

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

INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DA NANOCARGA NA ESTRUTURAÇÃO,
ORIENTAÇÃO E PROPRIEDADES DE FILMES TUBULARES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PA6

Juliano Marini

São Carlos
2012

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

**INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DA NANOCARGA NA ESTRUTURAÇÃO,
ORIENTAÇÃO E PROPRIEDADES DE FILMES TUBULARES DE
NANOCOMPÓSITOS DE PA6**

Juliano Marini

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

Orientadora: Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

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

M339ig

Marini, Juliano.

Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação e propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6 / Juliano Marini. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
243 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Nanocompósitos. 2. Filmes tubulares. 3. Poliamida 6. 4. Orientação molecular. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Ana e Antonio,
Às minhas tias, Vani e Maria,
Pelo apoio incondicional durante todos esses anos.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008)
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2004)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
JULIANO MARINI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 13 DE JUNHO DE 2012.

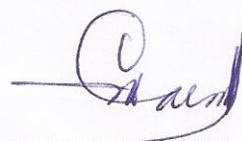
BANCA EXAMINADORA:



Profa. Dra. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS

Orientadora

DEMa/PPG-CEM/UFSCar



Profa. Dra. MARIA DO CARMO GONÇALVES

IQ/UNICAMP



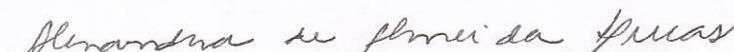
Prof. Dr. CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO

CECS/UFABC



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

DEMa/PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dra. ALESSANDRA DE ALMEIDA LUCAS

DEMa/PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Rosario Bretas 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 e à FAPESP pelo apoio financeiro através do Projeto Temático 2006/61008-5.

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

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em especial ao Jean Marie Polli e Gabriel Moreno, pela construção do porta-amostra que possibilitou a caracterização tridimensional dos filmes tubulares, bem como por todo o auxílio durante a realização das medidas; à Dra. Leide P. Cavalcanti, pela ajuda relativa ao uso do software FIT2D.

À Dra. Ana Catarina Gomes de Oliveira pelo treinamento e ajuda com os ensaios de permeação.

À Bruna T. Rego, César Beatrice e Márcia M. F. Ferrarezi, pela amizade, companheirismo e auxílio durante a realização deste trabalho.

Ao Fabio Passador e Laís Koshimizu, pela amizade, incentivo, conselhos e apoio durante todos esses anos.

Aos demais colegas do grupo de reologia e da pós-graduação pelo apoio, momentos de descontração e trocas de experiências, em especial à Aline, Carol, Amanda, Vanessa, Rafael, Tatu, Batata, Lidiane, Rubão, Suzan e Ana.

iv

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

À Dow Corning pela doação do silano.

RESUMO

A estruturação e morfologia de materiais poliméricos e, conseqüentemente suas propriedades, são dependentes do tipo de processamento. Na obtenção de filmes tubulares, o polímero é conformado sob altas taxas de deformação em fluxos cisalhantes e elongacionais, gerando uma orientação preferencial das cadeias poliméricas, podendo-se controlar a anisotropia de propriedades através das condições de processamento. Nanocompósitos poliméricos vem despertando grande interesse industrial e científico pela possibilidade de se obter materiais com propriedades térmicas, mecânicas e de permeação superiores, através da adição de pequenas quantidades de cargas inorgânicas. Essa fase dispersa também pode ser afetada pelas condições de processamento e também desenvolver uma orientação preferencial, influenciando na estruturação tridimensional do compósito e em suas propriedades. Nesse trabalho avaliou-se a influencia da geometria da nanocarga e das condições de processamento na estruturação (com ênfase nas características de orientação) de filmes tubulares de nanocompósitos de poliamida 6, incorporando-se uma nanocarga unidimensional (haloisita - HNT, com formato tubular oco) e uma bidimensional (montmorilonita - MMT, com formato lamelar) à matriz polimérica. Utilizando-se um teor de nanocarga fixo, acima do limite de percolação teórico, e avaliando-se a influencia da presença ou não de tratamento superficial de organofilização, foram obtidos filmes tubulares em quatro diferentes condições de processamento, variando-se as razões de estiramento e sopro, a uma vazão constante. Inesperadamente, os filmes apresentaram uma orientação preferencial das lamelas cristalinas ao longo da direção normal, ou seja, da espessura do filme, independentemente da condição de processamento. Esse resultado foi explicado pelas condições de resfriamento e orientação inicial das cadeias poliméricas na saída da matriz anelar. As nanocargas, por sua vez, se orientaram na direção do fluxo e apresentaram uma boa dispersão e distribuição pela matriz. Os comportamentos térmico dinâmico-mecânico, mecânico sob tração, de permeabilidade e ótico dos filmes foram coerentes

com essa estruturação, verificando-se melhorias significativas de desempenho para os filmes de nanocompósitos de HNT e MMT tratados organicamente. Com relação à geometria da nanocarga, maiores razão de aspecto e área superficial, na presença de boas interações interfaciais, promoveram uma maior eficiência de reforço.

INFLUENCE OF THE NANOPARTICLE'S SHAPE ON THE STRUCTURE, ORIENTATION AND PROPERTIES OF PA6 NANOCOMPOSITES BLOWN FILMS

ABSTRACT

The structure and morphology of polymers and consequently their properties are dependent on the processing conditions. During the blown film process, high shear and elongational flows can induce a preferred orientation of the polymer chains; controlling the process conditions, it is possible to obtain films with anisotropic properties. Polymeric nanocomposites have attracted industrial and scientific interest due the possibility of obtaining materials with improved thermal, mechanical, and permeation properties by the addition of small contents of inorganic fillers. This dispersed phase can also be affected by the processing conditions and also develop a preferred orientation, and influence the three-dimensional structure of the composite and its properties. In this work, the influence of the nanoparticle's (NPs) shape and processing conditions on the structure (with emphasis on the orientation characteristics) of polyamide 6 (PA6) nanocomposites blown films was evaluated, by the incorporation of an one-dimensional NP (halloysite – HNT, with a hollow tubular structure) and a two-dimensional NP (montmorillonite – MMT, with lamellar structure) to the polymeric matrix. Using a constant NP content (fixed above the theoretical percolation threshold) and evaluating the presence or absence of the NP's superficial treatment, blown films were obtained in four different processing conditions, varying the take-up and blow-up ratios (TUR and BUR, respectively) and using a fixed mass flow. Unexpectedly, all the films exhibited a preferred orientation of the crystalline lamellae along the normal direction, i.e., along the film thickness, independently of the processing conditions. This behavior was explained by the cooling conditions and initial preferred orientation of the polymer chains in the annular die exit. On the other hand, the NPs presented a preferred orientation along the flow direction and were well distributed and dispersed through the matrix. The film's thermal dynamic-

mechanic, tensile, permeation and optical behaviors were consistent with the structure observed and significant improvements of these properties were achieved for the films of organically treated HNT and MMT PA6 nanocomposites. Regarding the NP's shape, greater aspect ratio and surface area, in the presence of good interfacial interactions, promoted a greater efficiency of reinforcement.

PUBLICAÇÕES

Congressos Internacionais

- MARINI, J.; BEATRICE, C. A. G.; REGO, B. T.; BRETAS, R. E. S. Effect of nanoparticle shape on the rheological behavior of PA6 nanocomposites. In: MACRO 2010, 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, Escócia, 2010.
- MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Influence of processing conditions and surface treatment on the mechanical properties of blown films of PA6/halloysite nanocomposites. In: PPS AMERICAS CONFERENCE 2012, Niagara Falls, Canada, 2012.
- MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Influence of nanoparticle's shape and surface treatment on the creep/recovery behavior of PA6 nanocomposites. In: XVI International Congress on Rheology, Lisboa, Portugal, 2012.

Congressos Nacionais

- MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Effect of silane treatment on the rheological and dynamic mechanical properties of PA6/HNT nanocomposites. In: 10^o Encontro da SBPMat, Gramado – RS, 2011.
- MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Percolação reológica em nanocompósitos de poliamida 6 obtidos com nanopartículas de diferentes geometrias. In: 11^o Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), Campos do Jordão – SP, 2011.

Periódicos Internacionais

- MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Influence of nanoparticle's shape and organo-modification on the rheological and dynamic-mechanical properties of PA6 nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 2012 (submetido).

- MARINI, J.; BEATRICE, C. A. G.; LUCAS, A. A.; BRETAS, R. E. S. Blown films of PA6 nanocomposites with organo-modified halloysite and montmorillonite. Part I: Tridimensional hierarchical structure and morphology. (em elaboração)

- MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Blown films of PA6 nanocomposites with organo-modified halloysite and montmorillonite. Part II: Dynamic-mechanical, tensile, permeation and optical properties. (em elaboração)

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Poliamida 6.....	3
2.2 Nanocompósitos Poliméricos.....	5
2.2.1 Nanocargas.....	5
2.2.1.1 Tratamento Orgânico das Nanocargas.....	8
2.2.2 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos.....	10
2.2.3 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos.....	14
2.3 Sopro de Filmes Tubulares.....	19
2.4 Nanocompósitos de PA6.....	21
2.5 Orientação Molecular.....	25
2.5.1 Definição de Orientação.....	27
2.5.2 Métodos para Avaliação da Orientação.....	28
2.5.3 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo.....	29
2.5.3.1 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo de Polímeros Semicristalinos.....	32
2.5.3.2 Orientação Lamelar de Polímeros Semicristalinos por SAXS.....	35
2.5.4 Correlações Estrutura/Propriedades/Processamento: Influência da Orientação.....	42

2.6 Permeabilidade em Nanocompósitos Poliméricos.....	47
2.7 Propriedades Mecânicas em Nanocompósitos Poliméricos.....	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Materiais.....	55
3.1.1 Poliamida 6 (PA6).....	55
3.1.2 Halosita (HNT).....	55
3.1.3 Montmorilonita (MMT).....	56
3.2 Métodos.....	57
3.2.1 Tratamento Orgânico das Nanocargas.....	58
3.2.2 Caracterização dos Materiais Utilizados.....	59
3.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	59
3.2.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
3.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	59
3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
3.2.3 Avaliação da Processabilidade e Definição das Concentrações de Nanocargas.....	60
3.2.3.1 Reometria de Torque.....	60
3.2.3.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD).....	61
3.2.3.3 Caracterização Reológica.....	62
3.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	64
3.2.3.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	64
3.2.4 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos.....	65
3.2.4.1 Obtenção dos Concentrados de PA6/NC.....	65
3.2.4.2 Obtenção dos Nanocompósitos de PA6/NC.....	67
3.2.4.3 Caracterização dos Nanocompósitos Extrudados.....	68
3.2.5 Obtenção e Caracterização dos Filmes de Nanocompósitos.....	69
3.2.5.1 Extrusão dos Filmes Tubulares.....	69
3.2.5.2 Caracterização dos Filmes Tubulares.....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 Caracterização dos Materiais Utilizados.....	79
4.1.1 Avaliação do Comportamento Térmico da PA6.....	79

4.1.2 Cálculos da Razão de Aspecto Média das Nanocargas e das Frações Volumétricas Críticas para Percolação.....	80
4.1.3 Estabilidade Térmica e Modificação Orgânica das Nanocargas.....	82
4.2 Avaliação da Processabilidade e Definição da Concentração de Nanocargas.....	87
4.2.1 Reometria de Torque.....	88
4.2.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD).....	90
4.2.2.1 Análise de Intercalação/Esfoliação.....	90
4.2.2.2 Polimorfismo e Cristalinidade.....	93
4.2.3 Caracterização Reológica.....	96
4.2.3.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente.....	96
4.2.3.2 Propriedades Reológicas em Regime Dinâmico.....	101
4.2.3.3 Propriedades Reológicas em Regime Transiente.....	104
4.2.3.4 Fluência e Recuperação Elástica.....	106
4.2.4 Caracterização Morfológica.....	109
4.2.5 Caracterização Térmica Dinâmico-Mecânica.....	111
4.2.6 Conclusões Preliminares.....	120
4.3 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos.....	121
4.3.1 Análise Termogravimétrica dos Nanocompósitos Extrudados.....	122
4.3.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo.....	124
4.3.3 Caracterização Reológica dos Nanocompósitos Extrudados.....	127
4.3.4 Conclusões Preliminares.....	133
4.4 Obtenção e Caracterização dos Filmes de Nanocompósitos.....	134
4.4.1 Caracterização dos Filmes Tubulares.....	137
4.4.1.1 Cristalinidade, Polimorfismo e Intercalação.....	137
4.4.1.2 Nanoperiodicidade e Orientação das Lamelas de PA6.....	149
4.4.1.3 Dispersão e Orientação das Nanocargas.....	176
4.4.1.4 Caracterização Térmica Dinâmico-Mecânica.....	188
4.4.1.5 Caracterização Mecânica.....	195
4.4.1.6 Permeabilidade.....	210
4.4.1.7 Propriedades Óticas.....	213
5 CONCLUSÕES.....	217

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	221
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	223

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Estabilização do torque durante processamento dos concentrados.....	66
Tabela 3.2 Torque e T_{fundido} durante o processamento dos nanocompósitos.....	68
Tabela 3.3 Condições de processamento dos filmes tubulares.....	70
Tabela 3.4 Valores de pressão verificados durante o processamento dos filmes tubulares.....	71
Tabela 4.1 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas das nanocargas.....	85
Tabela 4.2 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do silano.	85
Tabela 4.3 Torque de equilíbrio (T_{eq}) após 4min de mistura.....	88
Tabela 4.4 Valores das distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD.....	92
Tabela 4.5 Dados de cristalinidade obtidos a partir dos difratogramas de WAXD.....	95
Tabela 4.6 Valores do índice da Lei das Potências (n).....	97
Tabela 4.7 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação e valores de módulo de platô.....	101
Tabela 4.8 Deformação recuperável (γ_r) dos nanocompósitos.....	108
Tabela 4.9 G' e G'' em $\omega = 1\text{Hz}$, a 25°C	114
Tabela 4.10 Temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos...	120
Tabela 4.11 Valores de resíduo e de temperatura de pico de perda de massa ($T_{p,\text{DTG}}$) dos nanocompósitos extrudados, obtidos por TGA.....	123
Tabela 4.12 Dados de cristalinidade e valores das distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD dos materiais extrudados.....	126
Tabela 4.13 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação e valores de módulo de plâto (G_N^0) dos nanocompósitos extrudados.....	130

Tabela 4.14 Deformação recuperável (γ_r) dos nanocompósitos extrudados.....	133
Tabela 4.15 Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) dos filmes tubulares, obtidos através das curvas de DSC no 1º aquecimento.	140
Tabela 4.16 Valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) durante resfriamento e de temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_f) durante 2º aquecimento, obtidos através das curvas de DSC.....	145
Tabela 4.17 Valores das distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD dos filmes tubulares.	148
Tabela 4.18 Valores de q^* , período longo (L) e espessura de lamela cristalina (l_c) dos filmes tubulares.....	159
Tabela 4.19 Valores de $\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle$, $\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle$, $\cos^2 \phi_M$, $\cos^2 \phi_T$ e $\cos^2 \phi_N$	166
Tabela 4.20 Valores de ϕ_M , ϕ_T e ϕ_N .	167
Tabela 4.21 Valores médios de comprimento (L), diâmetro (D), razão de aspecto (L/D) e distância média entre partículas adjacentes (d^*) das nanocargas nos filmes tubulares. Para a oMMT, o valor de D está relacionado com a espessura da NC.....	178
Tabela 4.22 Valores de T_g dos filmes tubulares; DM e DT indicam a direção do filme tubular solicitada durante o ensaio. T_{g_M} é o valor médio.....	193
Tabela 4.23 Valores de módulo elástico (E), tensão de escoamento (σ_y) e deformação de escoamento (ϵ_y) dos filmes tubulares, solicitados na DM.....	199
Tabela 4.24 Valores de tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e tenacidade dos filmes tubulares, solicitados na DM.....	200
Tabela 4.25 Valores de módulo elástico (E), tensão de escoamento (σ_y) e deformação de escoamento (ϵ_y) dos filmes tubulares, solicitados na	

DT.....	201
Tabela 4.26 Valores de tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e tenacidade dos filmes tubulares, solicitados na DT.....	202
Tabela 4.27 Valores do fator de interação interfacial ($B\sigma$).....	208
Tabela 4.28 Valores de módulo elástico para os filmes de nanocompósitos. E é o valor obtido experimentalmente e E_T corresponde ao valor previsto pelo modelo de Takayanagi modificado....	209
Tabela 4.29 Valores dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) e ao vapor de água (P_{H_2O}) dos filmes tubulares.....	211
Tabela 4.30 Propriedades óticas dos filmes tubulares.....	214

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Polimerização da PA6.....	3
Figura 2.2 Representação esquemática das ligações de H formadas pelas estruturas cristalinas α e γ da PA6. As ligações entre as cadeias da poliamida são representadas pelas linhas tracejadas.....	4
Figura 2.3 Organização estrutural da haloisita.....	6
Figura 2.4 Representação da estrutura de argilas lamelares.....	7
Figura 2.5 Representação esquemática do tratamento superficial da argila.....	9
Figura 2.6 Possíveis estruturas formadas na obtenção de nanocompósitos polímero/argila lamelar: (a) microcompósito de fases separadas; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado...	10
Figura 2.7 Esquema estrutural de uma rede percolada.....	12
Figura 2.8 Efeito do aumento do número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas.....	13
Figura 2.9 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido	15
Figura 2.10 Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas.....	17
Figura 2.11 Representação esquemática dos diferentes fluxos observados na extrusão de filmes tubulares.....	21
Figura 2.12 (a) Orientação preferencial de uma unidade estrutural; (b) sistema de eixos de referência; (c) ângulos de Euler (α , β , γ).....	28
Figura 2.13 Espalhamento de raios-X em partículas esféricas de diferentes tamanhos.....	29
Figura 2.14 Curvas de espalhamento para partículas esféricas de diferentes tamanhos.....	30
Figura 2.15 Representação esquemática de estruturas cristalinas em diversas escalas hierárquicas.....	32
Figura 2.16 (a) Representação esquemática do período longo (L). (b) Curva de espalhamento típica de um polímero semicristalino.....	34

Figura 2.17 Arranjo estrutural de um polímero semicristalino.....	35
Figura 2.18 Exemplos de padrões de espalhamento de SAXS para (a) amostra com orientação aleatória e (b) amostra com orientação preferencial na direção DM.....	36
Figura 2.19 Representação do vetor n , normal às lamelas cristalinas e perpendicular ao eixo de crescimento do cristal.....	37
Figura 2.20 Direção do vetor de espalhamento q em duas orientações diferentes: (a) em relação à DMDT; (b) em relação à DNDM.....	38
Figura 2.21 Triângulo de Wilchinsky para duas amostras com orientações distintas. O ponto circular preto está relacionado a uma amostra com orientação aleatória e o quadrado vermelho a uma amostra com orientação perfeita em relação à direção DM.....	41
Figura 2.22 Figuras de Pólo (200) para os filmes de LDPE. (a) TUR = 2; (b) TUR = 4; (c) TUR = 8. A intensidade das linhas foi desenhada em ordem crescente de intensidade, e os valores da intensidade são indicados próximo as linhas correspondentes.....	42
Figura 2.23 Representação esquemática da organização lamelar dos filmes de HDPE e dos nanocompósitos de HDPE/EVA/MMT ($L \sim 30\text{nm}$, comprimento das lamelas de MMT $\sim 200\text{nm}$ e tamanho das partículas discretas de EVA/MMT $\sim 1000\text{nm}$. Dimensões estimadas a partir dos resultados de SAXS e MET).....	46
Figura 2.24 Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito.....	50
Figura 2.25 Efeito da orientação da carga no parâmetro de ordem S	51
Figura 3.1 Estrutura química do modificador orgânico da oMMT.....	56
Figura 3.2 Fluxograma de desenvolvimento do projeto.....	57
Figura 3.3 Deconvolução da curva de WAXD da PA6.....	62
Figura 3.4 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados de PA6/NC.....	66
Figura 3.5 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos nanocompósitos de PA6/NC.....	67
Figura 3.6 Diferentes disposições experimentais utilizadas durante os	

ensaios de SAXS dos filmes tubulares: (a) feixe incidente em relação ao plano DMDT; (b) em relação ao plano DNDT; (c) em relação ao plano DNDM. X indica a direção de incidência do feixe de raios-X.....	73
Figura 3.7 Porta-amostra desenvolvido para as medidas de SAXS relativas às direções DNDT e DNDM. (a) Partes do sistema: (I) lâmina de corte dos filmes empilhados, (II) base de apoio para o corte, (III) porta-amostra. (b) Montagem do sistema e direção do corte. (c) Indicação do posicionamento da amostra.....	74
Figura 3.8 Sistema de medida de permeação ao vapor de água.....	77
Figura 4.1 Curva de DSC durante aquecimento da resina de PA6.....	79
Figura 4.2 Análise termogravimétrica da resina de PA6.....	80
Figura 4.3 Micrografias de MEV da (a) HNT e (b) MMT.....	81
Figura 4.4 Curvas teóricas para o cálculo da fração volumétrica crítica para percolação em função da razão de aspecto das nanocargas. (a) Proposta por Zheng et. al [34] e válida para cargas com formato cilíndrico randomicamente orientadas; (b) proposta por Liu e Mai [38] e válida para argilominerais lamelares.....	82
Figura 4.5 Análise termogravimétrica das nanocargas: (a) HNT e sHNT; (b) MMT, sMMT e oMMT. As curvas pontilhadas são relativas aos dados de DTG.....	83
Figura 4.6 Espectros de infravermelho do silano e das nanocargas.....	84
Figura 4.7 Esquema mostrando a posição preferencial dos grupos OH nas nanocargas (NC) e o processo de enxertia do aminosilano (AEAPTMS) na superfície da NC.....	87
Figura 4.8 Variação do torque durante mistura a 250°C dos nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.....	89
Figura 4.9 Difrátogramas de raios-X dos nanocompósitos: (a) PA6/MMT; (b) PA6/sMMT; (c) PA6/oMMT.....	91
Figura 4.10 Difrátogramas de raios-X dos nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.....	94
Figura 4.11 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 250°C,	

para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.....	98
Figura 4.12 Primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento, a 250°C, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.....	100
Figura 4.13 G' e G'' em função da frequência de oscilação, a 250°C, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT. Símbolos fechados indicam dados de $G'(\omega)$ e símbolos abertos estão relacionados aos dados de $G''(\omega)$	102
Figura 4.14 G' e G'' em função do tempo, a 250°C e $\omega = 1\text{rad/s}$, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT. Símbolos fechados indicam dados de $G'(\omega)$ e símbolos abertos estão relacionados aos dados de $G''(\omega)$	105
Figura 4.15 Fluência ($\tau = 1000\text{Pa}$, $t = 120\text{s}$) e recuperação elástica ($\tau = 0\text{Pa}$, $t = 120\text{s}$) dos nanocompósitos, a 250°C: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.....	107
Figura 4.16 Micrografias de MET dos nanocompósitos: (a) PA6/HNT 5; (b) PA6/sHNT 2.5; (c) PA6/sHNT 5; (d) PA6/sHNT 7.5.....	109
Figura 4.17 Micrografias de MET dos nanocompósitos: (a) PA6/MMT 5; (b) PA6/sMMT 5; (c) PA6/oMMT 2.5; (d) PA6/oMMT 5.....	111
Figura 4.18 $G'(\omega)$ dos nanocompósitos, a 25°C. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.....	112
Figura 4.19 $G''(\omega)$ dos nanocompósitos, a 25°C. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.....	113
Figura 4.20 $G'(T)$ dos nanocompósitos, a 1Hz e 0,2% de deformação. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.....	117
Figura 4.21 $G''(T)$ dos nanocompósitos, a 1Hz e 0,2% de deformação. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.....	118
Figura 4.22 $\tan\delta(T)$ dos nanocompósitos, a 1Hz e 0,2% de deformação. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.....	119
Figura 4.23 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos extrudados....	122

Figura 4.24 Curvas de DTG dos nanocompósitos extrudados.....	123
Figura 4.25 Difrátogramas de raios-X dos nanocompósitos extrudados: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.....	125
Figura 4.26 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 250°C, para os nanocompósitos extrudados.....	127
Figura 4.27 G' e G'' em função da frequência de oscilação, a 250°C, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT. Símbolos fechados indicam dados de G'(ω) e símbolos abertos estão relacionados aos dados de G''(ω).....	129
Figura 4.28 Viscosidade complexa em função tempo, a 250°C, para os nanocompósitos extrudados.....	131
Figura 4.29 Fluência ($\tau = 1000\text{Pa}$, $t = 120\text{s}$) e recuperação elástica ($\tau =$ 0Pa , $t = 120\text{s}$) dos nanocompósitos extrudados, a 250°C.....	132
Figura 4.30 Relações de dependência entre os parâmetros típicos do processo de obtenção de filmes tubulares. TUR é a razão de estiramento, BUR a razão de sopro, Q é a vazão, B é o inchamento de extrudado, N é a rotação da rosca, Q_{ar} é a vazão de ar utilizada para insuflar a bolha, V_p é a velocidade de puxamento dos rolos de colapsagem, R_f é o raio final do filme, R_i é o raio inicial do filme (raio da matriz de extrusão) e V_o é a velocidade de saída do material fundido na matriz.....	136
Figura 4.31 Filmes tubulares obtidos nas diferentes condições de processamento. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	137
Figura 4.32 Curvas de DSC (1° aquecimento) dos filmes tubulares. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	139
Figura 4.33 Curvas de DSC (resfriamento) dos filmes tubulares. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	143
Figura 4.34 Curvas de DSC (2° aquecimento) dos filmes tubulares. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	144
Figura 4.35 Difrátogramas de raios-X dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	148

Figura 4.36 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	150
Figura 4.37 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6/HNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	151
Figura 4.38 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6/sHNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	152
Figura 4.39 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6/MMT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	153
Figura 4.40 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6/oMMT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	154
Figura 4.41 Determinação de I_B para o filme PA6 C1, avaliado com feixe incidente em relação ao plano DMDT.....	155
Figura 4.42 Curvas de $I(q)$ dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	157
Figura 4.43 Curvas de $I(q) \cdot q^2$ (correção de Lorentz) dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	158
Figura 4.44 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	161
Figura 4.45 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/HNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	162
Figura 4.46 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/sHNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	163
Figura 4.47 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/MMT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	164
Figura 4.48 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/oMMT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.....	165
Figura 4.49 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.....	169
Figura 4.50 Modelos de morfologia para os cilindritos formados durante o processo de sopro de filmes tubulares de PE em condições de (a) baixa tensão (morfologia Keller/Machin I) e de (b) alta tensão (morfologia	

Keller/Machin II).....	171
Figura 4.51 Possíveis orientações dos cilindritos em um filme tubular de PE.....	172
Figura 4.52 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C1: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	179
Figura 4.53 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C2: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	180
Figura 4.54 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C3: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	181
Figura 4.55 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C4: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	182
Figura 4.56 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C1: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	183
Figura 4.57 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C2: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	184
Figura 4.58 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C3: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	185
Figura 4.59 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C4: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.....	186
Figura 4.60 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes obtidos na condição de processamento C1. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.....	189
Figura 4.61 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes obtidos na condição de processamento C2. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.....	190
Figura 4.62 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes obtidos na condição de processamento C3. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.....	191
Figura 4.63 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes	

obtidos na condição de processamento C4. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.....	192
Figura 4.64 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C1: (a) DM e (b) DT.....	195
Figura 4.65 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C2: (a) DM e (b) DT.....	196
Figura 4.66 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C3: (a) DM e (b) DT.....	197
Figura 4.67 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C4: (a) DM e (b) DT.....	198
Figura 4.68 Módulo elástico (E) e tenacidade dos filmes tubulares: (a) C1, DM; (b) C1, DT; (c) C2, DM; (d) C2, DT.....	205
Figura 4.69 Módulo elástico (E) e tenacidade dos filmes tubulares: (a) C3, DM; (b) C3, DT; (c) C4, DM; (d) C4, DT.....	206

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

α – inclinação das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na zona terminal

$\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento

$\gamma_r(t)$ – deformação recuperável de cisalhamento

ΔH_c – entalpia de cristalização

ΔH_f – entalpia de fusão da amostra

ΔH_f^0 – entalpia de fusão de equilíbrio

ε_r – deformação na ruptura

ε_y – deformação de escoamento

$\bar{\eta}(\dot{\varepsilon})$ – viscosidade elongacional

$\eta(\dot{\gamma})$ – viscosidade em regime permanente de cisalhamento

η^* – viscosidade complexa

η_0 – viscosidade à taxa de cisalhamento zero

θ – ângulo de difração (espalhamento)

λ – comprimento de onda

μ_0 – viscosidade a altas taxas de cisalhamento

ρ - densidade eletrônica

σ_r – tensão de ruptura

σ_y – tensão de escoamento

τ – fator de tortuosidade

$\phi_{c,m}$ – fração mássica crítica para percolação

$\phi_{c,v}$ – fração volumétrica crítica para percolação

ϕ_M – ângulo do vetor de espalhamento em relação a DM

ϕ_{MN} – ângulo que a projeção do vetor de espalhamento q no plano DNDM faz em relação ao eixo horizontal (DM)

ϕ_{MT} – ângulo que a projeção do vetor de espalhamento q no plano DMDT faz em relação ao eixo horizontal (DT)

ϕ_N – ângulo do vetor de espalhamento em relação à DN

ϕ_T – ângulo do vetor de espalhamento em relação à DT

ω – frequência de oscilação

AEAPTMS – aminoetil-aminopropil-trimetóxi-silano

$B_{\sigma y}$ – fator de interação interfacial

BUR – razão de sopro

CEC – capacidade de troca de cátions

D – coeficiente de difusão

d – distância percorrida por um penetrante em uma membrana sem a presença de carga

d' – distância percorrida por um penetrante em uma membrana com a presença de carga

d^* – distância média entre partículas adjacentes de nanocarga

D_e – diâmetro externo

d_{hkl} – espaço interplanar

D_i – diâmetro interno

DM – direção da máquina

D_{mm} – diâmetro médio da matriz

DMSO – dimetilsulfóxido

DMTA – análise térmica dinâmico-mecânica

DN – direção normal

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DT – direção transversal

DTG – derivada da variação de massa em relação à temperatura

E – módulo elástico

EVA – copolímero aleatório de etileno-acetato de vinila

E_x – excesso de silano no tratamento orgânico das nanocargas

f – orientação global

f_a – orientação da fase amorfa

f_c – orientação da fase cristalina

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

G' – módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' – módulo de perda em cisalhamento

$G^*(\omega)$ – módulo complexo em cisalhamento

G_N^0 – módulo de platô

HDPE – polietileno de alta densidade

HNT – haloisita

I – intensidade de espalhamento

L – período longo

l_a – espessura da camada amorfa interlamelar

l_c – espessura de lamela cristalina

L/D – razão de aspecto

LCP – cristal líquido polimérico

LDPE – polietileno de baixa densidade

LLDPE – polietileno de baixa densidade linear

L_m – comprimento estendido da matriz anelar

xxx

m – consistência

M_e – peso molecular entre emaranhamentos

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MMT – montmorilonita

MOLP – microscopia ótica de luz polarizada

n – índice de lei das Potências

N – número de rotações

$N_1(\gamma)$ – primeira diferença de tensões normais

NC – nanocarga

NMR – ressonância magnética nuclear

oMMT – montmorilonita organofílica

P – coeficiente de permeabilidade

P_r – permeabilidade relativa

$\rho(r)$ - função distribuição de distancia dos elétrons

ρ_a – densidade eletrônica da fase amorfa

ρ_c – densidade eletrônica da fase cristalina

PA6 – poliamida 6

PE-g-MA – polietileno graftizado com anidrido maleico

PET – politereftalato de etileno

PM – peso molecular

PP – polipropileno

PP-g-MA – polipropileno graftizado com anidrido maleico

q – vetor de espalhamento

q^* – valor de q associado ao máximo da curva de $I(q).q^2$ em função de q

- q_{MN} – projeção do vetor de espalhamento q no plano DNDM
- q_{MT} – projeção do vetor de espalhamento q no plano DMDT
- R_0 – raio inicial de um filme tubular (ao sair da matriz)
- R_f – raio final de um filme tubular
- S – coeficiente de solubilidade
- SALS – difração de luz de baixo ângulo
- SAXS – espalhamento de raios-X a baixo ângulo
- sHNT – haloisita silanizada
- sMMT – montmorilonita silanizada
- T – temperatura
- t – tempo
- T_{eq} – torque de equilíbrio
- T_g – temperatura de transição vítrea
- TGA – análise termogravimétrica
- T_m – temperatura de fusão cristalina
- TUR – razão de estiramento
- V_0 – velocidade de saída de material na matriz
- V_p – velocidade de puxamento do filme
- WAXD – difração de raios-X de alto ângulo
- X – quantidade de silano utilizada no tratamento orgânico das nanocargas
- X_c – grau de cristalinidade
- Z – posição da linha de neve (ou de congelamento)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O uso de cargas com dimensões nanométricas (nanocargas) como agentes de reforço em matrizes poliméricas vem sendo o foco de estudo de inúmeros grupos de pesquisa. A incorporação de pequenos teores (menores que 5%) destas cargas pode levar a melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e na inflamabilidade dos polímeros, em magnitude só alcançada quando se utilizam altos teores de cargas tradicionais. Esse estado otimizado é alcançado quando a nanocarga se encontra bem dispersa e distribuída pela matriz e quando há boas interações polímero-carga (formando-se uma interface eficiente); nesse caso, cargas com alta razão de aspecto e elevada área superficial podem levar a melhorias ainda mais significativas nas propriedades finais.

As propriedades de um material polimérico são dependentes do tipo e das condições de processamento, que também influenciam a morfologia obtida. Polímeros são convencionalmente conformados sob altas taxas de deformação em fluxos cisalhantes e/ou elongacionais. Esses tipos de fluxos levam a uma orientação das cadeias poliméricas e, dependendo do tempo de relaxação do polímero e da taxa de resfriamento aplicada, essa orientação pode ser mantida no produto final, levando a comportamentos altamente anisotrópicos. A obtenção de filmes tubulares é um dos métodos de conformação onde essa orientação é mais pronunciada. A variação da razão de estiramento e de sopro, aliada com uma alta taxa de resfriamento do polímero leva a obtenção de filmes biaxialmente orientados.

Em nanocompósitos poliméricos, essa orientação será ainda afetada pela presença da nanocarga e as interações entre polímero e carga (que dependem das características químicas da matriz, da composição química da carga e da presença de tratamentos superficiais nessa fase inorgânica). A fase inorgânica pode alterar o comportamento reológico do material, a cinética de cristalização e principalmente, pode também ser orientada durante o

processamento. Assim, mais uma variável de orientação está presente e influenciará na estruturação tridimensional nos nanocompósitos e, conseqüentemente, nas propriedades do produto final.

Um outro fator que também influenciará nessa orientação é a geometria (formato, área superficial e razão de aspecto) da nanocarga utilizada. Apenas estudos da orientação em nanocompósitos com argilas lamelares foram encontrados na literatura, mas nenhum focado na influência da geometria da partícula. Assim, o estudo da influência da geometria da partícula e das condições de processamento na orientação da matriz polimérica e também da nanocarga em nanocompósitos obtidos por sopro de filmes tubulares torna-se muito importante para compreender o efeito da orientação nas propriedades dos filmes, principalmente no comportamento mecânico e nas características de permeação.

1.2 Objetivos

O principal objetivo desse projeto de pesquisa foi avaliar a influência da geometria da nanocarga e das condições de processamento na estruturação (com ênfase nas características de orientação do polímero e das cargas inorgânicas) de filmes tubulares de nanocompósitos de poliamida 6. Para tanto foram utilizadas dois tipos de nanocargas: tubulares ou unidimensionais (haloisita) e lamelares ou bidimensionais (montmorilonita). Além disso, correlacionar essa estruturação com propriedades altamente influenciadas pela anisotropia, como o comportamento mecânico e de permeação.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliamida 6

A poliamida 6 (PA6) é um termoplástico de engenharia obtido a partir da polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactama. Sua estrutura química é mostrada na Figura 2.1.

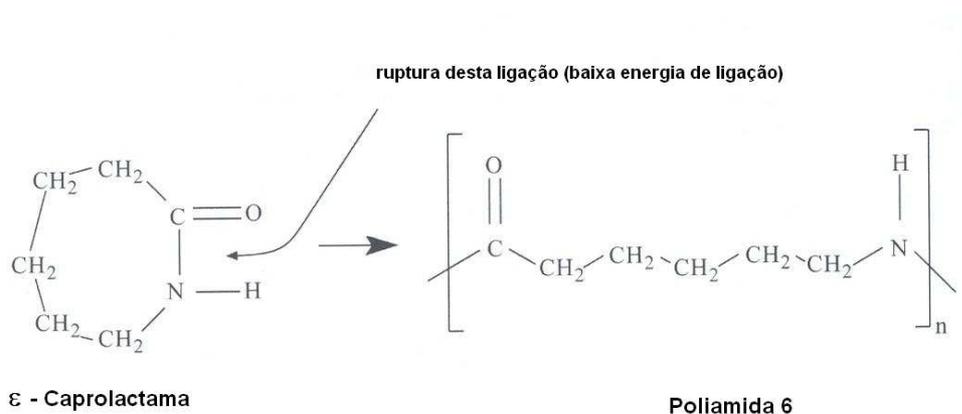


Figura 2.1 Polimerização da PA6 [1].

A alta resistência mecânica que esses materiais possuem se deve às ligações de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo-se entre as cadeias e se posicionando na ligação de hidrogênio [1].

As poliamidas são polímeros semicristalinos, apresentando três estruturas cristalinas: α , β e γ . Na PA6 a forma cristalina predominante é a α , com a presença de pequenos teores da fase γ [2, 3]. A fase β é normalmente formada em amostras resfriadas rapidamente, sendo uma fase metaestável com graus variáveis de desordem, defeitos de empilhamento e falhas na formação das pontes de hidrogênio [4, 5]. Os cristais γ fundem em torno de 215°C, enquanto que os cristais α fundem a 225°C [2]. A estrutura cristalina da PA6 depende da história térmica, da presença de cargas, das condições de processamento e de

cristalização [6]. A cristalização em temperaturas menores que 130°C gera somente o arranjo cristalino γ , enquanto que em temperaturas maiores que 190°C há apenas a formação de fase α [7 – 10]. De maneira geral, a fase α é predominante em resfriamentos lentos e altas temperaturas e a fase γ é menos estável, com sua formação sendo favorecida em resfriamentos rápidos e temperaturas baixas [6 – 10]. As estruturas cristalinas da PA6 estão relacionadas pela forma como ocorrem as ligações de hidrogênio intermoleculares. A principal diferença entre as duas estruturas cristalinas é o empacotamento molecular [5, 6]. O arranjo cristalino α tem estrutura monoclinica e é formado por ligações de H entre as ligações N-H e a C=O no mesmo plano entre as cadeias antiparalelas. Já o arranjo cristalino γ é observado quando as ligações de H se formam entre as cadeias paralelas, e para isso o grupo amida desloca-se 60° em relação a os planos da conformação zigzag para que ocorra a ligação. A Figura 2.2 mostra o ordenamento molecular das estruturas cristalinas da PA6.

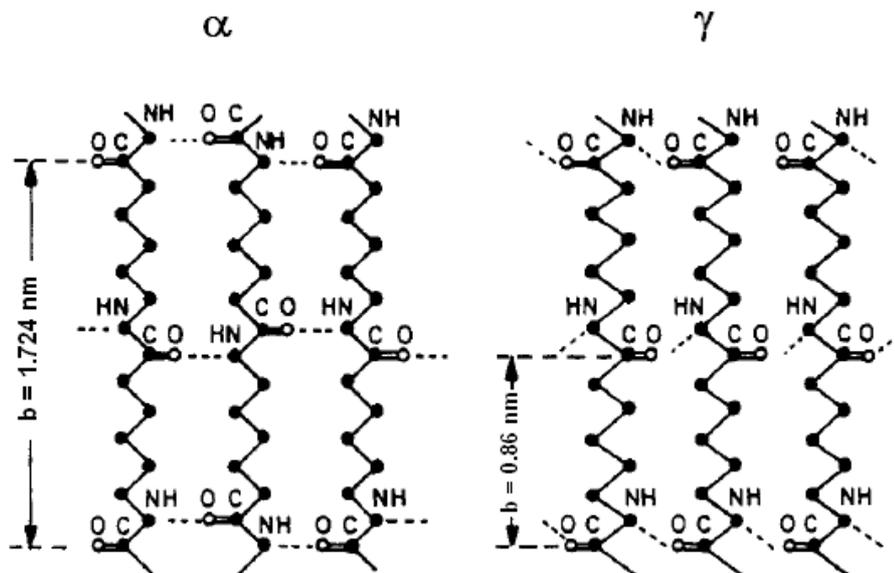


Figura 2.2 Representação esquemática das ligações de H formadas pelas estruturas cristalinas α e γ da PA6. As ligações entre as cadeias da poliamida são representadas pelas linhas tracejadas [11].

2.2 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são compósitos de matriz polimérica reforçados por cargas inorgânicas, as quais possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (menor que 100nm). A adição de uma carga nanométrica a uma matriz polimérica leva, geralmente, a uma melhoria acentuada nas propriedades térmicas, mecânicas e de permeação, sem perda nas propriedades óticas, quando comparadas aos polímeros puros ou compósitos convencionais [12 - 14].

Nos compósitos poliméricos tradicionais, a adição de grandes quantidades de cargas inorgânicas (geralmente de 10% a 40% em peso) com dimensões na faixa de microns, como carbonato de cálcio, esferas de vidro e talco, pode levar a aumentos significativos nas propriedades mecânicas de polímeros. Um aumento adicional das propriedades mecânicas pode ser alcançado pelo uso de cargas com alta razão de aspecto, como fibras de vidro, carbono e kevlar. Quanto maior a razão de aspecto da carga inorgânica, maior será a área superficial de contato com a matriz polimérica e, se as interações interfaciais forem positivas, maior será o reforço proporcionado, já que a transferência de tensões da matriz para a carga será mais efetiva. Dessa forma, é lógico concluir que o uso de materiais com dimensões nanométricas, possuindo altíssima razão de aspecto e maior dureza numa matriz polimérica pode levar a performances mecânicas ainda melhores. Cargas com essas características incluem silicatos em camadas, nanotubos de carbono e haloisita.

2.2.1 Nanocargas

Haloisita

A haloisita (HNT) é um aluminossilicato natural, de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e com estrutura tubular oca, predominantemente. O

comprimento dos nanotubos varia geralmente entre 1 a 15 μm , enquanto que o diâmetro interno possui dimensão na faixa de 10 a 150nm, dependendo da jazida onde é encontrada. Sua estrutura cristalina é monoclinica (com parâmetros de rede $a = 5,14\text{\AA}$, $b = 8,9\text{\AA}$ e $c = 7,21\text{\AA}$ e ângulos entre os eixos cristalinos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 99,7^\circ$ [15]), sendo formada por uma camada externa octaédrica de SiO_4 e uma camada interna tetraédrica de Al_2O_3 , mantendo-se a proporção 1:1. Essas duas camadas são separadas por uma monocamada de moléculas de água, sendo que essa HNT hidratada apresenta uma distância basal de aproximadamente 10 \AA ; a desidratação da HNT leva a obtenção de uma estrutura com distância basal de 7 \AA , conhecida como metahaloisita [16]. Na Figura 2.3 apresenta-se um esquema dessa organização estrutural, bem como micrografias de MET ilustrando seu formato nanotubular oco.

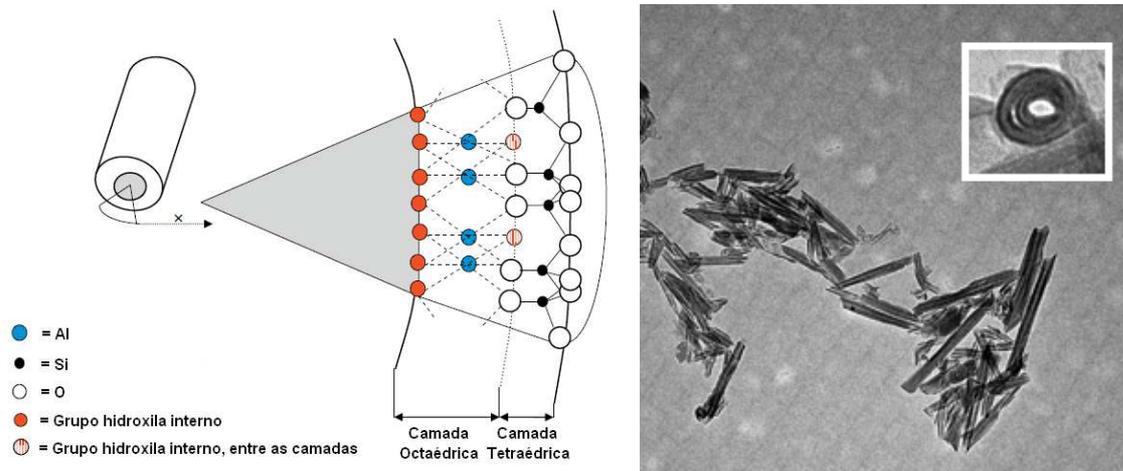


Figura 2.3 Organização estrutural da haloisita [17, 18].

Quimicamente, a estrutura externa dos nanotubos de haloisita possui propriedades similares a SiO_2 enquanto o cilindro interno é similar a Al_2O_3 . Devido a esta diferença, uma enorme quantidade de moléculas tanto hidrofóbicas como hidrofílicas pode ficar presa dentro do cilindro interno, desde que seja feito um tratamento adequado da sua superfície.

Montmorilonita

Dentre todas as cargas inorgânicas com uso potencial na produção de nanocompósitos, argilas lamelares (ou com estrutura em camadas) são as mais estudadas, devido principalmente a grande quantidade e facilidade de obtenção. Os silicatos em camadas comumente usados em nanocompósitos pertencem à família estrutural dos filosilicatos 2:1, cujo arranjo atômico está representado na Figura 2.4. A montmorilonita (MMT) é o filosilicato mais utilizado, sendo que sua estrutura cristalina é monoclinica (com parâmetros de rede $a = 5,17\text{\AA}$, $b = 8,94\text{\AA}$ e $c = 9,95\text{\AA}$ e ângulos entre os eixos cristalinos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 99,5^\circ$ [15]), formada de duas camadas bidimensionais onde a camada octaédrica central de alumina ou magnésia está unida a duas camadas tetraédricas externas de sílica na extremidade, de forma que os íons oxigênio da camada octaédrica pertencem também à camada tetraédrica. A espessura da camada é de cerca de 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm até vários micrômetros. Essas camadas se organizam na forma de pilhas, com espaçamentos regulares (galeria). A altura da galeria de uma argila natural é determinada pelo tipo de cátions posicionados na galeria e pelo grau de hidratação. A Figura 2.4 mostra uma representação da estrutura dessas argilas, formadas por várias camadas empilhadas de espessura nanométrica, separadas por forças de van der Waals.

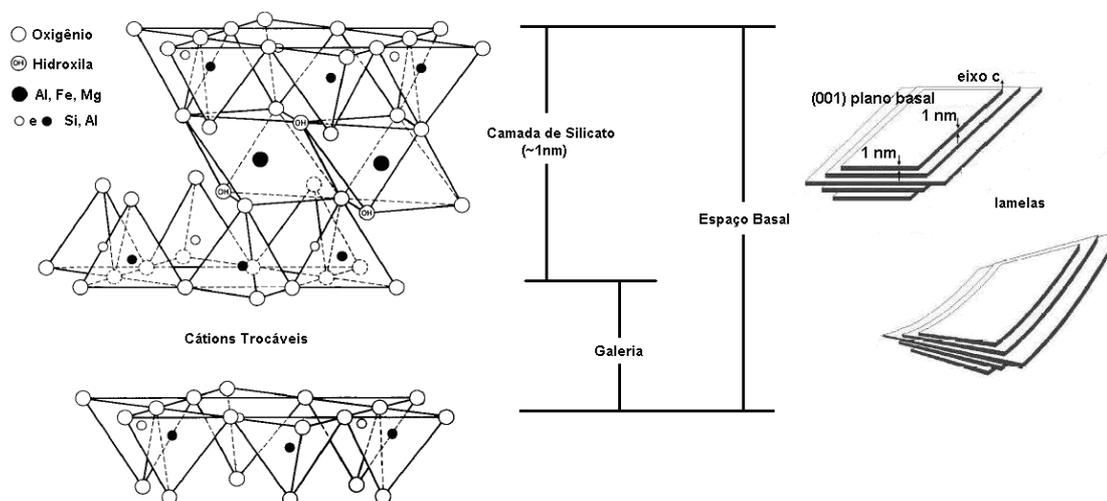


Figura 2.4 Representação da estrutura de argilas lamelares [12, 19].

2.2.1.1 Tratamento Orgânico das Nanocargas

O reforço obtido através da incorporação de uma nanocarga (NC) em uma matriz polimérica é muito dependente das interações existentes entre essas duas fases; assim, muitas vezes se faz necessário um processo de tratamento superficial prévio desses materiais inorgânicos para que se obtenha uma boa interface polímero-NC. Geralmente, a superfície de aluminossilicatos lamelares (como a MMT) é modificada com compostos orgânicos para tornar as camadas mais compatíveis com a matriz polimérica. Quando os cátions hidratados são trocados por cátions orgânicos, como íons alquil-amônio volumosos, aumenta-se a distância entre as camadas. A capacidade de troca de cátions (CEC), expressa em meq/100g de argila, é usada para caracterizar o grau de substituição isomórfica [12 - 14]. Quanto maior esse valor, maior o número possível de inserções de modificadores. No caso da montmorilonita, esse valor está entre 90 e 120 meq/100g. O método mais utilizado para introduzir os íons alquil-amônio entre as camadas de MMT é a reação de troca de íons. Ela consiste na formação, em solução, do íon desejado dissolvendo a amina junto com um ácido forte ou um sal que tenha uma longa cadeia alquila com átomos ligados à contra-íons, como o cloreto e o brometo, em água quente, a aproximadamente 80°C. Estas soluções devem ser despejadas na MMT previamente dispersa em água quente. Um misturador deve ser usado para precipitar as partículas, que devem ser coletadas, lavadas, e então secas [20]. Durante a secagem do sistema as partículas se empilharão novamente. Essas etapas podem ser visualizadas esquematicamente na Figura 2.5.

Para a modificação superficial da HNT, a maioria dos estudos reportados utilizam agentes organossilanos [16, 21 – 24], incorporados à superfície da NC através de reações de enxertia. Silanos são compostos químicos bifuncionais, apresentando grupos silano-funcionais hidrolisáveis (X, como por exemplo OCH₃, OC₂H₅) e grupos organofuncionais (YR) com estabilidade hidrolítica na estrutura YRSiX₃. De um lado, uma ligação química pode ser estabelecida em um material inorgânico por meio dos grupos alcóxidos; do outro, o grupo organofuncional permite interação com o polímero [25, 26].

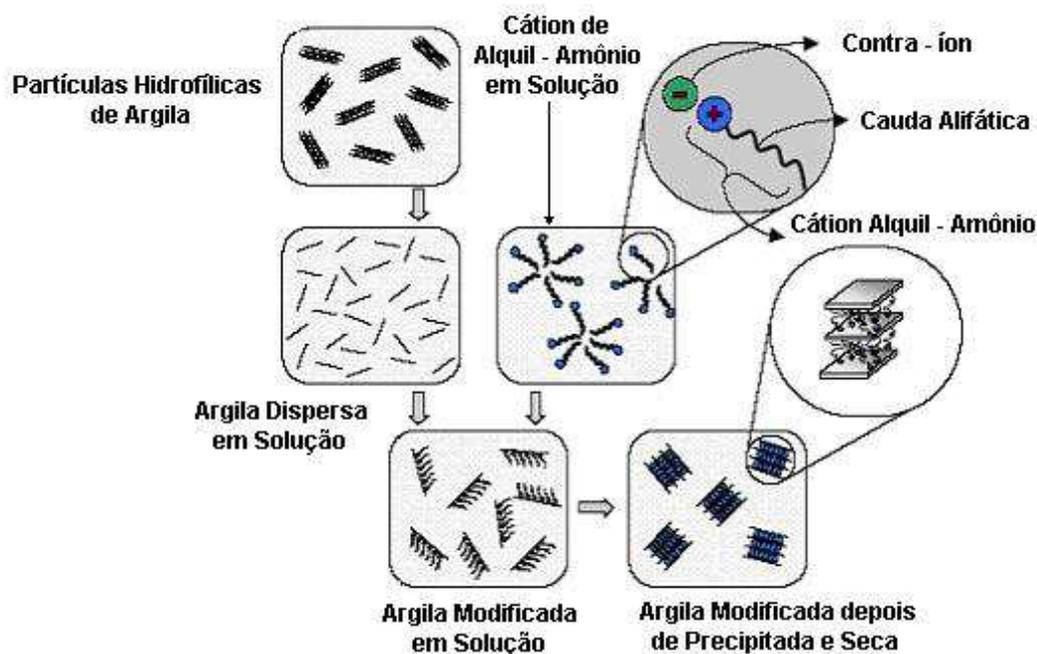


Figura 2.5 Representação esquemática do tratamento superficial da argila [20].

O mecanismo de acoplamento de um organossilano depende do grupo funcional e dos grupos hidrolisáveis. O grupo funcional é escolhido em função da sua reatividade e compatibilidade com o polímero, enquanto que o grupo hidrolisável é um intermediário na formação de grupos silanóis. A velocidade de hidrólise e de condensação é influenciada por vários fatores, como a natureza do grupo hidrolisável e do grupo organofuncional ligado ao silício, pH, temperatura, concentração e presença de catalisador. O processo de enxertia geralmente é conduzido em meio alcoólico, aquoso ou mistura de ambos solventes. Reações secundárias podem ocorrer na presença de água, formando silanóis que podem sofrer reações de condensação gerando oligômeros ou mesmo polímeros (como polissiloxanos e silsesquioxanos). A presença dessas reações de condensação do organossilano pode levar a obtenção de compostos reticulados e insolúveis, que precipitam na superfície da nanocarga sem promover uma adesão adequada [25, 26]. Assim, é de extrema importância a escolha correta do solvente, pH, temperatura e tempo de reação para um determinado organossilano, visando-se maximizar o

processo de enxertia superficial na NC e minimizar as possíveis reações de condensação do agente modificador.

2.2.2 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos

De maneira geral, para se obter nanocompósitos com propriedades otimizadas, deve-se dispersar e distribuir de maneira satisfatória a nanocarga pela matriz polimérica. Três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando uma argila lamelar, por exemplo, é associada a um polímero, dependendo da natureza dos componentes e do método de preparação, como pode ser visto na Figura 2.6.

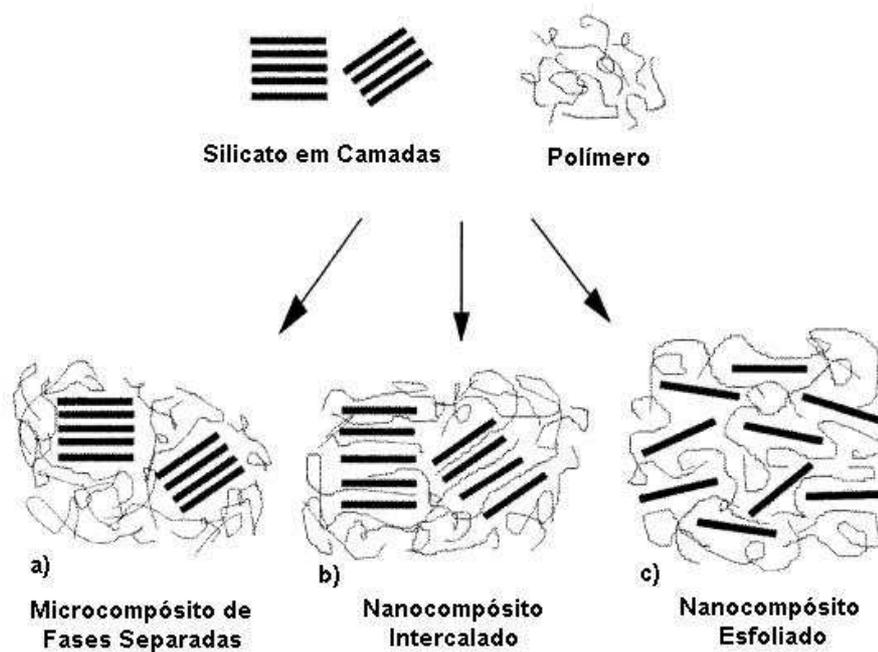


Figura 2.6 Possíveis estruturas formadas na obtenção de nanocompósitos polímero/argila lamelar: (a) microcompósito de fases separadas; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado [12].

Quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de silicato, um compósito de fases separadas é obtido (Figura 2.6.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 2.6.b). Quando as camadas do silicato são completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua, obtêm-se uma estrutura esfoliada ou delaminada (Figura 2.6.c) [12].

Apesar dos conceitos de intercalação e esfoliação não serem diretamente utilizados para o caso de nanocargas de outras geometrias, como o caso da haloisita, o conceito de dispersão e distribuição da carga é aplicável, já que uma estrutura otimizada dependerá da quebra dos aglomerados da NC e sua distribuição homogênea pela matriz polimérica.

A caracterização estrutural de nanocompósitos poliméricos com argilas lamelares (intercalação/esfoliação e dispersão das partículas de argila pela matriz polimérica) é feita usualmente pela combinação de duas técnicas principais: difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por WAXD, pode-se verificar a ocorrência do processo de intercalação (e conseqüente aumento da distância basal) através do deslocamento do pico de difração característico (001) da argila para valores menores de 2θ ; a ausência desse pico indicaria a perda da regularidade estrutural das camadas da argila e, portanto, pode ser um indicativo da ocorrência de esfoliação. A microscopia eletrônica de transmissão é uma medida direta da morfologia obtida, utilizada geralmente como análise complementar aos resultados obtidos por WAXD, podendo-se avaliar o estado de dispersão e distribuição da carga pela matriz polimérica. Como desvantagens podem ser citadas a dificuldade para a preparação das amostras e o tamanho da região analisada. Para as demais nanocargas (como a haloisita, por exemplo) os picos de difração de WAXD são relativos à suas estruturas cristalinas e, dessa forma, torna-se necessário o uso de técnicas de caracterização que forneçam informações sobre o estado de dispersão.

O comportamento reológico de nanocompósitos poliméricos é diretamente dependente das propriedades intrínsecas da matriz polimérica e da nanocarga, bem como da força e tipo de interações interfaciais entre elas e da área superficial, quantidade, dispersão e distribuição das NCs [27]. Dessa forma, vários autores vêm utilizando ensaios reológicos como uma ferramenta adicional de caracterização estrutural de nanocompósitos [28 – 32]. A adição de partículas com dimensões em escala nanométrica, altas razões de aspecto e altas áreas superficiais fazem com que o comportamento reológico de nanocompósitos poliméricos seja muito distinto daquele observado para compósitos tradicionais, já que a possibilidade e quantidade de interações entre a matriz polimérica e as nanopartículas são muito maiores, mesmo para a adição de pequenos teores de carga [27].

Sabe-se que melhores propriedades são obtidas para sistemas onde se observa a presença de uma rede percolada, formada quando se utiliza teores de nanocargas acima de uma concentração crítica, com distribuição homogênea dessa carga pela matriz. Nesse caso, a livre rotação das NCs não é permitida pela sobreposição de seus raios de giração, dificultando a mobilidade e a relaxação das cadeias poliméricas [33], formando-se uma rede tridimensional devido à alta anisotropia das nanopartículas [32]. Na Figura 2.7 apresenta-se um esquema da estrutura de uma rede percolada em um nanocompósito com MMT.

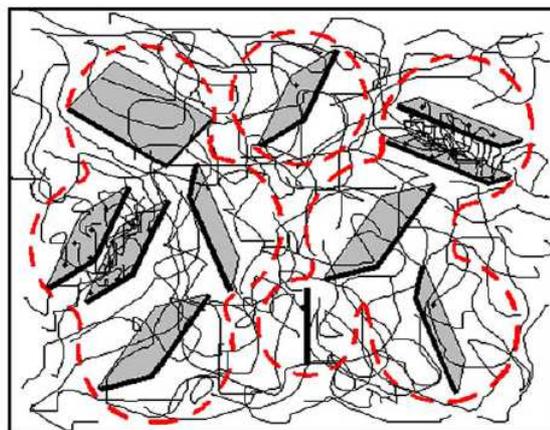


Figura 2.7 Esquema estrutural de uma rede percolada [33].

Reologicamente, a formação de estruturas percoladas vem sendo avaliada principalmente através de ensaios no regime dinâmico, observando-se o comportamento das curvas de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) em função da frequência de oscilação (ω). Tanto os valores dos módulos quanto as inclinações das curvas na região de baixas frequências são sensíveis à presença de NCs [28, 32]. A influência do aumento do número de partículas de nanocarga em $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ pode ser visualizada na Figura 2.8.

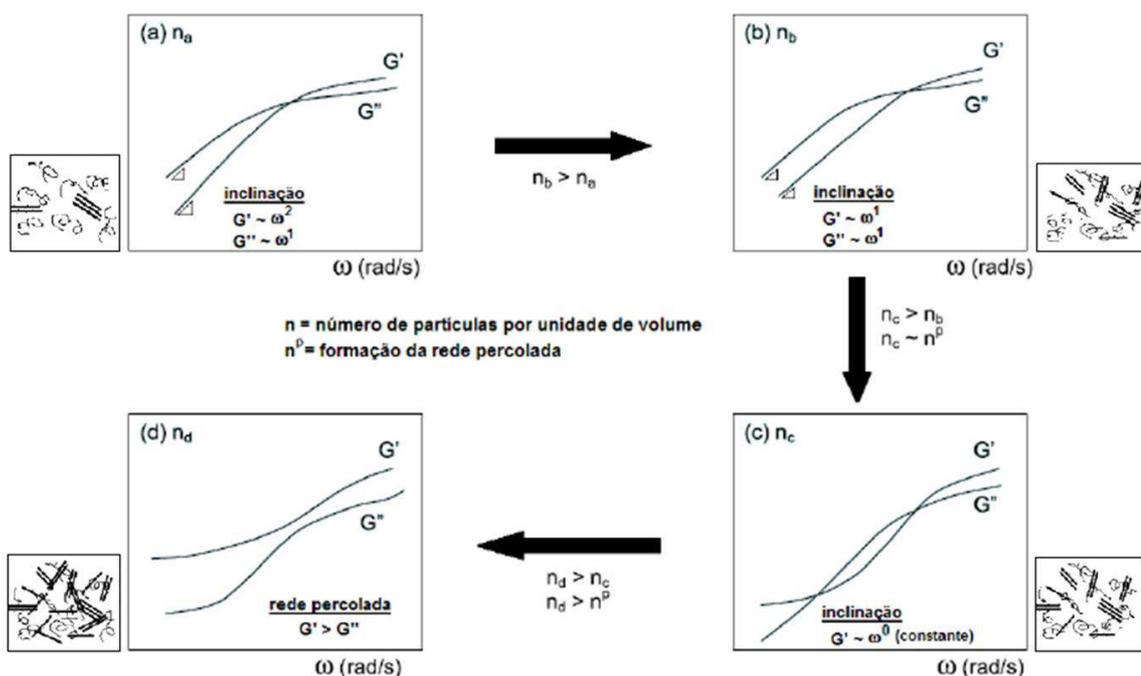


Figura 2.8 Efeito do aumento do número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas (adaptado de [32]).

Na Figura 2.8.a, observa-se o comportamento típico de polímeros puros ou com baixo teor de partículas de argila (na região terminal, $G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega^1$). A incorporação de mais partículas de argila pode modificar o espectro reológico na região terminal (Figura 2.8.b), com diminuição da declividade das curvas (G' e $G'' \sim \omega^1$); aumentando-se o nível de dispersão (Figura 2.8.c), nota-se que o comportamento pode ser caracterizado como pseudo-sólido (na região terminal $G' > G''$, $G' \sim \omega^0$). Um maior aumento na dispersão e da concentração das

partículas (Figura 2.8.d) pode produzir um comportamento onde $G' > G''$ para qualquer frequência analisada, indicando a formação de uma estrutura de rede percolada.

A maioria dos estudos sobre o fenômeno de percolação leva em consideração principalmente a geometria da partícula, sua razão de aspecto e orientação; vários modelos computacionais vêm sendo aplicados para se estimar a fração volumétrica crítica de partícula para percolação [34 – 36]. De maneira geral, verifica-se uma redução exponencial da fração volumétrica crítica para percolação ($\phi_{c,v}$) com o aumento da razão de aspecto da nanocarga; assim, pequenas variações no L/D podem gerar grandes variações em $\phi_{c,v}$, como mostrado por Li e Kim [37] para grafite lamelar, Lu e Mai [38] para silicatos lamelares e Zheng et al. [34] partículas em formato de bastões aleatoriamente orientados. Apesar da inegável necessidade de se estimar esse limite teórico de percolação, a realidade se mostra bem mais complexa. As NCs mais comuns e de maior interesse comercial utilizadas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos são geralmente materiais inorgânicos, obtidos através de processos de mineração de jazidas naturais e conseqüentemente, com teores distintos de pureza e com variação significativa de formato e razão de aspecto. O processo de dispersão dessas partículas em matrizes poliméricas, principalmente no estado fundido, não é simples, sendo dependentes de fatores como condições de processamento (tempo, temperatura, cisalhamento) e interações partícula-polímero adequadas [39 – 43]. Assim, como a maioria dos modelos teóricos leva em consideração uma perfeita dispersão das NCs e uma distribuição estreita de L/D, negligenciando as características viscoelásticas da matriz, são esperados grandes desvios entre os valores previstos teoricamente e os observados experimentalmente.

2.2.3 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos

Para matrizes termoplásticas, nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por três métodos principais [12 – 14]: polimerização *in situ* (onde a

nanocarga é imersa em uma solução de monômeros e a polimerização das cadeias poliméricas ocorre entre as nanopartículas), por solução (que envolve a dispersão da carga e do polímero em um solvente) ou por mistura no estado fundido.

O método de mistura no estado fundido apresenta grandes vantagens com relação às demais técnicas, devido ao baixo custo, alta produtividade, ausência de solventes e compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos. Neste método a nanocarga é diretamente dispersa no polímero fundido. Durante a mistura, o nível de tensões (τ) que o polímero fundido exerce na nanocarga vai depender do seu peso molecular. Altos níveis de tensão de cisalhamento auxiliam na quebra dos aglomerados. Na Figura 2.9, são apresentadas as etapas envolvidas na obtenção de um nanocompósito polimérico com argila lamelar.

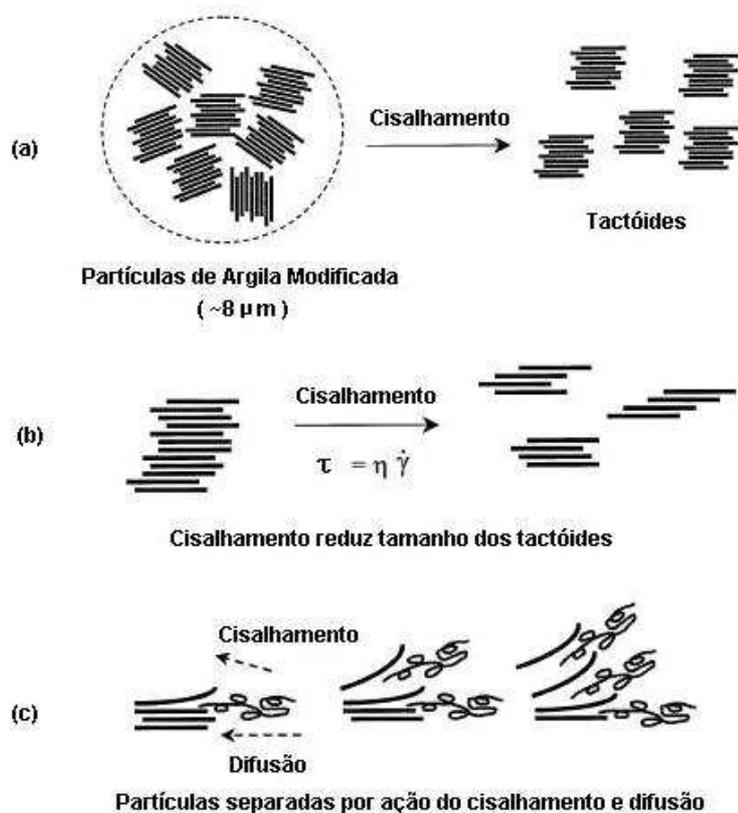


Figura 2.9 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [44].

Inicialmente, há a quebra das partículas, formando pilhas (tactóides) que se dispersariam pela matriz, como pode ser observado na Figura 2.9.a. Após, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides levariam a um maior cisalhamento, quebrando esses tactóides em pilhas menores (Figura 2.9.b). Finalmente, as camadas individuais seriam separadas por uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas galerias; esta etapa depende fundamentalmente do tempo e da afinidade química entre o polímero e argila (Figura 2.9.c) [44].

A termodinâmica que governa a intercalação de um polímero em um silicato em camadas organicamente modificado, quando o polímero se encontra no estado fundido, foi estudada por Vaia e Giannelis [45]. Os autores mostraram que esse processo é determinado pela ação concorrente de variações entrópicas e entálpicas. As mudanças de energia livre durante a formação do nanocompósito são resultantes do confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, de alterações na conformação das moléculas do modificador orgânico e da ocorrência de interações moleculares entre o polímero, o modificador e a superfície das lamelas de argila. A variação entrópica do sistema é pequena e negativa, uma vez que há uma diminuição da entropia pelo confinamento das cadeias poliméricas nas galerias da argila, mas um aumento da liberdade conformacional das moléculas do modificador orgânico com o aumento do espaçamento entre as lamelas. Dessa forma, a intercalação é entropicamente desfavorável e a formação do nanocompósito 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. Dessa forma, nanocompósitos intercalados serão obtidos em sistemas onde se observam interações polímero/argila fracas; já a esfoliação irá ocorrer quando essas interações forem fortes.

Misturas de um polímero com cargas requerem, de modo geral, métodos de processamento específicos. Durante a mistura são aplicadas forças, geradas pelo cisalhamento ou outra tensão mecânica, sobre o fluido

polimérico, e este transfere as forças para os componentes do compósito. Portanto, essas forças quebram os aglomerados de cargas. A intensidade dessas forças transferidas através do meio depende da viscosidade da matriz polimérica, estando, portanto, ligada diretamente à eficácia da dispersão. Uma boa dispersão associada a uma adequada distribuição pode seguir rotas distintas, como mostrado na Figura 2.10.

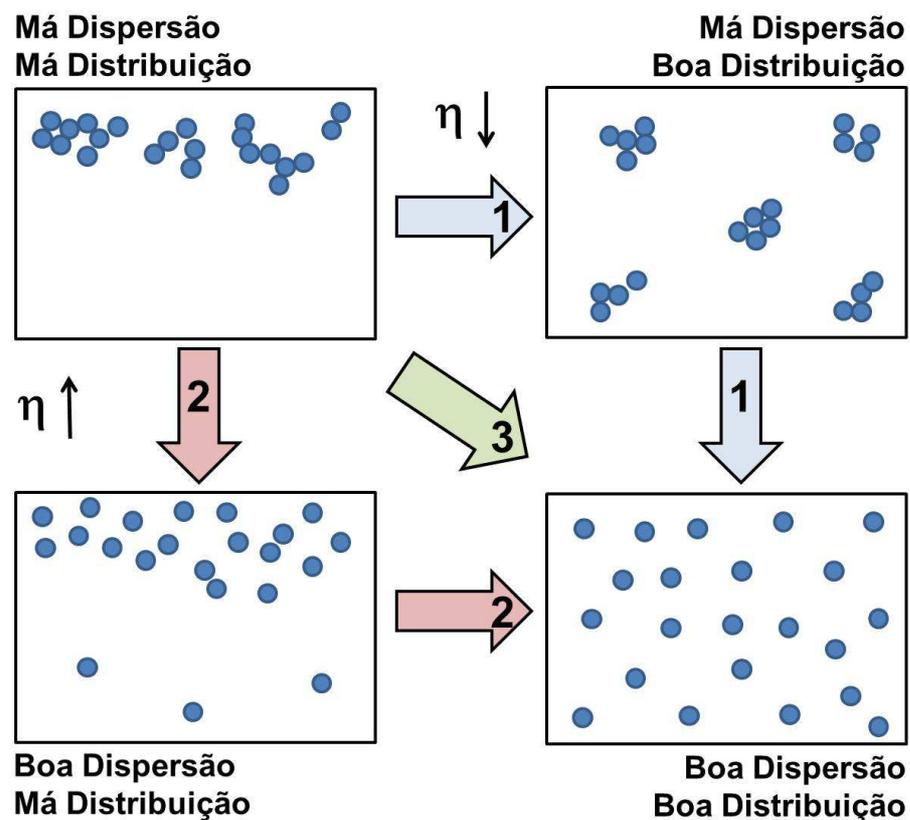


Figura 2.10 Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas (adaptado de [46]).

Na rota 1 trabalha-se com baixa viscosidade da matriz polimérica. Nesse caso, primeiramente, são geradas uma boa distribuição, mas uma má dispersão; depois de muito tempo de cisalhamento nessas condições, o estado final de boa dispersão também é atingido. Na rota 2, utiliza-se alta viscosidade da matriz polimérica; inicialmente se atinge boa dispersão, mas uma má distribuição e somente após muito tempo de cisalhamento nessas condições é

que se alcança a distribuição adequada. Já na rota 3, inicia-se com alta viscosidade para ocorrer dispersão e logo a seguir, baixa viscosidade para ocorrer boa distribuição. Atinge-se rapidamente o nível de boa mistura pretendida. Tal rota pode ser realizada através da variação da viscosidade da matriz polimérica com a temperatura em que ocorre a mistura. Para se obter uma alta viscosidade, deve-se utilizar baixas temperaturas e vice-versa.

Um dos métodos mais eficientes para a dispersão e distribuição de cargas em matrizes poliméricas por mistura no estado fundido é o processamento em extrusora de rosca dupla. Pode-se favorecer uma mistura dispersiva ou distributiva a partir de um design otimizado das roscas. Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura possuem baixa capacidade de mistura. Portanto, recomenda-se o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa homogeneidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Elementos para mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto que os elementos de mistura dispersiva são necessários somente quando aglomerados de partículas no composto precisam ser quebrados em partículas menores [47].

2.3 Sopro de Filmes Tubulares

A obtenção de filmes tubulares é um processo de conformação baseado em extrusão. É um processo complexo, mas permite considerável flexibilidade na produção de filmes com diferentes propriedades físicas e mecânicas. O processo se inicia quando o polímero é extrudado, normalmente em uma extrusora de rosca simples na qual é acoplada uma matriz de sopro anelar. O polímero fundido sai desta matriz na forma de um tubo de paredes finas. Injeta-se ar através do cabeçote, até que se atinja o diâmetro requerido, formando uma “bolha”, cujas paredes são estiradas biaxialmente: na direção circunferencial (devido a pressão do ar injetado) e na direção vertical (através do controle da velocidade de puxamento fornecida pelos rolos cilíndricos de colapsagem) [47, 48]. O resfriamento do filme é feito através de um sistema de

ar comprimido (o fluxo de ar ocorre externamente e na região interna da bolha), e afeta tanto a transferência de calor do filme polimérico fundido quanto a estabilidade e formação da bolha [49].

Os parâmetros mais importantes do processo de sopro são:

- **Razão de Sopro** (*Blow Up Ratio* – BUR): razão entre o raio final do filme soprado (R_f) e o raio inicial do filme ao sair da matriz (R_0). Indica o quanto o filme tubular foi estirado na direção circunferencial e pode ser calculado pela relação:

$$BUR = \frac{R_f}{R_0} \quad (2.1)$$

- **Razão de Estiramento ou Puxamento** (*Draw Ratio* – D_r ou *Take Up Ratio* – TUR): razão entre a velocidade de puxamento do filme (V_p) e a velocidade de saída da matriz (V_0). Indica o quanto o filme tubular foi estirado na direção vertical, e pode ser obtido pela relação:

$$TUR = \frac{V_p}{V_0} \quad (2.2)$$

- **Linha de Congelamento** (ou de Neve – Z): acima de Z, considera-se que o polímero está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientação congeladas.

Os parâmetros moleculares (estrutura cristalina e orientação) dependerão das condições de fluxo impostas ao polímero fundido. Pode-se observar a existência de três tipos de fluxo durante o sopro:

- **Região de Fluxo por Cisalhamento**: localizada na região interna da matriz de extrusão, onde o polímero fundido flui unidirecionalmente se for assumida a não interferência dos efeitos de entrada e saída. Nesta região, propriedades

reológicas como viscosidade em regime permanente de cisalhamento - $\eta(\dot{\gamma})$ e a primeira diferença de tensões normais - $N_1(\dot{\gamma})$ determinam a facilidade de escoamento do material e o inchamento do extrudado.

- **Região de Transição:** entre a saída da matriz e o início da bolha, onde ocorre fluxo sob cisalhamento devido à saída do fundido da matriz e fluxo elongacional em desenvolvimento (devido à injeção de ar para iniciar a formação da bolha e estiramento dos rolos). Nesta região, propriedades reológicas como o reemaranhamento após término do fluxo de cisalhamento (medido pela deformação recuperável de cisalhamento - $\gamma_r(t)$) e o módulo complexo em cisalhamento ($G^*(\omega) = G' + iG''$, onde G' é o módulo de armazenamento em cisalhamento e G'' é o módulo de perda em cisalhamento) determinam o tempo de relaxação do polímero e a estabilidade da bolha, respectivamente.

- **Região de Fluxo Elongacional:** situada entre a zona de transição e a linha de congelamento. Nesta região a viscosidade elongacional ($\bar{\eta}(\dot{\epsilon})$, onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de elongação) determina a quantidade de orientação molecular que pode ser conseguida e a resistência ao puxamento pelos rolos [48, 50, 51].

A Figura 2.11 apresenta uma representação esquemática do processo de fabricação de filmes tubulares, com destaque para as regiões onde se observam os diferentes fluxos impostos ao polímero.

Na produção de filmes por sopro há a necessidade de se utilizar resinas com alto peso molecular (PM) devido a sua maior elasticidade, o que proporciona uma maior estabilidade à bolha, já que o estado de tensão aplicado se torna mais uniforme. Além disso, um alto PM induz uma maior orientação, o que resulta em melhores propriedades finais dos filmes, como resistência à tração, fluência e resistência ao impacto. Resinas com larga distribuição de pesos moleculares (DPM) apresentam maior pseudoplasticidade, o que também facilita o processo de sopro, já que na etapa

de fusão do material o fundido flui com maior facilidade (pelo maior cisalhamento a ele imposto), enquanto que no sopro propriamente dito o polímero apresentará maiores viscosidade e elasticidade, permitindo uma expansão altamente uniforme do produto final [53].

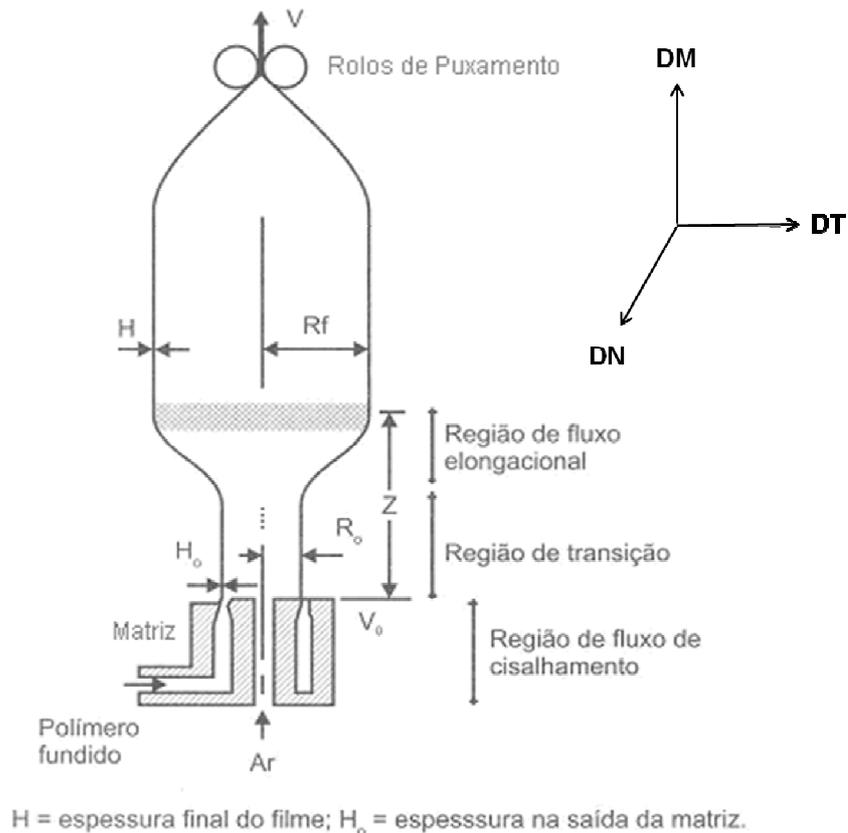


Figura 2.11 Representação esquemática dos diferentes fluxos observados na extrusão de filmes tubulares [52].

2.4 Nanocompósitos de PA6

Nanocompósitos poliméricos de matriz PA6 vem sendo amplamente estudados [6 - 10, 28, 39 - 42, 44, 54 - 63], uma vez que sua alta polaridade, 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, boas interações polímero/carga e variáveis graus de cristalinidade e orientação, dependendo do tipo de fluxo presente (cisalhante e/ou elongacional) durante seu processamento. As cargas com dimensões nanométricas mais utilizadas são as montmorilonitas, naturais ou organofílicas [6 - 10, 28, 39 – 42, 44, 54 – 57], mas o uso de outras cargas como haloisita [58 - 60], zeólitas [61] e nanotubos de carbono [62, 63] também vem sendo estudado.

A incorporação, dispersão e distribuição de argilas lamelares à matriz de PA6 foi foco de vários estudos. Dennis et al. [39] estudaram a importância das interações das cadeias poliméricas com a superfície das argilas e das condições de processo (diferentes tipos de extrusoras e perfis de rosca) na produção de nanocompósitos de PA6 com MMT organofílicas. Mostraram que tanto o tipo de tratamento superficial do silicato quanto o tipo de extrusora/rosca utilizados afetam o grau de delaminação e dispersão da MMT, sendo obtidos melhores resultados quando utilizada uma MMT tratada com surfactante orgânico polar e extrusora de rosca dupla não-interpenetrante. Além disso, observou-se que alto cisalhamento é necessário para o início do processo de dispersão, porém para que ocorra intercalação das cadeias poliméricas há a necessidade de um tempo de residência em baixo cisalhamento. Resultados similares foram obtidos por Chavarria et al. [40]. Fornes et al. [44] estudaram a influência do peso molecular da PA6 nas propriedades mecânicas e na morfologia de nanocompósitos com 1,5 e 3% de MMT tratadas organicamente e obtidos por mistura no estado fundido usando uma extrusora de rosca dupla. Verificaram que, de modo geral, quanto maior o peso molecular da PA6, melhor foi o estado de esfoliação da MMT, com maiores aumentos relativos no módulo elástico e na tensão de escoamento e com menor perda de ductilidade, quando comparados aos resultados dos nanocompósitos de PA6 de menor peso molecular.

O uso da haloisita como uma nanocarga inorgânica em nanocompósitos de PA6 é recente e poucos trabalhos são encontrados na literatura [58 - 60]. Hedicke-Höchstötter et al. [58] estudaram a viabilidade de se utilizar a haloisita como uma nova carga em nanocompósitos de PA6 preparados por mistura no

estado fundido e conformados por moldagem por injeção. As propriedades mecânicas e termo-mecânicas de nanocompósitos com teores de 2 e 5% de HNT foram avaliadas e comparadas com os resultados obtidos para nanocompósitos obtidos a partir de MMT organofílica. Em ambos nanocompósitos as nanocargas foram bem dispersas e distribuídas na matriz de PA6 e observaram-se aumentos significativos na resistência à tração (sendo o melhor resultado para os nanocompósitos PA6/MMT) e no módulo de armazenamento (neste caso, o maior aumento foi observado para PA6/HNT). Apesar do aumento no módulo elástico não ser tão pronunciado para os nanocompósitos PA6/HNT quando comparado aos valores obtidos para PA6/MMT, a queda na ductilidade nesse nanocompósito foi menos pronunciada, levando a um melhor balanço de rigidez/tenacidade, mesmo para halosita sem tratamento orgânico. Guo et al. [59] estudaram a cristalização não-isotérmica e o polimorfismo da PA6 e de nanocompósitos de PA6/HNT (obtidos por extrusão de rosca dupla) através de DSC, WAXD e MOLP. Os teores de HNT adicionados foram de 2, 5 e 10phr. Verificaram que a HNT atuou como agente nucleante, além de reduzir a mobilidade das cadeias da PA6 devido à grandes interações polímero/carga. Além disso, a HNT acelerou a cristalização, aumentou a energia livre superficial de dobra e o teor de fase γ , sendo esse aumento dependente do teor de HNT presente, além de se verificar um aumento na cristalinidade dos nanocompósitos com a taxa de resfriamento. Guo et al. [60] também estudaram o comportamento térmico e mecânico de nanocompósitos de PA6 com HNT tratada superficialmente com agente silano. Verificaram aumentos significativos na resistência à tração e no módulo de flexão, sem perdas na resistência ao impacto, além de maiores valores de HDT, sendo esse aumento mais pronunciado quanto maior o teor de HNT. Os autores atribuíram esses comportamentos ao excelente estado de dispersão da HNT e a ligações covalentes interfaciais formadas durante o processo de incorporação da HNT tratada.

A PA6 é muito utilizada na fabricação de filmes multicamadas pelo processo de coextrusão devido às suas propriedades de barreira a gases. Porém, seu uso como matriz de filmes tubulares é restrito, uma vez que o

processo necessita de materiais com alta resistência do fundido, sendo necessário, portanto, o uso de resinas com alto peso molecular, e no caso da PA6, com quantidades de monômeros residuais que possam compensar a degradação do material durante o processamento [28]. Beatrice et al. [28] avaliaram o comportamento mecânico, ótico e de permeabilidade de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6 com diferentes teores (3 e 5%) de argila organofílica. Verificou-se uma grande queda da pressão na matriz durante o sopro dos nanocompósitos em relação ao filme de PA6 pura pelo alinhamento das lamelas de argila com a direção do fluxo. Além disso, a presença da argila levou a um aumento significativo no módulo elástico (sendo maior quanto maior o teor de argila) sem perdas nas propriedades de ruptura, bem como à diminuição das taxas de permeabilidade ao O₂ e vapor de água e na opacidade total dos filmes. Miri et al [56] estudaram a influência das condições de processamento e de tratamentos térmicos no comportamento de cristalização e na estrutura cristalina de nanocompósitos de PA6/MMT (com teores de MMT de 2 e 4,5%), obtidos através de processos de micro-extrusão e sopro de filmes tubulares. Mostrou-se que o efeito nucleante das partículas de argila é extremamente dependente das condições de processamento anteriores à solidificação, principalmente da intensidade do cisalhamento (que pode promover auto-nucleação) e da temperatura do fundido (que regula a densidade desses núcleos instáveis). O teor de MMT influenciou a cinética de cristalização e dificultou o crescimento dos cristais. A taxa de resfriamento é determinante para a formação da estrutura cristalina, influenciando a formação das fases α e γ . Picard et al. [57] estudaram o comportamento de permeação em filmes tubulares de nanocompósitos de PA6 com teores de MMT organofílica variando entre 0 e 18wt.%. Por WAXD e MET verificaram a presença de estruturas esfoliadas, porém para teores de MMT acima de 10%, observou-se uma tendência de aglomeração de tactóides de MMT. Todos os filmes apresentaram tanto a fase cristalina α quanto a γ , sendo que quanto maior o teor de MMT, maior é a proporção de fase γ , apesar de não serem verificadas alterações significativas no grau de cristalinidade dos sistemas. Os nanocompósitos apresentaram comportamentos de permeação superiores ao

da matriz de PA6, verificando-se dependência com o teor, tamanho e com o estado de dispersão da MMT na matriz.

A partir dos trabalhos apresentados, pode-se observar que a dispersão e distribuição de nanocargas em uma matriz de PA6 pode ser alcançada através do uso de condições otimizadas de processamento e pela presença de interações entre a carga e o polímero. Além disso, o uso da haloisita como carga reforçante se mostra promissor, mesmo sem a presença de tratamento superficial de organofilização. Um estudo mais abrangente do comportamento reológico deve ser realizado, principalmente para a obtenção dos filmes tubulares dos nanocompósitos de PA6/HNT. Por fim, faz-se necessário também o estudo da variação da cristalinidade (e das fases cristalinas) dos filmes com relação à presença das diferentes nanocargas e também às diferentes condições de processamento, para uma posterior correlação com as propriedades finais dos filmes.

2.5 Orientação Molecular

A orientação molecular é um fenômeno único dos polímeros e possui grande importância técnica e teórica. Sabe-se que o grau de orientação influencia as propriedades dos materiais poliméricos e é geralmente induzido durante seu processamento. O conceito de orientação sugere que as unidades estruturais de um material (as quais podem ser as cadeias do polímero, segmentos de cadeias ou ainda regiões cristalinas ou amorfas) estão alinhadas de alguma maneira, por uma certa distância, em uma dada direção. Entretanto, o termo orientação possui um significado um tanto amplo e, para um polímero semicristalino, envolve tanto a orientação de lamelas cristalinas quanto a orientação segmental das moléculas. Essa orientação, no caso de polímeros, pode levar a grandes aumentos na rigidez e na resistência mecânica, e a magnitude deste aumento é muitas vezes superior àquele verificado em metais ou cerâmicas [64].

As propriedades intrínsecas de uma cadeia polimérica dependem da direção em que são realizadas suas medições. A natureza das cadeias poliméricas faz com que seja possível obterem-se propriedades altamente anisotrópicas, as quais surgem quando as cadeias do polímero são alinhadas ao longo de uma direção preferencial. Quando esse alinhamento ocorre, as fortes ligações covalentes (dispostas ao longo do eixo da cadeia) e as ligações secundárias mais fracas (nas direções transversais) levam a uma anisotropia significativa [65].

Quando um polímero é cristalizado na ausência de forças externas, não existe orientação preferencial de suas moléculas ou cristalitos e suas unidades estruturais estarão dispostas de acordo com a sua conformação aleatória de equilíbrio. No entanto, se esse mesmo polímero for submetido a uma força externa de origem mecânica, elétrica ou magnética, suas unidades estruturais poderão ser alinhadas e tornar-se-ão orientadas [66 – 68]. A taxa na qual um sistema orientado se aproxima de um estado não orientado depende da arquitetura molecular (principalmente da massa molar), da organização do fundido ou líquido (presença de cristalinidade residual, por exemplo) e do coeficiente de fricção monomérica [65]. A solidificação rápida de um fundido polimérico orientado faz com que a orientação de suas cadeias seja permanente. Solidificações rápidas podem ser alcançadas por meio de um resfriamento e pressão constantes ou de uma rápida elevação da pressão hidrostática a temperatura constante [67].

Na produção de filmes tubulares o material sofrerá deformações de cisalhamento sob pequenas variações de temperatura e pressão durante o processo de fusão/homogeneização na extrusora, enquanto que durante o sopro, a deformação será praticamente alongacional sob um elevado gradiente de temperatura, mas a pressões quase constantes. A orientação, a cristalinidade e a morfologia mudam se as condições de processamento mudam. No caso de filmes tubulares, a etapa de sopro é determinante na formação da microestrutura do filme. A cristalização a partir de fundidos deformados (caso da obtenção de filmes tubulares) produz estruturas alongadas e orientadas (*row nucleated structures*) [64]. Núcleos lineares são

formados paralelos à direção de deformação. Eles contêm cadeias poliméricas mais ou menos estendidas. A nucleação secundária epitaxial na superfície desses núcleos lineares produz lamelas de cadeias dobradas orientadas perpendicularmente à deformação. Em tal caso, as amostras exibem uma alta orientação uniaxial do eixo da cadeia (eixo **c**, geralmente) na direção de deformação com orientação aleatória dos eixos **a** e **b**, perpendiculares. O elemento supramolecular básico desse tipo de estrutura é chamado de cilindrito e contém dois tipos de cristais: uma pequena fração de cristais fibrilares com cadeias parcialmente ou totalmente estendidas e cristais lamelares de cadeias dobradas.

2.5.1 Definição de Orientação

A orientação preferencial das unidades estruturais de um polímero (lamelas cristalinas, cristais, células unitárias, segmentos de cadeia) pode ser definida de acordo com sua posição espacial em relação a um sistema de eixos de referência (como por exemplo, as direções da máquina, transversal e normal de um filme tubular). Esse posicionamento relativo é quantificado pelos ângulos de Euler (α , β , γ), que definem as três rotações sucessivas que fazem os dois conjuntos de eixos coincidentes [64]. Um exemplo destas relações pode ser visto na Figura 2.12.

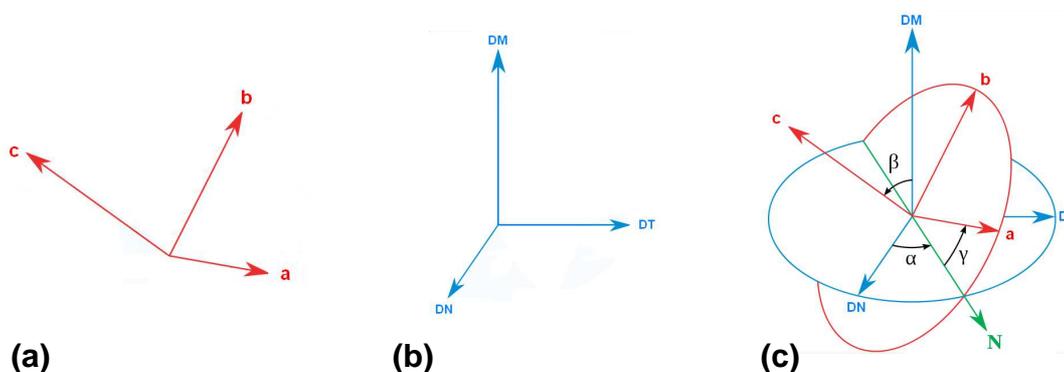


Figura 2.12 (a) Orientação preferencial de uma unidade estrutural; (b) sistema de eixos de referência; (c) ângulos de Euler (α , β , γ).

2.5.2 Métodos para Avaliação da Orientação

Qualquer propriedade molecular que seja anisotrópica (isto é, que mostre uma dependência direcional) é, por si só, capaz de fornecer informações a respeito da orientação, tanto de sólidos, quanto de fundidos ou líquidos. Os vários métodos utilizados na avaliação da orientação molecular em polímeros levam a informações de diferentes naturezas; entre eles, podem ser citados [64, 65]: espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), difração de raios-X de alto ângulo (WAXD), dicroísmo de infravermelho polarizado (IR), difração de luz de baixo ângulo (SALS), ressonância magnética nuclear (NMR), medidas de birrefringência, medidas de modulo sônico, fluorescência polarizada e espalhamento Raman.

Polímeros amorfos não apresentam regularidade cristalina quando analisados por difração de raios-X. Entretanto, há importantes evidências que a representação de polímeros amorfos como estruturas desordenadas pseudo-líquidas está longe de ser realidade. Há uma estruturação básica mesmo em polímeros amorfos: o empacotamento molecular, que pode ou não incluir algum grau de dobramento de cadeia [64]. A orientação global de polímeros semicristalinos é a soma das contribuições da orientação dos componentes da fase amorfa e da fase cristalina [64, 67]. A orientação global (f) pode ser obtida por meio de medidas de birrefringência ou do modulo sônico, a orientação da fase cristalina (f_c) pode ser obtida através de WAXD e a orientação da fase amorfa (f_a) pode ser obtida indiretamente a partir da equação:

$$f_a = \frac{f - f_c \cdot w_c}{1 + w_c} \quad (2.3)$$

onde w_c é a fração cristalina da amostra avaliada. É relativamente difícil determinar-se diretamente a função orientação da fase amorfa de um polímero semicristalino. Nos polímeros semicristalinos, a orientação da fase cristalina tende a ser bem maior que a da fase amorfa. Pode-se afirmar que a orientação

da fase cristalina é responsável pela maior contribuição para a orientação global de um polímero semicristalino.

2.5.3 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica para o estudo de estruturas com características de tamanho coloidal (entre 1 e 1000nm). Qualquer processo de espalhamento é caracterizado por uma lei de reciprocidade, a qual fornece uma relação inversa entre tamanho de partícula e ângulo de espalhamento. Dimensões coloidais são muito grandes quando comparadas ao comprimento de onda dos raios-X, gerando uma faixa de ângulos de espalhamento observáveis pequena. Como raios-X são primordialmente espalhados por elétrons, o espalhamento de raios-X a baixos ângulos será observado quando existir heterogeneidades de densidade eletrônica de tamanho coloidal numa amostra [69].

O processo de espalhamento pode ser visualizado da seguinte forma: os elétrons ressoam com a frequência dos raios-X passando através dos objetos e emitem ondas secundárias coerentes, que interferem umas com as outras. Na Figura 2.13 é mostrado o espalhamento para partículas esféricas de diferentes tamanhos (com diferentes raios - r).

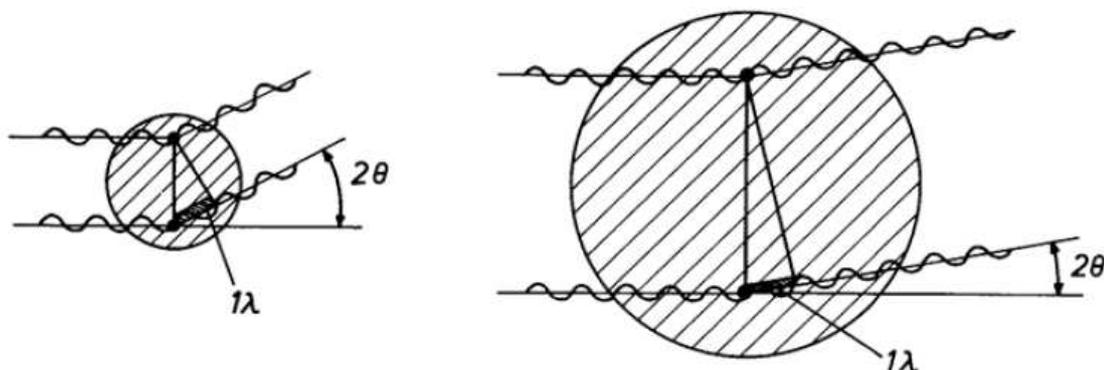


Figura 2.13 Espalhamento de raios-X em partículas esféricas de diferentes tamanhos [69].

Assume-se que as ondas espalhadas a partir dos dois pontos indicados na esfera menor, em um ângulo 2θ , tem uma diferença de caminho de 1λ . Se incluirmos o espalhamento de todos os pontos (elétrons), a superposição das ondas com todas as fases possíveis vai levar, essencialmente, a um espalhamento zero na direção 2θ , como resultado de interferência destrutiva. Se considerarmos ângulos de espalhamento menores, as diferenças de fase se tornam menores e as ondas começarão a se impor umas às outras. O máximo de espalhamento será observado na direção de ângulo de espalhamento zero, onde as ondas estarão exatamente em fase. Qualitativamente, a curva de espalhamento seria como a curva 1, presente na Figura 2.14. Aplicando os conceitos para uma esfera maior (para um mesmo comprimento de onda), as diferenças de caminho de 1λ ocorrerão a ângulos de espalhamento menores (Figura 2.13, esfera maior), resultando em uma curva de espalhamento mais estreita (curva 2, Figura 2.14). Para partículas de tamanho muito grande em comparação com o comprimento de onda, o espalhamento de raios-X a baixos ângulos ocorrerá [69].

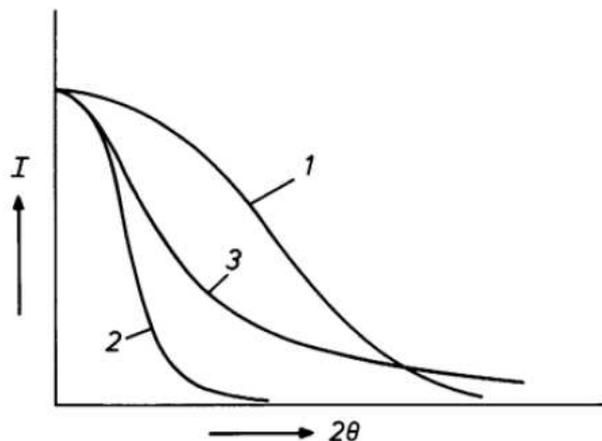


Figura 2.14 Curvas de espalhamento para partículas esféricas de diferentes tamanhos [69].

Dessa forma, é possível calcular a curva de espalhamento esperada para qualquer geometria de partícula. Para partículas anisotrópicas, tem-se que calcular o espalhamento para todas as orientações e fazer a média dos

resultados. Uma das diferentes técnicas para o cálculo das curvas de espalhamento envolve a função distribuição de distância dos elétrons $\rho(r)$, que é obtida através de considerações geométricas. A curva de espalhamento I é obtida a partir de $\rho(r)$ pela transformada de Fourier:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) \cdot \frac{\sin qr}{qr} \cdot dr \quad (2.4)$$

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (2.5)$$

onde q é o vetor de espalhamento, θ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda.

A curva de espalhamento em baixos ângulos não será afetada se deslocarmos os elétrons dentro de uma partícula em pequenas distâncias, quando comparadas à dimensão total da partícula. Dessa forma, partículas com heterogeneidades relativamente pequenas podem ser tratadas como se possuíssem uma distribuição de densidade eletrônica uniforme. Todo o modelamento apresentado até o momento foi realizado assumindo-se que as partículas estão cercadas por vácuo e nesse caso, a amplitude de espalhamento é proporcional ao número de mols de elétrons por unidade de volume (densidade eletrônica, ρ). Para partículas dissolvidas, apenas a diferença de densidade eletrônica $\rho_2 - \rho_1$ (ρ_2 = densidade eletrônica do soluto e ρ_1 = densidade eletrônica do solvente) é efetiva. Assim, a amplitude de espalhamento é proporcional a $\rho_2 - \rho_1$ e a intensidade de espalhamento a $(\rho_2 - \rho_1)^2$. Se ρ_2 e ρ_1 são iguais, o feixe de raios-X não “enxerga” as partículas, já que a solução representaria um contínuo homogêneo de densidade eletrônica e as ondas espalhadas em qualquer direção seriam extintas. A teoria sobre o espalhamento de raios-X a baixos ângulos de uma partícula isolada, o “espalhamento particulado”, foi postulada por Guinier, em 1938. Para soluções homo-dispersas suficientemente diluídas, as intensidades espalhadas de partículas individuais simplesmente são somadas. O problema das análises a

baixos ângulos consiste em deduzir tamanho, formato, massa e possivelmente até mesmo a distribuição de densidade eletrônica a partir das curvas de espalhamento. Deve-se encontrar uma partícula modelo “equivalente em espalhamento” com a partícula estudada, isto é, uma partícula cuja curva de espalhamento apresenta comportamento semelhante ao da curva experimental, considerando os possíveis erros experimentais embutidos na análise. Quanto maiores a complexidade da partícula, a faixa de ângulos estudada e a presença de picos de espalhamento de fraca intensidade, mais difícil é esse modelamento [69].

2.5.3.1 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo de Polímeros Semicristalinos

A técnica de SAXS pode ser utilizada para avaliar a periodicidade estrutural em polímeros semicristalinos, assumindo-se que a morfologia é globalmente isotrópica, mas localmente lamelar [70]. Em um material polimérico estão presentes estruturas cristalinas que variam muito em escala de tamanho, como pode ser visto na Figura 2.15.

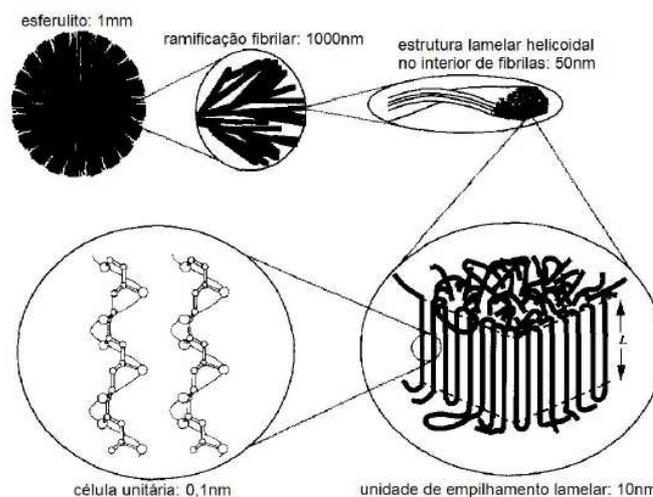


Figura 2.15 Representação esquemática de estruturas cristalinas em diversas escalas hierárquicas [71].

Nesse caso, o espalhamento observado através da técnica de SAXS ocorre devido à diferença de densidade eletrônica entre as fases cristalina (lamelas) e amorfa. O modelo ideal que descreve esse comportamento constitui-se de duas fases, onde as lamelas cristalinas apresentam uma espessura l_c e são separadas por camadas amorfas interlamelares de espessura l_a , sendo que o conjunto (l_c+l_a) define o período longo (L), conforme ilustrado na Figura 2.16.a. Essas camadas de lamelas cristalinas e região amorfa preenchem os esferulitos [71, 72]. Em curvas de intensidade de espalhamento (I) em função do vetor de espalhamento (q) (Figura 2.16.b), o pico observado refere-se ao espalhamento gerado pela presença das lamelas cristalinas separadas periodicamente pela fase amorfa, sendo o vetor de espalhamento correlacionado com o ângulo de espalhamento através da equação 2.5. A intensidade do pico em polímeros cristalinos é proporcional à diferença de densidade eletrônica entre as fases cristalinas (p_c) e amorfa (p_a).

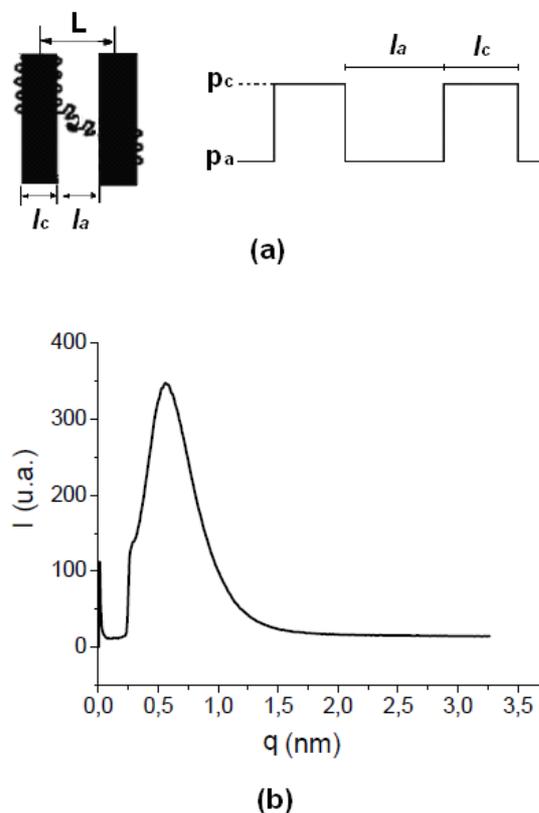


Figura 2.16 (a) Representação esquemática do período longo (L) [71]. (b) Curva de espalhamento típica de um polímero semicristalino.

Uma vez que a intensidade de espalhamento é composta de um fator de área e um fator de espessura, deve-se multiplicar o valor de $I(q)$ pelo quadrado do vetor de espalhamento (q^2), obtendo-se a intensidade associada apenas à dimensão da espessura lamelar. Esse tratamento matemático é conhecido como correção de Lorentz e, após sua aplicação, pode-se calcular o valor do período longo (L) através da relação:

$$L = \frac{2\pi}{q^*} \quad (2.6)$$

onde q^* 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:

$$I_c = X_c \cdot L \quad (2.7)$$

onde X_c é o grau de cristalinidade da amostra, determinada a partir de outra técnica, como WAXD ou DSC [70, 73]. 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 interesferulíticas [70].

O modelo de duas fases é o mais simples e o mais aplicado para descrever a periodicidade de polímeros semicristalinos de cadeias flexíveis e, apresenta limitações inerentes a sua simplicidade, uma vez que não leva em consideração possíveis flutuações no espaçamento entre as lamelas e variações em sua espessura [74]. Para materiais poliméricos de cadeias rígidas, Verma e Hsiao [75] propuseram dois modelos de empilhamento: o modelo de empilhamento lamelar duplo, o qual define que pilhas de 5 a 10 lamelas cristalinas, com espessura de aproximadamente 10nm, são separadas por camadas amorfas, com espessura da ordem de 5nm, e cada uma destas pilhas é separada das outras pilhas por uma região amorfa com espessura entre 200 a 500nm, e o modelo de inserção lamelar, que se assemelha ao

anterior, porém considera que no interior das pilhas de lamelas pode ocorrer inserção ocasional de lamelas secundárias.

Quando se avalia nanocompósitos poliméricos, 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. Para nanocompósitos com silicatos lamelares, Preschilla et al. [76] inferiram que a curva de espalhamento também pode ser avaliada por um modelo unidimensional, uma vez que as lamelas cristalinas poliméricas e as lamelas de silicato apresentam ordenação geométrica similar. Porém, deve-se levar em consideração a localização preferencial das lamelas de silicato: dependendo das condições de cristalização e tamanho dos tactóides, as lamelas da nanocarga podem se alojar preferencialmente na região inter ou intraesferulítica, podendo interferir no perfil de espalhamento obtido.

2.5.3.2 Orientação Lamelar de Polímeros Semicristalinos por SAXS

Como descrito anteriormente, o espalhamento observado durante os ensaios de SAXS de polímeros semicristalinos ocorre devido à diferença de densidade eletrônica entre as lamelas cristalinas e a região amorfa existente entre as lamelas. Esse arranjo estrutural pode ser melhor observado na Figura 2.17.

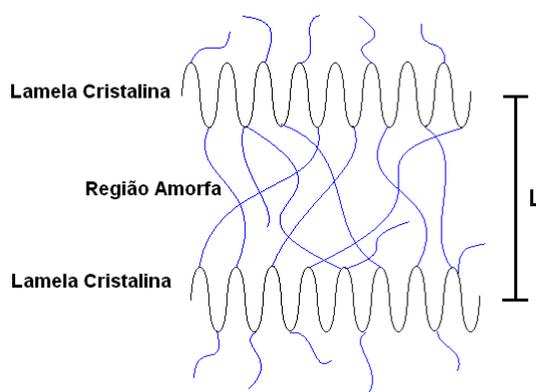


Figura 2.17 Arranjo estrutural de um polímero semicristalino.

A presença de regularidade estrutural em um polímero semicristalino leva à obtenção de padrões de SAXS caracterizados por anéis fortes e bem definidos. Em uma amostra não orientada, as lamelas cristalinas estão orientadas em todas as direções com igual probabilidade (orientação aleatória). Quando as lamelas apresentam uma orientação preferencial, os anéis se tornam arcos, mais estreitos e mais pontuais quanto maior for a orientação das lamelas em relação ao eixo de referência. Esses comportamentos podem ser verificados nos padrões apresentados na Figura 2.18.

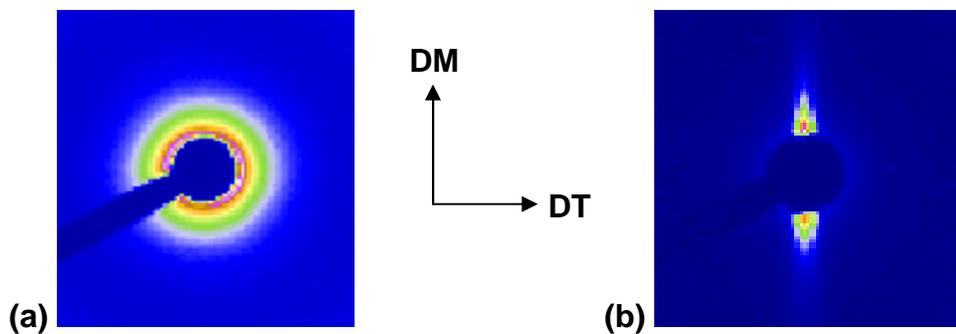


Figura 2.18 Exemplos de padrões de espalhamento de SAXS para (a) amostra com orientação aleatória e (b) amostra com orientação preferencial na direção DM.

Dessa forma, a orientação preferencial das lamelas cristalinas pode ser avaliada qualitativamente já a partir dos padrões de espalhamento bidimensionais, obtidos para um determinado plano de eixos de referência (no caso da Figura 2.18, para o plano DMDT). Devido às características das estruturas lamelares que causam o espalhamento, mede-se a orientação do vetor normal às lamelas, em relação ao eixo de referência [77]. Esse vetor normal é perpendicular ao eixo de crescimento das lamelas, como pode ser visto no esquema apresentado na Figura 2.19.

A seguir é detalhado o procedimento experimental adotado nesse projeto de pesquisa para analisar quantitativamente a orientação preferencial das lamelas cristalinas a partir dos padrões bidimensionais de SAXS.

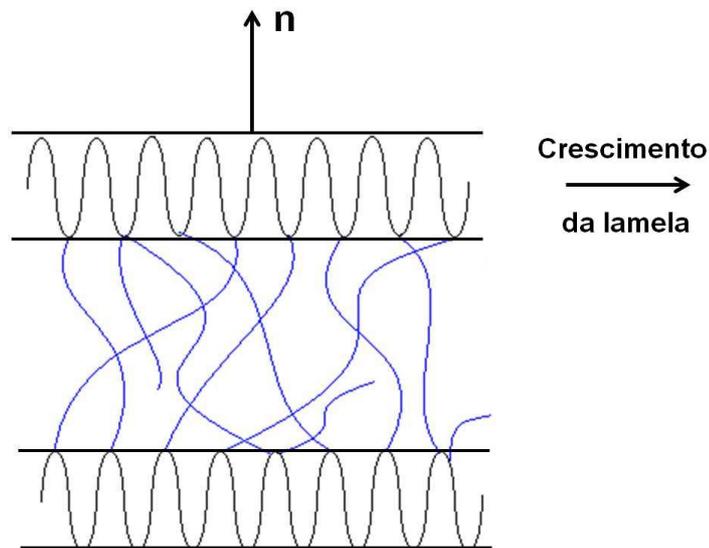


Figura 2.19 Representação do vetor \mathbf{n} , normal às lamelas cristalinas e perpendicular ao eixo de crescimento do cristal.

Para se estudar a orientação 3D das lamelas cristalinas dos filmes tubulares, as medidas de espalhamento de raios-X devem ser feitas em pelo menos duas orientações da amostra em relação ao feixe de raios-X [78]. Uma terceira orientação pode ser usada para confirmar os dados obtidos. Na Figura 2.20 são apresentadas as relações angulares observadas entre o vetor de espalhamento q em função de duas orientações de uma mesma amostra com orientação preferencial, sendo DM a direção da máquina (direção de puxamento de um filme tubular), DT a direção transversal (direção de sopro, perpendicular a DN) e DN a direção normal (da espessura). q_{MT} é a projeção do vetor de espalhamento q no plano DMDT, ϕ_{MT} é o ângulo que a projeção do vetor de espalhamento q no plano DMDT faz em relação ao eixo horizontal (DT), q_{MN} é a projeção do vetor de espalhamento q no plano DNDM e ϕ_{MN} é o ângulo que a projeção do vetor de espalhamento q no plano DNDM faz em relação ao eixo horizontal (DM). A orientação preferencial das lamelas cristalinas de um filme tubular em relação aos eixos de referência DM, DT e DN é determinada pelos ângulos ϕ_M , ϕ_T e ϕ_N mostrados na Figura 2.20.

A partir das Figuras 2.20.a e 2.20.b, as seguintes relações podem ser definidas:

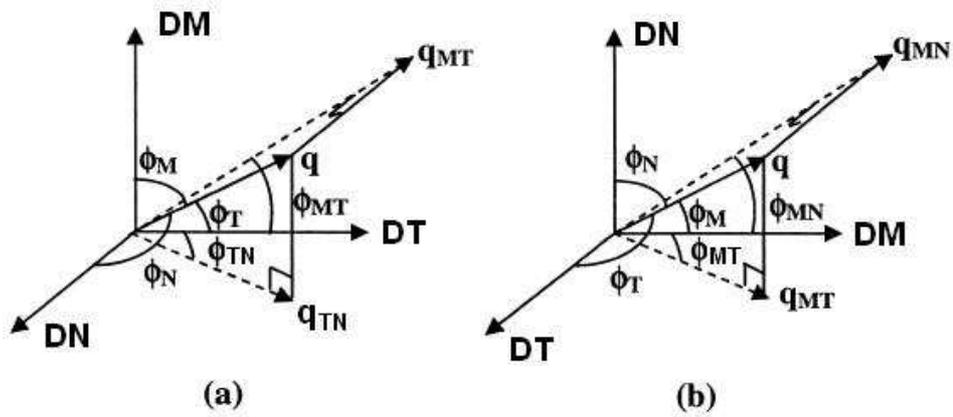


Figura 2.20 Direção do vetor de espalhamento q em duas orientações diferentes: (a) em relação à DMDT; (b) em relação à DN DM. Adaptado de [78].

$$q_T = q_{MT} \cdot \cos \phi_{MT} \quad (2.8)$$

$$q_M = q_{MT} \cdot \sin \phi_{MT} \quad (2.9)$$

$$q_M = q_{MN} \cdot \cos \phi_{MN} \quad (2.10)$$

$$q_N = q_{MN} \cdot \sin \phi_{MN} \quad (2.11)$$

Das equações 2.8 a 2.11, as seguintes relações podem ser obtidas:

$$\frac{q_M}{q_T} = \tan \phi_{MT}, \quad q_T = \frac{q_M}{\tan \phi_{MT}} = q_M \cdot \cot \phi_{MT} \quad (2.12)$$

$$\frac{q_N}{q_M} = \tan \phi_{MN}, \quad q_N = q_M \cdot \tan \phi_{MN} \quad (2.13)$$

E, portanto:

$$\frac{q_N}{q_T} = \frac{\tan \phi_{MN}}{\cot \phi_{MT}} \quad (2.14)$$

Também das Figuras 2.20.a e 2.20.b, os ângulos ϕ_M , ϕ_N e ϕ_T podem ser obtidos pelas seguintes relações:

$$\cos^2 \phi_M = \frac{q_M^2}{q^2} = \frac{q_M^2}{q_M^2 + q_N^2 + q_T^2} \quad (2.15)$$

$$\cos^2 \phi_N = \frac{q_N^2}{q^2} = \frac{q_N^2}{q_M^2 + q_N^2 + q_T^2} \quad (2.16)$$

$$\cos^2 \phi_T = \frac{q_T^2}{q^2} = \frac{q_T^2}{q_M^2 + q_N^2 + q_T^2} \quad (2.17)$$

Substituindo as relações 2.12, 2.13 e 2.14 nas equações 2.15, 2.16 e 2.17 e definindo-se $A = \tan \phi_{MN}$ e $B = \cot \phi_{MT}$, chega-se a:

$$\cos^2 \phi_M = \frac{1}{1 + A^2 + B^2} \quad (2.18)$$

$$\cos^2 \phi_N = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{A^2}\right) + \left(\frac{B^2}{A^2}\right)} \quad (2.19)$$

$$\cos^2 \phi_T = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{B^2}\right) + \left(\frac{A^2}{B^2}\right)} \quad (2.20)$$

Das equações 2.18, 2.19 e 2.20, pode ser observado que:

$$\cos^2 \phi_M + \cos^2 \phi_N + \cos^2 \phi_T = 1 \quad (2.21)$$

Assim, para determinar a orientação das lamelas cristalinas em relação ao eixo de coordenadas de referência DMDTDN, devem ser determinados os valores de ϕ_{MN} e ϕ_{MT} (para o caso analisado). Sabe-se que para qualquer estrutura periódica, a agudez do pico azimutal reflete a extensão da orientação do vetor normal a essa estrutura. Assim, curvas de intensidade em função do ângulo azimutal podem ser utilizadas para o cálculo do valor do cosseno quadrado médio do ângulo que o vetor normal faz em relação a um determinado plano de reflexão [77, 78]. Por exemplo, a partir dos padrões de espalhamento de uma amostra analisada em relação aos planos de referência DMDT e DNDM, obtêm-se curvas de intensidade em função do ângulo azimutal e os valores de $\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle$ e $\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle$ podem ser determinados a partir das relações:

$$\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi_{MT}) \cdot \cos^2(\phi_{MT}) \cdot d\phi_{MT}}{\int_0^{2\pi} I(\phi_{MT}) \cdot d\phi_{MT}} \quad (2.22)$$

$$\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi_{MN}) \cdot \cos^2(\phi_{MN}) \cdot d\phi_{MN}}{\int_0^{2\pi} I(\phi_{MN}) \cdot d\phi_{MN}} \quad (2.23)$$

A obtenção desses valores permite, portanto, o cálculo de ϕ_M , ϕ_T e ϕ_N a partir das equações 2.18, 2.19 e 2.20 e, finalmente, determina-se a orientação média das lamelas cristalinas em relação ao sistema de coordenadas de referência. Para o uso das equações 2.22 e 2.23, assume-se que há uma distribuição de orientações das lamelas cristalinas, mas que essa população de orientações pode ser representada por uma única direção média de orientação no espaço 3D; a simetria das reflexões de SAXS em relação à origem (centro do feixe) serve como suporte de adequação dessa hipótese, sendo ela geralmente correta para o espalhamento a baixos ângulos [78].

Uma das melhores formas de se representar a orientação tridimensional de uma estrutura é através de um triângulo de Wilchinsky [78, 79]. Nessa

representação gráfica, a orientação tridimensional é definida como um único ponto dentro de um diagrama ternário. O triângulo de Wilchinsky é construído marcando-se, a partir do lado oposto de uma direção i , o valor de $\cos^2\phi_i$; a interseção dos três valores de $\cos^2\phi_i$ define o ponto relativo à orientação do sistema analisado. Para uma amostra com orientação aleatória, $\cos^2\phi_M = \cos^2\phi_N = \cos^2\phi_T = \frac{1}{3}$, resultando em um ponto no centro do triângulo de Wilchinsky. A representação gráfica de uma perfeita orientação em relação à DM, por exemplo, seria um ponto na interseção das arestas relativas aos planos DMDN e DMDT, onde $\cos^2\phi_M = 1$ e $\cos^2\phi_N = \cos^2\phi_T = 0$. A representação desses dois exemplos em um triângulo de Wilchinsky é apresentada na Figura 2.21.

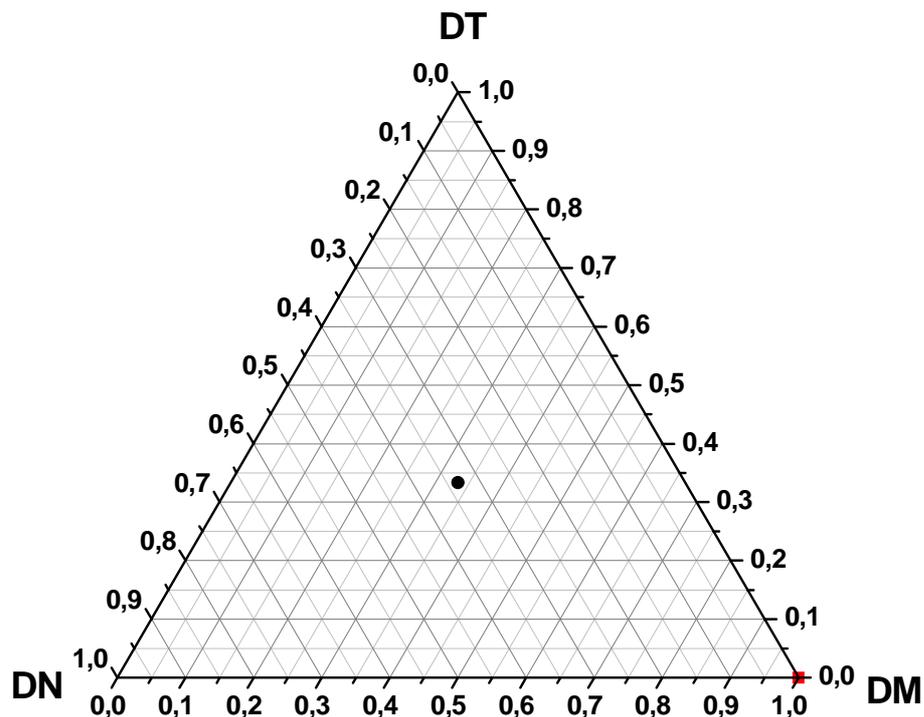


Figura 2.21 Triângulo de Wilchinsky para duas amostras com orientações distintas. O ponto circular preto está relacionado a uma amostra com orientação aleatória e o quadrado vermelho a uma amostra com orientação perfeita em relação à direção DM.

2.5.4 Correlações Estrutura/Propriedades/Processamento: Influência da Orientação

A caracterização da orientação molecular de materiais poliméricos conformados por processos que podem levar a um alinhamento preferencial das cadeias poliméricas é importante, uma vez que essa orientação influenciará na morfologia obtida e conseqüentemente alterará as propriedades finais do material. Trabalhos realizados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa mostraram a importância da caracterização da orientação em filmes planos de blendas PET/LCP [80, 81], em filmes tubulares de blendas LLDPE/LDPE [82, 83] (utilizando as técnicas de espectroscopia polarizada no infravermelho e de figuras de Pólo obtidas por WAXD) e de peças de PP moldadas por injeção [84, 85] (através de figuras de Pólo).

As condições empregadas no processo de sopro de filmes tubulares influenciam a orientação das células unitárias do polímero, como mostrado por Pazur e Prud'homme [86]. Os autores avaliaram a orientação molecular induzida durante o processo de sopro de filmes tubulares de LDPE produzidos com diferentes razões de estiramento, através de figuras de Pólo obtidas por WAXD. Mantendo-se o BUR constante e igual a 1,7 e variando-se o TUR (valores de 2, 4 e 8), verificaram um aumento da orientação do eixo *a* da célula unitária na direção de extrusão (MD) com um aumento do TUR, como pode ser visto na Figura 2.22.

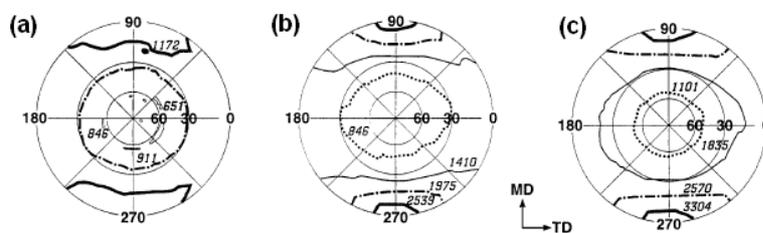


Figura 2.22 Figuras de Pólo (200) para os filmes de LDPE. (a) TUR = 2; (b) TUR = 4; (c) TUR = 8. A intensidade das linhas foi desenhada em ordem crescente de intensidade, e os valores da intensidade são indicados próximo as linhas correspondentes [86].

A incorporação de uma nanocarga pode levar a modificações na orientação molecular das cadeias poliméricas, já que a presença de uma fase inorgânica de maior rigidez pode influenciar nos processos de transferência de tensões geradas durante o processamento, além de modificar a cristalização e de também apresentar uma orientação preferencial própria, de acordo com os fluxos em que foram submetidos e das interações com as cadeias poliméricas. Assim, além da orientação das células unitárias, das cadeias poliméricas em relação à célula unitária e também das lamelas cristalinas, a orientação das partículas de nanocargas influenciará na estruturação tridimensional dos nanocompósitos poliméricos.

Galgali et al. [87] estudaram a influência da orientação da argila nas propriedades mecânicas de fitas extrudadas de nanocompósitos de PP/MMT. As fitas foram obtidas com auxílio de um reômetro capilar com matriz em formato de fenda, utilizando-se 5 velocidades de descida do pistão distintas. A orientação dos tactóides de MMT foi quantificada através dos dados obtidos por difração de raios-X bidimensional e mostraram que para as fitas de nanocompósitos compatibilizados, a orientação dos tactóides aumentou com a taxa de cisalhamento, enquanto que para os nanocompósitos não compatibilizados, a orientação da argila se mostrou independente da taxa de cisalhamento, sendo que esse comportamento também foi observado em relação ao comportamento mecânico: aumento do módulo elástico com aumento da taxa de cisalhamento para nanocompósito compatibilizado e independência dessa propriedade com a taxa para o nanocompósito não compatibilizado. Para a matriz polimérica não foi observada a orientação dos cristalitos em nenhuma velocidade, uma vez que o tempo de relaxação das cadeias poliméricas foi estimado em 0,01s, enquanto que o tempo de solidificação das amostras foi bem superior a esse valor.

Wang et al. [88] estudaram as correlações entre as propriedades reológicas, as orientações da argila e das lamelas de PP e as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP/PP-g-MA/MMT, conformados através de moldagem por injeção com empacotamento dinâmico. Verificaram que o alinhamento induzido por cisalhamento de grande amplitude e a relaxação de

tensão dos nanocompósitos estão diretamente relacionados com a capacidade de orientação e, conseqüentemente, com as propriedades mecânicas sob tração dos nanocompósitos.

O uso da técnica de SAXS para a determinação da orientação preferencial das lamelas cristalinas de filmes tubulares e planos de HDPE foi extensivamente estudado pelo grupo de pesquisa do Prof. Gregory Beaucage (da *University of Cincinnati*). Todo o modelamento matemático mostrado na seção 2.3.5.2 foi feito baseado nos trabalhos desse autor. Eles demonstraram que o tipo de catalisador (Ziegler-Natta ou metalocênico) usado durante a síntese do HDPE influencia na opacidade total de filmes tubulares obtidos sob as mesmas condições de processamento, uma vez que as lamelas cristalinas do HDPE obtido utilizando-se catalisador Ziegler-Natta apresentaram maior orientação na direção de puxamento, levando a uma maior rugosidade superficial e, conseqüentemente, a uma maior opacidade [77]. Foi demonstrado também que a elasticidade do fundido influencia na orientação das lamelas, sendo que quanto maior a elasticidade, maior a orientação das lamelas em relação à direção de puxamento [89]. Para filmes planos de nanocompósitos de HDPE/MMT, compatibilizados com PE-g-MA, os autores avaliaram a orientação tridimensional das diferentes estruturas presentes (tactóides de argila, argila modificada, argila não modificada, lamelas cristalinas de polietileno e célula unitária do polietileno) através das técnicas de SAXS e WAXD bidimensional. Foi demonstrado que a orientação das lamelas de HDPE foi muito mais acentuada que a orientação cristalográfica das células unitárias, uma vez que o processo de dobra das cadeias leva a uma maior aleatoriedade na orientação das células unitárias e, portanto, a orientação das lamelas cristalinas governa a orientação cristalina global do polímero. Além disso, as lamelas cristalinas do polímero e as lamelas de argila apresentaram uma orientação perpendicular entre elas, devido às diferentes forças de orientação que atuam nessas estruturas. Para as lamelas de polímero, a orientação prévia antes da cristalização gerou lamelas orientadas ao longo do eixo da direção DM, enquanto que para as lamelas de argila, as tensões cisalhantes presentes

durante o processo de extrusão forçaram a sua orientação ao longo da direção normal [78].

Golebiewski et al. [90] analisaram a textura da fase cristalina de filmes tubulares de nanocompósitos de LDPE/compatibilizante/MMT organofílica através das técnicas de WAXD (figuras de Pólo), SAXS e AFM. Por WAXD os autores deduziram as direções de orientação preferenciais dos planos cristalográficos enquanto que o empacotamento cristalino pode ser observado por SAXS. Verificou-se influencia das condições de sopro na orientação e também que a adição da MMT levou a uma textura menos pronunciada. De forma geral, foram verificadas duas texturas: uma relacionada com a formação da superfície livre dos filmes e outra com a orientação molecular devido ao processo de sopro e às diferentes razões de estiramento. A adição de MMT e de compatibilizante não alterou a cristalinidade e o período longo dos filmes de LDPE, podendo-se concluir que o compatibilizante estaria localizado preferencialmente ao redor das partículas de MMT, não estando na região amorfa da matriz. Por FTIR, os autores determinaram a orientação das lamelas de argila utilizando a banda característica das ligações Si-O a 1080cm^{-1} e mostraram um certo alinhamento com a direção de puxamento do filme, sendo esse alinhamento maior quanto maior o TUR utilizado.

A orientação das lamelas cristalinas do HDPE e das nanoargilas em filmes tubulares de nanocompósitos de HDPE/MMT compatibilizados com EVA foi estudada por Marini et al. [43]. Dois EVAs (EVA19 e EVA28, com 19 e 28%VA, respectivamente) e duas argilas organofílicas (C15A e C30B, modificadas com surfactantes apolar e polar, respectivamente) foram estudadas. Filmes de nanocompósitos de HDPE/EVA/MMT foram obtidos em condições constantes de processamento (com TUR = 4 e BUR = 1). Os padrões de difração de SAXS mostraram que as lamelas de HDPE se orientaram preferencialmente na direção perpendicular (TD) ao estiramento (tanto nos nanocompósitos quanto no filme de HDPE puro), sendo esse comportamento atribuído à grande elasticidade do polímero utilizado e à baixa razão de estiramento, possibilitando que as macromoléculas mantivessem a orientação gerada durante a passagem do material pela matriz anelar. Além

disso, o período longo das lamelas de HDPE não foi alterado pela presença dos compatibilizantes ou das nanoargilas. Já pela análise por MET verificou-se a formação de partículas discretas de compatibilizante/nanoargila distribuídas pela matriz de HDPE e com orientação preferencial paralela à direção de estiramento (MD). Essa diferença de orientação com relação às lamelas de HDPE foi explicada pelas baixas interações verificadas entre as partículas discretas de EVA/MMT e a matriz polimérica e pela menor viscosidade e elasticidade dessa fase em relação à matriz. Essa caracterização da orientação possibilitou o entendimento dos resultados das propriedades mecânicas sob tração dos filmes, uma vez que todos apresentaram maiores valores de módulo elástico na direção transversal. Um modelo foi proposto para exemplificar essa estruturação obtida e pode ser visto na Figura 2.23.

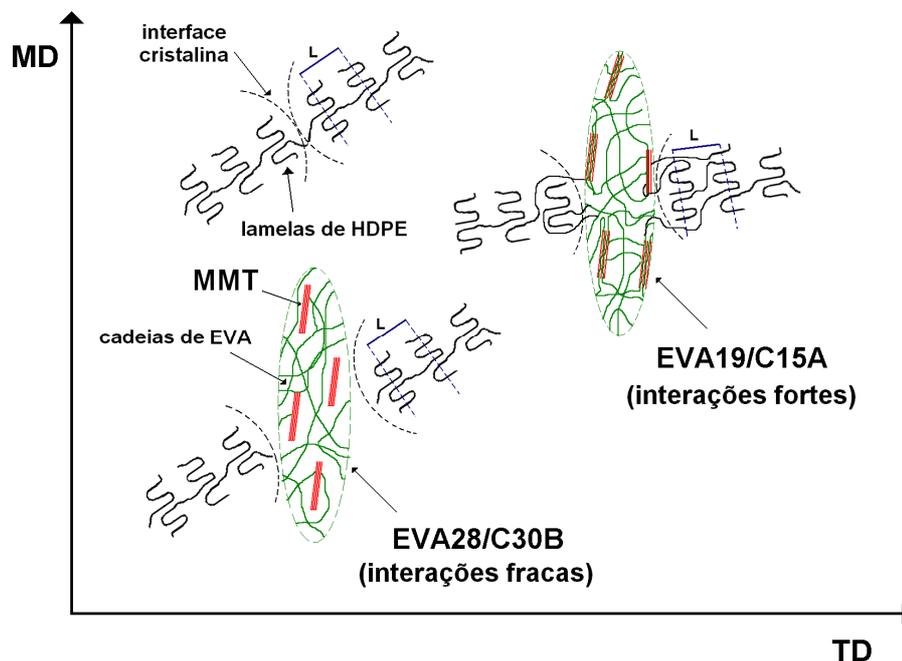


Figura 2.23 Representação esquemática da organização lamelar dos filmes de HDPE e dos nanocompósitos de HDPE/EVA/MMT (L ~ 30nm, comprimento das lamelas de MMT ~ 200nm e tamanho das partículas discretas de EVA/MMT ~ 1000nm. Dimensões estimadas a partir dos resultados de SAXS e MET) [43].

A partir dos resultados apresentados, pode-se verificar a importância do estudo da orientação, não só do polímero, como também da nanocarga. A orientação das estruturas cristalinas do polímero é dependente das características do polímero e da carga, bem como das interações entre eles e, principalmente, da intensidade da deformação (cisalhante e/ou elongacional) a qual o material será solicitado durante o processamento. Apenas a orientação em nanocompósitos obtidos pela incorporação de argilas lamelares foi estudada até o momento. O estudo da estruturação tridimensional em nanocompósitos pode ser feito através das técnicas de SAXS, WAXD e MET. Além disso, confirmou-se que a orientação possui uma grande correlação com as propriedades finais dos nanocompósitos, principalmente com os comportamentos mecânicos e de permeabilidade.

2.6 Permeabilidade em Nanocompósitos Poliméricos

A permeação é o processo pelo qual moléculas de um penetrante atravessam uma amostra de um dado material. O transporte de um penetrante através de uma membrana homogênea, sem a presença de defeitos como trincas ou poros no polímero, ocorre normalmente pelos processos de solubilização do gás nas camadas superficiais, migração para a superfície oposta pela presença de um gradiente de concentração e posterior evaporação para o ambiente. Portanto, a permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos envolve processos distintos, ou seja, a sorção, a difusão e a desorção do penetrante. As propriedades de transporte de um gás, vapor ou líquido em um material polimérico são governadas por vários fatores, alguns dependentes das propriedades das espécies permeantes e das propriedades dos polímeros e outros dependentes do grau de interação entre o polímero e o gás e das condições ambientais [91 – 93]. Entre os fatores que influenciam nas propriedades de transporte, destacam-se:

- Natureza química do polímero e do penetrante: a permeabilidade de moléculas de gás é uma função direta da difusão e da solubilidade, que são fatores influenciados pela natureza química do polímero e do penetrante. Atrações intermoleculares, mobilidade das cadeias e o tamanho do penetrante afetam a difusividade. A condensabilidade do gás, interações gás-polímero e o volume livre na matriz afetam o coeficiente de solubilidade. Para a maioria dos polímeros vítreos, mudanças na difusividade podem resultar em mudanças na permeabilidade. Polímeros com propriedades de barreira tipicamente apresentam em sua estrutura grupos polares que possibilitam fortes interações entre as cadeias, restringindo seus movimentos e, com isso, dificultando a difusão através da matriz polimérica [91, 92].
- Morfologia do polímero: altos graus de cristalinidade e orientação reduzem a difusividade do penetrante no polímero, melhorando significativamente as propriedades de barreira do material. Os coeficientes de permeabilidade, difusão e solubilidade, em geral, apresentam decréscimo acentuado com o aumento da cristalinidade. A região cristalina é considerada impermeável ao penetrante, em relação à fase amorfa. Dessa forma, em polímeros semicristalinos, a fase cristalina leva a uma redução no volume da fase amorfa e a um aumento na tortuosidade do caminho de difusão do penetrante. O empacotamento mais denso de cadeias nos polímeros semicristalinos reduz a fração de volume livre, reduzindo as propriedades de sorção-difusão do penetrante através do polímero [91, 92].

A permeabilidade de penetrantes através de membranas poliméricas é caracterizada pelo coeficiente de permeabilidade (P), geralmente definido por um fluxo (N) normalizado pela diferença de pressão parcial e pela espessura da membrana [92 – 94]:

$$P = \frac{N}{\left[\frac{(p_2 - p_1)}{l} \right]} \quad (2.24)$$

onde p_1 e p_2 são as pressões parciais do penetrante nas regiões anterior e posterior a uma membrana, respectivamente, e l é a espessura.

Matematicamente, o coeficiente de permeabilidade (P) de um gás através de um polímero pode ser descrito em função de dois parâmetros, os coeficientes de solubilidade (S) e de difusão (D) [92 – 94]:

$$P = D \times S \quad (2.25)$$

onde D caracteriza a capacidade média do penetrante se mover entre os segmentos poliméricos e S é de natureza termodinâmica, sendo determinado pela condensabilidade do gás, interações polímero-gás e também pelo volume livre disponível na matriz polimérica.

A permeabilidade nos nanocompósitos pode sofrer reduções substanciais em relação ao polímero puro devido principalmente a dois fatores: ao elevado fator de forma (superfície interfacial) das nanocargas (aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material) e a restrição imposta à mobilidade das cadeias pela presença da fase inorgânica (que afetam diretamente a difusão dos permeantes na matriz polimérica) [12, 92].

O efeito da tortuosidade na permeabilidade de compósitos, desenvolvido por Nielsen [95], vem sendo aplicado para nanocompósitos, sendo expresso por:

$$P_r = \frac{P_{NC}}{P_p} = \frac{1 - \phi_{NC}}{\tau} \quad (2.26)$$

onde P_r , P_{NC} e P_p são as permeabilidades relativas, do nanocompósito e do polímero puro, respectivamente, ϕ_{NC} é a fração volumétrica de carga e τ é o fator de tortuosidade, dado por:

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC} \quad (2.27)$$

onde d e d' são a distância a ser percorrida pelo penetrante sem e com a presença da carga, respectivamente, L é o comprimento e W a espessura das camadas de argila. Portanto, cargas com elevado fator de forma (L/W) representam um elevado fator de tortuosidade e, conseqüentemente, a permeabilidade do nanocompósito deverá ser menor que a do polímero puro. A Figura 2.24 ilustra o modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito.

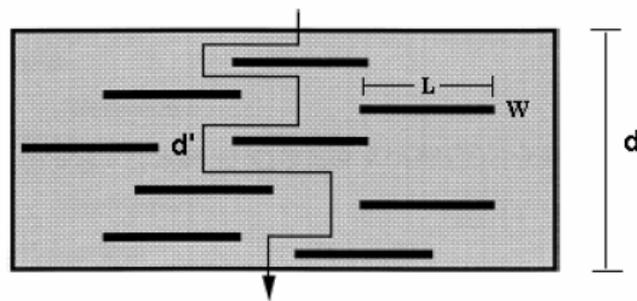


Figura 2.24 Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito [92].

O modelo proposto por Nielsen apresenta algumas limitações, já que foi formulado assumindo-se que as nanocargas se encontram perfeitamente orientadas, apresentam o mesmo tamanho, a difusividade da matriz não muda pela presença da nanocarga e que não ocorre transporte preferencial nas interfaces polímero/nanocarga. Outros modelos vêm sendo propostos buscando minimizar as limitações do modelo de Nielsen. Eles levam em consideração a distribuição aleatória das partículas inorgânicas [96, 97], a razão de aspecto da carga [96, 98] e as transformações no nível molecular na matriz polimérica causadas pela presença da carga [97].

Bharadwaj [99] desenvolveu um modelo para prever a permeabilidade baseado estritamente na tortuosidade, mas levando-se em consideração as

possíveis variações na orientação da carga. Essa variação na orientação está relacionada com o parâmetro S , definido por:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.28)$$

onde θ representa o ângulo entre a direção dos vetores unitários relacionados à orientação preferencial (n) normal à superfície da carga (p), como mostrado na Figura 2.25.

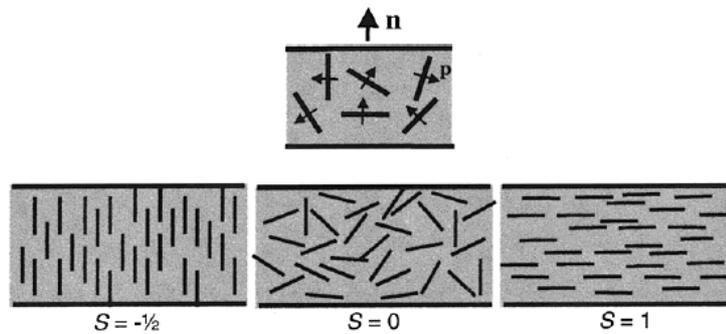


Figura 2.25 Efeito da orientação da carga no parâmetro de ordem S [99].

O fator de tortuosidade é modificado para incluir a ordem de orientação, e a permeabilidade relativa é dada por:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_{NC}}{1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC} \left(\frac{2}{3} \right) \left(S + \frac{1}{2} \right)} \quad (2.29)$$

A maior redução da permeação é verificada quando $S = 1$, pela maximização do caminho tortuoso a ser percorrido pelo penetrante; já para $S = -1/2$, o comportamento de permeação do (nano)compósito será similar ao do polímero puro.

2.7 Propriedades Mecânicas em Nanocompósitos Poliméricos

De modo geral, as propriedades dos nanocompósitos são altamente dependentes de suas microestruturas. Jordan et al. [100] avaliaram uma série de trabalhos publicados onde o interesse principal era o comportamento mecânico de nanocompósitos e mostraram a existência de algumas tendências, baseadas na natureza da matriz polimérica (semicristalina ou amorfa) e nas interações entre a matriz e a carga nanométrica. O módulo elástico aumenta com a presença de uma maior fração volumétrica da carga em todos os casos. Em alguns sistemas, há uma fração volumétrica crítica na qual se verifica aglomeração da carga, com conseqüente queda no valor do módulo. Também há uma tendência no aumento do módulo com a diminuição do tamanho das partículas de carga. As interações entre a matriz e a carga também afetam o comportamento mecânico dos nanocompósitos. Para polímeros altamente cristalizáveis, o aumento no módulo com a diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa é mais pronunciado em sistemas com baixa interação entre a carga e a matriz. Porém, de maneira geral, o módulo elástico não é muito afetado pela natureza da matriz ou pelas interações entre ela e a fase dispersa. Com relação às tensões de escoamento e na ruptura, há uma maior dependência com a morfologia; verifica-se um aumento desses parâmetros (comparados aos valores observados na matriz polimérica pura) quando o sistema apresenta boa interação entre a carga e a matriz polimérica.

As características interfaciais entre o polímero e uma carga apresentam um papel fundamental na transferência de tensões e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas de um compósito. A força de adesão determina a efetividade da interface em transferir uma tensão aplicada na matriz para a partícula dispersa. Com o decréscimo do tamanho da partícula da faixa de μm para nm , a fração volumétrica de região interfacial aumenta significativamente e, portanto, desde que interações interfaciais positivas estejam presentes, uma melhoria ainda mais significativa no comportamento mecânico deve ser observada [101]. A tensão de escoamento (σ_y) de um compósito polimérico é

afetada pela adesão interfacial. A equação 2.30 apresenta uma relação quantitativa entre σ_y e a interação interfacial [102]:

$$\sigma_y = \sigma_{ym} \cdot \frac{(1 - \phi_f)}{1 + (2,5 \cdot \phi_f)} \cdot \exp(B_{\sigma_y} \cdot \phi_f) \quad (2.30)$$

onde σ_y é a tensão de escoamento do compósito, σ_{ym} é a tensão de escoamento da matriz polimérica, ϕ_f é a fração volumétrica de carga e B_{σ_y} é o fator de interação interfacial, que não apresenta um significado físico direto e está conectado com as propriedades interfaciais do compósito. Quanto maior B_{σ_y} , maior é a interação interfacial entre a carga e a matriz. Pan et al. [103] aplicaram esse modelamento para nanocompósitos de PA6 com atapulgita tratada com diferentes modificadores orgânicos, obtendo-se uma boa correlação entre os valores de B_{σ_y} e os comportamentos verificados nos ensaios de DMTA e a morfologia observada para os diferentes nanocompósitos.

Alguns autores [104, 105] vêm utilizando o modelo de Takayanagi et al. [79, 106] para prever o comportamento mecânico de nanocompósitos, com maior precisão do que quando se utiliza o modelo de Halpin e Kardos. Geralmente, o modelo de Halpin e Kardos subestima o módulo elástico de um compósito, uma vez que não leva em consideração as interações entre as partículas dispersas [107]. Ouali et al. [108] adaptou o modelo de Takayanagi; nesse caso, possíveis interações entre as partículas dispersas e efeitos de percolação são considerados, obtendo-se a seguinte equação:

$$E = \frac{(1 - 2\psi + \psi X_r) E_s E_r + (1 - X_r) \psi E_r^2}{(1 - X_r) E_r + (X_r - \psi) E_s} \quad (2.31)$$

onde E é o módulo elástico do (nano)compósito, E_s é o módulo da fase flexível (no caso, a matriz polimérica), E_r é o módulo da fase rígida (partícula dispersa), X_r é a fração volumétrica de fase rígida presente no (nano)compósito e ψ é a

fração volumétrica de fase rígida que participa do processo de transferência de tensão, podendo ser calculado a partir de:

$$\psi = X_r \left(\frac{X_r - X_c}{1 - X_c} \right)^{0,4} \quad (2.32)$$

onde X_c é a fração volumétrica crítica para percolação da fase rígida, com $\psi = 0$ para $X_r \leq X_c$. O modelo de Takayanagi modificado apresentou grande concordância com os dados obtidos experimentalmente por Capadona et al. [104] e Favier et al. [105] para nanocompósitos de copolímero de óxido de etileno e epicloridrina (EO-EPI) com nanofibras de celulose e nanocompósitos de um copolímero de estireno – acrilato de butila – ácido acrílico com nanowhiskers de celulose, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Poliamida 6 (PA6)

PA6 (resina de especificação Mazmid B400, fornecida pela Mazzaferro Indústria e Comércio de Polímeros e Fibras Ltda) foi utilizada como matriz polimérica. É uma PA6 linear sintetizada a partir de monômeros ϵ -caprolactamas de elevadas massas moleculares, conferindo uma maior elasticidade e uma alta resistência do fundido. Segundo o fabricante, apresenta densidade de $1,14\text{g/cm}^3$, índice de fluidez de $2,5\text{g}/10\text{min}$ ($235^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$), teor de monômero residual de $0,33\%$ em massa, concentração de grupos terminais carboxila de 35meq/Kg e concentração de grupos terminais amina também de 35meq/Kg [109].

3.1.2 Haloisita (HNT)

Nanotubos de haloisita (especificação # 685445, da Sigma-Aldrich), com e sem tratamento orgânico, foram utilizados como nanocarga “unidimensional”. Segundo o fabricante, o material apresenta área superficial de $64,66\text{m}^2/\text{g}$, diâmetro interno médio de 15nm , diâmetro externo médio de 50nm e comprimento médio de $2\mu\text{m}$. Sua capacidade de troca de cátions (CEC) é de $8\text{meq}/100\text{g}$ [110], apresentando uma densidade de $2,53\text{g/cm}^3$.

O tratamento orgânico foi realizado através da enxertia de um agente aminossilano, cujos detalhes serão especificados adiante. A nanocarga (NC) sem tratamento recebeu a codificação de **HNT** e a silanizada foi denominada **sHNT**.

3.1.3 Montmorilonita (MMT)

Para a obtenção dos nanocompósitos também foram utilizadas duas montmorilonitas (nanocarga “bidimensional”) comerciais: Cloisite[®] Na⁺ e Cloisite[®] 30B, ambas produzidas pela Southern Clay Products Inc.

A **Cloisite[®] Na⁺ (MMT)** é uma montmorilonita sódica natural e, segundo o fabricante, apresenta umidade menor que 7%, densidade de 2,86g/cm³, densidade aparente de 0,33g/cm³ e espaçamento basal inicial de 1,17nm [111].

A **Cloisite[®] 30B (oMMT)** é uma montmorilonita natural modificada organicamente. O sal de amônio quaternário utilizado no tratamento possui grupamentos polares, como pode ser visto na Figura 3.1. A carga desse cátion é contrabalanceada pela presença de ânions cloreto. T é um grupo alquila longo, de constituição ~ 65% C₁₈, ~ 30% C₁₆ e ~ 5% C₁₄.

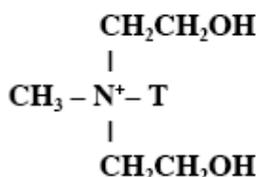


Figura 3.1 Estrutura química do modificador orgânico da oMMT [111].

A concentração do modificador utilizada no tratamento é de 90meq/100g de argila. O material possui umidade menor que 2%, com perda de massa durante queima de 30% (por eliminação de água e material orgânico). Sua densidade é de 1,98g/cm³, com densidade aparente de 0,36g/cm³ e espaçamento basal inicial de 1,85nm [111]. Essa oMMT é a mais utilizada para a produção de nanocompósitos de PA6, sendo eficiente para a produção de materiais com propriedades otimizadas. Seus resultados servirão de padrão comparativo de eficiência de desempenho entre os nanocompósitos.

Foi também obtida uma montmorilonita tratada organicamente com o mesmo silano empregado na modificação da sHNT. Esse material foi denominado **sMMT** e os detalhes do tratamento serão especificados a seguir.

3.2 Métodos

A metodologia foi dividida em 5 etapas principais: 1) Tratamento orgânico das nanocargas; 2) Caracterização dos materiais utilizados; 3) Avaliação da processabilidade e definição das concentrações de nanocargas; 4) Obtenção e caracterização dos nanocompósitos; 5) Obtenção e caracterização dos filmes de nanocompósitos. A Figura 3.2 exibe um fluxograma, resumindo o procedimento experimental adotado nesse projeto.

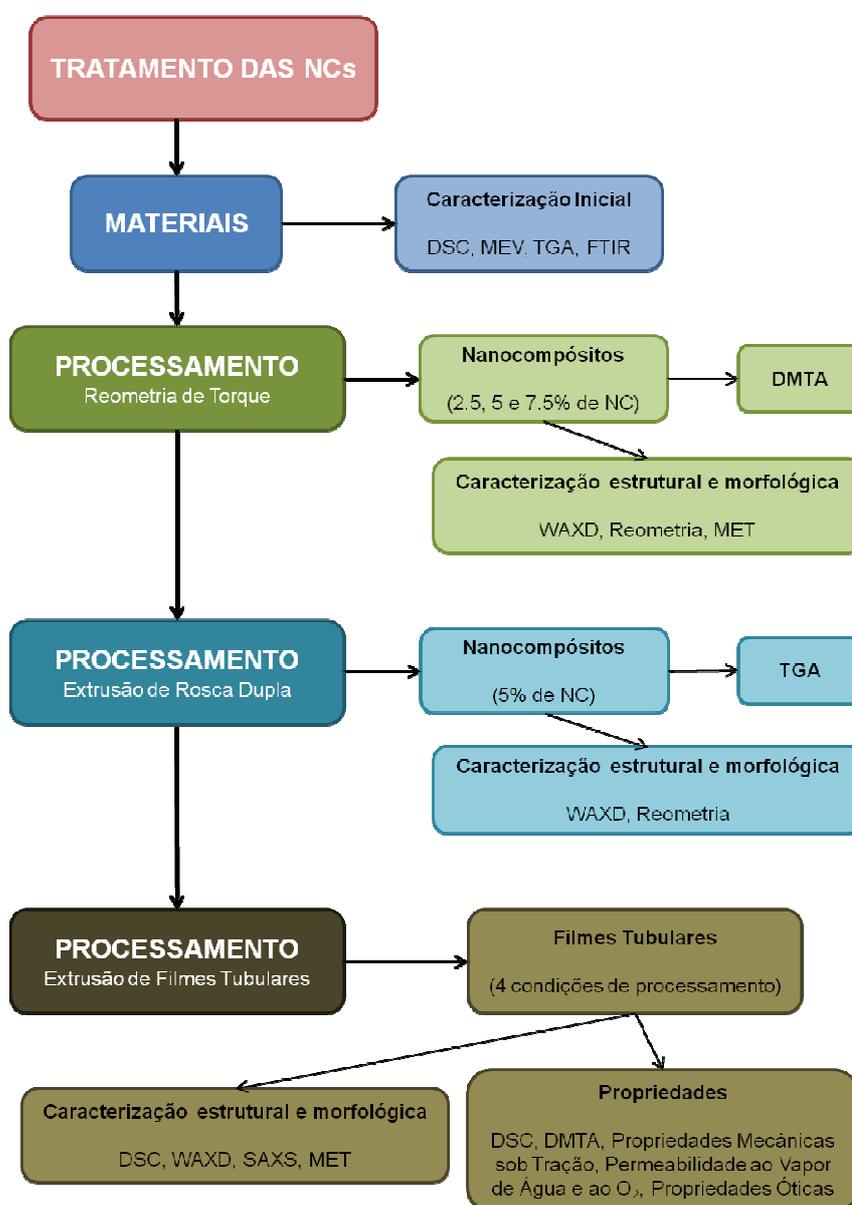


Figura 3.2 Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

3.2.1 Tratamento Orgânico das Nanocargas

A partir dos trabalhos de He et al. [112], Park et al. [113], Guo et al. [22], Du et al. [24], Pasbakhsh et al. [21] e Chow et al. [114], definiu-se uma rota de tratamento das nanocargas (HNT e MMT) através da enxertia de um organossilano (aminoetilaminopropiltrimetóxisilano, AEAPTMS, especificação Z-6020, da Dow Corning). O procedimento utilizado está descrito a seguir:

- ✓ Secagem prévia das nanocargas a 110°C, por 16h, em estufa à vácuo;
- ✓ Dispersão do silano em etanol, sob agitação a temperatura ambiente durante 2h; ao mesmo tempo, dispersão da nanocarga (HNT ou MMT) em etanol, sob agitação a temperatura ambiente também durante 2h;
- ✓ Mistura das duas soluções e aquecimento até 60°C e agitação contínua por 5h;
- ✓ Lavagem e filtração a vácuo do produto com etanol, com posterior secagem em estufa com renovação de ar a 80°C, por 16h.

A razão de silano/nanocarga foi calculada pela seguinte relação, proposta por Subramani et al. [115]:

$$X = \frac{CEC \times E_x \times M_{ws} \times q}{1000} \quad (3.1)$$

onde X representa a quantidade de silano (g), CEC é a capacidade de troca de cátions da NC (8meq/100g para HNT e 90meq/100g para MMT), E_x é o excesso de silano (utilizou-se $E_x = 2$), M_{ws} é a massa molecular do silano (~122g/mol) e q é a quantidade de NC (g). A partir desses dados, chegaram-se às seguintes relações:

0,2g de silano/10g de HNT

2,2g de silano/10g MMT

3.2.2 Caracterização dos Materiais Utilizados

3.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento de fusão da PA6 e o seu grau de cristalinidade (X_c) foram determinados pela técnica de DSC utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50ml/min. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, na faixa de temperatura entre 25 e 250°C. X_c foi obtido através da equação 3.2:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \times 100\% \quad (3.2)$$

onde ΔH_f é entalpia de fusão da amostra, ΔH_c é entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento e ΔH_f^0 é a entalpia de fusão de equilíbrio.

3.2.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da PA6 e das diferentes NCs foi avaliada através de ensaios de TGA, realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 800°C, em atmosfera de N₂.

3.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das nanocargas e do silano foram obtidos para avaliar a incorporação do tratamento orgânico empregado. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro Nicolet 4700 FT-IR, da Thermo Nicolet, em modo de transmitância. Cada espectro corresponde à média de 32

varreduras, a uma resolução de 4cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400cm^{-1} . As análises foram realizadas através da incorporação prévia das NCs em pastilhas de KBr; para o silano, utilizou-se uma célula de líquido com janela de KBr.

3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As nanocargas foram avaliadas através de MEV utilizando-se um microscópio Philips, modelo XL-30 FEG, operado a 25kV. As amostras foram fixadas em um porta amostra recoberto com fita de carbono condutora. Posteriormente, as imagens foram analisadas através do software Image-Pro Plus, versão 4.5, da MediaCybernetics, obtendo-se os valores médios de razão de aspecto (L/D) de cada amostra.

3.2.3 Avaliação da Processabilidade e Definição das Concentrações de Nanocargas

Para a definição da concentração de nanocarga a ser utilizada na obtenção dos filmes tubulares foram obtidos nanocompósitos com diferentes teores de NCs e avaliou-se o estado de dispersão, a morfologia dos nanocompósitos, bem como suas propriedades dinâmico-mecânicas.

3.2.3.1 Reometria de Torque

Nanocompósitos de PA6 com teores de 2.5, 5 e 7.5% em massa de NC foram obtidos através de mistura no estado fundido, utilizando-se um reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600p, rotores do tipo *roller*, na temperatura de 250°C , rotação de 100rpm e tempo de mistura de 4 min. Foram medidas as variações do torque e da temperatura da massa polimérica em função do

tempo de mistura. As taxas de cisalhamento impostas durante o processamento variaram entre 8,9 e 131,4s⁻¹. A PA6 pura também foi processada nas mesmas condições, servindo de padrão comparativo. Antes do processamento, a PA6 foi seca em estufa de circulação de ar, a 110°C, por 16h. As nanocargas foram secas em estufa a vácuo, a 80°C, também por 16h.

3.2.3.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)

O grau de cristalinidade (X_c) e o polimorfismo das amostras, bem como a ocorrência dos processos de intercalação e/ou esfoliação (para os nanocompósitos de PA6 com MMT, sMMT e oMMT) foram avaliados através de WAXD, utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação de CuK_α ($\lambda = 1,542\text{Å}$), operado a 40KV e 40mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 1,5° e 40°, a uma taxa de 1°/min.

Os valores de X_c foram obtidos a partir da deconvolução dos picos presentes nos difratogramas, na faixa de 2θ entre 15° e 30°, utilizou-se uma função Gaussiana para descrever o formato de cada pico e X_c foi calculado pela relação entre as áreas:

$$X_c = \frac{\sum(A_\alpha + A_\gamma)}{\sum(A_\alpha + A_\gamma) + A_{am}} \times 100 \quad (3.3)$$

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 esse procedimento foi o Origin 7.5, da OriginLab. Na Figura 3.3 é apresentado um exemplo das curvas obtidas através do processo de deconvolução.

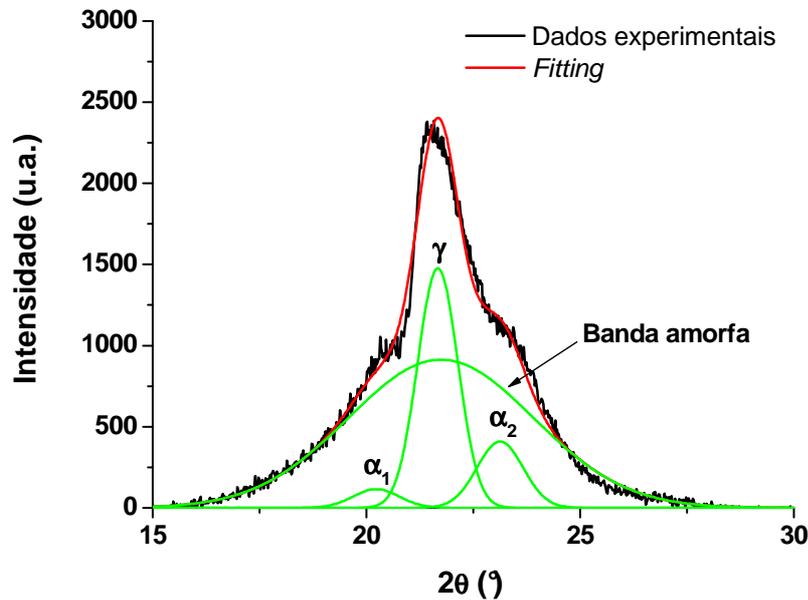


Figura 3.3 Deconvolução da curva de WAXD da PA6.

3.2.3.3 Caracterização Reológica

A PA6 pura e os nanocompósitos foram caracterizados reologicamente nos regimes permanente, dinâmico e transiente, buscando-se avaliar as interações entre a matriz e as diferentes nanocargas, bem como seus estados de dispersão e a formação (ou não) de redes percoladas.

Os ensaios de viscosidade em regime permanente de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$) e primeira diferença de tensões normais ($N1(\dot{\gamma})$) foram realizados em um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25mm, distância entre placas de 1mm, a 250°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. O tempo necessário para se atingir o regime permanente de cisalhamento foi previamente medido, para cada amostra, a partir de ensaios de *stress overshoot*. Especificamente para esse reômetro, $N1(\dot{\gamma})$ é calculado através da relação:

$$N1(\dot{\gamma}) = -(\tau_{11} - \tau_{22}) \quad (3.4)$$

onde a direção 1 é a direção da componente principal da velocidade e a direção 2 é a direção ao longo da qual a velocidade varia [48].

Os módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) foram avaliados em função da frequência angular de oscilação (ω , entre 0,01 e 100rad/s) e do tempo (t , a um valor constante de $\omega = 1$ rad/s, durante 4000s) no mesmo reômetro de deformação controlada e mesmas condições experimentais descritos anteriormente. Todos os ensaios foram realizados aplicando-se uma amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear.

Os comportamentos de fluência (*creep*) e recuperação elástica (*recovery*) dos materiais foram avaliados em um reômetro de tensão controlada ARG2, da TA Instruments, nas mesmas condições de geometria, temperatura e atmosfera utilizadas nos demais ensaios reológicos. Durante os ensaios de fluência, uma tensão de cisalhamento constante (τ) de 1000Pa foi aplicada, pelo período de 2min. Após esse tempo, essa tensão foi repentinamente retirada ($\tau = 0$ Pa), e a recuperação elástica devido ao reemaranhamento do polímero fundido foi avaliada durante o mesmo período de tempo (2min). Em ambos os experimentos, monitorou-se a variação da deformação (*strain*) em função do tempo. A deformação recuperável (γ_r) foi calculada pela relação:

$$\gamma_r = \left[\frac{\gamma_{total} - \gamma_{final}}{\gamma_{total}} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

onde γ_{total} é a deformação após os 2min de aplicação da tensão e γ_{final} é a deformação após os 2min de retirada da tensão.

Antes de todos os ensaios reológicos, as amostras foram secas em estufa a vácuo, por 16h, a 110°C.

3.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O estado de dispersão e distribuição das NCs na matriz de PA6 foi avaliado através de MET, utilizando-se um microscópio Philips, modelo CM120, operado a 120kV. As amostras avaliadas, com espessura de aproximadamente 40nm, foram obtidas através de ultracriomicrotomia, utilizando-se um micrótomo Reichert-Jung, modelo Ultracut E.

Os cortes foram realizados com o auxílio de uma faca de diamante da Diatome, modelo cryo 45°, na temperatura de -50°C (tanto da faca quanto da amostra), a uma velocidade de corte de 0,05mm/s. As seções fatiadas foram depositadas em uma solução de dimetilsulfóxido (DMSO) e água destilada (proporção de DMSO:H₂O 3:2), sendo posteriormente coletadas em *grids* de cobre (de 400 mesh) para posterior visualização no MET.

3.2.3.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A eficiência do reforço obtido através da incorporação das diferentes NCs foi verificada através do comportamento térmico dinâmico-mecânico dos materiais, em um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, utilizando-se geometria de torção. Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e a $\tan\delta$ foram avaliados em função da frequência de oscilação (a uma temperatura constante de 25°C e faixa de frequências entre 0,01 e 10Hz) e da temperatura (em uma frequência constante de 1Hz, deformação de 0,2%, faixa de temperaturas entre 30 e 160°C, aplicando-se uma taxa de aquecimento de 3°C/min). Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) das diferentes amostras foram calculados a partir dos picos das curvas de $\tan\delta$ (T); esse método foi escolhido porque em alguns casos, não foi verificada a presença de um pico bem definido nas curvas de G'' (T). Os corpos de prova, com dimensões de 34x13x3mm, foram produzidos através de moldagem por injeção, utilizando-se uma mini-injetora de bancada Ray-Ran. As

condições de processamento utilizadas foram: temperatura do barril de 280°C, temperatura do molde de 100°C e pressão de injeção de 120psi.

3.2.4 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos

Após o estudo inicial sobre percolação reológica e das interações das nanocargas com a matriz de PA6, fixou-se um teor de 5% em massa de NC para a obtenção das misturas a serem conformadas no processo de sopro de filmes tubulares. Definiu-se também um processamento em duas etapas (produção de um concentrado de PA6/NC e posterior diluição para a proporção PA6/NC de 95/5), para melhorar a dispersão das NCs e pela dificuldade de processamento dos materiais na forma de pó. Os materiais obtidos foram caracterizados reologicamente, por WAXD e TGA. As condições de processamento e de ensaio são descritas a seguir.

3.2.4.1 Obtenção dos Concentrados de PA6/NC

A resina de PA6, inicialmente na forma de grânulos, foi pulverizada com o auxílio de um moinho criogênico (Modelo Mikro-Bantam, da Micron Powder Systems). Os concentrados de PA6/NC na proporção de 70/30 em massa foram obtidos em uma extrusora de rosca dupla MP19, da B&P Process Equipment Systems. As condições operacionais foram as mesmas para todos os concentrados, utilizando-se uma rotação da rosca (N) de 120rpm, vazão de alimentação de 0,8Kg/h, em um perfil de temperatura de 245/250/255/260/255°C. A rosca possui $L/D = 25$, sendo $D = 19\text{mm}$. A Figura 3.4 apresenta o perfil de rosca utilizado.

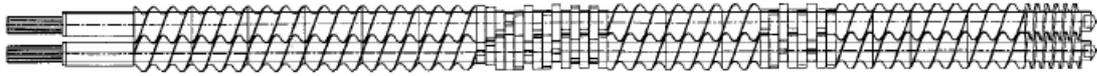


Figura 3.4 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados de PA6/NC [116].

Na montagem do perfil foi utilizada a seguinte sequência de elementos de rosca [116]:

- ✓ Blocos de condução de 28,5mm e de 19mm;
- ✓ Blocos de malaxagem de 30°, blocos de malaxagem de 60° e blocos de malaxagem de 90°;
- ✓ Blocos de condução de 19mm;
- ✓ Blocos de condução de 28,5mm de passo largo e curto.

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores de torque verificados para cada composição durante o processamento.

Tabela 3.1 Estabilização do torque durante processamento dos concentrados.

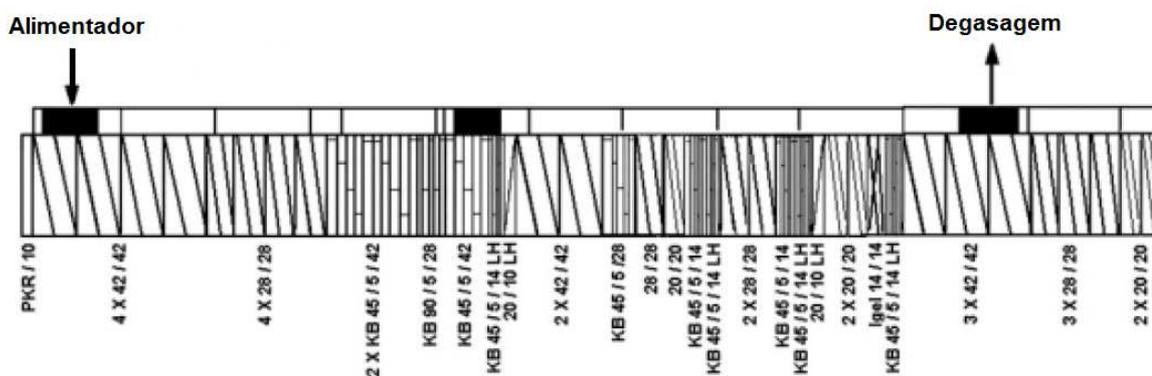
Material	% Torque
PA6	50
PA6/HNT	45
PA6/sHNT	55
PA6/MMT	60
PA6/sMMT	55
PA6/oMMT	45

Nessas condições operacionais, o tempo de residência médio sob cisalhamento foi de aproximadamente 75s. Antes do processamento, a PA6

moída foi seca em estufa de circulação de ar, a 110°C, por 16h. As nanocargas foram secas em estufa a vácuo, a 80°C, também por 16h.

3.2.4.2 Obtenção dos Nanocompósitos de PA6/NC

Os nanocompósitos de PA6/NC também foram produzidos a partir de mistura no estado fundido, pela diluição dos concentrados na matriz de PA6, obtendo-se uma concentração final nominal de NC de 5% em massa. Utilizou-se uma extrusora de rosca dupla co-rotacional segmentada (Werner & Pfleiderer, modelo ZSK 30), com diâmetro de rosca 30mm e comprimento de 1070mm. O perfil de rosca utilizado foi desenvolvido por Beatrice et al. [28] e está representado na Figura 3.5.



42/42, 28/28, 28/14, 20/20: elementos de condução de passo direito

20/10 LH: elementos de condução de passo esquerdo

KB 45/5/14, KB 45/5/20, KB 45/5/28, KB 45/5/42, KB 90/5/28: elementos de malaxagem de passo direito

KB 45/5/14 LH: elementos de malaxagem de passo esquerdo

Igel 14/14: elementos tipo "turbina"

Figura 3.5 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos nanocompósitos de PA6/NC [28].

O processo de extrusão de todos os nanocompósitos foi realizado nas mesmas condições operacionais: vazão de 4Kg/h, com rotação das roscas de 120rpm. O sistema de aquecimento do equipamento é dividido em seis zonas

distintas: Z1, na região de alimentação da rosca; Z2, Z3 e Z4, na região de mistura/fusão; Z5, na zona de dosagem; e Z6, na zona da matriz. O perfil de temperatura utilizado foi 245/280/255/255/255/255°C. Devido ao alto nível de torque observado durante o processamento, foi necessário o uso de altas temperaturas na segunda zona de aquecimento, para facilitar a fusão dos grânulos. Na Tabela 3.2 são apresentados os dados relativos ao torque médio durante o processamento, bem como os da temperatura da massa polimérica fundida (T_{fundido}). O tempo médio de residência nessas condições foi de aproximadamente 100s.

Tabela 3.2 Torque e T_{fundido} durante o processamento dos nanocompósitos.

Material	% Torque	T_{fundido} (°C)
PA6	80	280
PA6/HNT	85	282
PA6/sHNT	85	270
PA6/MMT	90	280
PA6/sMMT	85	273
PA6/oMMT	65	281

Antes do processamento, os grânulos de PA6 e dos concentrados de PA6/NC foram secos em estufa de circulação de ar, a 110°C, por 16h.

3.2.4.3 Caracterização dos Nanocompósitos Extrudados

Os teores reais de NC incorporados durante o processamento por extrusão de rosca dupla, bem como a estabilidade térmica desses nanocompósitos foram avaliados por TGA, utilizando o mesmo equipamento e as mesmas condições de ensaio descritas na seção 3.2.2.2.

O polimorfismo e a ocorrência dos processos de intercalação e/ou esfoliação (para os nanocompósitos de PA6 com MMT, sMMT e oMMT) foram

avaliados através de WAXD, no mesmo equipamento e condições experimentais descritas na seção 3.2.3.2.

As interações entre a matriz e as diferentes nanocargas, bem como seus estados de dispersão e a formação (ou não) de redes percoladas foi avaliada através de medidas reológicas nos estados permanente, dinâmico e transiente. Foram realizados os mesmos testes descritos na seção 3.2.3.3, utilizando os mesmos equipamentos e condições de ensaio, visando-se comparar os resultados entre os diferentes tipos de processamento empregados (misturador interno HAAKE e extrusão de rosca dupla), para um mesmo teor de NC.

3.2.5 Obtenção e Caracterização dos Filmes de Nanocompósitos

3.2.5.1 Extrusão dos Filmes Tubulares

Filmes tubulares de PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NC foram produzidos a partir de uma extrusora de rosca única acoplada a uma matriz de sopro anelar (modelo 25x30D, fabricada pela Indústria de Máquinas Miotto Ltda., de escala laboratorial). Utilizou-se uma rosca padrão para extrusão de poliamidas, com altura dos canais constante nas zonas de alimentação e de dosagem, com uma taxa de compressão de 3,4 na zona de fusão, apresentando as seguintes características: diâmetro da rosca de 25mm, comprimento de 750mm, ângulo do filete de 17,7° e distância entre os filetes de 25mm. A matriz anelar utilizada possui um comprimento estendido (L_m) de 640mm, com diâmetro externo da matriz (D_e) de 80mm, diâmetro interno (D_i) igual a 78,4mm, o que leva a uma espessura (t_1) de 1,6mm e diâmetro médio da matriz (D_{mm}) de 79,2mm. Todos os filmes foram produzidos utilizando-se uma rotação de 60rpm; nessa condição operacional, a vazão mássica média de material foi de aproximadamente 57,6g/min. A partir da densidade da PA6 fundida (0,97g/cm³ [117]), estimou-se a vazão volumétrica de material (Q_v), obtendo-se o valor de 5,5x10⁻⁵m³/min. A velocidade de saída de material na matriz (V_0) foi obtida através da relação:

$$Q_v = V_0 \times A_t \quad (3.6)$$

onde A_t é a área transversal ao fluxo de material (para a matriz utilizada, esse valor é de $1,99 \times 10^{-4} \text{m}^2$). Dessa forma, o valor obtido para V_0 foi de aproximadamente 0,30m/min. Foram definidas 4 condições de processamento, buscando-se obter filmes com orientações distintas. Essas condições encontram-se descritas na Tabela 3.3. V é a velocidade de puxamento aplicada. $TUR = 10$ indica o mínimo de estiramento na direção da máquina (DM) que pôde ser aplicado durante o processamento, possibilitando a obtenção de uma bolha estável; $TUR = 20$ indica o máximo de estiramento na DM, sem que se observasse colapso da bolha formada; $BUR = 1$ indica a obtenção de filmes com mínimo estiramento na direção transversal (DT) e $BUR = 2$ indica o máximo de estiramento na DT, restrito pelas dimensões do equipamento utilizado.

Tabela 3.3 Condições de processamento dos filmes tubulares.

Condição	V (m/min)	TUR	BUR	Espessura (μm)
C1	3,0	10	1	90 – 100
C2	3,0	10	2	45 – 55
C3	6,0	20	1	45 – 55
C4	6,0	20	2	25 – 35

O sistema de aquecimento do equipamento é dividido em seis zonas distintas: Z1, na região de alimentação da rosca; Z2, Z3 e Z4, na região de mistura/fusão; Z5 e Z6, na região da matriz anelar. O perfil de temperatura utilizado foi 245/250/250/255/255/250°C. A pressão máxima de segurança do equipamento durante operação (P_{max}) foi estimada em 400Kgf/cm² pelo fabricante. Na Tabela 3.4 encontram-se os valores médios de pressão (P_{op}) verificados durante o processamento dos diferentes filmes e também a razão desses valores em relação à P_{max} .

Tabela 3.4 Valores de pressão verificados durante o processamento dos filmes tubulares.

Filme	P_{op} (Kgf/cm²)	P_{op}/P_{max} (%)
PA6	90	22,5
PA6/HNT	90	22,5
PA6/sHNT	65	16,3
PA6/MMT	70	17,5
PA6/oMMT	60	15,0

A posição da linha de neve foi mantida constante para todos os filmes processados; além disso, o resfriamento dos filmes foi realizado em temperatura ambiente, sem o auxílio de qualquer sistema de resfriamento forçado. O tempo de residência do material na extrusora durante esse processamento foi de aproximadamente 180s.

3.2.5.2 Caracterização dos Filmes Tubulares

Os filmes tubulares de nanocompósitos de PA6/NC foram caracterizados estruturalmente e morfológicamente através das técnicas descritas a seguir.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A influência das nanocargas no grau de cristalinidade (X_c) e nas temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c) dos filmes tubulares foi avaliada utilizando-se o mesmo equipamento descrito na seção 3.2.2.1, através da seguinte programação experimental: 1) aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 250°C; 2) isoterma de 5min, a 250°C, para eliminação do histórico térmico das amostras; 3) resfriamento a 10°C/min, de 250°C a 30°C; 4) aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 250°C. X_c foi

calculado a partir da equação 3.7, tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento.

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(1 - \phi) \cdot \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (3.7)$$

onde ϕ é a fração mássica de NC.

Difração de raios-X de alto ângulo (WAXD)

A influência das condições de processamento durante o sopro dos filmes tubulares na cristalização das diferentes fases da PA6 (polimorfismo) e na extensão dos processos de intercalação e/ou esfoliação dos filmes de PA6/MMT e PA6/oMMT foi avaliada através de WAXD utilizando-se o mesmo equipamento e condições experimentais descritas na seção 3.2.3.2.

Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS)

A nanoperiodicidade estrutural (espessura de lamelas e período longo) dos filmes tubulares, bem como a orientação preferencial das lamelas cristalinas foram avaliadas através da técnica de SAXS. As medidas foram realizadas na linha SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas/SP, proposta de pesquisa D11A – SAXS1 – 11876), usando um detector bidimensional localizado a uma distância de 1509,305mm da amostra. O comprimento de onda do feixe incidente foi de 0,15498nm. Para a realização das análises, empilhou-se uma quantidade suficiente de filme de modo que a espessura da amostra a ser analisada ficasse próxima a 1mm (a quantidade de filmes empilhados variou de acordo com a condição de sopro aplicada, uma vez que os filmes possuíam espessuras distintas para cada condição). Esse processo de empilhamento foi cuidadosamente conduzido, garantindo-se o alinhamento correto desses filmes em relação às direções que estavam sendo

estudadas. Para se estudar a orientação tridimensional das estruturas presentes nos filmes as medidas foram realizadas em relação aos 3 planos principais presentes nos filmes, ou seja, em relação aos planos DMDT, DNNT e DNNDM, onde DM indica a direção de puxamento longitudinal aplicado durante o sopro (direção da máquina), DT indica a direção de sopro, perpendicular à DM (direção transversal) e DN indica a direção normal ao plano DMDT (sendo, portanto, a direção relacionada à espessura dos filmes). Na Figura 3.6 são apresentadas as diferentes orientações dos filmes, bem como a direção de incidência do feixe para cada caso avaliado.

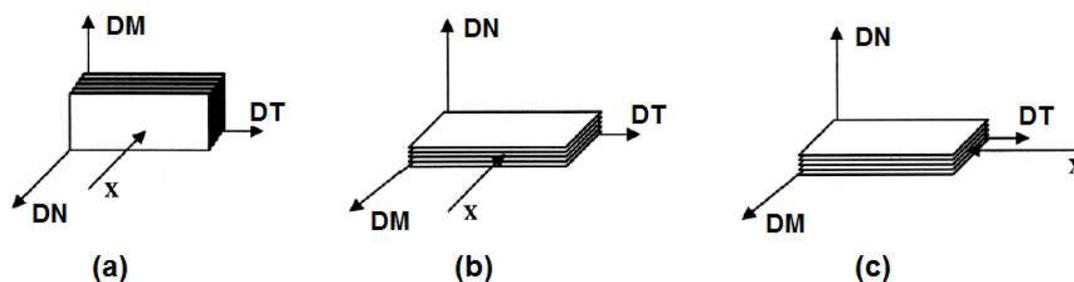


Figura 3.6 Diferentes disposições experimentais utilizadas durante os ensaios de SAXS dos filmes tubulares: (a) feixe incidente em relação ao plano DMDT; (b) em relação ao plano DNNT; (c) em relação ao plano DNNDM. X indica a direção de incidência do feixe de raios-X (adaptado de [78]).

Para conseguir avaliar a estruturação tridimensional dos filmes foi necessária a construção de um porta-amostra específico, que possibilitasse ao mesmo tempo um correto empilhamento dos filmes para avaliação em relação aos planos DNNT e DNNDM e também o corte das amostras, delimitando e padronizando sua espessura em 1mm. A Figura 3.7 apresenta o porta-amostra desenvolvido pelo *staff* técnico da linha de SAXS do LNLS, especialmente para a realização desses ensaios. 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) e de intensidade em função do ângulo

azimutal foram obtidas utilizando-se o software FIT2D, desenvolvido pelo Dr. Andy Hammersley, do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), estando disponível para download legalizado e gratuito através do site <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>.

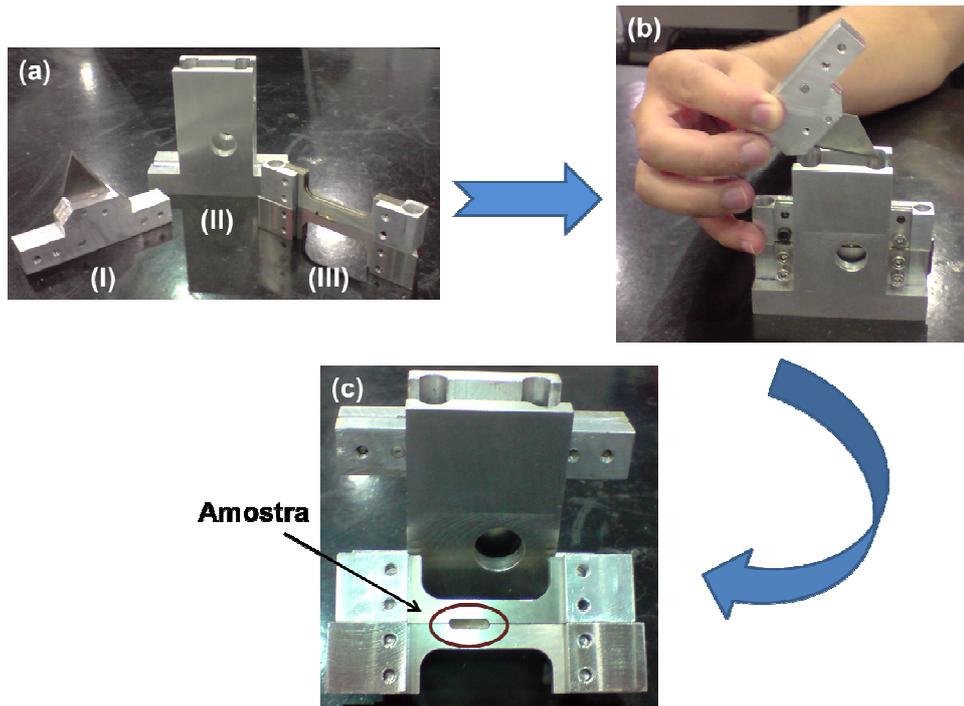


Figura 3.7 Porta-amostra desenvolvido para as medidas de SAXS relativas às direções DNNDT e DNNDM. (a) Partes do sistema: (I) lâmina de corte dos filmes empilhados, (II) base de apoio para o corte, (III) porta-amostra. (b) Montagem do sistema e direção do corte. (c) Indicação do posicionamento da amostra.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O estado de dispersão e distribuição das NCs na matriz de PA6 e suas orientações preferenciais foram avaliados através de MET, utilizando-se o mesmo equipamento e condições de análise descritos na seção 3.2.3.4.

Os filmes tubulares foram previamente embutidos em resina epóxi (*low viscosity embedding kit by Dr. Spurr*, com cura a 70°C por 12h), em duas

direções; após o processo de *trimming* e corte por ultracriomicrotomia, seções com 40nm de espessura, relativas aos planos DNDT e DNDM dos filmes tubulares, foram obtidas (utilizou-se o mesmo equipamento e condições de corte descritos na seção 3.2.3.4). A partir das micrografias de MET foram quantificadas a razão de aspecto média das NCs e suas orientações preferenciais, utilizando-se o software Image-Pro Plus, versão 4.5.

Finalmente, os filmes tubulares foram caracterizados através de suas propriedades térmicas dinâmico-mecânicas, comportamento mecânico sob tração, permeabilidade e comportamento ótico, buscando-se correlacionar tais propriedades com as condições de processamento aplicadas e organização estrutural obtida. A seguir são descritas as técnicas utilizadas e condições de ensaio empregadas.

Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

O comportamento termo-mecânico dos filmes tubulares foi avaliado em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA Q800, obtendo-se curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura, para a faixa entre 30°C e 150°C, a uma amplitude de deformação constante de 20 μ m, frequência de 1Hz e taxa de aquecimento de 3°C/min. Os filmes foram avaliados tanto na direção da máquina (DM), quanto na direção transversal (DT). Os valores de T_g foram calculados a partir do pico da curva de $E''(T)$.

Caracterização mecânica

Os filmes de PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NC foram caracterizados mecanicamente através de ensaios de tração, segundo ASTM D-882. Corpos de prova retangulares (com 25mm de largura e 190mm de comprimento) foram obtidos com o auxílio de um cortador de corpos de prova

de filmes, produzido pela Frank Prufgerate GMBH. Os testes foram realizados utilizando uma máquina de ensaios Instron, modelo 5569, com célula de carga de 500N, à temperatura ambiente, caracterizando as propriedades no escoamento e na ruptura, além do módulo elástico (calculado na região de 0,05 a 0,5% de deformação). Foram avaliadas as propriedades nas direções da máquina (DM) e transversal (DT).

Propriedades de transporte

Os filmes tubulares foram também caracterizados quanto às suas permeabilidades ao oxigênio e ao vapor de água.

- Permeabilidade ao O₂: as taxas de permeabilidade ao O₂ foram determinadas por método coulométrico, segundo norma ASTM D-3985-05, utilizando-se um equipamento OX-TRAN, modelo 2/21 T, da Mocon. A área efetiva de permeação foi de 50cm²; o gás permeante (O₂) possuía pureza de 99,999% e utilizou-se a mistura N₂/H₂ (98/2) padrão primária ABNT 218-2 como gás de arraste. O fluxo de oxigênio foi fixado em 10cm³/min, sendo os ensaios realizados no modo convergência por ciclos, com um tempo de condicionamento de 4 horas e medição a cada 30 minutos, até uma convergência de 3 pontos. O coeficiente de permeabilidade ao O₂ (P_{O_2}) foi calculado a partir da relação:

$$P_{O_2} = \frac{TP_{O_2} \cdot e}{p_{O_2}} \quad (3.8)$$

onde TP_{O_2} é a taxa de permeabilidade ao O₂ (cm³/m².dia), e é a espessura média do filme (mm) e p_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio na câmara de teste (1atm), uma vez que a pressão parcial de oxigênio na câmara de gás de arraste é considerada nula.

- Permeabilidade ao vapor de água: os ensaios foram realizados segundo norma ASTM E96/E96M-05, utilizando-se o sistema esquematizado na Figura 3.8.

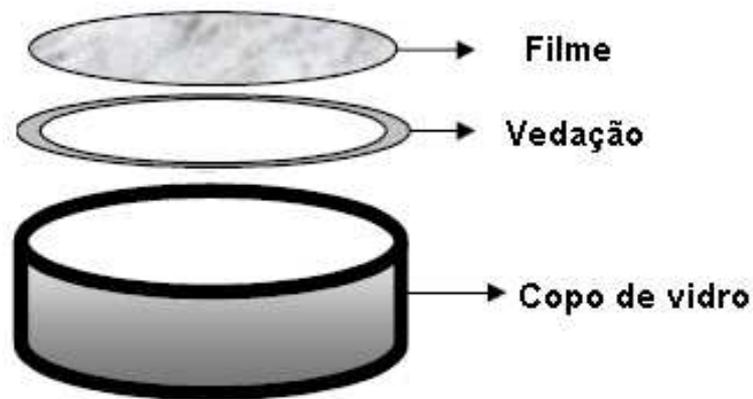


Figura 3.8 Sistema de medida de permeação ao vapor de água [118].

Colocou-se água destilada no copo de vidro e as amostras de filmes foram fixadas com através de resina epóxi de cura rápida, impermeável, usada para vedação. Após a secagem da resina, os recipientes foram pesados e deixados em dessecador, sob temperatura ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) e umidade controladas. O acompanhamento gravimétrico foi realizado duas vezes por dia, durante um período de 5 dias. O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (P_{WV}) de cada amostra foi obtido através das equações 3.8 e 3.9.

$$P_{WV} = \frac{WVT \cdot e}{S(R_1 - R_2)} \quad (3.9)$$

$$WVT = \frac{G}{t \cdot A_p} \quad (3.10)$$

onde WVT é a taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$), e é a espessura do filme (m), S é a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (mmHg), R_1 ($= 1$) e R_2 ($= 0,22$) são as umidades relativas do ar em cada uma das faces da amostra, G é a variação de massa (g), t é o tempo (h) e A_p é

a área útil de permeação (m^2). O valor de S foi calculado a partir de dados da literatura (0,40829psi) [119].

Propriedades óticas

A opacidade total (*haze*), a transmitância e a claridade dos filmes foram medidas em um espectrofotômetro da BYK Gardner, modelo Haze-Gard Plus, de acordo com a norma ASTM D-1003-07.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Materiais Utilizados

4.1.1 Avaliação do Comportamento Térmico da PA6

Inicialmente, caracterizou-se o comportamento térmico da resina de PA6 através das técnicas de DSC e TGA. Os resultados encontram-se nas Figuras 4.1 e 4.2.

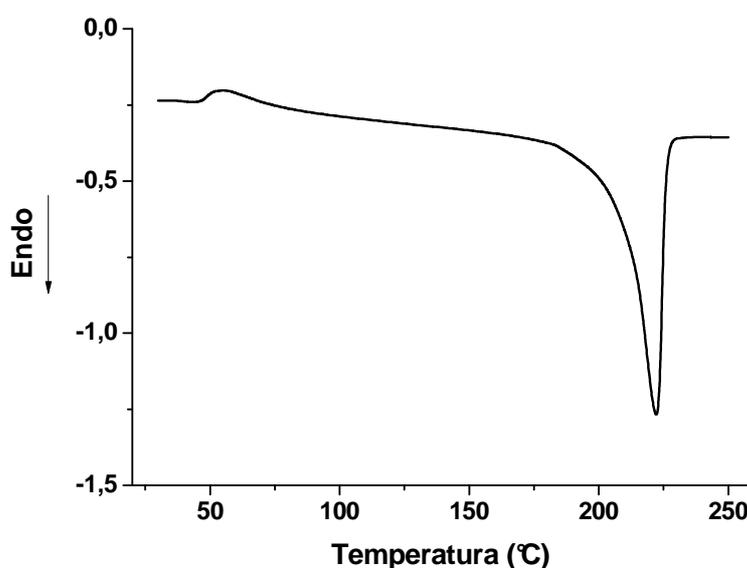


Figura 4.1 Curva de DSC durante aquecimento da resina de PA6.

Utilizando-se o software TA Instrumental Analysis, calculou-se os valores de T_g , T_m e ΔH_f , obtendo-se 67°C , 222°C e $75,3\text{J/g}$, respectivamente. O valor de ΔH_f^0 reportado na literatura é de 240J/g [8] e, aplicando-se a equação 3.2 para $\Delta H_c = 0$, chega-se a um valor de grau de cristalinidade de aproximadamente 31,3%.

Com relação à curva de TGA (Figura 4.2), pode-se afirmar que a PA6 apresenta um comportamento estável até aproximadamente 350°C , onde se

inicia o processo de perda de massa. O pico da derivada da variação de massa em relação à temperatura (DTG) é observado em 470°C, e o valor do resíduo a 800°C foi de 0,4%.

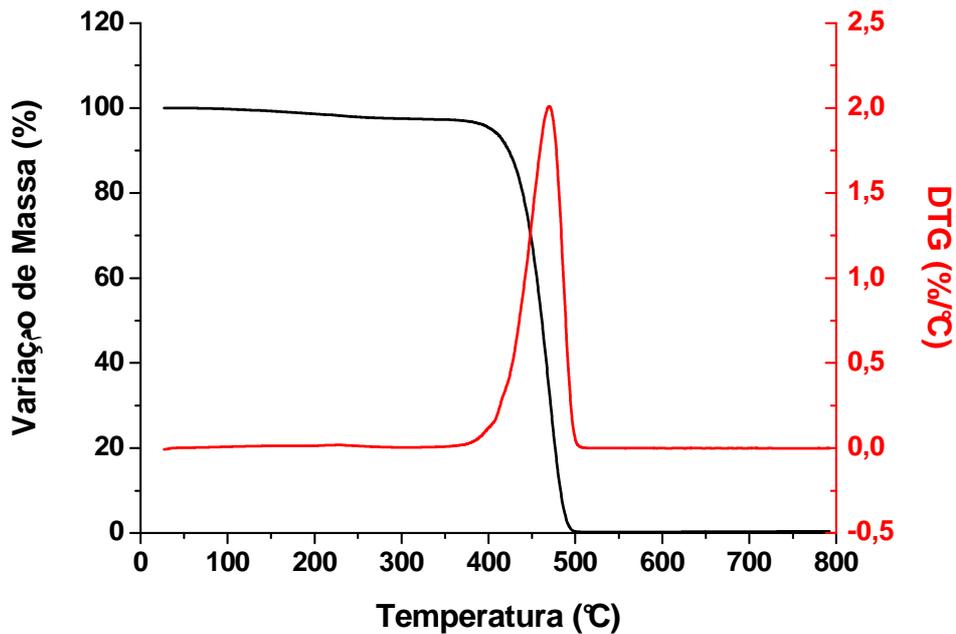


Figura 4.2 Análise termogravimétrica da resina de PA6.

4.1.2 Cálculos da Razão de Aspecto Média das Nanocargas e das Frações Volumétricas Críticas para Percolação

Para comprovar seus formatos e calcular suas razões de aspecto (L/D) médias iniciais, as nanocargas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 4.3 são apresentadas exemplos de micrografias obtidas para a HNT e MMT, sem modificação orgânica.

Pode-se concluir que as cargas apresentam o formato esperado (tubular para HNT e de lamelas empilhadas para a MMT), porém com uma larga distribuição de L/D. Utilizando-se o software ImagePro-Plus versão 4.5, mediu-se o comprimento e o diâmetro dos nanotubos de HNT e o

comprimento/largura da MMT (de pelo menos 50 partículas, de diferentes micrografias); a espessura de uma lamela de MMT foi considerada constante e igual a 1nm.

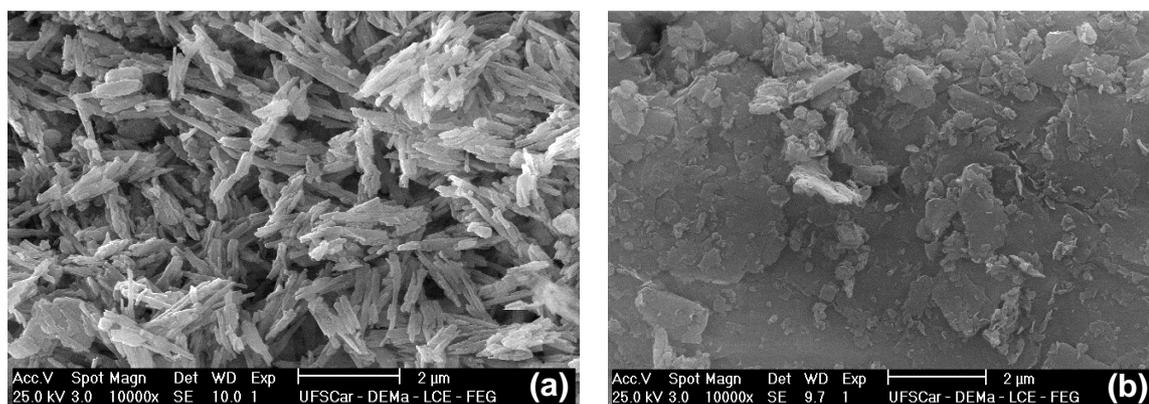


Figura 4.3 Micrografias de MEV da (a) HNT e (b) MMT.

Os valores de L/D médios obtidos foram de (40 ± 20) para HNT e de (200 ± 95) para a MMT, que estão de acordo com o estipulado pelo fabricante da HNT na ficha técnica do produto [110] e pelos valores encontrados na literatura para a MMT [38].

As frações volumétricas críticas para percolação ($\phi_{c,v}$) das nanocargas utilizadas nesse projeto foram calculadas a partir dos estudos de Zheng et. al [34] e Lu e Mai [38]. As curvas teóricas propostas por esses autores encontram-se na Figura 4.4.

Utilizando-se a curva presente na Figura 4.4.a e a razão de aspecto média de 40 para a HNT, chega-se a um valor de $\phi_{c,v}$ de aproximadamente 0,0175, o que corresponde a uma fração mássica crítica para a percolação ($\phi_{c,m}$) de 0,038 (ou 3,8%, valor obtido a partir das densidades da matriz de PA6 e da HNT). Para a MMT, o L/D médio medido por MEV foi de 200 e, segundo a curva teórica da Figura 4.4.b, $\phi_{c,v}$ pode ser estimado em 0,01, correspondendo a uma $\phi_{c,m}$ de aproximadamente 0,02 (ou 2%, valor obtido a partir das densidades da PA6 e da MMT). Esses valores serviram como parâmetros iniciais para definir as concentrações de NC a serem estudadas. Assim, foram obtidos nanocompósitos com teores de NCs abaixo, próximo e acima da $\phi_{c,m}$.

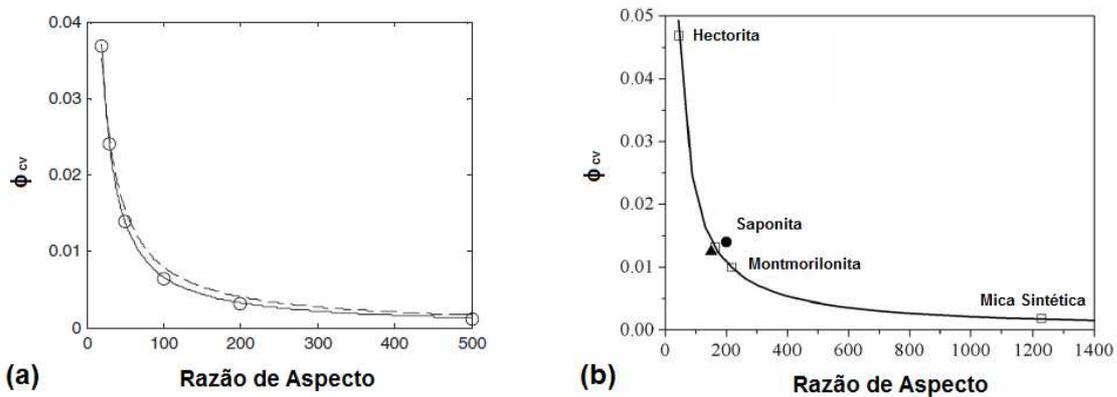


Figura 4.4 Curvas teóricas para o cálculo da fração volumétrica crítica para percolação em função da razão de aspecto das nanocargas. (a) Proposta por Zheng et. al [34] e válida para cargas com formato cilíndrico aleatoriamente orientadas; (b) proposta por Liu e Mai [38] e válida para argilominerais lamelares.

4.1.3 Estabilidade Térmica e Modificação Orgânica das Nanocargas

A estabilidade térmica das nanocargas durante aquecimento foi avaliada através de TGA. Na Figura 4.5 são apresentados os resultados obtidos.

Para as haloisitas (Figura 4.5.a), observam-se 3 regiões principais de perda de massa: a primeira até 120°C, relativa à água adsorvida na superfície, uma segunda entre 200 e 350°C, indicando a perda de água estrutural e substâncias orgânicas que possam estar presentes e uma terceira acima de 350°C, onde se verifica o processo de desidroxilação dos grupos estruturais AlOH [16]. A modificação superficial com agente silano pouco alterou o comportamento de degradação da HNT. Tal fato pode estar relacionado com a pequena quantidade de modificador que deve ter sido incorporado e, portanto, dentro das limitações desta técnica, não pode-se verificar quantitativamente a presença do aminosilano no material analisado. Essas mesmas atribuições podem ser feitas para as curvas das diferentes montmorilonitas [120] (Figura 4.5.b), ressaltando uma maior perda de orgânicos para a oMMT, pela maior quantidade de modificador presente nessa argila comercial. Para a sMMT, o

pequeno pico de perda de massa observado na região II indica a presença de uma maior quantidade de materiais orgânicos, quando comparado ao comportamento observado para a MMT, sendo um indicio da presença das moléculas de silano incorporadas após o tratamento superficial aplicado.

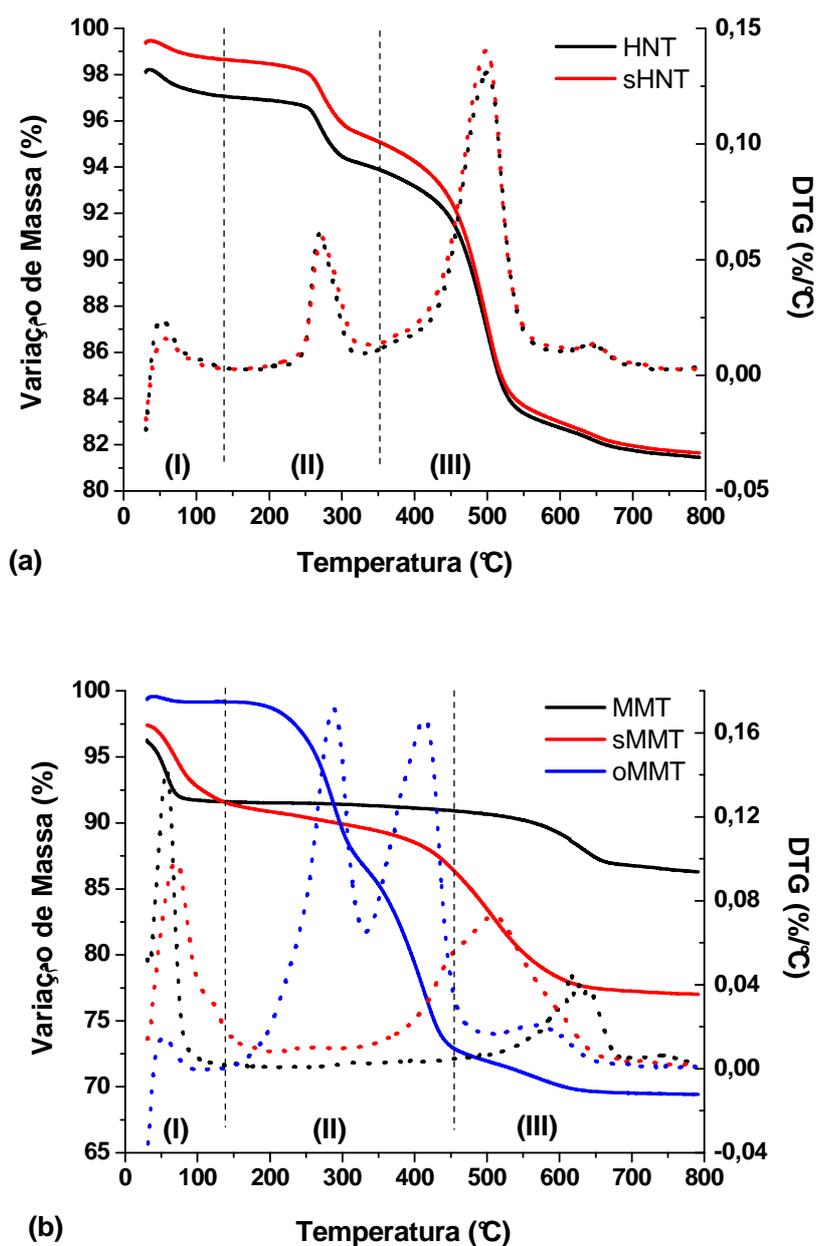


Figura 4.5 Análise termogravimétrica das nanocargas: (a) HNT e sHNT; (b) MMT, sMMT e oMMT. As curvas pontilhadas são relativas aos dados de DTG.

Para confirmar a incorporação dos modificadores orgânicos superficiais, avaliou-se as NCs através da técnica de FTIR. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 4.6.

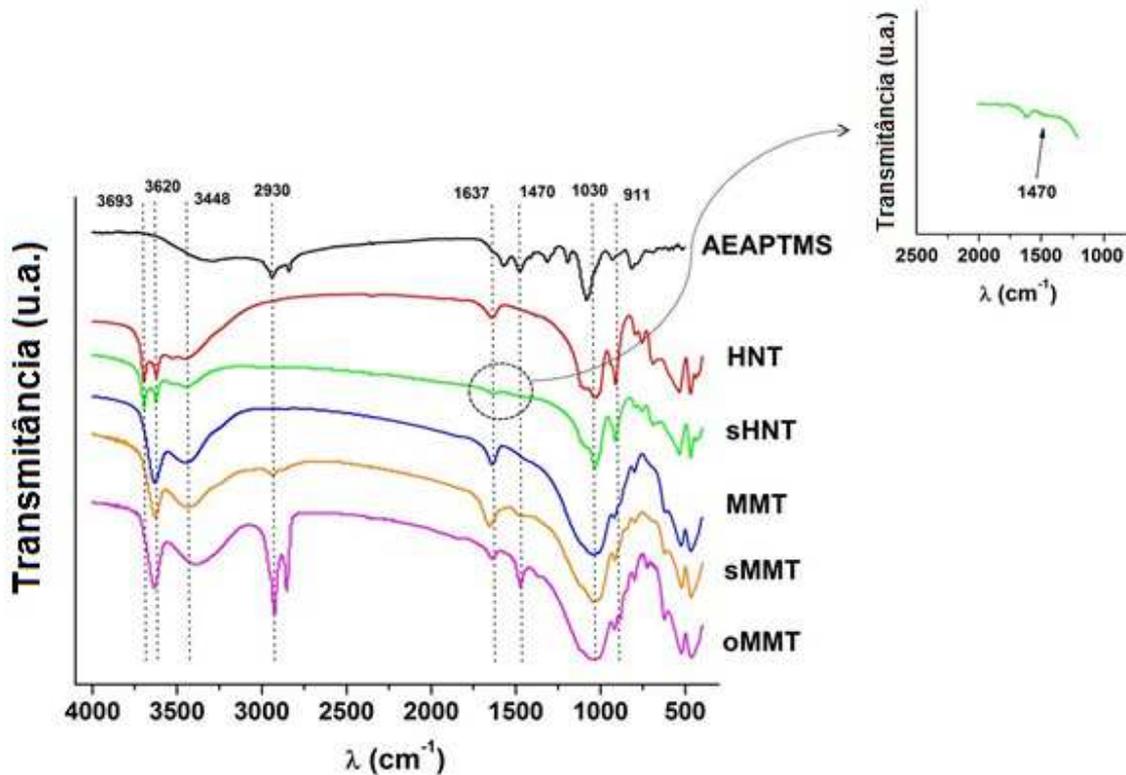


Figura 4.6 Espectros de infravermelho do silano e das nanocargas.

Os principais picos de absorção no infravermelho da HNT e MMT estão descritos na Tabela 4.1 [16, 23]. Na Tabela 4.2 são apresentados os principais picos de absorção dos grupos funcionais do aminosilano utilizado na modificação orgânica das NCs [23].

Para a oMMT, os picos em 2926, 2852 e 1470 cm^{-1} correspondem às vibrações dos grupos metílenos presentes na estrutura química do surfactante, comprovando sua presença [121].

O espectro de FTIR da sMMT possibilita a confirmação da incorporação do aminosilano na superfície da nanocarga, pela presença dos picos de absorção em 2930, 1470 e 1330 cm^{-1} (as atribuições podem ser vistas na Tabela 4.2).

Tabela 4.1 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas das nanocargas.

Posição (cm⁻¹)	Atribuição
3693	Estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxilas internos
3620	Estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxilas internos
3448	Estiramento das ligações O-H das moléculas de água
1637	Estiramento das ligações O-H das moléculas de água
1030	Estiramento no plano das ligações Si-O
911	Deformação das ligações O-H dos grupos hidroxilas internos
795	Estiramento simétrico das ligações Si-O
754, 692	Estiramento perpendicular das ligações Si-O
535	Deformação das ligações Al-O-Si
469	Deformação das ligações Si-O-Si

Tabela 4.2 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do silano.

Posição (cm⁻¹)	Atribuição
3485, 3350	Estiramento das ligações N-H
2938	Estiramento das ligações N-H
2842	Estiramento simétrico das ligações C-H ₂
1654	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações N-H
1556	Deformação angular simétrica no plano das ligações N-H ₂
1466	Deformação angular simétrica no plano das ligações C-H ₂
1385	Deformação angular assimétrica no plano das ligações C-H ₂
1329	Deformação angular simétrica no plano das ligações Si-CH
1195	Estiramento das ligações C-N

Para a HNT, essa detecção não é tão fácil, já que a quantidade de modificador utilizado e possivelmente incorporado é bem menor (uma vez que a quantidade de OH superficiais ativos e, portanto, que podem participar do processo de enxertia é muito inferior, quando comparado à MMT [122]). A presença de um pico na região de 1470cm⁻¹ no espectro da sHNT (em destaque na Figura 4.6), inexistente no espectro da HNT (relacionado à

deformação angular simétrica no plano das ligações C-H₂ do aminosilano) é um indicio da presença do modificador na superfície dessa nanocarga. Porém, é temerário afirmar que o processo de incorporação do silano na superfície da HNT foi efetivo apenas por esse resultado.

Vários estudos demonstram que durante o tratamento de argilominerais com modificadores orgânicos, as reações ocorrem preferencialmente nos sítios ativos presentes na borda da carga [122, 123]; os sítios ativos mais reativos estão relacionados com os grupos OH superficiais. Para a MMT, estima-se uma concentração de 5 ligações Si-OH/nm² [124, 125], ou seja, para uma lamela de 100nm² (e espessura de 1nm), tem-se uma média de 500 grupos OH distribuídos na borda dessa lamela, passíveis de reagir. Para a HNT, esse valor é muito menor [126] e, conseqüentemente, sua capacidade de modificação é menor quando comparada com a MMT. O próprio formato tubular explica essa menor concentração de OH, uma vez que eles estão concentrados apenas nas duas extremidades circulares. Reações do modificador na superfície da HNT podem até ser observadas, desde que haja defeitos estruturais que possibilitem a presença de grupos OH nessa região, ao invés de apenas grupos siloxanos (Si-O-Si), típicos da estrutura química da superfície externa da HNT.

Outro fator que deve ser destacado é a influencia da presença de água durante a modificação. Yuan et al. [16] mostraram que durante a modificação de haloisita com γ -aminopropil-trietoxi-silano, além do processo de enxertia, o aminosilano pode oligomerizar ou até mesmo polimerizar pela presença de água superficial; esse aminosilano oligomerizado pode reagir com o aminosilano graftizado, formando uma rede de ligações cruzadas, diminuindo a efetividade do tratamento orgânico. Os autores mostraram que essas reações de oligomerização podem ser restringidas pela secagem prévia da HNT a 400°C, eliminando-se tanto a água adsorvida na superfície, quanto a água estrutural. Porém, esse processo de secagem reduz drasticamente a quantidade de sítios reativos e apesar de ocorrer apenas enxertia do aminosilano, esse processo ocorre também muito restritamente, diminuindo a concentração de modificador incorporado. Nesse trabalho, optou-se por utilizar o etanol como solvente durante o processo de enxertia e espera-se que a

foram avaliadas, para definir o melhor teor de NC a ser incorporado para a obtenção dos filmes tubulares.

4.2.1 Reometria de Torque

O processo de mistura das diferentes nanocargas na matriz de PA6 foi avaliado através de reometria de torque. As curvas obtidas para as diferentes NCs e teores de NC estudados encontram-se na Figura 4.8.

Para todas as composições, nota-se a presença de um pico, relacionado ao processo de compactação/fusão dos grânulos de poliamida; após a fusão e homogeneização do fundido polimérico, o torque tende a se estabilizar em um valor constante (o torque de equilíbrio - T_{eq} , após 4min de mistura, encontra-se na Tabela 4.3). Os comportamentos das curvas indicam que não há presença de reações ou de degradação da matriz nas condições de processamento utilizadas.

Tabela 4.3 Torque de equilíbrio (T_{eq}) após 4min de mistura.

Amostra	T_{eq} (N.m)	Amostra	T_{eq} (N.m)
PA6	6,6		
PA6/HNT 2.5	7,5	PA6/MMT 2.5	8,0
PA6/HNT 5	7,1	PA6/MMT 5	7,8
PA6/HNT 7.5	7,9	PA6/MMT 7.5	7,2
PA6/sHNT 2.5	6,0	PA6/sMMT 2.5	6,0
PA6/sHNT 5	7,0	PA6/sMMT 5	6,2
PA6/sHNT 7.5	6,1	PA6/sMMT 7.5	6,4
		PA6/oMMT 2.5	6,6
		PA6/oMMT 5	6,6
		PA6/oMMT 7.5	6,2

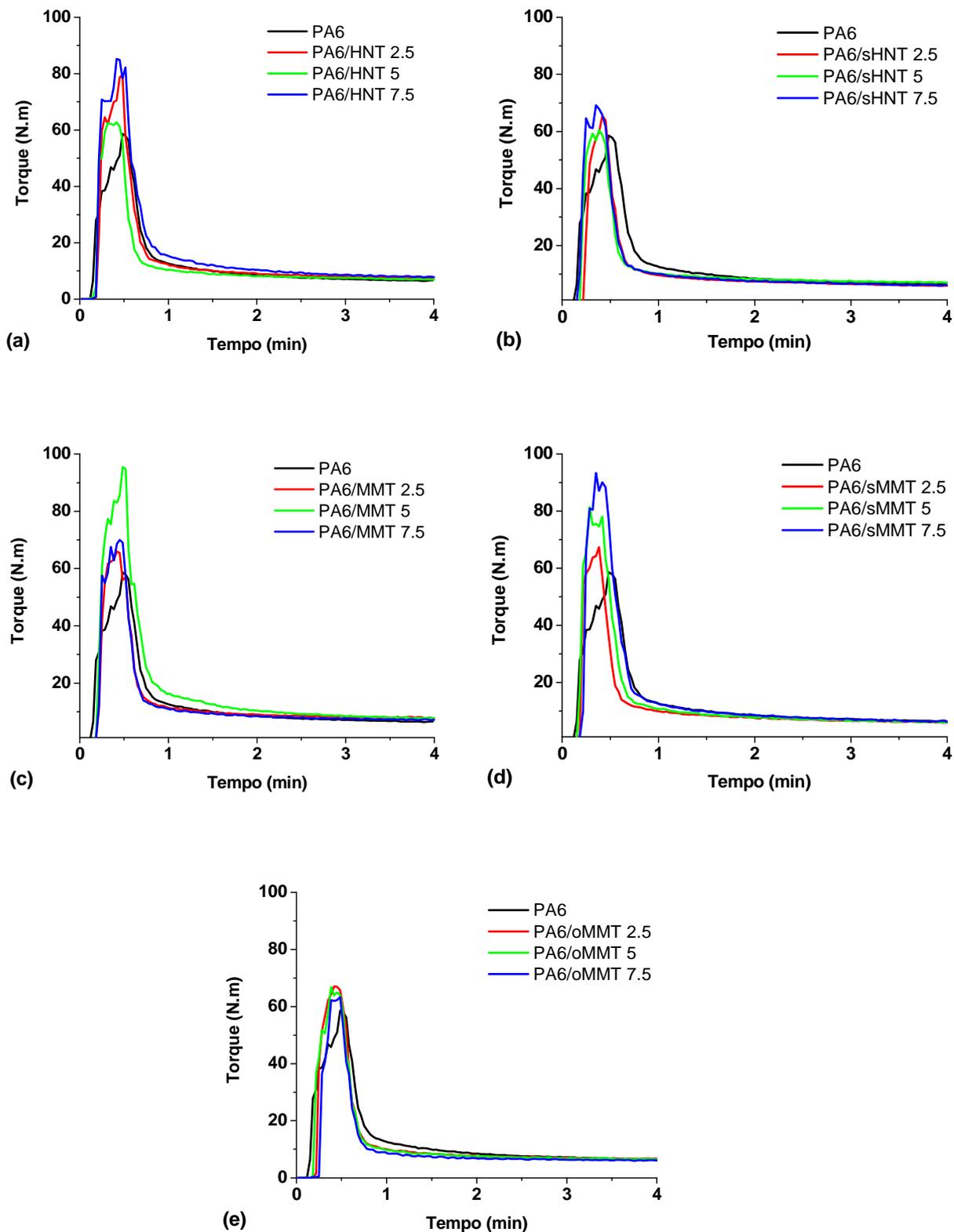


Figura 4.8 Variação do torque durante mistura a 250°C dos nanocompósitos:
(a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e)
PA6/oMMT.

Com relação aos valores de T_{eq} , há uma tendência de aumento para os nanocompósitos obtidos com as nanocargas sem tratamento (HNT e MMT); porém, a presença do tratamento orgânico superficial levou a uma pequena diminuição desse valor, o que pode ser um indicativo de que essas nanocargas possam estar atuando como agentes plastificantes durante o processamento. Além do torque, foi monitorada a variação da temperatura da massa polimérica com o tempo de mistura; não se verificou variação significativa no aquecimento viscoso entre os diferentes nanocompósitos processados, observando-se um aumento de cerca de 20°C na temperatura da massa polimérica (em comparação com a temperatura da câmara) após 4min de mistura.

4.2.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)

A técnica de WAXD foi utilizada para avaliar os processos de intercalação e/ou exfoliação que poderiam ter ocorrido nos nanocompósitos baseados em montmorilonita durante o processo de mistura, bem como para avaliar as fases formadas e o grau de cristalinidade dos nanocompósitos.

4.2.2.1 Análise de Intercalação/Esfoliação

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados de WAXD dos nanocompósitos de PA6 com montmorilonita, para valores de 2θ entre 1,5 e 12°. Na Tabela 4.4 são apresentados os valores das distâncias basais (d_{001}) das montmorilonitas (puras e nos nanocompósitos), 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.

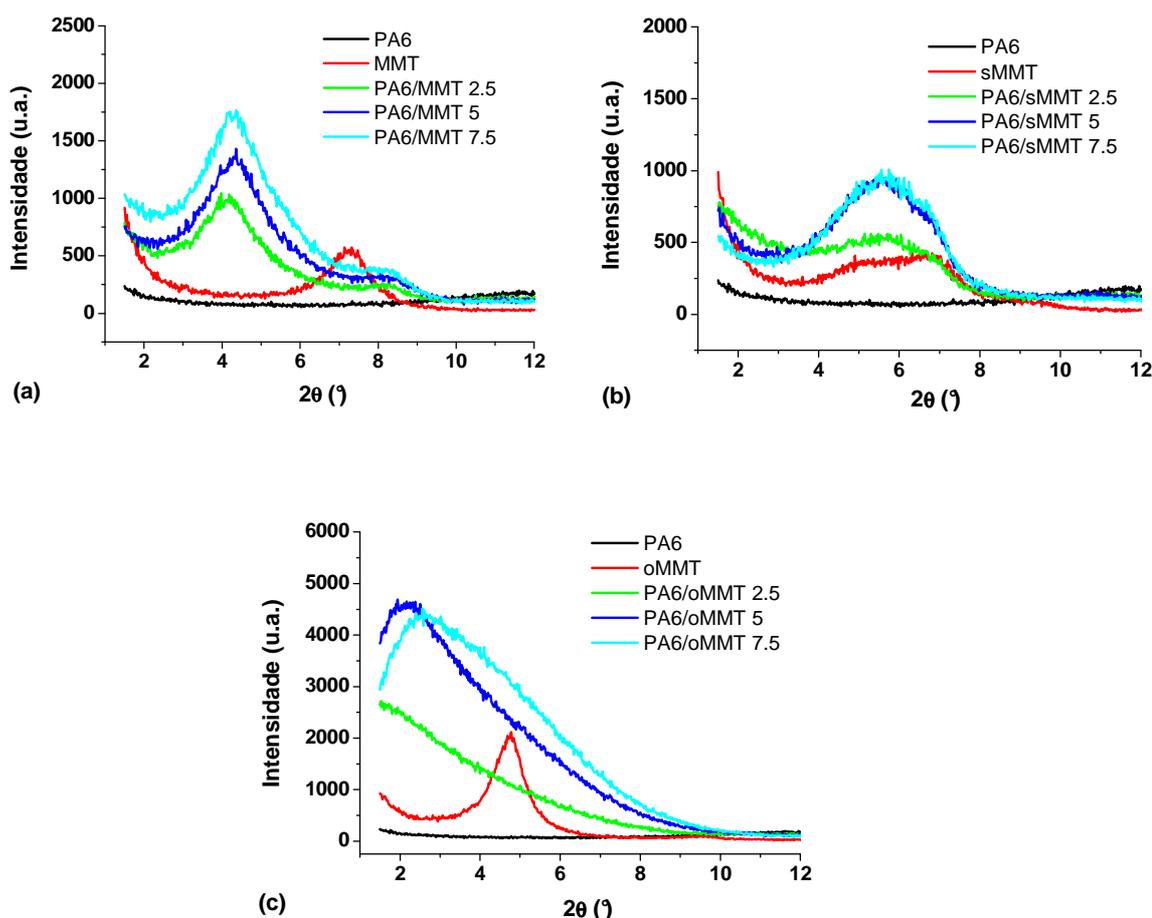


Figura 4.9 Difratoformas de raios-X dos nanocompósitos: (a) PA6/MMT; (b) PA6/sMMT; (c) PA6/oMMT.

Para os nanocompósitos de PA6/MMT (Figura 4.9.a), o deslocamento do pico de difração característico da MMT para menores valores de 2θ indica que durante o processamento houve intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila; porém, essa intercalação foi restrita e a regularidade estrutural da nanocarga foi mantida; a esfoliação das lamelas de MMT não foi observada, provavelmente devido ao baixo cisalhamento, típico do

processamento utilizado, à baixa viscosidade da matriz polimérica, bem como às baixas interações entre as cadeias da PA6 com a MMT sem tratamento.

Tabela 4.4 Valores das distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD.

Amostra	2θ (°)	d₀₀₁ (nm)
MMT	7,26	1,21
PA6/MMT 2.5	4,14	2,13
PA6/MMT 5	4,30	2,05
PA6/MMT 7.5	4,28	2,06
sMMT	5,28 / 6,80	1,67 / 1,30
PA6/sMMT 2.5	5,76 / 6,70	1,53 / 1,32
PA6/sMMT 5	5,64 / 6,68	1,56 / 1,33
PA6/sMMT 7.5	5,64 / 6,68	1,56 / 1,33
oMMT	4,76	1,85
PA6/oMMT 2.5	< 1,50	> 5,89
PA6/oMMT 5	2,12	4,16
PA6/oMMT 7.5	2,56	3,45

Para o sistema PA6/sMMT (Figura 4.9.b), não foram verificadas variações significativas nos valores de d_{001} nos nanocompósitos, em relação à sMMT pura. Na sMMT, duas populações de tactóides podem ser definidas: uma com d_{001} de 1,67nm e outra com 1,30nm; o tratamento superficial da MMT com o aminossilano levou a um ligeiro aumento na distancia basal da nanocarga, indicando uma incorporação efetiva dessas moléculas orgânicas entre as camadas de MMT durante o tratamento; esse aumento não foi maior provavelmente devido ao pequeno tamanho das cadeias do modificador utilizado. Sabe-se que além da enxertia do aminossilano através dos grupos OH presentes nas bordas da MMT (como explicado na seção 4.1.3), pode ocorrer também um processo de troca de cátions, similar àquela verificada na intercalação de sais de amônio; o aminossilano protonado pode interagir com a

superfície interna das lamelas, ocorrendo substituição do Na^+ , justificando a intercalação efetiva deste silano. Porém, como o tratamento de silanização foi realizado em meio alcóolico não acidificado, essa protonação (que pode ser originada pela transferência do hidrogênio do solvente para o grupo amino por meio de interação ácido-base) não foi extensiva e, provavelmente essas espécies não foram formadas em concentrações suficientes para promover um aumento acentuado no espaçamento basal da MMT [26]. Durante o processamento, não houve intercalação significativa das cadeias da matriz entre as lamelas da sMMT, provavelmente devido à uma alta interação entre as cadeias do modificador (mais fortes que as existentes entre a matriz e o modificador); como tanto o cisalhamento durante a mistura quanto a viscosidade da matriz eram baixos, não devem ter sido geradas energias de misturas suficientemente altas para levar a uma quebra efetiva dos tactóides de sMMT, e o tratamento orgânico ficou restrito ao espaçamento entre as lamelas da MMT.

Já para o sistema PA6/oMMT (Figura 4.9.c), foram verificados grandes aumentos em d_{001} nos nanocompósitos, indicando que o processo de interlação/esfoliação foi mais pronunciado (para o nanocompósito PA6/oMMT 2.5 não foi observado pico de difração na faixa de 2θ avaliado; esse pico se torna mais visível com o aumento do teor de oMMT na mistura). Neste caso, a delaminação do argilomineral foi facilitada pelas interações polímero-modificador, devido à alta polaridade presente tanto nas cadeias da matriz, quanto no modificador orgânico utilizado no tratamento dessa MMT.

4.2.2.2 Polimorfismo e Cristalinidade

Na Figura 4.10 são apresentadas as curvas de WAXD, na região de 2θ entre 10 e 30°. Os valores de cristalinidade calculados a partir da deconvolução dos difratogramas e a proporção de fases cristalinas (α ou γ) nos materiais encontram-se na Tabela 4.5.

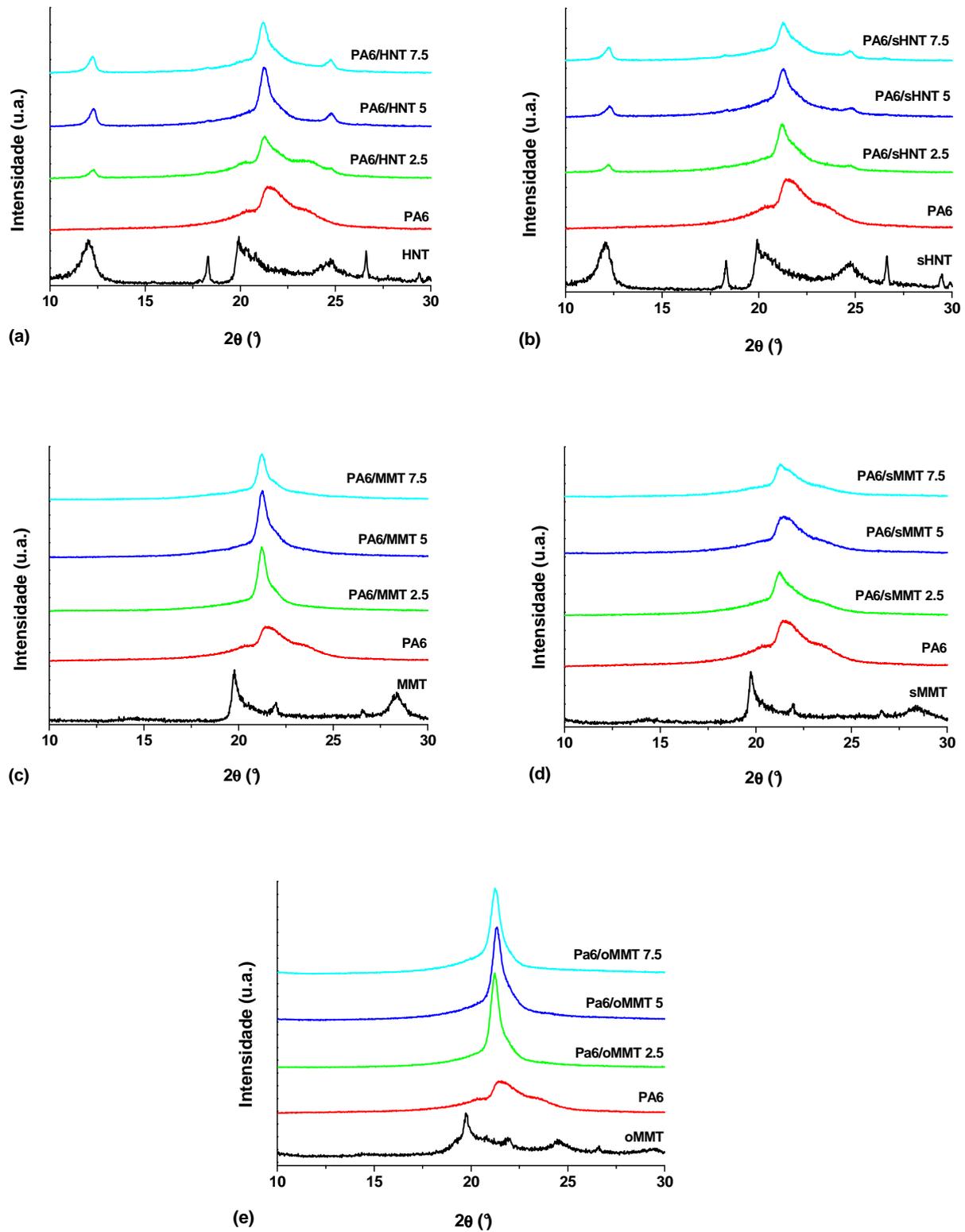


Figura 4.10 Difratoigramas de raios-X dos nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.

Tabela 4.5 Dados de cristalinidade obtidos a partir dos difratogramas de WAXD.

Amostra	X_c (%)	% α	% γ
PA6	22	36	64
PA6/HNT 2.5	24	53	47
PA6/HNT 5	38	33	67
PA6/HNT 7.5	32	28	72
PA6/sHNT 2.5	30	25	75
PA6/sHNT 5	31	29	71
PA6/sHNT 7.5	31	48	52
PA6/MMT 2.5	39	31	69
PA6/MMT 5	39	35	65
PA6/MMT 7.5	34	41	59
PA6/sMMT 2.5	40	57	43
PA6/sMMT 5	33	26	74
PA6/sMMT 7.5	30	26	74
PA6/oMMT 2.5	46	35	65
PA6/oMMT 5	40	25	75
PA6/oMMT 7.5	43	21	79

Sabe-se que a estrutura cristalina da PA6 depende da história térmica, da presença de cargas, das condições de processamento e de cristalização. As fases α e γ são as mais comuns, e de maneira geral, a fase α é predominante em resfriamentos lentos e altas temperaturas e a fase γ é menos estável, com sua formação sendo favorecida em resfriamentos rápidos, temperaturas baixas e na presença de cargas [6 – 8, 59]. 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); já 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).

De maneira geral, a presença das NCs levou a aumentos na X_c e favoreceram a formação de fase γ , como esperado. Os maiores valores de X_c foram obtidos para os nanocompósitos de PA6/oMMT; provavelmente, a melhor dispersão nesses sistemas (maior esfoliação, como mostrado na Figura 4.9.c) favorece o processo de cristalização, pela formação de uma maior quantidade de sítios (núcleos), quando comparado com sistemas mais aglomerados [8], aumentando a taxa de nucleação e, conseqüentemente, a um aumento da cristalinidade. Os picos mais estreitos e bem definidos nesses sistemas indicam também a formação de cristais mais perfeitos.

Como comentado por Fornes e Paul [8], a estimativa da cristalinidade a partir de dados de WAXD é um processo subjetivo, principalmente quando mais de uma reflexão cristalina está presente; além disso, o espalhamento difuso dos defeitos cristalinos não pode ser separado do halo amorfo e a subtração da linha base pode remover porções tanto do espalhamento cristalino quanto do amorfo. Assim, deve-se tomar cuidado ao utilizar essa técnica quantitativamente, pela grande imprecisão inerente ao processo de deconvolução dos picos de difração. Mesmo assim, os dados obtidos e as tendências observadas para a PA6 e nanocompósitos de PA6/oMMT são próximos daqueles obtidos pelos mesmos autores.

4.2.3 Caracterização reológica

4.2.3.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$) da PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NC encontram-se na Figura 4.11. De acordo com os resultados obtidos, os modelos de Lei das Potências ($\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$, onde m é a consistência e n o índice da Lei das Potências) ou de um fluido de Bingham ($\eta = \infty$ para $\tau \leq \tau_y$, $\eta = \mu_0 + \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}}$ para $\tau \geq \tau_y$, onde τ_y é a

tensão de escoamento e μ_0 é a viscosidade a altas taxas de cisalhamento) foram aplicados para descrever os comportamentos reológicos dos materiais [48, 127]. Os valores de n são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores do índice da Lei das Potências (n).

Amostra	n	Amostra	n
PA6	0,93		
PA6/HNT 2.5	0,96	PA6/MMT 2.5	0,94
PA6/HNT 5	0,90	PA6/MMT 5	0,87
PA6/HNT 7.5	0,90	PA6/MMT 7.5	0,90
PA6/sHNT 2.5	0,99	PA6/sMMT 2.5	0,98
PA6/sHNT 5	0,95	PA6/sMMT 5	0,97
PA6/sHNT 7.5	0,95	PA6/sMMT 7.5	0,94
		PA6/oMMT 2.5	0,99 ^a / 0,27 ^b
		PA6/oMMT 5	----
		PA6/oMMT 7.5	----

^a entre 0,01 e 0,16s⁻¹; ^b entre 0,16 e 1s⁻¹.

A PA6 pura apresenta um comportamento praticamente Newtoniano na faixa de taxas de cisalhamento estudada ($n = 0,93$). Os nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/MMT também apresentam um sutil comportamento pseudoplástico (muito próximo ao Newtoniano), independentemente do teor de NC; porém a adição das NCs levou a um aumento nos valores de η_0 . Comportamento oposto foi verificado para os nanocompósitos obtidos com as NCs tratadas com silano; para todas as composições, o comportamento Newtoniano foi ainda mais acentuado, com diminuição de η_0 quando comparado com a PA6 pura, sendo dessa forma um indicativo que tais NCs estejam atuando como um agente plastificante, facilitando o escoamento das cadeias poliméricas durante fluxo. Tais resultados são condizentes com o comportamento observado durante o processamento em reômetro de torque (diminuição do torque de equilíbrio para essas composições).

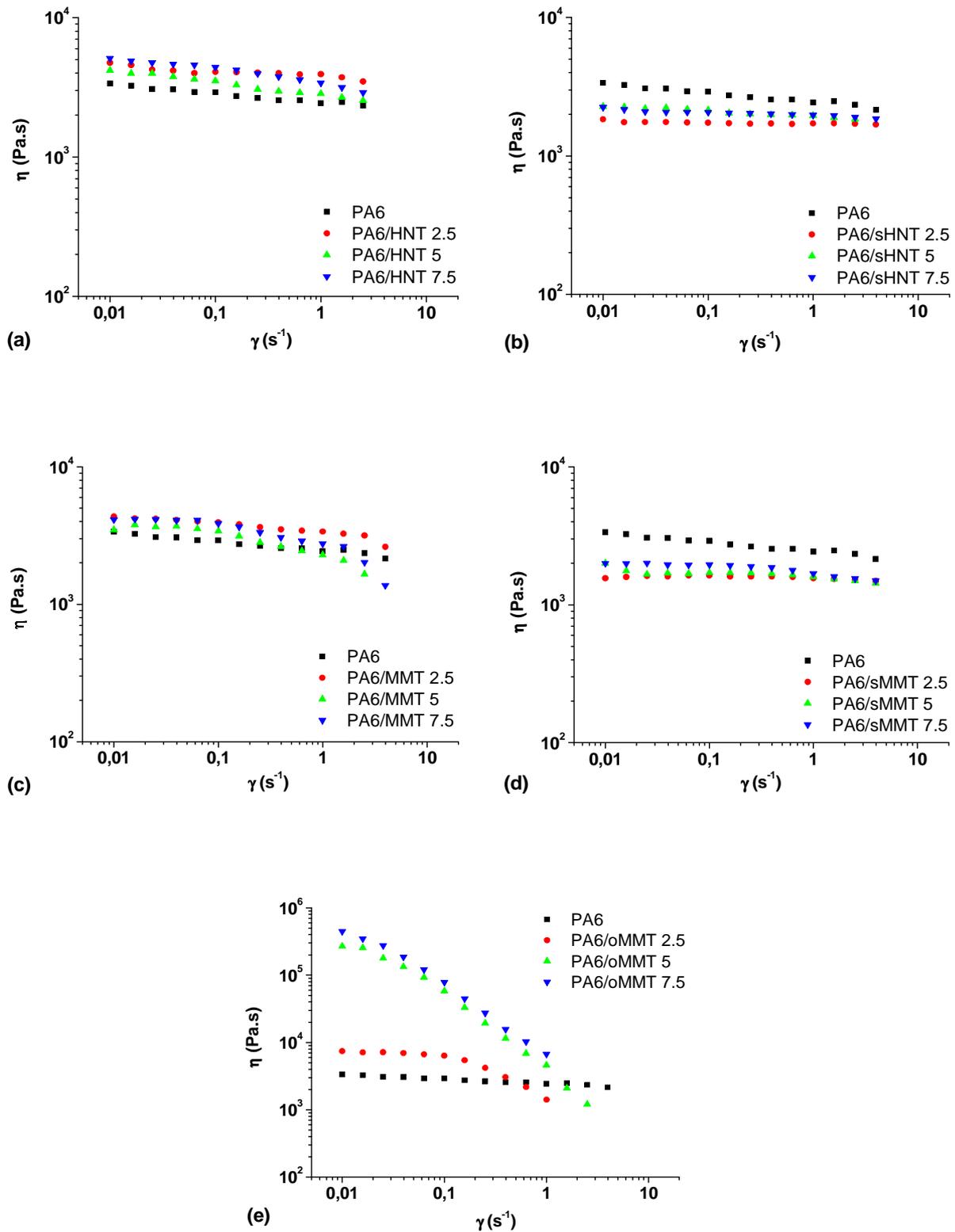


Figura 4.11 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 250°C, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.

Já para os nanocompósitos de PA6/oMMT, verifica-se uma alteração drástica no comportamento reológico: quanto maior o teor de oMMT, maior é a redução na extensão do platô Newtoniano, sendo que os nanocompósitos PA6/oMMT 5 e PA6/oMMT 7.5 apresentam um comportamento de fluido de Bingham, com valores de tensão de escoamento de 4230 e 7260Pa (calculados a partir das curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento), respectivamente; tal comportamento indica a presença de fortes interações entre a oMMT e a matriz polimérica, sendo um indicio da formação de uma rede percolada.

As curvas de primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento ($N1(\dot{\gamma})$) da PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NC encontram-se na Figura 4.12.

Tanto para a PA6 pura, quanto para os nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/MMT, independentemente do teor de NC, os valores de N1 são próximos de zero, indicando que tais materiais apresentam um comportamento puramente viscoso; para os nanocompósitos tratados com silano (PA6/sHNT e PA6/sMMT), N1 começa a crescer a partir de $2s^{-1}$, tornando-se positiva; a partir dessa taxa de cisalhamento, os materiais apresentam um comportamento mais elástico, com $\tau_{22} > \tau_{11}$.

Os nanocompósitos de PA6/oMMT, por sua vez, apresentam um comportamento distinto e dependente da concentração de oMMT; enquanto que para o nanocompósito PA6/oMMT 2.5 a diferença de tensões normais é próxima de zero (comportamento puramente viscoso), com o aumento do teor de oMMT N1 se torna negativa, sendo mais negativa quanto maior a porcentagem de oMMT presente no nanocompósito. Um valor de N1 negativa ocorre, neste caso, quando o valor de tensão normal ao longo da direção da velocidade do fluido (direção 1) é maior que a tensão normal perpendicular a essa direção (direção 2); tal fato ocorre, provavelmente, devido a um grande alinhamento das moléculas de PA6 e das lamelas de oMMT na direção do fluxo durante a realização do ensaio reológico, resultante da excelente interação entre essas duas fases, promovida pelo modificador orgânico utilizado no tratamento da oMMT.

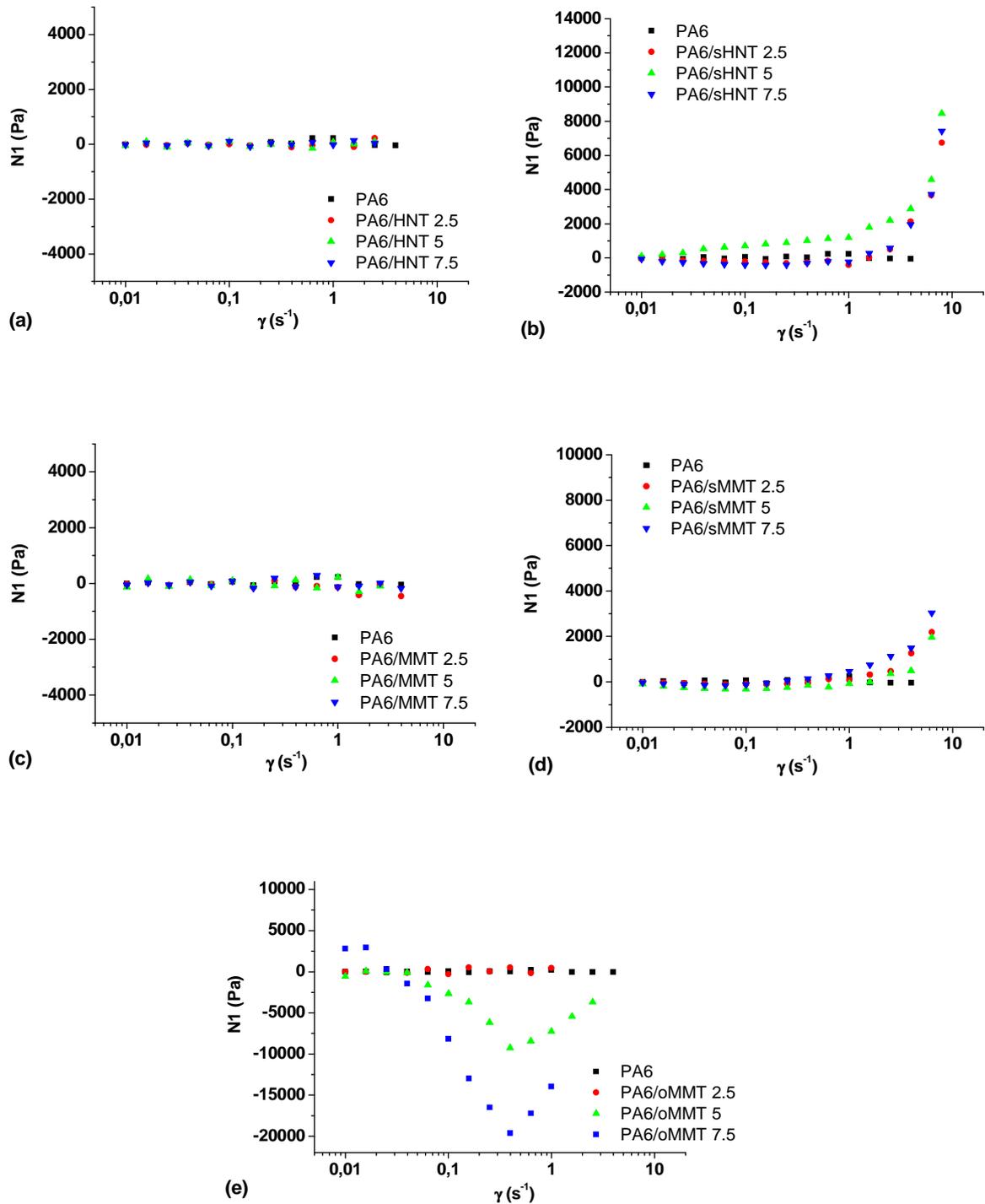


Figura 4.12 Primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento, a 250°C, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.

4.2.3.2 Propriedades Reológicas em Regime Dinâmico

As curvas de módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência de oscilação (ω) da PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NC encontram-se na Figura 4.13. Sabe-se que a resposta viscoelástica de nanocompósitos depende do grau de dispersão das nanopartículas; as inclinações (α) de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na zona terminal vêm sendo utilizadas por muitos autores [28, 30 – 32] para se avaliar a dispersão de uma carga, bem como se verificar a formação de estruturas percoladas. Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de α de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas ω .

Tabela 4.7 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação e valores de módulo de platô.

Amostra	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$	G_N^0 (Pa)
PA6	1,42	0,62	2800
PA6/HNT 2.5	0,85	0,18	11200
PA6/HNT 5	0,94	0,26	11900
PA6/HNT 7.5	0,75	0,31	31200
PA6/sHNT 2.5	1,25	0,24	6500
PA6/sHNT 5	0,97	0,06	7750
PA6/sHNT 7.5	0,93	0,11	9700
PA6/MMT 2.5	0,97	0,26	20000
PA6/MMT 5	1,44	0,46	25150
PA6/MMT 7.5	1,06	0,59	29210
PA6/sMMT 2.5	1,30	0,42	28010
PA6/sMMT 5	1,02	0,43	13700
PA6/sMMT 7.5	1,06	0,68	19350
PA6/oMMT 2.5	1,10	0,44	15300
PA6/oMMT 5	0,48	0,19	40370
PA6/oMMT 7.5	0,23	0,07	116800

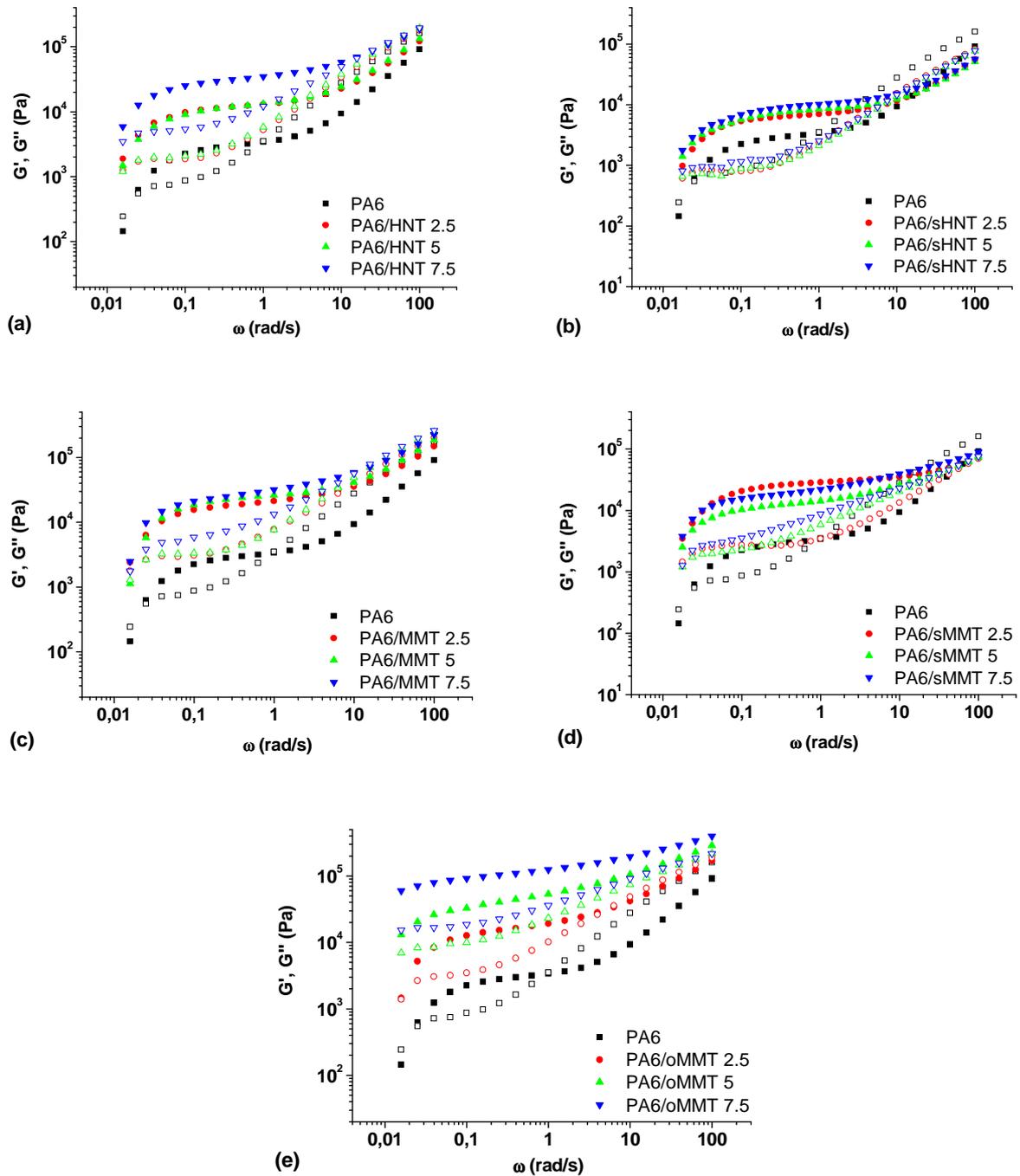


Figura 4.13 G' e G'' em função da frequência de oscilação, a 250°C, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT. Símbolos fechados indicam dados de $G'(\omega)$ e símbolos abertos estão relacionados aos dados de $G''(\omega)$.

A PA6 apresenta um comportamento típico de polímeros fundidos, ou seja, $G''(\omega) > G'(\omega)$, com $G' \propto \omega^2$ e $G'' \propto \omega^1$, na zona terminal. Na faixa de frequências analisadas, observam-se dois cruzamentos entre as curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$; o primeiro, em baixas ω , na transição da zona terminal (comportamento viscoso) para o platô elastomérico, onde define-se o tempo de relaxação de longo alcance ($\lambda_l = 1/\omega_{c,l}$), relacionado com o tempo de relaxação das macromoléculas, e o segundo, na zona de transição entre o platô elastomérico e a zona vítrea, onde define-se o tempo de relaxação de curto alcance ($\lambda_s = 1/\omega_{c,s}$), relacionado com o processo de relaxação de segmentos curtos de cadeias, por exemplo. Os tempos de relaxação da PA6 pura podem ser estimados, dessa forma, em $\lambda_s = 6,3s$ e $\lambda_l = 315s$.

De uma maneira geral, verifica-se um aumento nos valores de $G'(\omega)$ com o aumento de teor NCs, indicando que a presença do reforço inorgânico aumenta as características elásticas dos nanocompósitos, quando comparados à PA6 pura. Apenas para os nanocompósitos obtidos a partir das NCs tratadas com aminosilano o aumento do teor de NC não influenciou significativamente o comportamento de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$; tal fato é um indicativo de má dispersão e, portanto, as NCs devem formar aglomerados nesses sistemas. Além disso, a adição de NCs alterou significativamente o comportamento das curvas em função da frequência; para os nanocompósitos, o platô elastomérico já pode ser observado a partir de 0,01rad/s. Dessa forma, para todos os nanocompósitos, o λ_l é maior que 630s, tendendo a valores maiores para os sistemas com 5 e 7,5% de oMMT ($\lambda_l \rightarrow \infty$). Esses resultados indicam a eficiência de ancoramento estrutural gerado pela presença das NCs. O tratamento orgânico da oMMT possibilitou melhores interações dessa NC com a matriz polimérica, facilitando os processos de dispersão e distribuição durante o processamento e, conseqüentemente, possibilitando a obtenção de estruturas percoladas. A presença dessa rede percolada nos sistemas PA6/oMMT 5 e 7.5 leva à um comportamento típico de pseudo-sólido, como pode ser observado na Figura 4.13.e. Os valores de α na zona de baixas ω e

os comportamentos das curvas indicam que apenas os nanocompósitos de PA6/oMMT com teores de NC de 5 e 7.5% formaram uma rede percolada. Para os demais nanocompósitos, independentemente do teor e do tratamento da NC, não se observou percolação, mesmo utilizando-se teores de NC muito acima da $\phi_{c,m}$. Isso pode estar relacionado a uma baixa eficiência de dispersão dessas NCs, devido ao baixo cisalhamento durante o processamento e à baixa interação matriz-NC. Dessa forma, o L/D efetivo diminui, necessitando de maiores teores de NC para que se observe a percolação.

Sabe-se que o módulo de platô (G_N^0), na região do platô elastomérico, é inversamente proporcional ao peso molecular entre emaranhamentos (M_e) [128]. Os valores aproximados de G_N^0 encontram-se na Tabela 4.7. De maneira geral, o aumento do teor de NC leva a um aumento no valor de (G_N^0) e, conseqüentemente, numa diminuição de M_e . Conclui-se que as NCs atuam como pontos de ancoramento, e mais uma vez, o comportamento dos nanocompósitos percolados (PA6/oMMT 5 e 7.5) se destaca, indicando uma maior eficiência de reforço.

4.2.3.3 Propriedades Reológicas em Regime Transiente

Devido à presença de monômero residual na PA6 utilizada (0,3%, segundo o fabricante), avaliou-se também a estabilidade estrutural dos nanocompósitos, medindo-se G' e G'' em função do tempo. As curvas obtidas encontram-se na Figura 4.14.

Pode-se observar um aumento contínuo nos valores de G' e G'' com o tempo, para todos os materiais analisados, indicando a presença e a reatividade do monômero residual mesmo após o processamento dos materiais. Porém, esse aumento é mais pronunciado nas curvas de $G'(t)$, levando a um maior aumento da elasticidade dos sistemas com o tempo (e conseqüentemente, com a pós-polimerização), sendo um indicativo da formação de uma maior quantidade de ramificações do que cadeias lineares.

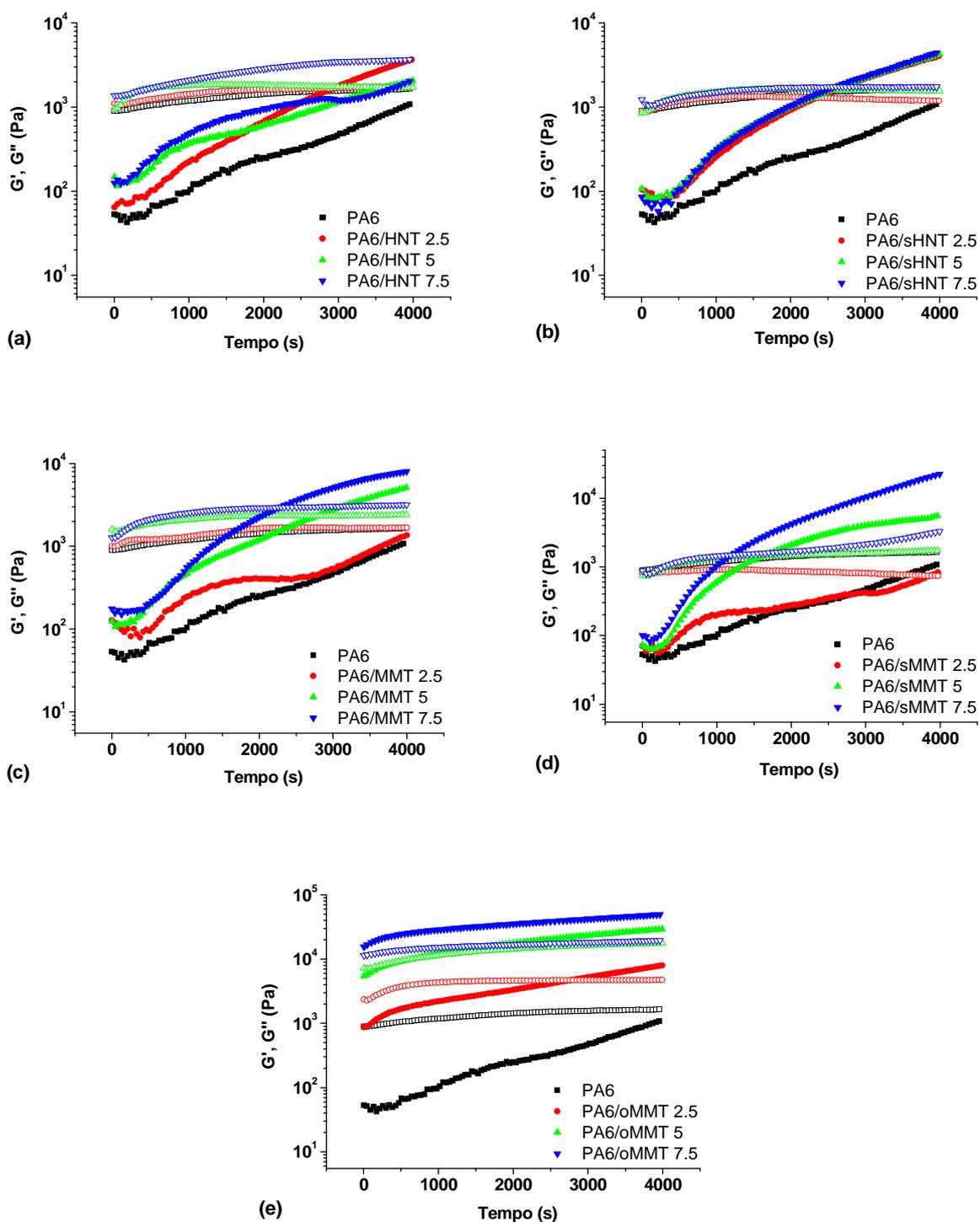


Figura 4.14 G' e G'' em função do tempo, a 250°C e $\omega = 1\text{rad/s}$, para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT. Símbolos fechados indicam dados de $G'(\omega)$ e símbolos abertos estão relacionados aos dados de $G''(\omega)$.

A taxa de crescimento dos valores de G' e G'' em função do tempo varia de acordo com a presença ou não de tratamento orgânico superficial das nanocargas. Para a PA6 pura, observa-se um aumento de cerca de 21 vezes no valor de $G'(t)$, enquanto que para o $G''(t)$, esse acréscimo é de cerca de 2 vezes, após 4000s, em relação aos valores iniciais. Para os nanocompósitos de PA6/HNT, esse crescimento ocorre a taxas comparáveis ao da PA6 (sendo de 16 e 3 vezes nos valores de $G'(t)$ e $G''(t)$, respectivamente, para o nanocompósito PA6/HNT 7.5). O silano aparentemente atua como um catalisador das reações de ramificação da PA6, já que se observa um aumento muito maior nos valores de $G'(t)$ (de cerca de 55 vezes) nos nanocompósitos de PA6/sHNT. Essas mesmas tendências são observadas para os nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/sMMT. Para os nanocompósitos de PA6/oMMT, o crescimento de G' e de G'' com o tempo ocorre em taxas muito inferiores às verificadas para os demais nanocompósitos, possivelmente pela presença de interações entre as cadeias de monômero residual e o modificador orgânico da oMMT; por um lado essa interação dificulta as reações de pós-polimerização durante o processamento, por outro lado aumenta as interações entre a matriz polimérica e a NC, sendo também responsável pela formação de estruturas com melhor interface e capacidade de reforço [28].

4.2.3.4 Fluência e Recuperação Elástica

Uma forma rápida de se avaliar o comportamento elástico de polímeros fundidos é através de ensaios de fluência (*creep*) e recuperação elástica (*recovery*). Quanto menor a deformação sofrida pelo material ao ser solicitado por uma tensão constante por um determinado período de tempo e maior a recuperação dessa deformação quando cessa a solitação, mais elástico é o seu comportamento. Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas de fluência e recuperação elástica dos nanocompósitos; os valores de deformação recuperável (γ_r) encontram-se na Tabela 4.8.

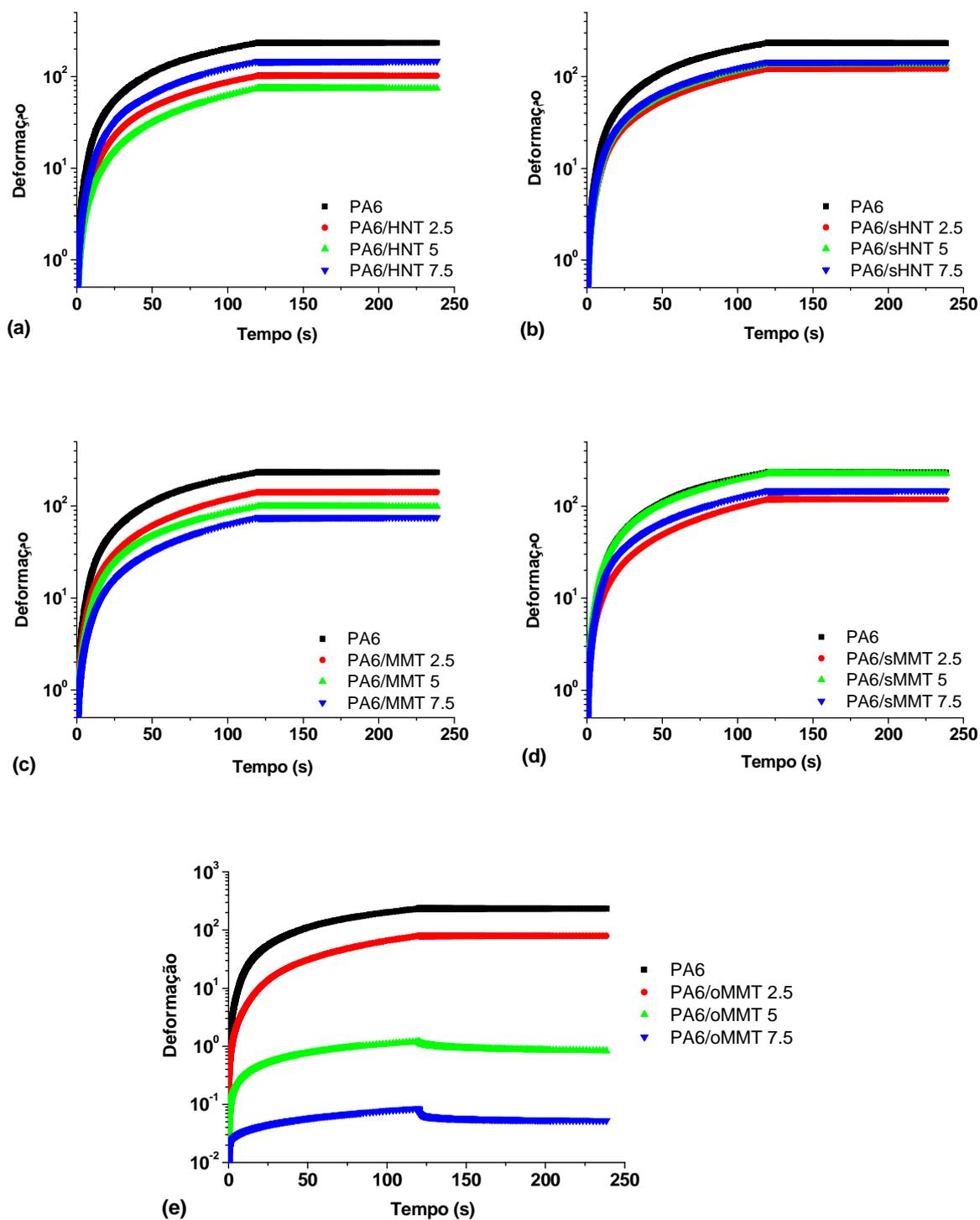


Figura 4.15 Fluência ($\tau = 1000\text{Pa}$, $t = 120\text{s}$) e recuperação elástica ($\tau = 0\text{Pa}$, $t = 120\text{s}$) dos nanocompósitos, a 250°C : (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.

Tabela 4.8 Deformação recuperável (γ_r) dos nanocompósitos.

Amostra	γ_r (%)	Amostra	γ_r (%)
PA6	0,03		
PA6/HNT 2.5	0,12	PA6/MMT 2.5	0,07
PA6/HNT 5	0,17	PA6/MMT 5	0,11
PA6/HNT 7.5	0,10	PA6/MMT 7.5	0,15
PA6/sHNT 2.5	0,06	PA6/sMMT 2.5	0,08
PA6/sHNT 5	0,09	PA6/sMMT 5	0,05
PA6/sHNT 7.5	0,11	PA6/sMMT 7.5	0,09
		PA6/oMMT 2.5	0,61
		PA6/oMMT 5	30,21
		PA6/oMMT 7.5	38,10

A PA6 apresenta um comportamento predominantemente viscoso, com grande deformação após a aplicação da tensão e baixíssima recuperação elástica. De maneira geral, a adição das NCs levou a uma diminuição da deformação sofrida pelos nanocompósitos, nas mesmas condições de ensaio da PA6 e, conseqüentemente, a um aumento nos valores de deformação recuperável, indicando, mais uma vez, o aumento da elasticidade dos nanocompósitos quando comparados à matriz sem reforço. Como esperado, para a maioria dos sistemas, quanto maior o teor de NC, mais elástico é o comportamento. É importante notar, porém, a grande variação observada para os sistemas percolados: o comportamento pseudo-sólido, já notado nos ensaios de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ fica mais evidente ainda quando se observa as baixíssimas deformações que esses sistemas sofrem durante o ensaio de fluência e o grande aumento da deformação recuperável, chegando a quase 40% para o nanocompósito PA6/oMMT 7.5, no curto intervalo de tempo avaliado (120s).

Por fim, deve-se ressaltar a importância da caracterização reológica de nanocompósitos poliméricos; é uma ferramenta extremamente útil e cada vez mais utilizada, uma vez que o comportamento reológico desses materiais é

diretamente dependente das propriedades intrínsecas da matriz polimérica e da nanocarga, bem como da força e tipo de interações interfaciais entre elas e da área superficial, quantidade, dispersão e distribuição das NCs [27].

4.2.4 Caracterização Morfológica

O estado de dispersão e distribuição das NCs foi avaliado através de MET. Na Figura 4.16 são apresentadas as micrografias para os nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/sHNT,

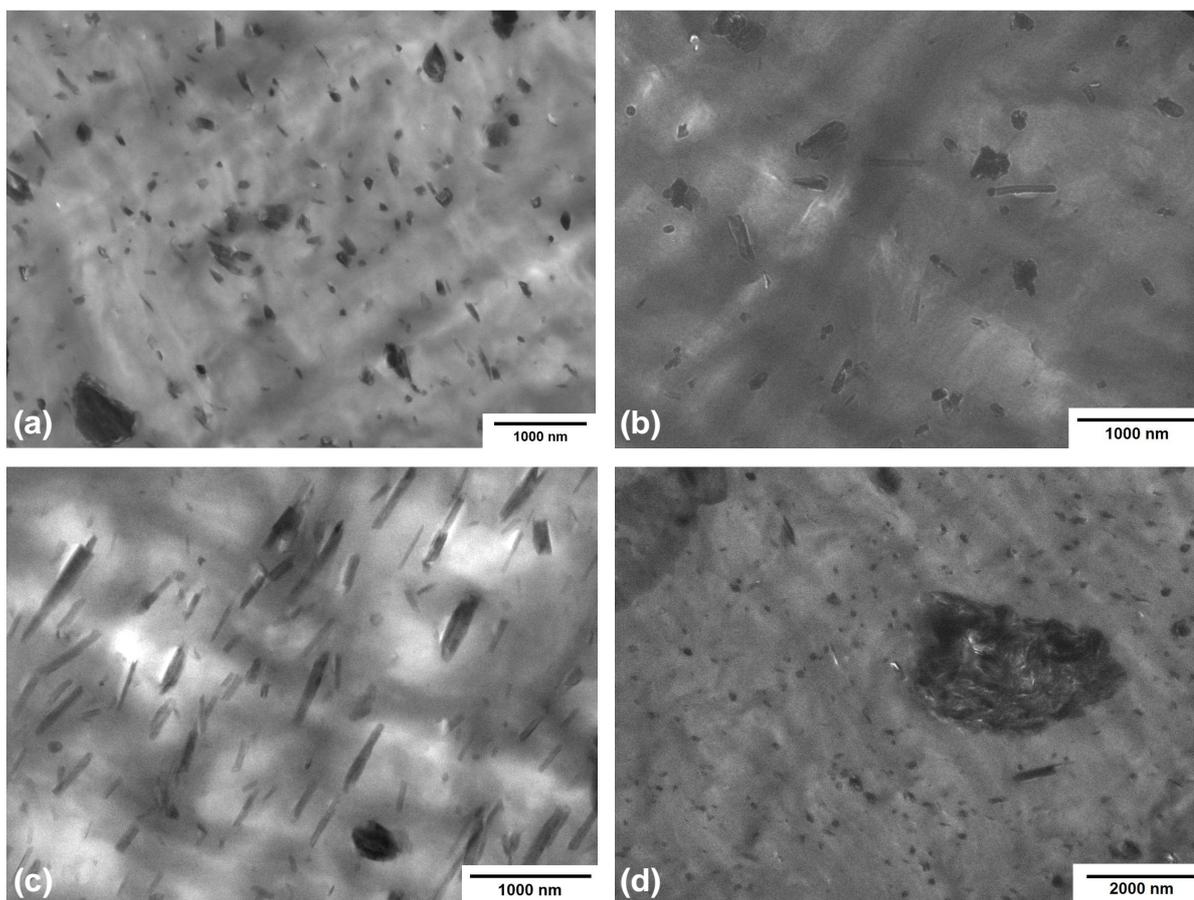


Figura 4.16 Micrografias de MET dos nanocompósitos: (a) PA6/HNT 5; (b) PA6/sHNT 2.5; (c) PA6/sHNT 5; (d) PA6/sHNT 7.5.

A micrografia de MET do nanocompósito de PA6/HNT 5 (Figura 4.16.a) mostra uma boa distribuição das NCs pela matriz polimérica, porém com a presença de alguns aglomerados e, principalmente redução do L/D da NC incorporada. Para os nanocompósitos de PA6/sHNT 2.5 (Figura 4.16.b) as partículas também encontram-se bem distribuídas pela matriz de PA6; porém, além de partículas individuais de sHNT, observa-se também alguns aglomerados, mostrando que o processo de dispersão não foi totalmente efetivo. Acima desse teor (e acima da concentração mássica crítica para percolação) são observados dois comportamentos distintos: para PA6/sHNT 5 (Figura 4.16.c), as partículas encontram-se bem dispersas e distribuídas pela matriz, enquanto que para PA6/sHNT 7.5 (Figura 4.16.d), verifica-se a presença de grandes aglomerados de partículas. Além disso, para todos os teores de sHNT, foi observado uma redução do L/D médio das nanopartículas, seja por uma possível quebra durante o processamento, seja pela presença de aglomerados, que reduzem o L/D efetivo. Tais morfologias estão de acordo com o comportamento reológico observado para esses sistemas e explicam a não formação de um sistema percolado, mesmo utilizando teores de NCs acima da $\phi_{c,m}$.

As micrografias referentes aos nanocompósitos de PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT encontram-se na Figura 4.17.

As imagens obtidas para esses nanocompósitos também corroboram com os resultados reológicos e de WAXD desses sistemas: observa-se uma intercalação restrita e presença de aglomerados para PA6/MMT 5 (Figura 4.17.a), a presença de grandes aglomerados de tactóides de sMMT para PA6/sMMT 5 (Figura 4.17.b) e finalmente, a boa dispersão e distribuição nos nanocompósitos de PA6/oMMT 2.5 e PA6/oMMT 5 (Figuras 4.17.c e 4.17.d, respectivamente); o menor teor de oMMT não possibilitou a formação de uma rede percolada, apesar das boas interações e facilidade de mistura observados, mesmo esse teor sendo um pouco acima da fração mássica crítica para percolação. Para o teor de oMMT de 5% (bem acima da $\phi_{c,m}$, portanto), ocorreu a formação de uma rede percolada devido a esfoliação das lamelas de oMMT na matriz de PA6.

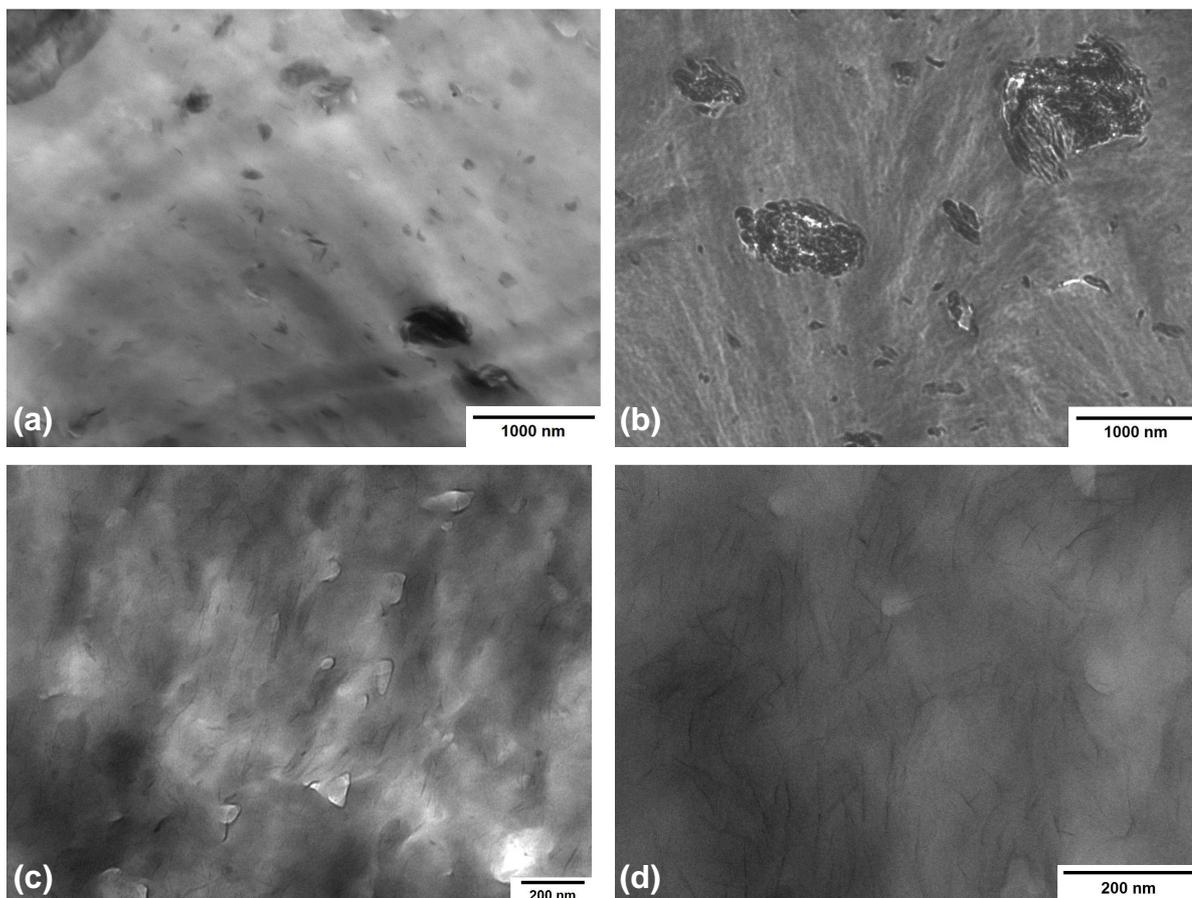


Figura 4.17 Micrografias de MET dos nanocompósitos: (a) PA6/MMT 5; (b) PA6/sMMTT 5; (c) PA6/oMMT 2.5; (d) PA6/oMMT 5.

4.2.5 Caracterização Térmica Dinâmico-Mecânica

As propriedades térmicas dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos foram avaliadas através da técnica de DMTA, tanto em função da frequência de oscilação para uma temperatura constante, quanto em função da temperatura, para uma frequência de oscilação constante.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 são apresentadas as curvas de G' e G'' em função da frequência de oscilação, a 25°C, respectivamente. Os valores desses parâmetros, na frequência de 1Hz encontram-se na Tabela 4.9.

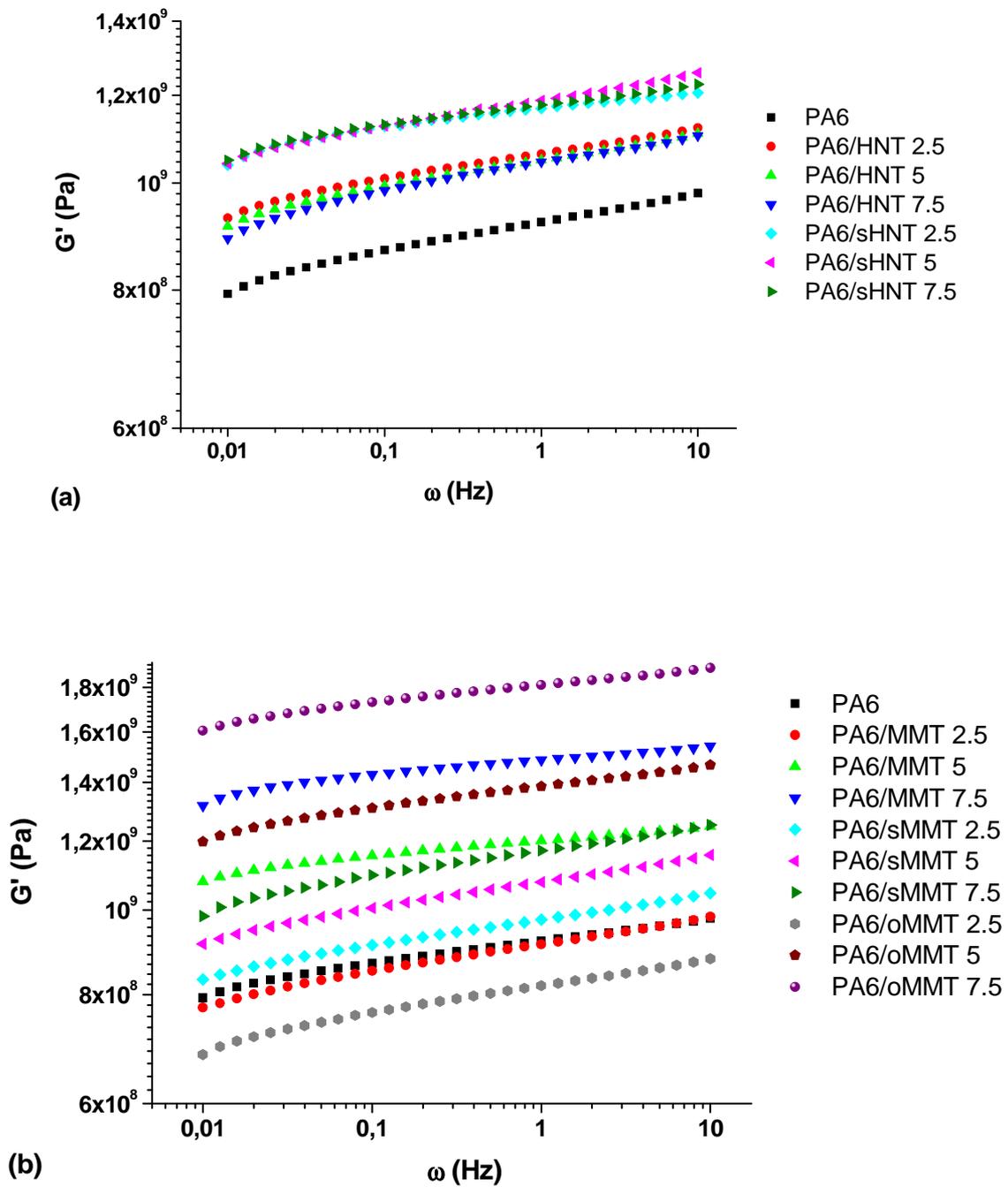


Figura 4.18 $G'(\omega)$ dos nanocompósitos, a 25°C. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.

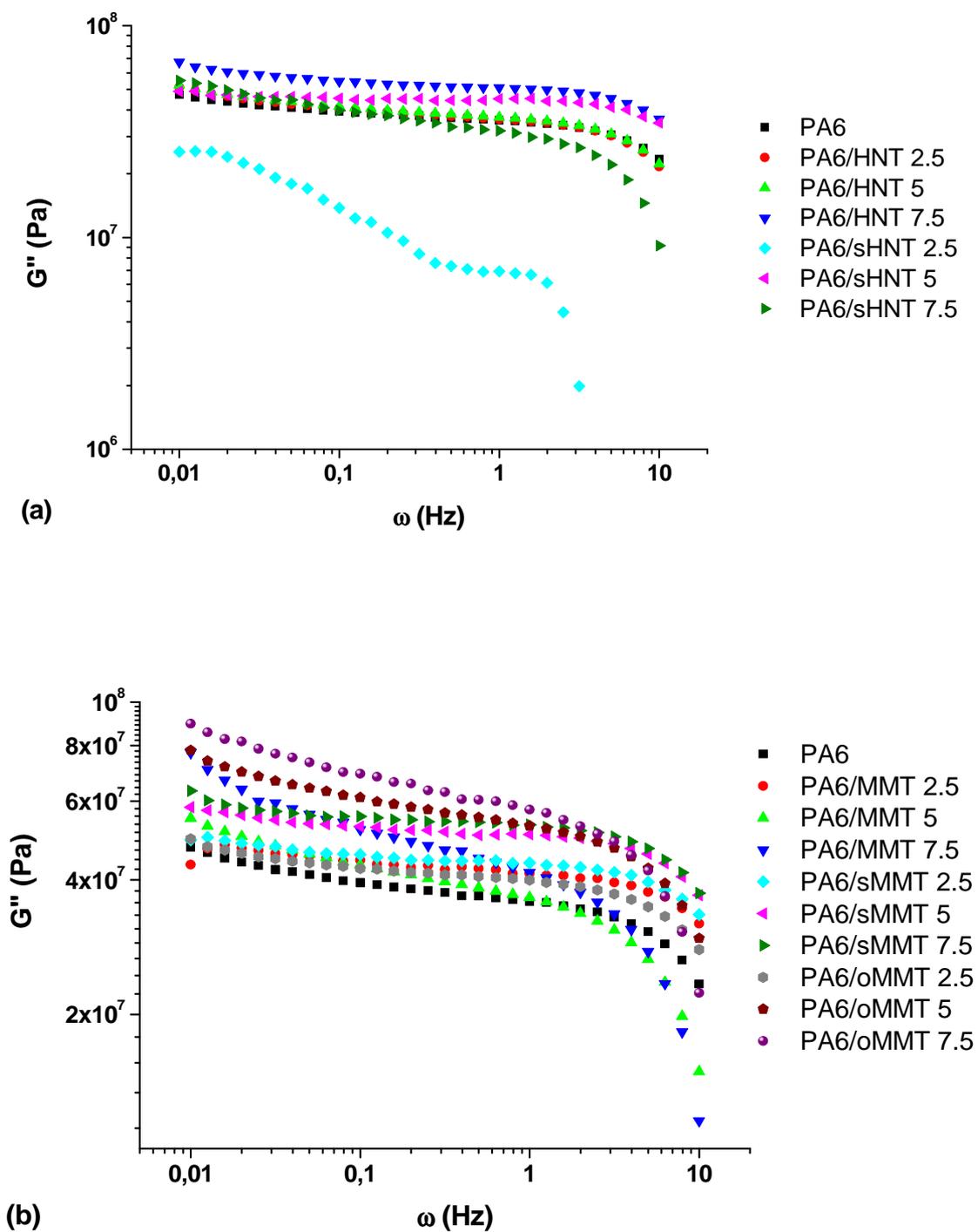


Figura 4.19 $G''(\omega)$ dos nanocompósitos, a 25°C. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.

Tabela 4.9 G' e G'' em $\omega = 1\text{Hz}$, a 25°C .

Amostra	G' (GPa)	G'' (GPa)
PA6	0,921	0,035
PA6/HNT 2.5	1,062	0,036
PA6/HNT 5	1,048	0,037
PA6/HNT 7.5	1,044	0,051
PA6/sHNT 2.5	1,167	0,007
PA6/sHNT 5	1,186	0,045
PA6/sHNT 7.5	1,176	0,032
PA6/MMT 2.5	0,913	0,041
PA6/MMT 5	1,200	0,036
PA6/MMT 7.5	1,486	0,042
PA6/sMMT 2.5	0,974	0,044
PA6/sMMT 5	1,076	0,051
PA6/sMMT 7.5	1,169	0,053
PA6/oMMT 2.5	0,819	0,040
PA6/oMMT 5	1,386	0,053
PA6/oMMT 7.5	1,812	0,057

Como esperado, a adição das NCs levou a um aumento nos valores de $G'(\omega)$ dos nanocompósitos, uma vez que a presença das nanopartículas leva a um aumento da rigidez dos sistemas. Comprovando os resultados obtidos nos ensaios reológicos no estado fundido, o aumento do teor de NC não influenciou significativamente os valores de $G'(\omega)$ para nos nanocompósitos de PA6/sHNT e PA6/sMMT. Como visto por MET, há uma tendência de quebra das partículas de haloisita durante o processamento, diminuindo o L/D e, conseqüentemente, a capacidade de reforço da nanopartícula; para os nanocompósitos com sMMT, o estado aglomerado obtido é responsável por esse comportamento. Porém, nota-se um aumento significativo nos valores de $G'(\omega)$ dos nanocompósitos de PA6/sHNT quando comparados com os de PA6/HNT, comprovando a formação

de uma interface polímero-NC mais forte com o tratamento de silanização. Também deve-se destacar o grande aumento de $G'(\omega)$ para os nanocompósitos percolados de PA6/oMMT, comprovando mais uma vez a eficiência do tratamento orgânico da oMMT; prova-se que a otimização do comportamento mecânico em um nanocompósito é dependente do estado de dispersão e das interações da NC com a matriz polimérica. A geometria da NC também é um fator importante, desde que se obtenha uma boa dispersão; NCs com maiores L/D apresentam uma eficiência de reforço superior, dada sua maior área interfacial, que pode atuar no processo de dissipação de energia. Já com relação às curvas de $G''(\omega)$, de maneira geral, verificou-se um aumento de G'' com o aumento do teor de NC e com a eficiência do tratamento orgânico, como esperado.

Os resultados obtidos para os nanocompósitos de PA6/sHNT devem ser ressaltados; além de apresentar menor L/D que a MMT, a eficiência dos tratamentos orgânicos também deve ser levada em consideração. Na MMT, o tratamento orgânico é feito geralmente através de reações de trocas de íons; os cátions hidratados presentes nas galerias da argila são trocados por cátions orgânicos volumosos, o que leva a um aumento da distância entre as camadas. A inserção desses modificadores depende da capacidade de troca de cátions (CEC) inerente a cada argilomineral (no caso da MMT, valores típicos situam-se entre 90 e 120meq/100g) [12, 13]. Dessa forma, a inserção de modificadores orgânicos, com maior afinidade com a matriz polimérica, é um processo relativamente simples. Já para a HNT, a CEC é muito inferior (próximo a 10meq/100g) e o tratamento orgânico acaba sendo realizado através de uma reação de enxertia superficial, usando para tanto os grupos hidroxilas presentes nas bordas e superfície da NC [16, 126]. Dessa forma, a eficiência do tratamento orgânico é menor, e em conjunto com o menor L/D, gera um reforço mecânico menos acentuado nos nanocompósitos com HNT, quando comparados àqueles obtidos com a MMT. Mesmo assim, foram obtidos aumentos significativos nos valores de G' para os nanocompósitos de PA6/sHNT, as vezes superiores aqueles verificados para os nanocompósitos obtidos com a MMT (com e sem modificação), dependendo do teor de NC, o

que pode estar relacionado ao maior módulo elástico da HNT (234GPa [129], quando comparado ao da MMT (178GPa [130]), comprovando a eficácia de reforçamento pelo uso dessa nanopartícula e a necessidade de se estudar outras formas de processamento e tratamentos superficiais, que possibilitem obter nanocompósitos com propriedades ainda melhores.

Nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 são apresentadas as curvas de G' , G'' e $\tan\delta$ em função da temperatura, respectivamente.

Pode ser observado, mais uma vez, que a presença das NCs faz com que os nanocompósitos apresentem grandes aumentos em G' e G'' , evidenciando um ancoramento estrutural efetivo, dificultando os processos de relaxação das cadeias poliméricas. Esses aumentos são mais pronunciados quanto maior o teor de NC e quanto melhor o estado de dispersão e a interface PA6-NC formada. Ou seja, os nanocompósitos com estrutura percolada apresentam o maior reforço termo-mecânico entre todas as amostras analisadas.

Como para alguns sistemas foi difícil observar um pico definido nas curvas de $G''(T)$, optou-se por calcular a temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos a partir do pico das curvas de $\tan\delta(T)$. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.10.

A T_g da PA6 é de aproximadamente 58°C; com relação aos nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/sHNT, apenas para os tratados com aminossilano foram observados aumentos na T_g (de até 5°C, para o nanocompósito com 7.5% de sHNT), indicando a eficiência do tratamento superficial dessa NC, melhorando a interface e, conseqüentemente, dificultando a relaxação das cadeias poliméricas. Como esperado, os nanocompósitos de PA6/oMMT com 5 e 7.5% de oMMT apresentaram os maiores aumentos de T_g (variação de 6 e 8°C quando comparados à PA6 pura, respectivamente), mostrando a eficiência de ancoramento estrutural proporcionado pela presença de redes percoladas nos nanocompósitos.

A otimização do comportamento termo-mecânico dos nanocompósitos se mostrou dependente de uma boa dispersão da NC; porém, mesmo para os nanocompósitos não percolados, foram observados aumentos significativos em

G' , G'' e T_g , indicando que a presença de uma boa interface e de NCs de maior módulo elástico intrínseco auxiliam na obtenção de materiais com melhores propriedades, mesmo que a dispersão dessas NCs não seja tão eficiente.

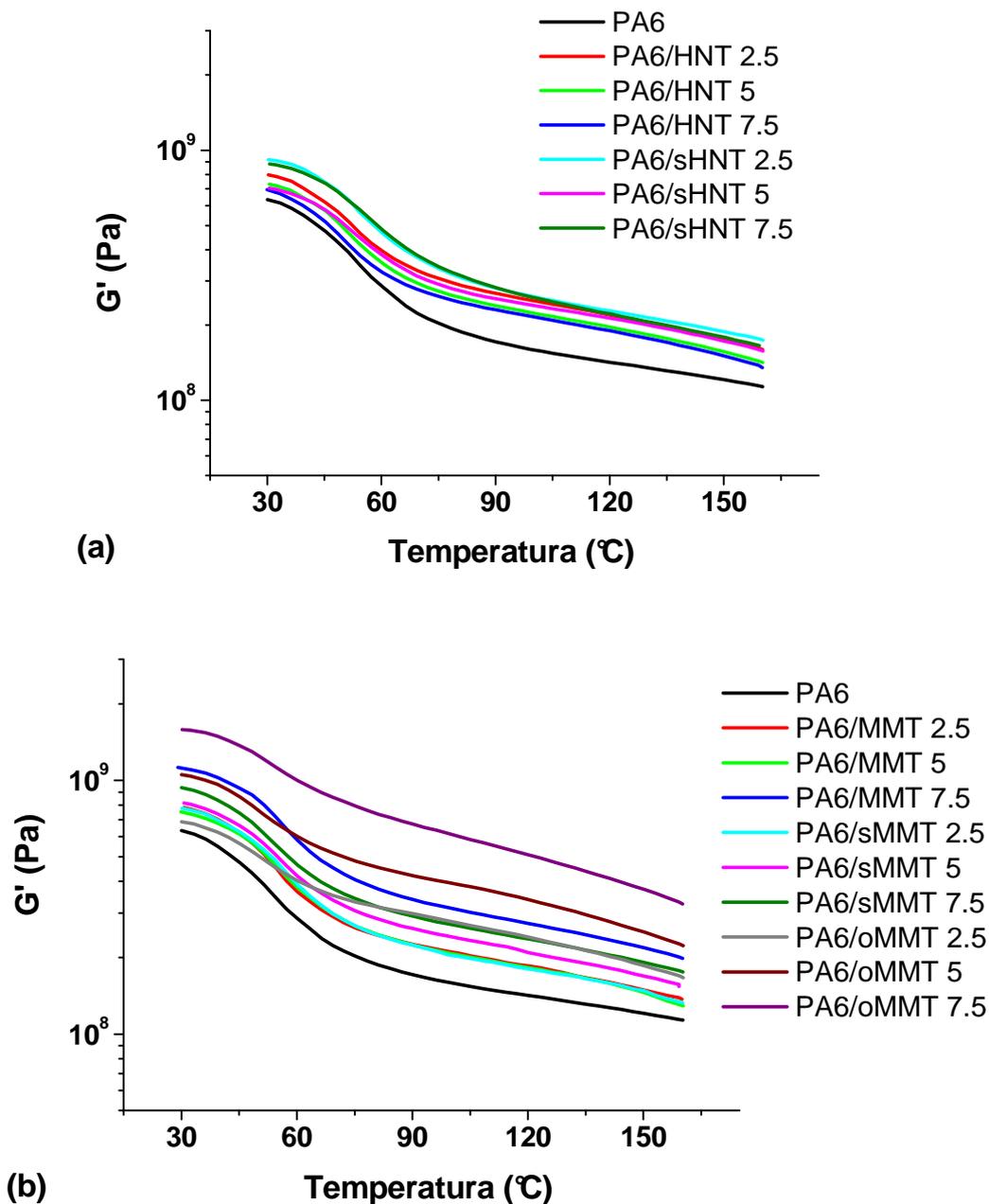


Figura 4.20 $G'(T)$ dos nanocompósitos, a 1Hz e 0,2% de deformação. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.

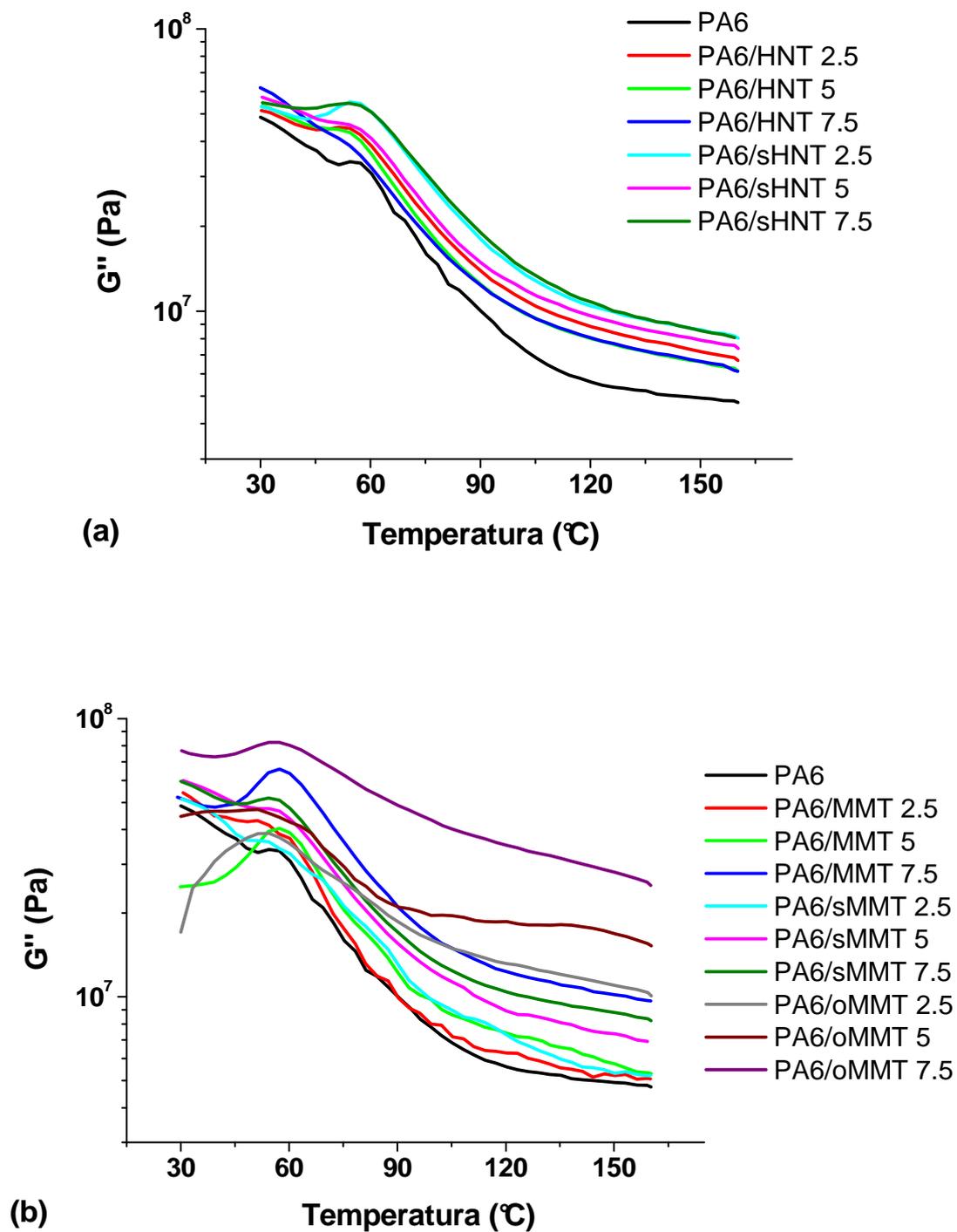


Figura 4.21 $G''(T)$ dos nanocompósitos, a 1Hz e 0,2% de deformação. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.

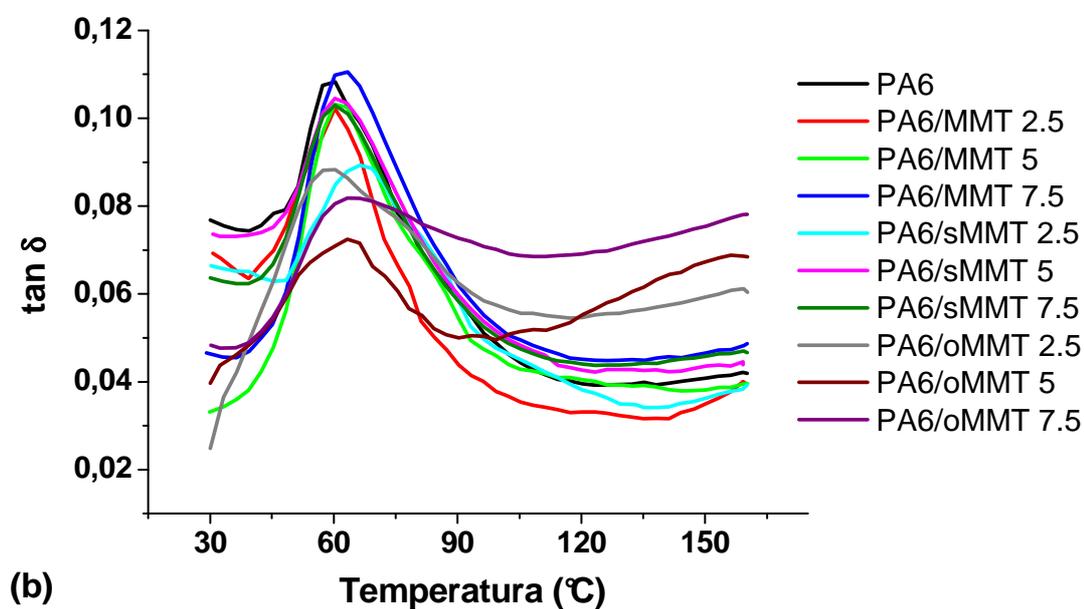
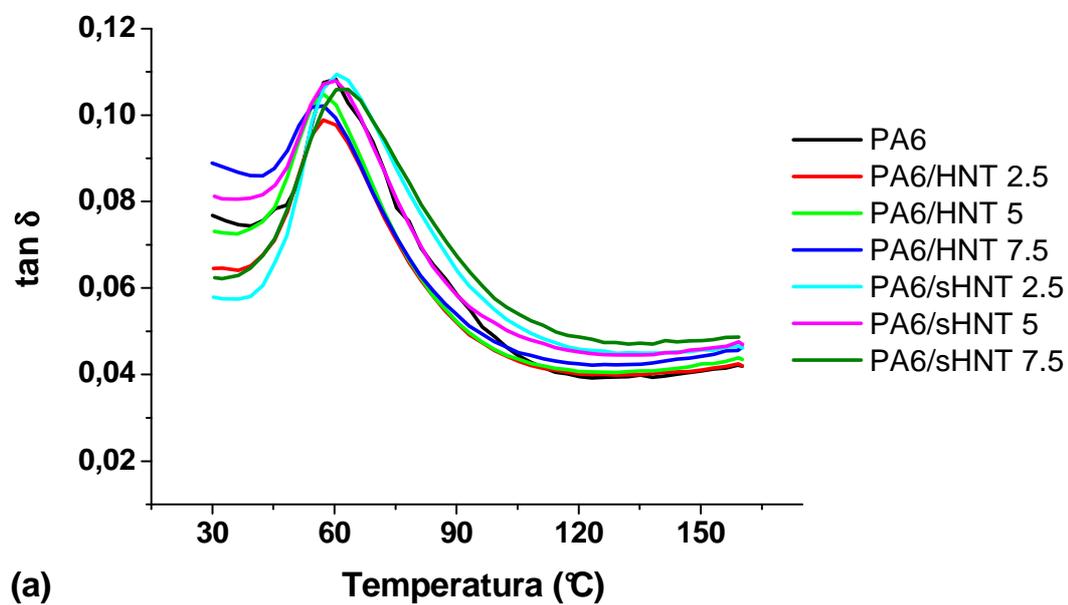


Figura 4.22 $\tan\delta(T)$ dos nanocompósitos, a 1Hz e 0,2% de deformação. (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT.

Tabela 4.10 Temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos.

Amostra	T_g (°C)	Amostra	T_g (°C)
PA6	58		
PA6/HNT 2.5	58	PA6/MMT 2.5	60
PA6/HNT 5	58	PA6/MMT 5	60
PA6/HNT 7.5	56	PA6/MMT 7.5	62
PA6/sHNT 2.5	61	PA6/sMMT 2.5	66
PA6/sHNT 5	60	PA6/sMMT 5	62
PA6/sHNT 7.5	63	PA6/sMMT 7.5	60
		PA6/oMMT 2.5	58
		PA6/oMMT 5	64
		PA6/oMMT 7.5	66

4.2.6 Conclusões Preliminares

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- ✓ A metodologia de silanização empregada possibilitou a incorporação efetiva do agente modificador na superfície das NCs;
- ✓ Para as mesmas condições de processamento, o processo de intercalação/esfoliação da MMT é muito dependente de seu tratamento superficial;
- ✓ A adição das NCs levou a um aumento do grau de cristalinidade da matriz de PA6, além de favorecer a formação de fase γ ;
- ✓ Reologicamente, o estado percolado só foi observado para os nanocompósitos de PA6/oMMT (nos teores de 2,5 e 5% em massa de oMMT); para as demais NCs, mesmo utilizando-se teores muito acima do limite de percolação teórico, esse estado não foi observado devido a vários fatores, como quebra de partículas durante processamento, má

dispersão, baixas interações PA6-NC e larga distribuição de razão de aspecto inicial das NCs;

- ✓ Apesar de não auxiliar na dispersão da HNT, o tratamento superficial com aminosilano melhorou a interface PA6-HNT, resultando em maior reforçamento mecânico.
- ✓ Houve grande concordância entre os dados obtidos pela análise reológica e o comportamento térmico dinâmico-mecânico dos nanocompósitos.

Dessa forma, definiu-se um teor de 5% em massa de NC para a obtenção dos nanocompósitos a serem conformados na forma de filmes tubulares; além desse teor estar acima do limite de percolação teórico para todas as NCs, o reforçamento mecânico observado para todos os sistemas foi promissor, mesmo utilizando-se técnicas de processamento pouco cisalhantes e, conseqüentemente, longe das condições ideais de dispersão dessas nanopartículas. Além disso, o uso de teores acima desse valor aumentaram significativamente a tendência de aglomeração das cargas, o que impossibilitaria o estudo da influencia da geometria das NCs na estruturação e propriedades dos filmes tubulares.

4.3 Obtenção e Caracterização dos Nanocompósitos

Como descrito na seção 3.2.4, nanocompósitos de PA6 com as diferentes nanocargas foram obtidos através de extrusão de rosca dupla, através de um processamento em duas etapas: obtenção de concentrados PA6/NC (70/30) e posterior diluição na matriz de PA6, obtendo-se nanocompósitos com teores nominais de NC de 5% em massa. Antes da extrusão dos filmes tubulares, esses nanocompósitos foram caracterizados através de TGA, WAXD e propriedades reológicas. Os resultados obtidos são descritos nas seções subseqüentes.

4.3.1 Análise Termogravimétrica dos Nanocompósitos Extrudados

As curvas de variação de massa em função da temperatura e da derivada da variação de massa da PA6 pura extrudada e dos nanocompósitos de PA6/NC estão apresentadas nas Figuras 4.23 e 4.24.

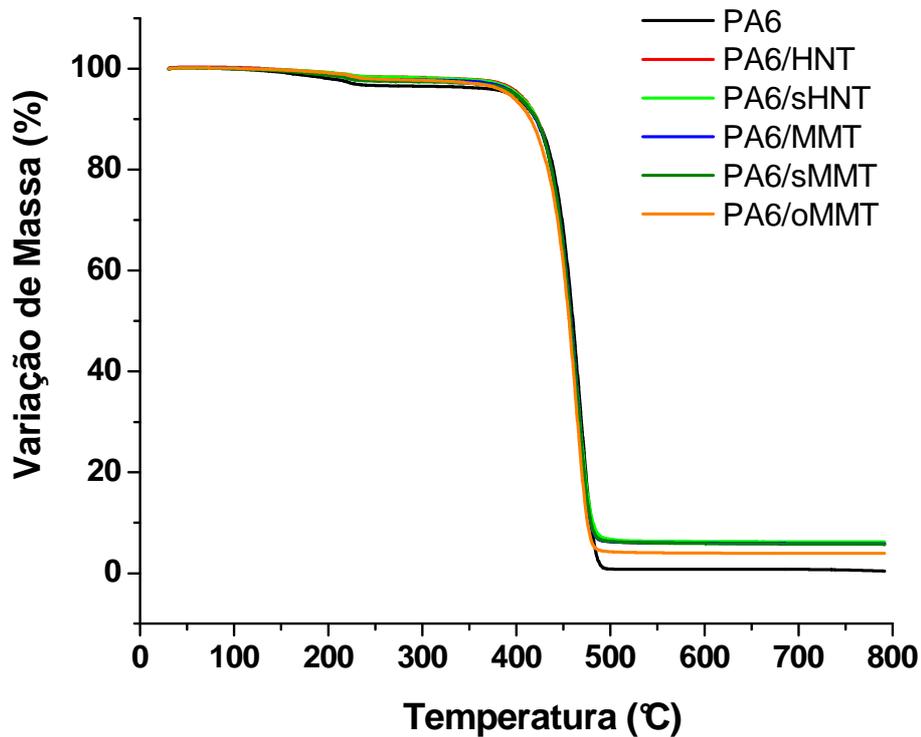


Figura 4.23 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos extrudados.

Os valores de resíduo após o ensaio até 800°C e dos picos de perda de massa (medidos através das curvas de DTG) encontram-se na Tabela 4.11.

Pode ser observado que a adição das nanocargas pouco altera o comportamento de decomposição dos nanocompósitos, quando comparado ao da PA6 pura. Até 110°C, a umidade das amostras é eliminada (cerca de 1,5% em massa); entre 200 e 250°C, verifica-se uma pequena perda de massa (entre 2 e 3%, dependendo do nanocompósito) relacionada com os compostos orgânicos presentes nas nanocargas. A decomposição da PA6 ocorre entre

350 e 500°C, com o pico de perda de massa ocorrendo próximo a 465°C; entre 550 e 800°C, não é observada variação significativa de massa.

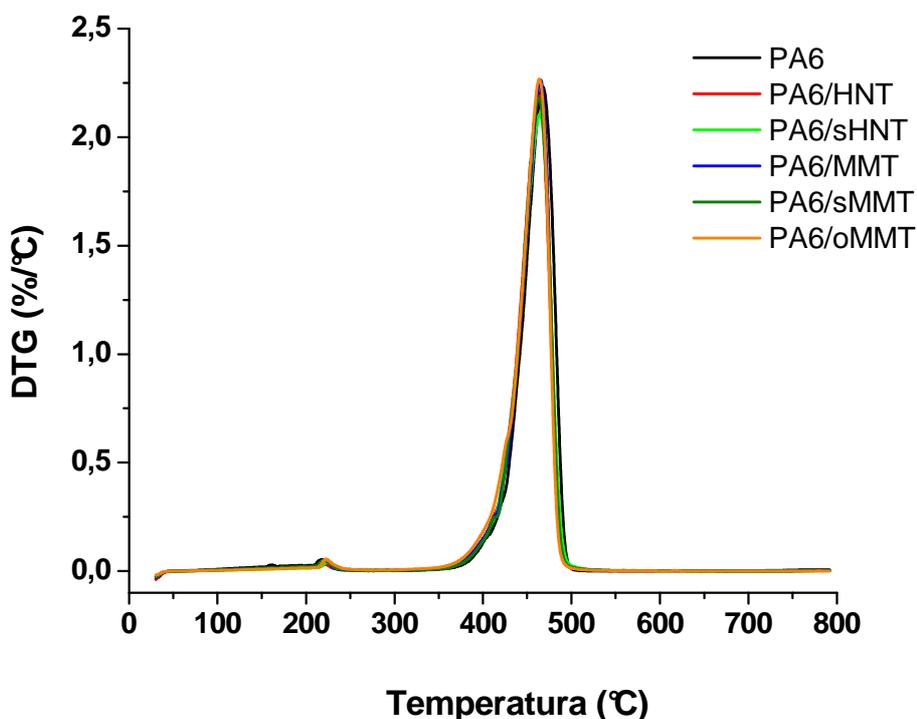


Figura 4.24 Curvas de DTG dos nanocompósitos extrudados.

Tabela 4.11 Valores de resíduo e de temperatura de pico de perda de massa ($T_{p,DTG}$) dos nanocompósitos extrudados, obtidos por TGA.

Material	Resíduo (%)	$T_{p,DTG}$ (°C)
PA6	0,4	467,4
PA6/HNT	5,8	462,2
PA6/sHNT	6,0	464,2
PA6/MMT	5,8	465,2
PA6/sMMT	5,7	462,7
PA6/oMMT	4,4	463,7

Com relação ao resíduo final, os valores um pouco acima do nominal para a maioria dos nanocompósitos (5%) se devem ao pequeno excesso de NCs adicionado durante o processo de extrusão, prevendo uma pequena perda durante o processamento. Já para o nanocompósito de PA6/oMMT, verificou-se uma perda maior de NC durante o processamento, provavelmente devido sua maior polaridade, que facilitou o processo de agregação da NC nas paredes do alimentador e também nas paredes do barril da extrusora; dessa forma, apesar de se adicionar inicialmente um excesso de oMMT (já levando em consideração a quantidade de orgânicos presentes nessa argila e um excesso para compensar pequenas perdas), a quantidade final de oMMT incorporada à matriz de PA6 foi inferior à das demais NCs. Esses valores de resíduo serão futuramente utilizados para estimar mais precisamente o grau de cristalinidade dos filmes de nanocompósitos por DSC, aplicando-se a equação 3.7.

4.3.2 Difração de Raios-X de Alto Ângulo

As curvas de WAXD dos nanocompósitos extrudados encontram-se na Figura 4.25.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado através da deconvolução dos picos presentes nos difratogramas, utilizando-se uma função Gaussiana para descrever o formato de cada pico; a porcentagem relativa de cada fase também foi obtida e esses dados encontram-se na Tabela 4.12.

De maneira geral, a adição das nanocargas levou a um aumento da cristalinidade dos sistemas e também favoreceu a formação da fase γ da PA6, como esperado. Comparando-se os valores obtidos para os materiais extrudados com aqueles verificados para os nanocompósitos (com o mesmo teor nominal de NC) obtidos por reometria de torque (ver Tabela 4.5), não foram observadas variações significativas, indicando que o maior cisalhamento observado durante o processo de extrusão dos nanocompósitos pouco alterou suas características de cristalização.

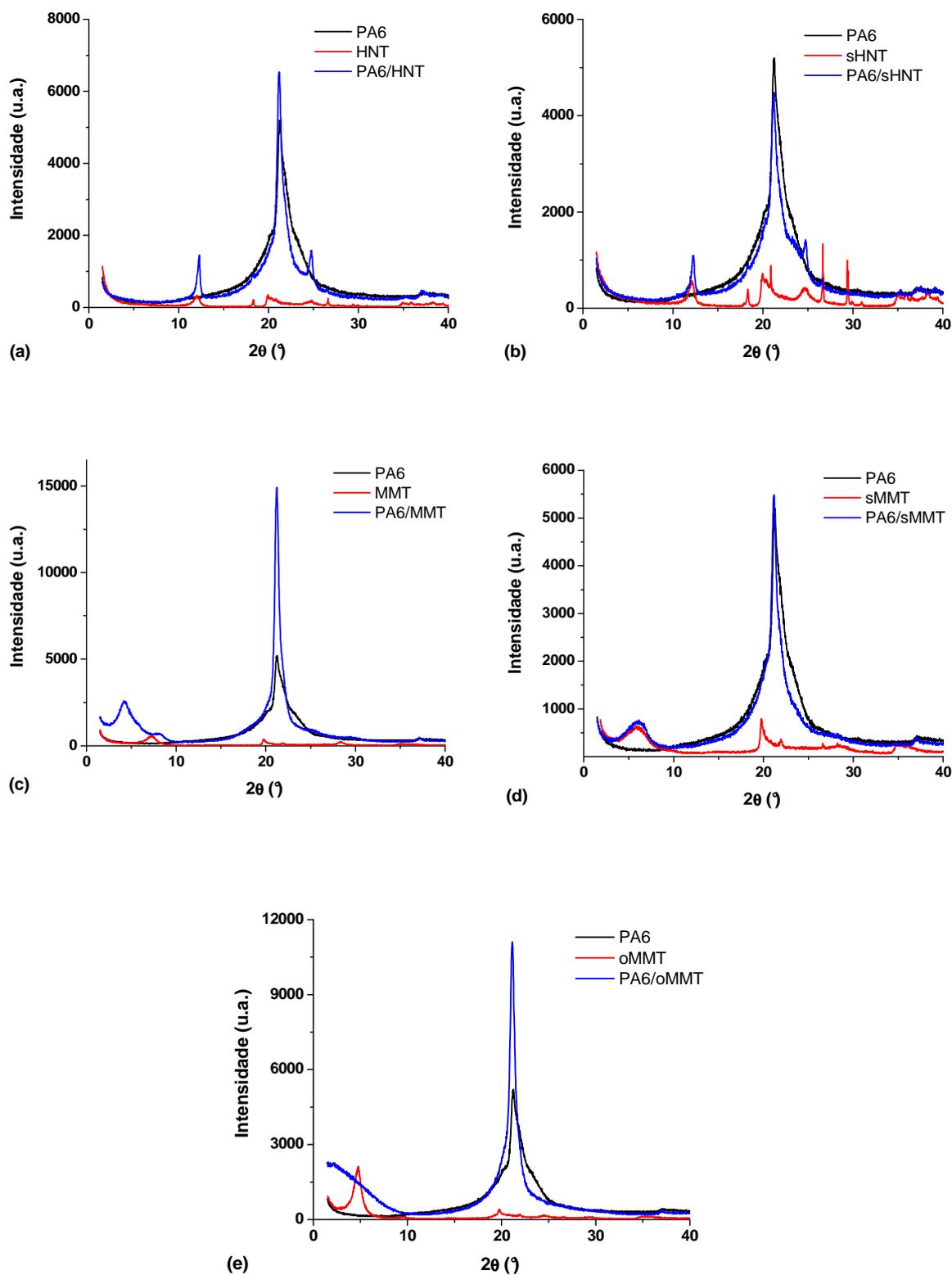


Figura 4.25 Difratoigramas de raios-X dos nanocompósitos extrudados: (a) PA6/HNT; (b) PA6/sHNT; (c) PA6/MMT; (d) PA6/sMMT; (e) PA6/oMMT.

Tabela 4.12 Dados de cristalinidade e valores das distâncias basais das montmorilonitas, calculados a partir dos difratogramas de WAXD dos materiais extrudados.

Material	X_c (%)	% α	% γ	2θ (°)	d₀₀₁ (nm)
PA6	32	48	52	---	---
PA6/HNT	40	29	71	---	---
PA6/sHNT	31	37	63	---	---
PA6/MMT	49	13	87	4,22	2,10
PA6/sMMT	34	22	78	6,00	1,47
PA6/oMMT	44	24	76	< 1,5	> 5,89

Calculou-se também os valores das distâncias basais das montmorilonitas nos nanocompósitos extrudados; os valores são apresentados na Tabela 4.12. Com relação à extensão da intercalação/esfoliação, também foram observados os mesmos comportamentos previamente obtidos por reometria de torque: pequena intercalação para o sistema PA6/MMT, com um aumento de menos de 1nm no espaçamento basal após a incorporação da MMT na matriz de PA6; nenhuma intercalação no sistema PA6/sMMT, mantendo-se o espaçamento basal inicial dessa NC no nanocompósito; e finalmente, um grande aumento em d₀₀₁ para o nanocompósito de PA6/oMMT, não sendo observado o pico de difração característico da oMMT na faixa de 2θ avaliada, indicando a presença de um processo de esfoliação extensivo dessa NC na matriz de PA6.

Comparando-se os dados de intercalação/esfoliação dos nanocompósitos extrudados com os obtidos através de reometria de torque (Tabela 4.4), para um mesmo teor de NC, não foram verificadas diferenças significativas para os nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/sMMT; já para o nanocompósito PA6/oMMT, o maior cisalhamento durante o processo de extrusão de rosca dupla levou a uma maior intercalação/esfoliação da oMMT na matriz de PA6. Esses dados indicam que apenas um alto cisalhamento não é suficiente para que se observe intercalação/esfoliação da NC na matriz

polimérica, sendo esse processo governado principalmente pelas interações interfaciais entre a nanocarga e a matriz polimérica; na presença de boas interações, quanto maior o cisalhamento, maior a intercalação/esfoliação observada.

4.3.3 Caracterização Reológica dos Nanocompósitos Extrudados

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas através dos ensaios em regime permanente dos nanocompósitos extrudados encontram-se na Figura 4.26.

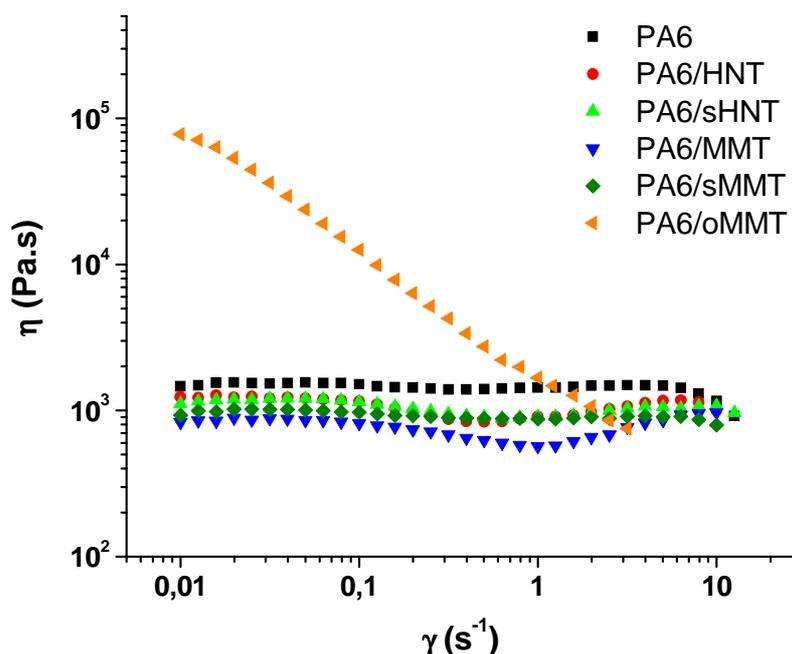


Figura 4.26 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, a 250°C, para os nanocompósitos extrudados.

Pode-se observar que para a maioria dos nanocompósitos obtidos, a inclusão das NCs levou a uma redução da viscosidade do sistema, quando comparado à curva da PA6 pura. Tal comportamento, distinto daquele

observado para os nanocompósitos obtidos por reometria de torque utilizando-se as NCs sem tratamento, pode estar relacionado com uma maior orientação das nanocargas durante a extrusão e realização dos ensaios reológicos, facilitando o fluxo do material e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade dos sistemas. Por outro lado, para o nanocompósito de PA6/oMMT, a obtenção de um estado esfoliado aumentou significativamente a viscosidade do sistema, provavelmente pela formação de uma estruturação percolada; nesse caso, o comportamento do polímero fundido passou de puramente Newtoniano para próximo ao de um fluido de Bingham, necessitando-se uma alta tensão inicial para que se verifique o escoamento do material; após essa tensão crítica, o comportamento desse sistema se torna altamente pseudoplástico, mesmo em baixíssimas taxas de cisalhamento.

A influência das NCs e do processo de extrusão nas características viscoelásticas dos nanocompósitos podem ser melhor avaliadas através de ensaios reológicos em regime dinâmico. As curvas de G' e G'' em função da frequência de oscilação para os materiais extrudados podem ser observadas na Figura 4.27.

Como esperado, a inclusão das nanocargas levou a um aumento significativo nos valores de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ dos nanocompósitos, quando comparado com os dados da PA6 pura extrudada; além disso, a região do platô elastomérico foi deslocado para menores frequências. Para uma melhor caracterização do estado de dispersão dessas NCs, foram calculadas as inclinações das curvas nas regiões de baixas frequências; esses dados encontram-se na Tabela 4.13, juntamente com os dados do módulo de platô (G_N^0). Comparando-se esses valores com aqueles calculados para os nanocompósitos como mesmo teor de NC obtidos por reometria de torque (ver Tabela 4.7), verifica-se uma diminuição das inclinações de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ e aumento em G_N^0 , para todos os nanocompósitos extrudados, indicando uma melhor dispersão das NCs nesses materiais, aumentando as características elásticas desses sistemas e um maior ancoramento estrutural, pela diminuição da distância entre as nanocargas dispersas na matriz de PA6.

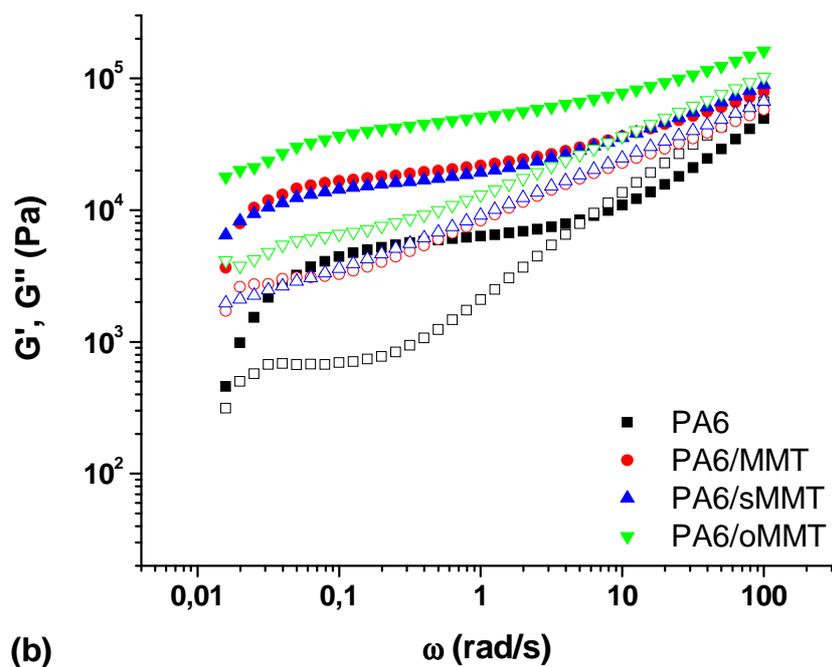
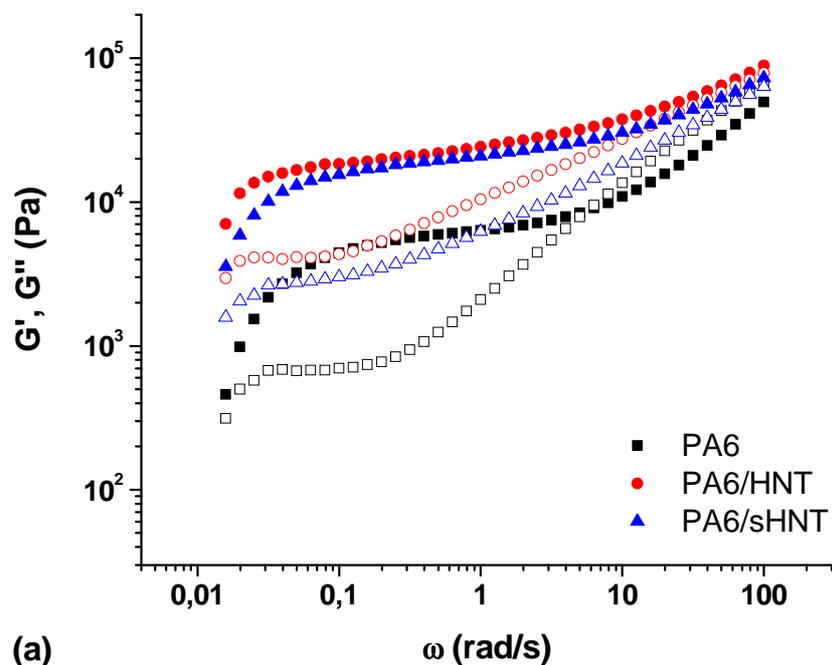


Figura 4.27 G' e G'' em função da frequência de oscilação, a 250°C , para os nanocompósitos: (a) PA6/HNT e PA6/sHNT; (b) PA6/MMT, PA6/sMMT e PA6/oMMT. Símbolos fechados indicam dados de $G'(\omega)$ e símbolos abertos estão relacionados aos dados de $G''(\omega)$.

Tabela 4.13 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação e valores de módulo de plâto (G_N^0) dos nanocompósitos extrudados.

Material	$\alpha G'$	$\alpha G''$	G_N^0 (Pa)
PA6	1,42	0,61	6200
PA6/HNT	0,48	0,13	22600
PA6/sHNT	0,82	0,24	20000
PA6/MMT	1,05	0,41	20400
PA6/sMMT	0,44	0,32	17100
PA6/oMMT	0,38	0,27	52000

Apesar de os dados reológicos indicarem uma melhora de dispersão das NCs, o estado percolado só foi observado para o nanocompósito de PA6/oMMT, mesmo utilizando-se teores de NCs acima da fração mássica crítica para percolação. Para os nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/sMMT, a baixa intercalação e ausência de intercalação, respectivamente, são responsáveis por esse comportamento, uma vez que a presença de tactóides diminui muito o L/D efetivo das NCs incorporadas e o limite de percolação para esses casos se torna muito maior. Para os nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/sHNT, uma possível aglomeração das partículas e também sua quebra durante o processamento (já observada anteriormente para os nanocompósitos obtidos por reometria de torque) seriam os possíveis fatores responsáveis pela não obtenção desse estado percolado. A partir dos dados obtidos pode-se concluir que o maior cisalhamento imposto durante o processamento dos nanocompósitos por extrusão de rosca dupla afeta positivamente o estado de dispersão e distribuição das nanocargas através da matriz de PA6; o alto cisalhamento é muito efetivo para quebra dos aglomerados de HNT e dos tactóides de MMT; porém, apresenta pouca influência na intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da montmorilonita (como visto pelos resultados de WAXD), uma vez que tal processo é controlado principalmente

pelas interações entre a matriz e a NC e as características de difusão no estado fundido intrínsecas de cada matriz polimérica.

Foi avaliada também a estabilidade estrutural da PA6 pura e dos nanocompósitos, através do comportamento de G' e G'' em função do tempo (regime transiente). As curvas de viscosidade complexa (η^*) em função do tempo encontram-se na Figura 4.28.

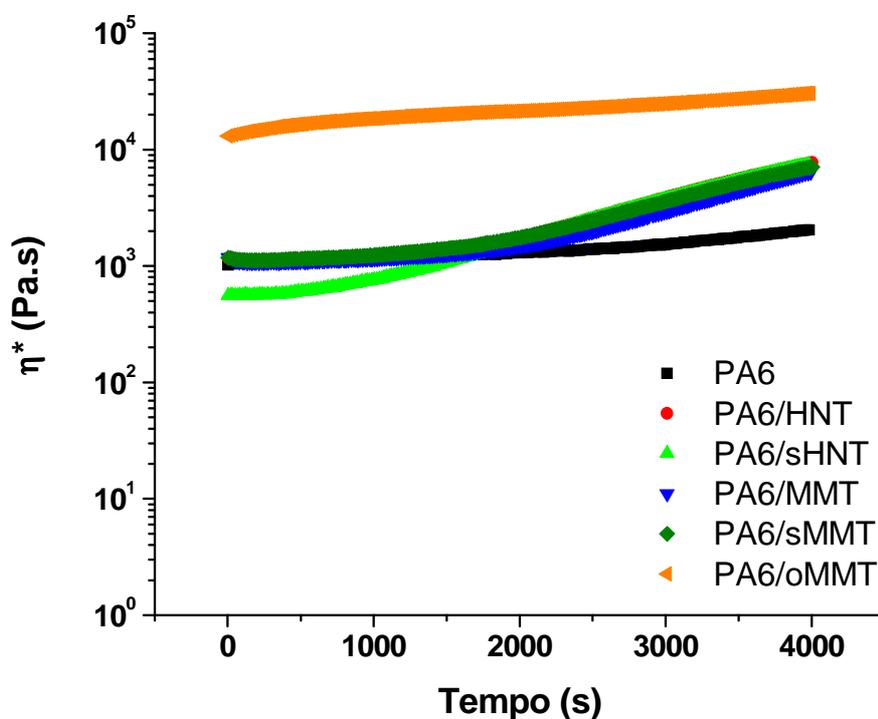


Figura 4.28 Viscosidade complexa em função tempo, a 250°C, para os nanocompósitos extrudados.

Verifica-se uma maior estabilidade estrutural para o nanocompósito de PA6/oMMT, possivelmente pela interação dos monômeros residuais com o tratamento orgânico presente nessa nanocarga, como explicado anteriormente para os nanocompósitos obtidos por reometria de torque. Assim, poucas moléculas de monômero residual estariam livres para pós-polimerizar durante o processamento desses nanocompósitos (e durante o período de tempo utilizado nesse ensaio); por outro lado, as menores interações com as

nanocargas não tratadas e tratadas com aminossilano possibilitam que esses monômeros residuais possam pós-polimerizar em uma maior extensão, principalmente na forma de ramificações (levando a um aumento mais significativo em G' do que em G'' com o tempo), sendo responsável por esse aumento significativo na viscosidade complexa desses materiais com o tempo.

Finalmente, avaliou-se também o comportamento desses materiais em ensaios de fluência e recuperação elástica; as curvas obtidas encontram-se na Figura 4.29.

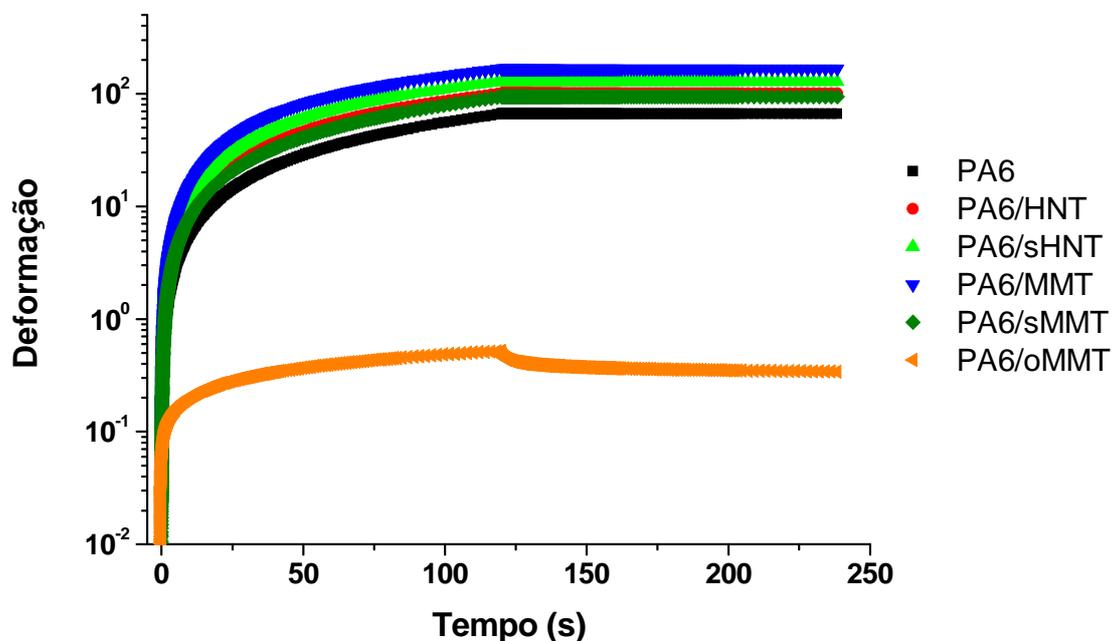


Figura 4.29 Fluência ($\tau = 1000\text{Pa}$, $t = 120\text{s}$) e recuperação elástica ($\tau = 0\text{Pa}$, $t = 120\text{s}$) dos nanocompósitos extrudados, a 250°C .

Diferentemente do observado para os materiais obtidos por reometria de torque, a adição das NCs levou a um aumento da deformação dos nanocompósitos (exceto para PA6/oMMT, onde verificou-se uma redução muito significativa). Na Tabela 4.14 são apresentados os dados de deformação recuperável calculados a partir das curvas acima.

Tabela 4.14 Deformação recuperável (γ_r) dos nanocompósitos extrudados.

Material	γ_r (%)	Material	γ_r (%)
PA6	0,07	PA6/MMT	0,12
PA6/HNT	0,15	PA6/sMMT	0,08
PA6/sHNT	0,11	PA6/oMMT	34,60

Apesar do aumento na deformação, a inclusão das NCs resultou em um aumento na deformação recuperável dos nanocompósitos, indicando, portanto, um maior comportamento elástico nesses sistemas; comparando-se com os valores obtidos para os nanocompósitos produzidos por reometria de torque (Tabela 4.8), para um mesmo teor nominal de NC, observa-se também um aumento em γ_r , inclusive para a própria PA6 pura. Provavelmente durante o processo de extrusão da PA6 pura, a formação de ramificações foi mais acentuada do que aquela observada durante o processamento por reometria de torque, aumentando as características elásticas da PA6 pura. Nos nanocompósitos não percolados, a presença das NCs deve ter dificultado a pós-polimerização dos monômeros residuais durante a extrusão, explicando a maior deformação observada nesses sistemas durante o ensaio de fluência. Esse comportamento é justificado também pelas curvas de η^* em função do tempo (Figura 4.28), onde a taxa de aumento de viscosidade é muito maior para os nanocompósitos não percolados quando comparado com a PA6 pura, indicando a presença de uma maior quantidade de monômero residual nos nanocompósitos não percolados, após a extrusão.

4.3.4 Conclusões Preliminares

A partir dos resultados obtidos para os nanocompósitos extrudados pode-se chegar as seguintes conclusões:

- ✓ A incorporação das NCs não afetou significativamente a estabilidade térmica dos nanocompósitos, quando comparado à PA6; além disso, comprovou-se a presença dos modificadores orgânicos das NCs após a extrusão dos nanocompósitos;
- ✓ A adição das NCs levou a um aumento da cristalinidade dos sistemas, além de favorecer a formação da fase γ da PA6 durante o processo de cristalização;
- ✓ O maior cisalhamento aplicado durante o processo de extrusão dos nanocompósitos auxiliou na dispersão e distribuição das nanocargas na matriz polimérica, aumentando as características elásticas desses sistemas, quando comparado aos nanocompósitos obtidos por reometria de torque, para um mesmo teor nominal de NC;
- ✓ O processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas de montmorilonita se mostrou mais dependente das interações polímero-NC do que do cisalhamento aplicado durante o processamento.

Esperava-se que o maior cisalhamento durante o processo de extrusão pudesse melhorar a dispersão da sMMT na matriz de PA6, facilitando inclusive o processo de intercalação das cadeias poliméricas; porém, com isso não foi observado e como o sistema continuou não apresentando propriedades satisfatórias, optou-se por não mais utilizá-lo para a obtenção dos filmes tubulares.

4.4 Obtenção e Caracterização dos Filmes de Nanocompósitos

Como descrito na seção 3.2.5, nanocompósitos de PA6 com as diferentes nanocargas obtidos através de extrusão de rosca dupla foram conformados através da técnica de extrusão de filmes tubulares, obtendo-se filmes em 4 condições operacionais distintas, utilizando-se diferentes razões de estiramento e sopro, buscando-se obter filmes biorientados anisotrópicos. A influência dessas condições de processamento na estruturação e nas

propriedades dos filmes foi avaliada por diferentes técnicas, e os resultados obtidos são descritos nas seções subsequentes.

Uma avaliação prévia da processabilidade da PA6 pura foi realizada, buscando-se determinar as razões de estiramento e sopro mínimas e máximas que poderiam ser aplicadas durante o processamento dos filmes tubulares, obtendo-se filmes a partir de bolhas estáveis e com boa regularidade dimensional, a uma vazão (Q) de material constante. Os valores mínimo e máximo de BUR determinados foram de 1 e 2, respectivamente. Para BUR = 1, o filme apresenta o mesmo diâmetro da matriz, indicando a obtenção de filmes com o mínimo de estiramento na direção DT; já o máximo estiramento nessa direção foi observado para um valor de BUR = 2, delimitado primordialmente pelas dimensões e design da matriz de extrusão do equipamento utilizado. Com relação aos valores de TUR, foram observadas bolhas estáveis apenas a partir do uso de uma velocidade de puxamento de 3mm/min, para um valor de TUR correspondente de 10; utilizando-se valores de velocidade de puxamento acima de 6mm/min (TUR = 20), o colapso da bolha era observado, sendo então esse valor determinado como o máximo estiramento aplicado na direção DM. Assim, definiram-se as quatro condições de sopro aplicadas durante o processamento dos filmes tubulares (ver Tabela 3.3), obtendo-se filmes para os valores mínimos de BUR e TUR (C1), para valores máximos de BUR e TUR (C4) e para valores intermediários desses parâmetros (C2 e C3, onde se manteve um parâmetro em seu valor mínimo e o outro em seu valor máximo).

Vale a pena ressaltar que as alterações nas condições de processamento levaram à obtenção de filmes com diferentes espessuras (Tabela 3.3), uma vez que os principais parâmetros típicos desse método de conformação apresentam uma grande interdependência. As relações entre os parâmetros típicos do processo de obtenção de filmes tubulares podem ser vistas, resumidamente, na Figura 4.30.

Assim, deve-se tomar cuidado ao se fazer comparações entre os comportamentos de um mesmo material, processado nas diferentes condições de sopro, já que a espessura entre os filmes obtidos apresenta uma grande variação. Dessa forma, serão privilegiadas as comparações entre os diferentes

materiais avaliados, dentro de uma mesma condição de sopro, por seus filmes apresentarem espessuras similares.

$$Espessura = f(TUR, BUR, Q, B)$$

$$Q = f(N)$$

$$BUR = \frac{R_f}{R_i} \left\{ \begin{array}{l} R_f = f(Q_{ar}, V_p, Q, B) \\ R_i = cte \end{array} \right.$$

$$TUR = \frac{V_p}{V_0} \left\{ \begin{array}{l} V_p = f(V_p) \\ V_0 = f(Q) \end{array} \right.$$

Figura 4.30 Relações de dependência entre os parâmetros típicos do processo de obtenção de filmes tubulares. TUR é a razão de estiramento, BUR a razão de sopro, Q é a vazão, B é o inchamento de extrudado, N é a rotação da rosca, Q_{ar} é a vazão de ar utilizada para insuflar a bolha, V_p é a velocidade de puxamento dos rolos de colapsagem, R_f é o raio final do filme, R_i é o raio inicial do filme (raio da matriz de extrusão) e V_0 é a velocidade de saída do material fundido na matriz [131].

Os filmes tubulares de PA6 pura e de nanocompósitos de PA6 com as diferentes nanocargas, obtidos em diferentes condições de processamento, apresentaram boa regularidade dimensional, com baixa variação de espessura em todo o seu diâmetro. Na Figura 4.31 são apresentadas fotografias de todos os filmes produzidos.

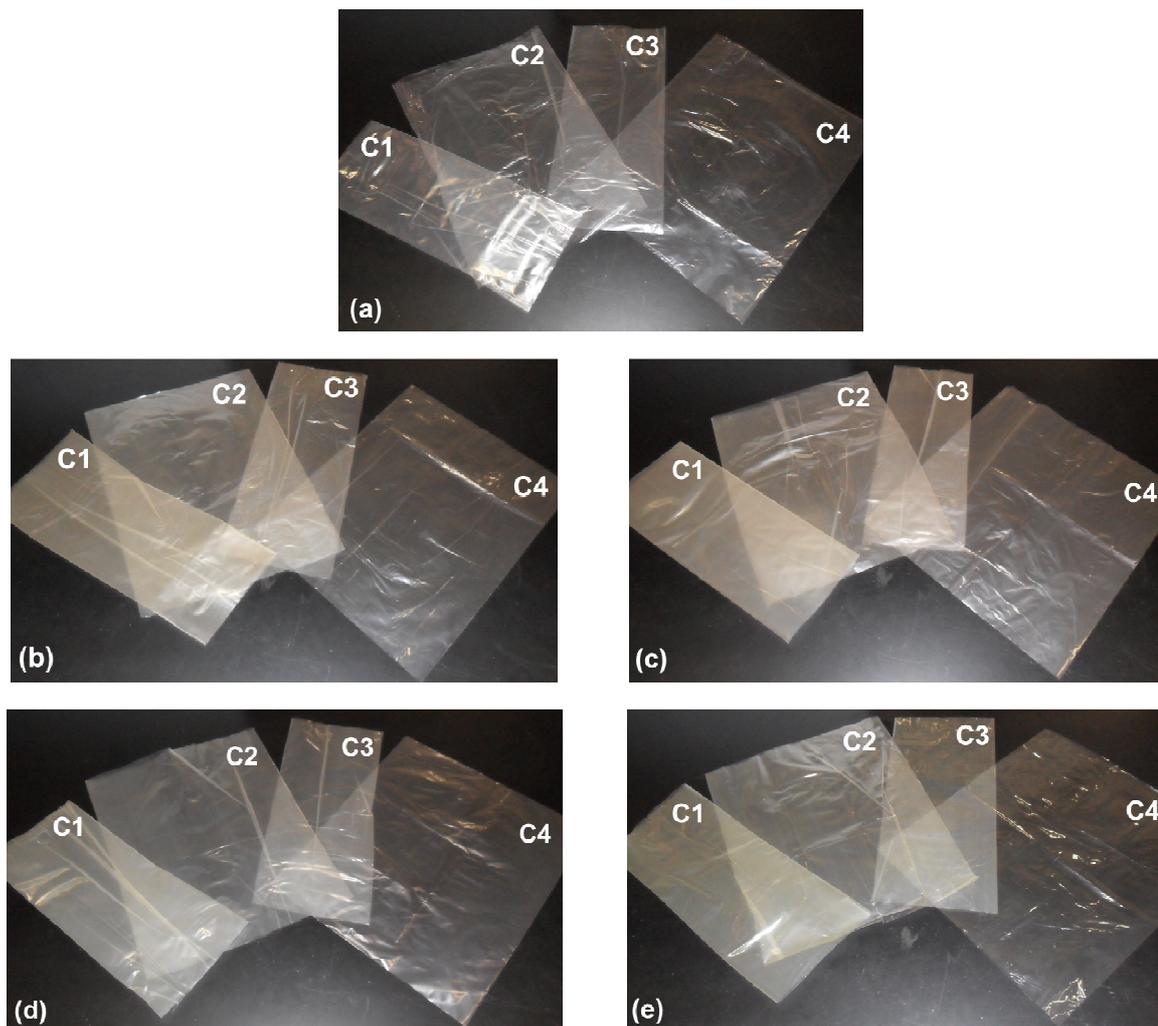


Figura 4.31 Filmes tubulares obtidos nas diferentes condições de processamento. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

4.4.1 Caracterização dos Filmes Tubulares

4.4.1.1 Cristalinidade, Polimorfismo e Intercalação

A caracterização das fases cristalinas da PA6 e dos índices de cristalinidade dos filmes tubulares foi realizada através das técnicas de DSC e WAXD. O uso conjunto das duas técnicas se fez necessário devido aos seguintes fatores:

- ✓ A presença de uma orientação preferencial dos cristais de PA6, inerente ao método de conformação utilizado, impossibilita o uso da técnica de WAXD para avaliar quantitativamente a cristalinidade desses sistemas [132], sendo, portanto, o seu uso restrito aqui apenas para a verificação das fases cristalinas formadas após o resfriamento dos filmes tubulares;
- ✓ A possibilidade da fase γ da PA6 ser transformada em fase α durante o aquecimento [8, 133] no ensaio de DSC impossibilita uma correta determinação das formas polimórficas presentes nos filmes.

As curvas de DSC relativas ao primeiro aquecimento dos filmes de PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NC encontram-se na Figura 4.32.

Para todos os filmes estudados foi verificada uma transição na região entre 80 e 130°C (o posicionamento exato varia de acordo com a amostra), possivelmente relacionada com a presença e relaxação de uma fase amorfa rígida, formada devido às condições de processamento e resfriamento empregadas durante a obtenção dos filmes. A existência de uma fase amorfa rígida em diferentes polímeros semicristalinos (inclusive a PA6) vem sendo amplamente estudada, sendo ela caracterizada como uma componente intermediária entre as fases amorfa e cristalina, apresentando contribuição própria para as propriedades dos materiais poliméricos, porém não participando do processo de transição vítrea da fase amorfa móvel; também não apresenta contribuição para o calor de fusão dos cristais, podendo ser formada tanto durante a cristalização quanto durante o resfriamento após a cristalização [134, 135]. Devido à presença dessa larga transição e das limitações típicas da técnica para a determinação da temperatura de transição vítrea de polímeros semicristalinos, optou-se por não se calcular os valores de T_g dos filmes, uma vez que uma alta imprecisão estaria presente nos dados obtidos. Esses valores foram obtidos através das curvas de DMTA, sendo apresentados futuramente. Na Tabela 4.15 são mostrados os dados de T_m , ΔH_f e ΔH_c obtidos a partir das curvas da Figura 4.32.

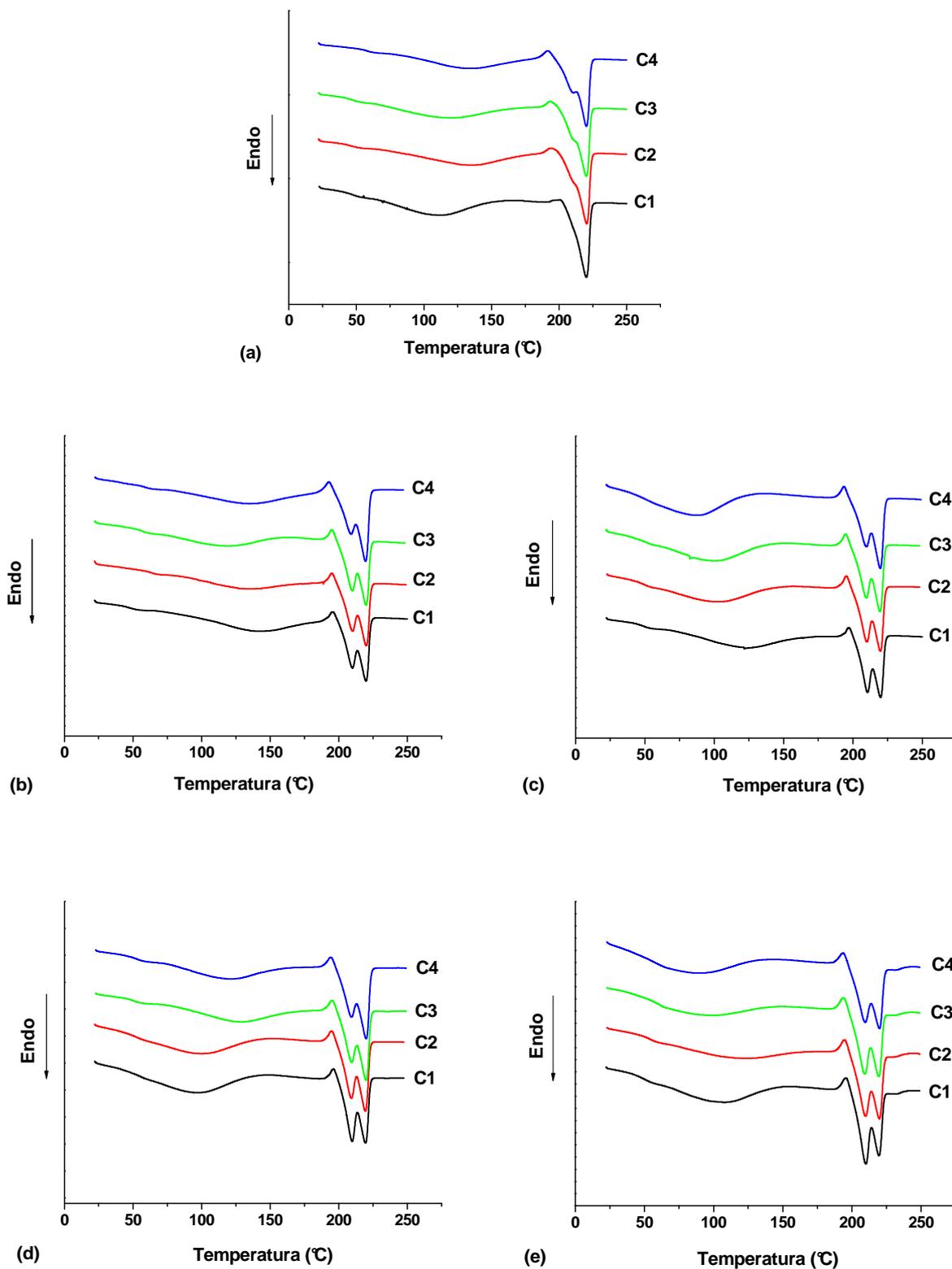


Figura 4.32 Curvas de DSC (1º aquecimento) dos filmes tubulares. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

Tabela 4.15 Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) dos filmes tubulares, obtidos através das curvas de DSC no 1º aquecimento.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PA6 C1	----- / 220,2	56,4	1,1	23,0
PA6 C2	210,9 / 220,6	60,1	3,8	23,5
PA6 C3	209,8 / 220,3	61,9	3,2	24,5
PA6 C4	209,1 / 220,3	67,1	6,1	25,4
PA6/HNT C1	209,8 / 219,9	57,7	4,1	23,8
PA6/HNT C2	209,9 / 220,2	59,7	3,0	25,2
PA6/HNT C3	209,9 / 220,1	61,7	4,1	25,6
PA6/HNT C4	209,1 / 219,5	63,8	3,6	26,7
PA6/sHNT C1	210,5 / 219,9	57,1	3,2	24,0
PA6/sHNT C2	210,0 / 219,9	63,0	4,0	26,2
PA6/sHNT C3	209,6 / 219,6	63,5	4,3	26,4
PA6/sHNT C4	209,7 / 219,8	65,4	5,1	26,9
PA6/MMT C1	209,9 / 219,6	59,9	3,0	25,2
PA6/MMT C2	209,2 / 219,5	61,6	4,0	25,6
PA6/MMT C3	209,5 / 220,0	59,6	3,3	25,0
PA6/MMT C4	209,4 / 220,1	62,3	3,5	26,1
PA6/oMMT C1	210,2 / 219,7	58,2	3,2	24,0
PA6/oMMT C2	209,9 / 220,0	57,4	4,0	23,4
PA6/oMMT C3	209,3 / 219,5	57,5	3,6	23,6
PA6/oMMT C4	209,7 / 220,1	55,7	3,5	22,8

Para todos os filmes é possível observar um pico exotérmico de cristalização, em aproximadamente 195°C (abaixo de T_m), possivelmente relacionado com a transformação de parte da fase γ da PA6 em fase α , durante o aquecimento. Com exceção do filme de PA6 obtido na condição de processamento C1, para todos os demais filmes foram observados dois picos

de fusão cristalina, um próximo a 210°C e outro próximo a 220°C. Alguns autores têm correlacionado a presença do pico em menor temperatura à fusão cristalina da fase γ da PA6 [136, 137], uma vez que esses cristais apresentam um menor grau de empacotamento, quando comparado ao da fase α . Porém, é incorreto afirmar e avaliar esses picos como fases cristalinas distintas utilizando-se apenas as curvas obtidas por DSC, uma vez que tais comportamentos podem estar refletindo a presença de lamelas com diferentes dimensões e uma distribuição larga de tamanhos de cristalitos de PA6, por exemplo [138]. Assim, prefere-se aqui apenas avaliar a cristalinidade total das amostras, utilizando-se da técnica de WAXD para definir quais as fases cristalinas presentes nos filmes de PA6 e PA6/NC obtidos. Os valores de X_c , calculados a partir da equação 3.7, também se encontram na Tabela 4.15.

Como tendência geral, pode-se afirmar que condições de processamento mais severas (maior taxa de alongação e maior razão de sopro) levam a obtenção de filmes com maior cristalinidade; além disso, a presença das NCs também influencia no processo de cristalização; para uma mesma condição de processamento, as cristalinidades dos filmes de nanocompósitos são ligeiramente superiores que a do filme de PA6 pura, como esperado. A única exceção foi o comportamento dos filmes de nanocompósitos de PA6/oMMT, que não apresentaram variação significativa de cristalinidade para as diferentes condições de processamento, além de possuírem cristalinidades similares ou inferiores aos filmes de PA6 pura. Tal comportamento pode ser explicado pela inabilidade das cadeias poliméricas serem totalmente incorporadas pelas lamelas cristalinas em crescimento durante o processo de cristalização: a presença de altas concentrações de lamelas de oMMT dispersas na matriz de PA6 impede a formação de domínios cristalinos grandes, devido à limitação espacial e restrições impostas às cadeias poliméricas pelo alto número de lamelas de silicato, gerando estruturas cristalinas menores e com mais defeitos [8]. A influência da NC na cristalização dos nanocompósitos mostra-se dependente também de seu grau de dispersão; ao obter-se os filmes tubulares, provavelmente individualizou-se ainda mais as lamelas de oMMT dispersas na matriz de PA6 e seu efeito nucleante

(observado anteriormente para os nanocompósitos obtidos por reometria de torque) foi suplantado pelas restrições espaciais inerentes ao aumento da área superficial de contato entre a matriz e as lamelas de oMMT.

Após o primeiro aquecimento aplicado nos ensaios de DSC, os materiais foram deixados em uma isoterma a 250°C, por um período de tempo de 5min, para eliminação do histórico térmico das amostras e, conseqüentemente, diminuição dos efeitos do processamento aplicado anteriormente. Assim, avaliou-se o comportamento durante o resfriamento a partir de 250°C até a temperatura ambiente (Figura 4.33) e também o 2º aquecimento (Figura 4.34), da temperatura ambiente até 250°C.

A partir das curvas obtidas, foram calculadas as temperaturas de cristalização e de fusão, bem como as variações de entalpia relativas a cada uma dessas transformações. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 4.16.

Pode-se notar que a presença das nanocargas pouco influenciou na temperatura de cristalização das amostras, estando todas contidas na estreita faixa entre 187 e 189°C. Além disso, para um mesmo material anteriormente processado sob condições distintas, o tempo em isoterma demonstra ter sido suficiente para eliminar o histórico térmico e de processamento dos materiais, uma vez que os valores de T_c e de ΔH_c são muito similares.

Já em relação aos dados obtidos para o 2º aquecimento, a transição relativa à fase amorfa rígida não é mais observada, comprovando-se o fato de tal estrutura ter sido formada devido às condições de processamento e resfriamento empregadas durante a conformação dos filmes tubulares, sendo, portanto, reversível. Além disso, a intensidade relativa ao pico de fusão observado a menores temperaturas diminuiu, e um ligeiro aumento de cerca de 3°C da temperatura média relativa a essa transformação foi observada, para todos os materiais avaliados. Tal comportamento é um indício da formação de cristais com maior regularidade nas condições de cristalização empregadas durante o ensaio de DSC; a formação da fase α pode ter sido favorecida, uma vez que a cristalização ocorreu em condições mais controladas e em menores taxas de resfriamentos que aquelas verificadas durante o sopro dos filmes tubulares.

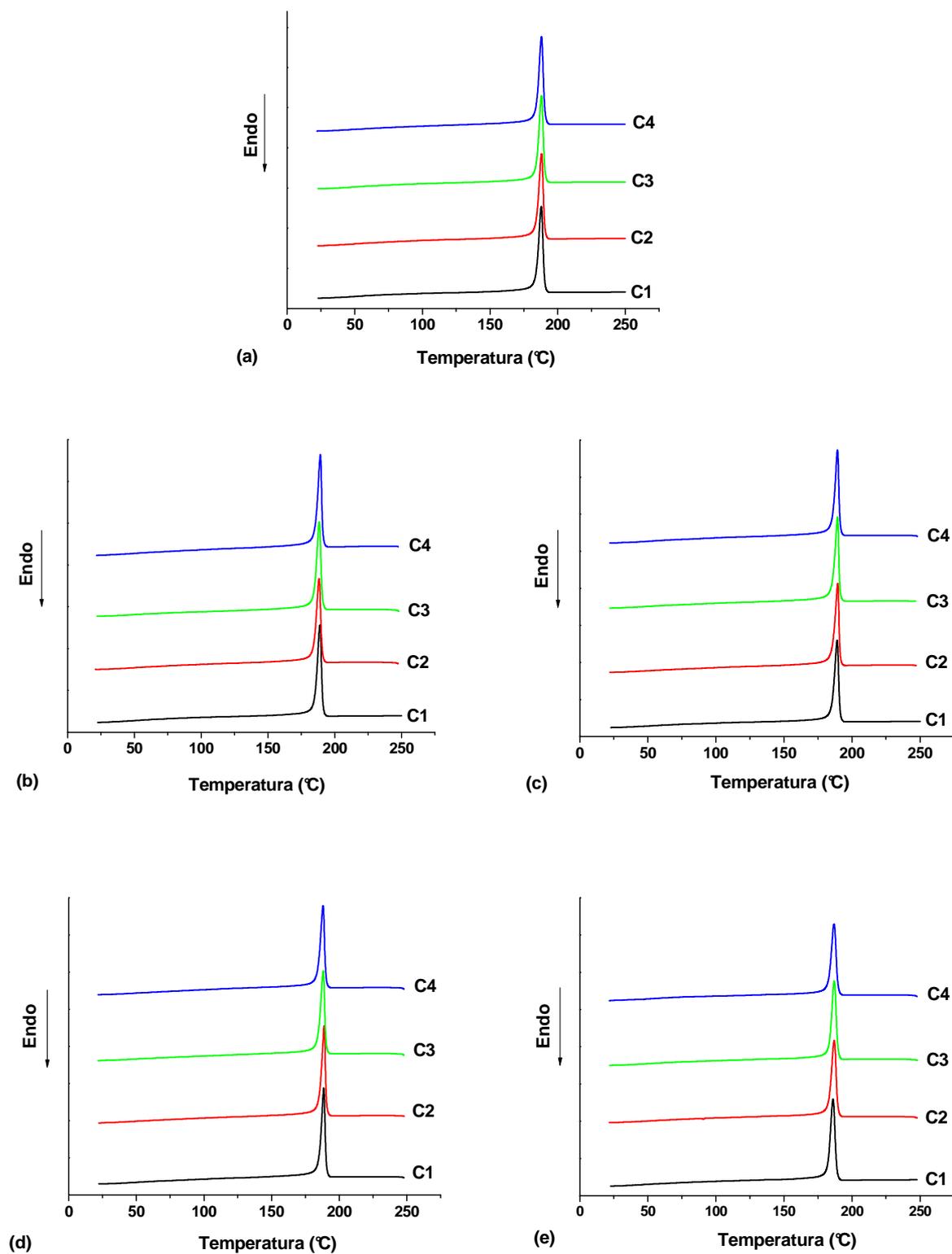


Figura 4.33 Curvas de DSC (resfriamento) dos filmes tubulares. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

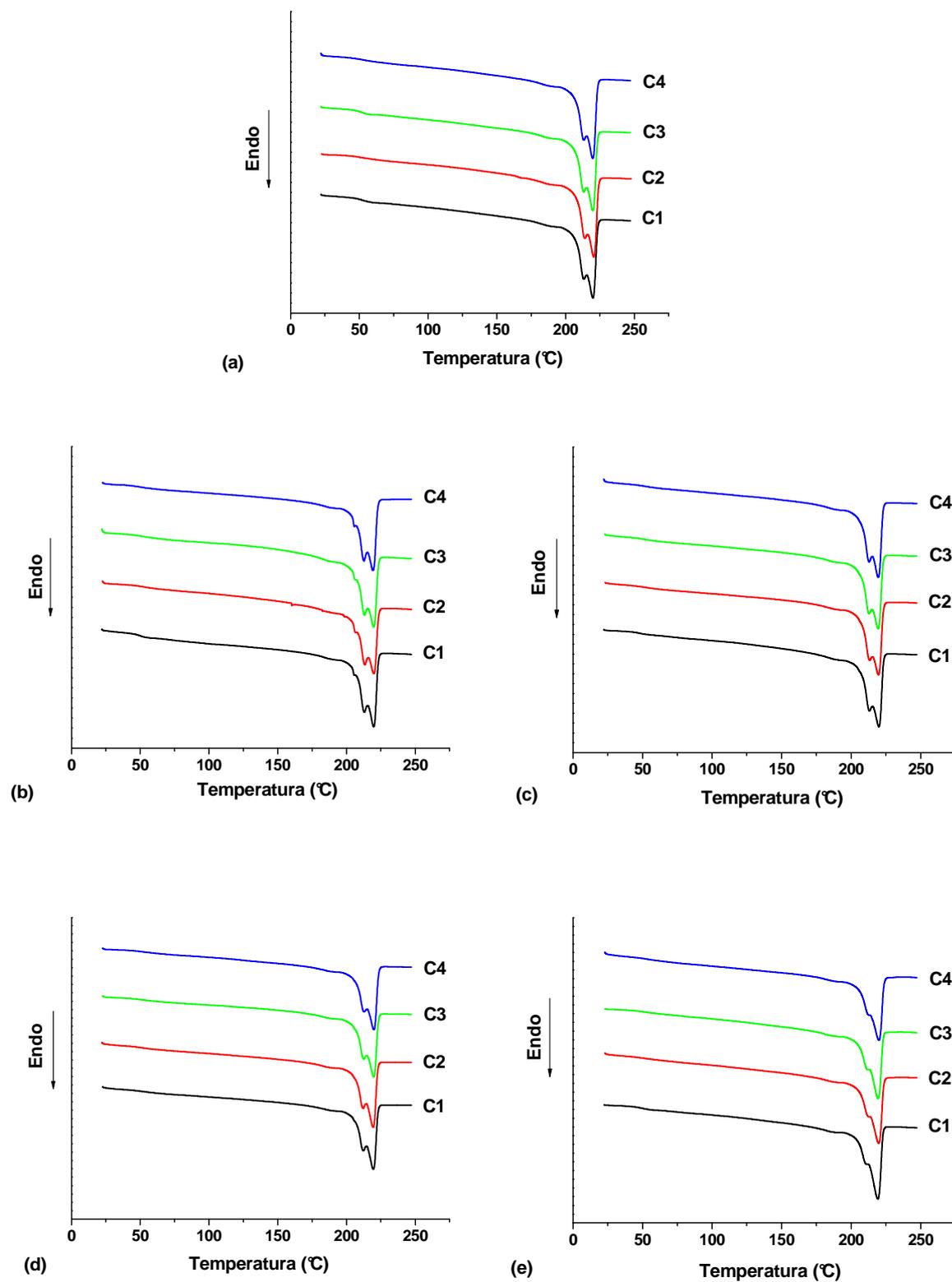


Figura 4.34 Curvas de DSC (2º aquecimento) dos filmes tubulares. (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

Tabela 4.16 Valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) durante resfriamento e de temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_f) durante 2° aquecimento, obtidos através das curvas de DSC.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
PA6 C1	187,9	64,8	213,2 / 219,8	65,4
PA6 C2	188,1	67,1	213,2 / 219,9	67,2
PA6 C3	188,0	69,1	213,1 / 219,9	63,9
PA6 C4	188,0	69,7	213,1 / 219,9	63,0
PA6/HNT C1	188,8	65,3	212,9 / 219,9	60,7
PA6/HNT C2	188,2	64,9	213,1 / 219,9	55,6
PA6/HNT C3	188,4	64,7	213,1 / 219,8	56,0
PA6/HNT C4	189,2	67,8	212,7 / 219,4	66,7
PA6/sHNT C1	189,1	65,2	213,2 / 220,0	61,0
PA6/sHNT C2	189,6	68,4	213,1 / 219,8	63,4
PA6/sHNT C3	189,4	67,2	213,2 / 219,4	64,0
PA6/sHNT C4	189,4	67,8	212,6 / 219,6	63,3
PA6/MMT C1	188,6	66,4	211,9 / 219,6	61,8
PA6/MMT C2	188,9	67,6	212,0 / 219,5	62,7
PA6/MMT C3	188,2	66,6	212,5 / 219,8	59,9
PA6/MMT C4	188,0	65,2	212,9 / 220,0	60,6
PA6/oMMT C1	186,1	69,2	210,2 / 219,3	64,4
PA6/oMMT C2	187,0	69,4	212,3 / 219,8	59,1
PA6/oMMT C3	187,0	66,6	211,8 / 219,3	56,3
PA6/oMMT C4	186,9	64,6	212,6 / 219,9	54,2

Mesmo aparentemente em menor quantidade, ainda verifica-se indícios de formação de fase γ após o tratamento térmico das amostras de nanocompósitos durante o ensaio de DSC, muito possivelmente relacionada à presença das nanocargas, que dificultam um perfeito empacotamento das cadeias poliméricas, favorecendo a cristalização dessa fase da PA6.

Os filmes tubulares também foram avaliados através da técnica de WAXD, para determinar mais precisamente quais as fases da PA6 presentes após a cristalização dos sistemas obtidos nas diferentes condições de processamento. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 4.35.

Pode-se afirmar que os difratogramas obtidos corroboram com os dados anteriormente verificados na análise do 1º aquecimento de DSC: apenas para o filme tubular PA6 C1 a fase α é predominante, como pode ser observado pela presença marcante dos picos de difração 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 os demais filmes de PA6, vê-se uma redução gradual da porcentagem de fase α , com consequente aumento da presença de fase γ , através da diminuição da intensidade relativa aos picos da fase α e crescimento da intensidade relativa dos picos da fase γ , localizados 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). Para o filme PA6 C4, obtido sob as condições mais severas de estiramento e sopro, a predominância de fase γ é ainda maior, como esperado.

Para os filmes tubulares de nanocompósitos, a inclusão das nanocargas também favorece a cristalização da PA6 em sua forma polimórfica γ , sendo essa fase predominante para todas as condições de processamento utilizadas; mais uma vez, as condições de processamento mais severas levam a uma maior presença dessa fase. Esses dados nos permitem afirmar que a primeira transição de fusão observada nos ensaios de DSC dos filmes está realmente 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 . Na fase α há uma maximização das ligações de hidrogênio entre as moléculas de PA6, formando estruturas mais estáveis e rígidas. O conhecimento das fases presentes nos filmes é de extrema importância, uma vez que elas afetam inclusive suas propriedades finais: com a maior presença de fase γ , espera-se um decréscimo proporcional da rigidez do sistema e uma maior deformação durante solicitação mecânica, por exemplo.

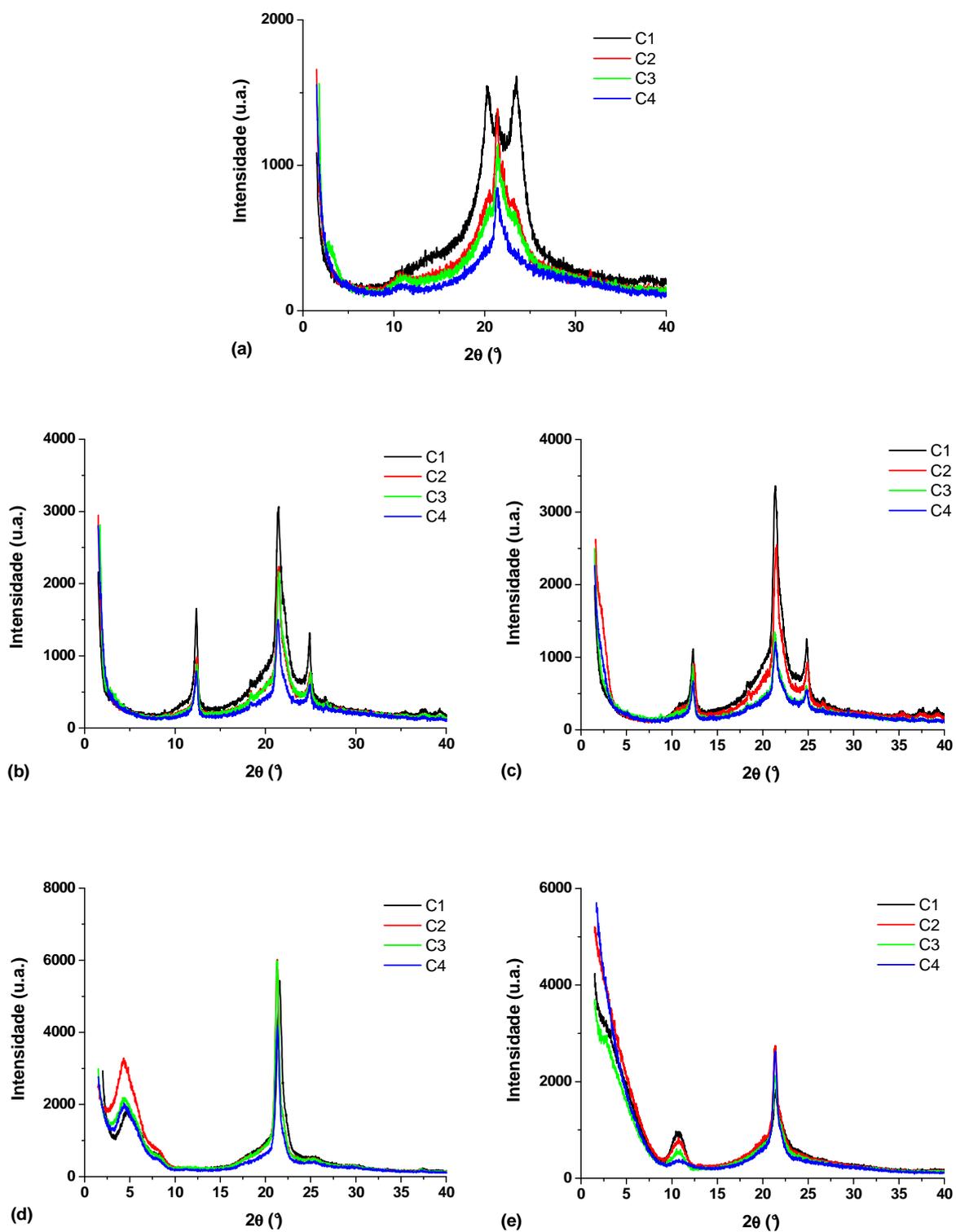


Figura 4.35 Difratoigramas de raios-X dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

Finalmente, a técnica de WAXD também foi utilizada para avaliar a extensão do processo de intercalação/esfoliação das lamelas de montmorilonita nos filmes tubulares. As distâncias basais calculadas a partir dos difratogramas das Figuras 4.35.d e 4.35.e são apresentadas na Tabela 4.17.

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

Amostra	2θ (°)	d₀₀₁ (nm)
PA6/MMT C1	4,60	1,92
PA6/MMT C2	4,30	2,05
PA6/MMT C3	4,38	2,02
PA6/MMT C4	4,34	2,04
PA6/oMMT C1	< 1,50	> 5,89
PA6/oMMT C2	< 1,50	> 5,89
PA6/oMMT C3	< 1,50	> 5,89
PA6/oMMT C4	< 1,50	> 5,89

Comparando-se os valores obtidos com aqueles calculados para os nanocompósitos produzidos por extrusão de rosca dupla (Tabela 4.12), pode-se notar que não houveram variações significativas na distância basal da MMT, não importando qual a condição de processamento utilizada para a obtenção dos filmes tubulares. Mais uma vez conclui-se que o cisalhamento (e no caso do processamento dos filmes tubulares, a alongação) apresenta uma influência restrita nos processos de intercalação e esfoliação de silicatos lamelares em matrizes poliméricas, sendo muito efetivo para a quebra inicial dos tactóides de MMT. Já para os filmes de PA6/oMMT, não foi observado, para nenhuma condição de processamento, o pico característico de difração do plano (001) da oMMT, na faixa de 2 θ avaliada, indicando mais uma vez uma possível esfoliação desse argilomineral na matriz de PA6. Tal estruturação será posteriormente confirmada através da avaliação por MET.

4.4.1.2 Nanoperiodicidade e Orientação das Lamelas de PA6

A nanoperiodicidade e a orientação das lamelas de PA6 nos filmes tubulares obtidos em diferentes condições de processamento foram avaliadas através da técnica de SAXS. Os ensaios foram realizados na linha SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas/SP; os dados obtidos necessitaram ser corrigidos antes de qualquer tratamento matemático para a obtenção dos parâmetros estruturais, a fim de se reduzir as diversas interferências típicas desse tipo de análise. 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 sua correção antes da subtração do espalhamento parasita. Essa intensidade parasita é originada do espalhamento pelo ar e pelas fendas que definem o feixe [70, 139].

Os padrões de SAXS bidimensionais corrigidos dos filmes tubulares de PA6, PA6/HNT, PA6/sHNT, PA6/MMT e PA6/oMMT encontram-se nas Figuras 4.36 a 4.40, respectivamente. A partir desses padrões bidimensionais, foram obtidas curvas de intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q), que apresentaram comportamento similar ao mostrado na Figura 2.16.b (seção 2.5.3.1), com a presença de um pico referente ao espalhamento gerado pelas lamelas cristalinas de espessura l_c e separadas periodicamente por fase amorfa com espessura l_a (modelo de 2 fases). Antes de se aplicar a correção de Lorentz e, conseqüentemente, obter os valores de período longo (L) das amostras analisadas, os valores de intensidade foram corrigidos quanto às flutuações de densidade eletrônica geradas pela temperatura, através do método de Bonart, que considera um desvio positivo da Lei de Porod relacionado a essas flutuações de densidade eletrônica [72, 140, 141]. Segundo a Lei de Porod, para um modelo de duas fases ideal, a intensidade de espalhamento a altos valores de q é dada por:

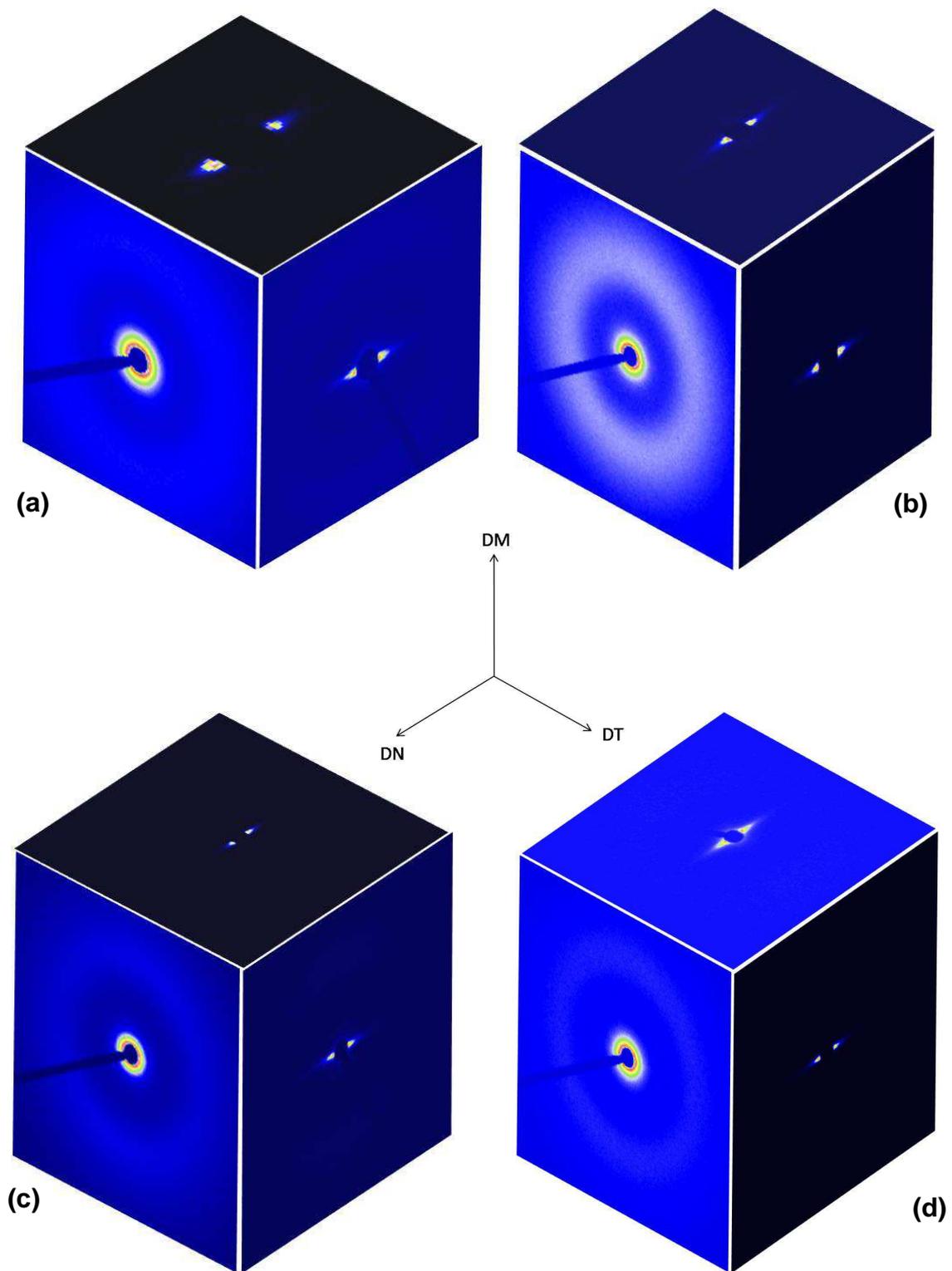


Figura 4.36 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

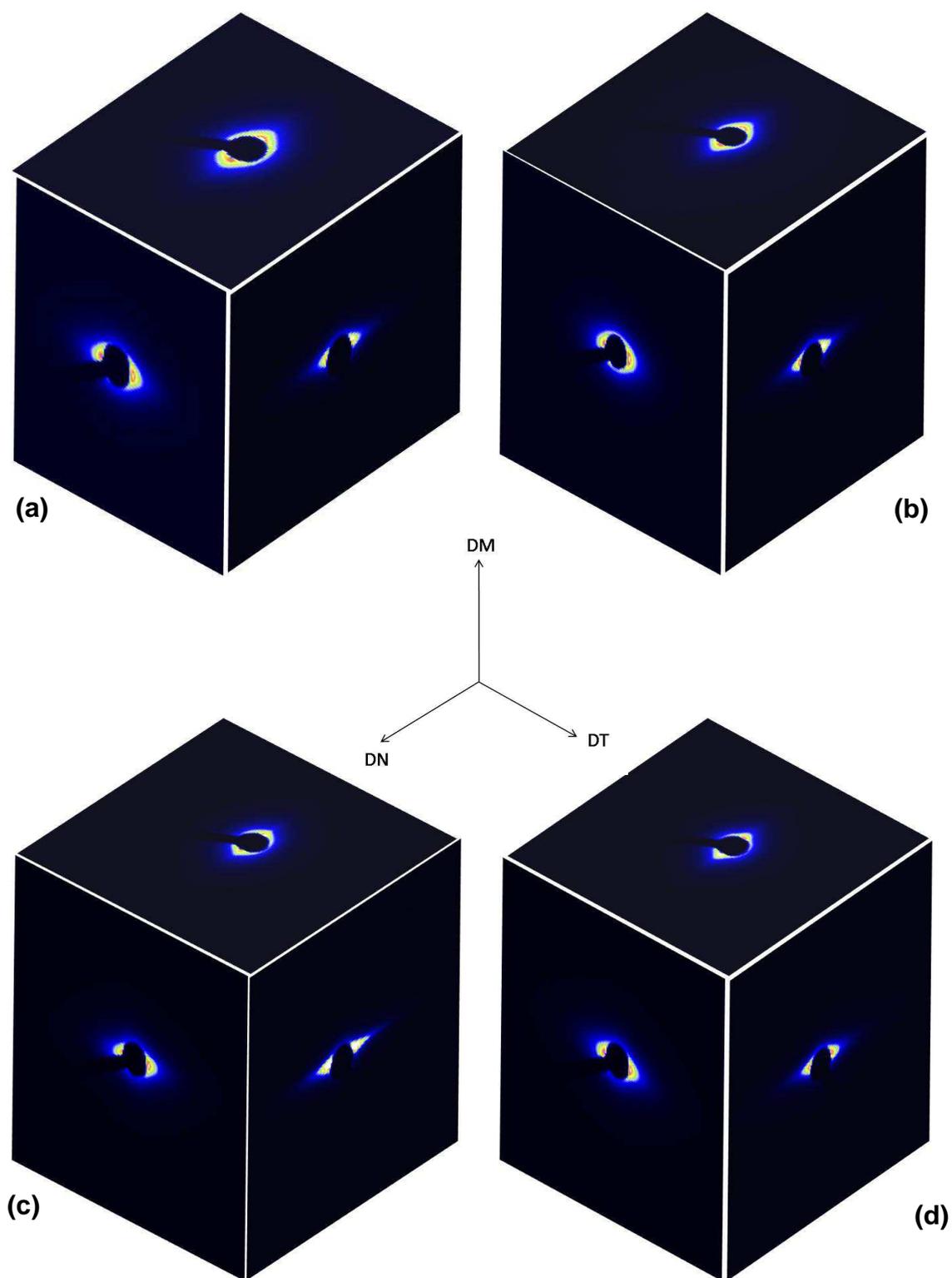


Figura 4.37 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6/HNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

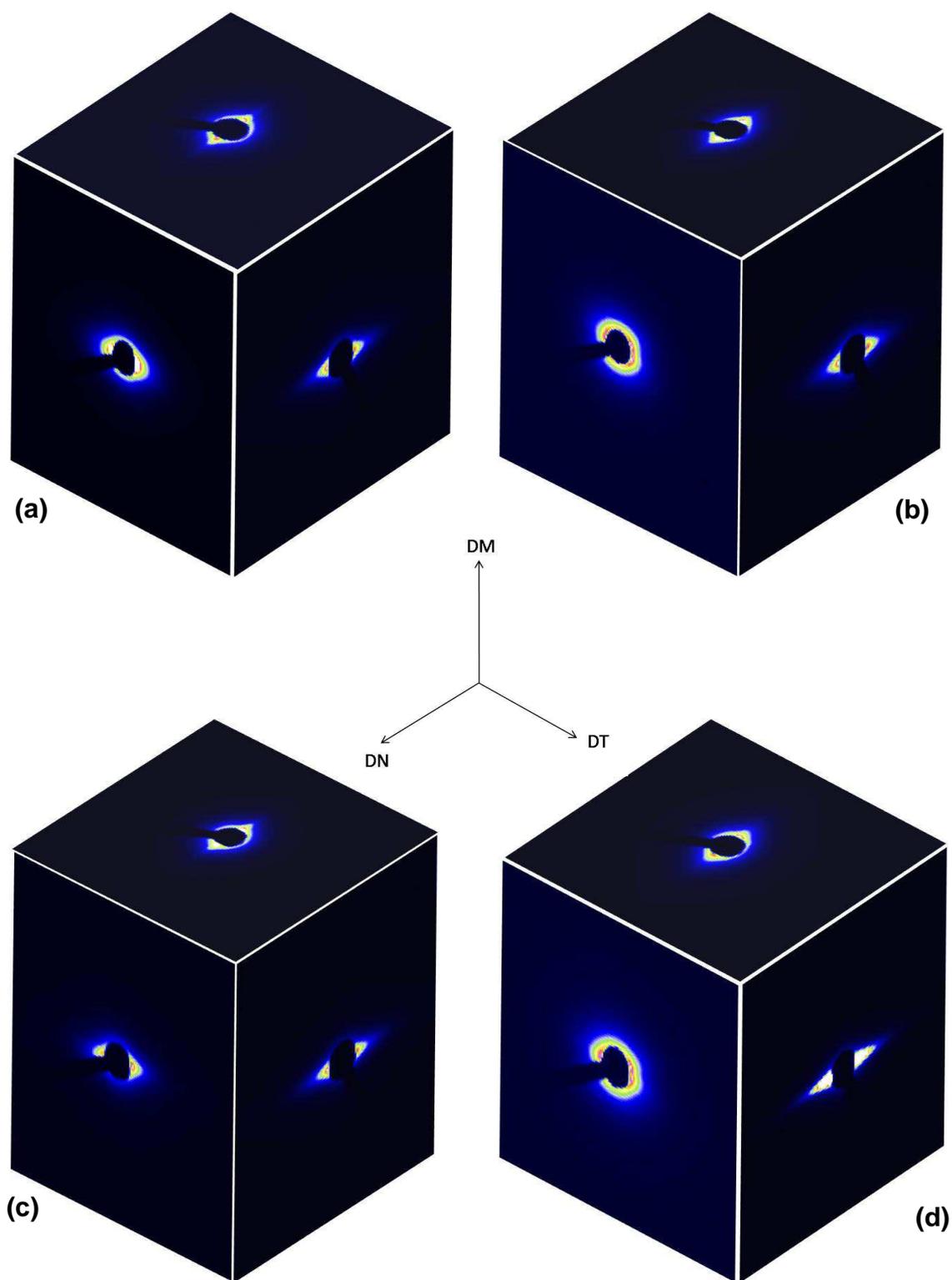


Figura 4.38 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6/sHNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

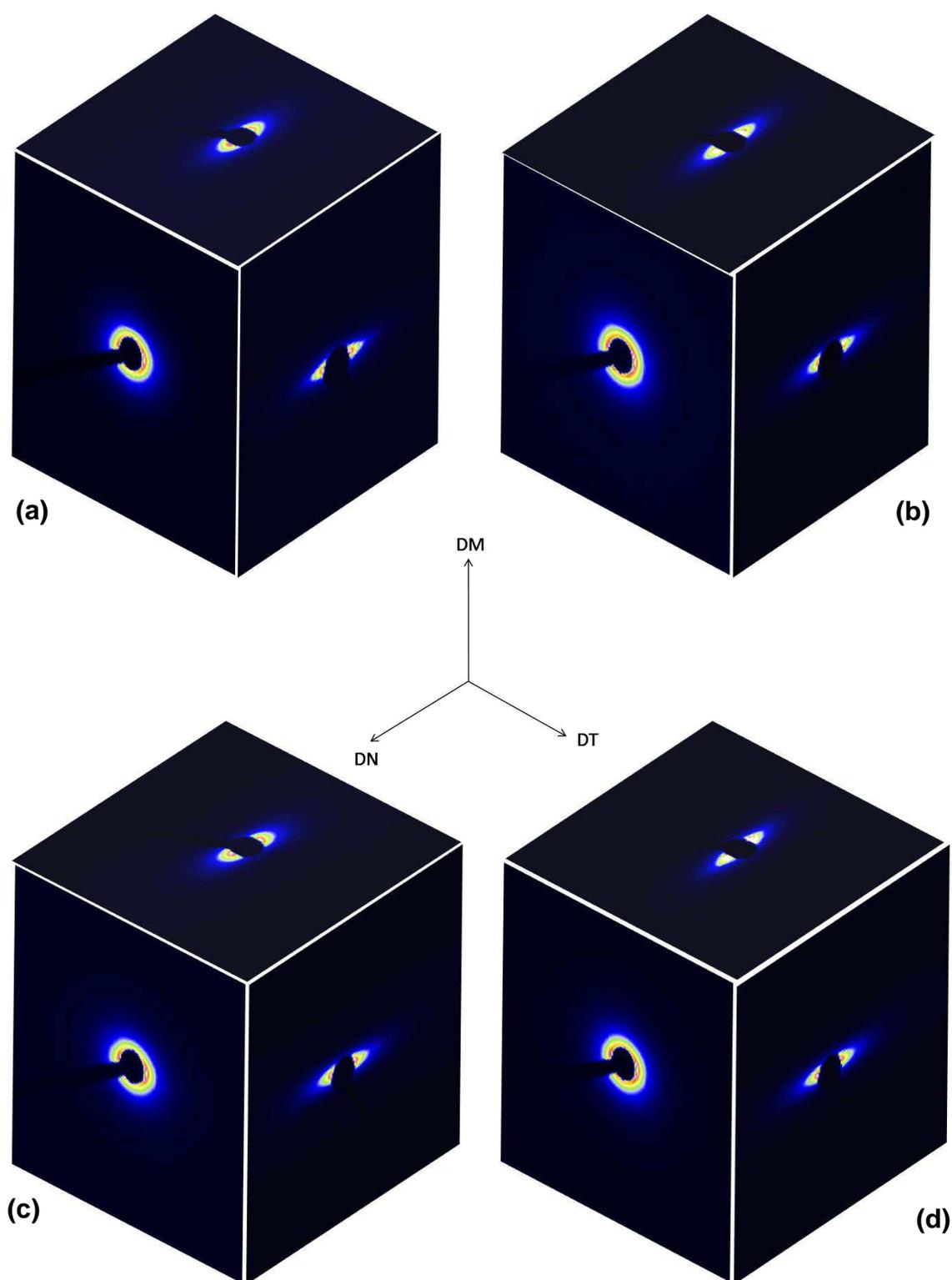


Figura 4.39 Padrões de difração bidimensionais de SAXS dos filmes tubulares de PA6/MMT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

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

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.

Assim, com a correlação de Bonart, a equação 4.2 se torna:

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

onde I_B é o fator correção do método de Bonart, o qual é determinado a partir da inclinação da curva $I(q) \cdot q^4$ em função de q^4 [142]. Como exemplo dessa metodologia, na Figura 4.41 é apresentada a curva obtida para o filme PA6 C1, avaliado em relação ao plano DMDT (ver Figura 3.6.a). Esse procedimento foi aplicado para todas as amostras analisadas.

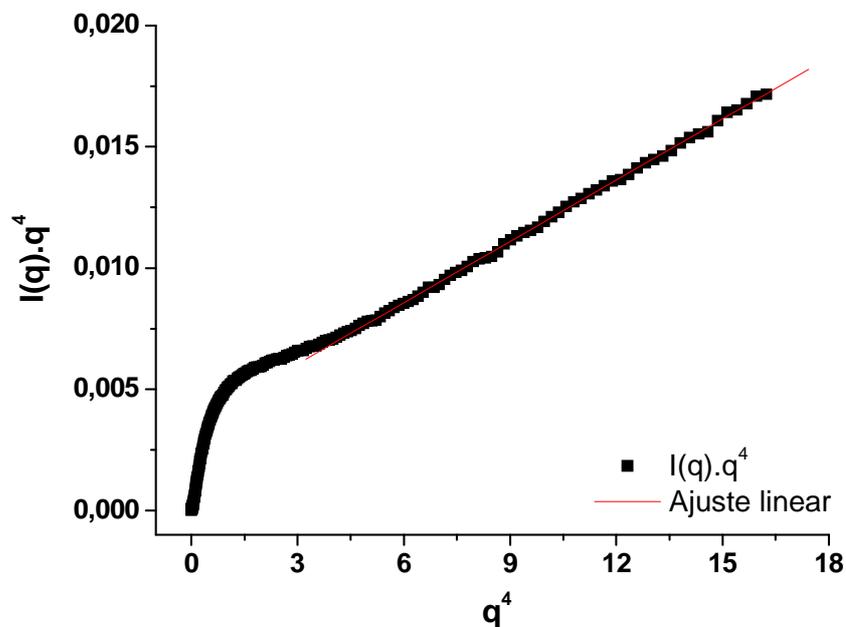


Figura 4.41 Determinação de I_B para o filme PA6 C1, avaliado com feixe incidente em relação ao plano DMDT.

Apesar das medidas de SAXS terem sido realizadas com o feixe incidindo em relação a três diferentes planos (DMDT, DNDM, DNDDT), não foram observadas variações significativas entre as curvas de I em função de q para um mesmo material, avaliado em relação aos diferentes planos. Assim, todas as curvas de $I(q)$ mostradas são relativas às análises dos diferentes filmes tubulares, em relação ao plano DMDT. Na Figura 4.42 são apresentadas as curvas de $I(q)$, já corrigidas pelo método de Bonart, para os filmes estudados. Já na Figura 4.43, são apresentadas as curvas obtidas aplicando-se a correção de Lorentz. Para cada curva da Figura 4.43 foi determinado o valor de q^* (valor de q associado ao máximo da curva de $I(q).q^2$ em função de q) e, a partir da equação 2.6, foram determinados os períodos longos de todas as amostras de filmes tubulares. Principalmente para as curvas dos filmes de nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/sHNT, a determinação de q^* foi dificultada pela largura dos picos observados e, por isso, o valor de q^* foi definido como o ponto onde a derivada da curva de $I(q).q^2$ em função de q é nula. Além do período longo, foi determinada também a espessura média das lamelas cristalinas, a partir da equação 2.7, utilizando-se os valores de X_c obtidos através das curvas de DSC (Tabela 4.15). Os valores desses parâmetros podem ser encontrados na Tabela 4.18.

Para os filmes de PA6 pura, não foram verificadas variações significativas nos valores de L para as diferentes condições de processamento empregadas. Há uma tendência de aumento da espessura de lamela para as condições mais severas (maiores BUR e TUR), refletindo o pequeno aumento de cristalinidade verificado por DSC.

Para os filmes de nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/sHNT, a grande largura dos picos das curvas de $I(q).q^2$ em função de q denotam que o espalhamento está sendo verificado para uma larga faixa de q (e, conseqüentemente, de 2θ), indicando a presença de lamelas cristalinas com larga distribuição de valores de período longo. É temerário quantificar mudanças nos valores de L e l_c para as diferentes condições de processamento e presença ou não de tratamento superficial na HNT, uma vez que a imprecisão na determinação dos valores médios desses parâmetros é

muito maior. O que se pode concluir é que a presença das NCs está influenciando o processo de formação e crescimento das lamelas cristalinas nos filmes e que, apesar de não serem verificadas alterações significativas nos valores médios de L , l_c e X_c em relação aos filmes de PA6 pura, a distribuição de tamanho das estruturas cristalinas formadas após o processo de cristalização dos nanocompósitos é alterada pela presença das NCs. Devido ao grande tamanho das partículas de HNT em relação às lamelas cristalinas da PA6, não foi possível observar espalhamento relativo às diferenças de densidade eletrônica entre a matriz e a NC, para a faixa de q avaliada durante os ensaios de SAXS.

Para os filmes de nanocompósito de PA6/MMT, verifica-se uma ligeira diminuição nos valores de L com o aumento de BUR e TUR (sendo o menor valor observado para o filme obtido na condição de processamento C4). Nesse caso, o processamento realizado em condições de fluxo mais severas e a presença da NC podem estar favorecendo a nucleação e dificultando o crescimento dos cristais de PA6, obtendo-se então filmes com mesma X_c , porém com menores valores de período longo.

Apesar da menor cristalinidade (medida por DSC) dos filmes de PA6/oMMT, não foram verificadas alterações significativas nos valores de L e l_c para os filmes desse nanocompósito, sendo que as mesmas tendências de comportamento observadas para os filmes de PA6/MMT estão presentes nesse sistema. Pelos resultados obtidos anteriormente para os nanocompósitos de PA6/oMMT produzidos por reometria de torque, espera-se que esse sistema seja o que apresente a melhor dispersão e a melhor interação entre a NC e a matriz polimérica. Como não se verifica um pico de intensidade relativa às diferenças de densidade eletrônica entre a matriz polimérica e as pilhas de oMMT, pode-se concluir que a oMMT deve estar praticamente esfoliada por toda a matriz de PA6, não sendo verificada nenhuma regularidade de empacotamento dessa carga inorgânica. Além disso, como não foram verificadas alterações de período longo, as lamelas de oMMT devem estar dispostas na região intercristalina [142].

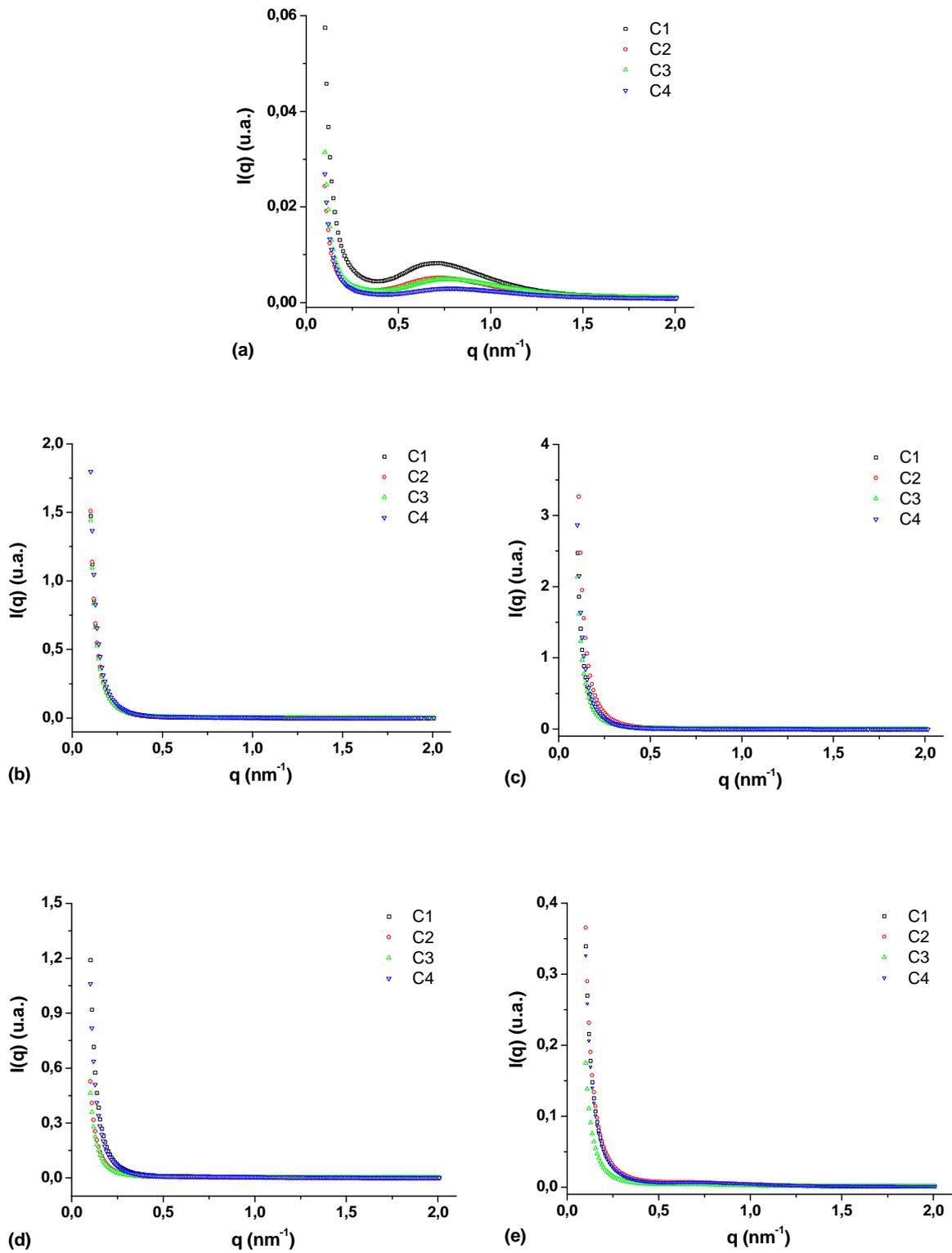


Figura 4.42 Curvas de $I(q)$ dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

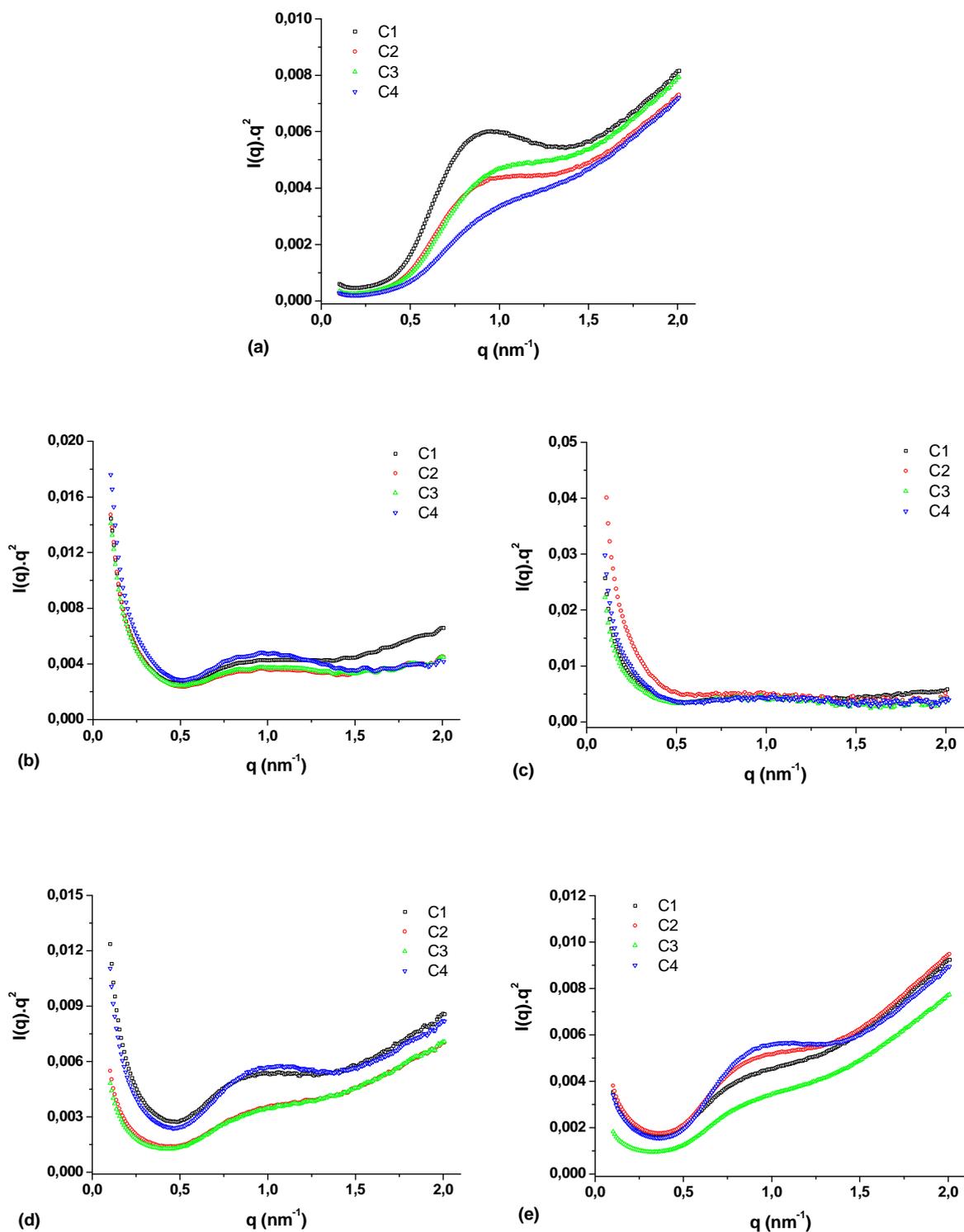


Figura 4.43 Curvas de $I(q) \cdot q^2$ (correção de Lorentz) dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

Tabela 4.18 Valores de q^* , período longo (L) e espessura de lamela cristalina (l_c) dos filmes tubulares.

Filme	q^* (nm ⁻¹)	L (Å)	l_c (Å)
PA6 C1	1,19	52,8	12,1
PA6 C2	1,20	52,4	12,3
PA6 C3	1,18	53,2	13,0
PA6 C4	1,17	53,7	13,6
PA6/HNT C1	1,13	55,6	13,2
PA6/HNT C2	1,16	54,2	13,6
PA6/HNT C3	1,20	52,4	13,4
PA6/HNT C4	1,25	50,3	13,4
PA6/sHNT C1	1,18	53,2	12,8
PA6/sHNT C2	1,16	54,2	14,2
PA6/sHNT C3	1,19	52,8	13,9
PA6/sHNT C4	1,17	53,7	14,4
PA6/MMT C1	1,12	56,1	14,1
PA6/MMT C2	1,14	55,1	14,1
PA6/MMT C3	1,13	55,6	13,9
PA6/MMT C4	1,21	51,9	13,5
PA6/oMMT C1	1,16	54,2	13,0
PA6/oMMT C2	1,14	55,1	12,9
PA6/oMMT C3	1,17	53,7	12,7
PA6/oMMT C4	1,19	52,8	12,0

Deve-se ressaltar que os valores calculados de l_c são valores médios de espessura lamelar, e a existência de regiões interfaciais de propriedades intermediárias à cristalina e à amorfa, bem como a existência de zonas intercristalinas, podem gerar discrepâncias entre o valor ideal e o valor real.

A orientação tridimensional das lamelas cristalinas foi avaliada segundo o procedimento descrito na seção 2.5.3.2. Nas Figuras 4.44 a 4.48 são apresentadas as curvas de intensidade em função do ângulo azimutal obtidas a

partir dos padrões bidimensionais de espalhamento, para todos os filmes tubulares avaliados com o feixe de raios-X incidente em relação aos 3 planos de referência estudados (Figura 3.6).

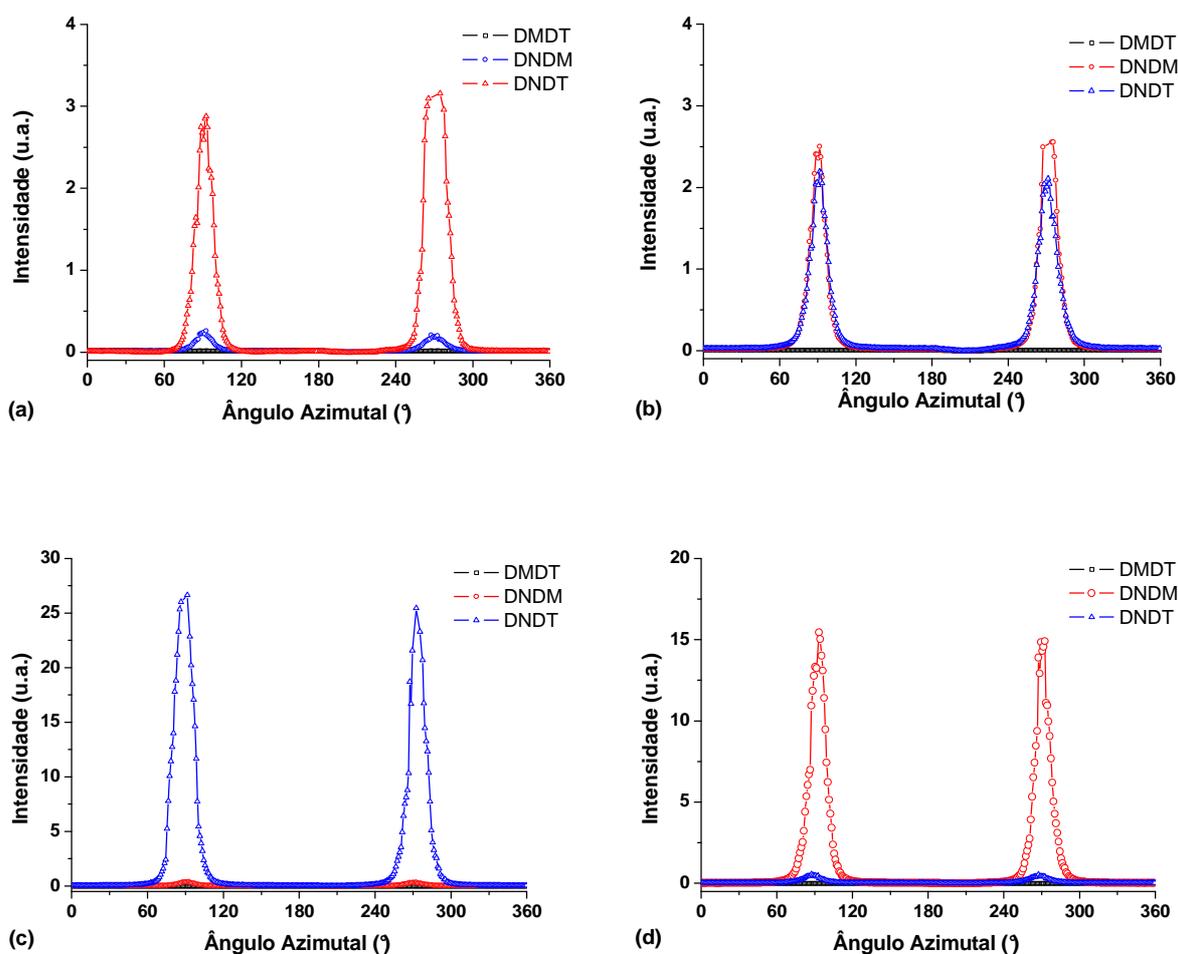


Figura 4.44 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

Os valores de $\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle$ e $\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle$ foram determinados, para todos os filmes analisados, a partir das curvas de intensidade em função do ângulo azimutal, avaliando-se os filmes com o feixe de raios-X incidente em relação aos planos DMDT e DNNDM, respectivamente, e utilizando-se as equações 2.22 e 2.23.

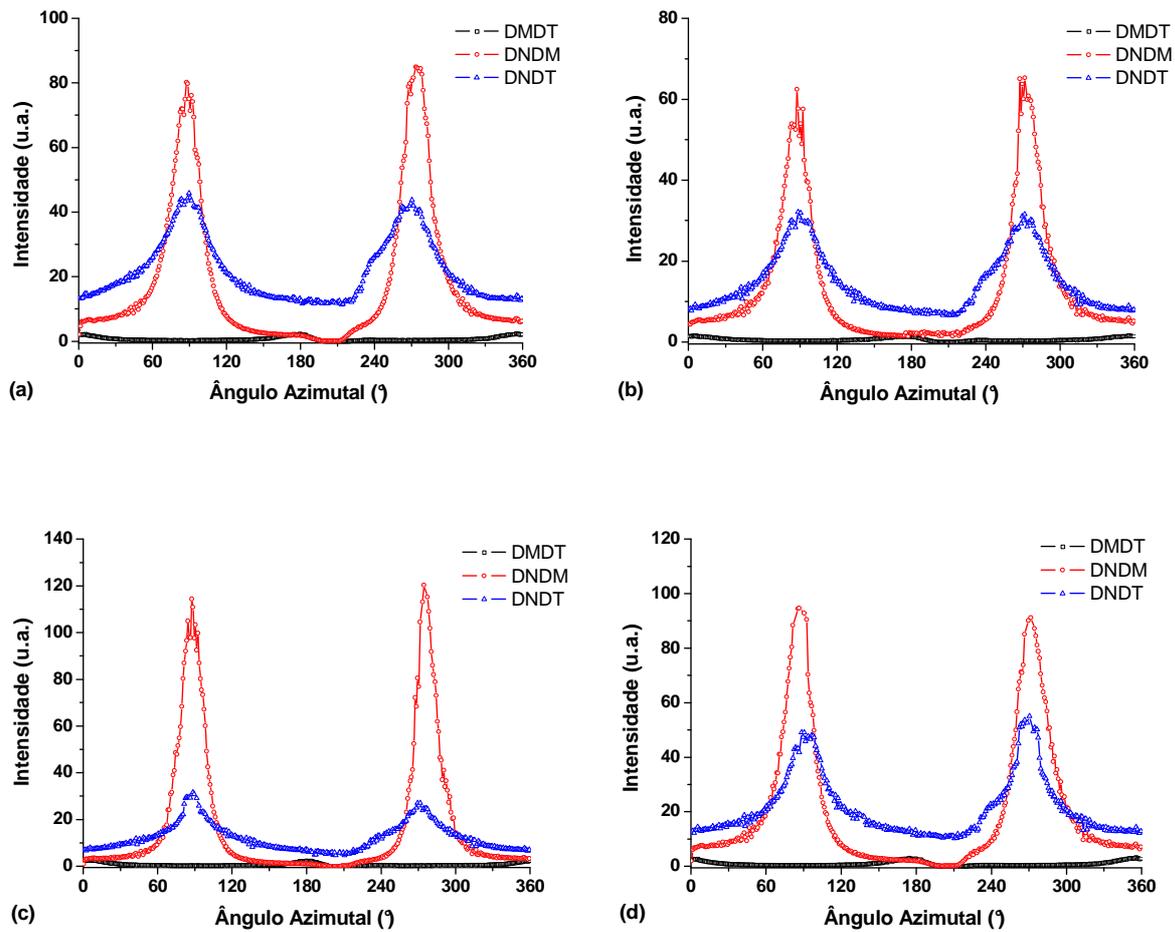


Figura 4.45 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/HNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

Como demonstrando anteriormente na seção 2.5.3.2, apenas o cálculo de $\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle$ e $\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle$ já é suficiente para a determinação dos valores de $\cos^2 \phi_M$, $\cos^2 \phi_N$ e $\cos^2 \phi_T$ e, conseqüentemente, determinar quantitativamente a orientação tridimensional média das lamelas cristalinas da PA6 nos filmes tubulares em relação ao sistema de coordenadas de referência DMDTDN, definido de acordo com a direção dos principais fluxos presentes durante o processamento. Os ensaios realizados com o feixe de raios-X incidente em relação ao plano DNNT serviram apenas como conferência aos dados obtidos em relação aos demais planos.

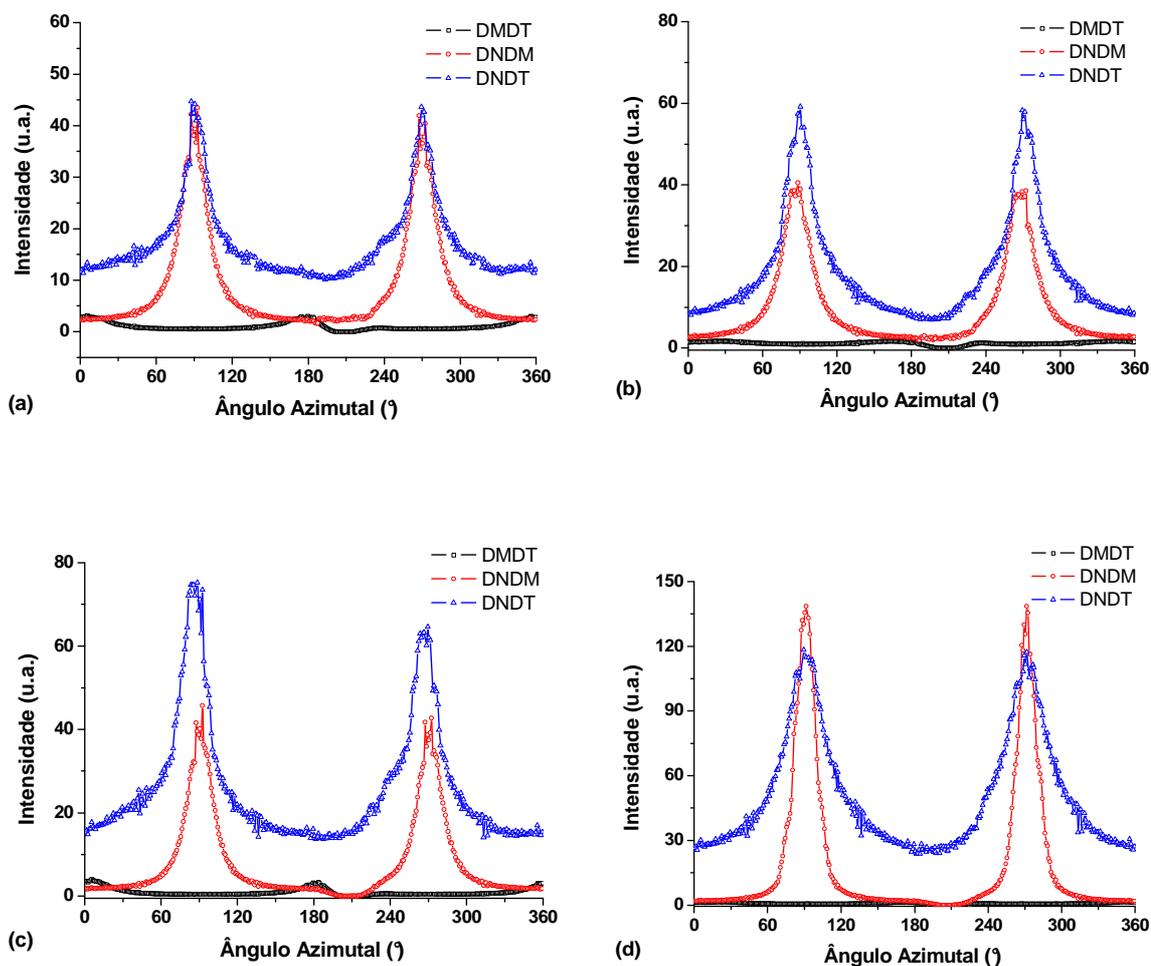


Figura 4.46 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/sHNT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

A própria curva de intensidade em função do ângulo azimutal já nos permite afirmar que, para todos os filmes analisados, verifica-se uma orientação média preferencial das lamelas, como já observado anteriormente nos padrões de espalhamento bidimensionais. Esse comportamento já era esperado, devido às características intrínsecas ao processo de conformação utilizado. Para a maioria dos filmes avaliados, o comportamento de espalhamento observado para o feixe de raios-X incidente ao plano DMDT é isotrópico, indicando uma orientação aleatória das lamelas cristalinas em relação a esse plano.

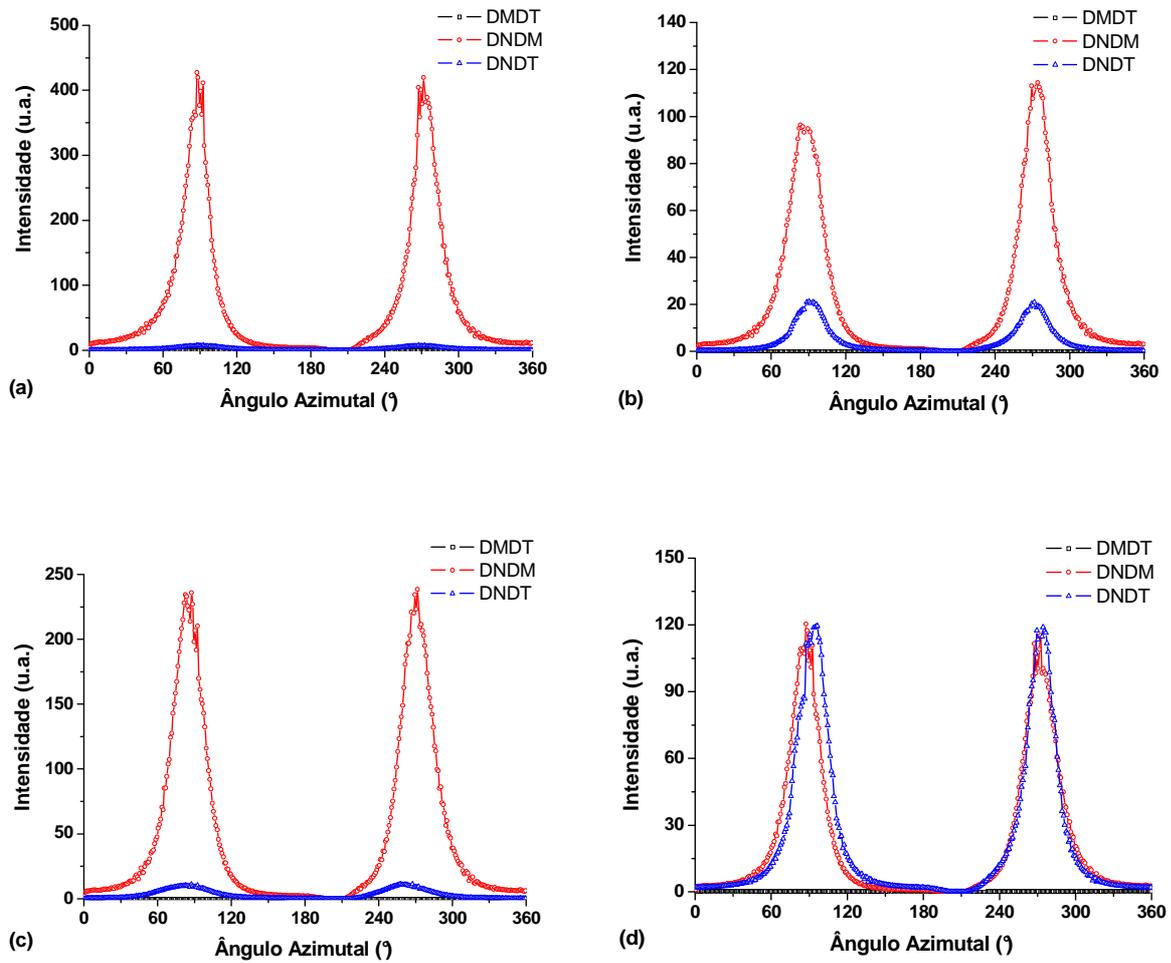


Figura 4.47 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/MMT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

Na Tabela 4.19 são apresentados os valores de $\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle$ e $\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle$ obtidos a partir das curvas das Figuras 4.44 a 4.48, bem como os valores de $\cos^2 \phi_M$, $\cos^2 \phi_N$ e $\cos^2 \phi_T$, calculados a partir das equações 2.18, 2.19 e 2.20. Os valores dos ângulos ϕ_M , ϕ_T e ϕ_N são apresentados na Tabela 4.20. Nesse caso, quanto mais próximo de zero o valor do ângulo ϕ_i , maior é o alinhamento do vetor n , normal às lamelas cristalinas, com o eixo D_i .

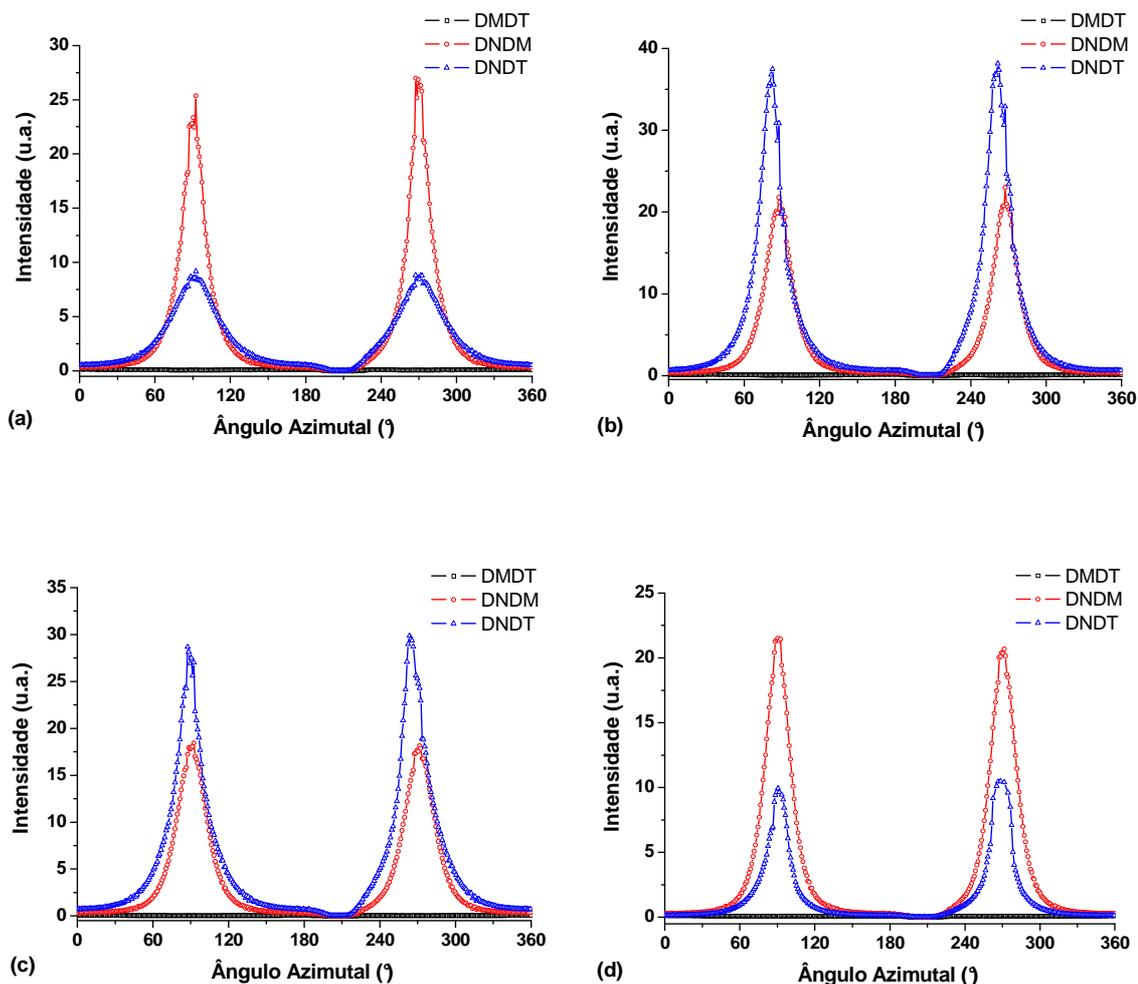


Figura 4.48 Curvas de intensidade em função do ângulo azimutal para os filmes de PA6/oMMT: (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4.

Com relação aos filmes de PA6 pura, para todas as condições de processamento, a orientação preferencial das lamelas está alinhada, em maior ou menor grau, à direção DN, ou seja, a direção da espessura dos filmes. Para um mesmo valor de TUR (ou seja, comparando-se os resultados dos filmes PA6 C1/PA6 C2 e PA6 C3/PA6 C4), o aumento no valor de BUR levou a um alinhamento ainda maior das lamelas em relação à direção DN; já para um mesmo BUR (PA6 C1/PA6 C3 e PA6 C2/PA6 C4), o aumento de TUR pouco alterou a orientação das lamelas cristalinas.

Tabela 4.19 Valores de $\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle$, $\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle$, $\cos^2 \phi_M$, $\cos^2 \phi_T$ e $\cos^2 \phi_N$.

Filme	$\langle \cos^2(\phi_{MT}) \rangle$	$\langle \cos^2(\phi_{MN}) \rangle$	$\cos^2 \phi_M$	$\cos^2 \phi_T$	$\cos^2 \phi_N$
PA6 C1	0,491	0,196	0,165	0,159	0,675
PA6 C2	0,499	0,050	0,048	0,048	0,904
PA6 C3	0,493	0,152	0,132	0,128	0,739
PA6 C4	0,491	0,026	0,026	0,025	0,949
PA6/HNT C1	0,705	0,170	0,121	0,289	0,590
PA6/HNT C2	0,653	0,190	0,140	0,263	0,597
PA6/HNT C3	0,715	0,111	0,087	0,217	0,696
PA6/HNT C4	0,710	0,169	0,120	0,293	0,587
PA6/sHNT C1	0,679	0,192	0,137	0,289	0,574
PA6/sHNT C2	0,534	0,204	0,165	0,190	0,644
PA6/sHNT C3	0,703	0,156	0,114	0,269	0,616
PA6/sHNT C4	0,566	0,087	0,078	0,102	0,820
PA6/MMT C1	0,539	0,117	0,103	0,121	0,776
PA6/MMT C2	0,514	0,116	0,103	0,109	0,788
PA6/MMT C3	0,551	0,114	0,100	0,122	0,777
PA6/MMT C4	0,523	0,108	0,097	0,106	0,797
PA6/oMMT C1	0,546	0,095	0,085	0,102	0,812
PA6/oMMT C2	0,524	0,099	0,090	0,099	0,812
PA6/oMMT C3	0,546	0,106	0,094	0,113	0,793
PA6/oMMT C4	0,509	0,089	0,081	0,084	0,835

O aumento da magnitude de deformação na direção DT nos filmes tubulares de PA6 pura aparentemente está levando a um maior alinhamento do eixo de crescimento das lamelas cristalinas tanto com a direção DM quanto com a direção DT (como demonstrado pelo aumento nos valores de ϕ_M e ϕ_T) e, conseqüentemente, resultando em um maior alinhamento das lamelas cristalinas com a direção DN.

Tabela 4.20 Valores de ϕ_M , ϕ_T e ϕ_N .

Filme	ϕ_M (°)	ϕ_T (°)	ϕ_N (°)
PA6 C1	66,0	66,5	34,7
PA6 C2	77,3	77,3	18,0
PA6 C3	68,6	69,0	30,7
PA6 C4	80,7	80,9	13,0
PA6/HNT C1	69,6	57,5	39,8
PA6/HNT C2	68,0	59,1	39,4
PA6/HNT C3	72,9	62,2	33,5
PA6/HNT C4	69,7	57,2	40,0
PA6/sHNT C1	68,3	57,4	40,7
PA6/sHNT C2	66,0	64,1	36,6
PA6/sHNT C3	70,3	58,7	38,3
PA6/sHNT C4	73,8	71,4	25,1
PA6/MMT C1	71,2	69,7	28,2
PA6/MMT C2	71,3	70,7	27,4
PA6/MMT C3	71,6	69,5	28,1
PA6/MMT C4	71,9	71,0	26,8
PA6/oMMT C1	73,0	71,3	25,6
PA6/oMMT C2	72,6	71,7	25,7
PA6/oMMT C3	72,1	70,3	27,1
PA6/oMMT C4	73,4	73,1	24,0

De maneira geral, as mesmas tendências de alinhamento preferencial das lamelas de PA6 podem ser observadas nos filmes de nanocompósitos de PA6/sHNT. A grande diferença está na extensão da variação, uma vez que para esses filmes, a alteração das condições de processamento levam a variações menos acentuadas na orientação das lamelas em relação à direção DN. Os valores de ϕ_M praticamente não são alterados nas diferentes condições de processamento, sendo que o aumento de BUR (em PA6/sHNT C2 e PA6/sHNT C4) levou a um maior alinhamento das lamelas em relação à DN,

pelo aumento no valor de ϕ_T . Nos filmes de nanocompósitos de PA6/HNT, as condições de processamento pouco influenciaram o comportamento de orientação das lamelas cristalinas; apenas uma pequena variação foi observada para o filme PA6/HNT C3, onde um maior alinhamento das lamelas com a direção DN foi observado; a orientação das lamelas desse nanocompósito nas condições C1, C2 e C4 é praticamente a mesma.

Em relação aos filmes de nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/oMMT verifica-se que a orientação preferencial das lamelas também é ao longo da direção DN, porém essa orientação se mostra independente das condições de processamento aplicadas.

A partir dos valores de $\cos^2 \phi_M$, $\cos^2 \phi_N$ e $\cos^2 \phi_T$, foram construídos os triângulos de Wilchinsky (Figura 4.49), representando graficamente as tendências de orientação discutidas anteriormente. Os pontos pretos no centro dos triângulos ilustram a posição de uma amostra com orientação preferencial aleatória das lamelas cristalinas.

As condições de processamento somente apresentaram influencia na orientação das lamelas nos filmes de PA6 e PA6/sHNT; já para os filmes de PA6/HNT e, principalmente para os filmes de PA6/MMT e PA6/oMMT, a independência da orientação com as condições de processamento indicam que outras variáveis são determinantes para a orientação média das lamelas. Para os nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/oMMT, a modificação superficial aparentemente não apresenta influencia na orientação lamelar, indicando que nesses casos, a geometria e a orientação dessas NCs são variáveis primordiais na estruturação das regiões cristalinas. Tal fato pode ser uma consequência da geometria bidimensional da montmorilonita, que apresenta alta razão de aspecto e área superficial, que pode estar interferindo no processo de cristalização da matriz polimérica. Além disso, a própria orientação e estado de dispersão das nanocargas podem estar influenciando o processo de formação das lamelas cristalinas de PA6, uma vez que se as nanocargas apresentarem uma orientação preferencial e um estado de dispersão que gere uma limitação espacial, podem induzir o crescimento das cadeias poliméricas em uma determinada direção.

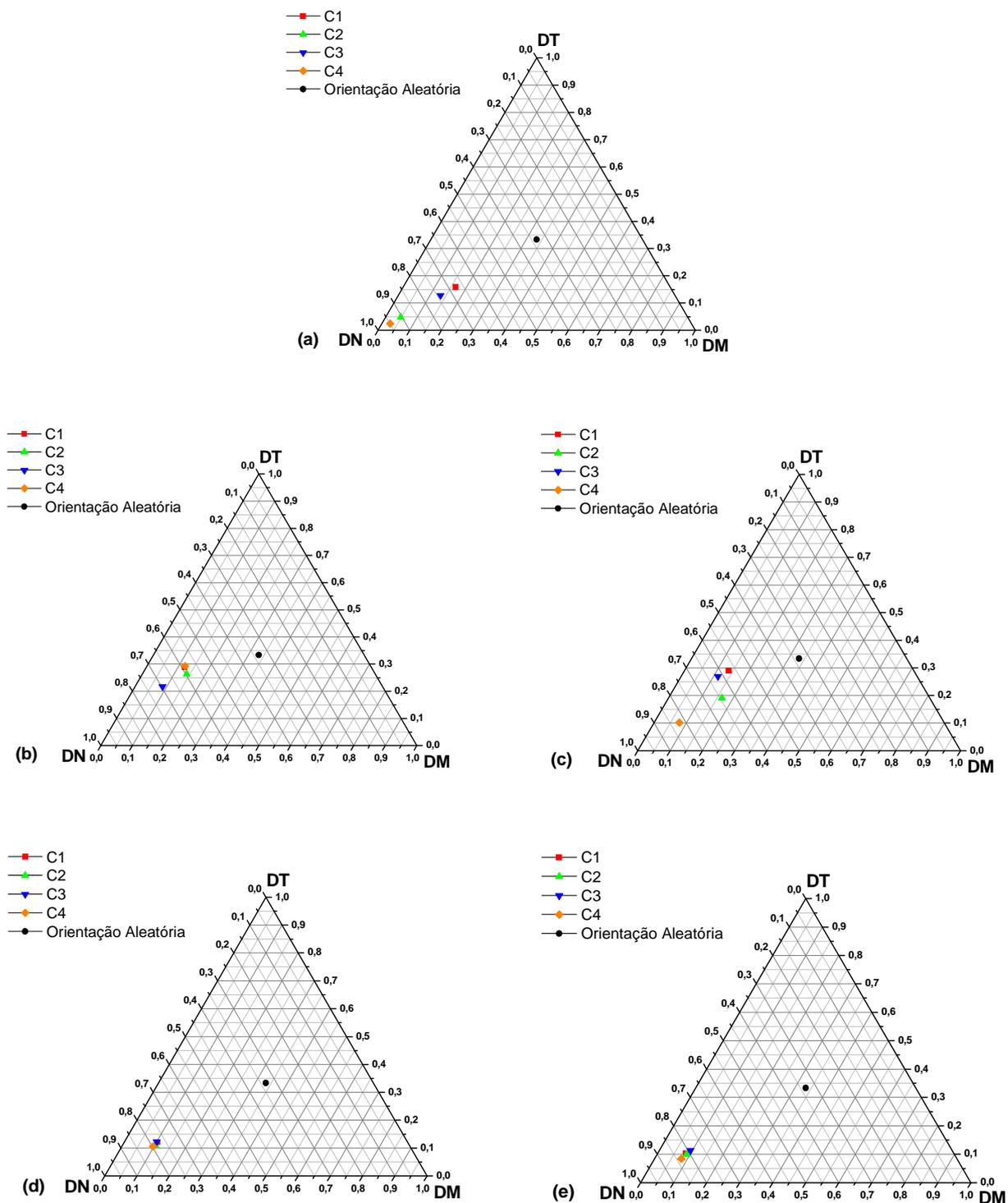


Figura 4.49 Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/HNT; (c) PA6/sHNT; (d) PA6/MMT; (e) PA6/oMMT.

Devido às dimensões das nanocargas utilizadas e das condições experimentais dos ensaios de SAXS (isto é, a faixa de q avaliada) não foram obtidas informações sobre a organização estrutural das cargas inorgânicas na matriz polimérica. Assim, apenas os resultados de SAXS não nos permite entender corretamente o desenvolvimento da orientação lamelar cristalina nos filmes tubulares, sendo necessária a medição da orientação das nanocargas na matriz polimérica a partir de outras técnicas. Especificamente nesse projeto, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada, sendo que os resultados obtidos encontram-se descritos a seguir.

A orientação preferencial das lamelas cristalinas na direção DN, em maior ou menor grau para todas as condições de processamento, não é um resultado óbvio e inicialmente esperado para a morfologia dos filmes tubulares. O estudo da estruturação de filmes tubulares vem sendo realizado quase que restritamente em relação aos polietilenos (HDPE, LDPE, LLDPE) [77, 82, 83, 89, 143] e seus nanocompósitos com argilas lamelares [43, 78]. Para esses sistemas e método de conformação, a cristalização do material ocorre na presença de fluxos elongacionais (pelo estiramento biaxial) e cisalhante (remanescente no material saindo da matriz anelar), que geram orientação das cadeias poliméricas, alterando a cinética de cristalização e a morfologia cristalina. Na presença de deformação, as cadeias poliméricas tendem a se orientar na direção de aplicação da deformação, formando núcleos fibrilares, que podem induzir o crescimento epitaxial de cristalitos de cadeias dobradas, formando estruturas supramoleculares denominadas cilindritos (*row nucleated structures*). A formação desses cilindritos depende principalmente das características de cristalização do polímero, do tipo de fluxo empregado e da taxa de resfriamento aplicada. Para polímeros lineares como o HDPE e o LLDPE, esse tipo de estruturação é a mais comum em filmes tubulares, devido à grande linearidade e, conseqüentemente, facilidade de empacotamento das cadeias poliméricas durante o processo de cristalização. O eixo de crescimento das lamelas cristalinas é perpendicular à direção de aplicação da solitação, sendo que, dependendo da magnitude da tensão aplicada, dois processos de cristalização principais podem ocorrer: para condições de baixa tensão, o

crescimento das lamelas ocorre na forma de fitas torcidas, gerando uma orientação preferencial do eixo **a** da célula unitária do PE paralela à direção de extrusão (morfologia Keller/Machin I) e em condições de altas tensões, o crescimento lateral das lamelas na direção perpendicular ao fluxo ocorre sem torção, verificando-se um alinhamento do eixo **c** da célula unitária (eixo do crescimento da cadeia) ao longo da direção de extrusão (morfologia Keller/Machin II) [86]. Essas duas morfologias podem ser melhor observadas na Figura 4.50.

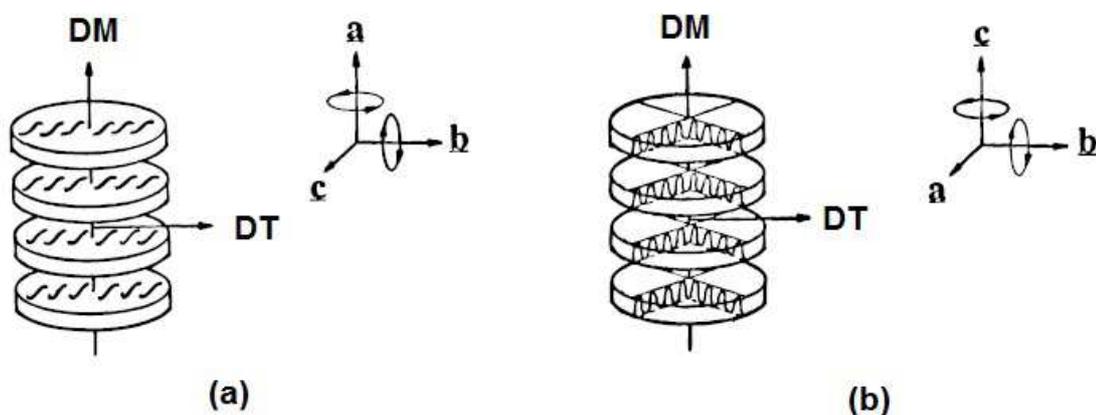


Figura 4.50 Modelos de morfologia para os cilindritos formados durante o processo de sopro de filmes tubulares de PE em condições de (a) baixa tensão (morfologia Keller/Machin I) e de (b) alta tensão (morfologia Keller/Machin II) (adaptado de [86]).

Dependendo das condições de fluxo empregadas durante a obtenção dos filmes tubulares de PE, o que se verifica é uma orientação preferencial das lamelas em algum ângulo no plano DMDT, como pode ser visto na Figura 4.51. Pode-se notar que, através somente da técnica de SAXS, é possível avaliar apenas a orientação média das lamelas cristalinas formadas, não podendo-se diferenciar a formação das morfologias Keller/Machin I ou II. Essa diferenciação é feita através da determinação da orientação média dos eixos cristalinos **a** e **c**, utilizando-se, por exemplo, a técnica de Figuras de Pólo obtidas por WAXD.

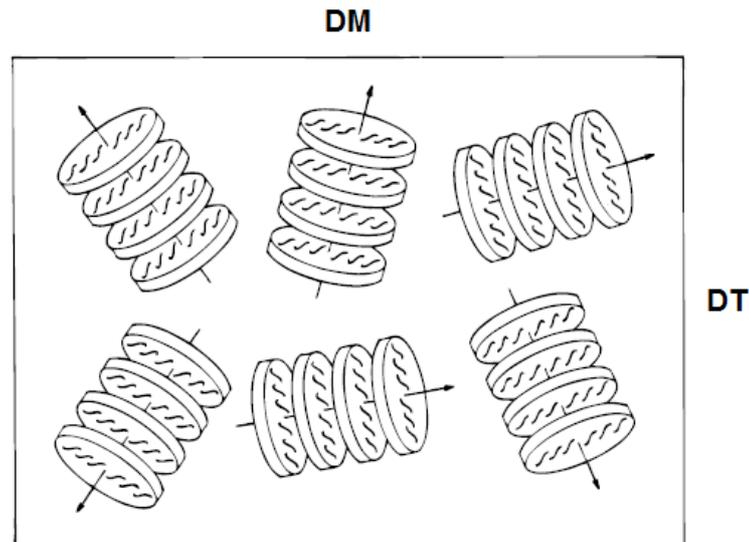


Figura 4.51 Possíveis orientações dos cilindritos em um filme tubular de PE [86].

A formação de cilindritos também pode ser observada, por exemplo, em PP isotático conformado por moldagem por injeção [144] e em filmes de nanocompósitos de PBT com nanotubos de carbono de parede única [145]. Para a PA6, esse tipo de estruturação foi reportado para fibras obtidas a uma velocidade de estiramento de 800m/min [146]. Deve-se ressaltar, porém, que a formação dos núcleos fibrilares somente ocorre na presença de fluxo, mas o crescimento lateral das lamelas ocorre em condições quase quiescentes [144]. Os padrões de difração de SAXS dos filmes de PA6 não indicam a formação desse tipo de estruturação, o que pode ser explicado pela cinética de cristalização da PA6, que é rápida, e pelas condições de resfriamento aplicadas durante o processamento, que gera um congelamento quase que instantâneo da massa polimérica. Devido a escassez de trabalhos estudando o processo de obtenção de filmes tubulares de PA6, não encontrou-se na literatura nenhum modelo de estruturação cristalina que descrevesse o comportamento esperado para esse material. Assim, pela primeira vez é reportada essa orientação preferencial das lamelas cristalinas ao longo do eixo da espessura para filmes tubulares de PA6. Buscou-se indícios de tal orientação preferencial em amostras de PA6 obtidas a partir de outros processos de conformação. Kojima et al. [147] estudaram a orientação de

filmes planos de PA6 e de nanocompósitos de PA6/MMT através de WAXD e mostraram que os cristalitos de PA6 se orientam na direção do fluxo, para os filmes de nanocompósito, não importando o teor de MMT adicionado; há um alinhamento do eixo da cadeia (para a PA6, eixo **b**) paralelamente ao plano do filme, sendo que para o filme de PA6 puro, os cristalitos não apresentaram orientação preferencial. Os mesmos autores moldaram esses materiais por injeção [148] e, para a região intermediária entre a pele e o núcleo da peça injetada das amostras de nanocompósitos, observaram um alinhamento preferencial das lamelas cristalinas com a direção normal (da espessura), perpendicular à orientação preferencial das lamelas de MMT (que se alinharam com a direção de fluxo). Os autores explicaram tal comportamento através da criação de ligações entre os finais de cadeia da PA6 e os sítios aniônicos das lamelas de MMT, ocorrendo esse alinhamento preferencial devido à variação do campo tensional na espessura da peça. Um comportamento análogo foi observado por Yalcin et al. [149], porém os autores explicaram esse alinhamento dos cristais de PA6 na direção normal ao fluxo (e as lamelas de MMT) devido a indução de altos níveis de cisalhamento por um efeito amplificador nos espaços confinados entre lamelas adjacentes de MMT, com supressão da relaxação das cadeias poliméricas na presença da nanocarga. Porém, nos estudos apresentados, essa orientação preferencial em relação à DN ocorreu apenas na presença de MMT.

Um dos maiores diferenciais do processo de sopro de filmes tubulares em relação aos demais métodos de conformação está no tipo de resfriamento aplicado: ao sair da matriz anelar, o material polimérico fundido começa imediatamente a cristalizar, na presença de fluxos elongacionais e cisalhantes, em taxas de resfriamento muito grandes, que dependem da temperatura externa, da pressão e da temperatura do ar injetado para formar a bolha e da presença ou não de fluxo forçado de ar no exterior da bolha. Além disso, a espessura do filme é um fator primordial, já que quanto menor a espessura, menor a quantidade de material e, conseqüentemente, mais rápido é o processo de resfriamento do filme (e, conseqüentemente, mais rápido é o congelamento da estruturação sendo formada). A poliamida 6 apresenta uma

morfologia cristalina muito distinta daquela observada para os filmes tubulares de polietileno, principalmente devido a grande diferença entre os processos de cristalização: ao sair da matriz anelar, a PA6 tende a se cristalizar rapidamente, com cinética mais rápida quando comparada com PEs conformados em condições similares. Dessa forma, são formados muitos núcleos cristalinos, porém a etapa de crescimento desses cristais não é favorecida, formando-se então muitas estruturas cristalinas, mas de pequena dimensão. A própria espessura dos filmes e presença de outras estruturas cristalinas muito próximas não deve permitir o desenvolvimento tridimensional dessas estruturas. Dessa forma, ao sair da matriz anelar, a poliamida fundida é exposta a vários processos ao mesmo tempo: relaxação, recuperação elástica e orientação preferencial imposta ao polímero pelo fluxo em espiral imediatamente antes da saída da matriz; imposição de deformações alongacionais através dos processos de estiramento e sopro; rápida cristalização sob fluxo, com alta taxa de nucleação e baixo crescimento. Tais fenômenos auxiliam a explicar a presença de orientação lamelar preferencial ao longo da direção normal. Para o filme PA6 C4, por exemplo, as condições de estiramento e sopro são as mais severas, o que leva a formação de um filme com menor espessura, que refletirá num processo de cristalização ainda mais rápido, quando comparado aos filmes obtidos nas outras condições de processo, para uma mesma condição de resfriamento. Além disso, a deformação recuperável é praticamente nula e, como a orientação inicial das cadeias poliméricas ao sair da matriz de sopro anelar é na direção do raio (ou seja, da espessura do filme), uma vez que o fluxo na matriz é em espiral, a morfologia cristalina resultante apresenta uma orientação preferencial quase que perfeitamente alinhada à direção DN. A cristalização da PA6 deve estar ocorrendo ainda na zona de transição (ver Figura 2.11), estando totalmente, ou pelo menos parcialmente, solidificada na região de fluxo puramente alongacional; dessa forma, todo o puxamento e o sopro aplicado não são suficientes para gerar um alinhamento das lamelas cristalinas ao longo dessas direções de fluxo. Porém, podem estar gerando um pequeno alinhamento das cadeias da região amorfa, por um processo similar aos estágios iniciais de um

estiramento a frio; esse processo não deve ser extensivo, uma vez que as taxas de deformação são baixas.

Da mesma forma, para o filme PA6 C1, a maior espessura do filme gerado faz com que o processo de cristalização seja menos acelerado que o do filme PA6 C4, verificando-se uma maior efetividade da aplicação dos fluxos alongacionais, levando a um menor alinhamento das lamelas cristalinas com a direção DN; porém, a velocidade com que os processos anteriormente descritos ocorrem ainda é muito alta, impossibilitando o alinhamento esperado com a direção do fluxo.

As hipóteses aqui levantadas devem ser melhor avaliadas, através de um estudo profundo da cinética de cristalização da PA6 e dos nanocompósitos, em condições induzidas por fluxo e quiescente. Além disso, seria útil determinar a orientação da fase amorfa, principalmente para o estudo posterior das propriedades mecânicas. A determinação da orientação dos eixos cristalográficos não se mostra determinante, uma vez que podemos inferir a orientação média do eixo **b** (da cadeia) como paralelo à orientação das lamelas cristalinas, com o eixo **a** paralelo à direção de crescimento das lamelas, uma vez que não foi reportada na literatura a cristalização das lamelas de PA6 na forma torcida (como mostrado para a morfologia Keller/Machin I, válida para polietilenos, Figura 4.50).

A presença das nanocargas aparentemente atua como mais uma restrição a esse alinhamento, como esperado, restringindo ainda mais a mobilidade das cadeias de poliamida e, portanto, obtêm-se filmes com mesma orientação preferencial, independentemente da condição de processo utilizada. Pelos resultados observados na literatura, espera-se que ocorra um alinhamento preferencial dessas nanocargas com a direção do fluxo, mesmo que para as cadeias poliméricas não seja observado esse fenômeno. Esse alinhamento, no caso dos filmes estudados nesse projeto, pode não ser perfeito, devido à rápida cristalização da PA6, que pode impedir uma maior movimentação das partículas.

4.4.1.3 Dispersão e Orientação das Nanocargas

O estado de dispersão e a orientação das nanocargas nos filmes tubulares foram avaliados através de microscopia eletrônica de transmissão. Devido a dificuldade de preparação de amostra, selecionou-se os filmes de PA6/sHNT e PA6/oMMT, em todas as condições de processamento. Foram realizados cortes em relação a dois planos dos filmes tubulares (DNDM e DNNT), possibilitando, dessa forma, a avaliação tridimensional desses parâmetros.

De uma maneira geral, os nanocompósitos avaliados apresentaram uma boa dispersão e distribuição das nanocargas na matriz polimérica, não sendo observados grandes aglomerados de partículas. Para os filmes de PA6/sHNT, foi observada uma quebra das nanopartículas durante o processamento, com conseqüente redução da razão de aspecto da nanocarga. Esse fenômeno também foi verificado nos nanocompósitos produzidos por reometria de torque e explica a não observação de um estado percolado nesse sistema. Já para os filmes de PA6/oMMT, uma extensiva esfoliação das lamelas de montmorilonita pode ser observada, corroborando com os dados de WAXD descritos na seção 4.4.1.1.

A razão de aspecto média das nanocargas foi calculada utilizando-se o software Image-Pro Plus, versão 4.5. Além disso, foi determinada a distância média entre partículas adjacentes de nanocarga; esses dados são apresentados na Tabela 4.21. Pelos valores calculados, fica ainda mais evidente a ocorrência da quebra das partículas de HNT durante o processamento (redução do L/D médio de 40 para 10) e a grande variação de tamanho entre as partículas, gerando uma distribuição larga de valores de razão de aspecto. Para o sistema PA6/oMMT, a magnitude da esfoliação obtida é refletida no valor médio da espessura das partículas (próxima a 1nm) e na pequena distancia entre lamelas adjacentes (variando entre 11 e 16nm); tais valores demonstram que a cristalização da PA6 ocorre dentro de um espaço muito restrito e confinado entre lamelas de oMMT.

Tabela 4.21 Valores médios de comprimento (L), diâmetro (D), razão de aspecto (L/D) e distância média entre partículas adjacentes (d*) das nanocargas nos filmes tubulares. Para a oMMT, o valor de D está relacionado com a espessura da NC.

Amostra	L (nm)	D (nm)	L/D	d* (nm)
PA6/sHNT C1	451,4 ± 212,8	65,1 ± 33,2	7,9 ± 3,8	348,5 ± 205,2
PA6/sHNT C2	617,8 ± 233,4	92,2 ± 63,3	8,2 ± 4,4	366,2 ± 152,5
PA6/sHNT C3	618,1 ± 245,9	73,5 ± 52,7	10,6 ± 5,5	424,1 ± 247,3
PA6/sHNT C4	515,2 ± 201,7	56,8 ± 20,8	10,0 ± 5,3	380,0 ± 188,1
PA6/oMMT C1	110,1 ± 27,5	1,9 ± 0,7	63,7 ± 27,0	13,6 ± 7,2
PA6/oMMT C2	121,3 ± 32,8	1,9 ± 0,6	73,4 ± 36,5	11,1 ± 4,3
PA6/oMMT C3	110,6 ± 41,6	1,9 ± 0,6	61,9 ± 28,7	15,8 ± 5,9
PA6/oMMT C4	94,5 ± 28,3	1,8 ± 0,6	60,6 ± 28,3	14,1 ± 6,1

A orientação das nanocargas não foi caracterizada quantitativamente a partir das micrografias obtidas devido à impossibilidade de se definir corretamente a posição das direções de referência para a maioria dos filmes analisados; o empilhamento de várias fatias microtomadas, a posição dessas fatias nos *grids* de cobre e a quebra de alguma dessas fatias durante o processo de corte não permitiram a visualização das bordas das fatias durante observação no microscópio. Porém, como para cada filme analisado foram obtidas amostras relativas a dois planos (DNM e DNDT), possibilitando, portanto, a determinação da presença ou não de orientação preferencial das nanocargas em relação às direções DM, DT e DN. Quando a visualização da direção do eixo de referencia foi possível, desenhou-se tal eixo, em vermelho, na micrografia. Os eixos desenhados em branco são posições aproximadas, deduzidas a partir do comportamento de orientação das duas micrografias de planos diferentes de um mesmo filme tubular e não devem ser utilizadas para o cálculo da orientação da nanocarga; servem apenas como um indicativo de presença de orientação preferencial das lamelas, em relação a um determinado eixo de referencia.

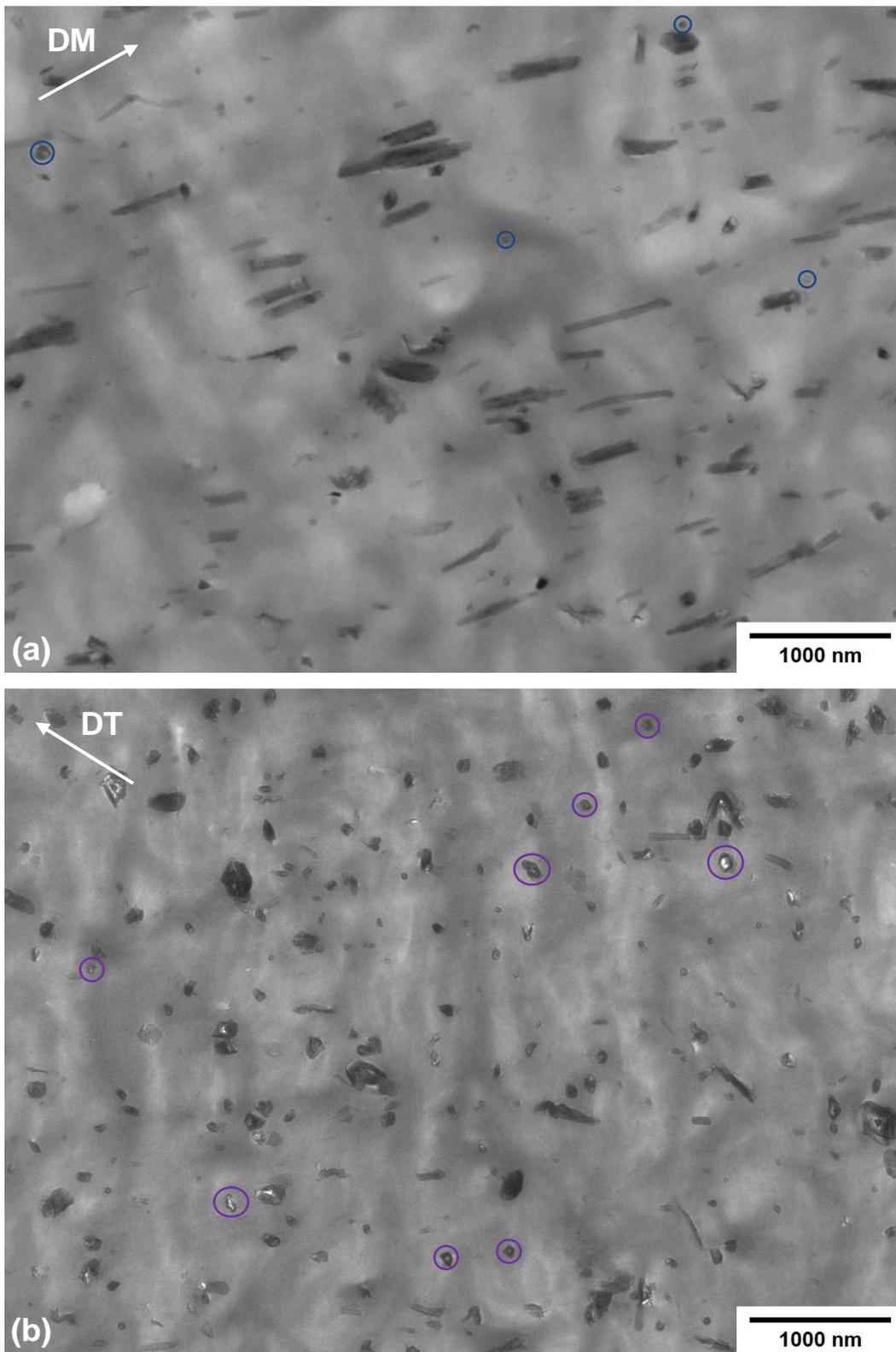


Figura 4.52 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C1: (a) plano DNDM; (b) plano DNDT.

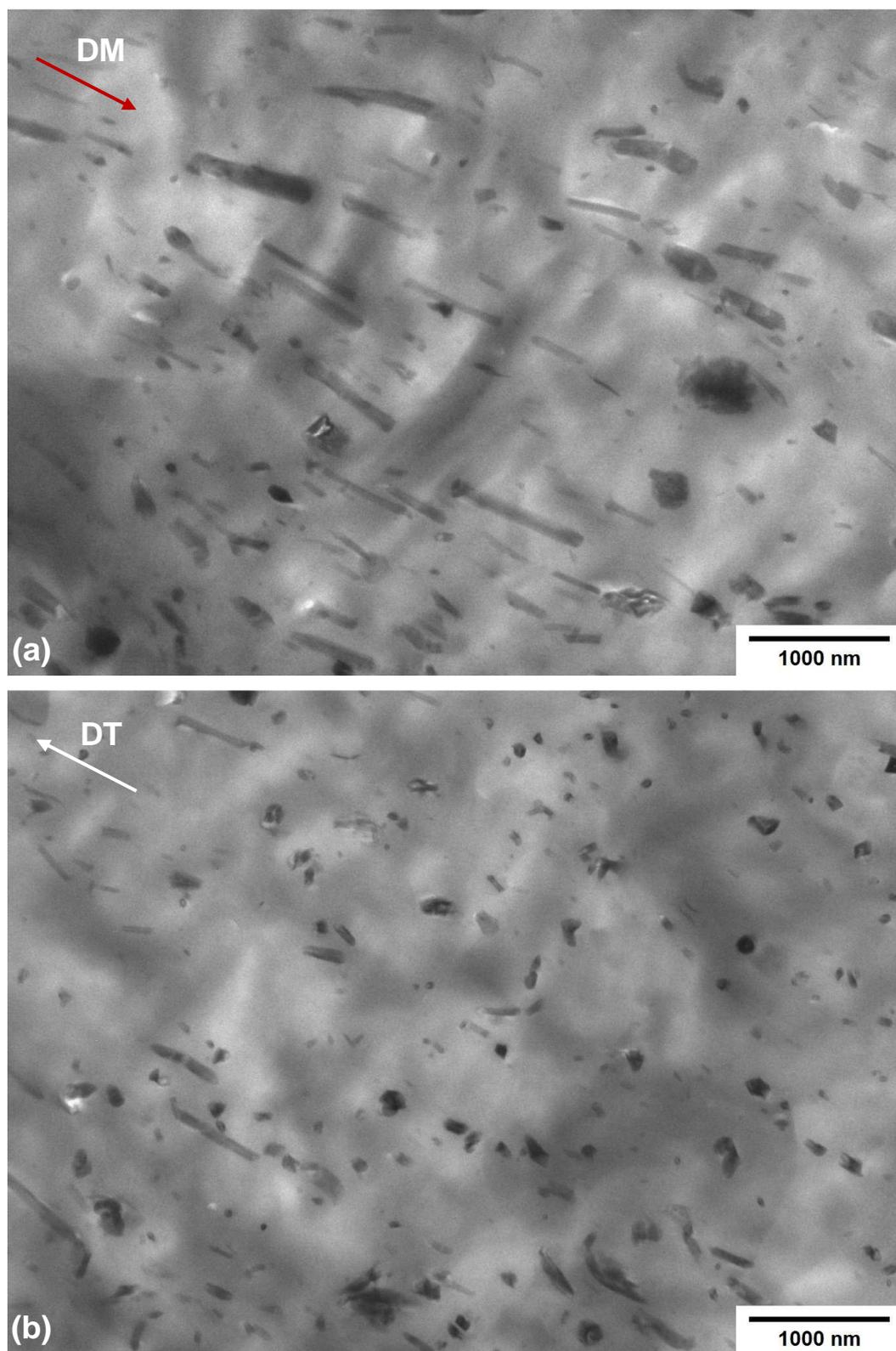


Figura 4.53 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C2: (a) plano DNDM; (b) plano DNDT.

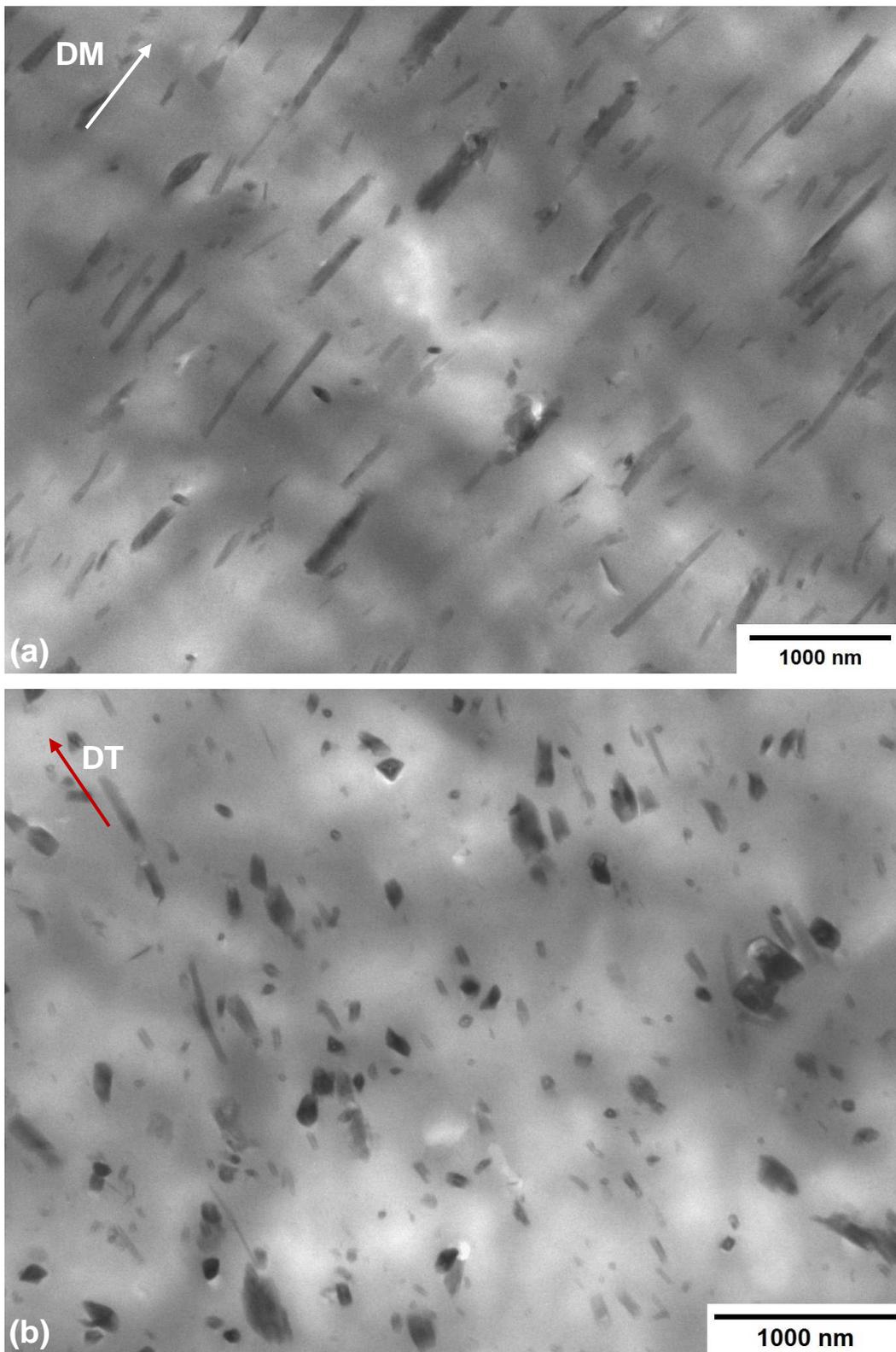


Figura 4.54 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C3: (a) plano DNDM; (b) plano DNDT.

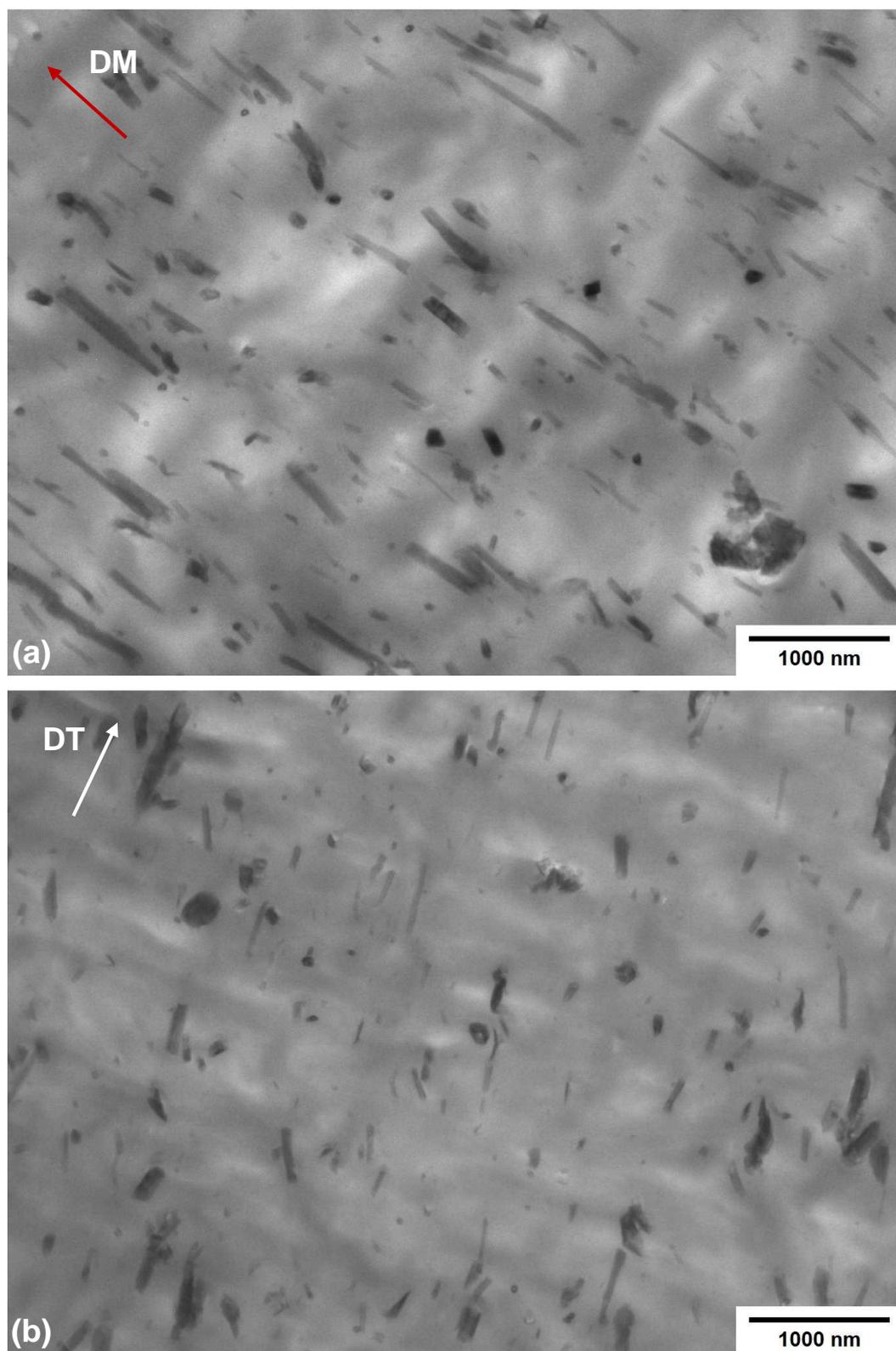


Figura 4.55 Micrografias de MET do filme PA6/sHNT C4: (a) plano DNDM; (b) plano DNDT.

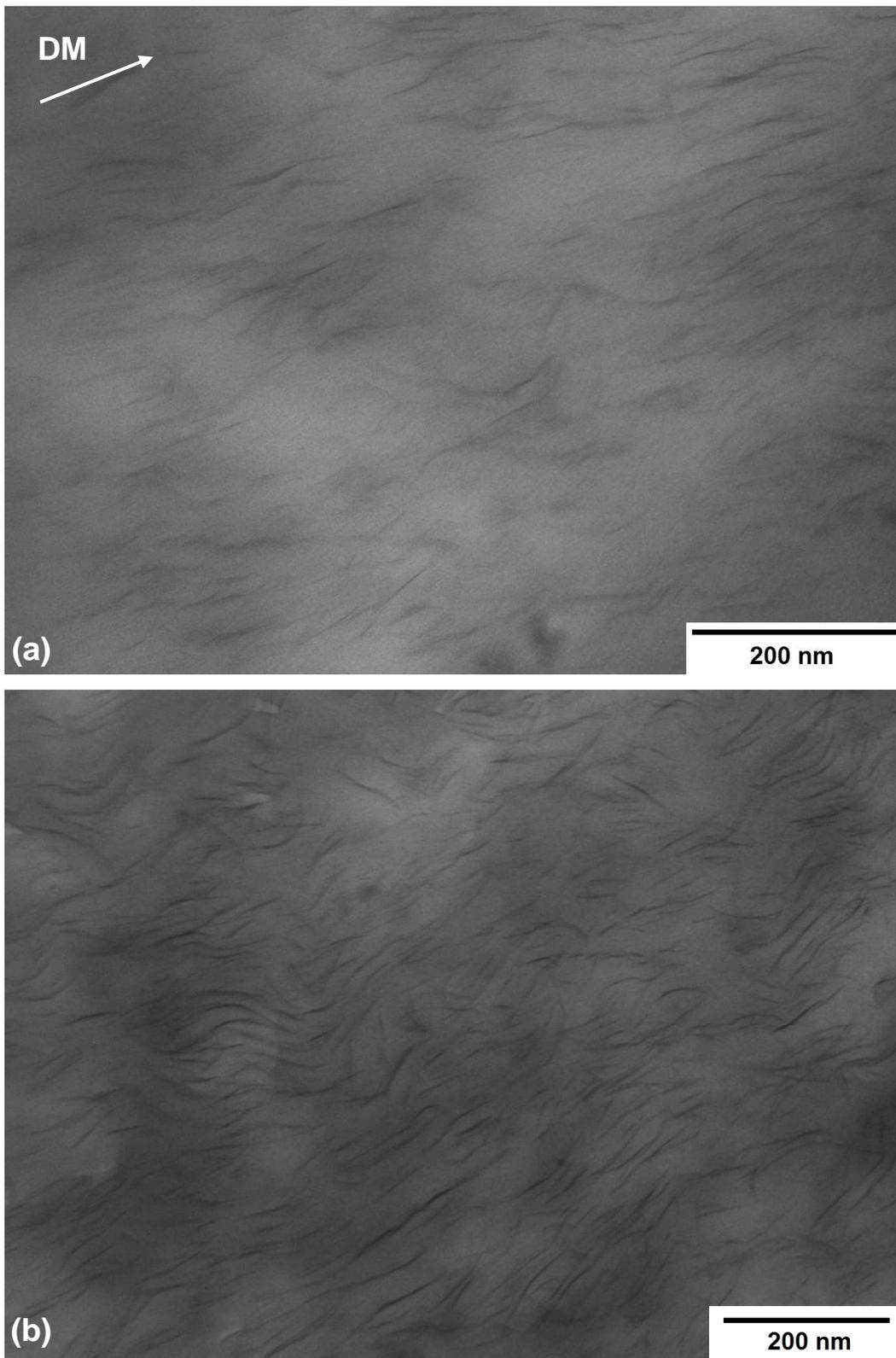


Figura 4.56 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C1: (a) plano DNDM; (b) plano DNDDT.

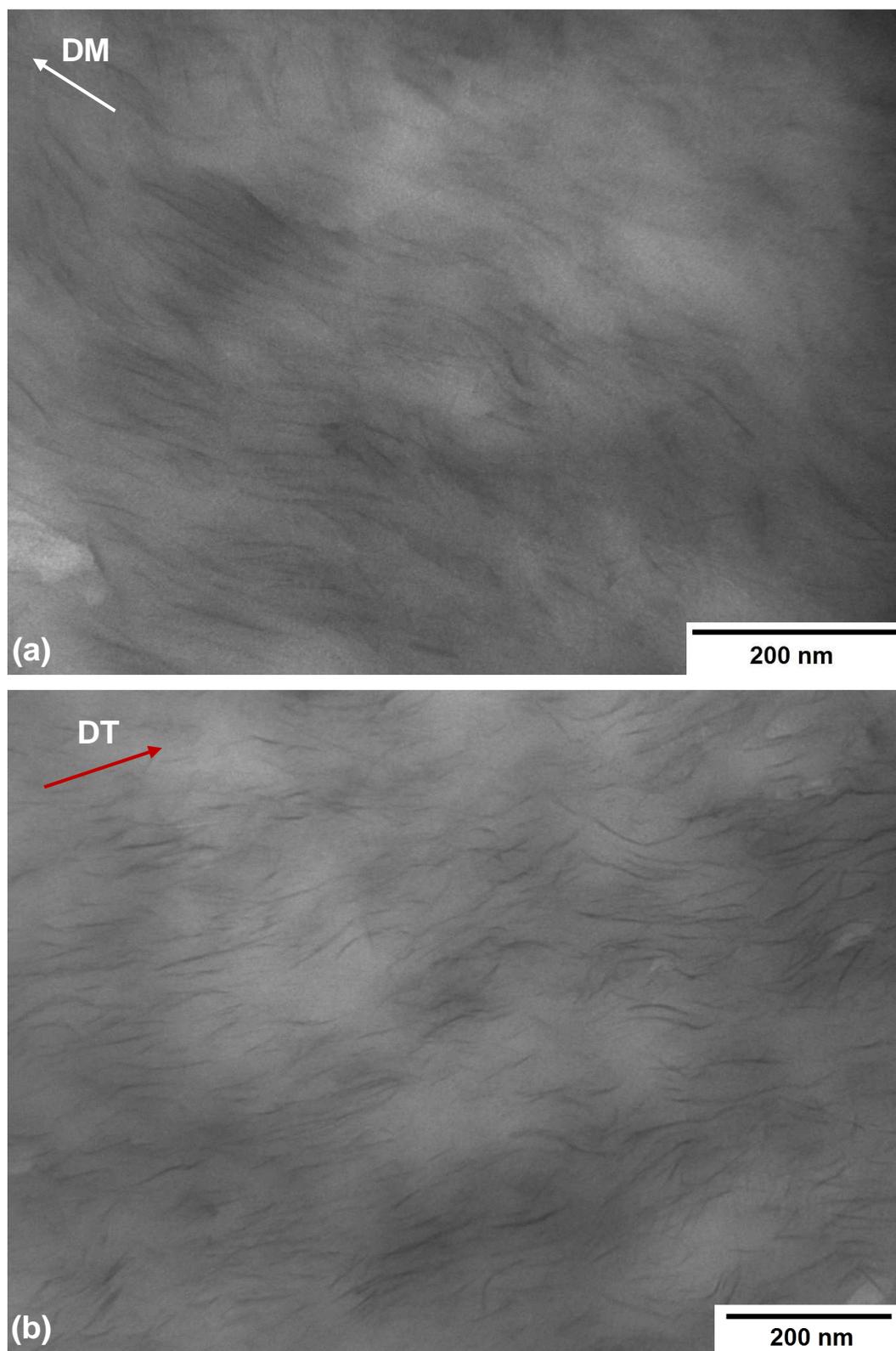


Figura 4.57 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C2: (a) plano DNDM; (b) plano DNDT.

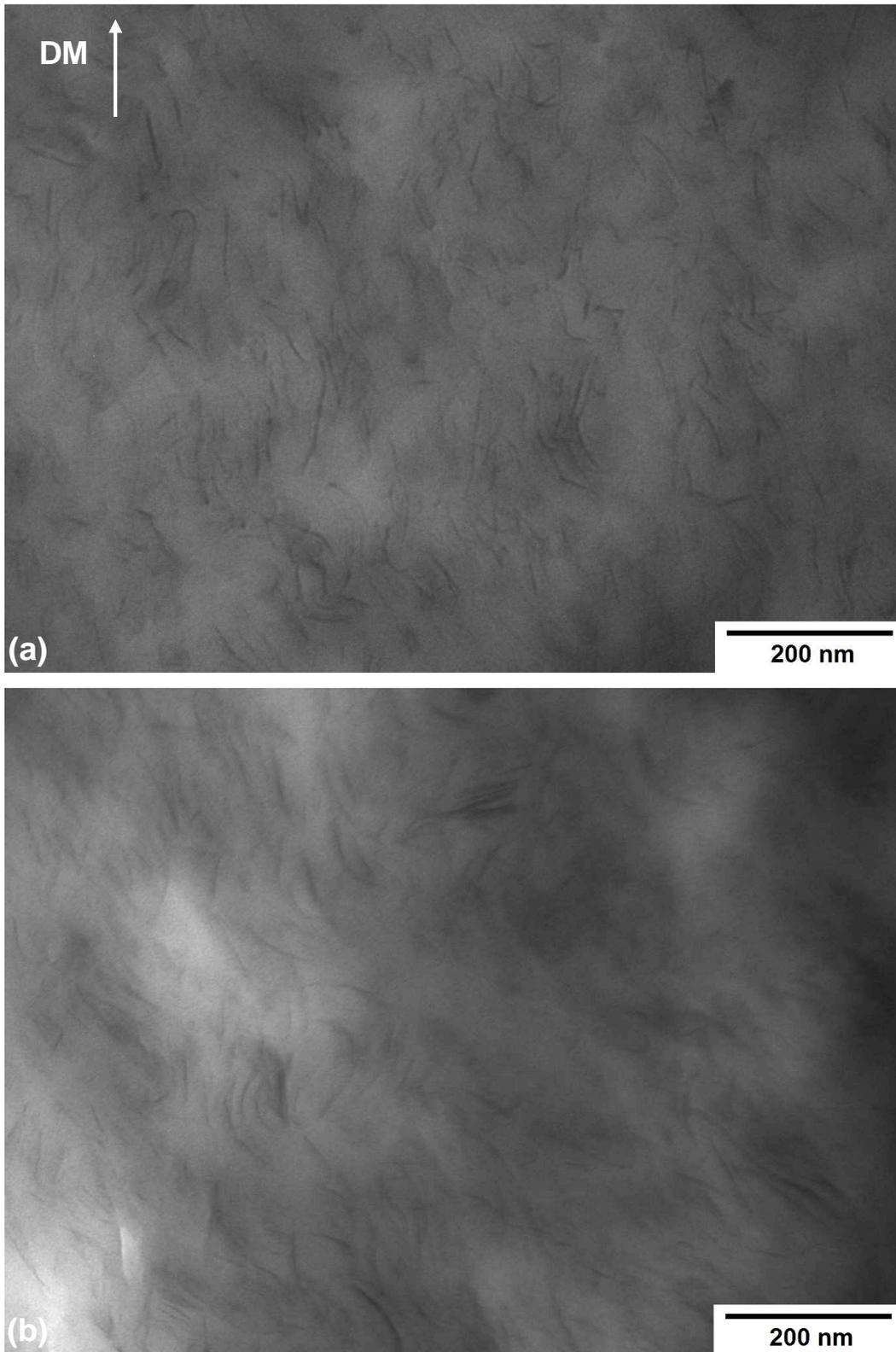


Figura 4.58 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C3: (a) plano DNDM; (b) plano DNDDT.

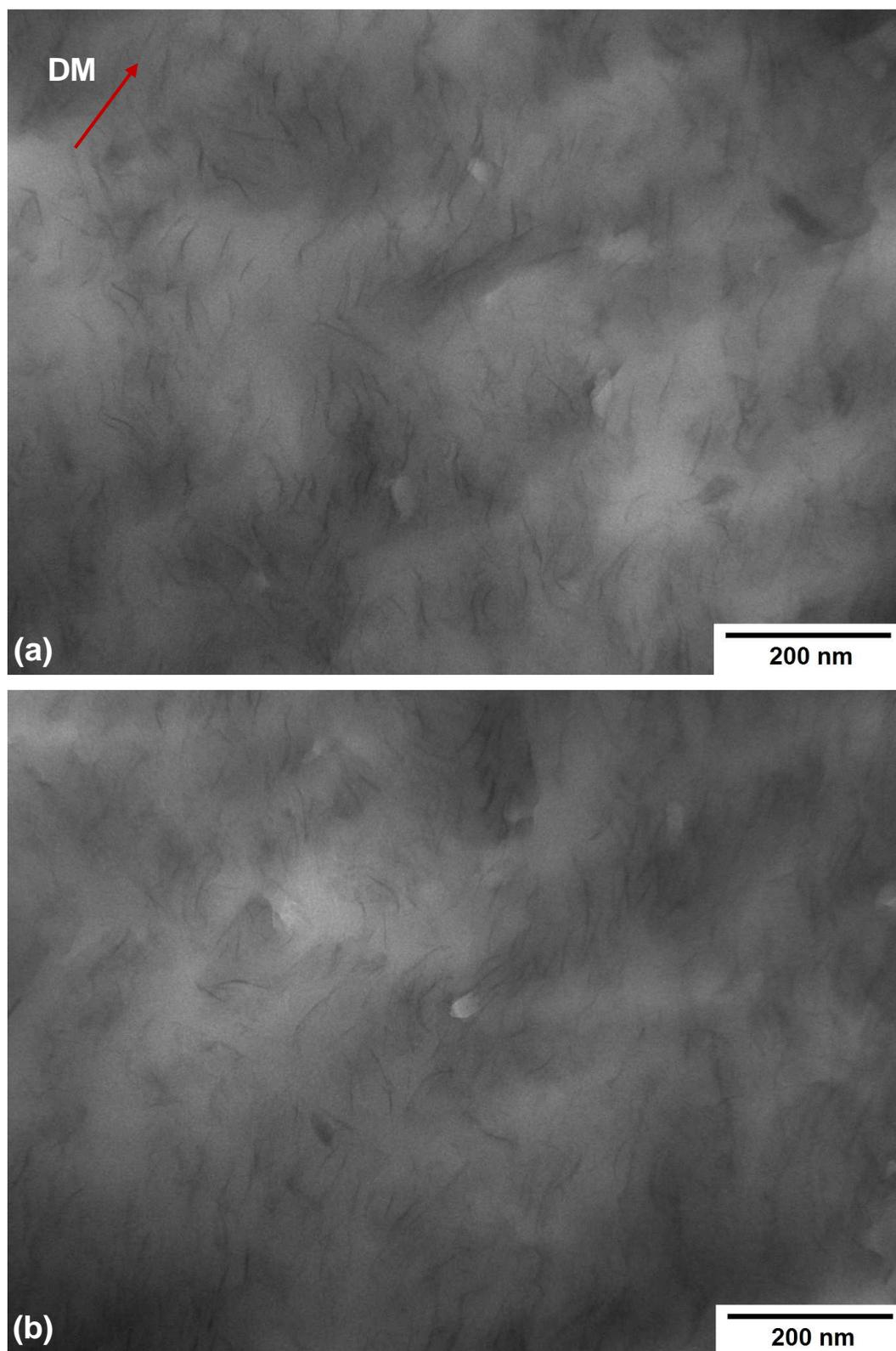


Figura 4.59 Micrografias de MET do filme PA6/oMMT C4: (a) plano DNDM; (b) plano DNNT.

A metodologia adotada pode ser melhor compreendida analisando o comportamento do filme PA6/sHNT C1 (Figura 4.52), onde não foi possível definir corretamente os eixos de referencia em nenhuma micrografia obtida. Na Figura 4.52.a, pode-se observar a presença de orientação preferencial dos nanotubos de sHNT no plano DNDM. Além dos nanotubos, está presente uma pequena quantidade de partículas circulares ocas (em destaque, círculos azuis), que indicam a presença de nanotubos orientados na direção normal a esse plano (ou seja, com orientação na direção DT). Ao analisarmos a micrografia obtida para o plano DNDT (Figura 4.52.b), verifica-se uma grande presença dessas partículas circulares ocas (apenas algumas estão em destaque, círculos roxos), com poucos nanotubos orientados nesse plano. Assim, é lógico concluir que essas partículas circulares ocas são cortes transversais relativos a nanotubos orientados na direção DM e os poucos nanotubos presentes estão orientados ao longo de DT. Portanto, podemos concluir que, de maneira geral, há um alinhamento dos nanotubos de sHNT ao longo da direção DM para o filme de PA6/sHNT obtido na condição de processamento C1. Para o filme PA6/sHNT C2 (Figura 4.53), foi possível definir o posicionamento da direção DM durante a análise por MET das amostras cortadas no plano DNDM; para esse caso, observa-se também um alinhamento preferencial das partículas de sHNT na direção DM, porém com aumento da quantidade de partículas com orientação em DT, refletindo o aumento do BUR aplicado nesse filme, em comparação ao filme obtido na condição C1. Para o filme PA6/sHNT C3 (Figura 4.54), o aumento em TUR foi refletido em um alinhamento ainda maior das partículas de sHNT com a direção DM e para o filme PA6/sHNT C4 (Figura 4.55), novamente o aumento de BUR aumenta o numero de partículas com orientação preferencial ao longo de DT, porém a quantidade de partículas alinhadas com a direção DM ainda é maior. Esses comportamentos demonstram que, diferentemente das lamelas cristalinas de PA6, a sHNT segue o comportamento esperado de orientação, sendo maior o seu alinhamento quanto maior a magnitude do fluxo em uma determinada direção. O alinhamento preferencial com DM pode ser explicado pelas diferenças de razões de puxamento e sopro aplicadas: mesmo para a maior

razão de sopro ($BUR = 2$), a razão de puxamento aplicada é superior e, conseqüentemente, a orientação da NC com DM é maior. É importante notar que esse alinhamento da NC deve ocorrer logo na saída do material fundido da matriz, ainda na zona de transição entre o fluxo cisalhante e elongacional, uma vez que a rápida cristalização da matriz polimérica dificultaria que esse alinhamento ocorresse posteriormente.

Para os nanocompósitos de PA6/oMMT, as mesmas tendências de orientação podem ser observadas: para os filmes obtidos nas condições C1 e C3 (Figuras 4.56 e 4.58), há um alinhamento preferencial das lamelas de oMMT com a direção DM, enquanto que para os filmes produzidos nas condições C2 e C4 (Figuras 4.57 e 4.59), o aumento de BUR leva também a uma orientação na direção DT. Além da orientação das lamelas de oMMT, pode-se notar que em alguns casos, há uma grande deflexão dessas lamelas; essa possibilidade de se fletir na direção da espessura impede que ocorra uma quebra extensiva das lamelas durante o processamento e, portanto, há uma maior manutenção da razão de aspecto da NC, quando comparada ao observado nos nanotubos de HNT, obtendo-se o estado percolado para valores mais próximos do limite de percolação teórico.

A orientação das nanocargas com a direção principal de fluxo também pode estar contribuindo para o alinhamento preferencial das lamelas cristalinas da PA6 com a direção normal, como já mostrado por outros autores [148, 149]. A restrição espacial proporcionada pela pequena distância entre partículas de NC adjacentes explicaria a independência da orientação das lamelas de PA6 com as condições de processamento nos filmes de nanocompósitos de oMMT, uma vez que por restrições espaciais, a cristalização seria induzida a ocorrer em uma direção preferencial, independentemente da direção e magnitude da deformação aplicada.

A presença de orientações distintas, entre as NCs e as lamelas cristalinas da PA6 influenciará as propriedades dos filmes tubulares. Para avaliar essa influencia, bem como do tratamento orgânico superficial e da geometria da nanocarga, os filmes foram caracterizados quanto a suas propriedades térmicas dinâmico-mecânicas, propriedades mecânicas sob

tração, permeação e propriedades óticas. Os resultados são apresentados a seguir.

4.4.1.4 Caracterização Térmica Dinâmico-Mecânica

As curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura, avaliadas tanto em relação à DM quanto em relação à DT, para os filmes processados nas condições C1 a C4, são apresentadas nas Figuras 4.60 a 4.63, respectivamente.

Pode-se verificar que, de uma maneira geral, para uma mesma condição de processamento, a adição das nanocargas levou a um aumento nos valores de E' e E'' , quando comparado com o comportamento do filme de PA6. Os maiores aumentos foram observados para os filmes de PA6/oMMT, como esperado, dada à boa interface formada nesses nanocompósitos, devido a presença do modificador superficial. Além disso, a grande esfoliação das lamelas de oMMT, formando-se um estado percolado, também contribui para um reforçamento mecânico mais acentuado. Para os nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/sHNT, a grande quebra dos nanotubos durante o processamento impossibilitou que o reforçamento mecânico fosse mais efetivo; porém, de maneira geral, esses filmes apresentaram um comportamento térmico dinâmico-mecânico superior ao dos filmes de PA6 pura, com exceção da condição de processamento C4 (Figura 4.63), onde ambos nanocompósitos apresentaram valores de módulos menores que a PA6. Os filmes de PA6 são os que apresentam uma maior variação entre os valores de E' e E'' medidos em relação a DM e DT, uma vez que são esses filmes que apresentam uma maior influencia das condições de processamento na orientação das lamelas cristalinas. Os filmes de PA6/MMT e PA6/oMMT, por outro lado apresentam comportamentos muito semelhante com relação à direção de sollicitação durante o ensaio, comprovando, mais uma vez, a obtenção de filmes com estruturação e morfologia similares, independentemente da magnitude e direção do fluxo empregado durante o processamento.

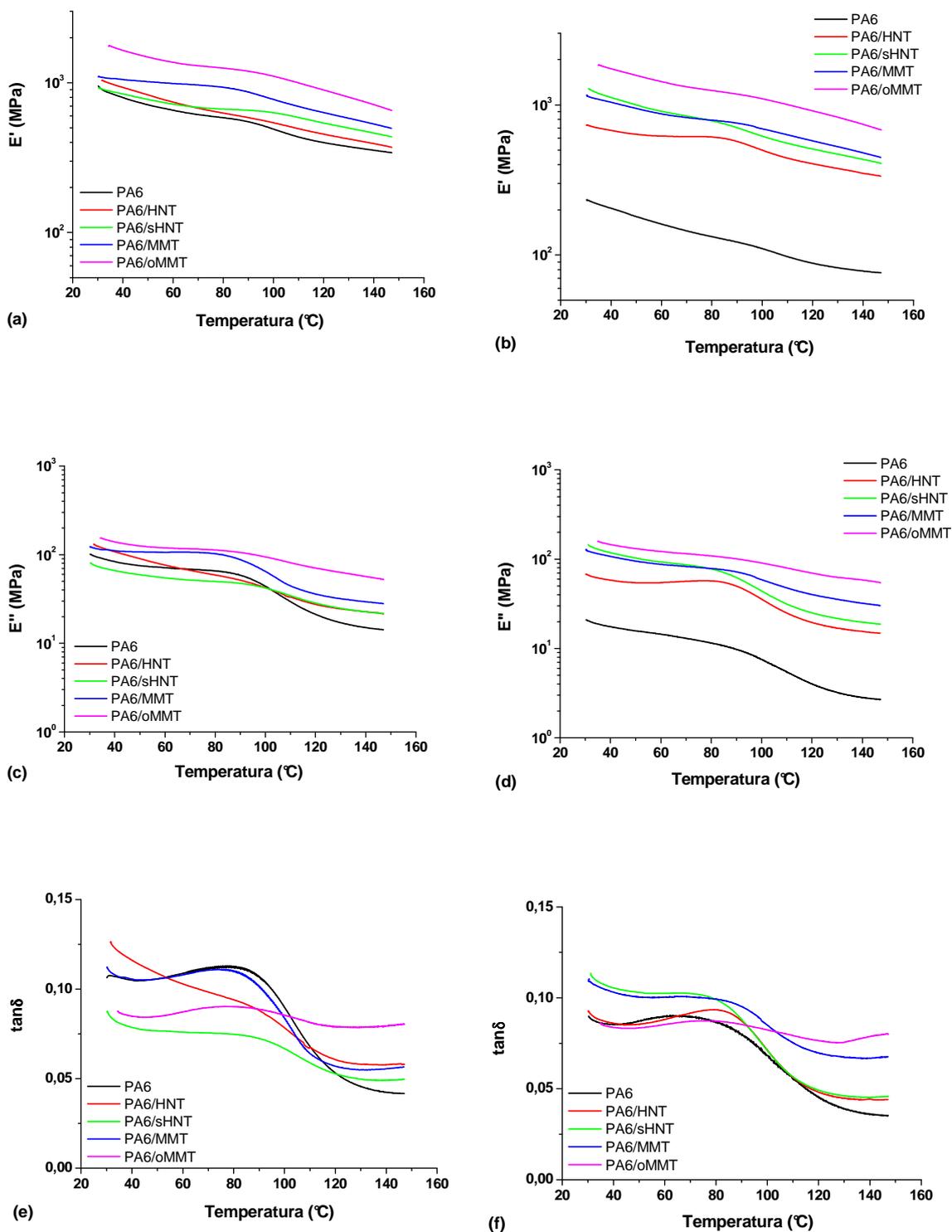


Figura 4.60 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes obtidos na condição de processamento C1. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.

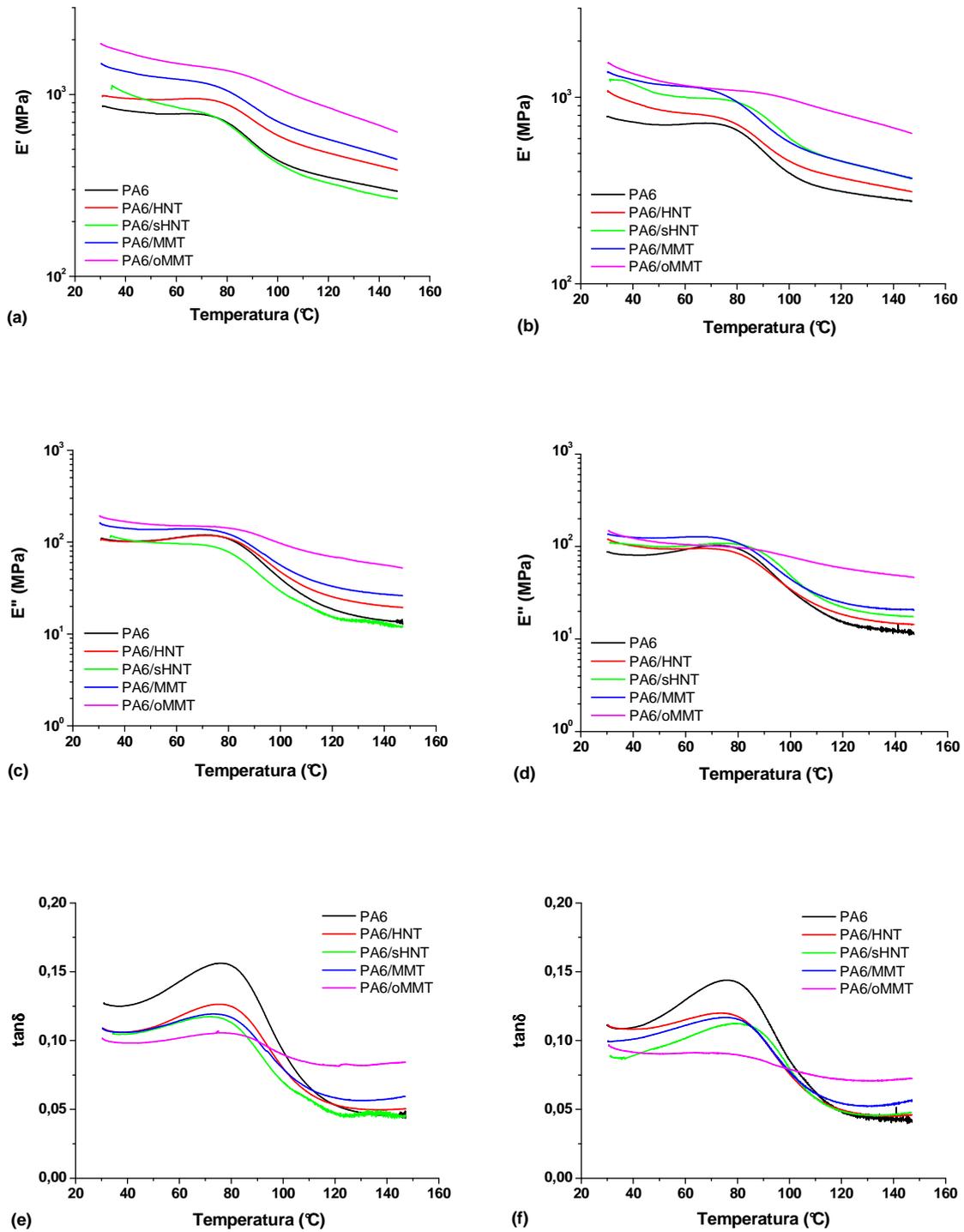


Figura 4.61 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes obtidos na condição de processamento C2. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.

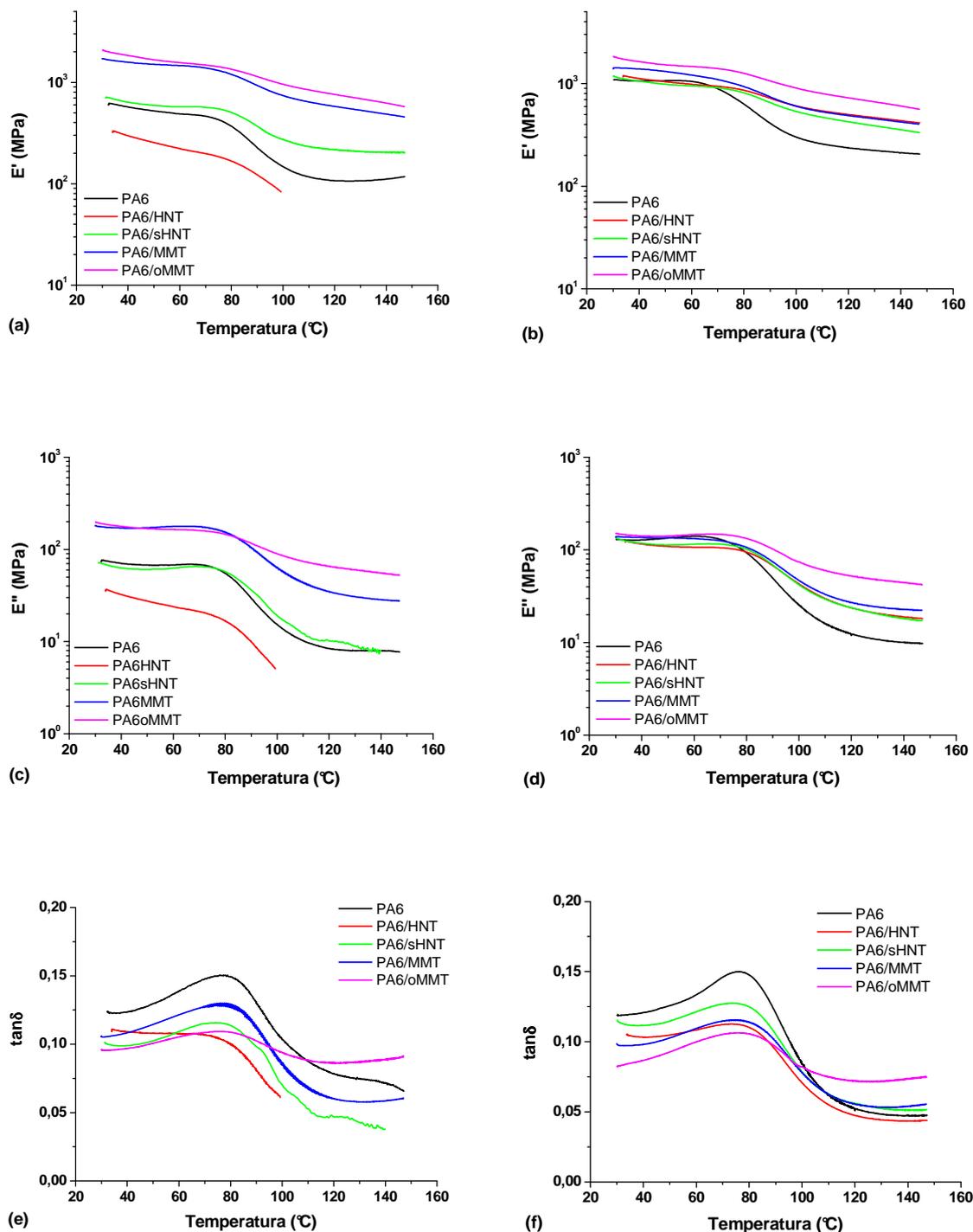


Figura 4.62 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes obtidos na condição de processamento C3. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.

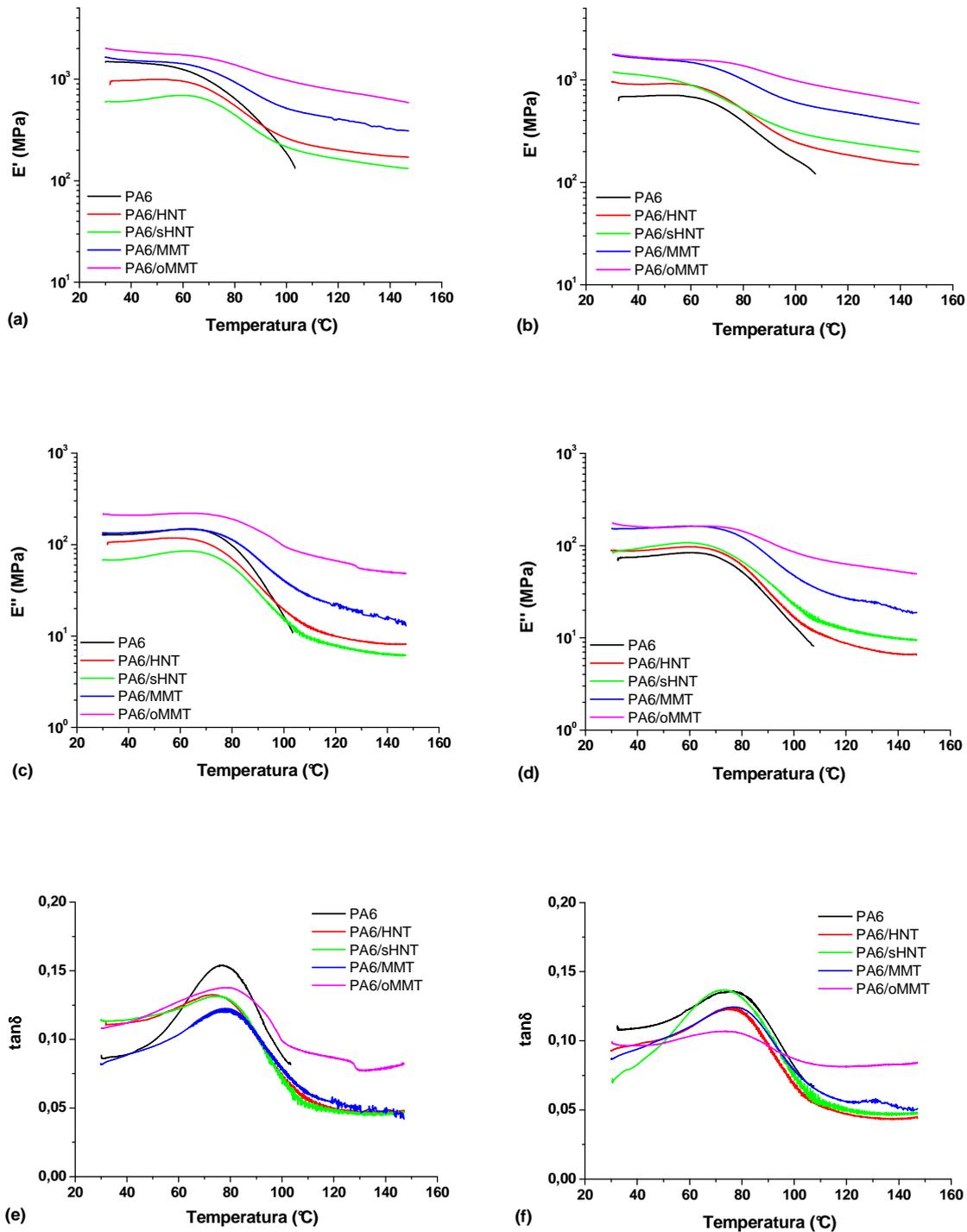


Figura 4.63 E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura para os filmes obtidos na condição de processamento C4. Em (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas obtidas solicitando-se os filmes na direção DM; em (b), (d) e (f), a solicitação foi realizada na direção DT.

A temperatura de transição vítrea (T_g) da PA6, em todos os filmes, foi definida como o pico das curvas de G'' em função da temperatura. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.22

Tabela 4.22 Valores de T_g dos filmes tubulares; DM e DT indicam a direção do filme tubular solicitada durante o ensaio. T_{g_M} é o valor médio.

Filme	T_{g_DM} (°C)	T_{g_DT} (°C)	T_{g_M} (°C)
PA6 C1	87,5	92,1	89,8 ± 3,2
PA6 C2	74,7	76,3	75,5 ± 1,1
PA6 C3	77,3	71,7	74,5 ± 4,0
PA6 C4	71,8	70,1	70,9 ± 1,2
PA6/HNT C1	86,5	86,0	86,2 ± 0,3
PA6/HNT C2	76,9	77,2	77,0 ± 0,2
PA6/HNT C3	80,0	79,5	79,7 ± 0,3
PA6/HNT C4	67,7	71,3	69,5 ± 2,5
PA6/sHNT C1	89,3	86,3	87,8 ± 2,1
PA6/sHNT C2	80,2	82,9	81,6 ± 1,9
PA6/sHNT C3	78,9	78,2	78,6 ± 0,5
PA6/sHNT C4	71,4	69,7	70,6 ± 1,2
PA6/MMT C1	83,0	91,0	87,0 ± 5,7
PA6/MMT C2	77,3	76,3	76,8 ± 0,7
PA6/MMT C3	80,3	75,7	78,0 ± 3,3
PA6/MMT C4	73,6	73,6	73,6 ± 0,0
PA6/oMMT C1	83,5	89,3	86,4 ± 4,1
PA6/oMMT C2	85,2	84,4	84,8 ± 0,6
PA6/oMMT C3	80,6	77,9	79,3 ± 1,9
PA6/oMMT C4	77,2	76,1	76,7 ± 0,8

Os valores de T_g aumentam com a presença das nanocargas, exceto para os filmes obtidos na condição de processamento C1. Pelos resultados de DSC e WAXD (seção 4.4.1.1), apenas para o filme PA6 C1 a fase α é

majoritária; essa fase, em comparação com a fase γ , apresenta uma maior regularidade estrutural, apresentando características mais rígidas e, portanto, gerando um filme com maior valor de T_g . Os maiores aumentos de T_g foram verificados para os filmes de PA6/oMMT, uma vez que se observa um maior ancoramento estrutural nesse sistema, pela presença de uma interface mais forte e alto grau de esfoliação das lamelas de oMMT na matriz de PA6. É importante ressaltar que o aumento em T_g proporcionado pela incorporação dos nanotubos de haloisita (com e sem tratamento superficial) é similar ao obtido nos filmes do nanocompósito de PA6/MMT, mesmo com a grande redução do L/D dessa nanocarga durante o processamento. Em relação ao tratamento orgânico da HNT, pode-se observar que ele gerou melhores interações entre a matriz e a NC, uma vez que os valores de T_g nos filmes de PA6/sHNT são levemente superiores aos verificados para os filmes de PA6/HNT. A exceção, nesse caso, são os filmes de PA6/HNT e PA6/sHNT obtidos na condição de processamento C4, que não apresentaram aumento nos valores de T_g quando comparado ao do filme PA6 C4; nesses filmes, as NC estão tanto orientadas tanto na direção DM, quanto na direção DT e não apresentam uma eficiência de reforçamento.

4.4.1.5 Caracterização Mecânica

Os filmes de PA6 e nanocompósitos de PA6/NC foram caracterizados quanto suas resistências mecânicas através de ensaios de tração, com solicitação aplicada tanto na direção da máquina (DM), quanto na direção transversal (DT). Os comportamentos de tensão (σ) em função da deformação (ϵ) dos filmes, para cada uma das condições de processamento utilizadas, são apresentados nas Figuras 4.64 a 4.67. Os valores de módulo elástico (E), tensão de escoamento (σ_y), deformação de escoamento (ϵ_y), tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e tenacidade podem ser observados nas Tabelas 4.23 e 4.24, para solicitação aplicada na DM e nas Tabelas 4.25 e 4.26, para solicitação aplicada na DT.

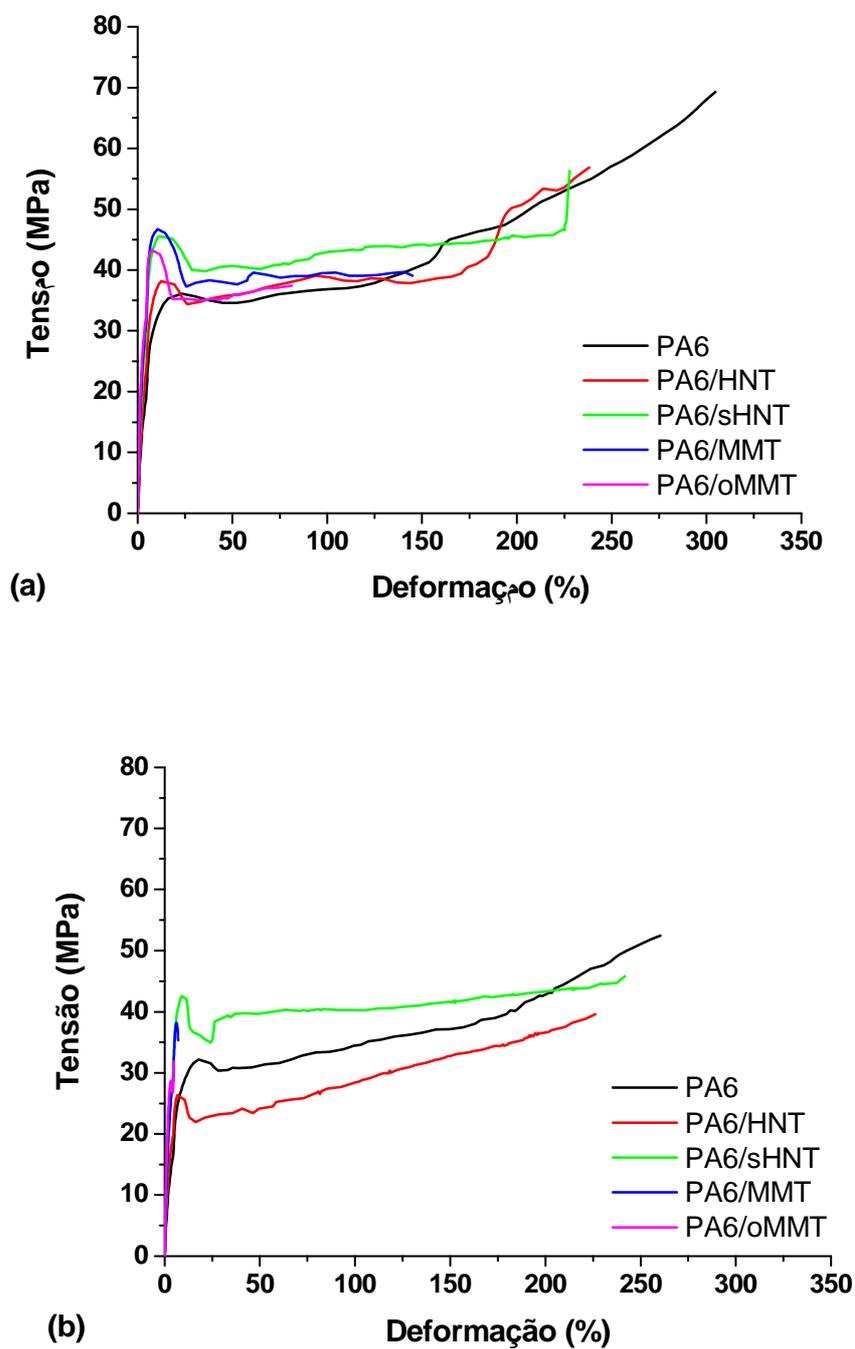


Figura 4.64 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C1: (a) DM e (b) DT.

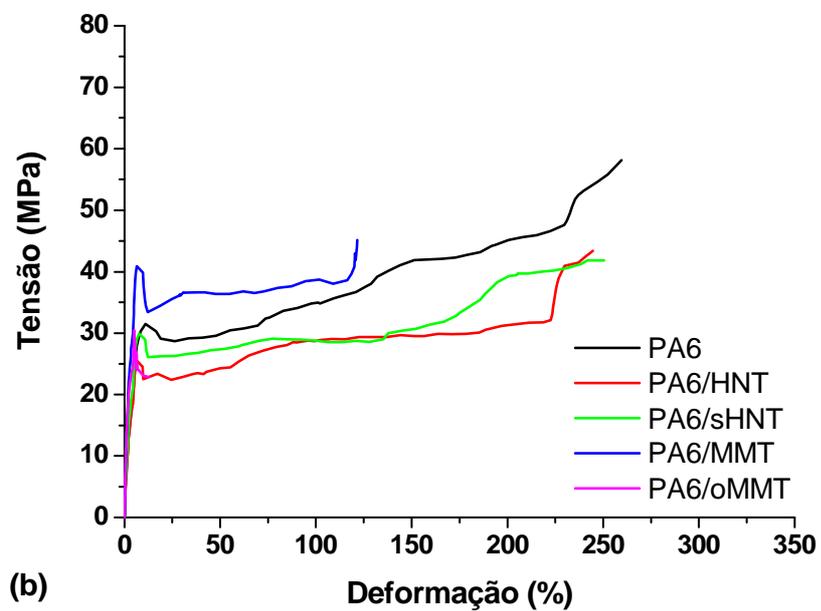
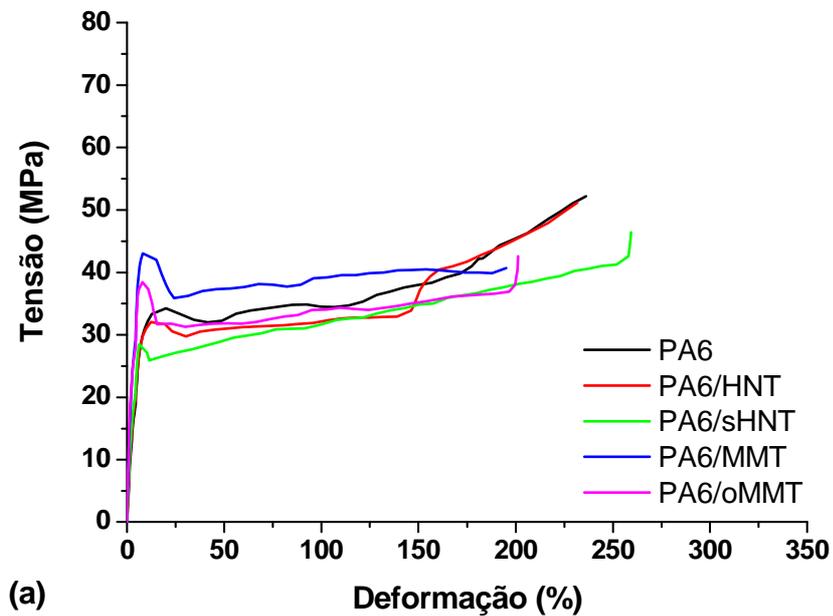
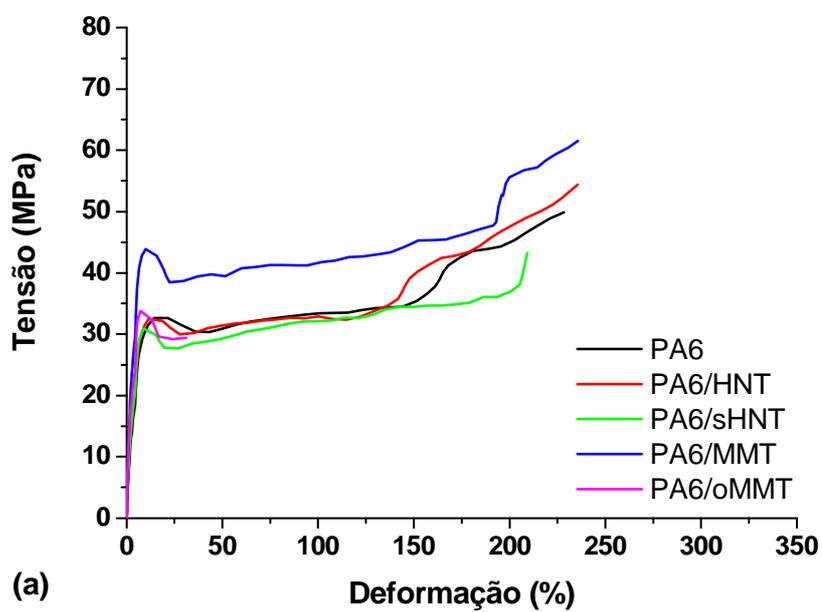
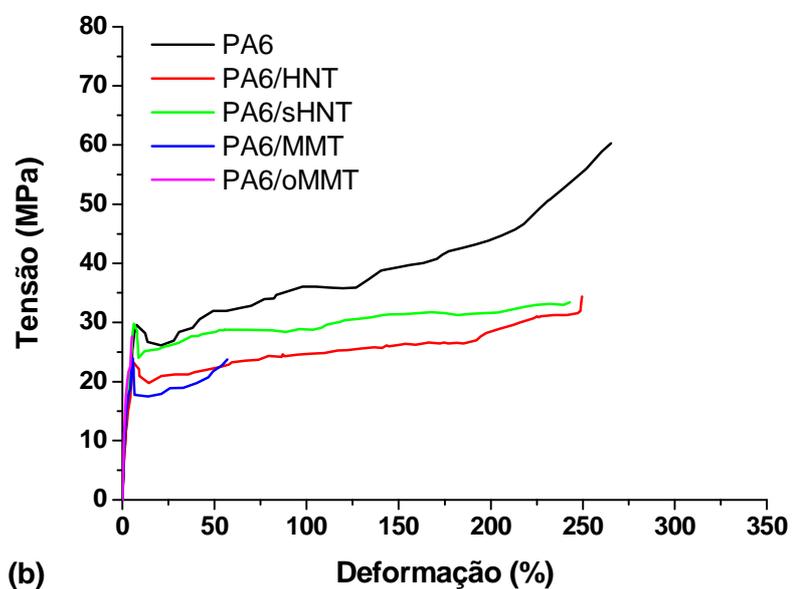


Figura 4.65 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C2: (a) DM e (b) DT.



(a)



(b)

Figura 4.66 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C3: (a) DM e (b) DT.

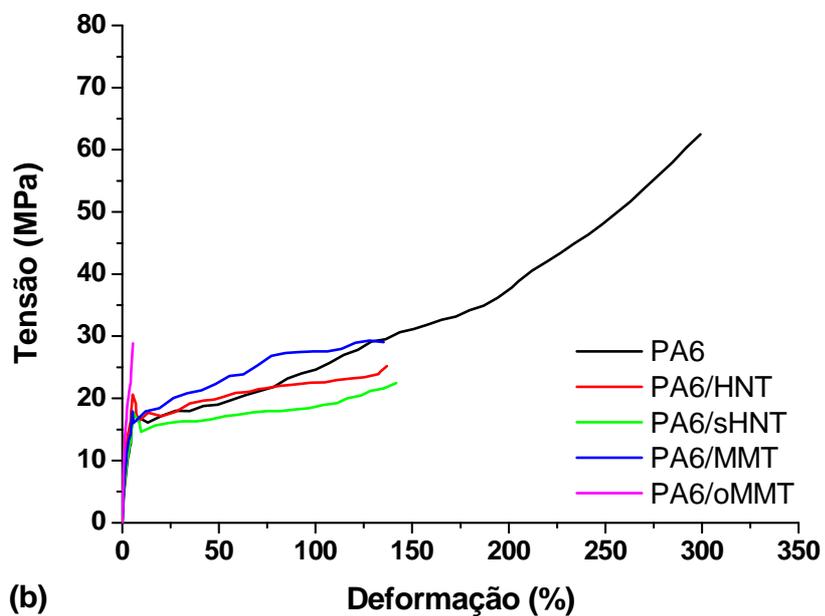
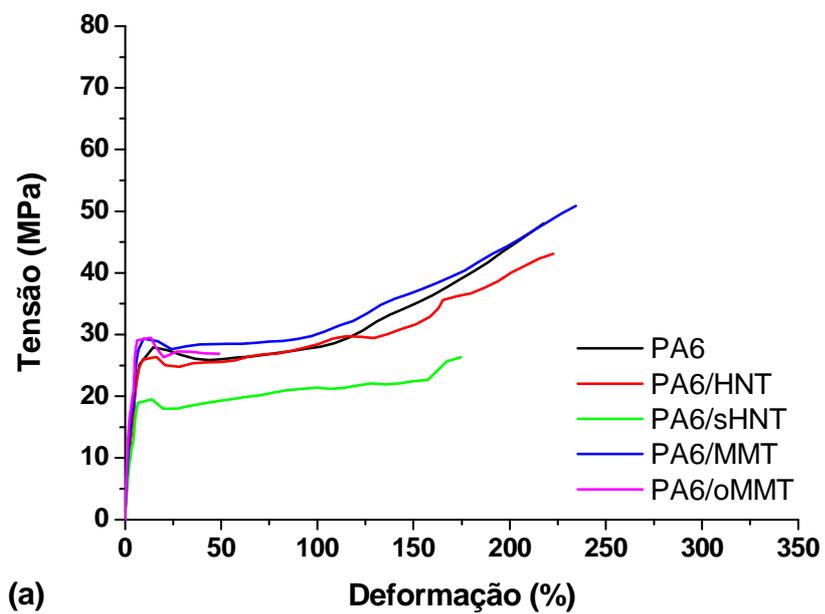


Figura 4.67 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares obtidos na condição de processamento C4: (a) DM e (b) DT.

Tabela 4.23 Valores de módulo elástico (E), tensão de escoamento (σ_y) e deformação de escoamento (ε_y) dos filmes tubulares, solicitados na DM.

Filme	E (MPa)	σ_y (MPa)	ε_y (%)
PA6 C1	727,1 ± 33,6	34,9 ± 1,0	31,1 ± 1,1
PA6 C2	759,2 ± 29,0	34,2 ± 1,3	19,4 ± 1,9
PA6 C3	785,2 ± 33,5	33,8 ± 1,7	17,6 ± 1,9
PA6 C4	648,8 ± 58,1	25,6 ± 2,2	13,2 ± 3,5
PA6/HNT C1	865,4 ± 29,8	36,1 ± 1,3	12,8 ± 0,4
PA6/HNT C2	774,1 ± 45,1	30,3 ± 1,9	12,3 ± 0,8
PA6/HNT C3	822,8 ± 30,7	32,0 ± 1,2	17,4 ± 0,7
PA6/HNT C4	713,1 ± 41,4	27,6 ± 1,5	14,5 ± 3,2
PA6/sHNT C1	1114,3 ± 58,1	44,2 ± 1,2	16,6 ± 2,8
PA6/sHNT C2	922,8 ± 51,8	33,9 ± 2,8	15,4 ± 1,9
PA6/sHNT C3	865,9 ± 10,0	31,8 ± 1,4	17,0 ± 1,0
PA6/sHNT C4	564,3 ± 20,3	19,9 ± 0,9	14,5 ± 0,6
PA6/MMT C1	1457,3 ± 60,5	48,9 ± 2,1	9,9 ± 1,3
PA6/MMT C2	1282,7 ± 23,9	42,9 ± 0,6	9,1 ± 0,7
PA6/MMT C3	1252,0 ± 83,5	42,4 ± 2,3	9,3 ± 0,8
PA6/MMT C4	871,6 ± 41,9	28,3 ± 2,0	13,6 ± 2,7
PA6/oMMT C1	1742,2 ± 95,3	45,8 ± 2,4	7,6 ± 0,3
PA6/oMMT C2	1522,9 ± 71,6	39,0 ± 1,6	7,7 ± 0,7
PA6/oMMT C3	1383,3 ± 110,4	36,1 ± 2,8	8,5 ± 2,4
PA6/oMMT C4	1123,0 ± 101,6	27,2 ± 3,7	8,6 ± 3,3

De maneira geral, os filmes de PA6 apresentam comportamento dúctil em ambas as direções de ensaio, para todas as condições de processamento. Em baixas deformações o material apresenta comportamento elástico; após uma determinada tensão (σ_y), o material passa a se deformar plasticamente. Durante a deformação elástica, verifica-se o alinhamento das moléculas das cadeias poliméricas, na direção de aplicação da solicitação.

Tabela 4.24 Valores de tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e tenacidade dos filmes tubulares, solicitados na DM.

Filme	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Tenacidade (MJ/m³)
PA6 C1	67,7 ± 3,5	296,3 ± 16,4	131,1 ± 8,9
PA6 C2	52,8 ± 7,3	230,6 ± 20,2	90,1 ± 18,0
PA6 C3	45,6 ± 7,8	234,1 ± 32,3	80,0 ± 7,7
PA6 C4	46,1 ± 3,9	223,1 ± 18,0	67,7 ± 6,9
PA6/HNT C1	54,7 ± 4,6	238,7 ± 22,8	95,3 ± 13,8
PA6/HNT C2	51,2 ± 4,9	242,6 ± 15,5	83,2 ± 9,6
PA6/HNT C3	51,3 ± 2,4	229,3 ± 13,6	82,0 ± 6,2
PA6/HNT C4	42,4 ± 1,9	224,6 ± 16,1	69,5 ± 4,1
PA6/sHNT C1	54,0 ± 1,3	241,8 ± 15,0	98,3 ± 6,4
PA6/sHNT C2	44,9 ± 5,1	240,3 ± 19,7	87,5 ± 6,9
PA6/sHNT C3	44,6 ± 2,7	224,9 ± 17,3	76,3 ± 7,3
PA6/sHNT C4	27,5 ± 1,3	179,8 ± 16,2	38,5 ± 3,6
PA6/MMT C1	42,2 ± 2,7	165,4 ± 36,9	68,1 ± 14,8
PA6/MMT C2	50,1 ± 6,7	220,5 ± 20,1	88,0 ± 9,3
PA6/MMT C3	59,7 ± 1,2	239,9 ± 7,7	105,2 ± 2,0
PA6/MMT C4	50,2 ± 4,4	235,4 ± 27,0	80,0 ± 11,0
PA6/oMMT C1	37,9 ± 1,7	74,5 ± 11,8	28,1 ± 4,4
PA6/oMMT C2	41,1 ± 6,1	202,1 ± 49,5	69,1 ± 16,2
PA6/oMMT C3	29,9 ± 4,2	34,0 ± 7,0	10,1 ± 1,7
PA6/oMMT C4	27,4 ± 0,5	44,5 ± 12,2	11,8 ± 3,6

No mecanismo de deformação plástica, inicialmente há o deslizamento e alinhamento das cadeias dos domínios amorfos do polímero; após a orientação da região amorfa, verifica-se o processo de alinhamento das regiões cristalinas; a continuidade da solicitação pode levar à quebra das dobras das cadeias lamelares, havendo separação dos domínios cristalinos. A ruptura é verificada após a orientação máxima das cadeias poliméricas presentes anteriormente na forma de blocos cristalinos [1, 150, 151].

Tabela 4.25 Valores de módulo elástico (E), tensão de escoamento (σ_y) e deformação de escoamento (ϵ_y) dos filmes tubulares, solicitados na DT.

Filme	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)
PA6 C1	629,4 ± 33,3	31,9 ± 1,1	21,7 ± 2,1
PA6 C2	771,8 ± 36,0	32,7 ± 1,5	11,7 ± 1,1
PA6 C3	737,4 ± 16,6	27,7 ± 1,9	11,7 ± 2,0
PA6 C4	631,0 ± 34,2	18,3 ± 1,0	5,9 ± 0,1
PA6/HNT C1	830,9 ± 34,1	26,8 ± 1,6	7,1 ± 0,4
PA6/HNT C2	816,2 ± 37,6	26,7 ± 0,8	6,9 ± 0,3
PA6/HNT C3	764,2 ± 56,9	22,3 ± 2,1	6,5 ± 0,8
PA6/HNT C4	771,3 ± 13,9	21,9 ± 1,1	5,5 ± 0,2
PA6/sHNT C1	1104,8 ± 17,3	40,1 ± 1,3	11,4 ± 0,8
PA6/sHNT C2	888,5 ± 55,3	29,9 ± 2,6	7,1 ± 0,6
PA6/sHNT C3	945,4 ± 27,4	30,0 ± 1,0	6,5 ± 0,4
PA6/sHNT C4	583,0 ± 26,7	16,6 ± 1,2	5,7 ± 0,3
PA6/MMT C1	1255,4 ± 64,3	38,4 ± 0,2	6,0 ± 0,1
PA6/MMT C2	1293,5 ± 8,1	40,9 ± 0,6	7,2 ± 0,5
PA6/MMT C3	1071,4 ± 79,1	28,2 ± 2,6	5,3 ± 0,2
PA6/MMT C4	770,0 ± 33,1	17,9 ± 0,9	6,8 ± 3,4
PA6/oMMT C1	1535,0 ± 142,5	27,4 ± 1,8	3,8 ± 0,4
PA6/oMMT C2	1460,6 ± 141,6	26,5 ± 4,3	4,8 ± 0,8
PA6/oMMT C3	1332,1 ± 96,1	27,6 ± 3,6	5,1 ± 0,2
PA6/oMMT C4	1249,7 ± 111,4	29,3 ± 1,4	5,5 ± 0,4

Sabe-se que, quanto maior a orientação das lamelas cristalinas numa determinada direção, maior o valor do módulo elástico (E) do filme tubular nesta direção. Assim, espera-se que para os filmes de PA6 (que apresentaram a maior dependência da orientação das lamelas com as condições de processamento), seja verificada variação dos valores de E em maior magnitude do que para os filmes de PA6/NC.

Tabela 4.26 Valores de tensão na ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r) e tenacidade dos filmes tubulares, solicitados na DT.

Filme	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Tenacidade (MJ/m³)
PA6 C1	56,8 ± 6,0	272,2 ± 24,5	106,4 ± 14,0
PA6 C2	58,1 ± 7,7	257,3 ± 23,0	101,6 ± 15,8
PA6 C3	57,0 ± 5,7	253,9 ± 33,4	100,7 ± 11,7
PA6 C4	62,7 ± 3,1	292,3 ± 13,1	99,5 ± 5,6
PA6/HNT C1	40,1 ± 1,1	237,2 ± 14,8	67,9 ± 8,9
PA6/HNT C2	43,0 ± 3,4	233,1 ± 18,2	69,9 ± 6,5
PA6/HNT C3	39,1 ± 4,7	257,6 ± 6,3	67,7 ± 9,2
PA6/HNT C4	26,5 ± 1,5	129,9 ± 12,9	28,9 ± 3,0
PA6/sHNT C1	40,5 ± 5,0	238,2 ± 58,8	102,8 ± 10,9
PA6/sHNT C2	43,0 ± 1,4	255,2 ± 11,7	79,2 ± 2,4
PA6/sHNT C3	34,0 ± 3,3	243,3 ± 32,3	72,8 ± 12,8
PA6/sHNT C4	20,7 ± 0,7	140,5 ± 18,5	24,0 ± 2,9
PA6/MMT C1	37,6 ± 2,0	7,0 ± 0,5	1,7 ± 0,2
PA6/MMT C2	47,1 ± 7,2	178,8 ± 74,2	68,6 ± 32,1
PA6/MMT C3	26,1 ± 4,2	53,4 ± 22,7	12,6 ± 6,0
PA6/MMT C4	30,7 ± 1,9	138,9 ± 24,6	33,2 ± 7,3
PA6/oMMT C1	30,7 ± 2,3	4,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1
PA6/oMMT C2	24,3 ± 3,2	7,8 ± 4,0	1,6 ± 1,0
PA6/oMMT C3	27,6 ± 3,6	5,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1
PA6/oMMT C4	29,3 ± 1,4	5,4 ± 0,4	1,0 ± 0,1

Para os filmes PA6 C2 e PA6 C4, cuja orientação média das lamelas encontra-se quase que perfeitamente alinhada com a direção DN, os valores de E medidos tanto na direção DM quanto na direção DT não apresentam variação significativa, como esperado. Para os filmes PA6 C1 e PA6 C3, os valores de E na direção DM são superiores aos valores obtidos para a direção DT; nesses casos, a orientação das lamelas encontra-se menos alinhada com

a direção DN e uma pequena anisotropia de propriedades nas direções DM e DT é observada.

A presença das nanocargas aumentou a rigidez dos filmes tubulares. Os maiores aumentos em E, em comparação com os valores obtidos para os filmes de PA6, foram verificados para os filmes obtidos na condição de processamento C1, sem exceção. Nesse caso, os aumentos foram de 19%, 53%, 100% e 140% para os filmes tubulares de PA6/HNT, PA6/sHNT, PA6/MMT e PA6/oMMT, respectivamente. Esses aumentos são ainda mais expressivos se levarmos em consideração que para o filme PA6 C1, a fase majoritária é a α , mais rígida, enquanto que nos filmes de nanocompósitos temos uma maior quantidade de fase γ formada após a cristalização. Além disso, para essa condição, o tratamento orgânico das NCs também levou a aumentos significativos em E: 29% e 20%, quando comparamos os filmes de PA6/sHNT e PA6/oMMT com os respectivos filmes de nanocompósitos sem tratamento superficial da NC.

Para os filmes de PA6/HNT, PA6/MMT e PA6/oMMT obtidos nas diferentes condições de processamento, são verificadas as mesmas tendências de aumento de módulo e anisotropia com a variação das condições de processamento. Porém, nesses casos, não foram verificadas alterações de orientação das lamelas de PA6 e esses comportamentos podem estar relacionados com a orientação das partículas de nanocarga, que em maior ou menor grau, se alinham com a direção principal de fluxo durante o processamento dos filmes. Além da orientação da NC, possivelmente pode ocorrer um certo alinhamento das cadeias da fase amorfa, aumentando a rigidez do filme tubular; porém, esse aspecto deve ser melhor estudado.

É importante ressaltar que o aumento relativo de módulo elástico dos filmes de nanocompósitos em relação aos filmes de PA6 pura tende a diminuir quanto mais severa for a condição de processamento. Tal comportamento pode estar relacionado com uma menor perfeição das estruturas cristalinas formadas pela presença das nanocargas. Como também mostrado pelas curvas de DMTA, o filme PA6/sHNT C4 não apresenta um comportamento

mecânico sob tração satisfatório, com menor valor de módulo elástico, quando comparado com o filme PA6 C4.

Em relação ao comportamento no escoamento, de maneira geral, a adição das nanocargas levou a um aumento em σ_y e diminuição em ε_y . Os valores de σ_y e ε_y são maiores na DM, para todos os filmes analisados; além disso, quanto mais severa a condição de processamento, o escoamento é observado para menores tensões e deformações.

Para os sistemas PA6, PA6/HNT e PA6/sHNT, o limite de resistência a tração, para a maioria dos filmes, é a tensão de ruptura; para os filmes de PA6/oMMT, esse limite de resistência é a tensão de escoamento, quando observada. Apesar de o sistema PA6/oMMT apresentar as melhores interações, com um aumento muito significativo na rigidez em comparação a PA6 pura, há um aumento acentuado na fragilidade, observando-se a ruptura com pouca (para os filmes analisados na DM) ou nenhuma deformação plástica (filmes analisados na DT), refletindo uma grande diminuição na tenacidade dos filmes tubulares. Para uma melhor visualização desse efeito, foram construídos gráficos de módulo elástico em função da tenacidade, para todos os filmes analisados (Figuras 4.68 e 4.69).

A tenacidade é uma medida da quantidade de energia que um material pode absorver antes de fraturar, sendo calculada através da integração da curva de tensão em função da deformação. Pelos gráficos das Figuras 4.68 e 4.69 é possível observar que, para o sistema PA6/oMMT, o grande ganho em módulo elástico, quando comparado aos filmes de PA6 pura, acarreta uma diminuição muito grande na tenacidade do filme, ou seja, o aumento de rigidez leva também a uma maior fragilidade do material, em ambas as direções de solicitação. Para os filmes de PA6/MMT, além do grande aumento no valor de E (inferior ao do nanocompósito de PA6/oMMT, mas superior aos nanocompósitos de PA6/HNT e PA6/sHNT), o valor da tenacidade na direção DM é maior que os valores observados para o filme de PA6, nas condições de processamento C2, C3 e C4. Porém, quando os filmes desse nanocompósito são solicitados na direção DT, há uma queda considerável na tenacidade, apresentando valores próximos aos dos filmes de PA6/oMMT.

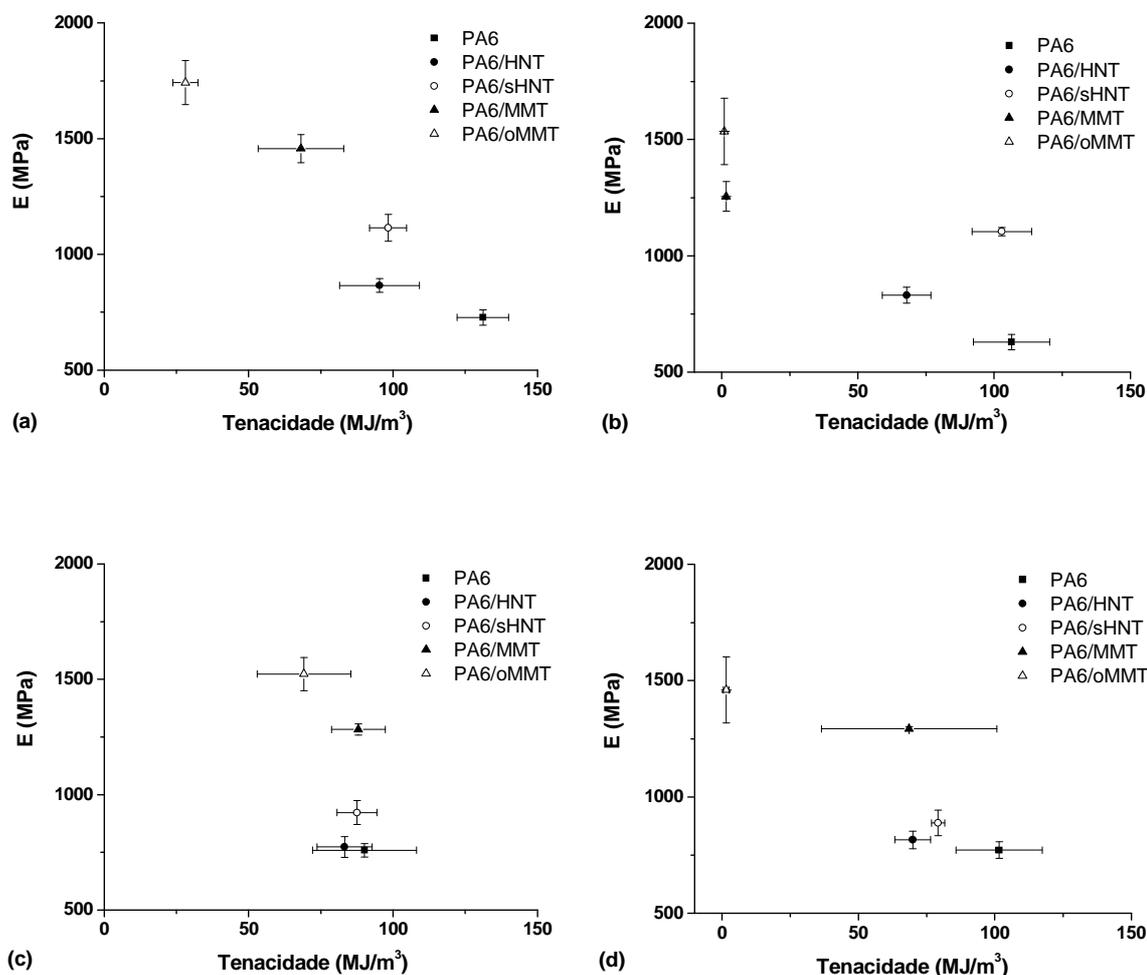


Figura 4.68 Módulo elástico (E) e tenacidade dos filmes tubulares: (a) C1, DM; (b) C1, DT; (c) C2, DM; (d) C2, DT.

Já com relação aos filmes de PA6/HNT, verifica-se um menor aumento em E, porém uma menor perda de tenacidade, quando comparado aos filmes de PA6/MMT e PA6/oMMT; esse comportamento é ainda superior para os filmes de PA6/sHNT, onde há uma ganho em módulo elástico ainda maior, quando comparado aos filmes de PA6/HNT, sem perdas significativas de tenacidade em relação aos filmes de PA6 pura (exceto para o filme PA6/sHNT C4). Uma outra característica interessante é que esse comportamento é observado mesmo para a direção DT, ou seja, verifica-se um balanço de rigidez e tenacidade em ambas as direções dos filmes tubulares.

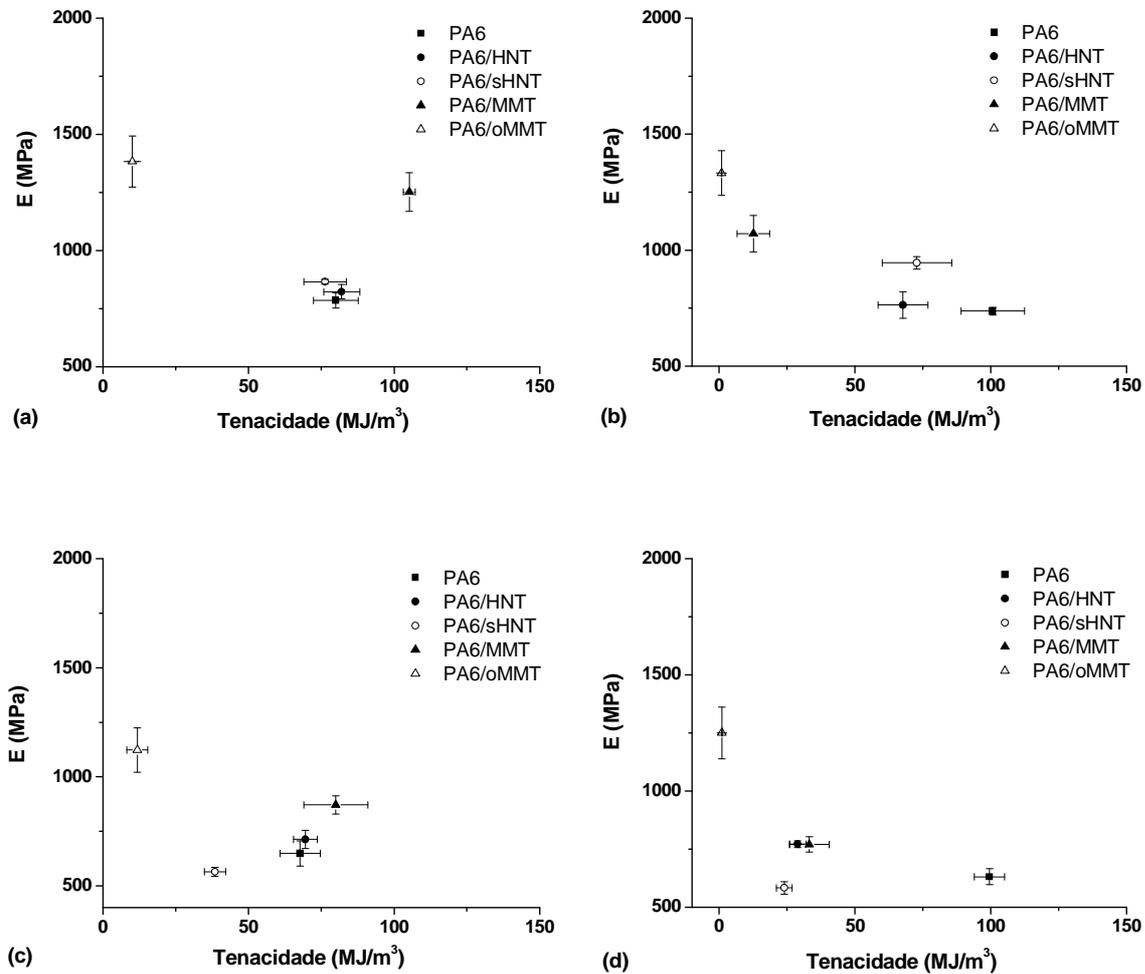


Figura 4.69 Módulo elástico (E) e tenacidade dos filmes tubulares: (a) C3, DM; (b) C3, DT; (c) C4, DM; (d) C4, DT.

Para quantificar as interações interfaciais presentes nos filmes de nanocompósitos, calculou-se o fator de interação interfacial ($B\sigma_y$), através da equação 2.30. As frações volumétricas de nanocarga foram determinadas através das porcentagens mássicas obtidas através da análise termogravimétrica (ver seção 4.3.1) e das densidades da matriz e das NCs. Os valores de $B\sigma_y$ foram calculados a partir dos valores médios de tensão de escoamento, tanto na direção da máquina, quanto na direção transversal e são apresentados na Tabela 4.27.

Tabela 4.27 Valores do fator de interação interfacial ($B\sigma_y$).

Filme	$B\sigma_{y_DM}$	$B\sigma_{y_DT}$
PA6/HNT C1	2,0	-1,3
PA6/HNT C2	-0,4	-1,8
PA6/HNT C3	0,6	-2,0
PA6/HNT C4	2,7	4,4
PA6/sHNT C1	5,1	5,0
PA6/sHNT C2	1,3	0,1
PA6/sHNT C3	0,5	2,7
PA6/sHNT C4	-2,4	-0,1
PA6/MMT C1	7,6	4,9
PA6/MMT C2	5,6	5,5
PA6/MMT C3	5,6	1,8
PA6/MMT C4	3,3	1,1
PA6/oMMT C1	8,0	-2,2
PA6/oMMT C2	4,7	-3,6
PA6/oMMT C3	3,1	1,4
PA6/oMMT C4	3,0	12,8

$B\sigma_y$ não apresenta um significado físico direto e está conectado com as propriedades interfaciais do compósito. Quanto maior $B\sigma_y$, maior é a interação interfacial entre a carga e a matriz [102]. Pelos valores presentes na Tabela 4.27, pode-se concluir que o tratamento de silanização melhorou a interface nos nanocompósitos de PA6 com HNT; além disso, as interações interfaciais nos filmes do nanocompósito de PA6/MMT se mostraram surpreendentemente altas, maiores inclusive que as verificadas nos filmes do nanocompósito de PA6/oMMT, por esse critério. Para os nanocompósitos de PA6/oMMT, foi verificado um aumento muito significativo no módulo elástico, porém os valores de tensão de escoamento foram, na maioria dos filmes tubulares, inferiores àqueles verificados para os nanocompósitos de MMT sem tratamento orgânico

superficial. Os valores de B_{σ_y} indicam também um decréscimo nas interações interfaciais quanto mais severa é a condição de processamento utilizada.

O modelo de Takayanagi modificado foi utilizado para prever os valores dos módulos elásticos dos filmes de nanocompósitos, na direção DM, aplicando-se a equação 2.31. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.28

Tabela 4.28 Valores de módulo elástico para os filmes de nanocompósitos. E é o valor obtido experimentalmente e E_T corresponde ao valor previsto pelo modelo de Takayanagi modificado.

Filme	E (MPa)	E_T (MPa)
PA6/HNT C1	865,4 ± 29,8	1728
PA6/HNT C2	774,1 ± 45,1	1761
PA6/HNT C3	822,8 ± 30,7	1787
PA6/HNT C4	713,1 ± 41,4	1648
PA6/sHNT C1	1114,3 ± 58,1	1804
PA6/sHNT C2	922,8 ± 51,8	1836
PA6/sHNT C3	865,9 ± 10,0	1863
PA6/sHNT C4	564,3 ± 20,3	1724
PA6/MMT C1	1457,3 ± 60,5	1513
PA6/MMT C2	1282,7 ± 23,9	1546
PA6/MMT C3	1252,0 ± 83,5	1572
PA6/MMT C4	871,6 ± 41,9	1434
PA6/oMMT C1	1742,2 ± 95,3	1203
PA6/oMMT C2	1522,9 ± 71,6	1236
PA6/oMMT C3	1383,3 ± 110,4	1262
PA6/oMMT C4	1123,0 ± 101,6	1124

O modelo de Takayanagi foi modificado por Ouali et al. [108] para incluir possíveis efeitos de percolação presentes na estrutura de compósitos. Através dos valores calculados, pode-se verificar o grande potencial da haloisita como

carga reforçante em nanocompósitos poliméricos, devido ao seu grande módulo elástico intrínseco (234GPa) e alta razão de aspecto. A grande discordância entre os valores experimentais e os preditos é devida a quebra das partículas de HNT durante o processamento, diminuindo o L/D e, conseqüentemente, a capacidade de reforço dessa nanocarga. Para os filmes de nanocompósito de PA6/MMT, os valores experimentais são mais próximos dos valores teóricos, mesmo não sendo formada uma rede percolada. Já para os filmes de nanocompósito de PA6/oMMT, que apresentam uma estrutura percolada, os valores experimentais são superiores aos valores teóricos. Esse comportamento pode ser explicado uma vez que o modelo de Takayanagi modificado não leva em consideração possíveis interações interfaciais entre as nanopartículas dispersas e a matriz polimérica.

4.4.1.6 Permeabilidade

Os filmes tubulares foram avaliados em relação aos seus comportamentos de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água. Os valores dos coeficientes de permeabilidade, calculados a partir das equações 3.8 e 3.9, são apresentados na Tabela 4.29. Apesar do volume de van der Waals das moléculas de oxigênio e vapor de água ser semelhante [91, 152], os mecanismos de transporte desses penetrantes são diferentes, devido às diferenças de polaridade. Espera-se que, devido ao caráter polar – hidrofílico da PA6, os valores de coeficientes de permeabilidade ao vapor de água (P_{H_2O}) dos filmes tubulares sejam superiores aos valores dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}). De uma maneira geral essa tendência é observada, apesar de os valores obtidos serem muito mais próximos do que o inicialmente esperado. Todos os filmes apresentam baixos valores de P_{H_2O} e P_{O_2} , atuando como barreira ao transporte de ambos os penetrantes, tanto nos filmes de PA6 puros, quanto nos filmes de nanocompósitos de PA6/NC.

Tabela 4.29 Valores dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) e ao vapor de água (P_{H_2O}) dos filmes tubulares.

Filme	P_{O_2} (10^{-3} Barrer)	P_{H_2O} (10^{-3} Barrer)
PA6 C1	15,9 ± 2,9	20,6 ± 1,6
PA6 C2	17,8 ± 1,1	20,6 ± 0,6
PA6 C3	16,7 ± 3,4	20,1 ± 0,7
PA6 C4	19,5 ± 3,6	17,8 ± 0,4
PA6/HNT C1	14,2 ± 3,7	38,0 ± 2,5
PA6/HNT C2	19,3 ± 3,2	23,9 ± 3,1
PA6/HNT C3	17,2 ± 4,6	23,4 ± 0,8
PA6/HNT C4	30,8 ± 3,7	30,5 ± 1,9
PA6/sHNT C1	13,2 ± 1,5	18,0 ± 0,9
PA6/sHNT C2	19,0 ± 1,4	18,6 ± 0,8
PA6/sHNT C3	21,3 ± 3,2	28,3 ± 0,5
PA6/sHNT C4	105,0 ± 24,6	29,4 ± 1,4
PA6/MMT C1	11,7 ± 2,4	28,6 ± 0,4
PA6/MMT C2	14,1 ± 3,9	34,3 ± 0,9
PA6/MMT C3	15,1 ± 1,4	39,1 ± 1,4
PA6/MMT C4	22,1 ± 2,1	38,2 ± 3,1
PA6/oMMT C1	7,1 ± 0,7	11,8 ± 0,3
PA6/oMMT C2	10,0 ± 2,0	13,6 ± 0,3
PA6/oMMT C3	9,9 ± 1,4	15,3 ± 0,5
PA6/oMMT C4	15,7 ± 1,0	20,9 ± 1,0

As condições de processamento pouco alteraram o comportamento de permeação dos filmes de PA6. Uma vez que o grau de cristalinidade é similar para todos os filmes e as lamelas cristalinas apresentam uma orientação preferencial em relação à direção da espessura (em maior ou menor grau), não são esperadas variações significativas nos valores do coeficiente de difusividade dos penetrantes, uma vez que a difusão é um parâmetro cinético

que depende principalmente da fração de volume livre da fase amorfa e do caminho tortuoso devido a presença dos cristais [153, 154].

Para os filmes de PA6/HNT não foram obtidas melhorias nas propriedades de barreira ao oxigênio, quando comparado aos filmes de PA6 pura; com relação à permeabilidade ao vapor de água, um ligeiro acréscimo pode ser verificado. Apesar da presença da nanocarga criar uma barreira a mais à difusão do penetrante, pela característica impermeável do composto inorgânico, a HNT apresenta uma forma tubular oca e após o processamento, uma razão de aspecto perto de 10. Como o diâmetro do tubo é maior que o diâmetro cinético dos gases permeantes (0,346nm para O₂ e 0,265nm para H₂O), é possível que ocorra uma difusão facilitada através do interior dos nanotubos; além disso, a superfície da HNT não tratada não deve apresentar uma boa adesão interfacial com a matriz de PA6, podendo criar microvazios que facilitam a difusão das moléculas. A maior permeabilidade ao vapor de água pode estar ainda relacionada à presença de grupos OH internos aos nanotubos de HNT. Os maiores coeficientes de permeabilidade são observados para o filme PA6/HNT C4, que deve apresentar a maior variação de orientação preferencial das partículas de HNT, uma vez que durante o processamento foram aplicadas solicitações elongacionais tanto na direção DM quanto em DT.

Com relação aos filmes de PA6/sHNT, o tratamento superficial com agente silano melhorou as interações interfaciais com a matriz de PA6 e os valores de coeficientes de permeabilidade se tornaram ligeiramente menores (condição de processamento C1) ou muito similares aos dos filmes de PA6 pura (condições C2 e C3). Além da melhoria da interface, as reações de enxertia do silano ocorrem preferencialmente nas bordas da HNT, o que pode estar dificultando a difusão dos permeantes pelo interior dos nanotubos. Mais uma vez deve se destacar o comportamento negativo do filme PA6/sHNT C4, que apresentou os maiores valores de coeficientes de permeação dentre todas as amostras analisadas. Esse comportamento sugere que a aplicação de maiores campos deformacionais durante o processamento está levando a formação de uma interface defeituosa entre as partículas de sHNT e a matriz

de PA6 (apesar do tratamento superficial), levando a presença de vazios e pontos concentradores de tensão, que explicam os comportamentos de permeação e mecânico não satisfatórios.

Os filmes de PA6/MMT apresentaram uma pequena melhoria no comportamento de permeação ao oxigênio, provavelmente pelo acréscimo da tortuosidade pela presença das lamelas de MMT (mesmo não esfoliadas); porém, o comportamento em relação à permeação ao vapor de água foi oposto, verificando-se um pequeno aumento do coeficiente de permeabilidade em relação aos filmes de PA6, para todas as condições de processamento.

Por fim, deve-se mais uma vez destacar o comportamento dos filmes de PA6/oMMT, que apresentaram uma redução próxima aos 50% nos valores de coeficientes de permeabilidade, tanto ao oxigênio, quanto ao vapor de água. A grande extensão da esfoliação das lamelas de oMMT e sua orientação preferencial na direção DM, perpendicular à direção de difusão, aumentaram o caminho tortuoso no nanocompósito e junto com uma melhor interface proporcionada pelo surfactante orgânico usado no tratamento de organofilização (que pode ter diminuído a incidência de microvazios interfaciais), dificultou a difusão das moléculas dos permeantes, aumentando as características de barreira dos filmes em comparação à PA6 pura.

4.4.1.7 Propriedades Óticas

As propriedades óticas de filmes tubulares, como a opacidade (*haze*), brilho (*gloss*), claridade ou transparência e transmitância são fatores críticos para a definição do uso final do produto. O espalhamento da luz visível pode ocorrer devido à presença de estruturas cristalinas, tanto na superfície quanto no interior dos filmes, sendo que a extensão desse espalhamento depende do tamanho dessas estruturas: se forem em escala similar ao do comprimento de onda da luz (entre 400 e 700nm), os fenômenos de reflexão difusa, refração e espalhamento ocorrerão consideravelmente, resultando em uma maior turbidez [77].

Os filmes tubulares foram avaliados em relação à opacidade, transmitância e claridade, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.30.

Tabela 4.30 Propriedades óticas dos filmes tubulares.

Filme	Opacidade (%)	Transmitância (%)	Claridade (%)
PA6 C1	42,0 ± 4,6	88,1 ± 0,9	91,3 ± 2,1
PA6 C2	22,0 ± 1,2	90,7 ± 0,5	95,5 ± 0,9
PA6 C3	15,6 ± 1,9	91,2 ± 0,7	92,0 ± 3,2
PA6 C4	9,5 ± 0,8	91,5 ± 0,3	96,3 ± 0,8
PA6/HNT C1	46,0 ± 4,3	84,5 ± 1,1	77,9 ± 0,4
PA6/HNT C2	26,8 ± 1,1	88,6 ± 0,9	78,6 ± 0,3
PA6/HNT C3	28,9 ± 2,9	87,7 ± 0,4	72,7 ± 10,1
PA6/HNT C4	19,9 ± 0,6	89,4 ± 0,2	79,4 ± 0,2
PA6/sHNT C1	55,2 ± 6,7	83,2 ± 2,7	70,7 ± 1,5
PA6/sHNT C2	34,5 ± 2,7	87,5 ± 0,9	71,5 ± 0,7
PA6/sHNT C3	31,9 ± 7,1	88,6 ± 1,7	70,9 ± 0,7
PA6/sHNT C4	23,4 ± 4,1	89,7 ± 0,4	72,1 ± 1,2
PA6/MMT C1	32,3 ± 8,9	84,6 ± 4,5	47,9 ± 0,9
PA6/MMT C2	26,3 ± 1,6	87,1 ± 0,3	47,3 ± 0,6
PA6/MMT C3	34,3 ± 3,7	88,2 ± 0,7	41,8 ± 2,8
PA6/MMT C4	36,1 ± 1,1	89,5 ± 0,3	43,0 ± 1,7
PA6/oMMT C1	25,9 ± 2,4	87,0 ± 0,5	97,0 ± 0,1
PA6/oMMT C2	12,9 ± 0,5	89,4 ± 0,6	98,3 ± 0,1
PA6/oMMT C3	13,6 ± 0,8	89,0 ± 0,6	96,8 ± 0,4
PA6/oMMT C4	6,7 ± 0,9	90,6 ± 0,1	98,6 ± 0,2

De acordo com a ASTM D-1003, a opacidade pode ser definida como o espalhamento de luz em uma amostra, sendo responsável pela redução no contraste de objetos vistos através dessa amostra, correspondendo ao percentual de luz transmitida que é espalhada em uma direção que desvia mais do que um ângulo de 2,5° em comparação com a luz incidente. A opacidade

pode ser dividida em opacidade interna, ocorrendo pelo espalhamento de luz em regiões de diferentes índices de refração, geradas por uma anisotropia local devido aos diferentes arranjos morfológicos e graus de cristalinidade, e externa, devido a irregularidades superficiais (rugosidade). Na metodologia utilizada para a medição nesse projeto, foram obtidos os valores de opacidade total dos filmes tubulares.

A transmitância é a fração de luz incidente que passa através de uma amostra; é um fator relacionado com a absortância, ou poder de absorção, que é a fração de radiação absorvida por uma amostra.

A claridade é definida como a porcentagem de luz transmitida que é espalhada em um ângulo menor que $2,5^\circ$ em relação à direção da luz incidente; quanto maior a claridade, menor é o espalhamento de luz verificado ao se atravessar o filme e, conseqüentemente, maior é a transparência desse filme.

Pode-se verificar que quanto menor a espessura do filme, menor é sua opacidade e, conseqüentemente maior a sua claridade. Tal comportamento pode ser explicado pela menor quantidade de estruturas internas espalhantes na direção de incidência da luz. Além disso, há uma ligeira diminuição na absorção de luz, com aumento no valor da transmitância.

Como não há variação significativa de cristalinidade entre os filmes tubulares, a variação de opacidade pode ser correlacionada com a rugosidade superficial e presença de nanocarga. Devido ao tamanho das partículas de HNT e sHNT, dentro da faixa de comprimento da luz visível, é esperado um grande aumento da opacidade dos filmes desses nanocompósitos com relação aos filmes de PA6 pura; esse comportamento é observado, para todas as condições de processamento utilizadas, sendo que esses filmes apresentam menor transparência (claridade) e maior turbidez, além de uma menor transmitância.

Os filmes de PA6/MMT foram os que apresentaram os menores valores de claridade, apesar de possuírem uma opacidade próxima à dos filmes e PA6/HNT e PA6/sHNT; além disso, a opacidade não é praticamente

afetada pela espessura dos filmes, indicando que uma maior rugosidade superficial pode estar presente.

O comportamento observado para os filmes de PA6/oMMT, mais uma vez, deve ser ressaltado: além das grandes melhorias no comportamento térmico dinâmico-mecânico, mecânico sob tração e de permeabilidade, as propriedades óticas também foram otimizadas, com queda na opacidade e aumento da claridade, quando comparado aos valores obtidos para os filmes de PA6 pura. Além de uma ligeira queda no grau de cristalinidade, a grande esfoliação observada diminuiu o tamanho relativo das estruturas cristalinas inorgânicas presentes nos filmes, que não vão causar espalhamento da luz visível e, conseqüentemente, não aumentam a turbidez. Deve-se também ser levada em consideração uma possível redução da rugosidade superficial, já demonstrada anteriormente em um outro trabalho do nosso grupo de pesquisa [28].

5 CONCLUSÕES

A influência da geometria da nanocarga e das condições de processamento na estruturação de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6 foram estudadas. Foram escolhidas duas cargas inorgânicas, com dimensões nanométricas e com similaridade de composição química: haloisita (HNT), de formato tubular oco (*unidimensional*), alta razão de aspecto e menor área superficial e montmorilonita (MMT), de formato lamelar (*bidimensional*) e altíssima razão de aspecto e área superficial. Filmes tubulares de PA6 e dos nanocompósitos de PA6/nanocarga (NC, com e sem tratamento orgânico superficial) foram obtidos em quatro condições de processamento, variando-se as razões de estiramento (TUR) e de sopro (BUR), para uma mesma vazão, obtendo-se filmes com diferentes espessuras. O teor de NC adicionado foi mantido constante, 5% em massa, acima do limite de percolação teórico para ambas as NCs.

Verificou-se que maiores TUR e BUR e presença da NC levaram a pequenos aumentos no grau de cristalinidade (X_c) dos filmes tubulares e induziram a formação preferencial da fase cristalina γ da PA6, de menor regularidade estrutural e menor rigidez. Porém, a maximização da área superficial de contato pelo alto grau de esfoliação das lamelas de oMMT reduziram X_c , por um efeito de restrição espacial, dificultando o crescimento das estruturas cristalinas formadas nos filmes de PA6/oMMT. Não foram verificadas alterações significativas na temperatura de cristalização dos filmes de nanocompósitos, em relação aos filmes de PA6 pura.

A presença das NCs e as condições de processamento não alteraram significativamente os valores de período longo (L) e de espessura de lamela (l_c), indicando uma localização preferencial das partículas inorgânicas na região intercristalinas. De uma maneira geral, a orientação das lamelas cristalinas nos filmes tubulares está alinhada, em menor ou maior grau, à direção DN, ou seja, da espessura, independentemente das condições de processamento utilizadas. Esse resultado não é óbvio e esperado, sendo explicado por um conjunto de fatores: orientação preferencial das cadeias poliméricas na direção DN devido

ao fluxo em espiral na saída da matriz anelar e baixa deformação recuperável; cinética de cristalização rápida da PA6, com cristalização quase que instantânea devido a grande taxa de resfriamento, típica do processamento utilizado, com formação de muitos núcleos de cristalização, porém com baixo crescimento; diminuição da espessura dos filmes e, conseqüentemente, resfriamento ainda mais rápido com o aumento de TUR e BUR. Assim, obteve-se um alinhamento quase que perfeito das lamelas cristalinas na direção DN para o filme de PA6 C4 (de menor espessura), sendo que para o filme de PA6 C1 (de maior espessura), a menor taxa de solidificação permitiu um menor alinhamento das lamelas cristalinas com a direção DN; o alinhamento das lamelas cristalinas com as direções de fluxo não é, portanto, observado para nenhuma condição de processamento, uma vez que na região de fluxo elongacional as cadeias poliméricas já estão totalmente ou parcialmente cristalizadas. Assim, a estruturação típica de filmes tubulares de polietilenos não é observada para filmes de PA6. A presença das nanocargas induz a uma orientação das lamelas cristalinas independente das condições de processamento.

A orientação das NCs, por sua vez, é dependente das condições de processamento impostas, havendo um alinhamento preferencial com a direção do fluxo. Conclui-se que o alinhamento das NCs ocorre rapidamente com a saída do fundido da matriz anelar ou por um processo de estiramento a frio, uma vez que durante a aplicação dos fluxos elongacionais as estruturas cristalinas já estão previamente cristalizadas, impedindo uma livre rotação das partículas inorgânicas na matriz. Além disso, foi observado um excelente estado de dispersão e distribuição da sHNT e da oMMT na matriz de PA6. Estruturas percoladas foram observadas para todos os filmes de PA6/oMMT, justificando as restrições espaciais previstas pelo comportamento de cristalização desse nanocompósito e a indução de uma orientação preferencial das lamelas cristalinas de PA6, independentemente da condição de processamento utilizada, sendo esse efeito relacionado com a geometria (área superficial) dessa NC. Apesar da boa dispersão das sHNT, não foram observadas estruturas percoladas em nenhum dos filmes tubulares, devido a

uma quebra das partículas durante o processamento, diminuindo a razão de aspecto para cerca de $\frac{1}{4}$ do valor inicial.

Essa caracterização da estruturação hierárquica tridimensional presente nos filmes tubulares possibilitou um maior entendimento do comportamento térmico dinâmico-mecânico, mecânico sob tração, de permeabilidade e propriedades óticas. A adição das NCs, de maneira geral, levou a aumentos nos valores de módulo de armazenamento, módulo de perda e de temperatura de transição vítrea nos filmes de nanocompósitos, quando comparados aos valores obtidos para os filmes de PA6 pura.

A grande esfoliação das lamelas de oMMT, maximizando o efeito da área superficial, bem como as boas interações entre essa NC com a matriz, pelo tratamento orgânico presente, levaram a aumentos muito significativos de módulo elástico, porém com queda acentuada na tenacidade, obtendo-se filmes com comportamento muito forte, porém frágil. Deve-se destacar os resultados de caracterização mecânica sob tração dos filmes de PA6/sHNT, que apresentaram ganhos consideráveis de módulo elástico, sem perdas significativas de tenacidade; nesse caso, a menor anisotropia dimensional da NC gerada pela sua quebra durante o processamento possibilitou a obtenção de um bom sinergismo de propriedades, tanto na direção da máquina (de estiramento do filme tubular), quanto na direção transversal (de sopro).

Os filmes de PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NC apresentaram características de barreira, tanto ao vapor de água, quanto ao oxigênio. A esfoliação das lamelas de oMMT e sua orientação preferencial na direção DM possibilitou um acréscimo considerável de tortuosidade nos filmes de nanocompósitos de PA6/oMMT, obtendo-se uma diminuição de cerca de 50% no coeficiente de permeabilidade quando comparado aos filmes de PA6 pura. Para os filmes de PA6/HNT e PA6/sHNT, a presença de um caminho de permeação pelo interior oco da partícula gerou comportamentos de permeação próximos ou piores ao dos filmes de PA6, devendo ser salientado que o tratamento orgânico com silano levou a menores valores de coeficiente de permeabilidade quando comparado com os filmes sem tratamento; o silano, além de melhorar a interface, diminuindo a possibilidade de existência de

microvazios, pode dificultar a entrada das moléculas de permeante no interior da NC, uma vez que o tratamento superficial ocorre preferencialmente nas bordas da partícula. A quebra da NC durante o processamento mais uma vez gerou um comportamento negativo, impedindo que fosse alcançado todo o potencial de aumento de caminho tortuoso pela presença da fase inorgânica.

Devido ao tamanho das partículas de haloisita, os filmes de PA6/HNT e PA6/sHNT apresentaram um aumento de opacidade e diminuição de claridade em relação aos filmes de PA6; os filmes de PA6/oMMT, além de apresentarem aumentos muito significativos de performance mecânica e de permeação melhoraram as propriedades óticas, com aumento de claridade e diminuição da opacidade, obtendo-se filmes mais transparentes que os de PA6.

É importante ressaltar que a geometria da NC apresenta influencia significativa na estruturação dos filmes tubulares, porém essa influencia só será efetiva se houver uma boa dispersão e distribuição da NC pela matriz polimérica, sem quebra durante o processamento, potencializando-se assim, a razão de aspecto e a área superficial, que juntamente com as características químicas superficiais e condições de processamento, definirão as propriedades dos filmes de nanocompósitos.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a cinética de cristalização induzida por fluxo e quiescente dos nanocompósitos de PA/NC.
- Avaliar outras metodologias de processamento, que possibilitem uma menor quebra das partículas de haloisita, obtendo nanocompósitos com propriedades mais próximas ao potencial sugerido pelas características geométricas e alto módulo elástico desse argilomineral.
- Obter nanocompósitos de PA6/HNT através de polimerização *in situ*, maximizando as interações interfaciais entre a NC e a matriz de PA6, com incorporação prévia da ϵ -caprolactama no interior oco da HNT.
- Avaliar o uso da HNT como recipientes nanométricos (*nanoscale containers*), obtendo nanocompósitos poliméricos para uso em liberação controlada de fármacos ou absorção de pesticidas, por exemplo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- [2] KHANNA, Y. P. Overview of transition phenomenon in nylon 6. **Macromolecules**, v. 25, p. 3298-3300, 1992.
- [3] 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.
- [4] ZHAO, Z.; ZHENG, W.; TIAN, H.; YU, W.; HAN, D.; LI, B. Crystallization behaviors of secondarily quenched nylon 6. **Materials Letters**, v. 61, p. 925-928, 2007.
- [5] RHEE, S.; WHITE, J. L. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films. **Polymer**, v. 43, p. 5903-5914, 2002.
- [6] XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 5417-5427, 2005.
- [7] ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behavior of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite nanocomposite. **Materials Letters**, v. 58, p. 802-806, 2004.
- [8] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 3945-3961, 2003.

- [9] HU, X.; ZHAO, X. Effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of polymorphic structure of PA6/silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 3819-3825, 2004.
- [10] LIU, T. X.; LIU, Z. H.; MA, K. X.; SHEN, L.; ZENG, K. Y.; HE, C. B. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 331-337, 2003.
- [11] 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, p. 3945-3952, 1991.
- [12] 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.
- [13] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73-197, 2006.
- [14] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [15] www.mindat.org (acesso em fev. 2010)
- [16] YUAN, P.; SOUTON, P. D.; LIU, Z.; GREEN, M. E. R.; HOOK, J. M.; ANTILL, S. J.; KEPERT, C. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 15742 – 15751, 2008.

- [17] www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials (acesso em jan. 2010)
- [18] PASBAKSH, P.; ISMAIL, H.; AHMAD FAUZI, M. N.; ABU BAKAR, A. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. **Polymer Testing**, v. 28, p. 548-559, 2009.
- [19] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [20] DELL'ANNO, G. **Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres**. Tese (Tesi di Laurea), Università di Pisa, 2004.
Disponível em: etd.adm.unipi.it (acesso em fev. 2007)
- [21] PASBAKSH, P.; ISMAIL, H.; FAUZI, M. N. A.; BAKAR, A. A. EPDM/modified halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 405 – 413, 2010.
- [22] GUO, B.; ZOU, Q.; LEI, Y.; JIA, D. Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 41, p. 835 – 842, 2009.
- [23] BARRIENTOS-RAMÍREZ, S.; OCA-RAMÍREZ, G. M.; RAMOS-FERNÁNDEZ, E. V.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; PASTOR-BLAS, M. M.; GONZÁLEZ-MONTIEL, A. Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. **Applied Catalysis A: General**, v. 406, p. 22 – 33, 2011.

- [24] DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1362 – 1369, 2006.
- [25] PLUEDDEMANN, E. P. **Silane coupling agents**. New York: Springer, 1991.
- [26] OLIVEIRA JR, A. R. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos**. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química (UNICAMP). Campinas, 2006.
- [27] CHOI, H. J.; RAY, S. S. A review on melt-state viscoelastic properties of polymer nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 8241 – 8449, 2011.
- [28] BEATRICE, C. A. G.; ALVES, R. M. V.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical, optical and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 3581 – 3592, 2010.
- [29] WAGENER, R.; RUSENGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513 – 7518, 2003.
- [30] FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Influence of a terpolymer compatibilizer on the nanostructure of poly(trimethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, p. 940 – 949, 2009.

- [31] MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C. Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 21, p. 408 – 417, 2010.
- [32] 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.
- [33] WANG, K.; LIANG, S.; DENG, J.; YANG, H.; ZHANG, Q.; FU, Q.; DONG, X.; WANG, D.; HAN, C. C. The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 7131 – 7144, 2006.
- [34] ZHENG, X.; FOREST, G.; VAIA, R.; ARLEN, M.; ZHOU, R. A strategy for dimensional percolation in sheared nanorod dispersions. **Advanced Materials**, v. 19, p. 4038 – 4043, 2007.
- [35] LI, C.; CHOU, T. Continuum percolation of nanocomposites with fillers of arbitrary shapes. **Applied Physics Letters**, v. 90, 174108, 2007.
- [36] BAKER, D. R.; PAUL, G.; SREENIVASAN, S.; STANLEY, E. Continuum percolation threshold for interpenetrating squares and cubes. **Physical Review E**, v. 66, 046136, 2002.
- [37] LI, J.; KIM, J. K. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2114 – 2120, 2007.
- [38] LU, C.; MAI, Y. W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. **Physical Review Letters**, v. 95, 088303, 2005.

- [39] DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513 – 9522, 2001.
- [40] CHAVARRIA, F.; SHAH, R. K.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 1847 – 1864, 2007.
- [41] FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 2321 – 2331, 2004.
- [42] 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, p. 1793 – 1798, 2004.
- [43] MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Effect of EVA as compatibilizer on the mechanical properties, permeability characteristics, lamellae orientation and long period of blown films of HDPE/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3340 – 3350, 2010.
- [44] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929 – 9940, 2001.
- [45] VAIA, R. A.; GIANELLIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990 – 7999, 1997.

- [46] MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- [47] SOUSA, J. A.; HAGE Jr., E. **Extrusão de termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.
- [48] BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- [49] SIDIROPOULOS, V.; WOOD, P. E.; VLACHOPOULOS, J. The aerodynamics of cooling of blown film bubbles. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 18, p. 529 – 538, 1999.
- [50] GUERRINI, L. M.; PAULIN FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 38 – 45, 2004.
- [51] BASSO, G. M.; PAULIN FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de LLDPE com diferentes distribuições de ramificações curtas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 149 – 157, 2006.
- [52] MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of polymer processing**. New York: McGraw Hill, 1977.
- [53] ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V. **Blow molding handbook**. New York: Hanser Publishers, 1989.
- [54] ZHAO, X. Y. Temperature-modulated DSC studies of time evolution of the polymorphic structure of PA6/clay nanocomposites. **e-Polymer**, paper # 073, 2009.

- [55] 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, 2006.
- [56] MIRI, V.; ELKOUN, S.; PEURTON, F.; VANMANSART, C.; LEFEBVRE, J. M.; KRAWCZAK, P.; SEGUELA, R. Crystallization kinetics and crystal structure of nylon 6-clay nanocomposites: combined effects of thermomechanical history, clay content, and cooling conditions. **Macromolecules**, v. 41, p. 9234 – 9244, 2008.
- [57] PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: influence of the clay content and dispersion state. Consequences on modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 292, p. 133 – 144, 2007.
- [58] HEDICKE-HÖCHSTÖTTER, K.; LIM, G. T.; ALTSTÄDT, V. Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 330 – 334, 2009.
- [59] GUO, B.; ZOU, Q.; LEI, Y.; DU, M.; LIU, M.; JIA, D. Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 484, p. 48 – 56, 2009.
- [60] GUO, B.; ZOU, Q.; LEI, Y.; JIA, D. Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 41, p. 835 – 842, 2009.

- [61] LIND, M. L.; GHOSH, A. K.; JAWOR, A.; HUANG, X.; HOU, W.; YANG, Y.; HOEK, E. M. V. Influence of zeolite crystal size on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membrane. **Langmuir**, v. 25, p. 10139 – 10145, 2009.
- [62] MENG, H.; SUI, G. X.; FANG, P. F.; YANG, R. Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6. **Polymer**, v. 49, p. 610 – 620, 2008.
- [63] LIU, T.; PHANG, I. Y.; SHEN, L.; CHOW, S. Y.; ZHANG, W. D. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. **Macromolecules**, v. 37, p. 7214 – 7222, 2004.
- [64] WARD, I. M. **Structure and properties of oriented polymers**. London: Applied Science Publishers LTD., 1975.
- [65] GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. London: Chapman & Hall, 1995.
- [66] SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1992.
- [67] SIMAL, A. L. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar, 2002.
- [68] BILMEYER, F. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1971.
- [69] GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small angle X-ray scattering**. London: Academic Press, 1982.

- [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, 2003.
- [71] RYAN, A. J.; STANFORD, J. L.; BRAS, W.; NYE, T. M. W. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 38, p. 759 – 768, 1997.
- [72] VONK, C. G. Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small angle X-ray scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 6, p. 81 – 86, 1973.
- [73] BALTA-CALLEJA, F. J.; VONK, C. G. **X-ray scattering of synthetic polymers.** Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [74] STROBL, G. R.; SCHNEIDER, M. Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 18, p. 1343 – 1359, 1980.
- [75] VERMA, R. K.; HSIAO, B. S. Some new insights into the crystallization and melting mechanism in semicrystalline semistiff polymers. **Trends in Polymer Science**, v. 4, p. 312 – 319, 1996.
- [76] PRESCHILLA, N.; SIVALINGAM, G.; RASHEED, A. S. A.; TYAGI, S.; BISWAS, A.; BELLARE, J. R. Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly(propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. **Polymer**, v. 49, p. 4285 – 4297, 2008.

- [77] BAFNA, A.; BEAUCAGE, G.; MIRABELLA, F.; SKILLAS, G.; SUKUMARAN, S. Optical properties and orientation in polyethylene blown films. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 39, p. 2923 – 2936, 2001.
- [78] BAFNA, A.; BEAUCAGE, G.; MIRABELLA, F.; MEHTA, S. 3D hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films. **Polymer**, v. 44, p. 1103 – 1115, 2003.
- [79] ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction methods in polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1969.
- [80] BRANCIFORTI, M. C.; SILVA, L. B.; BRETAS, R. E. S. Molecular orientation of extruded PET/LCP blend films. Part I: polarized infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 2241 – 2248, 2006.
- [81] BRANCIFORTI, M. C.; SILVA, L. B.; MACHADO, R.; BRETAS, R. E. S. Molecular orientation of extruded PET/LCP blend films. II. X-ray pole figures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 2955 – 2962, 2007.
- [82] BRANCIFORTI, M. C.; GUERRINI, L. M.; MACHADO, R.; BRETAS, R. E. S. Correlations between processing parameters, morphology, and properties of blown films of LLDPE/LDPE blends. Part 2: Crystalline and amorphous biaxial orientation by WAXD pole figures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 2760 – 2767, 2006.
- [83] BRANCIFORTI, M. C.; PIMENTEL, R.; BERNARDI, A.; BRETAS, R. E. S. Correlations between processing parameters, morphology, and properties of blown films of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blends. I. Crystalline biaxial orientation by IR and

- mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3161 – 3167, 2006.
- [84] ALMEIDA, A. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Evaluation of the molecular orientation of injection molded polypropylene using x-ray pole figures. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 28 – 35, 2007.
- [85] FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. A x-ray study of beta-phase and molecular orientation in nucleated and non-nucleated injection molded polypropylene resins. **Materials Research**, v. 12, p. 455 – 464, 2009.
- [86] PAZUR, R. J.; PRUD'HOMME, R. E. X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly(ethylene) films. **Macromolecules**, v. 29, p. 119 – 128, 1996.
- [87] GALGALI, G.; AGARWAL, S.; LELE, A. Effect of clay orientation on the tensile modulus of polypropylene-nanoclay composites. **Polymer**, v. 45, p. 6059 – 6069, 2004.
- [88] WANG, K.; LIANG, S.; ZHAO, P.; QU, C.; TAN, H.; DU, R.; ZHANG, Q.; FU, Q. Correlation of rheology-orientation-tensile property in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. **Acta Materialia**, v. 55, p. 3143 – 3154, 2007.
- [89] PRASAD, A.; SHROFF, R.; RANE, S.; BEAUCAGE, G. Morphological study of HDPE blown films by SAXS, SEM and TEM: a relationship between the melt elasticity parameter and lamellae orientation. **Polymer**, v. 42, p. 3103 – 3113, 2001.

- [90] GOLEBIEWSKI, J.; ROZANSKI, A.; DZWONKOWSKI, J.; GALESKI, A. Low density polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 270 – 286, 2008.
- [91] KOROS, W. J.; MOADDEB, M. Gas barrier polymer. In: Salamone, J. C. **Polymeric materials encyclopedia**. New York: CRC Press, 1996.
- [92] VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2005.
- [93] CHINELLATO, A. C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2005.
- [94] CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. New York: Oxford, 1992.
- [95] NIELSEN, L. E. Models for the permeability of filled polymers. **Journal of Macromolecular Science**, v. 5, p. 929 – 942, 1967.
- [96] CUSSLER, E. L.; HUGHES, S. E.; WARD, W. J.; ARIS, R. Barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 38, p. 161 – 174, 1988.
- [97] GUSEV, A. A.; LUSTI, H. R. Rational design of nanocomposites for barrier applications. **Advanced Materials**, v. 13, p. 1641 – 1643, 2001.
- [98] FREDRICKSON, G. H.; BICERANO, J. Barrier properties of oriented disk composites. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 2181 – 2188, 1999.

- [99] BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 9189 – 9192, 2001.
- [100] JORDAN, J.; JACOB, L. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites - a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1 – 11, 2005.
- [101] ZENG, Q.; MRAYED, S. M.; YU, A. Interfacial interactions in clay-based polymer nanocomposites: effect of surfactant. **Advanced Materials Research**, v. 129 – 131, p. 607 – 611, 2010.
- [102] TURCSANYI, B.; PUKANSZKY, B.; TUDOS, F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. **Journal of Materials Science Letters**, v. 7, p. 160 – 162, 1988.
- [103] PAN, B.; REN, J.; YUE, Q.; LIU, B.; ZHANG, J.; YANG, S. Interfacial interactions and performance of polyamide 6/modified attapulgite clay nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 30, p. 147 – 153, 2009.
- [104] CAPADONA, J. R.; SHANMUGANATHAN, K.; TYLER, D. J.; ROWAN, S. J.; WEDER, C. Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis. **Science**, v. 319, p. 1370 – 1374, 2008.
- [105] FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLÉ, J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. **Macromolecules**, v. 28, p. 6365 – 6367, 1995.
- [106] TAKAYANAGI, M.; UEMURA, S.; MINAMI, S. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. **Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia**, v. 5, p. 113 – 122, 1964.

- [107] HALPIN, J. C.; KARDOS, J. L. Moduli of crystalline polymers employing composite theory. **Journal of Applied Physics**, v. 43, p. 2235 – 2241, 1972.
- [108] OUALI, N.; CAVAILLÉ, J. Y. PÉREZ, J. Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. **Plastics, Rubber & Composites Processing and Applications**, v. 16, p. 55 – 60, 1991.
- [109] www.mazzaferro.com.br (acesso em jan. 2012)
- [110] www.sigmaaldrich.com (acesso em jan. 2012)
- [111] www.nanoclay.com (acesso em jan. 2012)
- [112] HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 171 – 176, 2005.
- [113] PARK, S.; KIM, B.; SEO, D.; RHEE, K.; LYU, Y. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 526, p. 74 – 78, 2009.
- [114] CHOW, W. S.; NEOH, S. S. Dynamic mechanical, thermal, and morphological properties of silane-treated montmorillonite reinforced polycarbonate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3967 – 3975, 2009.
- [115] SUBRAMANI, S.; CHOI, S.; LEE, J.; KIM, J. H. Aqueous dispersion of novel silylated (polyurethane-acrylic hybrid/clay nanocomposite. **Polymer**, v. 48, p. 4691 – 4703, 2007.

- [116] MARTINS, C. G. **Nanocompósitos de polipropileno tenacificado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2007.
- [117] RICHARDSON, T. L.; LOKENSGARD, E. **Industrial plastics: theory and applications**. New York: Delmar Learning, 2003.
- [118] 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, 2012.
- [119] PERRY, R. H.; GREEN D. **Perry's chemical engineer's handbook**. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [120] XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979 – 2990, 2001.
- [121] CERVANTES-UC, J. M.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR. **Thermochimica Acta**, v. 457, p. 92 – 102, 2007.
- [122] SANDERS, R.; WASHTON, N. M.; MUELLER, K. T. Measurement of the reactive surface area of clay minerals using solid-state NMR studies of a probe molecule. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 5491 – 5498, 2010.

- [123] HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersion of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, p. 1567 – 1571, 2004.
- [124] HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J. Methylation of sepiolite and palygorskite with diazomethane. **Clay and Clay Minerals**, v. 34, p. 591 – 596, 1986.
- [125] OKAMOTO, M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology. **Materials Science and Technology**, v. 22, p. 756 – 779, 2006.
- [126] DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer International**, v. 59, p. 574 – 582, 2010.
- [127] BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric fluids. Volume 1: Fluid Mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [128] FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. New York: Willey, 1980.
- [129] GUIMARÃES, L.; ENYASHIN, A. N.; SEIFERT, G.; DUARTE, H. A. Structural, eletronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 11358-11363, 2010.

- [130] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, v. 44, p. 4993-5013, 2003.
- [131] MARINI, J. **Desenvolvimento e caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2008.
- [132] CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.
- [133] HO, J. C., WEI, K. H. Induced alfa-gama crystal transformation in blends of polyamide 6 and liquid crystalline copolyester. **Macromolecules**, v. 33, p. 5181 – 5186, 2000.
- [134] MENCZEL, J. D.; JAFFE, M. How did we find the rigid amorphous phase? **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 357 – 362, 2007.
- [135] MA, Q.; CEBE, P. Phase structure of electrospun poly(trimethylene terephthalate) composite nanofibers containing carbon nanotubes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, p. 425 – 434, 2010.
- [136] 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.

- [137] WU, T. M.; CHEN, E. C.; LIAO, C. S. Polymorphic behavior of nylon 6/saponite and nylon 6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 1141 – 1150, 2004.
- [138] GOMES, A. C. O. **Processamento e formulação de misturas PA6/NBR**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros (IMA/UFRJ). Rio de Janeiro, 2010.
- [139] KELLERMANN, G. **Nanoagregados em matrizes vítreas**. Tese (Doutorado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física (IFGW/UNICAMP). Campinas, 2003.
- [140] KOBERSTEIN, J. T.; MORRA, B.; STEIN, R. S. The determination of diffuse boundary thickness of polymers by small angle X-ray scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 13, p. 34 – 45, 1980.
- [141] KOBERSTEIN, J. T.; STEIN, R. S. Small angle X-ray scattering measurements of diffuse phase boundary thickness in segmented polyurethane elastomers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 21, p. 2181 – 2200, 1983.
- [142] FAVARO, M. M. **Cinética e monitoramento ótico da cristalização e caracterização estrutural de nanocompósitos durante a moldagem por injeção**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2009.
- [143] ZHANG, X. M.; ELKOUN, S.; AJJI, A.; HUNEAULT, M. A. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. **Polymer**, v. 45, p. 217 – 229, 2004.

- [144] ZHU, P.; EDWARD, G. Distribution of shish-kebab structure of isotactic polypropylene under shear in the presence of nucleating agent. **Macromolecules**, v. 37, p. 2658 – 2660, 2004.
- [145] GARCÍA-GUTIÉRREZ, M. C.; HERNÁNDEZ, J. J.; NOGALES, A.; PANINE, P.; RUEDA, D. R.; EZQUERRA, T. A. Influence of shear on the templated crystallization of poly(butylene terephthalate)/single wall carbon nano tube nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, p. 844 – 851, 2008.
- [146] SALEM, D. R. **Structure formation in polymeric fibres**. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2001.
- [147] KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; KAJI, K. Fine structure of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 625 – 630, 1994.
- [148] KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; KAJI, K. Novel preferred orientation in injection-molded nylon 6-clay hybrid. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 33, p. 1039 – 1045, 1995.
- [149] YALCIN, B.; VALLADARES, D.; CAKMAK, M. Amplification effect of platelet type nanoparticles on the orientation behavior of injection molded nylon 6 composites. **Polymer**, v. 44, 6913 – 6925, 2003.
- [150] CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [151] SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

- [152] OSMAR, M. A.; RUPP, J. E. P.; SUTER, U. W. Gas permeation properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1298 – 1304, 2005.
- [153] NADDEO, C.; GUADAGNO, L.; DE LUCA, S.; VITTORIA, V.; CAMINO, G. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, p. 239 – 247, 2001.
- [154] METZ, S. J.; VAN DE VEM, M. J. C.; POTRECK, J.; MULDER, M. H. V.; WESSLING, M. Transport of water and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 251, p. 29 – 41, 2005.