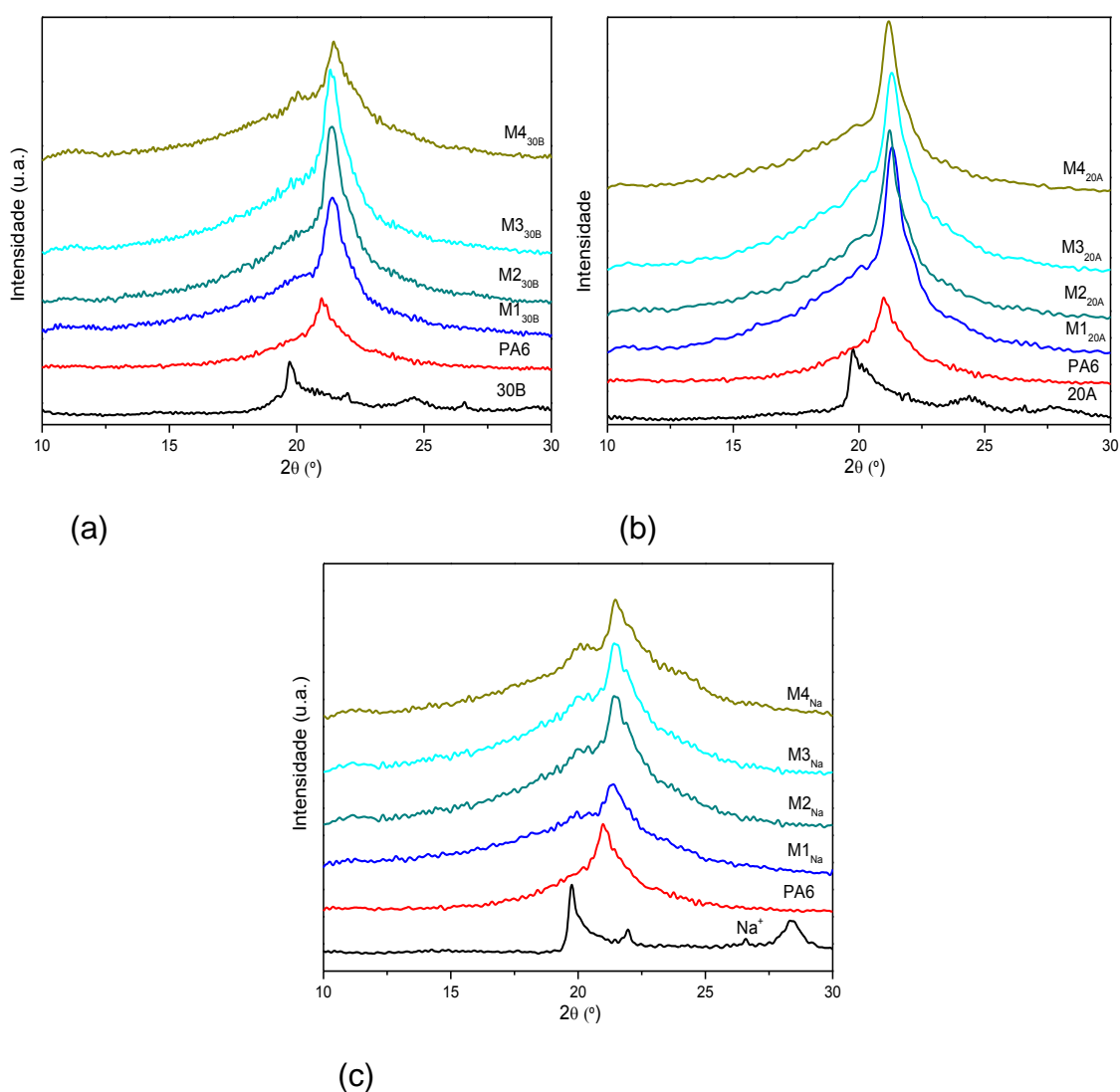


Figura 4.65 Difratogramas de raios-X na região de altos ângulos da PA6 pura e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

Analisando o efeito das nanocargas na estrutura cristalina da PA6, verifica-se que os nanocompósitos com Cloisite[®]Na⁺ apresentam uma redução da porcentagem de fase γ em relação aos nanocompósitos com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A, com conseqüente aumento da presença de fase α , através da diminuição da intensidade relativa dos picos da fase γ e um pequeno crescimento da intensidade relativa dos picos da fase α . Este comportamento também é observado para a mistura M4_{30B}.

Tabela 4.26 Proporção de fases cristalinas (α ou γ) da PA6 nos sistemas estudados.

Amostra	% α	% γ
PA6	61	39
PA6/30B	35	65
PA6/AES/30B	40	60
M1 _{30B}	27	63
M2 _{30B}	52	48
M3 _{30B}	47	53
M4 _{30B}	51	49
PA6/20A	45	55
PA6/AES/20A	43	57
M1 _{20A}	49	51
M2 _{20A}	40	60
M3 _{20A}	52	48
M4 _{20A}	37	63
PA6/Na	43	57
PA6/AES/Na	44	56
M1 _{Na}	49	51
M2 _{Na}	43	57
M3 _{Na}	45	55
M4 _{Na}	58	41

Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As curvas de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura, avaliadas tanto em relação ao tipo de argila quanto em relação à sequência de mistura, são apresentadas nas Figuras 4.66 a 4.69. Os valores correspondentes a $\tan \delta$ encontram-se na Tabela 4.27.

Os resultados da análise dinâmico-mecânica da PA6, AES, da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos binários PA6/argila e ternários PA6/AES/argila são mostrados nas Figuras 4.66 e 4.67. O deslocamento do pico de $\tan \delta$ pode fornecer informações sobre as interações moleculares entre a PA6 e as nanoargilas. Observa-se na Figura 4.66 (a) que a incorporação da Cloisite[®]30B não afeta significativamente a T_g da matriz, por outro lado, houve uma redução da T_g da PA6 para os nanocompósitos PA6/20A e PA6/Na (Figura 4.66 (b) e (c)). Este comportamento provavelmente está relacionado com a presença de uma interface mais forte e alto grau de esfoliação das lamelas de Cloisite[®]30B na matriz de PA6 em relação aos nanocompósitos com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺. Para os sistemas ternários contendo AES (PA6/AES/argila), existe a formação de um pico bem definido para temperaturas nas proximidades de 110°C, que representa a T_g do SAN. Verifica-se também a existência de dois ombros nestes sistemas, um em torno de -41 a -39°C e outro em 53-64°C, que representam a T_g da fase rica em EPDM e a T_g da parte amorfa da PA6, respectivamente.

A influência da nanocarga no módulo de armazenamento da PA6 também foi estudada (Figura 4.67). Observa-se que na temperatura ambiente ocorre uma redução no módulo de armazenamento com a adição de argilomineral para todos os nanocompósitos binários em relação à PA6 pura. Isto pode ser devido a grande rigidez apresentada por esta resina, como também foi verificado pelos valores de módulo elástico obtidos através dos ensaios de tração. Porém, um aumento no valor de E' foi encontrado para os nanocompósitos PA6/30B e PA6/20A para temperaturas próximas à T_g da PA6, uma vez que nesta faixa de temperatura o efeito de reforço da argila torna-se maior devido à redução do módulo da PA6 quando ela passa do

estado vítreo para o borrachoso. A argila, no entanto, mantém a sua rigidez nesta mudança de temperatura. Comparando-se os nanocompósitos PA6/argila, observa-se que maiores aumentos de E' foram obtidos para as misturas PA6/30B, como esperado, dada à boa interface formada nesses nanocompósitos, devido à presença do modificador orgânico polar. Para os nanocompósitos PA6/Na, a presença de grandes tactóides de argila e baixa interação polímero-carga impossibilitou que o reforço mecânico fosse mais efetivo nestes materiais. Com relação aos sistemas PA6/AES/argila, pode-se observar um aumento significativo no valor de E' para todos os nanocompósitos em relação à blenda PA6/AES.

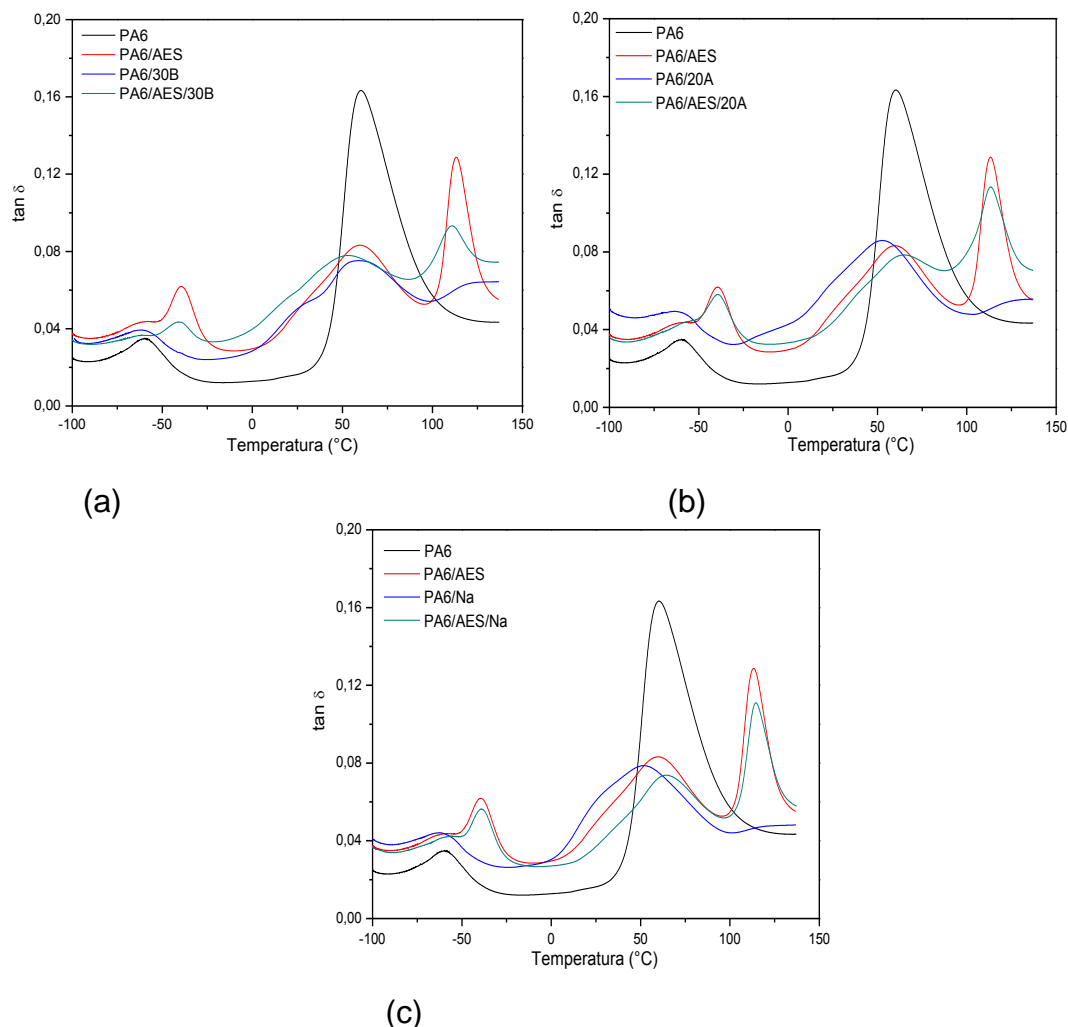


Figura 4.66 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura da PA6 pura, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários e sistemas ternários: (a) sistemas com Cloisite[®] 30B; (b) sistemas com Cloisite[®] 20A; (c) sistemas com Cloisite[®] Na⁺.

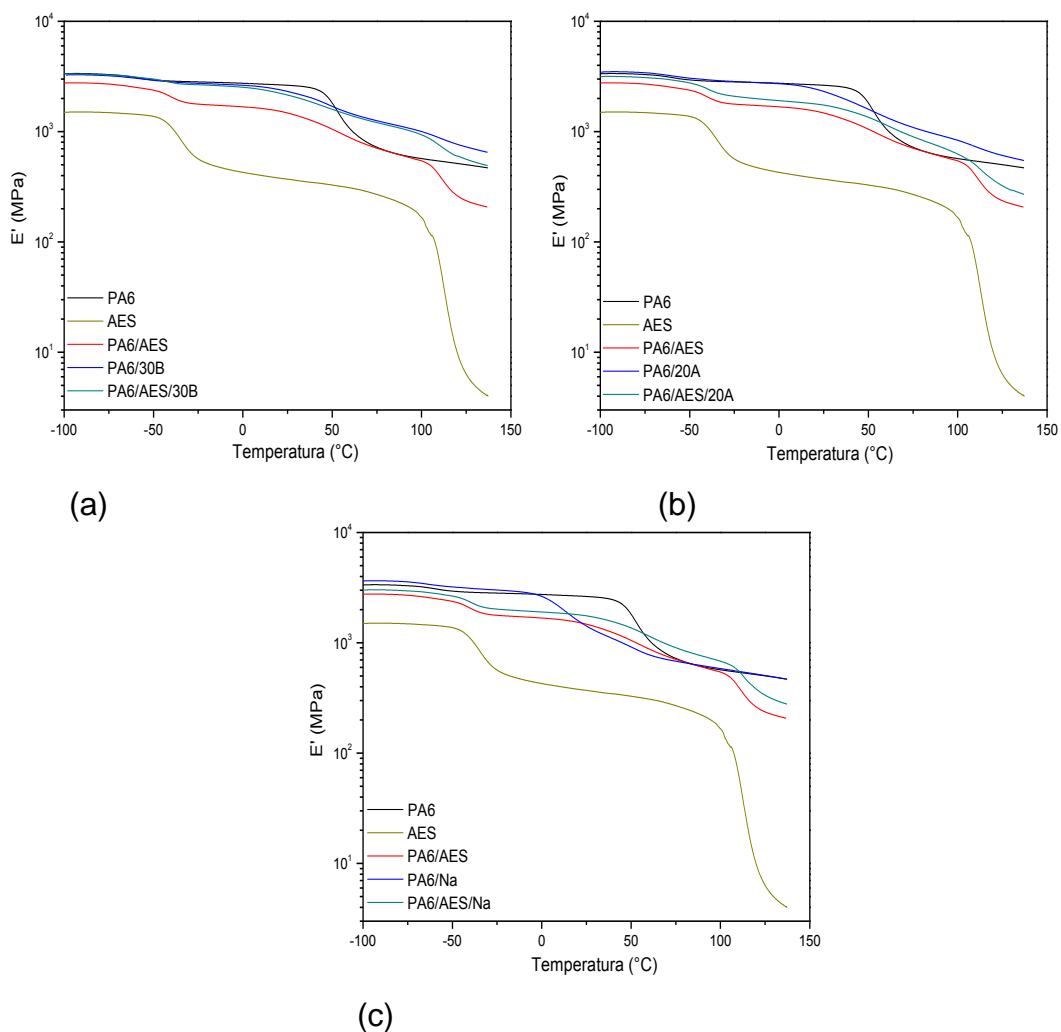


Figura 4.67 Módulo de armazenamento em função da temperatura dos polímeros puros, da blenda PA6/AES, dos nanocompósitos binários (PA6/argila) e sistemas ternários (PA6/AES/argila): (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

O comportamento dos nanocompósitos de blenda PA6/AES compatibilizados com MMA-MA e obtidos através de diferentes sequências de mistura é mostrado nas Figuras 4.68 e 4.69.

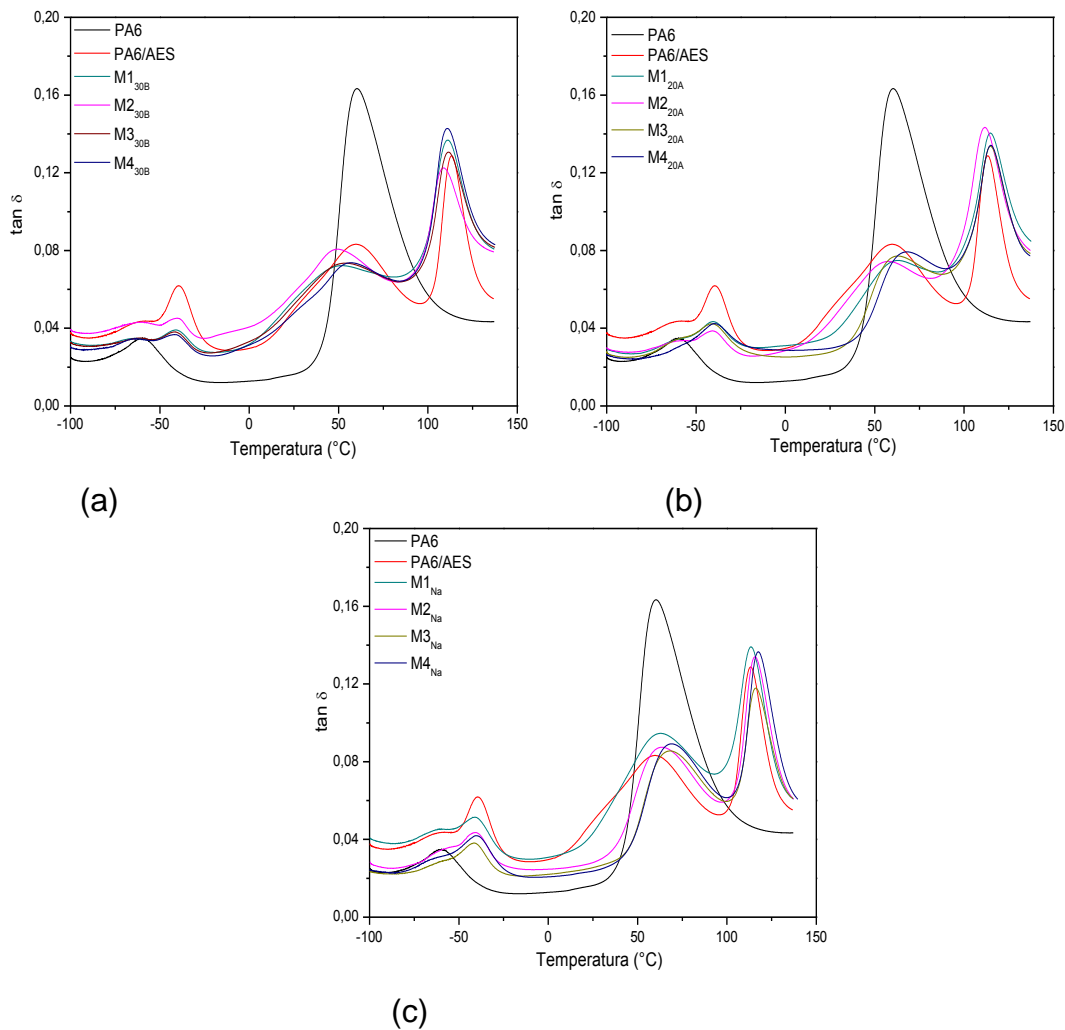


Figura 4.68 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura da PA6 pura, da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

Pode-se verificar na Figura 4.68 que para os nanocompósitos compatibilizados os valores de Tg da PA6 aumentam com a presença das nanoargilas Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, quando comparado com o comportamento da blenda PA6/AES, com exceção da sequência M2_{20A} que apresentou valor de Tg menor que a blenda. Por outro lado, comparando-se as sequências de misturas com Cloisite[®]30B com a blenda PA6/AES, observa-se uma diminuição significativa nos valores de Tg, isto pode estar relacionado com o modificador orgânico desta nanoargila. Quando ocorre esfoliação existe a

possibilidade de migração do surfactante presente entre as galerias da argila para a matriz polimérica e, desta forma, a argila pode estar atuando como plastificante aumentando a distância entre as cadeias da poliamida 6, resultando em uma redução ou ausência de interação entre as macromoléculas e a nanocarga. Através da Figura 4.68 é possível observar também que a intensidade do pico de relaxação α atribuído a Tg da PA6 diminui com a adição das nanoargilas em todos os nanocompósitos estudados, sendo este efeito mais pronunciado nas misturas com Cloisite[®]30B. Isto pode ser devido a estrutura esfoliada e a forte interação entre esta argila e a PA6, ambos os quais restringem a mobilidade das cadeias do polímero e reduzem o valor do pico de amortecimento. Com relação à Tg da fase rica em EPDM verifica-se que a posição do pico de transição não sofreu muita alteração, comparando as sequências de mistura com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ com a blenda binária.

Os resultados apresentados pelas curvas de E' versus temperatura, Figura 4.69, para as misturas com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, mais uma vez demonstram a grande influência da nanoargila em aumentar a rigidez da blenda PA6/AES, uma vez que o módulo de armazenamento para todos os nanocompósitos aumenta com a incorporação das diferentes nanocargas na blenda. No Apêndice B, encontram-se os gráficos de módulo de perda (E'') de todos os sistemas estudados.

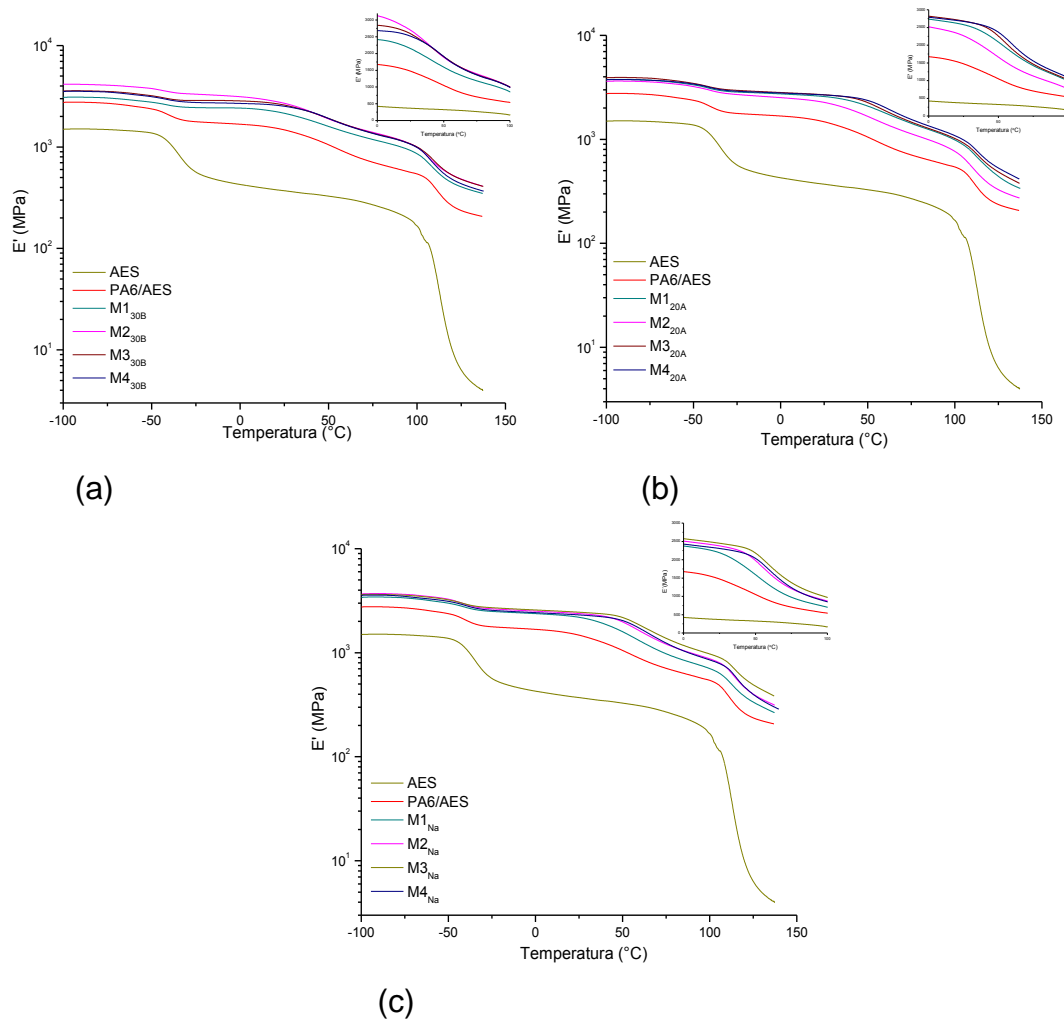


Figura 4.69 Módulo de armazenamento em função da temperatura da blenda PA6/AES e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes seqüências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®] 30B; (b) sistemas com Cloisite[®] 20A; (c) sistemas com Cloisite[®] Na⁺.

Tabela 4.27 Temperatura de transição vítrea e transições secundárias obtidas das curvas de $\tan \delta$ no ensaio de DMTA.

Amostra	AES		PA6	
	Tg (°C) Fase rica em EPDM	Tg (°C) Fase rica em SAN	Tg	
			Fase β	Fase α
PA6	-----	-----	-59,6	60,3
AES	-34,0	115,2	-----	-----
PA6/AES	-39,5	113,2	-----	59,7
PA6/AES/MMA-MA	-40,3	110,2	-----	57,4
PA6/30B	-----	-----	-62,7	58,9
PA6/AES/30B	-41,1	110,9	-----	53,0
M1 _{30B}	-40,8	111,2	-----	51,6
M2 _{30B}	-41,7	108,0	-----	56,1
M3 _{30B}	-41,2	111,4	-----	53,7
M4 _{30B}	-41,8	110,7	-----	56,7
PA6/20A	-----	-----	-64,1	54,7
PA6/AES/20A	-39,0	113,4	-----	64,8
M1 _{20A}	-40,2	114,7	-----	62,7
M2 _{20A}	-40,6	111,7	-----	57,5
M3 _{20A}	-40,9	114,8	-----	62,7
M4 _{20A}	-39,1	114,9	-----	68,8
PA6/Na	-----	-----	-62,6	51,5
PA6/AES/Na	-39,0	114,4	-----	64,2
M1 _{Na}	-41,0	113,4	-----	62,7
M2 _{Na}	-41,2	115,7	-----	63,5
M3 _{Na}	-41,5	116,2	-----	68,2
M4 _{Na}	-40,3	117,4	-----	69,0

Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

As Figuras 4.70, 4.71 e 4.72 mostram os resultados obtidos para a temperatura de deflexão térmica (HDT) dos sistemas com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, respectivamente. A adição das nanoargilas aumenta a HDT da PA6, como esperado, sendo este efeito mais pronunciado para o nanocompósito PA6/30B, que foi de 65% em relação à matriz. Um aumento bastante significativo desta propriedade também foi observado pela adição da Cloisite[®]30B na blenda PA6/AES. A melhora apresentada pelos

nanocompósitos com Cloisite[®]30B está relacionada com a melhor dispersão das lamelas deste silicato na matriz polimérica em relação às outras nanoargilas. Observa-se ainda que a adição do compatibilizante MMA-MA diminui a HDT do sistema ternário com Cloisite[®]30B (PA6/AES/30B), porém os nanocompósitos compatibilizados apresentaram comportamento térmico superiores aos encontrados para a PA6 e para a blenda PA6/AES. Por outro lado, a adição do compatibilizante nos sistemas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, em geral, aumenta a HDT destes materiais.

Analisando as diferentes seqüências de mistura adotadas, aparentemente a variação na seqüência não causou efeito considerável na HDT das misturas com Cloisite[®]30B, uma vez que os valores obtidos para as diferentes seqüências foram bem próximos. Para as seqüências de mistura com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ os aumentos nos valores de HDT foram bem próximos, no entanto, uma redução da HDT foi observado para as seqüências M3_{20A} e M3_{Na}. Os valores de HDT obtidos para todos os sistemas estudados estão apresentados no Apêndice C.

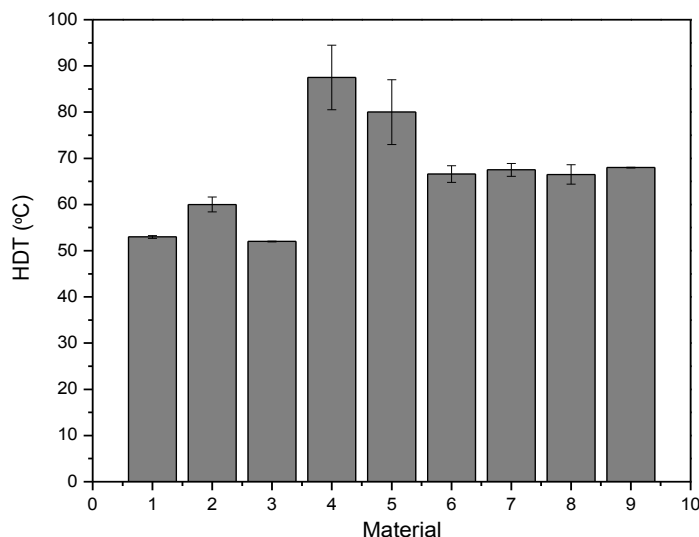


Figura 4.70 HDT da PA6 pura, das blenda PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA, do sistema ternário PA6/AES/30B e dos materiais obtidos através de diferentes seqüências de mistura: (1) PA6; (2) PA6/AES; (3) PA6/AES/MMA-MA; (4) PA6/30B; (5) PA6/AES/30B; (6) M1_{30B}; (7) M2_{30B}; (8) M3_{30B}; (9) M4_{30B}.

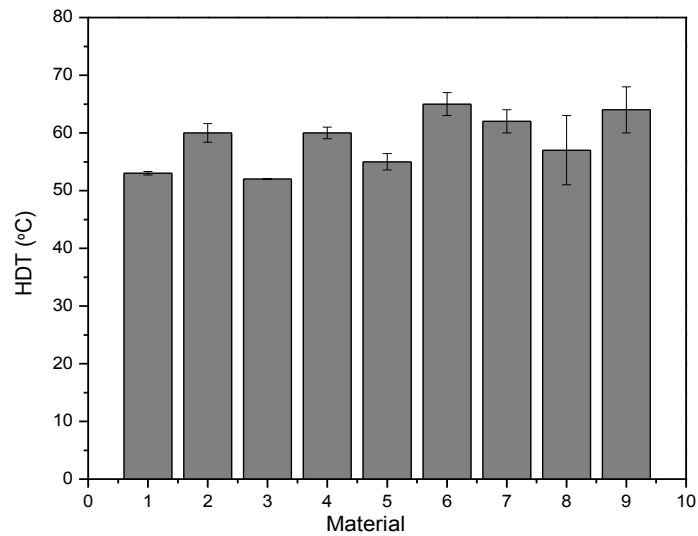


Figura 4.71 HDT da PA6 pura, das blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA, do sistema ternário PA6/AES/20A e dos materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura: (1) PA6; (2) PA6/AES; (3) PA6/AES/MMA-MA; (4) PA6/20A; (5) PA6/AES/20A; (6) M1_{20A}; (7) M2_{20A}; (8) M3_{20A}; (9) M4_{20A}.

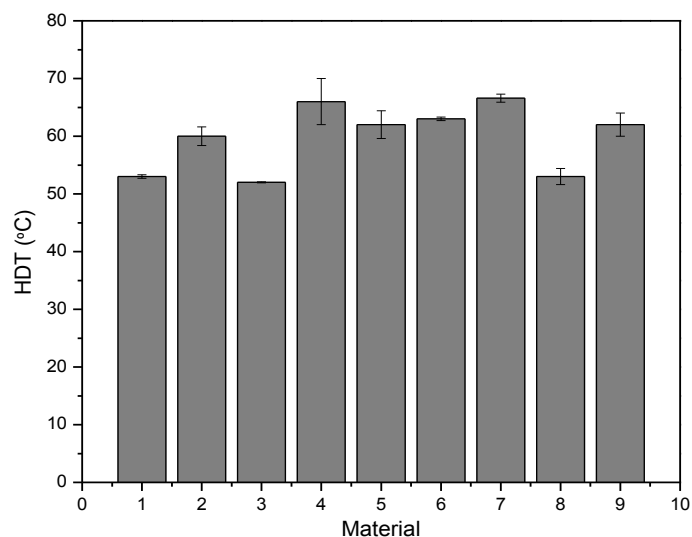


Figura 4.72 HDT da PA6 pura, das blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA, do sistema ternário PA6/AES/Na e dos materiais obtidos através de diferentes sequências de mistura: (1) PA6; (2) PA6/AES; (3) PA6/AES/MMA-MA; (4) PA6/Na; (5) PA6/AES/Na; (6) M1_{Na}; (7) M2_{Na}; (8) M3_{Na}; (9) M4_{Na}.

4.3.2.4 Espalhamento de Raios-X em Baixo ângulo (SAXS)

Após a aquisição de dados de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, várias correções são necessárias antes que a curva de espalhamento possa ser utilizada para o estudo estrutural dos sistemas. As intensidades obtidas foram normalizadas pela intensidade do feixe primário de modo a levar em conta o decréscimo natural da intensidade emitida pela fonte de radiação síncrotron com o tempo de análise. Além disso, a curva de espalhamento obtida está atenuada pela absorção da amostra, sendo necessária a sua correção antes da subtração do espalhamento parasita. Essa intensidade parasita é um espalhamento adicional causado pelos elementos óticos inseridos no caminho do feixe após a amostra (fendas, janelas, etc). A correção relativa a este espalhamento é realizada subtraindo-se a curva de espalhamento da amostra da curva de espalhamento parasita, que seria o espectro de SAXS do kapton sem nenhuma amostra [70, 95, 102]. Todo este procedimento de correção foi realizado através do software FIT2D.

Para as análises da PA6 e dos nanocompósitos as amostras foram submetidas a um tratamento não isotérmico no DSC e durante este tratamento foram obtidos os registros de SAXS. As temperaturas selecionadas foram tomadas com base nos resultados de DSC apresentados no item 4.3.2.3. Durante o resfriamento foi analisado o comportamento estrutural das amostras em temperaturas próximas a ambiente e à temperatura de cristalização. Já para o segundo aquecimento avaliou-se os períodos longos das amostras na região próxima à temperatura de fusão dos materiais e também na temperatura ambiente.

Os padrões de SAXS bidimensionais corrigidos da PA6 obtidos durante o resfriamento e segundo aquecimento são mostrados nas Figuras 4.73 e 4.74, respectivamente.

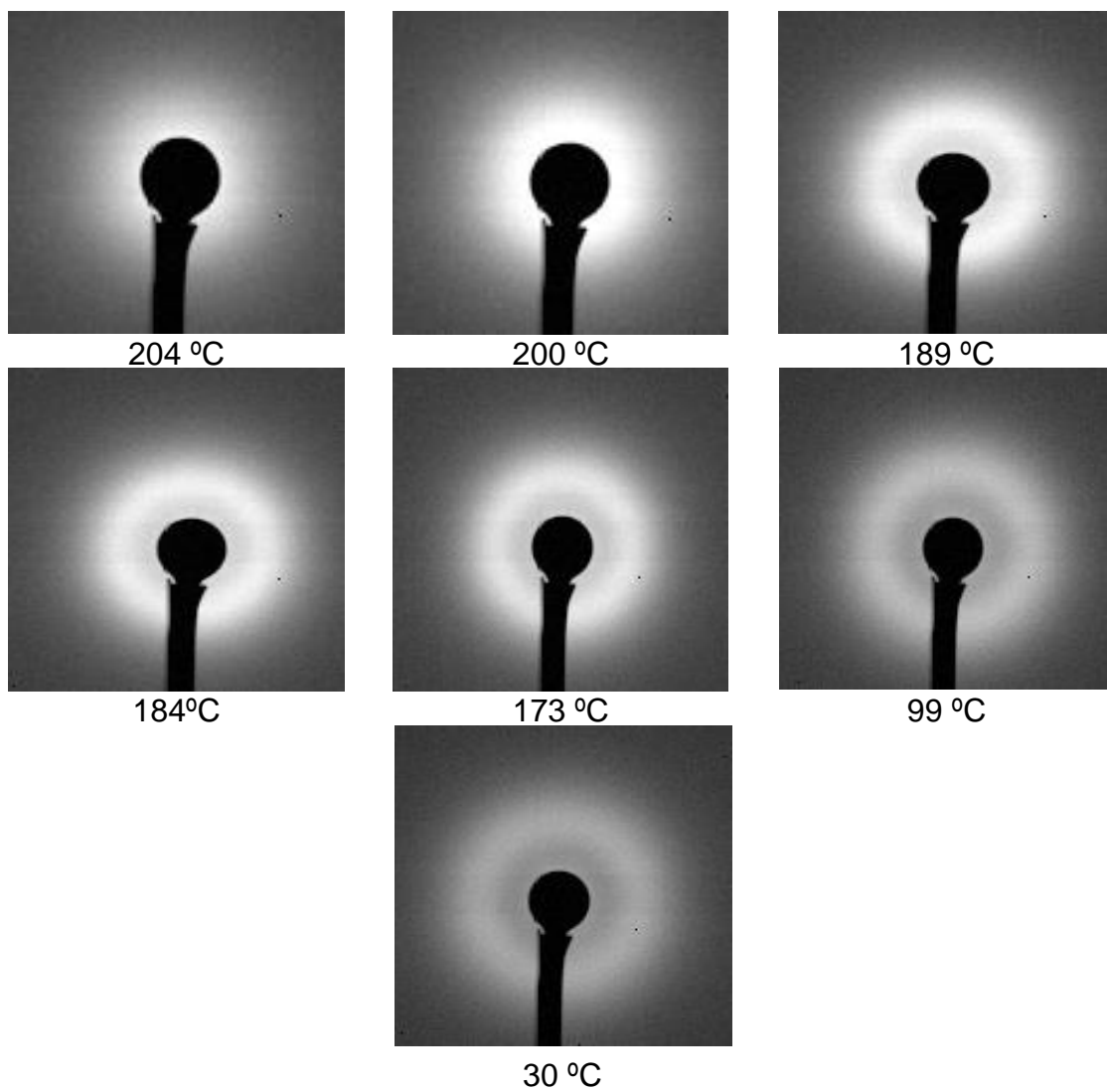


Figura 4.73 Padrões de SAXS da PA6 obtidos durante o resfriamento da amostra.

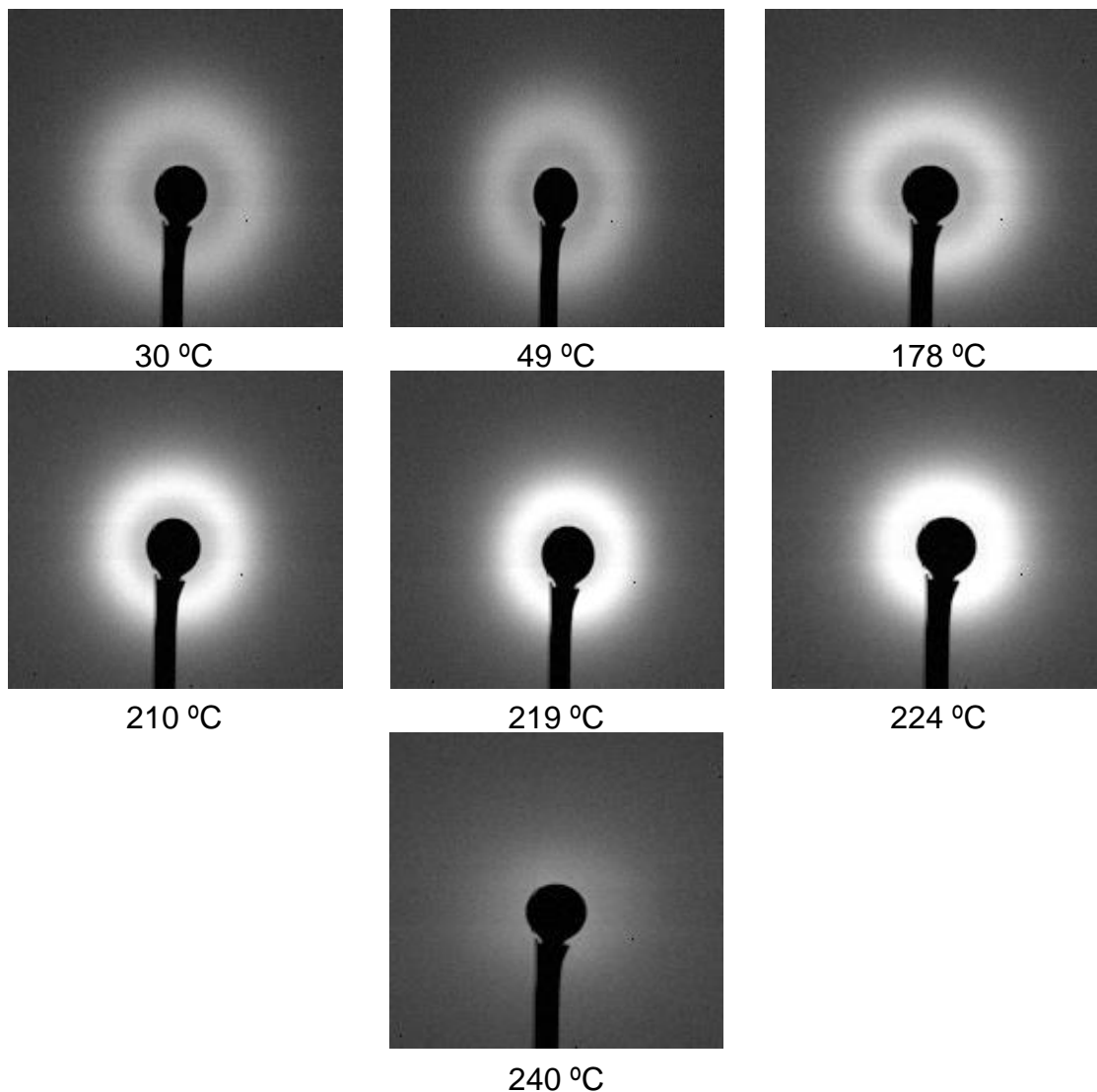


Figura 4.74 Padrões de SAXS da PA6 obtidos durante o segundo aquecimento da amostra.

Verifica-se que o perfil de espalhamento é isotrópico e que dependendo da temperatura diferentes padrões de SAXS são obtidos para a amostra de PA6. Durante o resfriamento um pequeno espalhamento é observado para temperatura de 204°C, o que indica que pequenos cristais começam a se formar; a intensidade de espalhamento aumenta com a redução da temperatura, sendo que o máximo de espalhamento é obtido para as temperaturas 189 e 184°C, as quais são próximas da temperatura de cristalização da PA6 (188,4°C, obtido por DSC). Durante o segundo aquecimento (Figura 4.74) a intensidade de espalhamento aumenta com a

temperatura e desaparece em $T = 240^{\circ}\text{C}$, temperatura na qual a amostra encontra-se completamente fundida. A partir desses padrões bidimensionais, foram obtidas as curvas de intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q) apresentadas na Figura 4.75.

Pode-se observar na Figura 4.75 que as curvas de PA6 apresentam um pico, referente ao espalhamento gerado pela presença de lamelas cristalinas de espessura l_c e separadas periodicamente por fase amorfa com espessura l_a , formando o período longo L , conforme modelo de duas fases. Na Figura 4.75 (a) são mostrados os resultados de SAXS obtidos durante o resfriamento da amostra, onde se observa que o pico característico associado à periodicidade lamelar surge bem definido no início da cristalização ($T = 189^{\circ}\text{C}$), indicando o crescimento (aumento da fração volumétrica da fase cristalina) das estruturas lamelares e cristalinas. Quando se analisa as curvas de SAXS obtidas durante o segundo aquecimento (Figura 4.75 (b)), verifica-se um deslocamento do pico lamelar para menores valores de q até desaparecer completamente em $T = 240^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura corresponde à fusão completa da fase cristalina da PA6.

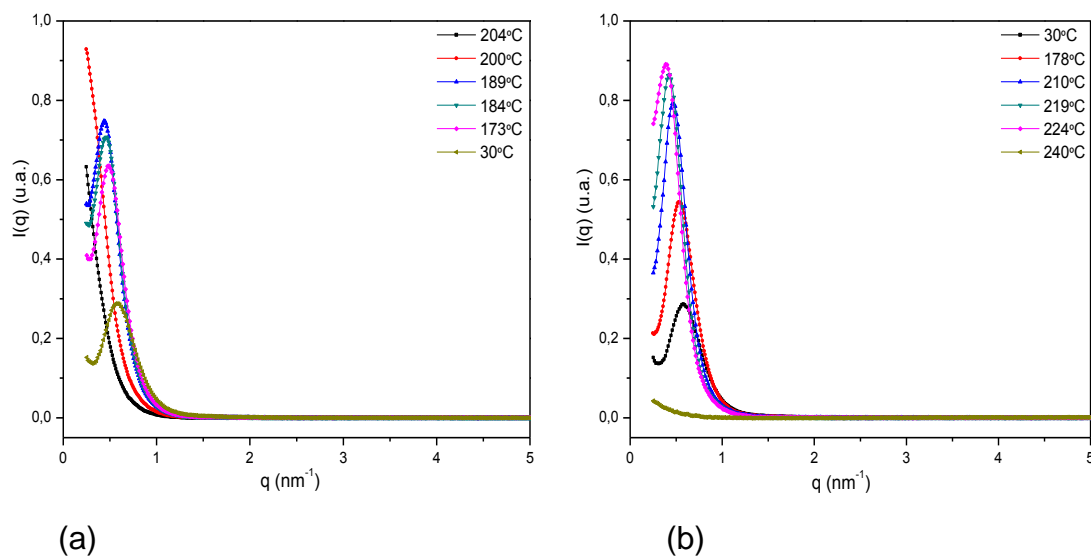


Figura 4.75 Curvas de $I(q)$ da PA6 em diferentes temperaturas: (a) obtidas durante o resfriamento e (b) segundo aquecimento.

Para a obtenção do período longo os valores de intensidade tiveram ainda que ser corrigidos com relação ao background térmico, I_B , o qual

corresponde às flutuações de densidade eletrônica geradas pela temperatura e que provocam um espalhamento adicional em toda a curva. Para a determinação de I_B utilizou-se o método de Bonart, que considera que este espalhamento adicional provoca um desvio positivo da Lei de Porod. Segundo esta lei, para um modelo ideal bifásico, a intensidade de espalhamento para altos valores de q é dado por:

$$I(q) = \frac{1}{q^4} \left(\frac{Q^* \cdot S_{total}}{\pi \cdot V_{total}} \right) \quad (4.2)$$

onde Q^* é a invariante absoluta, S_{total} é a área interfacial total das partículas no sistema e V_{total} é o volume total ocupado pelas partículas. Com a presença de I_B a equação 4.2 se torna:

$$I(q) = I_B + \frac{1}{q^4} \left(\frac{Q^* \cdot S_{total}}{\pi \cdot V_{total}} \right) \quad (4.3)$$

Logo, I_B pode ser determinado a partir da inclinação da curva $I(q) \cdot q^4$ em função de q^4 [70, 102]. O valor de I_B encontrado deve ser subtraído dos dados de intensidade $I(q)$. A Figura 4.76 apresenta a curva obtida para a PA6, para $T = 30^\circ\text{C}$. Já a Figura 4.77 apresenta a curva obtida após correção de Lorentz para esta amostra e compara a curva de $I(q) \cdot q^2$ vs q sem correção e após subtração de I_B . Este procedimento foi aplicado para todas as amostras analisadas bem como para as amostras de blendas apresentadas no item 4.2.4.

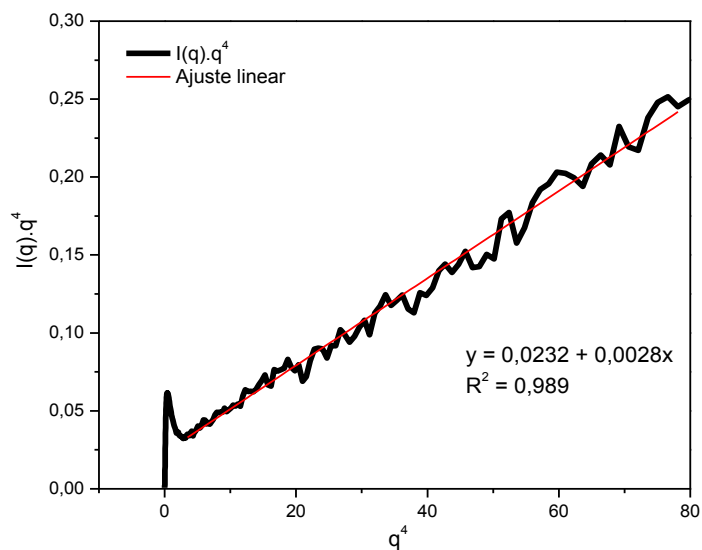


Figura 4.76 Determinação de I_B para uma amostra de PA6.

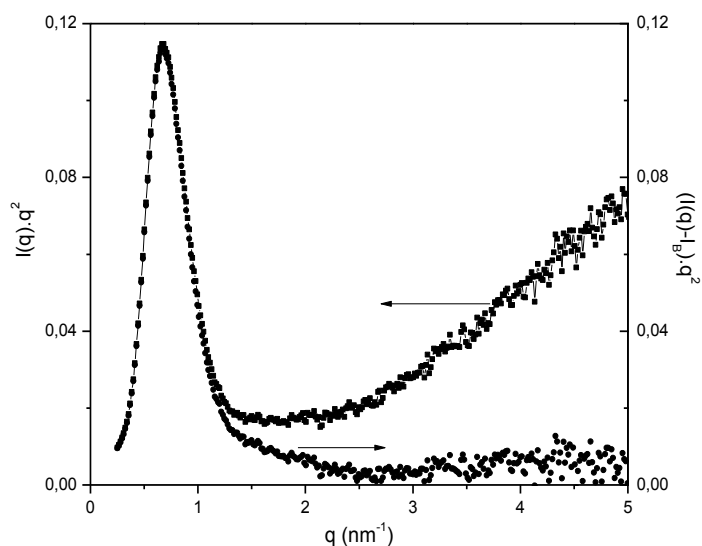


Figura 4.77 Curva de SAXS após correção de Lorentz para a PA6 ($T = 30^\circ\text{C}$). Efeito do espalhamento adicional I_B para altos valores de q .

Na Figura 4.78 são apresentadas as curvas obtidas para a amostra de PA6 após esta correção e aplicando-se a correção de Lorentz. A partir destas curvas é possível determinar o período, L , o qual é obtido através do valor q_m (valor máximo do pico de espalhamento), conforme equação 2.4.

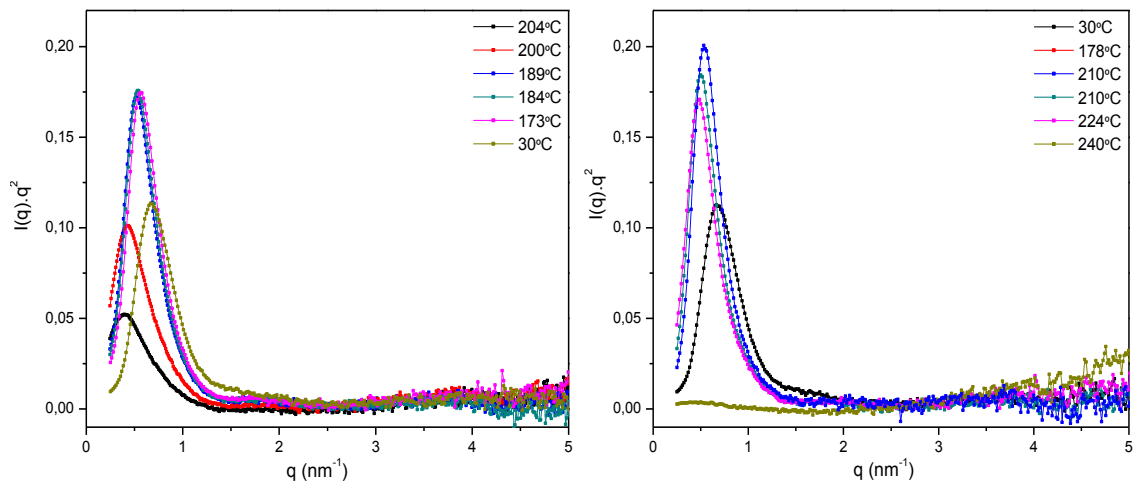


Figura 4.78 Curvas de $I(q) \cdot q^2$ (correção de Lorentz) da PA6 em diferentes temperaturas: (a) obtidas durante o resfriamento e (b) segundo aquecimento.

Determinação dos Parâmetros Lamelares da PA6

Para a determinação da espessura da lamela cristalina (l_c) e espessura interlamelar amorfa (l_a) da PA6 não foi possível utilizar a equação 2.4, uma vez que não possuímos os valores de X_c obtidos durante o resfriamento e segundo aquecimento. Desta forma, a evolução dos parâmetros lamelares da PA6 durante cada ciclo de temperatura foi analisada assumindo o modelo ideal bifásico em escala nanométrica para a morfologia do sistema observado, e fazendo o cálculo da função correlação unidimensional, $\gamma_1(r)$, dos espectros de SAXS.

A função correlação (equação 2.6) é a transformada de Fourier da curva de espalhamento após correção de Lorentz. No entanto, a integração a ser efetuada nesta equação deve ser realizada na faixa de $0 \leq q \leq \infty$. Uma vez que os dados foram coletados em uma faixa angular finita ($0,3 \leq q \leq 5,0$, neste caso) é necessário extrapolar a intensidade de espalhamento $I(q)$ para $q \rightarrow \infty$ antes de ser aplicada a transformada de Fourier.

A extrapolação para $q \rightarrow \infty$ foi realizada através da equação:

$$I(q) = \left(\frac{P}{q^4} \right) \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (4.4)$$

onde, $P = QS/\pi V$. O parâmetro σ é uma medida da espessura da interface, cujo valor é dado por $(2\pi)^{1/2}\sigma$.

Esta equação nada mais é do que a equação original de Porod (equação 4.2) modificada por Ruland [74, 108], a qual considera o efeito da presença de uma interface de largura finita entre as duas fases do sistema (no caso da PA6, interface cristalina-amorfa). A existência desta interface causa uma depleção do espalhamento para altos ângulos, resultando em uma inclinação negativa para a curva. Tal efeito é conhecido como desvio negativo da Lei de Porod. O termo exponencial corrige a contribuição desta interface. A análise mais detalhada deste efeito na curva de Porod é encontrada na literatura [70, 108].

A partir da equação 4.4 plota-se um gráfico $\ln(I(q)q^4)$ vs q^2 , a partir do qual se obtém os valores de P e σ , possibilitando assim a determinação da função para a extrapolação do gráfico $I(q)$ vs q para altos valores de q . É importante ressaltar que $I(q)$ já deve estar corrigido com relação ao background térmico (I_B), conforme procedimento descrito anteriormente. A Figura 4.79 apresenta este gráfico para a amostra de PA6 pura.

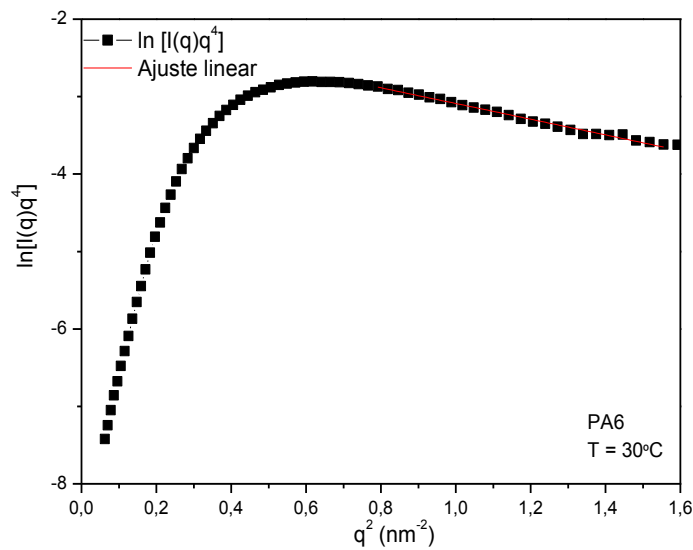


Figura 4.79 Gráfico utilizado para a determinação dos parâmetros de Porod (P e σ) para a amostra de PA6 obtida durante o ciclo de resfriamento ($T = 30^\circ\text{C}$).

A Figura 4.80 compara a curva de $I(q)q^2$ versus q experimental com a curva após extrapolação para $q \rightarrow \infty$ para a amostra de PA6. A junção de pontos experimentais com a função de Porod modificada foi realizada a partir de $q = 0,8 \text{ nm}^{-1}$.

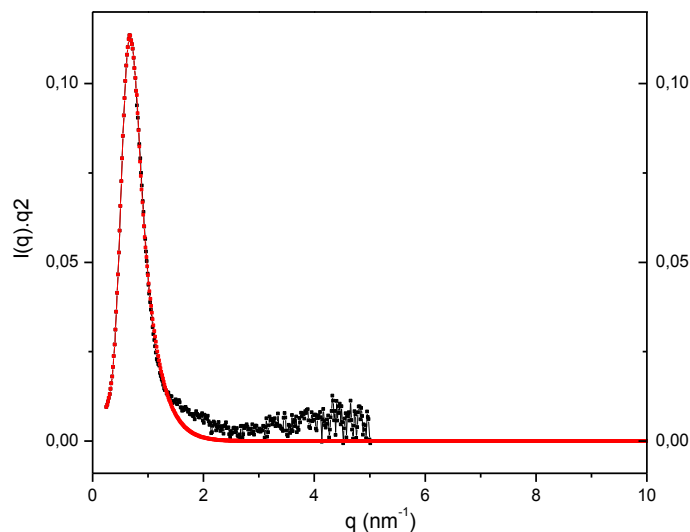


Figura 4.80 Curva de $I(q)q^2$ ilustrando a extrapolação para altos valores de q .

Após todas as correções e extrapolações a transformada de Fourier foi então aplicada na curva $I(q)q^2$ versus q para a determinação da função

unidimensional, $\gamma_1(r)$, para a amostra de PA6. O software utilizado para este procedimento foi o Origin 9.0 através do algoritmo Fast Fourier Transform (FFT).

A Figura 4.81 apresenta as curvas de γ_1 em função de r para a PA6, obtidas durante os ciclos de resfriamento e segundo aquecimento da amostra. A Tabela 4.28 apresenta os valores do período longo, espessura da lamela cristalina (l_c) e camada amorfa (l_a), obtidos pela análise de cada uma das curvas de função correlação. Baseando-se em outros trabalhos da literatura [58, 70, 76, 84], assumiu-se que o valor de maior espessura, l_1 , corresponde a espessura da lamela cristalina e o menor valor, l_2 , a espessura da camada amorfa. Os valores de l_1 e l_2 foram calculados através dos métodos descritos pelas equações 2.9 e 2.12, e serão designados pelos índices **a** (equação 2.9, l_{ca} e l_{aa}) e **b** (equação 2.12, l_{cb} e l_{ab}).

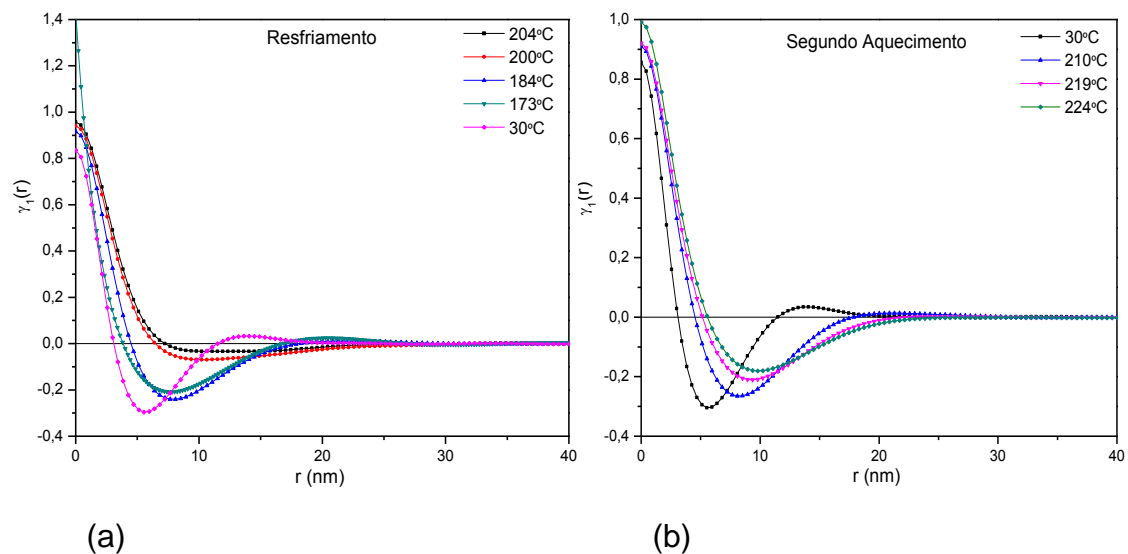


Figura 4.81 Curvas de função correlação unidimensional: (a) obtidas durante o resfriamento da amostra e (b) segundo aquecimento.

A Figura 4.82 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros lamelares durante o resfriamento e aquecimento da amostra. Analisando-se a Figura 4.82 (a), verifica-se uma pequena redução em L para temperaturas elevadas e este comportamento, aparentemente, é devido a diminuição da espessura da camada amorfa. Por outro lado, para temperaturas mais baixas

(30°C), l_c parece contribuir de maneira mais significativa para a redução em L do que l_a . Quando se analisa o comportamento apresentado por l_c , não se observa variações significativas nos valores obtidos quando a temperatura diminui de 204 para 173°C. No entanto, uma redução bastante acentuada em l_c é observada para $T = 30^\circ\text{C}$. Este fato já foi descrito na literatura para o PBT [76], sendo interpretado como a formação de lamelas secundárias, de menor espessura, localizadas entre as lamelas primárias (em altas temperaturas). O resfriamento da amostra até 30°C completa a cristalização do sistema possibilitando a formação de lamelas de espessura menor. Assim, L e l_c diminuem. Durante o segundo aquecimento (Figura 4.82 (b)), observa-se um aumento em L com o aumento de temperatura. Este aumento parece ser devido ao aumento em l_c , o qual segue a mesma tendência que L no aquecimento. Comportamento semelhante já foi verificado na literatura para outros polímeros [76, 88].

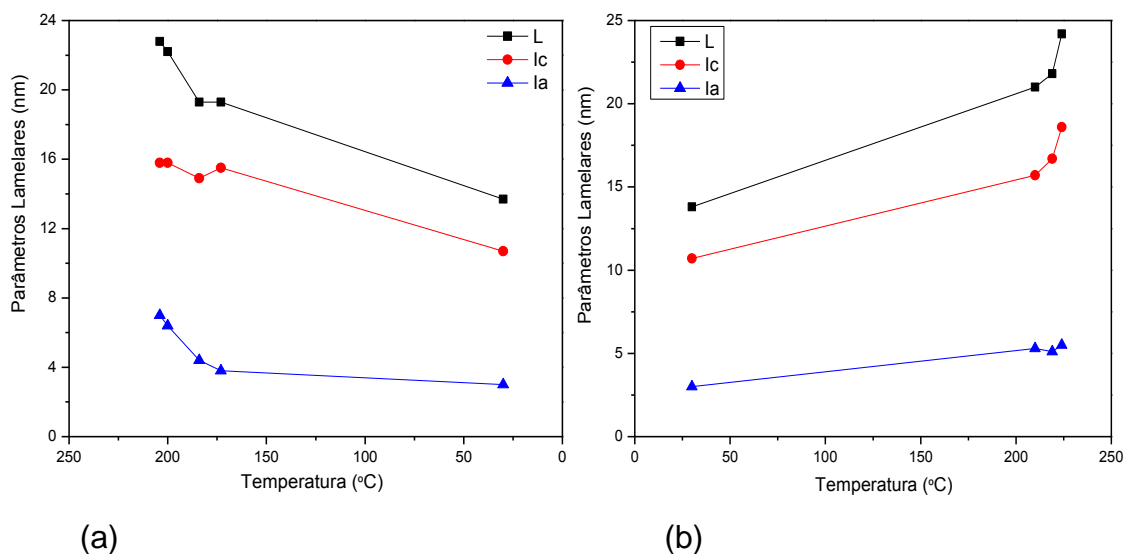


Figura 4.82 Parâmetros lamelares, L , l_c e l_a , obtidos a partir da função correlação em diferentes temperaturas: (a) obtidas durante o resfriamento da amostra e (b) segundo aquecimento. Obtidos através da equação 2.9.

Verma e colaboradores [109] apresentaram em seus trabalhos as mudanças morfológicas que ocorrem em polímeros semicristalinos durante a

cristalização e subsequente fusão, conforme ilustrado na Figura 4.83. De acordo com os autores, a cristalização tem início com a cristalização primária, a qual resulta na formação de esferulitos compostos de pilhas de lamelas primárias. Estas pilhas de lamelas primárias são compostas por cerca de 5 a 10 lamelas que estão separadas umas das outras por um material líquido, o qual tem dimensões da ordem de 1000 Å. A cristalização secundária ocorre neste meio líquido por meio da formação de pilhas de lamelas secundárias, que são constituídas de lamelas mais finas que o empilhamento lamelar primário. A formação destas lamelas secundárias resulta em uma diminuição na densidade de material amorfo neste meio líquido. Durante o aquecimento da amostra as lamelas secundárias mais finas fundem antes que as lamelas primárias.

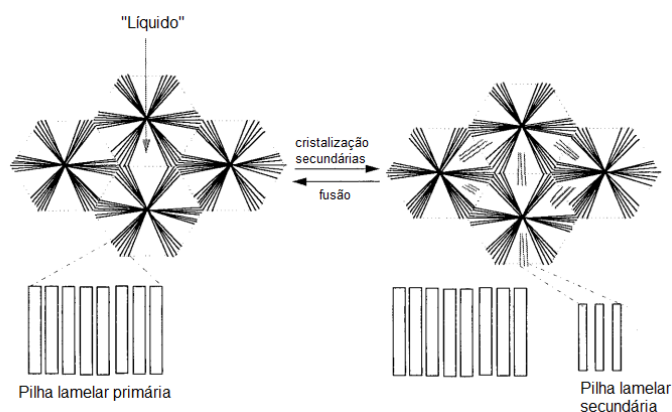


Figura 4.83 Modelo apresentando a mudanças morfológicas que ocorrem durante a cristalização e fusão subsequente [109].

Tabela 4.28 Parâmetros microestruturais obtidos por SAXS para a amostra de PA6.

	Temperatura (°C)	L (nm)	l_{ca} (nm)	l_{aa} (nm)	l_{cb} (nm)	l_{ab} (nm)
Resfriamento	204	22,8	15,8	7,0	16,9	5,7
	200	22,2	15,8	6,4	16,7	5,5
	184	19,3	14,9	4,4	15,0	5,2
	173	19,3	15,5	3,8	17,3	2,8
	30	13,7	10,7	3,0	10,2	3,8
Aquecimento	30	13,8	10,7	3,0	9,7	4,1
	210	21,0	15,7	5,3	16,3	4,6
	219	22,0	16,7	5,1	16,1	5,9
	224	24,2	18,6	5,5	18,7	5,5

Nanocompósitos Obtidos através de Diferentes Sequências de Mistura

As curvas de SAXS das montmorilonitas Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A medidas na temperatura ambiente são apresentadas na Figura 4.84 (a) e (b), respectivamente. Verifica-se que a argila organofílica Cloisite[®]30B apresenta um pico característico em $q = 3,9 \text{ nm}^{-1}$, o qual corresponde ao espaçamento- d de 1,61 nm, determinado pela equação $d = 2\pi/q$, conforme literatura [110]. Para a amostra de Cloisite[®]20A (Figura 4.84 (b)), um pico de reflexão basal em $q = 2,4 \text{ nm}^{-1}$ é observado, o qual corresponde a um espaçamento de 2,61nm. Além desse pico, pode-se notar a presença de um segundo ombro em aproximadamente $q = 5,0 \text{ nm}^{-1}$. As curvas de $I(q)$ versus q^2 destas nanocargas são apresentadas na Figura 4.85.

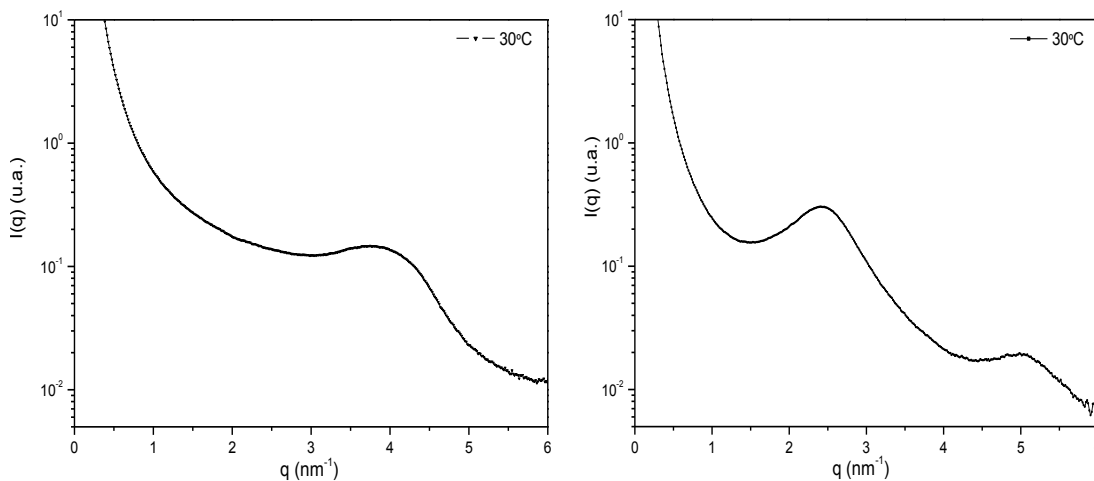
(a) Cloisite[®]30B(b) Cloisite[®]20A

Figura 4.84 Curvas de $I(q)$ das nanoargilas Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A obtidas durante o segundo aquecimento.

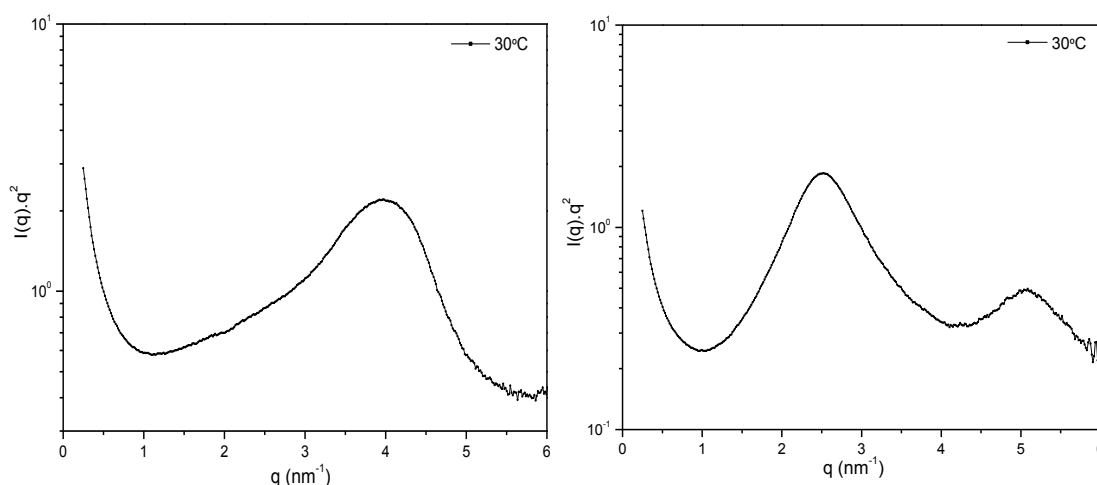
(a) Cloisite[®]30B(b) Cloisite[®]20A

Figura 4.85 Curvas de $I(q).q^2$ (correção de Lorentz) das nanoargilas Cloisite[®]30B e Cloisite[®]20A obtidas durante o segundo aquecimento.

Da mesma forma que a técnica de difração de raios-X de alto ângulo (WAXD), informações qualitativas sobre a dispersão das nanoargilas nos nanocompósitos poliméricos também podem ser obtidas por SAXS. Diferenças nos níveis de dispersão das diferentes nanocargas podem ser observadas através da intensidade e posição do pico das nanoargilas nas curvas de SAXS. A Figura 4.86 apresenta os resultados de SAXS obtidos durante os ciclos de resfriamento e segundo aquecimento para a sequência de mistura M1 com as diferentes nanoargilas (este sistema será tomado como uma amostra representativa). Verifica-se que para a mistura M1_{30B} (Figura 4.86 (a)) o pico característico da nanoargila Cloisite[®]30B desaparece nas curvas de SAXS, independentemente da temperatura, indicando estrutura esfoliada. Para a mistura M1_{20A} os picos característicos (001) e (002) aparecem em 1,77 e 3,62 nm⁻¹, respectivamente, indicando estrutura intercalada. Por fim, analisando a mistura M1_{Na} (Figura 4.86 (c)), observa-se a presença do pico característico da nanoargila Cloisite[®]Na⁺ em aproximadamente 2,25 nm⁻¹, indicando também a presença de estrutura intercalada para este sistema. As sequências de mistura M2, M3 e M4 com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, apresentaram o mesmo tipo de estrutura (intercalada/esfoliada) que às das misturas M1_{30B},

$M1_{20A}$ e $M1_{Na}$, respectivamente. As curvas de $I(q)$ destas sequências estão apresentadas no Apêndice D.

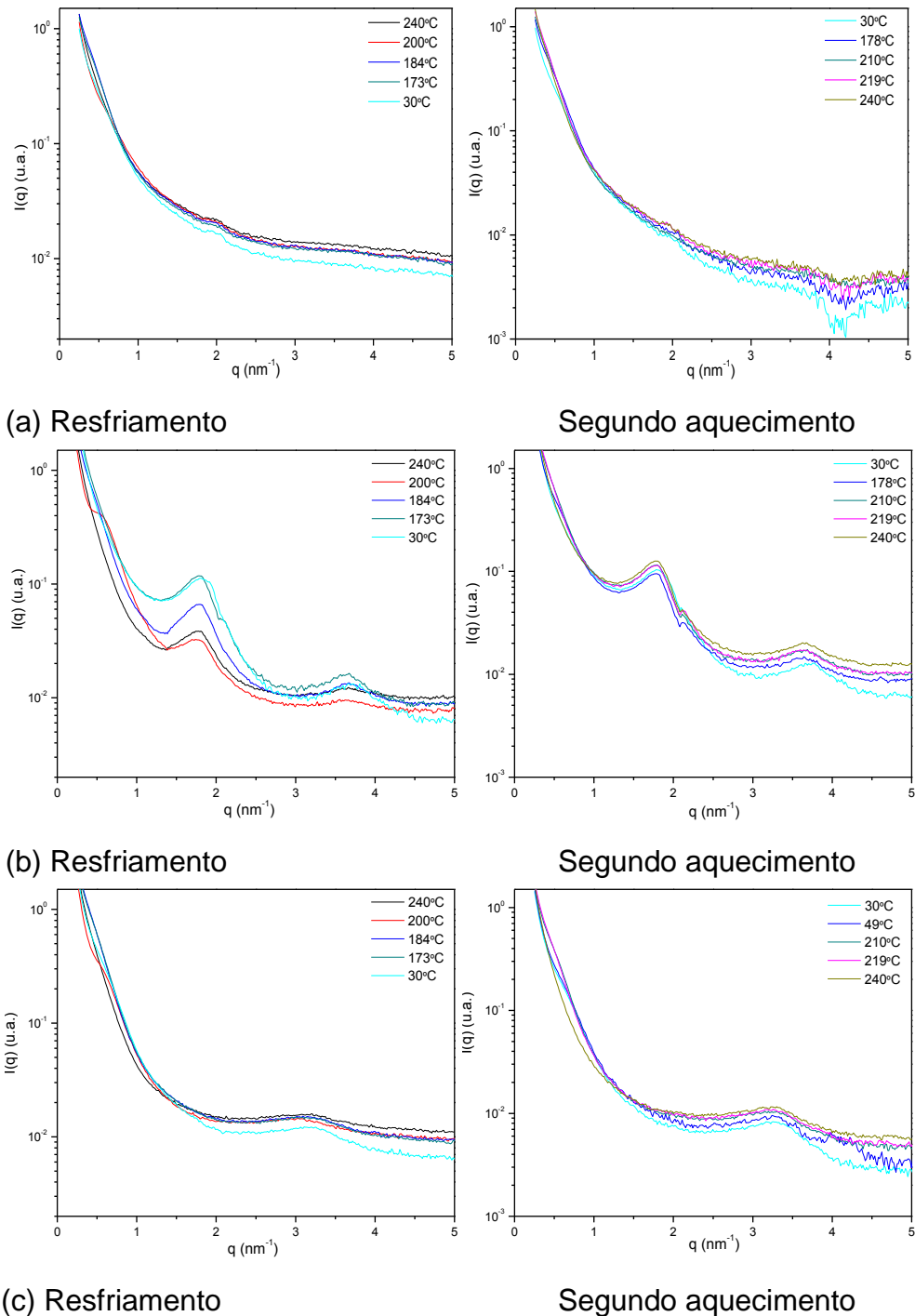


Figura 4.86 Curvas de $I(q)$ da sequência de mistura M1 obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) $M1_{30B}$; (b) $M1_{20A}$; (c) $M1_{Na}$.

Determinação dos Parâmetros Lamelares dos Nanocompósitos Poliméricos

Para amostras de nanocompósitos polímero/argila os dados de SAXS obtidos experimentalmente contém a contribuição do polímero bem como das lamelas de silicato. Desta forma, a aplicação da função correlação para a obtenção dos parâmetros estruturais destes materiais torna-se mais complicada do que quando se analisa o polímero sozinho. Embora os nanocompósitos apresentem uma quantidade comparável de material cristalino que a PA6 pura, pouco deste material é incorporado dentro da estrutura lamelar devido à restrição do crescimento dos cristais pela presença da nanoargila dispersa. A nanoargila apresenta o efeito de inibir a mobilidade da cadeia polimérica e fisicamente impedir o crescimento das pilhas lamelares do polímero, alterando, desta forma, a sua morfologia lamelar [79, 81]. Assim, para uma análise detalhada do espalhamento associado com a região cristalina do polímero é necessário remover o espalhamento das lamelas de silicato. O procedimento adotado no presente estudo será o mesmo utilizado nos trabalhos de Lincoln e colaboradores [58, 111]. De acordo com os autores, os padrões de espalhamento coletados a uma temperatura maior que a temperatura de fusão do polímero ($T > T_m$), os quais contém apenas o espalhamento das lamelas de silicato, devem ser subtraídos dos dados de SAXS coletados a uma temperatura inferior à T_m ($T' < T_m$). Após a subtração o espalhamento resultante em T' pertencerá apenas ao polímero. Assumindo que o processo de cristalização e fusão (segundo aquecimento) não altera drasticamente a distribuição das lamelas de silicato nos nanocompósitos, os perfis de SAXS do nanocompósito fundido (neste caso, $T = 240^\circ\text{C}$) pode ser usado para remover a contribuição das lamelas de argila para $T = T'$. A viabilidade da remoção do espalhamento das lamelas de silicato diminui com o aumento de ΔT ($\Delta T = T_m - T'$) [111]. Foi verificado pelos autores, bem como através dos dados experimentais do presente estudo, uma falta de consistência nas análises dos dados para baixas temperaturas (altos ΔT), indicando que para a temperatura ambiente, por exemplo, a remoção das lamelas de silicato não é completa e a análise da função correlação não pode ser realizada.

Comparando-se as curvas de intensidades de SAXS para cada nanocarga apresentadas na Figura 4.86, verifica-se que o espalhamento das nanoargilas (quando se analisa uma única amostra) não muda durante os ciclos de resfriamento e aquecimento, como indicado pela similaridade na forma e retenção dos picos de Bragg. Uma vez que a contribuição das lamelas de silicato nas curvas de SAXS não sofre alteração, o espalhamento dos cristais da PA6 nos nanocompósitos é obtido pela subtração do perfil de espalhamento do nanocompósito fundido (240°C), conforme procedimento descrito anteriormente. Um exemplo desta metodologia é apresentada na Figura 4.87 para a amostra M1_{30B}. A curva de $I(q)$ já está corrigida em relação ao background térmico, I_B . Verifica-se que após remoção do espalhamento resultante das lamelas de silicato, o pico característico da estrutura cristalina para este nanocompósito torna-se similar ao apresentado pela PA6 pura (Figura 4.75). Além disso, o rompimento da estrutura lamelar do polímero pela presença da nanoargila é refletido pela diminuição da intensidade deste pico em relação ao pico da PA6 [111].

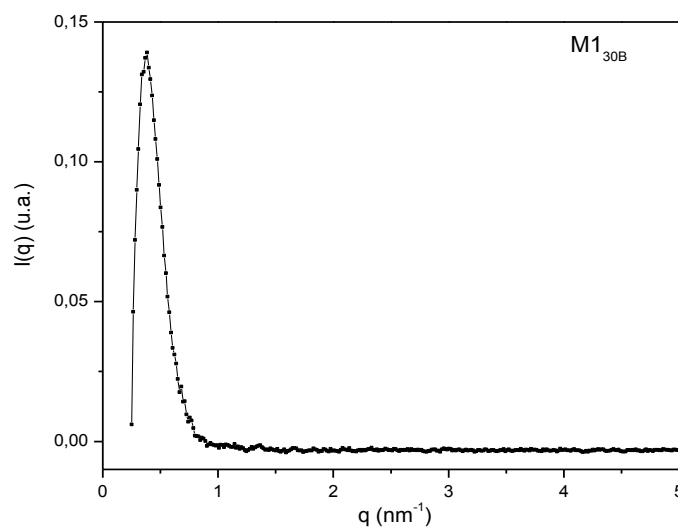


Figura 4.87 Curva de $I(q)$ da sequência de mistura M1_{30B} a 184°C após remoção do efeito do espalhamento da nanoargila.

A Figura 4.88 apresenta as curvas de função correlação para a sequência de mistura M1, com diferentes nanoargilas, obtidas para a

temperatura de 200°C. Os parâmetros lamelares destas composições estão apresentados na Tabela 4.29. Observa-se que L e l_c dos sistemas diminuem com a adição da nanoargila. Isto indica que a presença das nanocargas está influenciando o processo de formação e crescimento das lamelas cristalinas e que, além disso, contribui para a formação de domínios cristalinos de diferentes tamanhos.

Para a mistura com Cloisite®30B (Figura 4.88 (a)), verifica-se que o segundo máximo na curva de função correlação é bastante largo, indicando a presença de lamelas cristalinas com larga distribuição de valores de período longo.

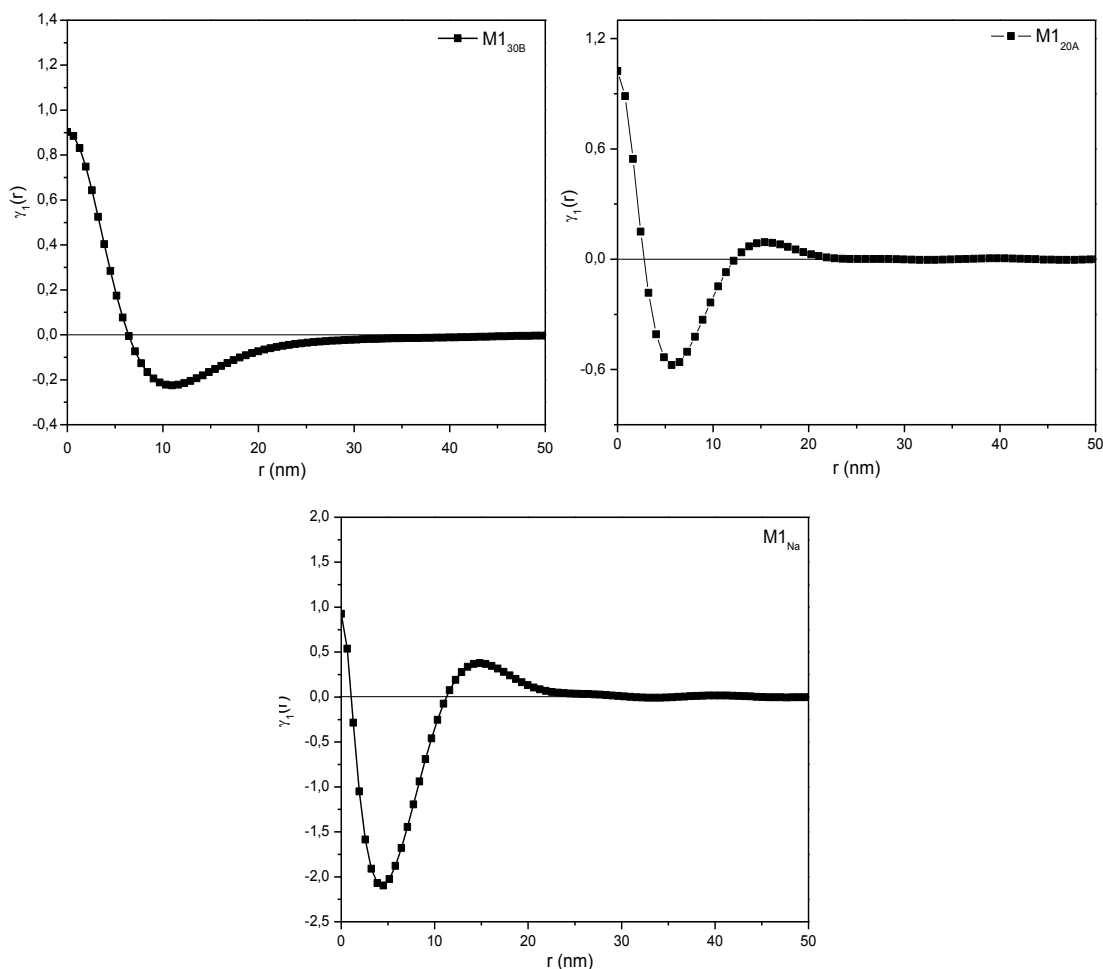


Figura 4.88 Função correlação para a sequência de mistura M1 com diferentes nanocargas.

Tabela 4.29 Parâmetros microestruturais obtidos por SAXS para as composições M1_{30B}, M1_{20A} e M1_{Na}.

Material	L (nm)	I_{ca} (nm)	I_{aa} (nm)	I_{cb} (nm)	I_{ab} (nm)
PA6	22,2	15,8	6,4	16,7	5,5
M1 _{30B}	21,3	14,7	6,6	14,1	7,2
M1 _{20A}	15,0	12,3	2,7	10,9	4,1
M1 _{Na}	14,6	13,7	0,9	11,9	2,9

Efeito da argila no período longo

O efeito da adição de diferentes nanoargilas no período longo (L) da PA6 também foi estudado. As Figuras 4.89, 4.90 e 4.91 mostram as curvas de intensidade após correção de Lorentz (Iq^2 versus q) obtidas a partir do resfriamento e segundo aquecimento dos nanocompósitos de matriz de PA6 a uma taxa de 10°C/min. Não foram observadas variações significativas no comportamento apresentado pelas curvas dos nanocompósitos com Cloisite[®]30B (Figura 4.89). Por outro lado, um comportamento bastante complexo nas curvas de espalhamento foi observado para alguns sistemas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, como pode ser verificado nas Figuras 4.90 e 4.91 para as sequências M4_{20A} e M2_{Na}. Provavelmente, a presença de aglomerados de argila nestas misturas favoreceu uma maior perturbação na estrutura lamelar do polímero e curvas de espalhamentos bem definidas, as quais são um indicativo de espaçamento lamelar periódico, não puderam ser desenvolvidas. Verifica-se também, que assim como a PA6 pura (Figura 4.78), em geral, ocorre um deslocamento do pico máximo associado com a lamela de PA6 nos nanocompósitos para maiores valores de q durante o resfriamento das amostras, e para menores valores de q durante o aquecimento, até desaparecer completamente em 240°C. Para cada curva de espalhamento foi determinado o valor de q_m (valor de q associado ao máximo da curva) e, com o auxílio da lei de Bragg (equação 2.4), foram determinados os períodos longos de todos os nanocompósitos compatibilizados e obtidos através de diferentes sequências de mistura. A variação do período longo dos sistemas com Cloisite[®]30B, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺, durante cada ciclo de temperatura, é

apresentado nas Figuras 4.92 (a), (b) e (c), respectivamente. Os valores desse parâmetro podem ser encontrados no Apêndice E.

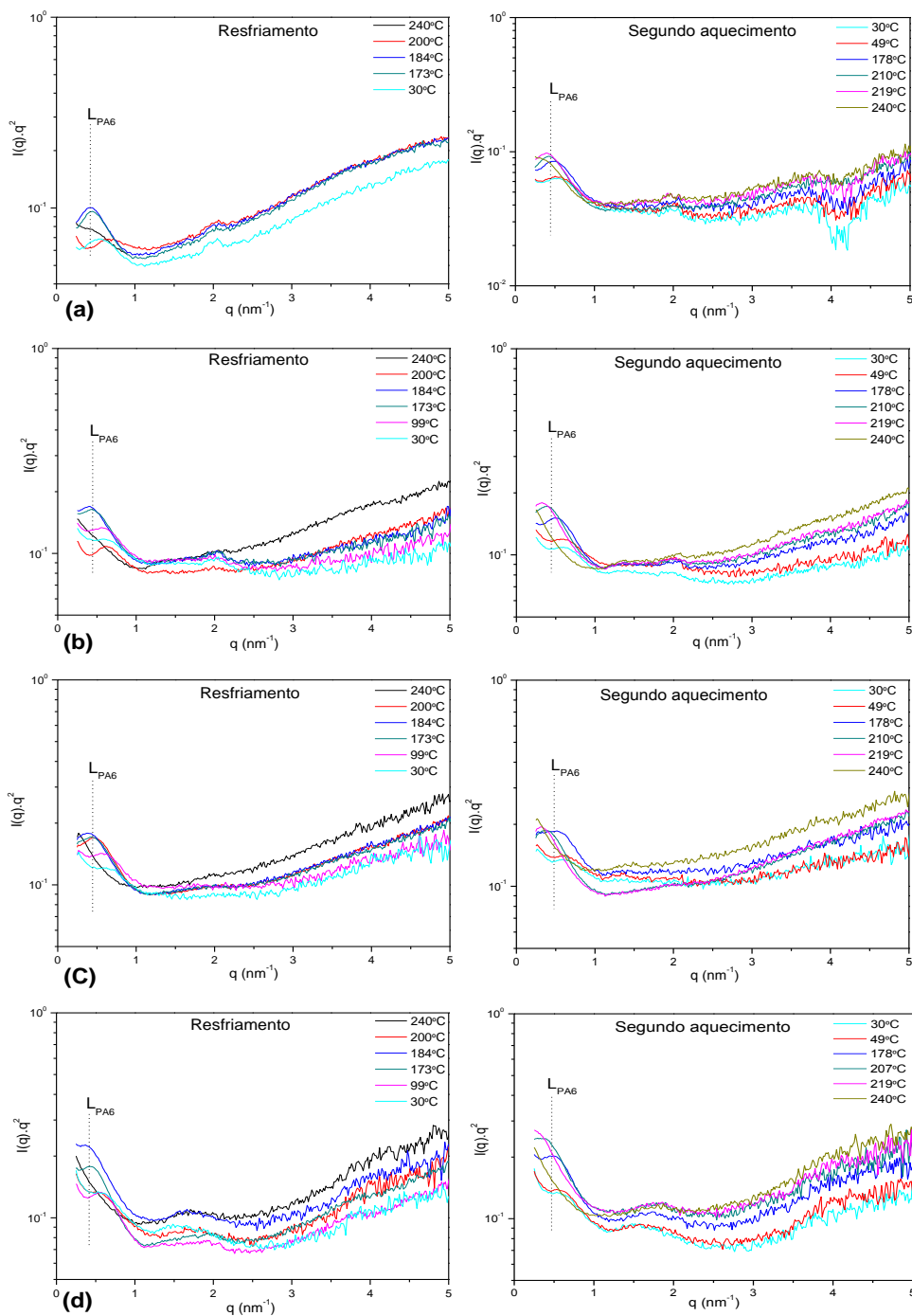


Figura 4.89 Curvas de $I(q).q^2$ das seqüências de mistura com Cloisite[®]30B obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) M1_{30B}; (b) M2_{30B}; (c) M3_{30B} e (d) M4_{30B}.

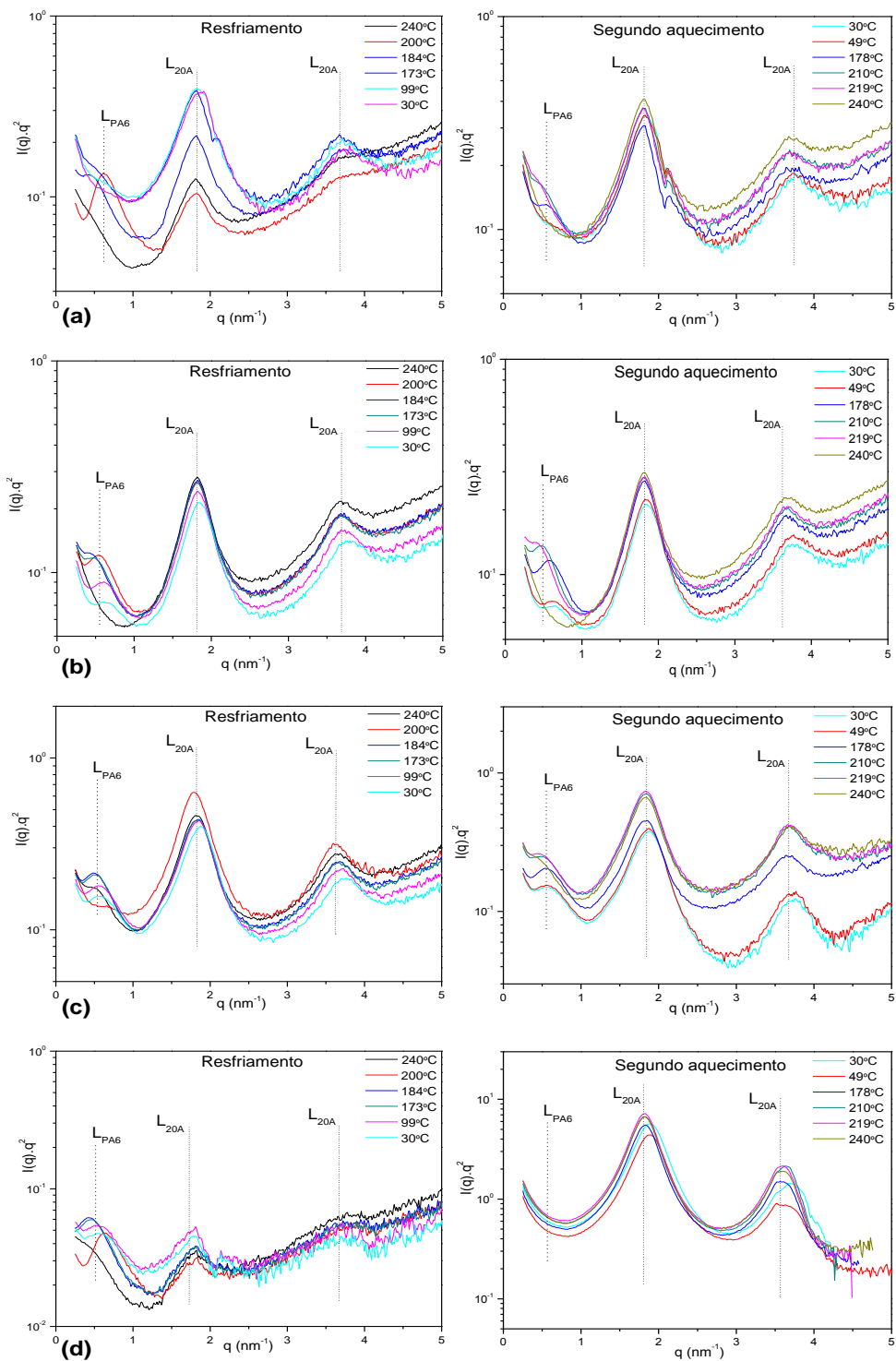


Figura 4.90 Curvas de $I(q).q^2$ das seqüências de mistura com Cloisite[®]20A obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) M1_{20A}; (b) M2_{20A}; (c) M3_{20A} e (d) M4_{20A}.

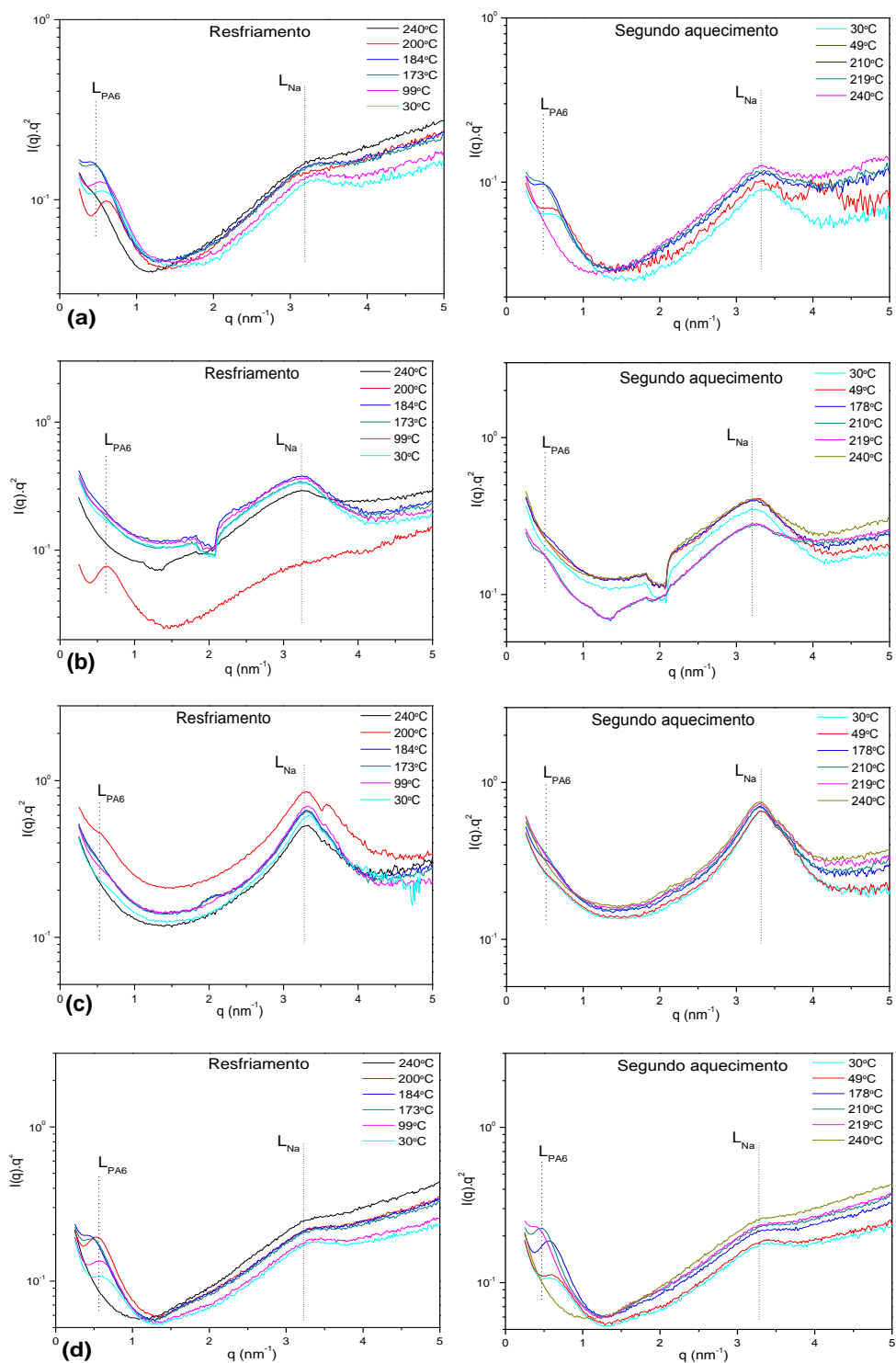


Figura 4.91 Curvas de $I(q) \cdot q^2$ das seqüências de mistura com Cloisite[®] Na⁺ obtidas durante o resfriamento e segundo aquecimento: (a) M1_{Na}; (b) M2_{Na}; (c) M3_{Na} e (d) M4_{Na}.

Para a amostra de PA6 pura o período longo aparece em torno de 204°C, com valor de 15,7 Å e diminui para 9,23 Å na temperatura ambiente. No segundo aquecimento, verifica-se que L se mantém constante entre 30 e 49°C e, em seguida, aumenta em temperaturas acima de 178°C, sugerindo que as lamelas sofrem grandes mudanças estruturais acima desta temperatura. Este aumento perceptível de L para mais altas temperaturas está associada à fusão sequencial de lamelas cristalinas dando origem a uma periodicidade maior entre os cristalitos remanescentes. É importante ressaltar, que o pico de SAXS ainda é evidente em $T = 224^\circ\text{C}$ (Figura 4.78), temperatura acima do pico de fusão principal da PA6 (221,5°C, Tabela 4.24). Isto sugere que algumas lamelas residuais com grande L podem ainda existir em altas temperaturas.

Quando se analisa os nanocompósitos um comportamento oposto é observado. Verifica-se que independentemente da nanoargila utilizada L aumenta rapidamente quando a temperatura diminui de 200 para 175°C durante o ciclo de resfriamento e, em seguida, uma redução em L é observada a medida que a temperatura diminui. No entanto, mesmo com esta redução em L no resfriamento, os valores obtidos foram maiores que o da PA6 pura (para $T < 175^\circ\text{C}$). Por fim, analisando o ciclo de aquecimento, verifica-se um rápido aumento nos valores do período longo dos nanocompósitos para temperaturas acima de 50°C. Verifica-se também que a nanoargila Cloisite[®]30B apresenta maior efeito em aumentar o período longo do polímero em temperaturas elevadas, tais como 210 e 219°C. Para algumas composições, tais como: M4_{20A}, M2_{Na} e M3_{Na}, os valores de L não puderam ser obtidos uma vez que estas amostras não apresentaram o pico lamelar do polímero.

Comparando-se os dois métodos de obtenção do período longo utilizados neste trabalho, verifica-se que para uma mesma amostra (PA6, por exemplo), o valor de L obtido a partir da função correlação não corresponde ao L obtido através da Lei de Bragg. Os resultados mostram que os valores encontrados pelo primeiro método são maiores. De acordo com Verma et al. [109], isto ocorre devido a presença de uma distribuição de período longo na amostra. Sendo que esta distribuição resultada ampla distribuição de tamanho da fase mais espessa (cristalina) em relação a fase mais fina (amorfa). É

importante ressaltar também que embora a equação de Bragg seja muito empregada ela é menos precisa, conforme mencionado 2.4.3.

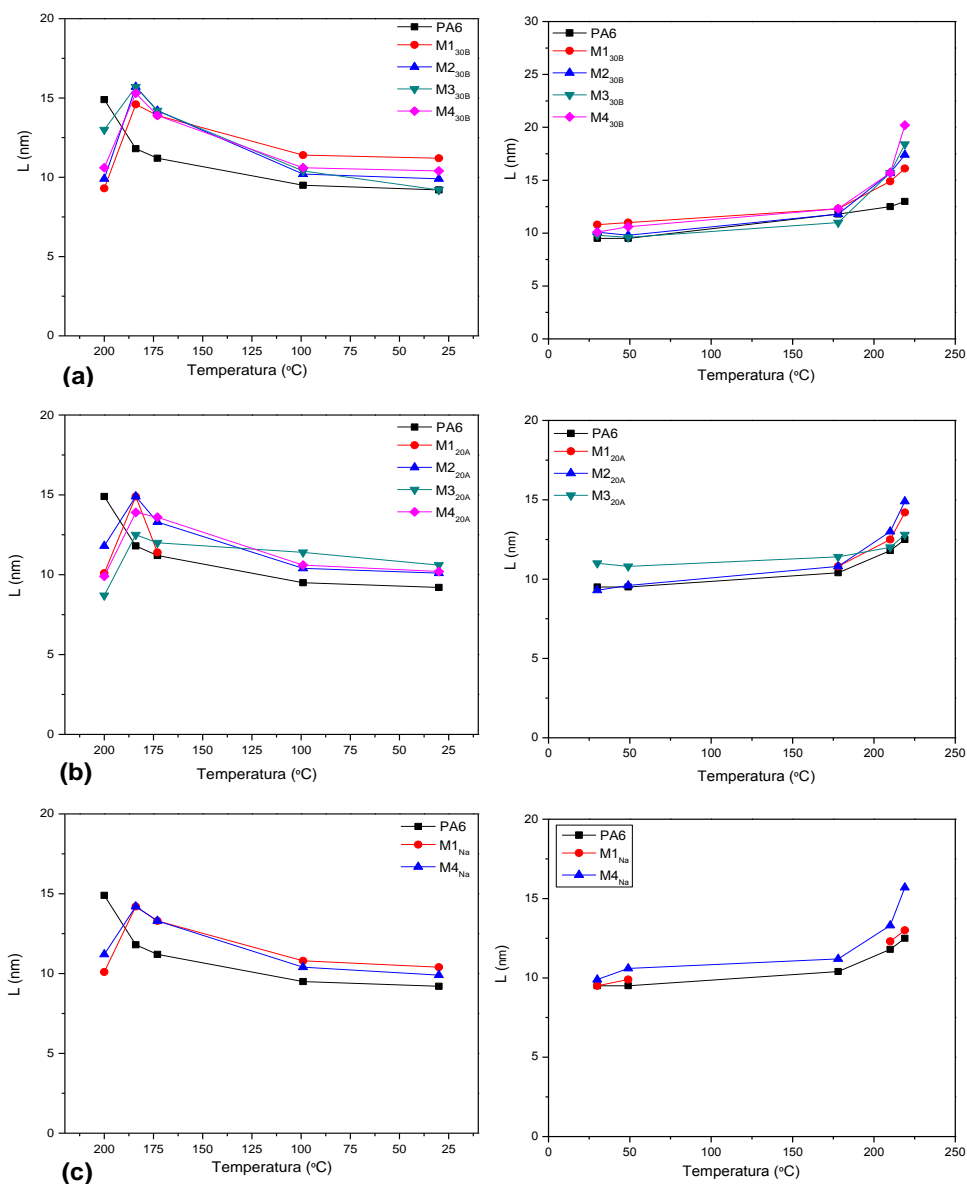


Figura 4.92 Período longo da PA6 pura e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes seqüências de mistura durante os ciclos de resfriamento e segundo aquecimento: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidas blendas de PA6/AES, PA6/AES/MMA-MA e nanocompósitos de blendas PA6/AES e nanoargilas. Os efeitos da adição de diferentes nanocargas e ordem de mistura dos componentes no comportamento mecânico, térmico, estrutural e na morfologia lamelar foram investigados.

As micrografias de MET das blendas PA6/AES/MMA-MA mostraram que o grupo reativo anidrido maleico (MA) apresenta grande influência na morfologia destes materiais. O aumento da concentração de MA tem como efeito a diminuição da eficiência do compatibilizante em suprimir a coalescência e/ou diminuir a tensão interfacial no sistema PA6/AES.

As blendas compatibilizadas apresentaram um ótimo desempenho sob impacto, evidenciando a presença efetiva do copolímero como agente de compatibilização. O copolímero MMA-MA foi capaz de manter um balanço de propriedades, isto é, rigidez pouco alterada da matriz e aumento significativo sob impacto.

Uma redução nos valores de período longo (L) e da espessura de lamela (l_c) foi observada para as blendas compatibilizadas em relação à matriz, o que indica um menor grau de cristalinidade para estes sistemas. Estes resultados foram confirmados por DSC, onde se observou uma redução bastante acentuada no grau de cristalinidade das blendas compatibilizadas quando comparadas à PA6 pura.

Da mesma forma que para a análise das blendas compatibilizadas (PA6/AES/MMA-MA), a concentração de MA também apresentou grande influência na morfologia dos nanocompósitos compatibilizados (PA6/AES/30B/MMA-MA). No entanto, para os nanocompósitos o aumento da concentração de grupos MA reduz o tamanho da fase dispersa AES, até uma certa concentração limite, a qual seria 2,1% de MA. Estes resultados se correlacionam com as propriedades mecânicas, onde o sistema PA6/AES/30B/MMA-MA2,1% apresentou maior tenacidade na temperatura

ambiente em relação à blenda PA6/AES e aos demais nanocompósitos compatibilizados.

A caracterização da morfologia dos nanocompósitos através de WAXS, MET, SAXS e propriedades reológicas, mostrou que nanocompósitos obtidos com Cloisite[®]30B apresentam estrutura esfoliada e a nanoargila encontra-se bem dispersa na matriz (localização verificada por MET). Para os sistemas obtidos com Cloisite[®]20A, as estruturas intercalada/esfoliada coexistem e, dependendo da sequência de mistura, a nanoargila encontra-se igualmente distribuída na matriz e na fase AES. Para os nanocompósitos obtidos com argila Cloisite[®]Na⁺, a estrutura predominante é intercalada, mas grandes tactóides de argila também são observados nestes sistemas; neste caso, da mesma da mesma forma que para as misturas com Cloisite[®]20A, para algumas sequências de mistura a nanoargila também está localizada na fase AES. A alteração da morfologia da fase dispersa AES com a incorporação das nanoargilas é influenciada pelo tipo de nanoargila utilizada. A presença das lamelas de silicato esfoliadas na matriz polimérica para as misturas com Cloisite[®]30B, contribuiu para uma melhoria da dispersão da fase AES. Neste caso, a argila atua como uma barreira e previne a coalescência dos domínios da fase dispersa. Para as misturas com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ a morfologia é bastante influenciada pela sequência de mistura. Para algumas sequências (M1_{20A}, M3_{20A}, M1_{Na} e M4_{Na}) as partículas de AES apresentam-se alongadas e estão grosseiramente dispersas na matriz.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de blendas PA6/AES foram bastante influenciadas pela sequência de mistura e tipo de nanoargila. Verificou-se também que o copolímero MMA-MA é um compatibilizante bastante efetivo para o sistema PA6/AES/argila, pois apresenta um efeito positivo sobre as propriedades de impacto e tração dos nanocompósitos. A adição de 5% em massa deste copolímero aumentou a resistência ao impacto à temperatura ambiente de todos os nanocompósitos, independentemente da nanoargila utilizada. A morfologia apresenta grande efeito nas propriedades mecânica dos nanocompósitos. A grande esfoliação das lamelas da nanoargila Cloisite[®]30B na matriz levou a aumentos muitos significativos de módulo

elástico para estes sistemas. Enquanto que um aumento bastante pronunciado nos valores de resistência ao impacto para os nanocompósitos com Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺ foi atribuído à localização das nanoargilas na fase matriz bem como na fase AES. Dentre os sistemas estudados neste trabalho, pode-se concluir que melhor desempenho mecânico foi encontrado para os nanocompósitos com a nanoargila Cloisite[®]20A, os quais apresentaram um ótimo balanço entre as propriedades de rigidez e tenacidade em relação aos nanocompósitos com Cloisite[®]30B e Cloisite[®]Na⁺.

Os resultados de DMTA corroboram com as propriedades mecânicas. Um aumento no módulo de armazenamento (E') foi verificado para todos os nanocompósitos de blendas PA6/AES em relação à blenda pura.

Os sistemas compatibilizados e obtidos com diferentes nanoargilas apresentaram uma redução bastante acentuada no grau de cristalinidade. Neste caso, a interação entre o compatibilizante e a superfície da nanocarga dificulta o crescimento dos cristais da PA6. Além disso, existe o efeito da restrição imposta pelas lamelas de silicato à movimentação das cadeias poliméricas durante o processo de rearranjo para a cristalização bem como à restrição física ao crescimento destes cristais.

As mudanças morfológicas que ocorrem na PA6 durante o resfriamento e aquecimento foram analisadas por SAXS. Verificou-se que o período longo (L) depende apenas da temperatura, e não do fato dos dados terem sido analisados durante o ciclo de resfriamento ou aquecimento; sendo que maiores valores de L foram obtidos em temperaturas elevadas. Em temperaturas próximas a ambiente I_c parece contribuir de maneira mais significativa para a redução do período longo da amostra do que I_a . Quando se analisa os nanocompósitos, verifica-se que as nanocargas apresentam grande efeito na formação da estrutura cristalina da matriz polimérica, as quais afetam alguns de seus parâmetros, tais como, espessura lamelar e período longo. Os resultados de SAXS mostraram um aumento do período longo com a adição das nanoargilas na blenda, sendo este efeito mais pronunciado em temperaturas elevadas ($> 100^\circ\text{C}$). Verificou-se também que nesta faixa de

temperatura a nanoargila Cloisite[®]30B possui maior efeito em aumentar L que as nanoargilas Cloisite[®]20A e Cloisite[®]Na⁺.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar ensaios de resistência ao impacto em temperaturas variadas para determinar a temperatura de transição dúctil-frágil das blendas e dos nanocompósitos poliméricos.
- Realizar um estudo sobre o tamanho de partícula do modificador de impacto, para averiguar o tamanho superior e inferior para a tenacificação.
- Analisar quantitativamente a dispersão das lamelas de silicato na matriz polimérica utilizando o modelo de Hosemann.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes.** - Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2006.
- [2] ARAÚJO, E. M.; HAGE, J. E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 205-211, 2003.
- [3] KANNA, Y. P. Overview of transition phenomenon in nylon 6. **Macromolecules**, v. 25, n. 12, p. 3298-3300, 1992.
- [4] RAMESH, C.; GOWD, E. B. High-temperature x-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ - forms of nylon 6. **Macromolecules**, v. 34, p. 3308-3313, 2001.
- [5] ZHAO, Z. et al. Crystallization behaviors of secondarily quenched Nylon 6. **Mater Lett**, v. 61, n. 3, p. 925-928, 2007.
- [6] RHEE, S.; WHITE, J. L. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5903-5914, 2002.
- [7] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 14, p. 3945-3961, 2003.
- [8] XIE, S. et al. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5417-5427, 2005.
- [9] ZHAO, Z. et al. Isothermal crystallization behaviors of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite nanocomposite. **Mat Lett**, v. 58, n. 5, p. 802-806, 2004.
- [10] HU, X.; ZHAO, X. Effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of polymorphic structure of PA6/silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 45, n. 11, p. 3819-3825, 2004.

- [11] WU, T. M.; LIEN, Y. H.; HSU, S. F. Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Nylon/Saponite and Nylon/Montmorillonite Nanocomposites. **J Appl Polym Sci**, v. 94, n. 5, p. 2196-2204, 2004.
- [12] TJONG, S. C.; BAO, S. P. Preparation and Nonisothermal Crystallization Behavior of Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites. **J Appl Polym Sci Part B Polym Phy**, v. 42, n. 15, p. 2878-2891, 2004.
- [13] GALESKI, A.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E. Deconvolution of x-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxial extension of bulk nylon 6. **Macromolecules**, v. 24, n. 13, p. 3945-3952, 1991.
- [14] TURCHET, R.; FELISBERT, M. I. Caracterização Composicional do AES - Um Copolímero de Enxertia de Poli(Estireno-co-Acrilonitrila) em Poli(Etileno-co-Propileno-co-Dieno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 157-164, 2006.
- [15] CARVALHO, F. P.; QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M. I. Polyhydroxybutyrate/Acrylonitrile-g-(Ethylene-co-Propylene-co-Diene)-g-Styrene Blends: Their Morphology and Thermal and Mechanical Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 110, p. 880–889, 2008.
- [16] LAROCCA, N.M.; HAGE, E. JR.; PESSAN, L.A. Toughening of poly(butylene terephthalate) by AES terpolymer. **Polymer**, v. 45, p. 5265–5277, 2004.
- [17] CHIANTORE, O. Compositional Characterization of AES Blends by Size-Exclusion and Precipitation–Redissolution Liquid Chromatography. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1276-1282, 1997.
- [18] QU, X.; SHANG, S.; LIU, G.; ZHANG, S. ZHANG, Y.; ZHANG, L. Effect of the addition of acrylonitrile/ethylene–propylene–diene monomer (EPDM)/styrene graft copolymer on the morphology–properties relationships in poly(styrene-co-acrylonitrile)/EPDM rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1685-1697, 2004.

- [19] BASSANI, A.; HAGE, J. E.; PESSAN, L. A. Propriedades mecânicas de blendas de nylon-6/acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) compatibilizadas com copolímero acrílico reativo (MMA-MA). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 102-108, 2002.
- [20] TURCHETTE, R. **Blendas de PMMA e AES: Morfologia e propriedades mecânicas**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas-SP, 2002.
- [21] HAGE, J.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos**: Blendas poliméricas. São Carlos-SP: 2001.
- [22] PAUL, D. R., **Polymer Blends** New York: John Wiley & Sons. Nova Iorque, 1986. 12. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.
- [23] CHAUDHRY, B. I. **Estudo do comportamento microreológico em blendas poliméricas constituídas de policarbonato e copolímero ABS**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos - SP, 1995.
- [24] TYAGI, S.; GHOSH, A. K. Morphology development during blending of immiscible polymers in screw extruders. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 6, p. 1309-1321, 2002.
- [25] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Dispersion and coalescence – A review. **Polym Eng Sci**, v. 32, n., p. 1824-1833, 1992.
- [26] UTRACKI, L. A., **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. 1. ed: New York: Hanser Publishers, 1989.
- [27] ZIMMERMAN, J., **Encyclopedia of polymer science and engineering**, 1985. p. 11.
- [28] KOHAN, M. **Nylon Plastics**. New York, 1973.
- [29] GHIDONI, D.; FASULO, G. C.; CECHELE, D.; MERLOTTI, M.; STERZI, G. A study on compatibilization of AES/PA6 blends. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 15, p. 4119-4128, 1993.

- [30] OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 2. Nylon-6,6. **Polymer**, v. 33, n. 2, p. 284-293, 1992.
- [31] OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6. **Polymer**, v. 33, n. 2, p. 268-283, 1992.
- [32] WANG, C. et al. Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6/EPDM-g-MA blends obtained via dynamic packing injection molding. **Polymer**, v. 47, n. 9, p. 3197-3206, 2006.
- [33] DIJKSTRA, K.; TER LAAK, J.; GAYMANS, R. J. Nylon-6/rubber blends: 6. Notched tensile impact testing of nylon-6/(ethylene-propylene rubber) blends. **Polymer**, v. 35, n. 2, p. 315-322, 1994.
- [34] BASSANI, A.; HAGE, E. J.; PESSAN, L. A. Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 176-185, 2005.
- [35] LU, M.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Toughening of nylon-6 with grafted rubber impact modifiers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 7, p. 1175-1188, 1995.
- [36] HUANG, Y.; MA, X.; LIANG, G.; WANG, S.; ZHANG, Q. Analysis of the interaction using FTIR within the components of OREC composite GPE based on the synthesized copolymer matrix of P(MMA-MAh). **Polymer**, v. 49, n. 8, p. 2085-2094, 2008.
- [37] POPA, I.; OFFENBERG, H.; BELDIE, C.; UGLEA, C. V. Benzocaine modified maleic anhydride copolymers—I. Synthesis and characterization of benzocaine modified poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate), poly(maleic anhydride-co-methyl methacrylate) and poly(maleic anhydride-co-styrene). **European Polymer Journal**, v. 33, n. 9, p. 1511-1514, 1997.
- [38] SPRIDON, D.; PANAITESCU, L.; URSU, D.; UGLEA, C. V. Synthesis and biocompatibility of maleic anhydride copolymers: 1. maleic anhydride–vinyl acetate, maleic anhydride–methyl methacrylate and

- maleic anhydride–styren. **Polymer International**, v. 43, n. 2, p. 175-181, 1997.
- [39] ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2001
- [40] BASSANI, A. **Tenacificação da poliamida 6 com AES e compatibilizantes acrílicos reativos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São carlos-SP 2003.
- [41] SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. **Polymer**, v. 42, n. 16, p. 6723-6731, 2001.
- [42] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.
- [43] TJONG, S. C.; BAO, S. P. Impact fracture toughness of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites toughened with a maleated styrene/ethylene/butylene/styrene elastomer. **Journal of polymer Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 5, p. 585-595, 2005.
- [44] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [45] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, n. 25, p. 09929-09940, 2001.
- [46] KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. A. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Polymer**, v. 42, n. 10, p. 4493-4499, 2001.

- [47] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990-7999, 1997.
- [48] ZHU, L.; XANTHOS, M. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 4, p. 1891-1899, 2004.
- [49] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W., **Polymer-clay nanocomposites**. Wiley & Sons: New York, 2000.
- [50] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.
- [51] MRAVČÁKOVÁ, M.; BOUKERMA, K.; OMASTOVÁ, M.; CHEHIMI, M. M. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 2-3, p. 306-313, 2006.
- [52] WANG, H.-W. et al. Improvements on the synthesis and properties of fluorinated polyimide–clay nanocomposites by using double-swelling agents. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, n. 1, p. 42-51, 2005.
- [53] FORNES, T. D. et al. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5915-5933, 2002.
- [54] DENNIS, H. R. et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 23, p. 9513-9522, 2001.
- [55] FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation. **Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 1793-1798, 2004.
- [56] LIU, L.; QI, Z.; ZHU, X. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 7, p. 1133-1138, 1999.
- [57] VANDERHART, D. L.; ASANO, A.; GILMAN, J. W. Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 1.

- crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe^{3+} on nuclear spins. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3781-3795, 2001.
- [58] LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S. Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1621-1631, 2001.
- [59] AHN, Y.; PAUL, D. R. Rubber toughening of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 8, p. 2830-2838, 2006.
- [60] KELNAR, I.; KHUNOVÁ, V.; KOTEK, J.; KAPRÁLKOVÁ, L. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. **Polymer**, v. 48, n. 18, p. 5332-5339, 2007.
- [61] GALLEGU, R.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. The effect of montmorillonite and compatibilizer quantities on stiffness and toughness of polyamide nanoblends. **Polymer International**, v. 59, n. 4, p. 472-478, 2010.
- [62] LAI, S. M.; LIAO, Y. C.; CHEN, T. W. Properties and preparation of compatibilized nylon 6 nanocomposites/ABS blends using functionalized metallocene polyolefin elastomer. I. Impact properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1364-1371, 2006.
- [63] AS'HABI, L.; JAFARI, S. H.; BAGHAEI, B.; Böhme, F. Structural analysis of multicomponent nanoclay-containing polymer blends through simple model systems. **Polymer**, v. 49, n. 8, p. 2119-2126, 2008.
- [64] PASSADOR, F.R. **Avaliação de sistemas compatibilizantes nas correlações entre processamento e propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE e OMMT**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2012.
- [65] MARTINS, C. G.; LAROCCHA, N. M.; PAUL, D. R.; PESSAN, L. A. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. **Polymer**, v. 50, n. 7, p. 1743-1754, 2009.

- [66] OLIVEIRA, A. D.; LAROCCA, N. M.; PAUL, D. R.; PESSAN, L. A. Effects of mixing protocol on the performance of nanocomposites based on polyamide 6/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Polymer Engineering & Science*, v. 52, n. 9, p. 1909-1919, 2012.
- [67] DASARI, A.; YU, Z. Z.; MAI, Y. W. Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites. *Polymer*, v. 46, n. 16, p. 5986-5991, 2005.
- [68] CHU, B.; HSIAO, B. S. Small-Angle X-ray Scattering of Polymers. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1727-1761, 2001.
- [69] BALTÁ-CALLEJA, F. J.; VONK, C. G., **X-Ray Scattering of Synthetic Polymers**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [70] MARINELLI, A. L. **Monitoramento ótico da moldagem por injeção e correlação entre os parâmetros do processo e o desenvolvimento da nanoperiodicidade estrutural de poliésteres**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2003.
- [71] RYAN, A. J.; STANFORD, J. L.; A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 38, n. 4, p. 759-768, 1997.
- [72] MARK, J. E. **Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science**, New York. Oxford University Press, 2000.
- [73] GLATTER, O.; KRATKY, O., **Small angle X-ray scattering**. London, 1982.
- [74] RULAND, W. The evaluation of the small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions. **Colloid and Polymer Science**, v. 225, n. 5, p. 417-427, 1977.
- [75] GODERIS, B.; REYNAERS, H.; KOCH, M. H. J; MATHOT, V. B. F. Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene. **Journal of polymer Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v. 37, p. 1715-1738, 1999.

- [76] HSIAO, B. S.; WANG, Z.; YEH, F.; GAO, Y.; SHETH, K. C. Time-resolved X-ray studies of structure development in poly(butylene terephthalate) during isothermal crystallization. **Polymer**, v. 40, p. 3515-3523, 1999.
- [77] KOBERSTEIN, J. T.; MORRA, B.; STEIN, R. S. The Determination of Diffuse-Boundary Thicknesses of Polymers by Small-Angle X-ray Scattering. *Journal of Applied Crystallography*. v. 13, p. 34-35, 1980.
- [78] CRUZ, C. S.; STRIBECK, N.; ZACHMANN, H. G.; CALLEJA, F. J. B. Novel Aspects in the Structure of Poly(ethylene terephthalate) As Revealed by Means of Small-Angle X-ray Scattering. **Macromolecules**, v. 24, p. 5980-5990, 1991.
- [79] CAUSIN, V.; MAREGA, C.; MARIGO, A.; FERRARA, G. Assessing organo-clay dispersion in polymer layered silicate nanocomposites: A SAXS approach. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 9533-9537, 2005.
- [80] BENETTI, E. M.; CAUSIN, V.; MAREGA, C.; MARIGO, A.; FERRARA, G. Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 19, p. 8275-8285, 2005.
- [81] CAUSIN, V.; MAREGA, C.; MARIGO, A.; FERRARA, G. Morphology, structure and properties of a poly(1-butene)/montmorillonite nanocomposite. **Polymer**, v. 47, n. 13, p. 4773-4780, 2006.
- [82] PRESCHILLA, N.; SIVALINGAM, G.; RASHEED, A.S. A; TYAGI, S.; BISWAS, A. Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly(propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. **Polymer**, v. 49, n. 19, p. 4285-4297, 2008.
- [83] ROSENTHAL, M.; ANOKHIN, D. V.; Defaux, M.; Portale, G.; Ivanov, D. A. Exploring the structure of inter-platelet galleries in organically modified montmorillonite using the small-angle X-ray scattering interface distribution function approach. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 4, p. 805-811, 2011.
- [84] CARLI, L. N.; BIANCHI, O.; MACHADO, G.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. Morphological and structural characterization of PHBV/organoclay nanocomposites by small angle X-ray scattering. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, 932-937, 2013.

- [85] LAROCCA, N. M. **Tenacificação do poli(tereftalato de butileno) (PBT) através da incorporação de acrilonitrila - EPDM - estireno (AES) e de compatibilizantes reativos.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2004.
- [86] www.nanoclay.com (acesso em julho 2013).
- [87] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook.** 2. ed., New York: John Wiley & Sons, p. 595, 1989.
- [88] PLIVELIC, T. S.; CASSU, S. N.; GONÇALVES, M. C.; TORRIANI, I. L. Experiências simultâneas de espalhamento de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (SAXS/WAXD/DSC) com resolução temporal utilizando radiação síncrotron. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 3, v. 15, p. 199-206, 2005.
- [89] BECKER, D.; HAGE, E. J., PESSAN, L. A. PESSAN. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride) copolymers and its potential as a compatibilizer for amorphous polyamide blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 3248–3252, 2007.
- [90] MAURANO, C. H. F.; GALLAND, G. B.; MAULER, R. S. Influência da estrutura de diferentes copolímeros de etileno e α -olefinas na funcionalização com anidrido maleico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 3, v. 8, p. 79-88, 1998.
- [91] KESKKULA, H.; PAUL, D. R. In: Kohan MI, editor. *Nylon plastics handbook*. Nova Iorque: Gardner Press, 1995. p. 414.
- [92] KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends. Part II. Effects of compatibilizer type and processing history. **Polymer**, v. 41, p. 239-258.
- [93] MARECHAL, P.; COPPENS, G.; LEGRAS, R.; DEKONINCK, J. M. Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide/anhydride carriers. **Journal of Applied Polymer Science. Parte A: Polymer Chemistry**. n. 5, v. 33, p. 757-766, 1995.

- [94] OLIVEIRA, A. D.; LAROCCHA, N. M.; PESSAN, L. A. Efeito da sequência de mistura nas propriedades de blendas PA6/ABS compatibilizadas com o copolímero SMA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 1, v. 21, p. 27-33, 2011.
- [95] MANTOVANI, G. L. **Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilização da Morfologia de Fases**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2002.
- [96] XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979 – 2990, 2001.
- [97] DEVAUX, E.; BOURBIGOT, S.; ACHARI, A. E. Crystallization behavior of PA6 clay nanocomposite hybrid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p.2416-2423, 2002.
- [98] BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A. R.; KODGIRE, P. V.; MISRA, A.; POTSCHKE, P. Rheology, morphology and crystallization behavior of melt-mixed blends of polyamida 6 and acrylonitrile-butadiene-styrene: Influence of reactive compatibilizer premixed with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 3394-3408, 2007.
- [99] CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, n. 2, v.28, p. 225-263, 2005.
- [100] KHANNA, Y. P. Overview of transition phenomenon in nylon 6. **MACROMOLECULES**, v. 25, p. 3298-3300, 1992.
- [101] CHOWA, S.W.; BAKAR, A.A.; ISHAK, Z.; KARGER-KOCSIS, J.; ISHIAKU, U.S. Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of

- organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 687-696, 2005.
- [102] MARINI, J. **Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação e propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar), São Carlos-SP, 2012.
- [103] LI, YONGJIN; SHIMIZU, H. Co-continuous polyamide 6 (PA6)/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 710-715, 2005.
- [104] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641-8860, 2005.
- [105] KUSMONO, Z. A.; ISHAK, Z. A. M.; CHOW, W. S.; ROCHMADI, T. T. Effect of clay modification on the morphological, mechanical, and thermal properties of polyamide 6/polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Composites**, n. 7, v. 31, p. 1156-1167, 2010.
- [106] OLIVEIRA, M. F. L.; OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 1, v. 21, p. 78-82, 2011.
- [107] CAMPOY, L. B.; GOMES, M. A.; MARCO, C. Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolymer. **Polymer**, v. 39, p. 6279-6288, 1998.
- [108] RULAND, W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law. **Journal of Applied Crystallography**. v. 4, p. 70-73, 1991.
- [109] VERMA, R.; MARAND, H.; HSIAO, B. Morphological Changes during Secondary Crystallization and Subsequent Melting in Poly(ether ether

ketone) as Studied by Real Time Small Angle X-ray Scattering. **Macromolecules**, v. 29, p. 776-775, 1996.

- [110] BANDYOPADHYAY, J.; SINHA RAY, S. The quantitative analysis of nano-clay dispersion in polymer nanocomposites by small angle X-ray scattering combined with electron microscopy. **Polymer**, v. 51, n. 6, p. 1437-1449, 2010.
- [111] LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S.; KRISHNAMOORTI, R. **Polymer**, v. 42, p. 9975-9985, 2001.

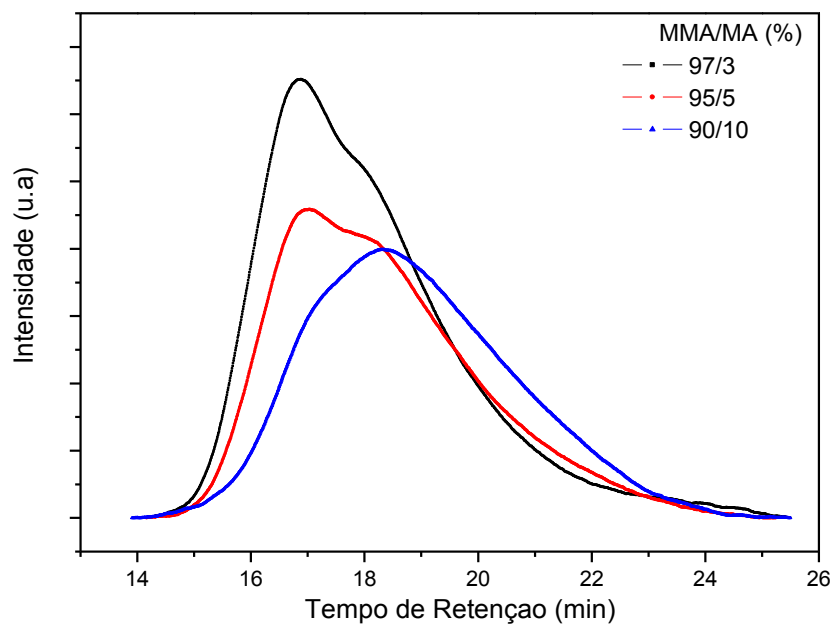


Figura A.1 Curvas de GPC dos copolímeros sintetizados.

APÊNDICE B

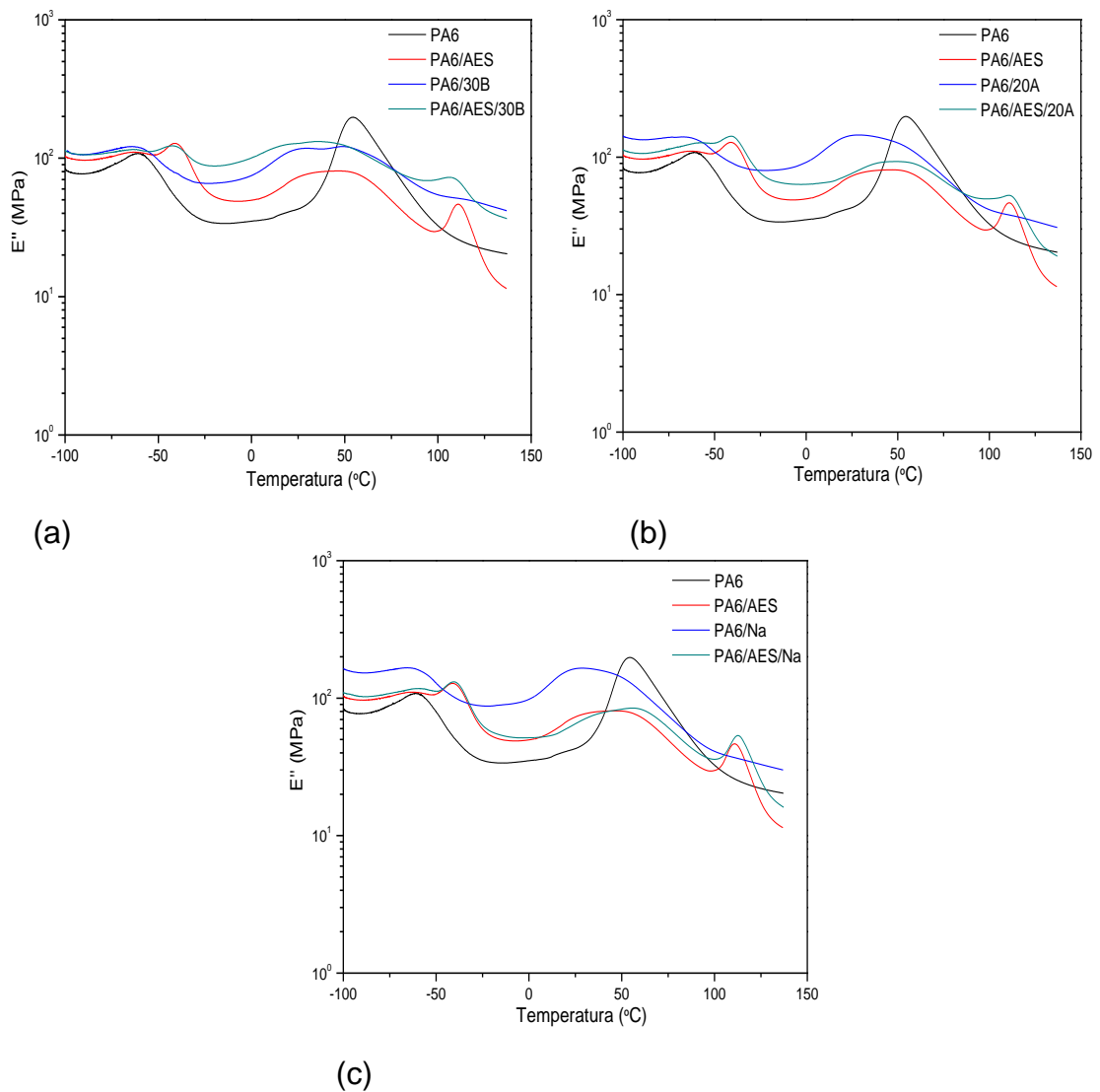


Figura B1 Módulo de perda em função da temperatura dos nanocompósitos binários e sistemas ternários: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

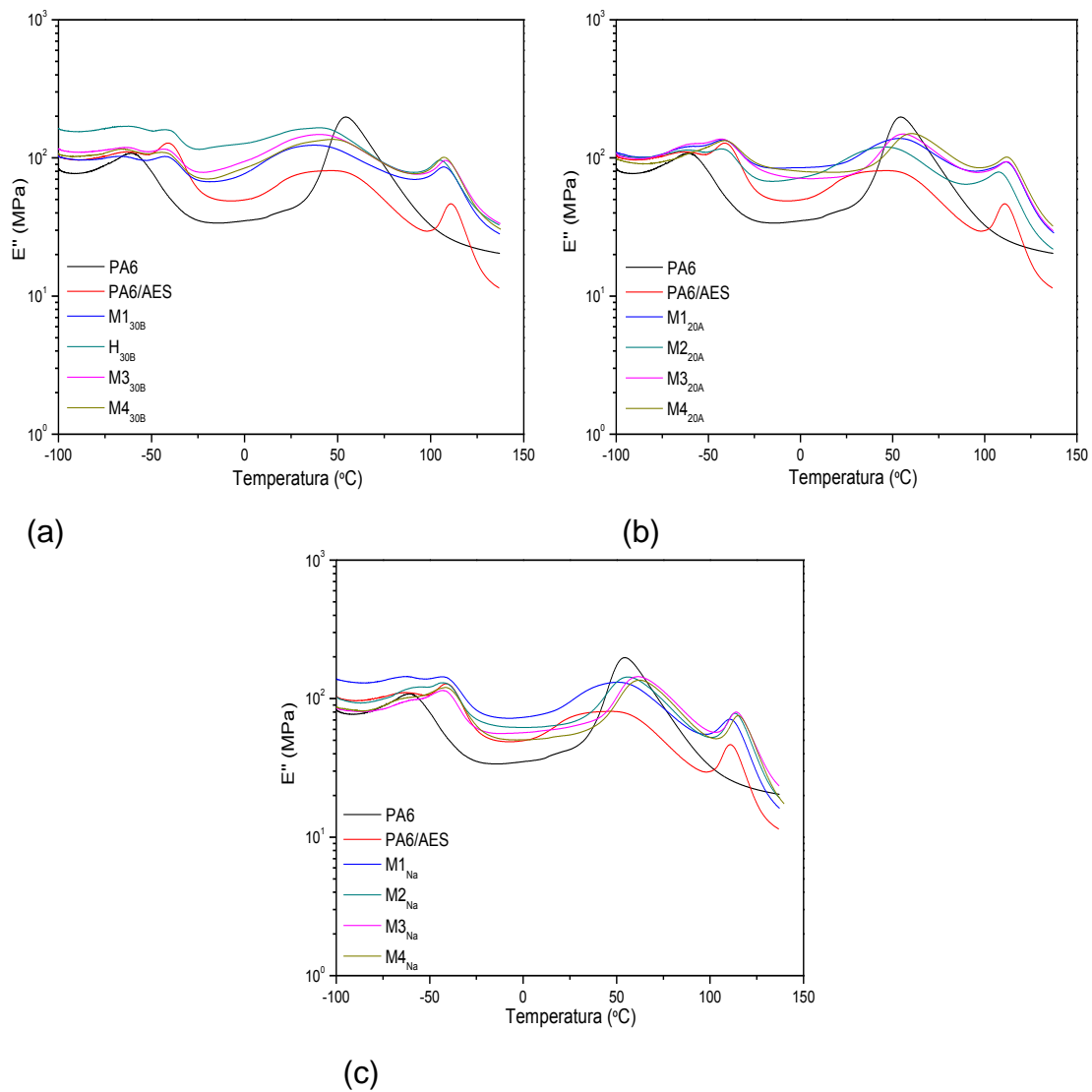


Figura B2 Módulo de perda em função da temperatura dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura: (a) sistemas com Cloisite[®]30B; (b) sistemas com Cloisite[®]20A; (c) sistemas com Cloisite[®]Na⁺.

APÊNDICE C

Tabela C1 Valores de HDT dos polímeros puros, das blendas PA6/AES e PA6/AES/MMA-MA, e dos nanocompósitos estudados.

Material	HDT (°C)
PA6	53,0 ± 0,3
AES	65,7 ± 2,0
PA6/AES	60,0 ± 1,6
PA6/AES/MMA-MA	52,0 ± 0,1
PA6/30B	87,5 ± 7,0
PA6/AES/30B	80,0 ± 7,0
M1 _{30B}	66,6 ± 1,8
M2 _{30B}	67,5 ± 1,4
M3 _{30B}	66,5 ± 2,1
M4 _{30B}	68,0 ± 0,07
PA6/20A	60,0 ± 1,0
PA6/AES/20A	55,0 ± 1,4
M1 _{20A}	65,0 ± 2,0
M2 _{20A}	62,0 ± 2,0
M3 _{20A}	57,0 ± 6,0
M4 _{20A}	64,0 ± 4,0
PA6/Na	66,0 ± 4,0
PA6/AES/Na	62,0 ± 2,4
M1 _{Na}	63,0 ± 0,3
M2 _{Na}	66,6 ± 0,7
M3 _{Na}	53,0 ± 1,4
M4 _{Na}	62,0 ± 2,0

APÊNDICE D

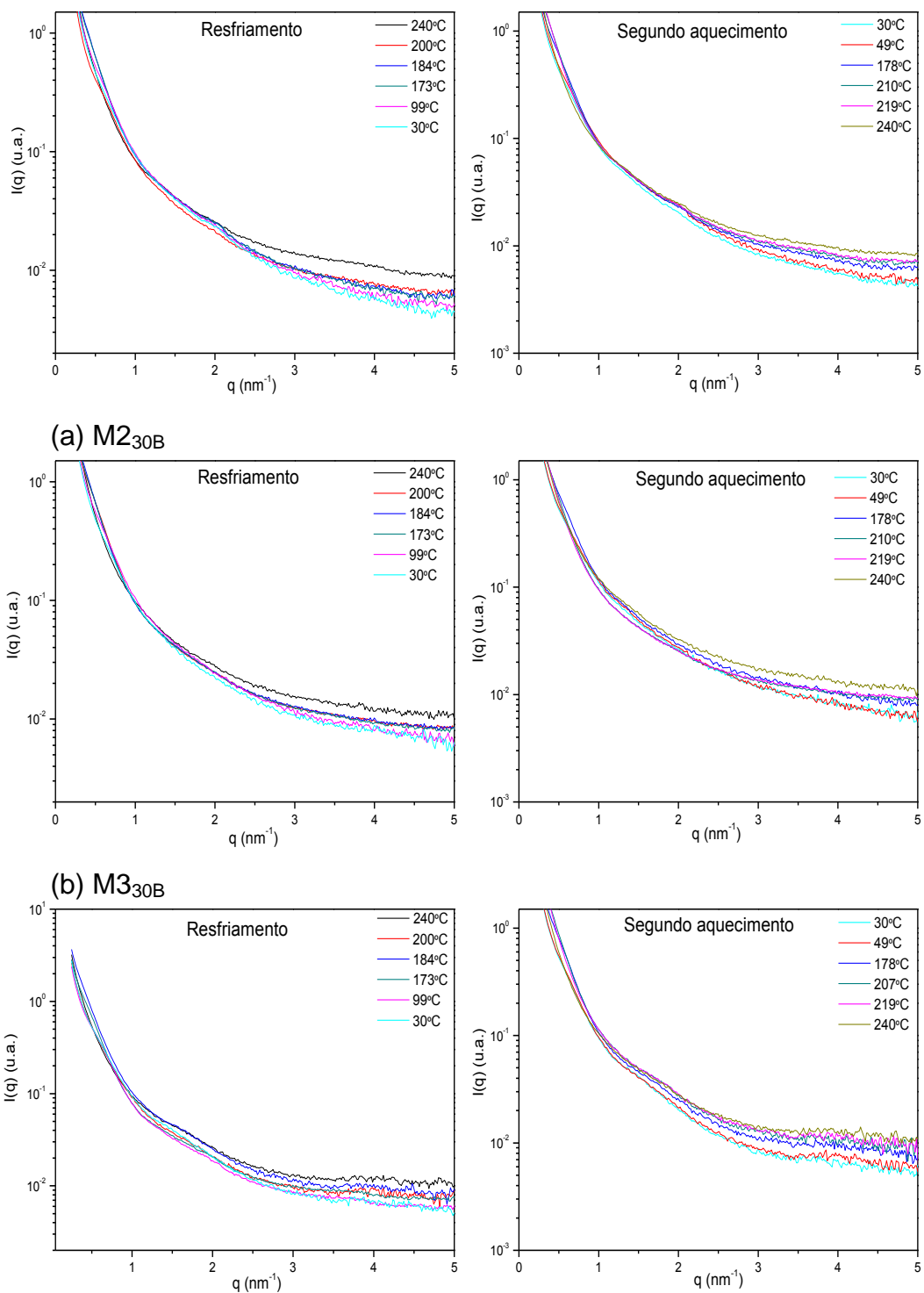


Figura D1 Curvas de $I(q)$ das mistura M2, M3 e M4 com Cloisite[®]30B em diferentes temperaturas.

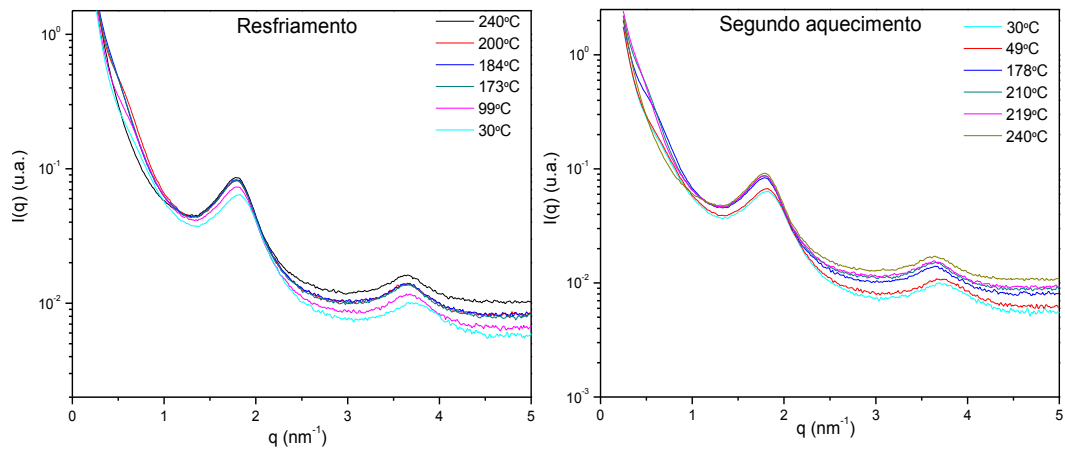
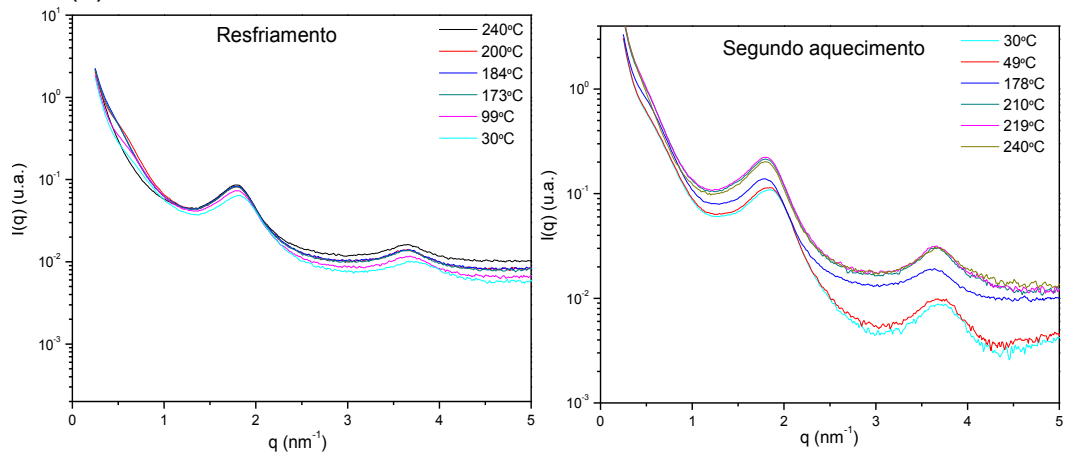
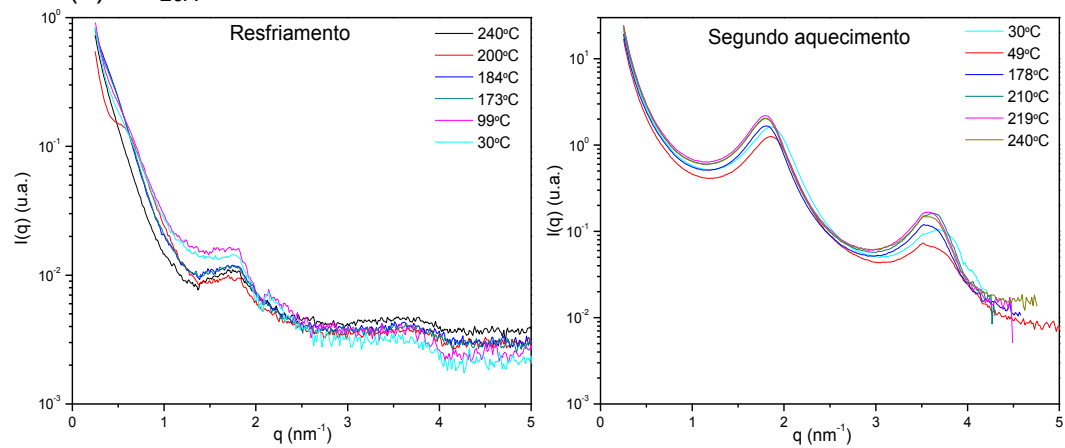
(a) M2_{20A}(b) M3_{20A}(c) M4_{20A}

Figura D2 Curvas de $I(q)$ das mistura M2, M3 e M4 com Cloisite[®]20A em diferentes temperaturas.

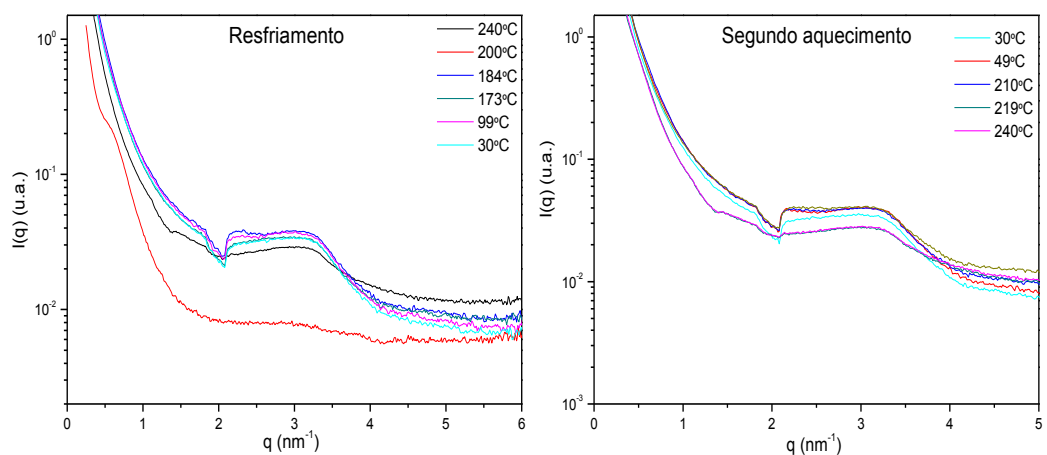
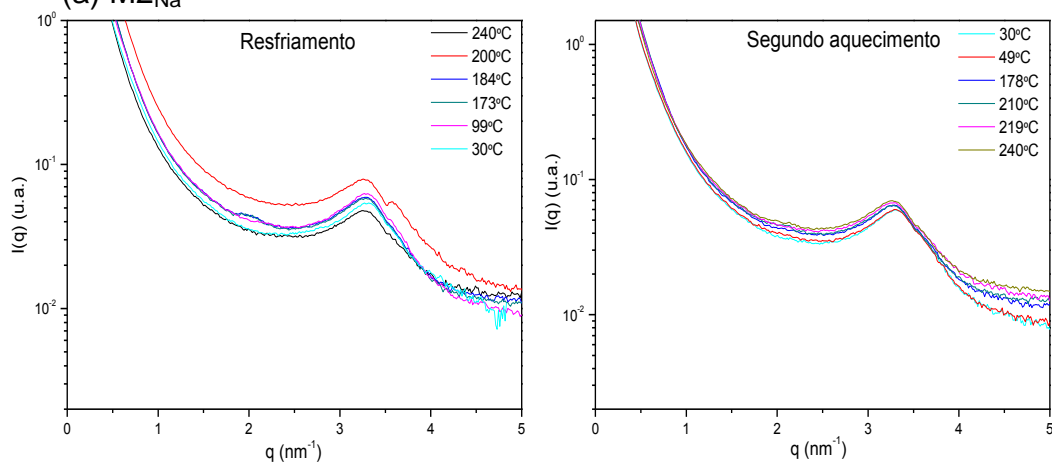
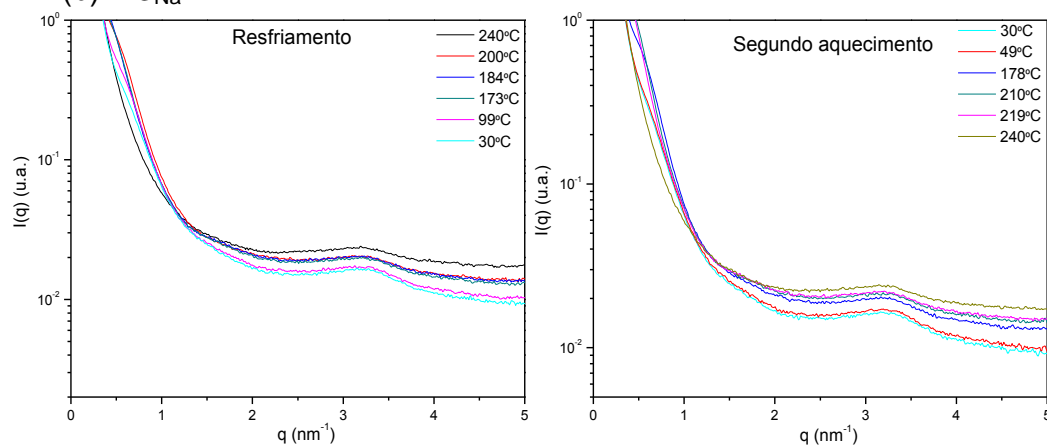
(a) M2_{Na}(b) M3_{Na}(c) M4_{Na}

Figura D3 Curvas de $I(q)$ das misturas M2, M3 e M4 com Cloisite[®]Na⁺ em diferentes temperaturas.

APÊNDICE E

Tabela E1 Valores de q_m e período longo (L) da amostra de PA6, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm^{-1})	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm^{-1})	L_s (nm)
204	0,40	15,7	30	0,66	9,5
200	0,42	14,9	49	0,66	9,5
189	0,51	12,3	178	0,60	10,4
184	0,53	11,8	210	0,53	11,8
173	0,56	11,2	219	0,50	12,5
99	0,66	9,5	224	0,48	13,0
30	0,68	9,2	240	-----	-----

Tabela E2 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M1_{30B}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm^{-1})	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm^{-1})	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,58	10,8
200	0,67	9,3	49	0,57	11,0
184	0,43	14,6	178	0,51	12,3
173	0,45	13,9	210	0,42	14,9
99	0,59	11,4	219	0,39	16,1
30	0,56	11,2	240	-----	-----

Tabela E3 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M2_{30B}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm^{-1})	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm^{-1})	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,62	10,1
200	0,63	9,9	49	0,64	9,8
184	0,40	15,7	178	0,53	11,8
173	0,44	14,2	210	0,40	15,7
99	0,61	10,2	219	0,36	17,4
30	0,63	9,9	240	-----	-----

Tabela E4 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M3_{30B}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,64	9,8
200	0,48	13,0	49	0,65	9,6
184	0,40	15,7	178	0,53	11,0
173	0,44	14,2	210	0,41	15,7
99	0,60	10,4	219	0,35	18,4
30	0,68	9,2	240	-----	-----

Tabela E5 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M4_{30B}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,62	10,1
200	0,59	10,6	49	0,59	10,6
184	0,41	15,3	178	0,51	12,3
173	0,45	13,9	210	0,40	15,7
99	0,59	10,6	219	0,31	20,2
30	0,60	10,4	240	-----	-----

Tabela E6 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M1_{20A}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	-----	-----
200			49	-	
184	0,42	14,9	178	0,58	10,8
173	0,55	11,4	210	0,50	12,5
99	-----	-----	219	0,44	14,2
30	-----	-----	240	-----	-----

Tabela E7 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M2_{20A}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,67	9,3
200	0,53	11,8	49	0,65	9,6
184	0,42	14,9	178	0,58	10,8
173	0,47	13,3	210	0,48	13,0
99	0,60	10,4	219	0,42	14,9
30	0,62	10,1	240	-----	-----

Tabela E8 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M3_{20A}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,57	11,0
200	0,72	8,7	49	0,58	10,8
184	0,50	12,5	178	0,55	11,4
173	0,52	12,0	210	0,52	12,0
99	0,55	11,4	219	0,49	12,8
30	0,59	10,6	240	-----	-----

Tabela E9 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M4_{20A}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	-----	-----
200	0,63	9,9	49	-----	-----
184	0,45	13,9	178	-----	-----
173	0,46	13,6	210	-----	-----
99	0,59	10,6	219	-----	-----
30	0,61	10,2	240	-----	-----

Tabela E10 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M1_{Na}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,66	9,5
200	0,62	10,1	49	0,63	9,9
184	0,44	14,2	178	-----	-----
173	0,47	13,3	210	0,51	12,3
99	0,58	10,8	219	0,48	13,0
30	0,60	10,4	240	-----	-----

Tabela E11 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M2_{Na}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	-----	-----
200	0,62	10,1	49	-----	-----
184	-----	-----	178	-----	-----
173	-----	-----	210	0,51	12,3
99	-----	-----	219	0,48	13,0
30	-----	-----	240	-----	-----

Tabela E12 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M3_{Na}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	-----	-----
200	-----	-----	49	-----	-----
184	-----	-----	178	-----	-----
173	-----	-----	210	-----	-----
99	-----	-----	219	-----	-----
30	-----	-----	240	-----	-----

Tabela E13 Valores de q_m e período longo (L) da amostra M4_{Na}, obtidos durante o resfriamento (q_{mr} e L_r) e segundo aquecimento (q_{ms} e L_s).

Resfriamento (°C)	q_{mr} (nm ⁻¹)	L_r (nm)	Segundo aquecimento (°C)	q_{ms} (nm ⁻¹)	L_s (nm)
240	-----	-----	30	0,63	9,9
200	0,56	11,2	49	0,59	10,6
184	0,44	14,2	178	0,56	11,2
173	0,47	13,3	210	0,47	13,3
99	0,60	10,4	219	0,40	15,7
30	0,63	9,9	240	-----	-----