

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

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 / ARGILA NACIONAL
COM DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES**

Michelle Andrade Souza

São Carlos

2006

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

S729on

Souza, Michelle Andrade.

Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6 / argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes / Michelle Andrade Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

111 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Argila organofílica nacional. 4. Sais quaternários de amônio. I. Título.

CDD: 668.9 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Ailton e Socorro, e a toda minha família, pelo amor e incentivo demonstrados em todos esses anos.

CURRICULUM VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela UFCG
(Universidade Federal de Campina Grande)
(2002)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e coragem concedida para eu não desistir da caminhada, sobretudo nos momentos mais difíceis.

A meus pais, Ailton e Socorro, e a minha família, especialmente minha irmãs Danielle e Isabelle, pelo amor e incentivo demonstrados todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, sugestões demonstradas e amizade.

A Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo pela co-orientação, sugestões demonstradas e amizade.

Ao Prof. José Augusto M. Agnelli e a Profa. Maria do Carmo Gonçalves pelas sugestões de bastante relevância feitas ao trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) da UFSCar pela oportunidade.

À empresa Basf pelo fornecimento da Poliamida 6.

A empresa Bentonit União do Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila montmorilonita Brasgel.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

Ao Laboratório de Análises Térmicas da Química, especialmente, ao Prof. Adhemar e a Profa. Elsa pela concessão de seus equipamentos.

Aos Laboratórios da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pelo tratamento da argila montmorilonita com sais orgânicos.

Aos docentes e funcionários do DEMa / UFSCar, especialmente Sra. Vilane, que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros, Mário, Carlinhos, Lourival, e do Laboratório de Microscopia Eletrônica, Militão e Helena, pelo auxílio na parte experimental.

Aos colegas do grupo, Anne, Suel, Flávia, Daniela, Danilo, e especialmente ao Nelson pelo apoio e sugestões demonstradas.

A todos os colegas da pós-graduação, especialmente, Michelle, Carol e Amauri, pela amizade, apoio e companheirismo.

RESUMO

A formação de nanocompósitos bem esfoliados é dependente de vários fatores, sendo um deles o tratamento orgânico com sais quaternários de amônio que promovem interação adequada entre o polímero e a argila. O objetivo deste trabalho foi produzir nanocompósitos de nylon 6 / argila organofílica nacional por meio da técnica de intercalação no estado fundido avaliando os efeitos do tratamento da argila na obtenção satisfatória do nanocompósito. Neste trabalho foram usados três tipos diferentes de sais para obter argila organofílica. Os nanocompósitos de nylon 6 / argila organofílica foram obtidos através da intercalação no estado fundido usando uma extrusora de rosca dupla corrotacional. Depois da extrusão, as amostras foram moldadas por injeção para obter as propriedades de resistência à tração, impacto e HDT. O comportamento térmico das amostras foi analisado por DSC e TGA. Os nanocompósitos também foram caracterizados por DRX e MET. Os resultados mostraram que o sal do tipo dodigen influenciou significativamente nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, HDT e morfologia levando a níveis mais altos de esfoliação em relação aos outros sais. A otimização das propriedades foi influenciada pelo nível de esfoliação / intercalação obtido entre o balanço da técnica de processamento, tratamento de superfícies da argila montmorilonita com sais orgânicos e boa interação polar entre a argila e a matriz polimérica.

PREPARATION OF NANOCOMPOSITES OF POLYAMIDE 6 /BRAZILIAN CLAY WITH DIFFERENT ORGANIC MODIFIERS

ABSTRACT

The formation of nanocomposites well exfoliated is dependent of several factors, like organic treatment with appropriate ammonium quaternary salts to promote adequate interaction between polymer and clay. The objective of this work was to produce nanocomposites of polymer and brazilian clay through melt intercalation and also to analyze the effects of the clay treatment in satisfactory preparation of the nanocomposite. In this work it were used three different types of salts to obtain organoclay. The nanocomposites of PA6 / organoclay were obtained via melt intercalation method using a corotating twin screw extruder. After extrusion the samples were injection molded into specimens that were tested to obtain the properties of tensile strength, notched izod impact and heat deflection temperature. The thermal behavior of the sample was analyzed by TGA and DSC. The nanocomposites were also characterized by XRD and TEM. The results showed that salt type "dodigen" affects the mechanical properties of the nanocomposites, HDT and morphology leading to higher level of exfoliation in relation to the others salts. The improvement of the properties was influenced by the level of exfoliation / intercalation obtained wich depends on the processes technique used, surface treatment of the brazilian clays with organic salts and good polar interaction between polymer and clay.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 JUSTIFICATIVA	3
3 OBJETIVO.....	5
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
4.1 Argilas.....	7
4.2 Classificação dos argilominerais.....	8
4.3 Estrutura e propriedades das esmectitas.....	8
4.3.1Estrutura.....	8
4.3.2Capacidade de troca de cátions	10
4.4 Estrutura e propriedades dos silicatos modificados organicamente.....	11
4.5 Argilas montmorilonitas brasileiras.....	14
4.6 Sais quaternários de amônio.....	16
4.7 Nanocompósitos polímero / argila e propriedades.....	17
4.8 Métodos preparativos de nanocompósitos polímero / argila.....	19
4.9 Termodinâmica de reação dos nanocompósitos.....	23
4.10 Tipos de nanocompósitos	26
4.11Técnicas usadas para caracterização de nanocompósitos.....	27
4.12 Poliamidas.....	29
4.12.1Poliamida 6.....	30

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
6 METODOLOGIA.....	43
6.1 Materiais utilizados.....	43
6.1.1 Nylon 6.....	43
6.1.2 Argila montmorilonita.....	44
6.1.3 Sais quaternários de amônio.....	44
6.2 Métodos utilizados.....	46
6.2.1 Caracterização das argilas.....	46
6.2.2 Avaliação da viscosidade das misturas entre as argilas organofílicas e a matriz PA6 através de reômetro de torque.....	47
6.2.3 Avaliação dos efeitos da incorporação da argila pura e da argila organofílica na cristalinidade da PA6.....	47
6.2.4 Preparação dos nanocompósitos por extrusão.....	47
6.2.5 Preparação dos corpos de prova.....	49
6.2.6 Caracterização morfológica.....	50
6.2.7 Ensaio utilizados no desenvolvimento dos nanocompósitos polímero / argila.....	51
6.2.7.1 Ensaio de resistência mecânica sob tração.....	51
6.2.7.2 Ensaio de resistência mecânica sob impacto.....	51
6.2.7.3 Temperatura de deflexão térmica.....	52
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
7.1 Avaliação das propriedades mecânicas e termo-mecânicas dos nanocompósitos PA6 / 3% argila organofílica nacional modificada com três tipos de sais.....	54
7.1.1 Caracterização das argilas.....	54
7.1.1.1 Análise química.....	54

7.1.1.2 Difração de raios X.....	55
7.1.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	61
7.1.1.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	65
7.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	69
7.1.3 Avaliação da viscosidade das misturas entre as argilas organofílicas e PA6 através de reômetro de torque.....	70
7.1.4 Propriedades mecânicas e termo-mecânicas.....	73
7.2 Avaliação das propriedades mecânicas e termo-mecânicas dos nanocompósitos PA6 / argila organofílica nacional em função da concentração de argila.....	78
7.2.1 Difração de raios X.....	78
7.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	81
7.2.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	84
7.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	85
7.2.5 Propriedades mecânicas e termo-mecânicas.....	87
7.2.5.1 Módulo e HDT.....	87
7.2.5.2 Deformação na ruptura.....	89
7.2.5.3 Tensão no escoamento e resistência ao impacto.....	90
8 CONCLUSÕES.....	95
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
APÊNDICE A.....	107
APÊNDICE B.....	110

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 6.1 – Propriedades da poliamida 6 (Ultramid B3).....	43
Tabela 6.2 – Fração mássica real dos nanocompósitos.....	49
Tabela 6.3 – Condições de moldagem por injeção dos corpos de prova..	50
Tabela 7.1 – Análise química das argilas com e sem tratamento.....	54
Tabela 7.2 – Valores de d_{001} das montmorilonitas (MMT) com e sem tratamento.....	58
Tabela 7.3 – Valores de T_m , ΔH_m , X_c para os nanocompósitos com os três sais e PA6 pura.....	70
Tabela 7.4 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PA6+3% argila sem e com tratamento com os três sais comparadas ao polímero puro.....	75
Tabela 7.5 – HDT dos nanocompósitos PA6 + 3% argila sem e com tratamento com os três sais comparadas ao polímero puro.....	75
Tabela 7.6 – Valores de T_m , ΔH_m , X_c dos nanocompósitos e polímero puro.....	87
Tabela 7.7 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos em função da variação do teor de argila modificada com o sal DOD e argila não modificada.....	93
Tabela 7.8 – HDT dos nanocompósitos em função da variação do teor de argila modificada com o sal DOD e argila não modificada.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 4.1 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.....	9
Figura 4.2 – (a) partícula de argila com L= 100 -200nm; (b) fator de forma da argila dispersa.....	12
Figura 4.3 – Modelo proposto para difusão em nanocompósitos esfoliados de polímero / argila quando usados como barreira a gases.....	18
Figura 4.4 – Esquema de ilustração para sínteses de nanocompósitos nylon 6 / argila através da polimerização <i>in situ</i>	20
Figura 4.5 – Esquema ilustrativo da intercalação das camadas de silicato na matriz polimérica por solução.....	21
Figura 4.6 – Esquema ilustrativo do mecanismo de intercalação da argila organofílica na matriz polimérica no estado fundido.....	21
Figura 4.7 – Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos de polímeros / camadas de silicatos.....	26
Figura 4.8 – Cadeia polimérica principal da poliamida 66.....	29
Figura 4.9 – Polimerização do nylon pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama.....	31
Figura 6.1 – Estrutura química do sal Praepagen.....	45
Figura 6.2 – Estrutura química do sal Genamin.....	45
Figura 6.3 – Estrutura química do sal Dodigen.....	46
Figura 6.4 – Perfil de configuração da rosca utilizada na extrusão.....	48
Figura 7.1 – Difratoograma da argila sem tratamento com 2θ variando de 5° à 75°	56
Figura 7.2 – Difratoograma das argilas tratadas com os três sais e argila sem tratamento e suas respectivas distâncias.....	57
Figura 7.3 – Difratoograma da argila tratada com dodigen e do nanocompósito de PA6 / 3% argila com sal dodigen.....	59
Figura 7.4 – Difratoograma da argila tratada com genamin e do nanocompósito de PA6 / 3% argila com sal genamin.....	59

Figura 7.5 – Difratoograma da argila tratada com praepagen e do nanocompósito de PA6 / 3% argila com sal praepagen.....	60
Figura 7.6 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila montmorilonita sem tratamento.....	61
Figura 7.7 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila organofílica tratada com sal DOD.....	62
Figura 7.8 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila organofílica tratada com sal GEN.....	62
Figura 7.9 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila organofílica tratada com sal PRA.....	63
Figura 7.10 – TGA da PA6 pura, argilas não modificadas e modificadas organicamente.....	65
Figura 7.11 – Curvas derivadas do TGA das argilas modificadas e não modificadas.....	66
Figura 7.12 – TGA dos nanocompósitos de PA6 / argila tratada com os três sais comparados à PA6 pura e argila sem tratamento.....	68
Figura 7.13 – Termograma de DSC dos nanocompósitos com os três sais e PA6 pura.....	69
Figura 7.14 – Torque das misturas PA6 + MMT (com e sem tratamento) e PA6 pura.....	71
Figura 7.15 – Módulo dos nanocompósitos e PA6 pura.....	73
Figura 7.16 – Tensão no escoamento dos nanocompósitos e PA6 pura.....	74
Figura 7.17 – HDT dos nanocompósitos e da PA6 pura.....	74
Figura 7.18 – Deformação na ruptura dos nanocompósitos e da PA6 pura.....	76
Figura 7.19 – Resistência ao impacto dos nanocompósitos e PA6 pura.....	77
Figura 7.20 – Difratoograma dos nanocompósitos em diferentes composições de argila sem tratamento.....	78
Figura 7.21 – Difratoograma dos nanocompósitos em diferentes composições de argila tratada com o sal Dodigen.....	80
Figura 7.22 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 1% argila sem tratamento.....	81

Figura 7.23 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 5% argila sem tratamento.....	82
Figura 7.24 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 10% argila sem tratamento.....	82
Figura 7.25 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 1% argila tratada com sal DOD.....	83
Figura 7.26 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 5% argila tratada com sal DOD.....	83
Figura 7.27 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 10% argila tratada com sal DOD.....	84
Figura 7.28 – Termogramas dos nanocompósitos de PA6 / 1, 3, 5 e 10% de argila organofílica (tratada com sal DOD) comparados a PA6 pura.....	85
Figura 7.29 – Termograma de DSC dos nanocompósitos com argila sem tratamento comparado ao polímero puro.....	86
Figura 7.30 – Termograma de DSC dos nanocompósitos com argila modificada com sal DOD comparado ao polímero puro.....	86
Figura 7.31 – Módulo elástico dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica.....	88
Figura 7.32 – HDT dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica.....	88
Figura 7.33 – Deformação na ruptura dos nanocompósitos em função da concentração de argila orgnofílica.....	90
Figura 7.34 – Tensão no escoamento dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica e argila sem tratamento.....	91
Figura 7.35 – Resistência ao impacto dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica e argila sem tratamento.....	91

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔH_m – Entalpia de fusão

DOD – Sal quaternário de amônio Dodigen

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

GEN – Sal quaternário de amônio Genamin

HDT – Temperatura de deflexão térmica

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MMTDOD – Argila montmorilonita tratada como sal Dodigen

MMTGEN – Argila montmorilonita tratada como sal Genamin

MMTNa - Argila montmorilonita sódica sem tratamento

MMTPRA - Argila montmorilonita tratada como sal Praepagen

PA6 – Poliamida 6

PRA – Sal quaternário de amônio Praepagen

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

Tm – Temperatura de fusão cristalina

X_c – Grau de cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos especiais têm atraído um forte interesse, por um longo tempo, por causa de suas aplicações em indústrias automobilísticas, indústrias dos setores elétricos e eletrônicos. O emprego de compósitos reforçados com materiais inorgânicos não apenas pode melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos, mas também pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável [1]. Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, o alto teor de reforço mecânico (normalmente entre 20/30% em massa) pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, tais como, aumento na densidade do produto e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disso, a processabilidade do compósito torna-se mais difícil, tal como o alto nível do torque do equipamento de mistura e a maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, com o aumento no teor do reforço [2].

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento da nanotecnologia, tem havido um crescimento e, portanto, um interesse no campo dos nanocompósitos devido à suas propriedades especiais: não apenas por estes possibilitarem a obtenção das propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas [1]. Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais mesmo com uma quantidade menor de argila devido à área de contato maior entre o polímero e a argila. Ademais, a estrutura da camada da argila, com alto fator de forma, propicia importantes propriedades de barreira. A baixa permeabilidade, melhor resistência química e maior retardância de chama são atribuídas às melhores propriedades de barreira dos nanocompósitos. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e

dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica [3, 4].

Os nanocompósitos de polímero e silicato têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos [5]. Um dos mais promissores sistemas de compósitos seriam os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos consistindo de silicatos. Em geral, materiais inorgânicos não têm boa interação com polímeros orgânicos, para alcançar boa dispersão, nem adesão adequada. Logo, como solução para este problema, tratamentos prévios de superfícies das argilas com sais quaternários de amônio, são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência. Estes sais permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade com a matriz polimérica. Isto contribui para o aumento de adesão entre a fase inorgânica e a matriz, além de facilitar a penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila.

Nanocompósitos de nylon 6 / argila foram primeiro desenvolvidos por um grupo de pesquisadores da Toyota [6], e estes forneceram o estímulo para subseqüentes pesquisas teóricas e aplicadas ao longo desta última década. Recentes estudos têm explorado o desenvolvimento de estruturas esfoliadas a partir de argilas organofílicas em diversas matrizes poliméricas incluindo poliamidas, resina epóxi, poliuretanos, poliimidas, borracha nitrílica, poliésteres, polipropileno, entre outros, usando uma variedade de técnicas de processamento [7]. Entretanto, compósitos altamente esfoliados têm sido produzidos em apenas um número selecionado de polímeros, tais como, nylon 6, poliestireno, algumas poliimidas e epóxi. Destes, o nylon 6 é o único polímero que permite um composto com argila bem esfoliado que tem sido formado por mais de uma técnica de processamento, isto é, polimerização *in situ* e intercalação a partir do estado fundido. Esta última é a mais atrativa devido à sua versatilidade e compatibilidade com as infra-estruturas de processamento já existentes, além de ser usada para aplicações comerciais [8].

2 JUSTIFICATIVA

Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de nylon 6 com argilas esmectíticas provenientes das jazidas brasileiras, estando a maior parte delas concentradas no estado da Paraíba com 62% das reservas nacionais, em segundo lugar no estado de São Paulo com 28% das reservas nacionais, ficando os 10% restantes nos estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná, surgiu a idéia de se estudar e produzir nanocompósitos de nylon 6 e argila proveniente dessas jazidas brasileiras. Além da vantagem dessa abundância de argilas esmectitas no Brasil, a transformação destas em argila organofílica, por meio de tratamentos de superfície com sais quaternários de amônio, é um procedimento de baixo custo, tendo em vista que as argilas modificadas provenientes da Paraíba não são comercializadas. Ademais, os três tipos de sais quaternários de amônio, escolhidos para realizar o tratamento das argilas neste projeto, ainda não foram objetos de estudo para este fim. O interesse de se estudar uma nova série de compostos é o de que se pode esperar uma variação das propriedades à medida que o número de átomos de carbono aumenta.

3 OBJETIVO

O projeto teve como objetivo produzir nanocompósitos de nylon 6/ argila organofílica por meio da técnica de intercalação no estado fundido avaliando os efeitos do tratamento da argila na obtenção satisfatória do nanocompósito.

A argila organofílica foi obtida a partir da montmorilonita sódica e do tratamento químico com três tipos distintos de sais quaternários de amônio. Uma vez tratadas as argilas, estas foram incorporadas ao nylon 6 para a formação do nanocompósito e posterior avaliação das propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfologia. Inicialmente, fixou-se uma composição de 3% de argila modificada com os três sais e em seguida estas foram incorporadas ao polímero. Logo, a argila modificada que apresentou melhores propriedades e morfologia foi escolhida para se fazer o estudo, num segundo momento, para avaliação das propriedades e morfologia em função da variação do teor de argila (1, 3, 5 e 10%) Os nanocompósitos, com composição de 1, 3, 5 e 10% em massa de argila foram preparados em reômetro de torque e em extrusora de rosca dupla. Os grânulos extrudados foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT para caracterização das propriedades mecânicas e termo-mecânicas. O comportamento térmico das amostras foi analisado por DSC e TGA. Um difratômetro de raios x foi utilizado para analisar o grau de expansão das argilas preparadas bem como o nível de esfoliação dos compostos preparados. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para caracterizar a morfologia e extensão da esfoliação obtidas nos nanocompósitos.

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 Argilas

O termo argila é usado atualmente com vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica e que após secagem e queima adquire dureza de aço; para o petrologista, é um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito finas e não identificáveis ao olho nu; para o mineralogista, a argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais que são silicatos hidratados em que podem participar cátions como Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , K^+ entre outros, apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria fina; para os engenheiros civis, a argila é a parte do solo com granulometria inferior à malha 200 (0,075mm) [9].

Segundo Santos [10], argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade; quimicamente, ela é formada essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores.

Os minerais constituintes essenciais das argilas são denominados de argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais constituírem as argilas, geralmente, outros materiais e minerais, tais como, matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podem constituir minerais não-cristalinos ou amorfos. Assim, as argilas são geralmente constituintes de alguns argilominerais (que recebem nomes específicos como caulim e bentonita) também chamadas “argilas industriais”, que são matérias-primas para alguns segmentos das indústrias de processamento químico e também são objetos de estudo da engenharia química, da química e da ciência e tecnologia dos materiais [10].

4.2 Classificação dos argilominerais

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camada (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e são, por isso, chamados de filossilicatos. Cada camada é composta por uma ou mais lamelas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio (ou outro metal).

A quantidade de lamelas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camada 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma lamela tetraedral ligada a uma lamela octaedral) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas lamelas tetraedrais envolvendo uma lamela octaedral). Assim, a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo a que pertence o argilomineral [11].

Além da classificação exposta anteriormente, os argilominerais também podem ser divididos quanto: ao grau de ocupação na lamela octaédrica (di x trioctaédricos); a possibilidade de as camadas basais expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal; e ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e argilominerais de camada mista [11].

4.3 Estrutura e propriedades das esmectitas

4.3.1 Estrutura

As argilas esmectitas necessitam, como elementos essenciais para a sua formação, de silício, o alumínio ou ferro, de magnésio e de cálcio, além de hidrogênio e oxigênio, sendo estes últimos geralmente na forma de água. Portanto, podem ser formadas pela ação do intemperismo sobre rochas (geralmente ferromagnesianas) que contêm esses elementos, em ambiente

rico em água ou em condições hidrotérmicas, em temperaturas baixas, geralmente próximas à ambiente.

Segundo Santos [10], os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconsoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas lamelas de silicato tetraédricas, com uma lamela central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às lamelas, como ilustrado na figura 4.1.

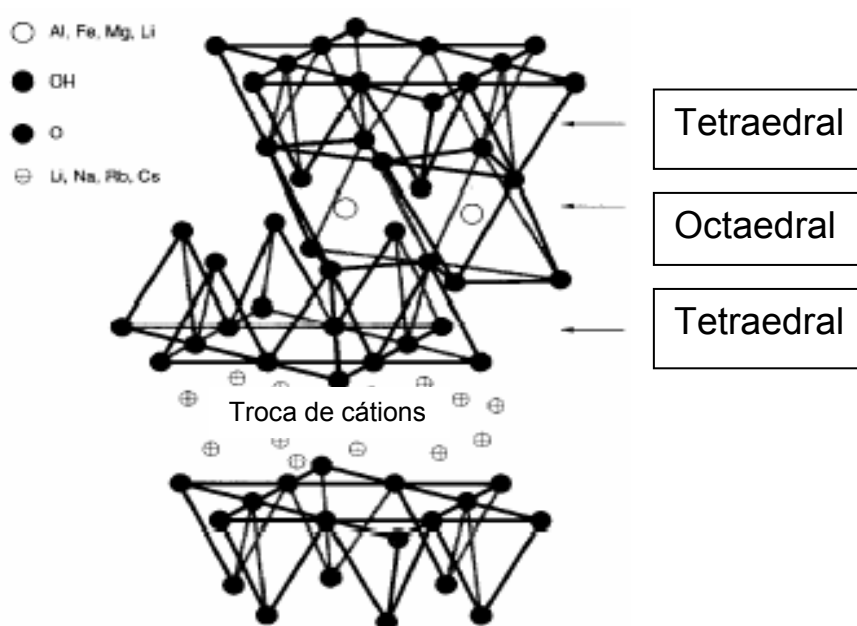


Figura 4.1 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas [9].

As lamelas são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, em alguns tipos, e com alguma ordem, em outros. Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15%) do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser preenchida (formas trioctaédricas-saponita, saponita, hectorita) ou somente dois terços dela pode estar preenchida (formas dioctaédricas – montmorilonita, beidelita, nontronita, volconsoíta) [10].

A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de

cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária, deficiência essa que é equilibrada principalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions. As camadas sucessivas estão ligadas fracamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem penetrar entre elas, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres, quando as distâncias interplanares ficam superiores a 40Å. Quando argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água entre as lamelas e o espaçamento basal aumenta: nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas hkl. Assim, o argilomineral natural não tem distância interplanar basal $d(001)$ fixa, como tem a caulinita. Desta forma, uma montmorilonita natural policatiônica pode ter uma fórmula estrutural entre os extremos dos minerais típicos – por exemplo, pode-se classificar um dado argilomineral como membro de série montmorilonita-beidelita ou nontronita-beidelita [10].

4.3.2 Capacidade de troca de cátions

Uma troca de cátions interlamelares por íons alquilamônio torna a argila organofílica e a energia de superfície das camadas de argila mais baixas. Isto então torna possível para espécies orgânicas se difundirem entre as camadas e eventualmente separá-las. A capacidade da argila para troca de íons pode ser quantificada por uma propriedade específica conhecida como capacidade de troca de cátions (CTC). Esta propriedade é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque as montmorilonitas de diferentes origens mostram diferenças na CTC. A CTC

da argila influencia na quantidade de íons alquil amônio que pode estar presente entre as camadas da argila e portanto controla o espaço útil para difusão das moléculas orgânicas durante a mistura [12].

Segundo Santos [10], os argilominerais que têm capacidade de troca de íons, isto é, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem poderosamente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Podem-se modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta do íon adsorvido. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos.

A CTC pode ser definida, então, como a soma dos cátions trocáveis que um argilomineral pode adsorver num determinado pH, ou seja, é uma quantificação das cargas negativas contidas no argilomineral. Estas cargas negativas são originadas das substituições isomórficas dentro da estrutura cristalina do argilomineral, constituindo-se em média de 80% de CTC e, também por ligações quebradas nas bordas da superfície externa e por dissociação dos grupos hidroxilas acessíveis [13]. A CTC varia de 80 a 150meq/100g de esmectita, de 3 a 15meq/100g de caulinita, de 5 a 10meq/100g de haloisita – 2H₂O, de 10 a 40 meq/100g de haloisita - 4H₂O, de 10 a 40 meq/100g de illita ou clorita e de 100 a 150meq/100g de vermiculita. Também a matéria orgânica contida nas argilas e solos pode ter capacidade de troca catiônica elevada da ordem de até 300meq/100g; as zeólitas e vermiculitas possuem também CTC dessa ordem [10].

4.4 Estrutura e propriedades dos silicatos modificados organicamente

Uma variedade de materiais inorgânicos, tais como, fibra de vidro, carbonato de cálcio e argilominerais, têm sido usados, com sucesso, como cargas ou agentes de reforço para otimizar a rigidez e resistência mecânica de

polímeros. A extensão do aumento das propriedades depende de muitos fatores incluindo área superficial, características geométricas e estruturais do reforço, o fator de forma do reforço, seu grau de dispersão e orientação na matriz, e a adesão na interface matriz-carga. Silicatos como a montmorilonita, hectorita, e saponita têm recebido uma grande atenção recentemente como materiais reforçantes para polímeros, devido seu alto fator de forma e características únicas de intercalação/esfoliação. Tais argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente $\sim 1\text{nm}$ de espessura (ver figura 4.2), que se propriamente esfoliada pode conduzir a partículas dispersas (aproximadamente $1\mu\text{m}$ de dimensões laterais) na matriz polimérica.



Figura 4.2- (a) partícula de argila com $L = 100 - 200\text{nm}$; (b) fator de forma da argila dispersa [19].

Geralmente, materiais inorgânicos nem têm boa interação com polímeros orgânicos, para alcançar boa dispersão, nem adesão adequada, e, como resultado, tratamentos de superfícies são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência. Para alcançar uma melhor interação com polímeros orgânicos, os cátions (tipicamente sódio) presentes na superfície da montmorilonita, para balancear a carga negativa da camada de silicato de alumínio/ magnésio, são trocados por moléculas orgânicas contendo um grupo de cátions, isto é, íons de alquilamônio para produzir uma argila organofílica [14].

As argilas organofílicas como precursoras para formação de nanocompósitos têm sido utilizadas em vários sistemas poliméricos incluindo poliamidas, epóxi, poliuretanos, poliimidas, borracha nitrílica, poliésteres, polipropileno, poliestireno e polisiloxanos, entre outros. Segundo Díaz [15], as argilas esmectíticas organofílicas são preparadas pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais

átomos de carbono) a dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas.

As argilas organofílicas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos. Também apresentam a propriedade de fornecer dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos. Em quais solventes orgânicos uma dada argila organofílica irá inchar vai depender do tipo de bentonita sódica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica [15].

Laba descreve o comportamento das argilas organofílicas em sistemas orgânicos [16 citado por 15]. Segundo Laba, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. Estando essa argila na presença de um solvente orgânico adequado, adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando de volume e fornecendo dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argila. Frequentemente, a esfoliação ou delaminação das lamelas do argilomineral só é obtida após forte agitação da dispersão.

A efetiva intercalação das moléculas dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios x dos materiais organofílicos na forma de pó, observando-se o aumento da distância interlamelar d_{001} , a qual passa de valores geralmente situados entre 12 a 16 Å (dependendo da umidade da amostra) da bentonita sódica que serviu de matéria-prima, para valores situados geralmente entre 20 e 40 Å (argilas com sais quaternários de amônio intercalados entre as camadas dos argilominerais). O valor da distância d_{001} vai variar com o comprimento da molécula orgânica e com o grau de inclinação que a mesma apresente em relação ao plano ab do argilomineral [16].

As argilas organofílicas são amplamente utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; tendo usos também, entre outros, nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos [15]. Atualmente, as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como reforço de matrizes poliméricas visando promover mudanças nas suas propriedades mecânicas, físicas e químicas.

4.5 Argilas montmorilonitas brasileiras

As argilas montmorilonitas brasileiras são classificadas como policatiônicas, isto é, não possuem nenhum tipo de cátion interlamelar preponderante. A única argila montmorilonita brasileira contendo sódio como cátion trocável está localizada a 60 km da cidade de Campina Grande no Estado da Paraíba nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista [17]. Segundo o DNPM (2001), estimativas feitas ainda no início da década de noventa, pelo Bureau of Mines dos Estados Unidos, mostram que as reservas de bentonita foram avaliadas em cerca de 1,36 bilhões de toneladas, com os EUA participando com mais da metade deste total, a ex-URSS com aproximadamente 17,0%, e a América do Sul com menos de 2,0%. Estatísticas em nível de reservas não são disponíveis, exceção dos Estados Unidos onde se estimou uma reserva da ordem de 120 milhões de toneladas, a qual corresponde à parcela de recurso econômico explorável na época de sua determinação [17].

No Brasil, em 2000, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 39 milhões de toneladas, das quais, 80,0% são reservas medidas. No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 62,0% das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 28,0%, ficando os 10,0% restantes nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. No tocante, à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos da América, com uma produção da

ordem de 4,0 milhões de toneladas de bentonita/ano, ficando o Brasil entre os dez principais produtores. Em 2000, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 96,0% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante, de 4,0%, produzida no Estado de São Paulo. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada também a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se bentonita, naturalmente cálcica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonita União do Nordeste) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9%, e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacional. A Paraíba tem sido o principal estado produtor deste bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas [9, 17].

As bentonitas, na forma de pó, encontram amplo uso industrial. Santos [10 citado por 15] efetuou uma revisão sobre compostos “argilas + substâncias orgânicas”. Nessa revisão, o autor cita que atualmente dentre o grande número de tipos de compostos pesquisados, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas a partir de argilas esmectíticas sódicas e de sais quaternários de amônio. Para uso industrial há dois tipos de argilas esmectíticas: um tipo são as argilas esmectíticas que tem sódio como cátion interlamelar preponderante (estas são homocatiônicas, com reservas em Wyoming, EUA) e a propriedade de inchar em água, apresentando géis tixotrópicos (entende-se aqui tixotropia como a transformação sol-gel isotérmica e reversível) em dispersões aquosas a baixas concentrações de argila; o outro tipo são as argilas esmectíticas que não incham em água. Este último tipo são argilas geralmente policatiônicas ou as preponderantemente cálcicas. As policatiônicas não contêm nenhum cátion interlamelar preponderante (ou presença de ambos os cátions, Na e Ca, é o caso da maioria das ocorrências no Brasil, a exemplo de Boa Vista, PB, como foi dito anteriormente) ou preponderantemente cálcicas, isto é, contém cálcio como cátion interlamelar preponderante (são homocatiônicas com ocorrência no Mississipi, EUA) [15]. Existem, em nível mundial, quatro linhas de pesquisa

envolvendo a utilização industrial de argilas esmectíticas: a) obtenção e/ou usos de argilas esmectíticas sódicas com alto grau de inchamento em água; b) ativação com ácidos fortes visando obter materiais para uso em ab/ adsorção, catálise e na filtração, clarificação e descolorimento de óleos minerais, vegetais e animais; c) obtenção e uso de argilas esmectíticas pilarizadas para uso em ab/ adsorção e catálise e d) obtenção e uso de compostos argilas esmectíticas – substâncias orgânicas [15].

4.6 Sais quaternários de amônio

Os primeiros agentes compatibilizantes usados na produção de nanocompósitos (poliamida 6 e argila) foram aminoácidos. Desde então, outros tipos de agentes de compatibilização foram usados na produção de nanocompósitos. Os íons alquil amônio são os mais populares porque eles podem ser trocados facilmente com os íons situados entre as camadas das argilas. Silanos foram usados por causa da habilidade de reagir com os grupos hidroxila situados à superfície e às extremidades das camadas da argila [17].

Além de poderem ser trocados facilmente, os íons de alquil amônio podem ser intercalados facilmente entre as camadas de argila e podem oferecer uma boa alternativa para substituir os aminoácidos durante a produção de nanocompósitos. Os íons de alquil amônio mais amplamente usados são baseados em alquil aminas primárias com carbonos na sua cadeia. Estes permitem reduzir a energia superficial da argila de forma que a espécie orgânica com polaridade diferente possa ser intercalada entre as camadas da argila [17].

A série homóloga de alquilaminas (RNH_2) pode ser facilmente sintetizada e por outro lado, CH_3NH_2 reage com HCl formando o cátion quaternário de amônio $[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]$ que pode trocar o Na^+ da esmectita sódica. O interesse em se estudar uma série homóloga de compostos é o de que se pode esperar uma variação de propriedades à medida que o número de átomos de carbono aumenta nos membros da série. Sais quaternários de amônio, em que

um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos inclui a fabricação de “colóides organofílicos” ou argilas organofílicas [17].

Segundo Souza Santos, os compostos com argilas organofílicas obtidas a partir de sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes; em usos domésticos, são empregados como amaciantes de tecidos (fabric softeners); como condicionadores de cabelo (hair conditioners) e como germicidas; são utilizados também em cosméticos, graxas, lubrificantes e tintas [17].

4.7 Nanocompósitos polímero / argila e propriedades

Nanocompósito é um material onde pelo menos uma dimensão de um dos componentes está numa faixa de 1-100nm[18].

Os nanocompósitos de polímero/argila têm recebido uma atenção especial por causa de suas várias vantagens em comparação a compósitos tradicionais. Segundo Park et al. [2], compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de carga inorgânica (mais que 10% em massa) para conferir propriedades mecânicas desejadas. Entretanto, este alto teor de cargas inorgânicas traz desvantagens em propriedades, tais como, o aumento da densidade do produto e a perda de tenacidade devido à incompatibilidade interfacial entre o polímero orgânico e a carga inorgânica. Além disso, a processabilidade torna-se mais difícil, o nível de torque no equipamento de mistura aumenta e a dispersão da carga inorgânica é dificultada, com o aumento no teor da carga.

Por outro lado, os nanocompósitos mostram aumento nas propriedades térmicas e mecânicas mesmo com uma quantidade pequena de argila por causa da área de contato maior entre o polímero e a argila comparado aos compósitos tradicionais. Ademais, a estrutura da camada da argila com alto fator de forma fornece melhores propriedades de barreira a gases. Resistência

química e retardância de chama são atribuídos ao aumento das propriedades de barreira dos nanocompósitos. Os reforços com alto fator de forma exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo, ver figura 4.3 a seguir, tornando a difusão um processo mais lento. Este aumento no caminho total percorrido pelo gás e/ou vapor pode ser representado pela expressão desenvolvida por Nielsen:

$$P_r = P_c / P_p = 1/\tau, \quad (4.1)$$

onde P_p , P_c e P_r são coeficientes de permeabilidade da matriz polimérica, do compósito e relativa, respectivamente. Conseqüentemente, cargas com elevado fator de forma (largura/ espessura) introduzirão um fator de tortuosidade alto e a permeabilidade do compósito será bastante inferior à do polímero puro [11].

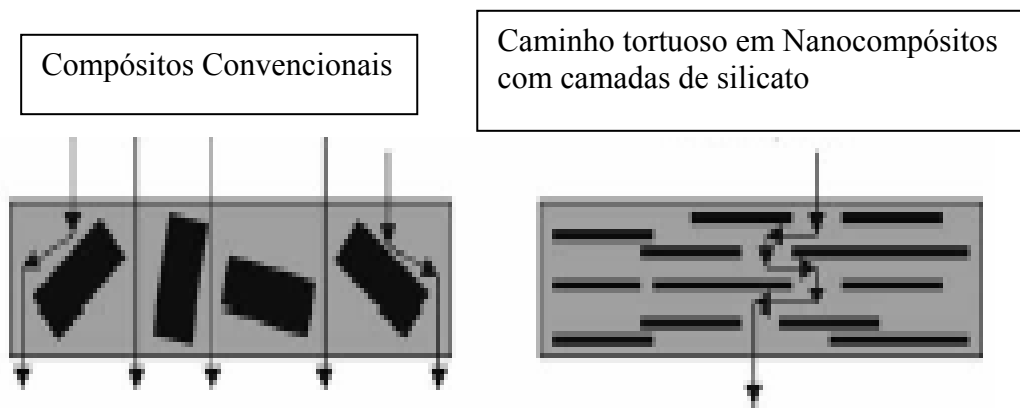


Figura 4.3 – Modelo proposto para difusão em nanocompósitos esfoliados de polímero-argila quando usados como barreira a gases [19].

De uma forma geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar [17]:

- Elevada rigidez sem perda de tenacidade;
- Elevada temperatura de distorção térmica;
- Elevada resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- Aumento de resistência ao rasgamento de elastômeros;

- Melhor brilho superficial;
- Efeito de balanceamento de fases do silicato tensoativo em blendas e compósitos;
- Menor desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios;
- Melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor;

Desde o desenvolvimento dos nanocompósitos de Nylon 6 / montmorilonita, pelos pesquisadores da Toyota, um grande número de estudos de nanocompósitos polímero/argila foi realizado. Diversos pesquisadores usaram este conceito mais tarde para nanocompósitos tendo como resina base epóxis, poliésteres insaturados, poli (ϵ -caprolactama), poliestireno, poliimida, polipropileno, polietilenotereftalato e poliuretano. Estes materiais foram produzidos também por intercalação a partir do estado fundido ou polimerização *in situ*. Entretanto, a completa separação das camadas das argilas na matriz polimérica foi apenas alcançada em sistemas baseados na poliamida, poliimida e resinas epóxi. Isto por causa da alta polaridade destes polímeros que facilitam a difusão dentro das galerias das argilas [2].

4.8 Métodos preparativos de nanocompósitos polímero / argila

A produção de nanocompósitos de polímero/argila pode ser realizada de três formas: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação a partir do estado fundido. A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero / argila. É similar ao método de solução (que será comentado posteriormente), exceto que a função do solvente é ser substituído por uma solução monomérica polar. Portanto, a argila organofílica é inchada no monômero e a esfoliação completa ocorre em casos favoráveis, ver figura 4.4.

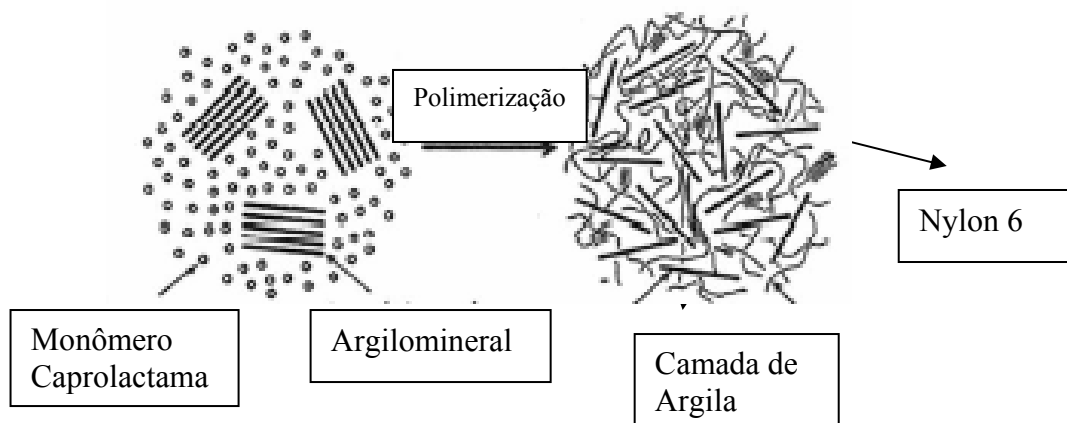


Figura 4.4 – Esquema de ilustração para síntese de nanocompósitos Nylon 6/argila através da polimerização *in situ* [19].

A polimerização pode ser iniciada também pelo calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado, ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixo através da troca de cátions dentro das camadas antes de haver o inchamento [19]. Acredita-se que a força motriz indireta de direção da esfoliação está na polimerização. A argila, devido a sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares nas suas galerias até o equilíbrio ser alcançado. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares se difundam entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila [20].

No método por solução, tanto a argila organofílica quanto o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar como água, clorofórmio ou tolueno, ver figura 4.5. O aumento entrópico devido à desorção das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as camadas da argila, compensando para sua perda de entropia conformacional. Depois da evaporação do solvente, resulta em um nanocompósito intercalado. Este método é bom para intercalação de polímeros com pouca ou nenhuma polaridade dentro das camadas de silicato e facilita a produção de filmes finos com camadas de argila orientadas e intercaladas em polímeros [19]. Além disso, esta estratégia pode ser usada para sintetizar

nanocompósitos de epóxi / argila, mas a grande quantidade de solvente requerida é uma grande desvantagem do ponto de vista comercial e ambiental [20].

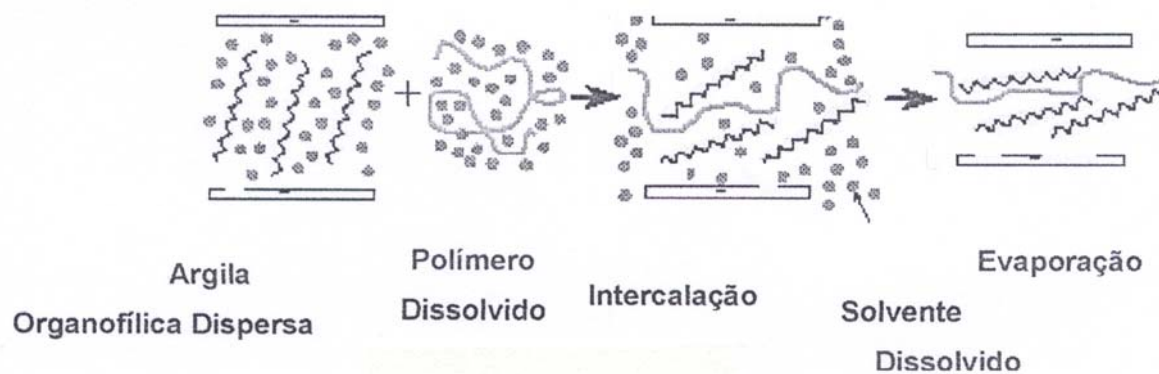


Figura 4.5 – Esquema ilustrativo da intercalação das camadas de silicato na matriz polimérica por solução [17].

O processo de intercalação a partir do estado fundido foi estudado recentemente por Vaia et al. [21 citado por 20]. Um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com uma argila organofílica em elevadas temperaturas. As cadeias poliméricas então são intercaladas entre as camadas individuais de silicato da argila, ver figura 4.6.

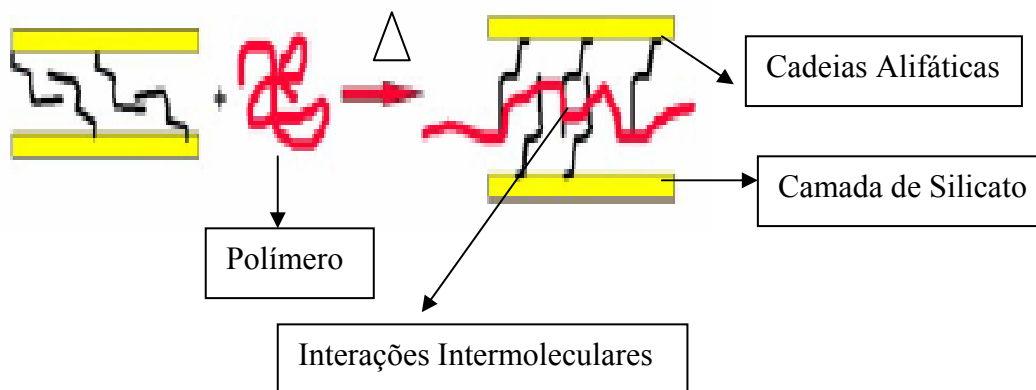


Figura 4.6 – Esquema ilustrativo do mecanismo de intercalação da argila organofílica na matriz polimérica no estado fundido [20].

A força motriz proposta deste mecanismo é a contribuição entálpica das interações polímero / argila organofílica. Este método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção [20].

Paul et al. [5] citam que as vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido são numerosas. A intercalação no estado fundido é ambientalmente sadia devido a solventes não serem requeridos. Isto muda a produção de nanocompósitos correntemente, de tal modo que dá aos fabricantes muitos graus de liberdade com respeito às especificações do produto final (seleção do polímero, escolha da argila organofílica, nível de reforço, etc). Ao mesmo tempo, a intercalação a partir do estado fundido minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos já existentes.

O caminho para formação de nanocompósitos poliméricos é alcançar níveis de esfoliação da argila numa variedade de matrizes poliméricas. Entretanto, é relativamente difícil alcançar uma completa esfoliação das argilas esmectitas dentro de uma matriz polimérica por causa da forte atração eletrostática entre as camadas de silicato e os cátions entre as galerias da argila. Para alcançar completa esfoliação da argila, são utilizados cátions de alquilamônio normalmente contendo cadeias mais longas que oito carbonos [22].

Reichert et al. [23 citado por 8] investigaram como o comprimento do grupo alquil da amina, usada para modificar a mica flúor-sódio e a adição de polipropileno “maleatado” (PP-g-MA), afetou a morfologia e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos formados por intercalação no estado fundido. Um comprimento crítico de 12 carbonos ou mais foi encontrado como necessário para promover a esfoliação em conjunto com o PP-g-MA. Aumentando a funcionalidade do PP-g-MA também aumentou a esfoliação.

Há também evidências de que a estrutura do surfactante afeta a extensão da esfoliação alcançada pela técnica de polimerização in situ. Por exemplo, Usuki et al. mostraram que o inchamento da montmorilonita modificada com ácidos ω – amino pelo ϵ – caprolactama aumentou

significativamente quando o número de carbonos do ácido amino foi maior que oito. Além disso, os mesmos autores compararam quatro tipos de silicatos inorgânicos: montmorilonita, mica sintética, saponita e hectorita. Eles descobriram que argilas tendo capacidade de troca de cátions maior, como a mica sintética e a montmorilonita, favorecem a uma esfoliação mais eficiente de suas partículas [8].

Lan et al. [24 citado por 8] descreveram como a estrutura do modificador orgânico da argila influenciou na esfoliação dos nanocompósitos de epóxi. Eles encontraram que o uso dos cátions alquilamônio com comprimentos de cadeia maiores que oito carbonos e argilas com baixa densidade de carga levaram a grandes extensões de esfoliação. Esta observação é coerente com outros resultados e pode ser devido a diferenças na natureza das ligações entre segmentos poliméricos e surfactante orgânico, isto é, ligações covalentes como para ligações secundárias, respectivamente. Neste ponto, a literatura disponível não permite generalizar a relação entre a estrutura organofílica, morfologia do nanocompósito e a taxa de cisalhamento.

4.9 Termodinâmica de reação dos nanocompósitos

No processo de fabricação de nanocompósitos, as características termodinâmicas e reológicas dos materiais podem ser parâmetros importantes para o grau de esfoliação obtido e as propriedades finais dos compósitos. A dispersão dos aglomerados da carga pode ser alcançada quando forças coesivas dos aglomerados são excedidas pela força de separação hidrodinâmica aplicada pelo fluido da matriz. No caso da argila organofílica intercalada, a quantidade de esfoliação parece ser fortemente afetada pelas condições de mistura. Geralmente, o grau de dispersão é governado pela viscosidade da matriz, taxa média de cisalhamento e o tempo de residência no processo de mistura [14].

Os elementos reforçantes dos compósitos são menores e sua área superficial é maior, logo, há uma tendência maior destes a se aglomerarem do

que a se dispersarem homoganeamente na matriz. Na maioria dos casos, tem sido difícil vencer a tendência natural de aglomeração das nanopartículas e também de conduzir a misturas instáveis termodinamicamente. Em tais sistemas, três componentes têm que ser considerados: a partícula (superfície), o componente interfacial (surfactante) e cadeias poliméricas. Trabalhos teóricos anteriores, estabeleceram que a perda de entropia da lacuna, entre partículas (camadas), onde se penetra o polímero, será aproximadamente compensada pelo ganho de entropia das moléculas do surfactante no estado de interação com cadeias poliméricas [25].

A entalpia de interação entre as moléculas de surfactante e a cadeia polimérica pode ser o valor decisivo para uma termodinâmica estável e para a incorporação homogênea de nanopartículas dentro da matriz do material. As termodinâmicas que dirigem a intercalação de um polímero dentro das camadas da argila modificada organicamente, enquanto o polímero está no seu estado fundido, têm sido abordada através de uma teoria desenvolvida por Vaia e Giannelis, chamada de teoria baseada na rede do campo principal, para compreender o impacto das diferentes entalpias de interação dentro da possibilidade de dispersão das partículas na matriz polimérica. Os autores encontraram que, em geral, uma intercalação polimérica é determinada por uma ação recíproca de fatores entálpicos e entrópicos. Na verdade, embora o confinamento das cadeias poliméricas dentro das galerias das argilas resulte em uma queda na entropia total das cadeias macromoleculares, esta penalidade entrópica pode ser compensada pelo aumento da liberdade conformacional das cadeias ancoradas de alquil surfactantes, devido à perda de ambiente confinado [19].

Logo, pequenos aumentos no espaçamento das galerias não influenciam fortemente a mudança de entropia total, a intercalação será preferivelmente dirigida pelas mudanças na entalpia total. Neste estudo, a entalpia de mistura foi classificada em dois componentes: interações apolares, geralmente desfavoráveis e originadas de interações entre cadeias poliméricas e cadeias alifáticas (apolares) do surfactante, e interações polares, que se originam do caráter ácido-base de Lewis das camadas polares de silicato interagindo com

as cadeias poliméricas. Na verdade, como a maioria dos silicatos convencionais modificados organicamente com cadeias ancoradas do surfactante é apolar, as forças de dispersão dominam as interações polímero-surfactante. Por outro lado, o decréscimo de uma energia favorável está associado com o estabelecimento de muitas interações polares favoráveis na superfície do polímero. A entalpia de mistura pode assim tornar-se favorável pela maximização da magnitude e do número de interações favoráveis polímero-superfície e pela minimização da magnitude e do número de interações apolares desfavoráveis entre o polímero e as cadeias alifáticas introduzidas ao longo das superfícies das camadas modificadas [26,8].

Em outras palavras, os cálculos levam a conclusões que mesmo quando as cadeias do surfactante são miscíveis com a matriz polimérica, uma separação completa das camadas depende do estabelecimento de interações bastante favoráveis de polímero-partícula para superar a penalidade do confinamento polimérico. Se este não é o caso, uma boa dispersão das partículas pode ser alcançada pela ajuda das forças de cisalhamento durante a preparação e o processamento de materiais nanocompósitos, o sistema, entretanto permanece instável termodinamicamente [25].

Balazs et al. consideraram a teoria do campo autoconsistente (SFC) para investigar os fatores que promovem a penetração dos polímeros nas camadas de silicatos. Eles primeiro variaram as propriedades relacionadas à natureza das cadeias ancoradas do surfactante e descobriram que um aumento no comprimento da cadeia do surfactante (aproximando ao comprimento das cadeias poliméricas) melhora a separação das camadas pela formação de uma interface ampla (ou interfase) que permite que o polímero adote mais graus de liberdade conformacionais. Desta maneira, estruturas esfoliadas ou intercaladas podem ser formadas mesmo para poucas interações desfavoráveis entre o polímero e as superfícies de argilas modificadas. Por outro lado, o aumento no comprimento das cadeias poliméricas tende a tornar imiscíveis as misturas entre as camadas. Estes autores publicaram também efeito da densidade do surfactante no processo de intercalação, mostrando que

a densidade excessiva das cadeias ancoradas de alquil podem impedir a formação das estruturas intercaladas [26].

Em geral, é necessário ajustar o parâmetro de interação termodinâmico de todos os componentes do material. Os nanocompósitos resultantes exibem propriedades superiores a aquelas exibidas apenas pelos componentes misturados ou polímeros reforçados. Isto torna estes materiais extremamente interessantes no campo dos plásticos de engenharia e embalagens para materiais [25].

4.10 Tipos de nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e dependendo da resistência das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificadas ou não), a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos gerais de materiais compósitos [24, 27]. Estas estão ilustradas na figura 4.7.

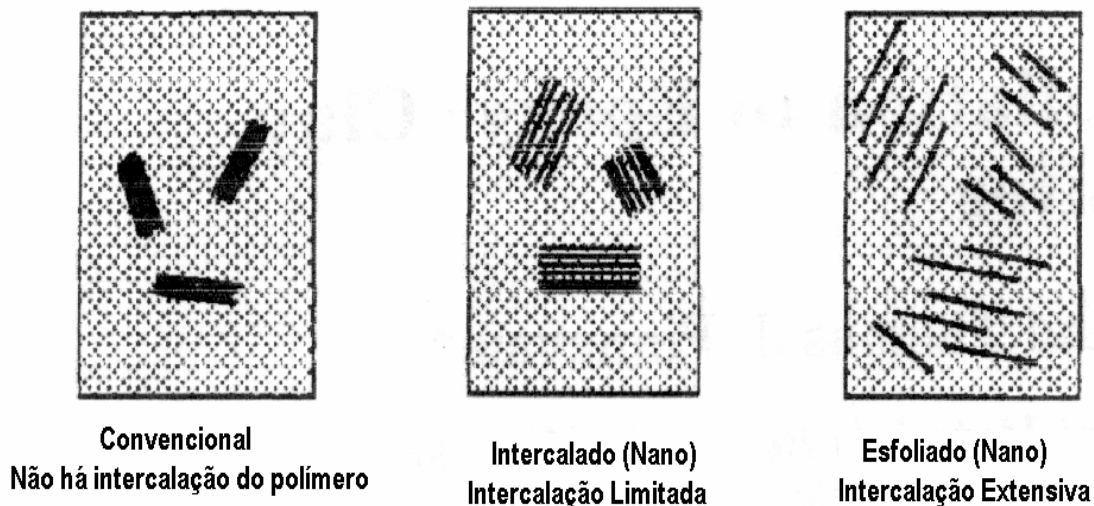


Figura 4.7 – Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos de polímero / camadas de silicatos [24].

Em um compósito convencional, as argilas tactóides existem no seu estado agregado original com nenhuma intercalação da matriz polimérica dentro da argila. Em um nanocompósito intercalado, a inserção do polímero dentro da estrutura da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular, independentemente da razão argila/ polímero. Um nanocompósito intercalado normalmente é intercalado por apenas poucas camadas moleculares de polímero. No sistema intercalado, o polímero incha as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento das camadas, enquanto que em um sistema esfoliado as camadas de silicato são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais [28].

Em um nanocompósito esfoliado, as camadas individuais de argila de 10Å de espessura são separadas numa matriz polimérica contínua por distâncias médias que dependem do carregamento. Geralmente, o teor de argila de um compósito esfoliado é muito mais baixo que de um nanocompósito intercalado. Conseqüentemente, um nanocompósito esfoliado tem uma estrutura monolítica com propriedades relacionadas primariamente àquelas do polímero puro [29].

4.11 Técnicas usadas para caracterização de nanocompósitos

Geralmente, as estruturas dos nanocompósitos são caracterizadas por duas técnicas: Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Por monitorar a posição, a forma e a intensidade das reflexões basais a partir das camadas de silicato distribuídas, a estrutura do nanocompósito pode ser identificada (intercalada ou esfoliada). A penetração das cadeias poliméricas aumenta o espaço interlamelar, em comparação ao espaçamento da argila organofílica usada, levando a uma modificação do pico de difração para valores mais baixos de ângulos e espaçamento interlamelar sendo relacionado através da Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d\sin\theta, \quad (4.2)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação de raios X usado no experimento, d o espaçamento entre os planos de rede difracional e θ é o ângulo de difração medido [26].

Em um nanocompósito esfoliado, a separação extensiva da camada associada a delaminação das camadas de silicato original na matriz polimérica resulta num eventual desaparecimento de algum pico coerente de difração de raios X a partir das camadas de silicato distribuídas, por causa do espaçamento entre as cadeias ser muito largo (excedendo 8nm no caso de estrutura esfoliada ordenada) ou por o nanocompósito não apresentar mais ordem nenhuma. Por outro lado, para nanocompósitos intercalados, a expansão finita das camadas associadas à intercalação polimérica resulta no aparecimento de uma nova reflexão basal correspondendo à altura mais larga da galeria [19].

Embora a DRX ofereça um método conveniente para determinar o espaçamento interlamelar das camadas de silicato original e nos nanocompósitos intercalados (com 1-4nm), pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das camadas de silicato ou alguma estrutura não-homogênea nos nanocompósitos. Além disso, algumas camadas de silicato, inicialmente, não exibem reflexões basais bem definidas. Logo, a largura do pico e a queda de intensidade são muito difíceis de se estudar sistematicamente. Portanto, conclusões referentes ao mecanismo de formação dos nanocompósitos e sua estrutura baseada unicamente em DRX são apenas tentativas. Por outro lado, a MET permite uma compreensão qualitativa da estrutura interna, distribuição parcial de várias fases, e uma visão do defeito estrutural através da visualização direta [19].

Enfim, ambos DRX e MET são ferramentas essenciais para análise de estruturas dos nanocompósitos. Porém, a MET é uma análise que requer um tempo intensivo e só dá informação qualitativa da amostra como um todo, enquanto que picos de baixo ângulo em DRX permitem uma qualificação de mudanças no espaçamento interlamelar [19].

4.12 Poliamidas

As poliamidas foram os primeiros termoplásticos de engenharia a serem sintetizados e são materiais que podem ser processados via moldagem por injeção ou extrusão, dando origem a produtos que apresentam resistência, dureza, rigidez e durabilidade, requeridas de peças mecânicas [30].

Muitas pessoas contribuíram para a síntese destes importantes termoplásticos, porém entre os mais promissores foi Wallace Hume Carothers, que iniciou seus estudos clássicos na polimerização por condensação, em 1928 na empresa Du Pont, e culminou com a publicação das patentes N° 2.072.250 e 2.071.251, em 1937. O trabalho de Carothers levou a preparação, em 1935, de uma verdadeira poliamida de alto peso molecular a partir de hexametilenodiamina e ácido adípico. O novo produto (PA66) só foi anunciado publicamente em outubro de 1938 [30].

O nome nylon foi sugerido pela Du Pont para este tipo de polímero, que inclui grupos funcionais característicos polares CONH, regularmente espaçados ao longo das suas moléculas e que proporcionam atrações fortes entre as cadeias, ver figura 4.8.

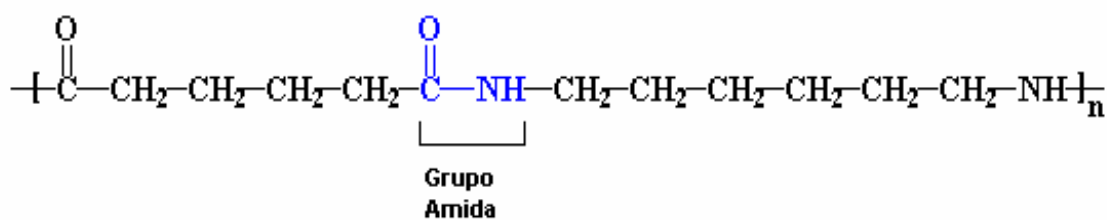


Figura 4.8 – Cadeia polimérica principal da poliamida 66 [31].

Os grupos amidas são muito polares e podem gerar ligações de hidrogênio. Por causa disto e por causa da cadeia principal do nylon ser tão regular e simétrica, os nylons são normalmente semicristalinos [30].

As poliamidas têm sido preparadas pela ação de um diácido clorídrico em uma diamina e pela condensação de um éster de um ácido dibásico e uma diamina. Como família de termoplásticos, elas possuem uma combinação única de propriedades físicas e químicas que as permite efetuar aplicações especiais. As poliamidas são geralmente produtos com pontos de fusão altos,

devido à forte atração intermolecular de suas cadeias, e apresentam baixas solubilidades. Podem se dissolver em ácido fórmico quente, alguns fenóis, e poucos agentes complexos, mas são geralmente insolúveis em solventes comuns, como gasolina, amônia líquida, acetona, benzeno e ácidos orgânicos. Se as unidades são simétricas e lineares (nenhum átomo de carbono assimétrico), elas mostram consideráveis cristalinidades quando resfriadas. Se a cadeia de monômeros for ramificada, tal como ácido β -metil adípico ou β -metilhexametilenodiamina, as poliamidas apresentam pontos de fusão mais baixos e são mais solúveis. A introdução de unidades monoméricas cíclicas na cadeia geralmente aumenta o ponto de fusão de uma poliamida e reduz sua solubilidade [32,33,34].

As poliamidas mostram valores de coeficiente de fricção que são significativamente baixos, numa faixa de 0,05 e 0,20. Estes valores mostram uma resistência à abrasão pronunciada que permite aplicações em buchas, engrenagens e assentos. As peças de metais revestidas com nylon combinam propriedades de fricção do nylon com resistência, condutividade térmica e custo reduzido dos metais. Uma bucha de metal que é revestida com nylon mostra maior estabilidade dimensional que o próprio nylon puro [32,33,34].

4.12.1 Poliamida 6

A poliamida 6 apresenta um tipo de cadeia carbônica, com seis átomos dispostos ao longo desta. Este é feito por polimerização de abertura de anel a partir do monômero caprolactama. O monômero de caprolactama é aquecido sob tais condições que o anel se abre e forma um polímero linear, ver figura 4.9 a seguir [5].

Em geral, a poliamida 6 apresenta elevada tenacidade acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), elevada rigidez, boa resistência à abrasão, boa resistência a solventes hidrocarbonetos, boas propriedades de isolamento elétrica na temperatura ambiente e em condições secas, e resistência

relativamente alta ao calor. Tem temperatura de fusão cristalina (T_m) de $\cong 220^\circ\text{C}$ e decréscimo gradual do módulo acima da transição vítrea, $T_g \cong 45^\circ\text{C}$.

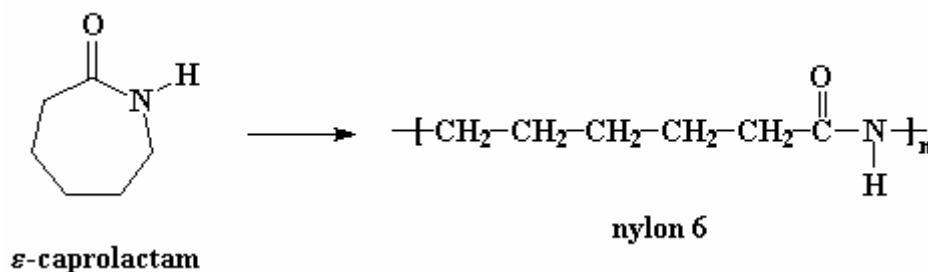


Figura 4.9 – Polimerização do nylon pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama [31].

Os solventes mais comuns para a PA6 são: ácido fórmico, ácido acético glacial, fenóis e cresóis. Devido à flexibilidade de sua cadeia, apresenta transição dúctil-frágil, sob testes de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna-a um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos [35]. Além disso, a sua alta polaridade faz com que esta apresente uma melhor interação com as superfícies polares das argilas, por exemplo a montmorilonita, beneficiando a produção de nanocompósitos polímero /argila.

A poliamida 6 é muito empregada em aplicações como: engrenagens, componentes mecânicos de aparelhos domésticos, partes móveis de máquinas, filmes para embalagens de alimentos, material esportivo como raquetes, bases de esqui, rodas de bicicletas. Embora a poliamida 6 seja um polímero atrativo para aplicações de engenharia, alguma de suas características inerentes, de rápida cristalização e alta absorção de umidade favorecem a retração do moldado e a instabilidade dimensional. Por outro lado, o custo relativamente elevado, temperaturas de deflexões térmicas relativamente baixas, na faixa de 55°C , sua sensibilidade à propagação da trinca e sua fragilidade em temperaturas subambientais tornam seu uso restrito a algumas aplicações. A absorção de umidade tem efeito plastificante, reduzindo a resistência à tração, módulo, dureza e causando a deterioração de propriedades elétricas, mas aumentando a resistência ao impacto [35].

O nylon 6 é de muitas maneiras competitivo com o nylon 6.6. Ambos podem ser usados para fibras e para moldagem de pós. Entretanto, o nylon 6 é um material que apresenta um custo relativamente baixo e apresenta melhor tingimento e melhor resistência à abrasão que o nylon 6.6. A cristalinidade do nylon 6 pode ser controlada pelo ajuste da temperatura do molde. Altas temperaturas do molde podem gerar um material rígido, duro e opaco; baixas temperaturas com um resfriamento rápido, podem gerar um material amorfo, flexível e transparente. Em contrapartida, o nylon 6 apresenta uma higroscopicidade muito maior que a do nylon 6.6 [36].

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A incorporação de argilas organofílicas em materiais poliméricos é conhecida há mais de 50 anos. Em 1950, Carter et al. [37 citado por 14] desenvolveram argilas organofílicas com várias bases orgânicas iônicas para reforçar elastômeros à base de látex. Em março de 1958, E. A. Hauser publicou uma patente para argilas complexas com compostos alifáticos insaturados conjugados de 4 a 5 átomos de carbono. A polimerização espontânea de butadieno e 4-vinil piridina nas superfícies da montmorilonita com uma polimerização de mecanismo iônico foi estudada em 1963. Neste mesmo ano, Cho e Paul [14] citaram que a incorporação de argila organofílica, em matriz termoplástica poliolefínica, foi descoberta por Nahin e Backlund da Union Oil Co. Eles obtiveram compósitos com argilas organofílicas com forte resistência a solventes e alta resistência à tração por irradiação induzida formando ligações cruzadas. Entretanto, eles não focalizaram o estudo nas características de intercalação da argila organofílica ou propriedades potenciais dos compósitos. Em 1976, Fujiwara e Sakamoto da Unichika Co. descreveram o primeiro nanocompósito de poliamida e argila organofílica. Uma década mais tarde, um grupo de pesquisa da Toyota descobriu métodos de aperfeiçoamento para produzir nanocompósitos de nylon 6/argila organofílica usando polimerização in situ, método similar ao processo de Unichika e a partir daí forneceram o estímulo para subseqüentes pesquisas teóricas e aplicadas ao longo desta última década. Eles também relataram vários tipos de nanocompósitos polímero/ argila tendo como matriz polimérica resina epóxi, poliestireno, polímero acrílico, borracha, e poliamidas. Eles publicaram que estes nanocompósitos de polímero /argila exibem resistência superior, módulo, temperatura de distorção térmica, propriedades de barreira a gases e a água e com resistência ao impacto comparável à do nylon 6 puro.

As patentes dos Estados Unidos para materiais de argila /nylon 6 foram publicadas em 1988 referenciando as patentes japonesas de 1985 e 1986. Outras patentes foram publicadas em 1980 para compósitos de argilas montmorilonitas e vinil / montmorilonita intercalada com uma forte ligação

química entre a superfície da argila e o polímero orgânico [38]. Numerosos grupos de pesquisa têm também produzido nanocompósitos de argila com várias matrizes poliméricas, incluindo o poliestireno, resina epóxi, polimetacrilato de metila, policaprolactona, poliolefinas, poliuretanos, poliimidas, entre outros que têm sido intercalados entre as lamelas de montmorilonita.

Yang et al. [1] obtiveram um nanocompósito de poliamida 6/ sílica por meio da polimerização *in situ*, por primeiro misturar partículas de sílica no monômero ϵ -caprolactama sob agitação e depois polimerizar esta mistura em altas temperaturas sob atmosfera de nitrogênio. As sílicas foram pré-modificadas com ácido aminobutírico para a polimerização. Os efeitos da adição das sílicas modificadas e não-modificadas na dispersão, adesão interfacial, cristalização isotérmica e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de nylon 6 foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termodinâmico-mecânica (DMTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e testes mecânicos, respectivamente. Os resultados mostraram que as sílicas se dispersaram homogênea e na matriz de poliamida 6. A adição de sílica aumentou a Tg e a taxa de cristalização da poliamida 6 também. Ocorreu um aumento e logo em seguida um decréscimo nas propriedades (resistência ao impacto, resistência à tração e alongamento na ruptura) dos nanocompósitos de nylon 6/ silicatos modificados com o aumento do teor da carga. O valor máximo ocorreu em 5% em peso do teor de sílica. Porém, as propriedades do sistema composto de nylon 6/ sílica não-modificada caíram gradualmente com o aumento do teor de silicato.

Cho e Paul [14] produziram nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica pela técnica de intercalação a partir do estado fundido usando uma extrusora de rosca dupla convencional. As propriedades mecânicas e a morfologia destes nanocompósitos foram determinadas e comparadas com materiais similares e compósitos reforçados com fibra de vidro foram produzidos a partir do processo de polimerização *in situ*. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a difração de raios X (DRX) indicaram que a argila organofílica foi bem esfoliada na matriz de nylon 6 quando misturada em

extrusora de rosca dupla, entretanto, o uso de extrusora com rosca única não apresentou eficiência para produção de nanocompósitos bem esfoliados na matriz de nylon 6. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de polímero/ argilas organofílicas foram significativamente aumentadas com um pequeno decréscimo na ductilidade e mostrou valores maiores comparados aos valores das propriedades mecânicas dos compósitos com fibra de vidro. O alto grau de esfoliação pelo processo de intercalação a partir do estado fundido parece requerer um tempo de residência adequado na extrusora e uma história de processamento apropriada para melhor delaminação da argila.

Shelley, Mather e DeVries [38] examinaram o mecanismo de reforçamento em materiais nanocompósitos de nylon 6/argila por meio de ensaios de resistência à tração, espectroscopia de absorção no infravermelho, e análise dinâmico-mecânica. Foram obtidos um aumento de 200% no módulo e um aumento de 175% na tensão de escoamento dos nanocompósitos de nylon 6/argila. Estes aumentos são atribuídos ao composto formado entre os grupos carbonila da cadeia polimérica do nylon 6 e as lamelas esfoliadas. Por causa do uso inicial destes materiais em componentes automotivos, e os efeitos nocivos do ar poluente do NO_x no nylon 6, a degradação dos nanocompósitos em NO_x foi examinada por meio de ensaios de tração pós-exposição. Foi encontrado que o NO_x traz prejuízos ao desempenho dos nanocompósitos, independente do efeito reforçante da lamela de argila.

Park, Lim e Kim [2] estudaram nanocompósitos de argila organofílica e poliestireno sindiotático por intercalação a partir do estado fundido. Para evitar a redução do espaçamento interlamelar devido a dessorção de materiais orgânicos em altas temperaturas, vários polímeros estirênicos amorfos foram introduzidos durante o processo de mistura do fundido. Os nanocompósitos foram produzidos via dois métodos diferentes. Um deles é um método de mistura, em que a intercalação do fundido dos polímeros amorfos estirênicos ocorre dentro da argila organofílica seguido por mistura com o sPS, e o outro é um método de mistura simultâneo, em que todos os componentes são misturados e fundidos juntos. As microestruturas dos nanocompósitos foram investigadas por DRX e MET. As propriedades mecânicas dos

nanocompósitos, tais como, resistência à tração, módulo de flexão e resistência ao impacto Izod foram medidas e discutidas em relação às suas microestruturas. Ambos métodos de fabricação dos nanocompósitos, com diferentes microestruturas variando de estrutura intercalada para estrutura esfoliada, depende do tipo de polímero estirênico amorfo. Estas estruturas (intercaladas ou esfoliadas) foram reveladas pelo aumento no espaçamento interlamelar do espectro dos raios X. Polímeros amorfos intercalados dentro das galerias da argila previamente são considerados uma regra importante na manutenção da estrutura intercalada ou esfoliada sem nenhuma contração do espaço interlamelar, mesmo em temperaturas de fusão do sPS. O método de fabricação também influenciou na microestrutura e nas propriedades mecânicas, especialmente a resistência à tração. O primeiro método de mistura é mais favorável que o método de mistura simultâneo no caso da ocorrência da estrutura intercalada, logo o método inicial produz uma estrutura intercalada mais completa. Por outro lado, o nanocompósito com estrutura esfoliada mostrou propriedades mecânicas similares entre os dois métodos de fabricação. Portanto, o método de mistura simultâneo é mais favorável neste caso de esfoliação.

Wu e Liu [6] prepararam nanocompósitos de polipropileno graftizado com agente compatibilizante (oligômeros com grupos polares e anidrido maléico)/ argila via intercalação no estado fundido, utilizando um novo tipo de co-intercalação de argila organofílica que tinha um espaçamento muito maior que a argila organofílica apenas modificada pelo alquilamônio. Um dos monômeros de co-intercalação foi insaturado tal que este pôde ser ligado na cadeia principal do polipropileno (PP) em virtude da reação de graftização. O espaçamento interlamelar maior e a forte interação causada pela reação de graftização puderam melhorar o efeito de dispersão das camadas de silicato na matriz do PP, que foi confirmada por DRX e MET. As propriedades mecânicas do nanocompósito polipropileno/argila (NPPA) foram melhoradas com adição de argila. A incorporação das camadas de silicato também proporcionou aumento considerável no módulo de elasticidade (rigidez) e um decréscimo no valor de $\tan \delta$, demonstrando o efeito reforçante da argila na matriz de

polipropileno. Ademais, a Tg do NPPA diminuiu na presença das camadas de silicato. A adição de argila não mudou a estrutura cristalina do PP, entretanto, as camadas de silicato agiram como agentes nucleantes para a cristalização do polipropileno.

Kornmann [12] sintetizou nanocompósitos de epóxi /argila usando duas argilas montmorilonitas com diferentes capacidades de troca de cátions (94 e 140 meq/100g). O propósito foi investigar a influência da CTC da argila na síntese e estrutura dos nanocompósitos de epóxi/argila. A dispersão das camadas da argila de 1nm de espessura foi investigada por DRX e MET. Embora resultados de DRX não tenham apresentado nenhuma ordem aparente das camadas da argila no nanocompósito, a microscopia revelou camadas da argila paralelas com espaçamento interlamelar de 90Å (montmorilonita de alta CTC) e 110Å (montmorilonita de baixa CTC) e a presença de multipartículas remanescentes de camadas não-esfoliadas. O mecanismo responsável pela influência da CTC no espaçamento interlamelar do nanocompósito é discutido. A montmorilonita com CTC mais baixa esfoliou durante o inchamento na resina epóxi, enquanto que a montmorilonita com CTC mais alta mostrou que o inchamento da argila tornou-se um processo crítico para a síntese de um nanocompósito esfoliado. Uma possível explicação para este fenômeno é que a montmorilonita de CTC mais baixa apresenta um espaço maior entre as galerias da argila, fato que favorece a difusão das moléculas orgânicas para o interior da argila. A dispersão da argila foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi encontrado nanocompósitos mais finos em comparação com os compósitos convencionais embora os nanocompósitos ainda tenham agregados de argila em uma microescala ao invés de uma estrutura monolítica.

Paul, Keskkula e Fornes [5] prepararam, por intercalação a partir do estado fundido, nanocompósitos de argila organofílica baseado em três diferentes tipos de nylon 6 com pesos moleculares diferentes usando uma extrusora de rosca dupla. Propriedades mecânicas, MET, DRX em altos ângulos e medidas reológicas foram usadas para caracterizar os três tipos de compósitos. O módulo e a resistência ao escoamento foram determinados e

aumentaram com o aumento da concentração de argila, enquanto o alongamento na ruptura decrescem. A resistência ao impacto foi relativamente independentemente do teor de argila para os compósitos de pesos moleculares mais altos, entretanto, houve um leve decréscimo com o aumento do teor de argila para poliamida com peso molecular mais baixo. Em geral, os nanocompósitos baseados em poliamidas com pesos moleculares mais altos apresentaram propriedades superiores, tendo alto grau de esfoliação da argila, rigidez mais alta e valores de resistência ao escoamento maiores, e uma perda não significativa de ductilidade quando comparada a nanocompósitos baseados em poliamidas de baixo peso molecular. Diferenças nas propriedades entre os três tipos de compósitos foram atribuídas às diferenças na reologia do fundido.

Em outro trabalho, Paul, Keskkula e Fornes [8] examinaram a relação entre a estrutura do cátion orgânico na argila organofílica e a morfologia e propriedades dos nanocompósitos de nylon 6 formados pela intercalação no estado fundido. Vários sais amino orgânicos selecionados cuidadosamente foram substituídos com a montmorilonita sódica para formar argilas organofílicas variando a estrutura da amina ou o nível de troca relativo à argila. Cada tipo de nylon 6 de alto peso molecular foi misturado à argila organofílica e fundido usando uma extrusora de rosca dupla, algumas argilas organofílicas foram também misturadas com um nylon 6 de baixo peso molecular. Espalhamento de raios X em altos ângulos, MET e comportamento de tensão-deformação foram usados para avaliar o efeito da estrutura da amina na morfologia do nanocompósito e nas propriedades físicas. Três estruturas distintas dos surfactantes, que levaram a grandes extensões de esfoliação, aumento de rigidez e aumento de resistência ao escoamento para nanocompósitos de poliamida de alto peso molecular, foram identificadas: (1) uma cadeia longa de alquil amônio em vez de duas cadeias; (2) grupos metilamina em vez de grupos de 2-hidróxi-etil; (3) uma quantidade moderada de surfactante de amina na argila, em vez de uma quantidade excessiva. Em geral, nanocompósitos baseados em nylon 6 de alto peso molecular exibiram maiores extensões de esfoliação das camadas e melhores propriedades

mecânicas que os nanocompósitos formados a partir de poliamidas com baixo peso molecular, independentemente da argila organofílica usada.

Pinnavaia, Wang e LeBaron [7] publicaram uma revisão sobre os nanocompósitos de polímeros e camadas de silicato, apresentando vários sistemas de polímero e argila organofílica e enfatizando o uso do alquilamônio para a substituição das argilas esmectitas como fase reforçante nas matrizes poliméricas selecionadas. O menor teor de argila organofílica utilizado, na matriz de nylon 6, aumentou a temperatura de distorção térmica em 80°C, tornando possível aplicações estruturais sob condições onde o polímero puro normalmente falharia. Um carregamento similar de nanocamadas de argila em matrizes elastoméricas de epóxi e poliuretano melhorou a rigidez e as propriedades mecânicas destes sistemas termorígidos. Nanocompósitos de resina epóxi exibem um aumento substancial na resistência ao escoamento e no módulo sob condições de tensão-deformação compressiva. Os métodos de intercalação no estado fundido e polimerização *in situ* são efetivos na produção de híbridos de poliestireno reforçados. Nanocompósitos de borracha nitrílica e argila mostram um aumento no módulo e permeabilidade reduzida. Os nanocompósitos de poli(ϵ -caprolactama) e argila preparados por polimerização *in situ* de monômero de ϵ -caprolactama nas galerias da argila organofílica mostram uma substancial redução na adsorção de água. Nanocompósitos de polisiloxano produzidos a partir de misturas de poli(dimetilsiloxano) e argila organofílica têm melhorado as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e a resistência ao inchamento de solventes.

Paul e Chavarria fizeram um estudo comparativo de nanocompósitos de PA6 e PA66. Estes foram preparados por intercalação no estado fundido usando uma extrusora de rosca dupla. Os efeitos do tipo de poliamida e temperatura de processamento nas propriedades mecânicas e a morfologia dos nanocompósitos foram examinados. Os dados das propriedades mecânicas, MET, DRX, grau de cristalinidade e análise termogravimétrica foram publicados. Nenhuma diferença significativa foi observada nas propriedades mecânicas e na morfologia dos nanocompósitos de PA6 nas duas temperaturas diferentes. Os nanocompósitos de poliamida 6 apresentaram

propriedades mecânicas superiores às propriedades mecânicas da PA66. A resistência à tração dos nanocompósitos de PA66 desviou a partir da linearidade em altos níveis de montmorilonita. Os resultados de DRX e MET mostraram que os nanocompósitos de PA6 esfoliaram mais que os de PA66, os quais exibiram uma mistura de estruturas intercaladas e esfoliadas. As propriedades mecânicas foram consistentes com a morfologia. Os dados de DSC revelaram uma percentagem de cristalinidade mais alta nas amostras de PA66. Os dados de TGA mostraram apenas uma diferença de 5% na degradação do modificador orgânico da argila organofílica processada em 240°C comparada à temperatura de 270°C. Enfim, todos os resultados mostraram que existe um grau de esfoliação mais baixo nos nanocompósitos produzidos com a matriz de PA66 aparentemente devido às diferenças químicas entre PA6 e PA66 [39].

Paul, Hunter e Fornes produziram nanocompósitos de nylon 6/ argila e estudaram o efeito da fonte da montmorilonita sódica na morfologia e propriedades mecânicas. As montmorilonitas sódicas foram adquiridas a partir de duas minas bem conhecidas: Yamagata, no Japão e Wyoming, nos EUA, onde o íon foi trocado com o mesmo composto de cloreto alquil amônio. As argilas organofílicas resultantes foram extrudadas com nylon 6 de alto peso molecular sob as mesmas condições de processamento. As análises de MET dos nanocompósitos revelaram um comprimento médio de partícula levemente maior e um grau de esfoliação também levemente maior para as argilas provenientes das jazidas do Japão (Yamagata) em comparação com as argilas provenientes das jazidas americanas (Wyoming), logo permite haver um fator de forma maior da partícula. O comportamento de tensão-deformação dos nanocompósitos reflete a morfologia do nanocompósito, em que as resistências e a dureza estão relacionadas com o aumento do fator de forma da argila. Logo, os nanocompósitos baseados nas argilas do Japão (Yamagata) foram os que apresentaram melhores propriedades mecânicas comparadas aos nanocompósitos compostos por argilas americanas [40].

Paul e Fornes investigaram o comportamento de cristalização dos nanocompósitos de nylon 6 formados a partir do estado fundido. As misturas de

montmorilonitas modificadas organicamente e nylon 6 foram produzidas em extrusora de rosca dupla. Estudos de cristalização isotérmica e não isotérmica envolvendo DSC foram conduzidos nas amostras para entender como a concentração de argila organofílica e o grau de esfoliação da argila influenciam a cinética de cristalização da poliamida 6. Teores muito baixos de argilas resultaram em aumentos drásticos na cinética de cristalização em relação à poliamida pura extrudada. Entretanto, o aumento da concentração de argila retarda a velocidade de cristalização. Para o nylon 6 puro, a velocidade de cristalização cai com o aumento do peso molecular; entretanto, o aumento mais significativo na taxa de cristalização foi observado para nanocompósitos de poliamidas com alto peso molecular. Acredita-se que isto acontece quando ocorrem níveis muito altos de esfoliação das argilas nestes nanocompósitos. As técnicas de DRX e DSC foram usadas para caracterizar a morfologia dos nanocompósitos moldados por injeção. A camada superficial das amostras moldadas apresentou apenas a fase cristalina γ ; entretanto a região central das amostras moldadas apresentou ambas as formas α e γ . A presença de argila aumentou a estrutura γ na parte superficial da amostra injetada; entretanto, a argila tem pouco efeito na estrutura cristalina central das amostras moldadas. É interessante notar que níveis mais altos de cristalinidade foram observados na parte superficial dos materiais do que na parte central dos nanocompósitos moldados, enquanto que o oposto foi verdadeiro para a poliamida pura. Em geral, o aumento do peso molecular da matriz polimérica resultou em grau de cristalinidade mais baixo nas amostras moldadas como era esperado [41].

Em nosso grupo de pesquisa, Boesel [11] preparou nanocompósitos de PET e argila por intercalação no estado fundido, consistindo de três sistemas (CN-argila organofílica reduzida com a argila sódica “Argel CN-35” e o sal quaternário de amônio “Armosoft E”; VG-argila organofílica comercial “Viscogel ED”; VM-argila vermiculita expandida) e de diferentes concentrações de argilas organofílicas, obtidas por troca iônica com cátions orgânicos ou expansão térmica. Esses foram processados em um reômetro de torque e apesar de ser obtido um baixo grau de esfoliação, foram observadas reduções significativas de até 25% na permeabilidade ao vapor d'água para o nanocompósito do

sistema VG com relação ao polímero puro, o que não ocorreu com os outros dois sistemas. Isso devido à importância do cátion orgânico como agente de compatibilização entre as fases orgânica e inorgânica, permitindo a intercalação do polímero entre as camadas da argila, e a influência da estrutura interlamelar na possibilidade de formação de nanocompósitos, tendo o sistema com estrutura mais empacotada (CN) originando apenas um compósito convencional.

Ainda em nosso grupo, Pessan e colaboradores [42] prepararam nanocompósitos de PET/ argila organofílica via intercalação no estado fundido em um reômetro de torque em diferentes composições de argila (3, 5, 8 e 16%). A argila organofílica utilizada foi a IT (Inpaltone). As propriedades térmicas e morfológicas dos nanocompósitos foram caracterizadas por DSC, TGA, DRX e MET. As propriedades de transporte de vapor d'água foram determinadas para o PET puro e para os nanocompósitos em diferentes composições. Os resultados de DRX não mostraram nenhum pico de difração para os materiais indicando que a estrutura original da argila organofílica foi destruída e que estruturas típicas de nanocompósitos poliméricos esfoliados foram formadas. A incorporação de camadas de silicato no PET leva a uma redução de até 50% na permeabilidade de vapor d'água. Os resultados de DSC mostraram que a adição de argila organofílica afeta a cristalização do PET e as análises de MET confirmaram a estrutura esfoliada dos nanocompósitos.

6 METODOLOGIA

6.1 Materiais utilizados

6.1.1 Nylon 6

O nylon 6 utilizado foi o ULTRAMID tipo B3 comercializado pela BASF. Este é um homopolímero com baixa viscosidade na fusão o que é útil principalmente para a moldagem por injeção; não contém aditivos e nem reforços e também se destina à extrusão; possui resistência mecânica e à abrasão consideráveis. Apresenta aplicações em cerdas, linha e redes de pesca, revestimentos e filmes orientados. As principais características deste material são apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 6.1. Propriedades da poliamida 6 (Ultramid B3)

Propriedade	Norma	Valor
Índice de Fluidez Volumétrico (cm ³ /10min) ^a	ISO 1133 (275°C/5kg)	120
Resistência ao Impacto Izod com entalhe a 23°C (J/m) ^b	ASTM D 256	74
Resistência à Tração na Ruptura (MPa) ^b	ASTM D 638 (5mm/min)	59,6
Módulo de Elasticidade(GPa) ^b	ASTM D 638	2,9
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) (°C) ^b	ASTM D 648 (1800 kPa/ método A)	57,7
Massa Molar Numérica Média Mn (g/mol) ^c	-----	16100
Temperatura de Fusão (°C) ^a	-----	220
Temperatura de Transição Vítrea – Tg (°C) ^a	-----	45

^a Dados de catálogo

^b Determinado no trabalho

^c Medido por análise química dos grupos terminais de cadeia

6.1.2 Argila montmorilonita

A argila organofílica foi obtida a partir da montmorilonita sódica e do tratamento químico com sais quaternários de amônio, sendo esta preparada nos laboratórios do DEMa da Universidade Federal de Campina Grande/PB. A montmorilonita (MMT), de nome comercial Brasgel PA, tem capacidade de troca de cátions de 85 a 90 meq/100g e foi fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB.

Para obter argilas organicamente modificadas, a argila montmorilonita (32g) foi inicialmente dispersa em água destilada (768ml) com agitação mecânica por 20 minutos. Em seguida foi adicionada 20 ml água destilada e 20,4 g de cada sal quaternário de amônio com agitação mecânica por mais 20 minutos. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado e lavado com água destilada a fim de remover o excesso de sal. As argilas modificadas foram secas por 48 horas a 60°C; moídas e passadas em peneira ABNT n° 200 ($D < 0,074\text{mm}$).

6.1.3 Sais quaternários de amônio

Os sais quaternários foram o PRAEPAGEN WB (cloreto de estearil dimetil amônio) com 16 a 18 carbonos, o GENAMIN CTAC 50-ET (cloreto de cetil trimetil amônio) com 16 carbonos e o DODIGEN (cloreto de alquildimetil benzil amônio) com 12 a 14 carbonos. O sal Praepagen (PRA), ver figura 6.1, é um tensoativo catiônico especialmente indicado para o uso em formulações de amaciantes de roupa domésticos. É compatível com tensoativos anfóteros e não iônicos. Apresenta elevada substantividade, efeito anti-estático pronunciado, excelentes propriedades no tratamento de roupas, que conferem aos tecidos maciez e toque agradável [Dados do catálogo].

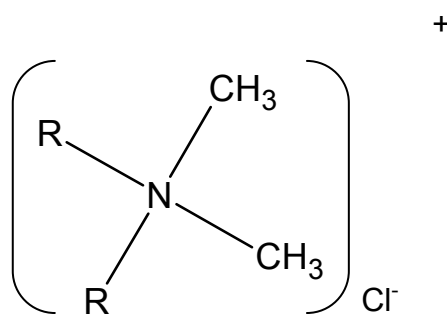


Figura 6.1 – Estrutura química do sal Praepagen.

O sal Genamin (GEN), ver figura 6.2, é solúvel em água e álcoois inferiores em qualquer proporção, podendo apresentar a baixas temperaturas, ligeira turvação ou floculação que é plenamente revertida com agitação e ligeiro aquecimento. Devido à sua carga catiônica, é substantivo ao cabelo. Essa característica associada à sua excelente propriedade umectante e emulsificante, bem como a sua pronunciada ação antiestática e moderada ação bactericida, torna-o um importante produto aplicado na indústria cosmética [Dados do catálogo].

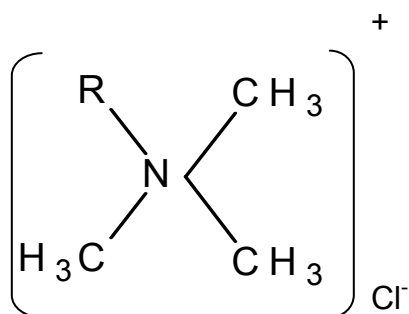


Figura 6.2 – Estrutura química do sal Genamin.

O sal Dodigen (DOD), ver figura 6.3, é um tensoativo catiônico, compatível com tensoativos anfóteros e não iônicos; podendo também ser combinado com as seguintes substâncias: óleos de pinho e eucalipto, sulfato de sódio, carbonato de sódio, acetato de sódio, metassilicato de sódio, pirofosfato de sódio, tripolifosfato formulações de desinfetantes doméstico e industrial [Dados do catálogo].

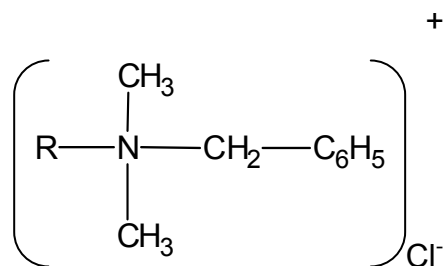


Figura 6.3 – Estrutura química do sal Dodigen.

6.2 Métodos utilizados

6.2.1 Caracterização das argilas

A caracterização das argilas foi realizada pela identificação das fases presentes e do espaçamento interlamelar e pela determinação da temperatura de degradação dos íons orgânicos (para as argilas organofílicas).

Para a determinação das fases presentes nas argilas foi utilizado um Difratorômetro de Raios X da Siemens modelo D5000 operando no intervalo de $2\theta=5^\circ$ a 75° , a uma velocidade de $0,25^\circ/\text{min}$, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$, com filtro $\text{K}\beta$ de Ni. Foi utilizada uma tensão de 40kV e corrente de 40mA. O mesmo equipamento foi utilizado para a identificação do espaçamento interlamelar, operando no intervalo de $2\theta=0,6^\circ$ a 10° , a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$. A caracterização dos nanocompósitos PA6 / argila organofílica também foi realizada por difração de raios x visando identificar o tipo de estrutura formada no compósito.

Para complementar a caracterização das argilas tratadas com os três sais e da argila sem tratamento foi feita uma análise química desses materiais para a observação da composição da argila tratada e sem tratamento.

A estabilidade térmica das argilas e dos nanocompósitos foi determinada num analisador termogravimétrico TGA Hi-Res modelo 2950 da TA Instruments, em atmosfera de N_2 e com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

6.2.2 Avaliação da viscosidade das misturas entre as argilas organofílicas e a matriz PA6 através de reômetro de torque

Esta análise foi realizada em reômetro de torque modelo Rheomix 600p fabricado pela HAAKE. A caracterização por reometria de torque consiste em submeter cada componente individualmente e, posteriormente, a mistura, em uma câmara fechada, volume de 69 cm³, com rotores em movimento e dotada de aquecimento, operando-se a uma temperatura de 220° C e 60 rpm. Os valores do torque foram registrados após 10 minutos de mistura.

6.2.3 Avaliação dos efeitos da incorporação da argila pura e da argila organofílica na cristalinidade da PA6

A técnica utilizada para analisar as alterações na cinética e morfologia cristalina da PA6 foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC), por intermédio da análise dos materiais após injeção (os corpos de prova de impacto). O equipamento utilizado foi um DSC modulado da TA Instruments, modelo DSC 2920, com taxa de aquecimento igual a 10°C/ min, rampa inicial de 30 a 300°C com uma isoterma de 5 minutos nesta temperatura e massa da amostra na faixa de 5-10mg. Em seguida, utilizou-se uma nova rampa até 300°C para observar a segunda etapa de fusão. Foram analisadas amostras em duplicata. Determinaram-se, então, a temperatura de fusão cristalina (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_m), bem como os índices de cristalinidade calculados com os resultados do primeiro ($X_{C_{r1}}$) e segundo ($X_{C_{r2}}$) aquecimentos.

6.2.4 Preparação dos nanocompósitos por extrusão

A PA6 pura e todas as suas misturas com 1, 3, 5 e 10% MMT tratada com os sais e não tratada foram passadas em uma extrusora de rosca dupla

(L/D = 25, 19mm em diâmetro), marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19 – TC, onde o perfil de temperatura, o controle de dosagem e a velocidade de rotação das roscas foram as principais variáveis do processo. O equipamento utilizado foi uma extrusora de bancada, projetada para processar o material na forma de pó. A configuração da rosca utilizada está apresentada na Figura 6.4.

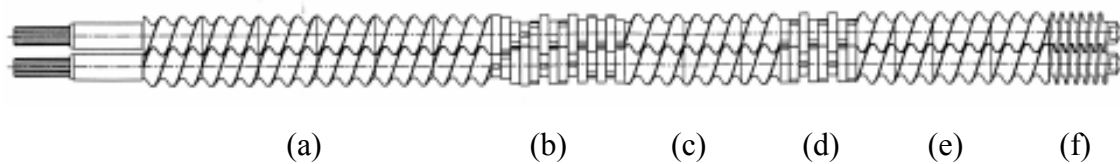


Figura 6.4 - Perfil de configuração da rosca utilizada na extrusão: (a) Transporte /Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação.

A velocidade de rotação das roscas foi de 170 rpm e o controle de dosagem foi analisado por meio da vazão e do torque registrados no próprio equipamento, ficando em torno de 1000g/h. O perfil de temperatura utilizado foi: *Zona 1*: 190° C, *Zona 2*: 210° C, *Zona 3*: 220° C, *Zona 4*: 220° C, *Zona 5*: 230° C. Antes da realização das misturas, a poliamida 6 foi moída na forma de pó fino, em moinho criogênico e, em seguida, submetida à secagem em estufa a vácuo a 80° C durante 24 horas.

Os teores quantitativos são variáveis importantes do processo de transformação de termoplásticos fundidos. Após o processamento, as amostras foram queimadas em forno mufla modelo Air Wave 7000 CEM à 900°C por 45 minutos, de acordo com a norma ASTM D 5630, para se determinar a fração mássica real de argila e as frações reais de cátion orgânico na argila organofílica, através da diferença de massa antes e após a queima da matéria orgânica. Os valores das frações mássicas reais dos nanocompósitos de PA6/ argila tratada com os sais DOD, GEN e PRA e com a argila sem tratamento estão expostos na tabela 6.2, tendo o cálculo sido corrigido para a fração mássica de argila em relação à sua perda de água estrutural. Os valores da

fração de cátion orgânico e da fração do polímero foram calculados em função do valor médio da fração de argila.

Tabela 6.2 – Fração mássica real dos nanocompósitos.

	<i>Fração Nominal (%)</i>	<i>Fração de argila (%)</i>	<i>Fração de cátion orgânico (%)</i>	<i>Fração de polímero (%)</i>
PA6+MMTNa	3	3.2±0.4	0.3	96.5
PA6+MMTDOD	3	2.4±2.2	1.0	96.6
PA6+MMTGEN	3	2.3±0.3	1.04	96.7
PA6+MMTPRA	3	2.1±0.5	1.3	96.6
PA6+MMTNa	1	0.8±0.2	0.1	99.1
	3	2.6±0.1	0.2	97.2
	5	4.0±0.8	0.4	95.6
	10	8.5±1.7	0.8	90.7
PA6+MMTDOD	1	0.9±0.03	0.4	98.7
	3	2.5±0.04	1.0	96.5
	5	4.5±0.04	1.8	93.7
	10	8.8±0.2	3.5	87.7

6.2.5 Preparação dos corpos de prova

Após todas as amostras obtidas por extrusão terem sido granuladas e secadas, elas foram submetidas ao processo de moldagem por injeção em injetora Arburg Allrounder, 270, 30 ton., com diâmetro de 25 mm e volume máximo de injeção de 54 cm³. Os corpos de prova foram confeccionados para os ensaios de resistência mecânica à tração e ao impacto, de acordo com as normas ASTM D638 e D256, respectivamente, e para o ensaio de HDT (Temperatura de Deflexão Térmica), segundo a norma ASTM D648. Os corpos de prova de tração foram do tipo I, com 12,95mm de largura e 3,3mm de espessura. Os corpos de prova de impacto apresentam dimensões de 12,55mm de largura, 6,3mm de espessura e 125,4mm de comprimento e os corpos de prova de HDT apresentam dimensões de 6,3 mm de espessura e 125,4mm de comprimento. Logo após a moldagem, todas as amostras foram seladas e armazenadas em dessecador. O dessecador foi colocado em

ambiente de temperatura e umidade controladas. As condições de moldagem por injeção dos corpos de prova são apresentadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Condições de moldagem por injeção dos corpos de prova

Condições	Tração / HDT	Impacto
Pressão de Injeção (bar)	550-600	440-460
Perfil de Temperatura (°C)	210, 220, 235, 245, 255°C	210, 220, 235, 245, 255°C
Temperatura. do molde (°C)	60	60
Tempo de resfriam.no molde (s)	45	35
Pressão de recalque (bar)	20	20
Velocidade de injeção (cm/s)	20 /14m/min	30/ 14m/min
Empacotamento (Holding)(bar)	520 / 14s	400/ 14s

6.2.6 Caracterização morfológica

A morfologia dos nanocompósitos de PA6/ argila organofílica foi efetuada para visualizar a dispersão das camadas de argila na matriz polimérica e estimar seu tamanho e fator de forma. Ela foi analisada pela observação de imagens obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET), marca PHILIPS CM 120, operando a uma voltagem de aceleração de 120kV. Os corpos de prova do tipo Izod foram submetidos ao “trimming” (corte na forma de trapézio), a partir de barras Izod cortadas perpendicularmente à direção de fluxo de injeção, na região do entalhe. Em seguida, foram criogenicamente microtomadas (cryoultramicrotoming), ou seja, cortadas em seções ultrafinas, 25nm de espessura, com facas de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, em torno de - 50°C. Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontraram imersas em uma solução de DMSO:água (3:2). As imagens observadas no microscópio foram obtidas por meio de filmes fotográficos.

6.2.7 Ensaios utilizados no desenvolvimento dos nanocompósitos polímero /argila

6.2.7.1 Ensaio de resistência mecânica sob tração

Uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, a uma velocidade de 5,0 mm /min, foi utilizada para os ensaios de tração. O ensaio foi conduzido na temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ \text{C}$, e umidade relativa do ar, de $55 \pm 10\%$, com célula de carga de 50kN, com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Um extensômetro, com abertura de 25mm, foi usado para obtenção dos valores do módulo e da deformação no escoamento.

O dessecador com os corpos de prova obtidos após moldagem foi acondicionado no ambiente de ensaio por pelo menos 48 horas antes da realização deste de acordo com a norma ASTM D638. As dimensões dos corpos de prova foram classificadas como tipo I. As propriedades mecânicas determinadas foram: tensão no escoamento, deformação no escoamento, módulo de elasticidade, tensão na ruptura e deformação na ruptura. Esses valores foram obtidos a partir da média e desvio-padrão de dez corpos de prova ensaiados.

6.2.7.2 Ensaio de resistência mecânica sob impacto Izod

Corpos de prova Izod entalhados em entalhador Ceast, com profundidade de $2,54 \pm 0,1\text{mm}$, com velocidade mínima de entalhe e segundo norma ASTM D256, foram submetidos a ensaios de impacto em um equipamento Ceast, modelo Resil 25, acoplado a um sistema de aquisição de dados DAS 4000, via software. O dessecador com os corpos de prova armazenados foi acondicionado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, por pelo menos 48 horas antes da realização do ensaio. Dez corpos de prova foram utilizados para o ensaio realizado na temperatura ambiente.

A máquina utilizada fornece a energia de impacto em Joules e utiliza um pêndulo, com geometria tipo Izod, para fraturar e propagar a trinca no corpo de prova até a ruptura total deste. Dividindo-se a energia na ruptura pela espessura do corpo de prova entalhado, determinou-se a resistência ao impacto por unidade de comprimento, calculando-se assim a média e o desvio-padrão para cada composição. As perdas de energia causadas por fricção e contato da amostra com o instrumento foram eliminadas para determinar a energia consumida devido à fratura. O pêndulo utilizado foi de 2 Joules.

6.2.7.3 Temperatura de deflexão térmica

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida por meio de corpos de prova de HDT, conforme a norma ASTM D648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/ N 6921.000, com uma tensão de 1800kPa, taxa de aquecimento de 120°C/ h (método A), onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. As amostras foram condicionadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do ar a $55 \pm 10\%$, por pelo menos 48 horas antes da realização do ensaio. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm. Uma série de seis amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica média, com seu respectivo desvio-padrão, foram reportados.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este projeto teve como objetivo produzir nanocompósitos de nylon 6 / argila organofílica por meio da técnica de intercalação no estado fundido avaliando os efeitos do tratamento de argila nacional na obtenção do nanocompósito.

Como foi dito anteriormente, a argila organofílica foi obtida da montmorilonita sódica e do tratamento químico com três tipos distintos de sais quaternários de amônio. A argila que apresentasse esfoliação (analisada através de DRX e MET) e melhores propriedades mecânicas e termo-mecânicas seria definitivamente escolhida para estudo de morfologia, propriedades térmicas e mecânicas em função da variação do teor da argila, finalizando então o projeto. Inicialmente, foi fixada uma composição (3% de argila organofílica) variando os três tipos de sais, e os ensaios de resistência à tração, impacto, HDT, TGA e DSC, além de difração de raios X e MET foram realizados. Nesse caso então, vimos a partir dos resultados que serão apresentados posteriormente, que a argila montmorilonita sódica tratada com o sal Dodigen, apresentou esfoliação e conseqüentemente melhores propriedades. Os nanocompósitos, com composição de 1, 3, 5 e 10% em massa de argila tratada apenas com o sal DOD, foram posteriormente preparados em extrusora de rosca dupla. Os grânulos extrudados foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT para caracterização das propriedades mecânicas e termo-mecânicas. O comportamento térmico das amostras foi analisado por DSC, TGA e HDT. Um difratômetro de raios x foi utilizado para analisar o grau de expansão das argilas preparadas bem como o grau de esfoliação dos compostos preparados. A técnica de MET foi utilizada para caracterizar a morfologia e extensão da esfoliação obtidos nos nanocompósitos.

7.1 Avaliação das propriedades mecânicas e termo-mecânicas dos nanocompósitos PA6 /3% argila organofílica nacional modificada com três tipos de sais

7.1.1 Caracterização das argilas

7.1.1.1 Análise química

Uma variedade de íons metálicos existentes nas argilas naturais, e os produtos de degradação destes constituintes podem acelerar (ou catalisar) várias reações e processos de formação de cor no polímero, comprometendo as propriedades finais dos nanocompósitos polímero / argila [44].

Apesar da análise química não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila, mesmo assim ela fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial e científica. Além dos argilominerais, uma argila geralmente pode conter como impurezas: quartzo, feldspato, micas, óxidos e hidróxido de ferro e alumínio, matéria orgânica e compostos químicos não-cristalinos ou amorfos, sendo de grande importância conhecer as percentagens respectivas [10]. A tabela 7.1 fornece tais resultados para as argilas montmorilonitas tratadas com os três sais e argila montmorilonita sem tratamento.

Tabela 7.1– Análise química das argilas com e sem tratamento.

	MMT Sem Trat. (%)	MMTDOD (%)	MMTGEN(%)	MMTPRA (%)
PR	9,0	30,0	31,0	40,0
SiO₂	56,0	46,0	43,0	38,0
RI	1,6	2,0	1,1	2,0
Fe₂O₃	7,5	5,4	5,0	5,0
Al₂O₃	21,0	15,0	17,0	13,0
Cão	-	-	-	-
MgO	2,6	2,0	2,0	2,0
Na₂O	1,5	0,5	0,7	0,2
K₂O	0,2	0,1	0,1	0,1

PR – Perda ao Rubro (ou Perda ao Fogo)

RI – Resíduo Insolúvel

Segundo SOUZA e SANTOS [10], a perda ao rubro é principalmente, devido à água adsorvida, água intercalada, água de coordenação, água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes e matéria orgânica. A maior perda ao rubro apresentada pelas argilas organofílicas indica que o sal quaternário de amônio foi incorporado na estrutura das argilas e, portanto, argilas organofílicas foram sintetizadas [43].

O Fe_2O_3 é o mineral mais freqüentemente encontrado nas argilas e seus efeitos se fazem sentir principalmente na alteração de cor da argila queimada e na redução da refratariedade [10]. Em um trabalho desenvolvido por Wilkie e colaboradores [44], estes investigaram se a presença do ferro influenciaria as propriedades térmicas dos nanocompósitos de PS/ argila organofílica. Os autores investigaram se a presença do ferro poderia resultar em um radical que não é livre e, portanto, a estabilidade térmica aumentaria, prevenindo a degradação. O ferro, portanto, pode estar presente na argila como uma impureza ou como um substituinte para átomos de alumínio e silício que compreende a estrutura do material aluminossilicato. Quando o ferro está presente como uma impureza, este não pode estar bem disperso, mas pode estar aglomerado em regiões particulares da estrutura e, portanto, este pode apresentar um efeito de radical livre, acelerando as reações de degradação. Por outro lado, se o ferro é substituído dentro da estrutura da argila, este deve ser nanodisperso dentro do polímero. Logo, argila que contém ferro estrutural, neste estudo, apresentou uma estabilidade térmica maior para nanocompósitos intercalados, medida por TGA ou colorimetria, sugerindo então que o ferro estrutural é operativo como radical não livre dentro da argila.

7.1.1.2 Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios x é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e

rapidez do método [45]. A figura 7.1 mostra o difratograma da argila montmorilonita sódica não modificada. No difratograma é possível observar alguns picos característicos do quartzo ($2\theta = 21^\circ$ e 27°).

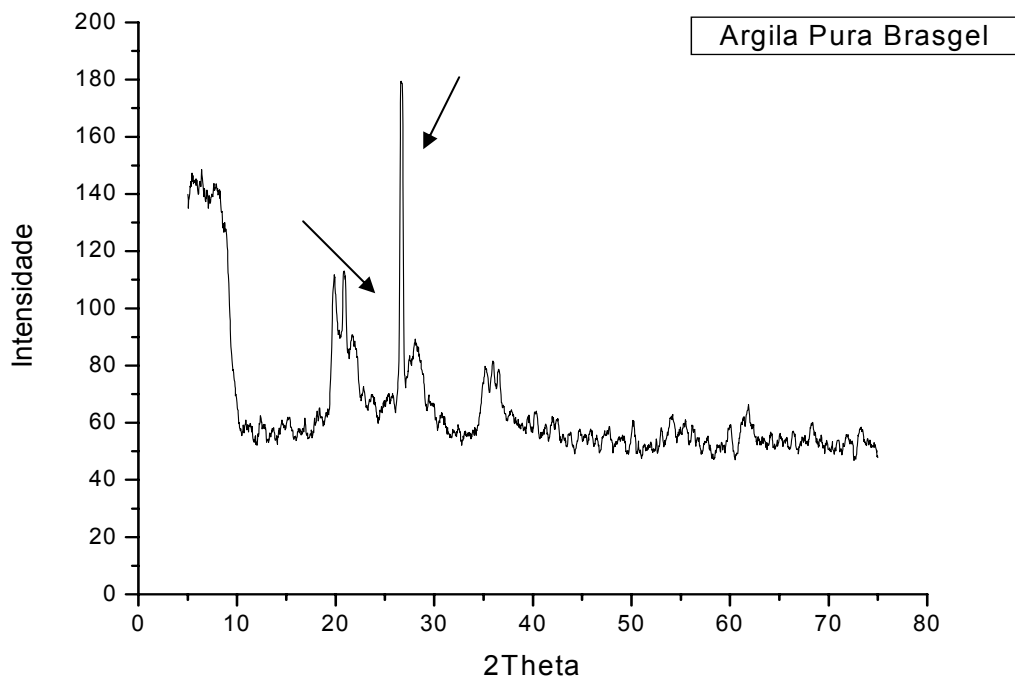


Figura 7.1 - Difratograma da argila sem tratamento com 2θ variando de 5° à 75° .

Segundo Boschi e colaboradores [45], o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização da montmorilonita das demais fases. Estes picos se sobrepõem aos picos característicos da montmorilonita, indicando então um certo grau de impureza na amostra em questão. Esta argila não sofreu nenhum processo de purificação, sendo passada apenas em peneira com abertura de malha $75\mu\text{m}$, a fim de excluir partículas grosseiras. As impurezas contidas na argila podem afetar as propriedades do nanocompósito final.

Boschi e colaboradores [45] descreveram um procedimento rápido e eficiente para identificar os argilominerais mais comumente encontrados nas

argilas nacionais. Baseando-se na sedimentação, tal processo minimiza a presença do quartzo e facilita a identificação.

A efetiva intercalação das moléculas dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais foi acompanhada por DRX dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar. Foi feita uma varredura de $0,6^\circ$ a 10° de 2θ também para determinação do grau de expansão das argilas organofílicas (espaçamento interlamelar) bem como o grau de esfoliação dos compostos preparados após a incorporação ao polímero. A figura 7.2 apresenta o difratograma das argilas tratadas com os três sais e da argila sem tratamento, com suas respectivas distâncias interplanares.

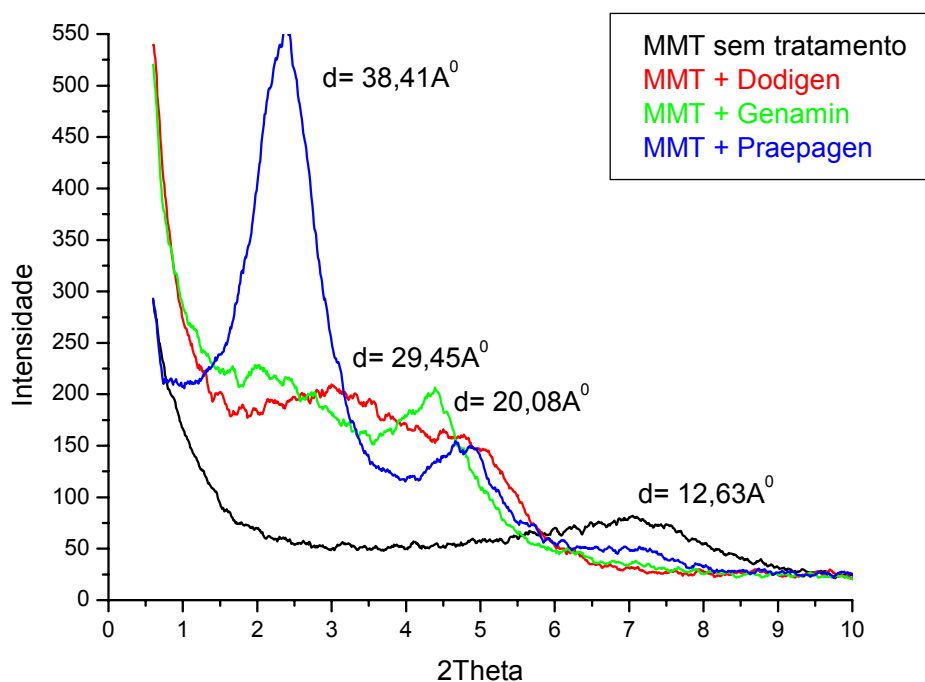


Figura 7.2 – Difratograma das argilas tratadas com os três sais e argila sem tratamento e suas respectivas distâncias.

A distância interplanar $d(001)$ da argila que não foi modificada organicamente, é relativamente pequena ($d = 12,63 \text{ \AA}$). Segundo Laba [16], quando se adiciona o sal quaternário de amônio nas camadas da argila, se observa um deslocamento de pico para ângulos menores devido ao aumento na distância interplanar, a qual passa de valores geralmente situados entre 12

a 16 Å da bentonita sódica para valores situados geralmente entre 20 e 40 Å (argilas com sais quaternários de amônio intercalados entre as camadas dos argilominerais). O valor da distância d_{001} vai variar com o comprimento da molécula orgânica e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano ab do argilomineral. Este deslocamento de pico devido ao aumento da distância interplanar (expansão das camadas da argila) com a incorporação dos sais, evidencia assim a eficiência do tratamento de superfície da argila e a efetiva intercalação dos sais quaternários na argila, e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas. A tabela 7.2 apresenta as distâncias interplanares calculadas através da Lei de Bragg, de acordo com a referência [26].

Tabela 7.2 – Valores de d_{001} das montmorilonitas (MMT) com e sem tratamento.

Argila	2θ (°)	d_{001} (Å)
MMT sem tratamento	7,0	13,0
MMT + Sal Dodigen	3,1	30,0
MMT + Sal Genamin	4,4	20,0
MMT + Sal Praepagen	2,4	38,4

As figuras 7.3 e 7.4 apresentam os difratogramas dos nanocompósitos de PA6/ 3% argila organofílica tratada com os sais dodigen e genamin.

Observa-se nas figuras 7.3 e 7.4 que houve uma eficiência no tratamento químico das argilas, uma vez que surgiu um deslocamento de pico, evidenciando então uma expansão nas camadas da argila para receber o polímero. Entretanto, não foi possível calcular a distância interplanar dos nanocompósitos. Com essa separação extensiva da camada da argila na matriz polimérica, houve um espaçamento muito grande entre as lamelas de argila fazendo com que estas não apresentassem mais nenhuma ordem cristalográfica, o que provocou o desaparecimento do pico coerente de difração de raios x. Este comportamento será confirmado por MET posteriormente.

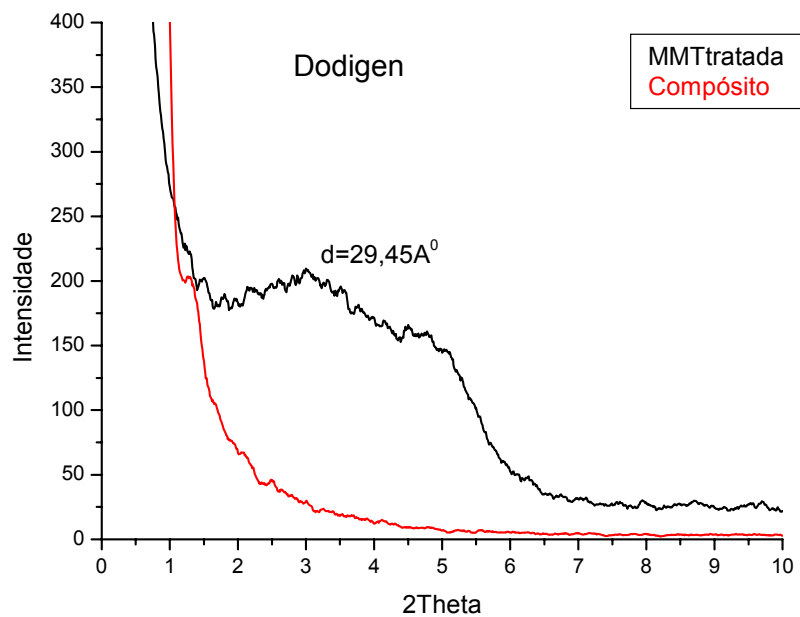


Figura 7.3 – Difratoograma da argila tratada com dodigen e do nanocompósito de PA6/ 3% argila com sal dodigen.

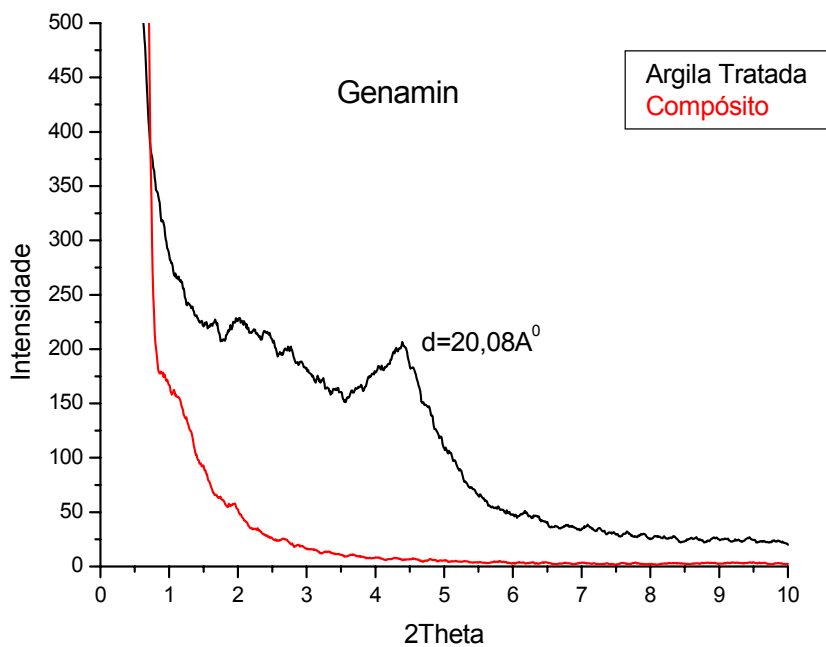


Figura 7.4 – Difratoograma da argila tratada com genamin e do nanocompósito de PA6/ 3% argila com sal genamin.

A figura 7.5 apresenta o difratograma dos nanocompósitos de PA6 / 3% argila organofílica tratada com o sal praepagen.

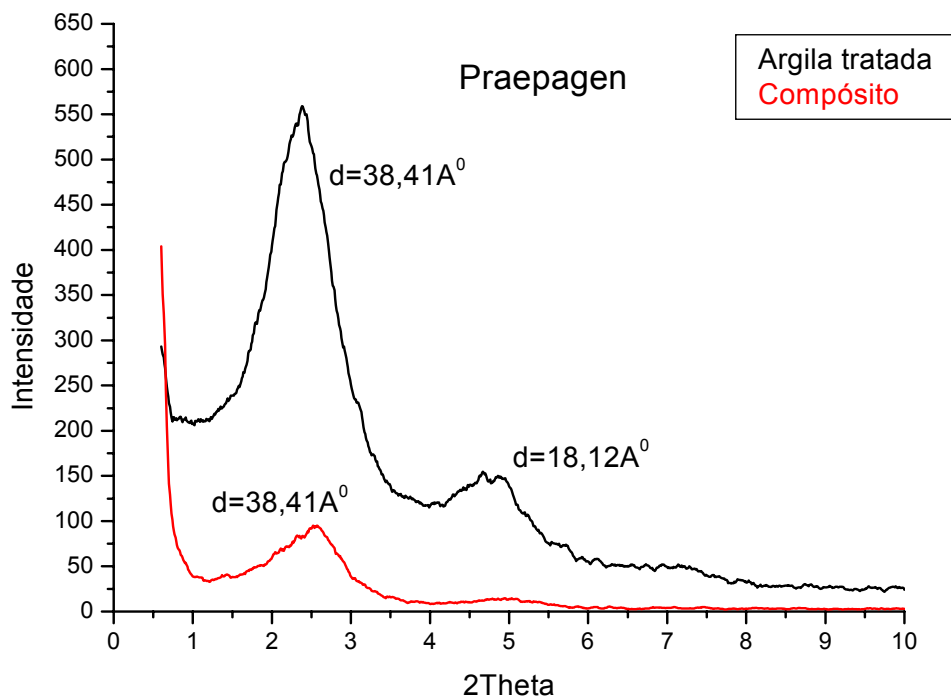


Figura 7.5 – Difratograma da argila tratada com praepagen e do nanocompósito de PA6/ 3% argila com sal praepagen.

Para esta amostra houve um aparecimento de uma reflexão basal correspondendo à altura mais larga da galeria, com uma distância interplanar de 38,41Å. Comparando a argila com o nanocompósito, não houve nenhum deslocamento do pico, apenas uma intensidade mais baixa para o nanocompósito. A distância interplanar do compósito é a mesma da argila tratada com o sal praepagen. O nanocompósito com sal PRA não apresentou nenhuma evidência de intercalação, pois a distância interplanar do nanocompósito é a mesma distância da argila modificada com o sal PRA, como se pode ver nos espectros de DRX. A foto de microscopia a seguir (figura 7.9) mostra algumas lamelas de argilas separadas, mas pode ser que a separação seja do sal de amônio entre as lamelas da argila e não do polímero intercalado entre elas.

7.1.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A formação dos nanocompósitos entre o polímero (PA6) e vários tipos de argila foi observada por DRX e depois confirmada com imagens de MET. Estas fornecem uma visualização mais direta do grau de esfoliação destes materiais. O nanocompósito de PA6 / 3% argila sem tratamento exibe uma morfologia não esfoliada composta de aglomerados de partículas de argila distribuídas na matriz polimérica, como se pode ver na figura 7.6. O nanocompósito de PA6 / 3% argila tratada com sal DOD exibe uma morfologia bem esfoliada consistindo de uma predominância de partículas de argilas dispersas individualmente na matriz polimérica, como pode ser visto na figura 7.7. A figura 7.8 mostra a morfologia do nanocompósito de PA6 /3% argila tratada com sal GEN, exibindo também uma predominância de partículas de argilas esfoliadas individualmente e uma fração de partículas aglomeradas na matriz polimérica. A figura 7.9 exibe a morfologia do nanocompósito de PA6 /3% argila tratada com sal PRA, onde existem partículas tactóides e não esfoliadas na matriz polimérica.

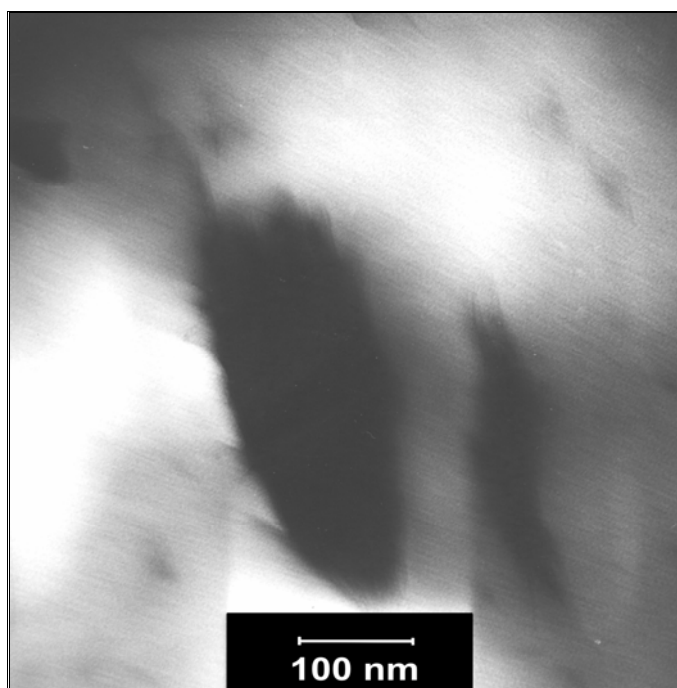


Figura 7.6 - Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila montmorilonita sem tratamento.

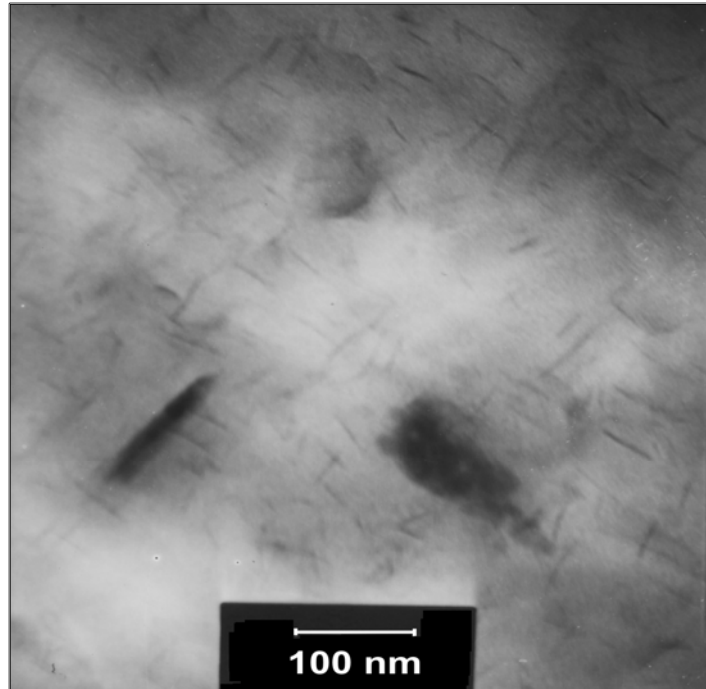


Figura 7.7 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila organofílica tratada com sal DOD.

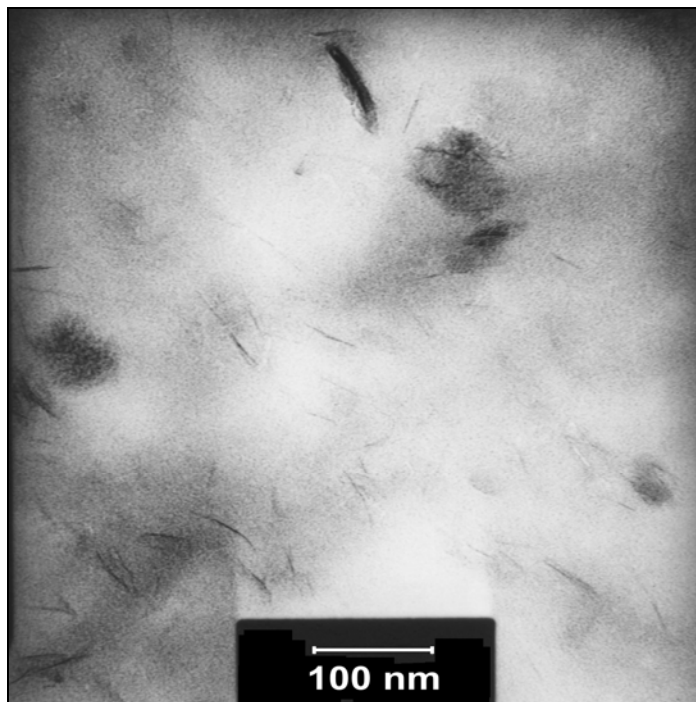


Figura 7.8 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila organofílica tratada com sal GEN.

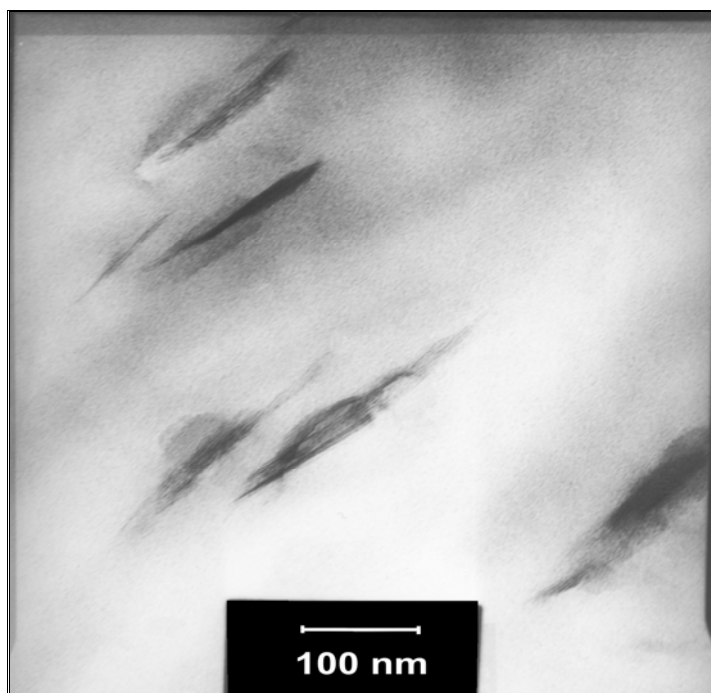


Figura 7.9 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 3% argila organofílica tratada com sal PRA.

Vários trabalhos na literatura demonstram que um importante efeito do cátion orgânico é o de aumentar o espaçamento entre as placas do aluminossilicato, de modo a diminuir a interação eletrostática placa-placa (diminuição da força coesiva) e assim facilitar a difusão das cadeias poliméricas para o interior das galerias, de modo a permitir a formação de nanocompósitos intercalados /esfoliados. Desse modo, é importante o volume desse cátion orgânico. Baseando-se nas características importantes dos cátions, podem-se discutir então as diferenças de intensidade de intercalação / esfoliação entre os nanocompósitos com os diferentes sais. Como verificado nos espectros de DRX das argilas organofílicas, apresentadas na figura 7.2 anteriormente, a argila tratada com sal PRA apresentou maior distância interplanar que as argilas tratadas com os outros sais. Entretanto, pode-se notar pelas micrografias que o aumento da distância interplanar na argila tratada com sal PRA não levou necessariamente a esfoliação.

Paul e colaboradores [46], estudaram o efeito da estrutura dos compostos de alquilamônio no nível de esfoliação alcançado na matriz de nylon

6 durante o processo de intercalação no estado fundido. O estudo revelou que a maioria das mudanças na morfologia dos nanocompósitos, tanto quanto nas propriedades mecânicas, resultam da alteração do comprimento da cadeia dos sais orgânicos ou do número dos grupos alquila ligados ao nitrogênio do modificador orgânico. Sendo assim, modificadores orgânicos que não apresentam cadeias com alquila permitem maior acesso à superfície dos silicatos, todavia, isto contribui para uma redução mínima das forças coesivas entre as placas vizinhas devido ao pequeno espaçamento basal da argila organofílica. A ausência de esfoliação neste nanocompósito com este tipo de argila organofílica requer algum nível de separação lamela-lamela. Em outro extremo, cadeias maiores de alquila amônio, a exemplo do PRA, separam bastante as lamelas, reduzindo fortemente as forças coesivas entre as lamelas, porém estes números maiores de cadeias de alquila dificultam o acesso das cadeias poliméricas e a interação com a superfície do silicato, além de aumentar a quantidade de hidrocarbonetos que se misturam desfavoravelmente ao polímero. Os resultados mostram que os extremos levam a uma estrutura de nanocompósitos com baixo nível de esfoliação. Por outro lado, modificadores orgânicos com cadeias razoavelmente menores, a exemplo do DOD, levam a uma esfoliação da argila organofílica aproximadamente completa no nylon 6. Neste caso, termodinamicamente, são fornecidos um bom balanço entre o espaço das lamelas, o nível de acesso à superfície do silicato e o número de interações desfavoráveis entre o polímero e as unidades apolares de alquila. O sal DOD, portanto, tem um maior volume que o sal GEN, de modo que o primeiro promove maior abertura entre as placas de aluminossilicato do que o segundo, como observado nos espectros de DRX das argilas organofílicas, apresentadas anteriormente na figura 7.2. A maior facilidade de entrada das cadeias de PA6 na argila com DOD permite um maior nível de esfoliação (como Paul demonstrou, o valor do módulo do nanocompósito é um eficiente indicador do nível de esfoliação [47]). Por outro lado, o volume do DOD não é tão grande como o do PRA a um ponto que bloqueie a interação polímero-placa, como provavelmente ocorre com o PRA (de acordo com o que foi observado por Paul para este cátion [46]).

7.1.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Quando nanocompósitos de polímero /silicato são preparados, temperaturas elevadas são requeridas para sua fabricação por intercalação no estado fundido. Se a temperatura de processamento é maior que a estabilidade térmica do tratamento orgânico da argila modificada, a decomposição do sal orgânico ocorrerá, alterando a interface entre o reforço e o polímero. A degradação térmica do modificador não apenas irá alterar a superfície compatibilizante, mas também irá gerar produtos resultantes que possam ser determinantes na formação de estruturas esfoliadas ou nas características físicas do nanocompósito final. Tendo em vista este aspecto, análises termogravimétricas foram conduzidas para a argila montmorilonita sem tratamento, para a argila tratada com os três sais DOD, GEN e PRA, para o nylon 6 puro e por fim para os nanocompósitos de nylon 6 / argila organofílica. As figuras 7.10, 7.11 e 7.12 ilustram o comportamento destes materiais.

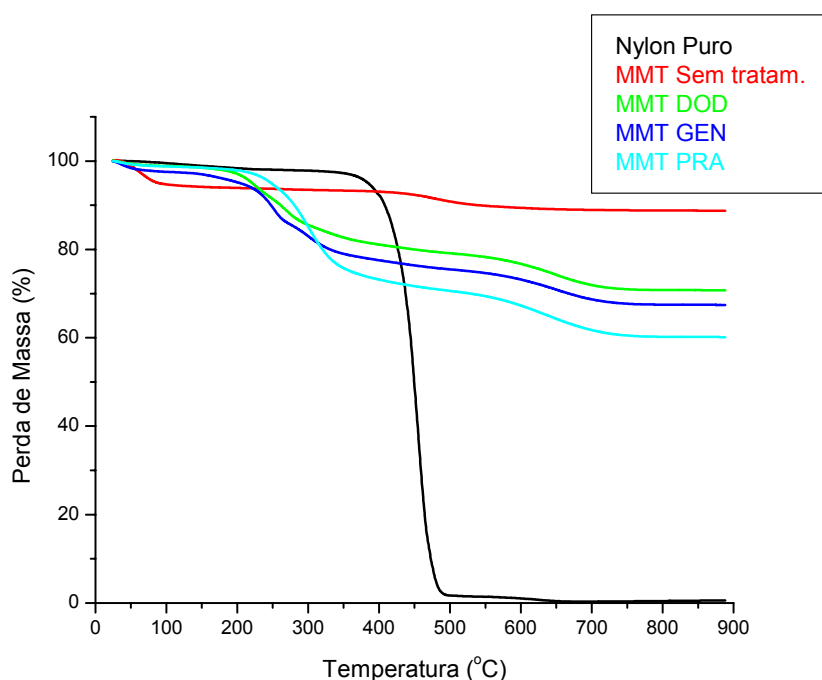
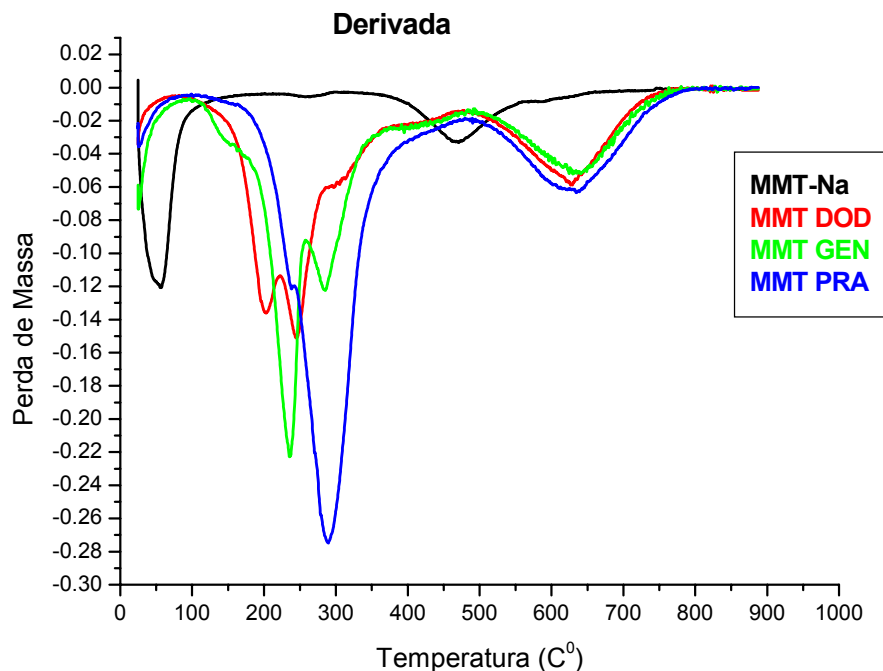


Figura 7.10 – TGA da PA6 pura, argilas não modificadas e modificadas organicamente.



Figuras 7.11 – Curvas derivadas do TGA das argilas modificadas e não modificadas.

A análise termogravimétrica da argila não modificada mostra duas transições térmicas [48]: 1) uma correspondente à perda de água adsorvida, que volatiliza em baixas temperaturas, no caso para esta argila a transição ocorreu na faixa de 27°C à 120°C com 5% de perda de massa, aproximadamente; 2) e a outra correspondente a desidroxilação do argilomineral, que ocorre em temperaturas mais altas, entre 400°C à 575°C com aproximadamente 9% de perda de massa.

A decomposição térmica das argilas modificadas organicamente é convencionalmente considerada em quatro regiões [48]: I) abaixo de 180°C, ocorre a perda de água adsorvida e espécies gasosas, com 7% de perda de massa, aproximadamente; II) Entre 200° e 500°C onde envolve a perda de substâncias orgânicas, com \approx 9% de perda de massa; III) Entre 500° e 700°C, com \approx 12% de perda de massa referente a desidroxilação do aluminossilicato e por fim IV) Entre 700° e 1000°C, com \approx 12 % de perda de massa, ocorre a perda residual (resíduo orgânico carbonáceo).

Na segunda região acontece um evento em particular. Aproximadamente, entre 170° à 214°C para a argila com DOD, de 215° à 260°C para a argila com GEN e de 195° à 245°C para a argila com PRA, existe uma inflexão que corresponde à decomposição inicial do sal quaternário de amônio na superfície da argila. Já entre aproximadamente 220° à 255°C para a argila com DOD, 267°C à 311°C para a argila com GEN e 245°C à 381°C para a argila com PRA, existe uma outra inflexão que corresponde à decomposição final do sal quaternário de amônio, neste caso, o sal intercalado entre as galerias da argila. Por essa análise de perda de massa inicial referente aos compostos orgânicos, pode-se dizer que a argila tratada com o sal PRA se comportou de maneira mais estável termicamente, apresentando uma temperatura inicial de decomposição maior comparada a argila tratada com os outros sais DOD e GEN. Xie et al. [48], estudaram a degradação térmica e química da montmorilonita modificada com vários sais quaternários de amônio. Eles viram que a pequena quantidade do sal orgânico não confinada no espaço interlamelar, associada à superfície do aluminossilicato ou a pequenas moléculas iônicas, é evaporada inicialmente, sendo responsáveis pela perda de massa inicial. As moléculas de alta massa molecular, produto da decomposição do sal orgânico, ficam retidas no espaço interlamelar. Com o aumento da temperatura, estas moléculas sofrem reações de cisão de cadeia e condensação de radicais livres. A presença de oxigênio e espécies metálicas na estrutura da montmorilonita pode servir de catalisadores para a reação de ruptura oxidativa de alcenos, favorecendo a produção e aumento da volatilização de moléculas de baixo peso molecular a altas temperaturas. Isto explica a segunda perda de massa.

O termograma a seguir mostra o efeito do tratamento químico das argilas na estabilidade térmica dos nanocompósitos de PA6 / 3% argila organofílica.

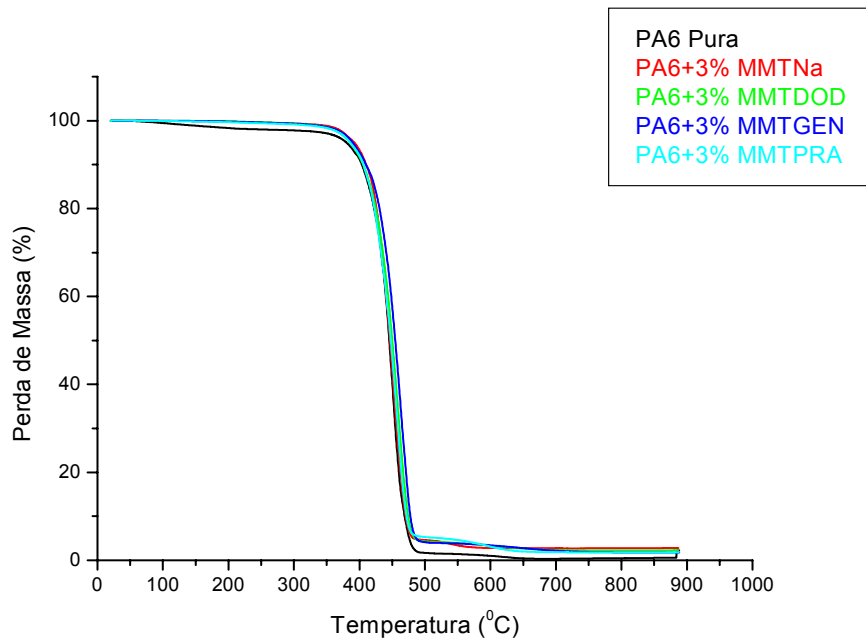


Figura 7.12 – TGA dos nanocompósitos de PA6 / argila tratada com os três sais comparados à PA6 pura e argila sem tratamento.

Alguns autores têm observado um aumento nas propriedades de retardância de chama e redução de permeabilidade a gases quando nanopartículas de argila organofílica foram adicionadas [5 citado por 49]. Neste caso, as camadas individuais de argila agiram como um isolante e uma barreira ao transporte de massa do oxigênio ou produtos voláteis de degradação gerados quando o nylon 6 puro se decompõe. Já outros trabalhos existentes na literatura não encontraram nenhuma diferença na estabilidade térmica dos nanocompósitos de PA6 / argila organofílica [5, 49, 50, 51]. No nosso estudo, o comportamento térmico também foi o mesmo destes últimos trabalhos acima mencionados. Nenhum sistema obtido com argila modificada apresentou estabilidade térmica superior à do polímero puro, independente do tipo de sal usado. A análise termogravimétrica mostrou que a estabilidade térmica (temperatura de decomposição inicial e final) foi a mesma tanto para o polímero puro quanto para os nanocompósitos produzidos com as argilas modificadas e não modificadas.

7.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Entender como a adição de argila organofílica e o nível de esfoliação desta afeta o grau de cristalinidade da poliamida 6 é especialmente importante, pois a estrutura cristalina resultante influenciará as propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito. Embora muitas das propriedades melhoradas (a exemplo do módulo elástico) dos nanocompósitos de nylon 6 possam ser explicadas pela esfoliação e dispersão das camadas da argila na matriz polimérica, alguns efeitos nestas propriedades podem estar relacionados à modificação da estrutura cristalina da matriz polimérica. A figura 7.13 ilustra as curvas de aquecimento dos nanocompósitos e do polímero puro, e cujos valores correspondentes de T_m , ΔH_m e X_c estão tabelados na tabela 7.3.

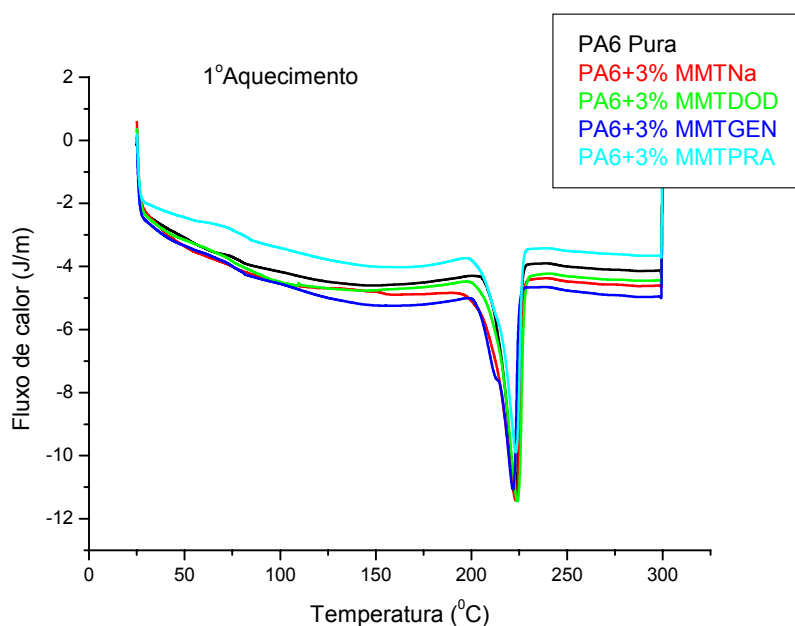


Figura 7.13 – Termograma de DSC dos nanocompósitos com os três sais e PA6 pura.

Tabela 7.3 – Valores de T_m , ΔH_m , X_c para os nanocompósitos com os três sais e PA6 pura.

	1ºAquecimento			2º Aquecimento		
	T_m (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)
PA6 Pura	223	42	19	221	38	16
PA6+MMTNa	223	56	24	222	45	19
PA6+MMTDOD	223	52	22	221	45	19
PA6+MMTGEN	222	54	23	221	45	19
PA6+MMTPRA	223	42	18	222	39	17

Como pode ser observado na figura 7.13 e na tabela 7.3, os sistemas apresentaram variações similares de temperatura de fusão cristalina e entalpia de fusão, ou melhor, apresentaram uma constância aliada ao formato do pico de fusão dos nanocompósitos que é praticamente idêntico ao pico de fusão do polímero puro. Logo, pode-se inferir que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos com sal, em comparação com os nanocompósitos sem sal, não serão influenciadas pela sua cristalinidade, visto que a presença da argila, independente do seu tratamento de superfícies, não provocou alteração significativa na cristalinidade dos nanocompósitos.

7.1.3 Avaliação da viscosidade das misturas entre as argilas organofílicas e PA6 através de reômetro de torque

A figura 7.14 mostra as curvas de torque versus tempo para as misturas entre as argilas organofílicas e a matriz de PA6.

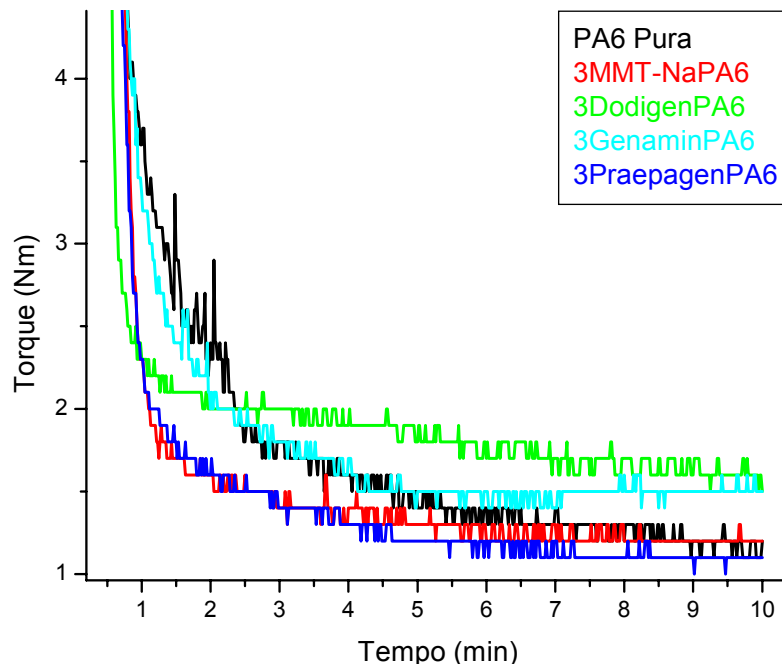


Figura 7.14 - Torque das mistura PA6+MMT (com e sem tratamento) e PA6 pura.

Observa-se que a intensidade do torque dos nanocompósitos tem a seguinte ordem: $MMT \approx PRA < GEN \approx PA6 < DOD$. A literatura tem demonstrado um comportamento reológico complexo de misturas de polímeros com argilas organofílicas; em baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade dos nanocompósitos é geralmente maior do que o polímero puro, devido ao grande número de interações partícula-partícula (efeito de percolação) que ocorre quando se tem sistema esfoliado. Entretanto, ao se aumentar a taxa de cisalhamento as partículas de argila se orientam no sentido do fluxo, o que diminui consideravelmente as interações partículas-partículas e, portanto a resistência a este fluxo, de modo que observa-se um significativo decréscimo da viscosidade com a taxa de cisalhamento (comportamento altamente pseudoplástico)[52, 53, 5, 54, 55]. Quanto maior o nível de esfoliação, maior será a sensibilidade da viscosidade à taxa de cisalhamento, pois é mais fácil orientar as partículas nanométricas de alto fator de forma do que tactóides (agrupamentos das placas). Deste modo, observa-se que, embora em baixas

taxas de cisalhamento a viscosidade dos nanocompósitos geralmente é maior do que o polímero puro, em taxas maiores a viscosidades destes geralmente é igual ou mesmo inferior à do polímero puro. Vale salientar que estas diferenças nas taxas de cisalhamento ou nas viscosidades dos nanocompósitos poderiam ser mais bem analisadas pelo uso do reômetro capilar.

Além disso, também se deve considerar a possibilidade de degradação da matriz por resíduos do surfactante, o que leva à diminuição da viscosidade do nanocompósito. Paul e colaboradores [56], têm demonstrado que alguns surfactantes mais susceptíveis à degradação térmica podem levar à maior degradação da matriz polimérica, devido à maior formação de resíduos reativos provenientes desses surfactantes durante a preparação dos nanocompósitos no estado fundido. Desse modo, durante a mistura no reômetro, é provável que o valor da viscosidade indicado pelo torque seja o resultado dos efeitos reológicos das interações e orientações das placas de argila e do efeito da degradação térmica da matriz [57].

Considerando-se que a taxa de cisalhamento no reômetro é pequena para a rotação utilizada (60 rpm), pode-se assumir que esta taxa não seja capaz de orientar significativamente as placas ou tactóides da argila, de modo que se esperaria então um aumento do torque com a incorporação das argilas, em comparação com o polímero puro. Comparando-se apenas as composições com DOD e GEN, e assumindo que estas apresentam um nível de esfoliação muito semelhante (como foi observado por DRX e MET), observa-se que a composição com DOD apresentou aumento significativamente superior do torque em relação à composição com GEN. Especula-se aqui então, com base nos resultados da literatura, que na composição com DOD ocorreu a menor degradação térmica da matriz, de modo que o efeito reológico da interação entre as placas provavelmente foi preponderante.

Também se observa que as composições com MMT sem tratamento e PRA apresentaram os menores níveis de torques, semelhantes ao apresentado pela PA6. Tal comportamento pode ser explicado pela ausência de esfoliação

nestas composições, de modo que o número de interações entre os tactóides é significativamente menor do que nas composições com DOD e GEN.

7.1.4 Propriedades mecânicas e termo-mecânicas

Os nanocompósitos polímero / argila, contendo baixo teor de argila (< 10%), freqüentemente exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades do polímero puro. Os aperfeiçoamentos incluem aumento no módulo elástico, o aumento da resistência à tração e resistência ao calor, redução de permeabilidade a gás e aumento da inflamabilidade, além do aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis. A principal razão para este aumento de propriedades, segundo Okamoto e Dubbois [19, 26], é a interação interfacial mais forte entre a matriz e a camada de silicato comparado a sistemas convencionais reforçados com carga. As figuras 7.15, 7.16 e 7.17 mostram o módulo, a tensão no escoamento e o HDT dos nanocompósitos de PA6 / 3%argila organofílica tratada com os três sais, argila sem tratamento e PA6 pura.

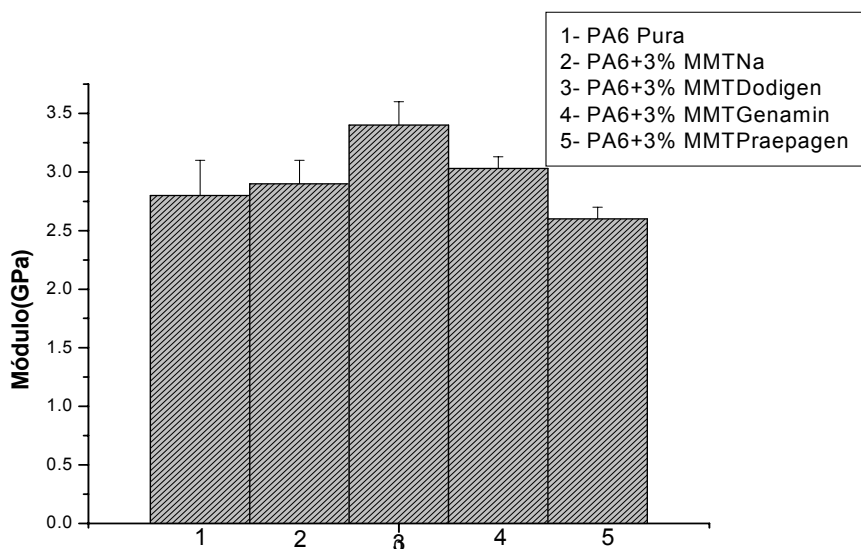


Figura 7.15 – Módulo dos nanocompósitos e PA6 pura.

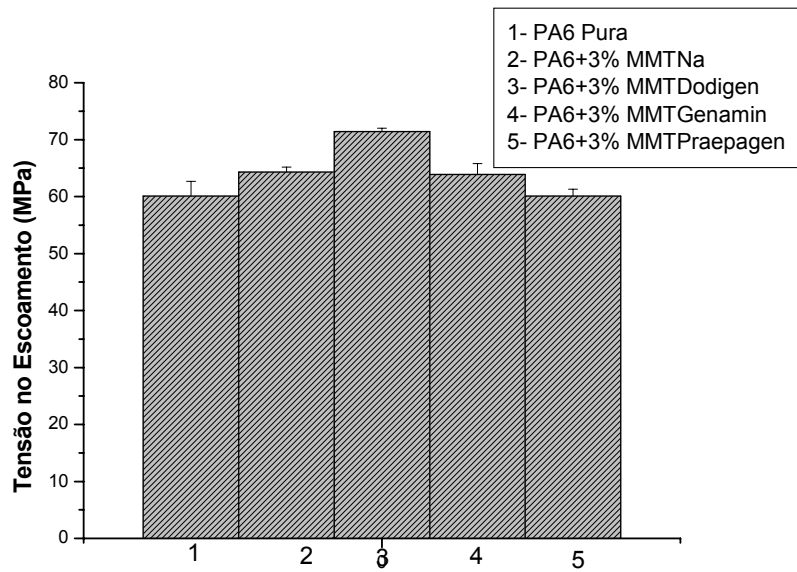


Figura 7.16 – Tensão no escoamento dos nanocompósitos e PA6 pura.

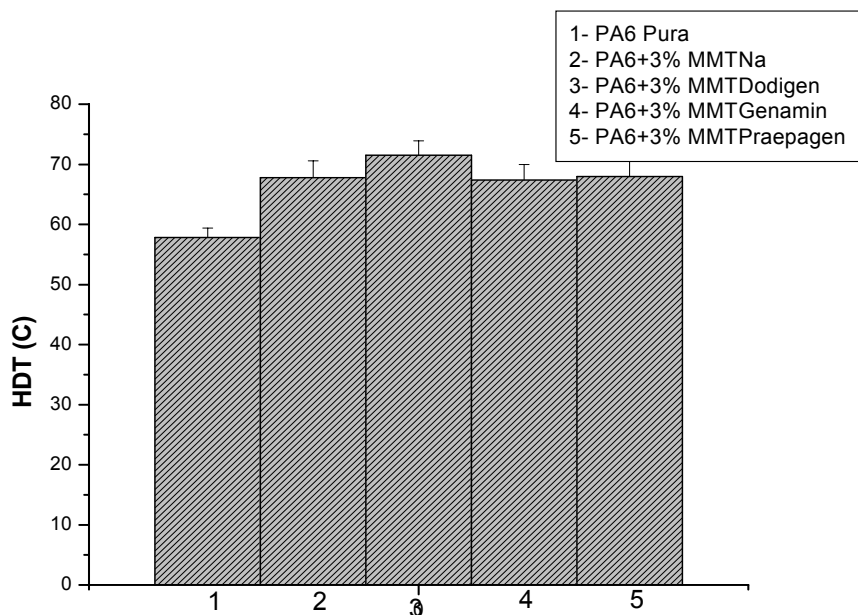


Figura 7.17 – HDT dos nanocompósitos e da PA6 pura.

Os valores tabelados e seus respectivos desvios da resistência à tração, módulo, deformação na ruptura e HDT dos nanocompósitos de PA6+3% argila sem e com tratamento com os três sais comparadas ao polímero puro são apresentados a seguir.

Tabela 7.4 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PA6+3% argila sem e com tratamento com os três sais comparadas ao polímero puro.

	Tensão no Escoamento (MPa)	Módulo (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
PA6 Pura	60 ± 0,6	2,8± 0,3	139 ± 60,4	74 ± 7,8
PA6 + MMT-Na	64 ± 0,9	2,9± 0,2	112 ± 41,9	40 ± 8,9
PA6+MMTDod	71 ± 0,6	3,4± 0,2	28 ± 50,2	37 ± 8,5
PA6+MMTGen	64 ± 1,9	3,03± 0,1	58 ± 47,3	44 ± 5,2
PA6+MMTPra	60 ± 1,2	2,6± 0,1	193 ± 36,6	50 ± 7,2

Tabela 7.5 - HDT dos nanocompósitos PA6+3% argila sem e com tratamento com os três sais comparadas ao polímero puro.

HDT (° C)				
PA6 Puro	PA6+MMT-Na	PA6+MMTDod	PA6+MMTGen	PA6+MMTPra
58±1,6	68 ± 2,8	72 ± 2,3	67 ± 1,6	68 ± 4,08

Como pode ser visto pelos histogramas e pelas tabelas, o nanocompósito de PA6 com argila tratada com o sal DOD apresentou melhores propriedades mecânicas e HDT, tendo um aumento de 21% no módulo, um aumento de 18% na tensão de escoamento e um aumento de ≈ 20°C no HDT em comparação ao polímero puro e em comparação dos nanocompósitos

tratados com os outros sais e argila sem tratamento. Como foi visto pelos resultados de DSC, a cristalinidade não apresentou influência significativa nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, uma vez que a incorporação das argilas organofílicas não promoveu alterações no grau de cristalinidade. Observamos que as propriedades mecânicas, neste caso, foram governadas pelo nível de esfoliação dos nanocompósitos, pois os resultados estão de acordo com a morfologia dos nanocompósitos. Além disso, esta melhoria das propriedades dos nanocompósitos tratados com o sal DOD pode ser explicada baseando-se nas características importantes dos cátions (número de grupos de alquila na cadeia e comprimento da cadeia), já discutido anteriormente. As figuras 7.18 e 7.19 apresentam a resistência ao impacto e a deformação na ruptura para os nanocompósitos de PA6 / 3% argila organofílica.

Observa-se também que o nanocompósito PA6 / 3% argila tratada com o sal DOD apresentou a maior redução na resistência ao impacto e na deformação na ruptura, o que pode ser atribuído a grande rigidez do sistema e conseqüentemente, perda de ductilidade.

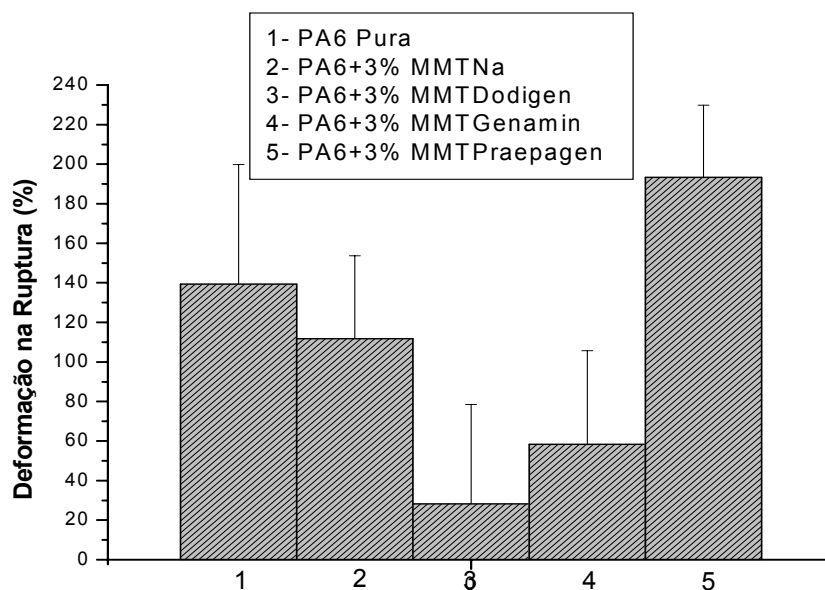


Figura 7.18 – Deformação na ruptura dos nanocompósitos e da PA6 pura.

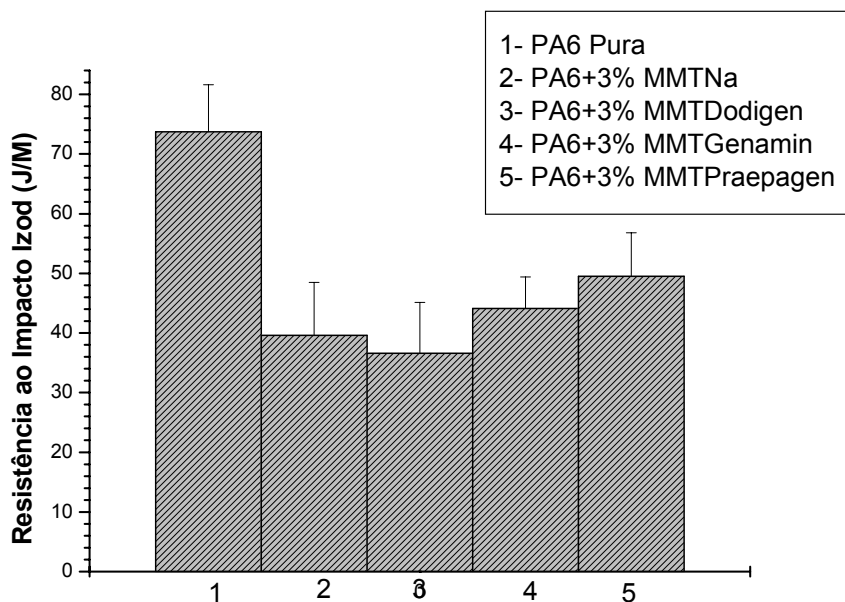


Figura 7.19 – Resistência ao impacto dos nanocompósitos e PA6 pura.

Sendo assim, conforme dito anteriormente o sal incorporado na argila que apresentasse maior nível de esfoliação (comprovada através de DRX e MET) e melhores propriedades mecânicas e térmicas, seria escolhido para estudos mais completos de morfologia, propriedades mecânicas e termo-mecânicas em função da variação do teor da argila, finalizando então o projeto. Dessa forma, inicialmente foi fixada uma composição com 3% de argila organofílica, variando os três tipos de sais para em seguida a morfologia, as propriedades mecânicas e térmicas serem avaliadas. Nesse caso então, vimos, a partir dos resultados apresentados que a argila montmorilonita sódica, tratada com o sal Dodigen, apresentou esfoliação e conseqüentemente melhores propriedades. Os nanocompósitos, com composição de 1, 3, 5 e 10% de argila tratada com este sal Dodigen, foram então preparados em uma segunda etapa para avaliar o efeito de concentração de argila nas propriedades mecânicas e termo-mecânicas e morfologia.

7.2 Avaliação das propriedades mecânicas e termo-mecânicas dos nanocompósitos PA6 /argila organofílica nacional em função da concentração de argila

7.2.1 Difração de raios X

As figuras 7.20 e 7.21 mostram os difratogramas dos nanocompósitos de PA6 /argila organofílica sem tratamento em diferentes composições (1, 3, 5 e 10%) de argila, e os difratogramas dos nanocompósitos de PA6 / argila organofílica tratada com o sal DOD em diferentes concentrações.

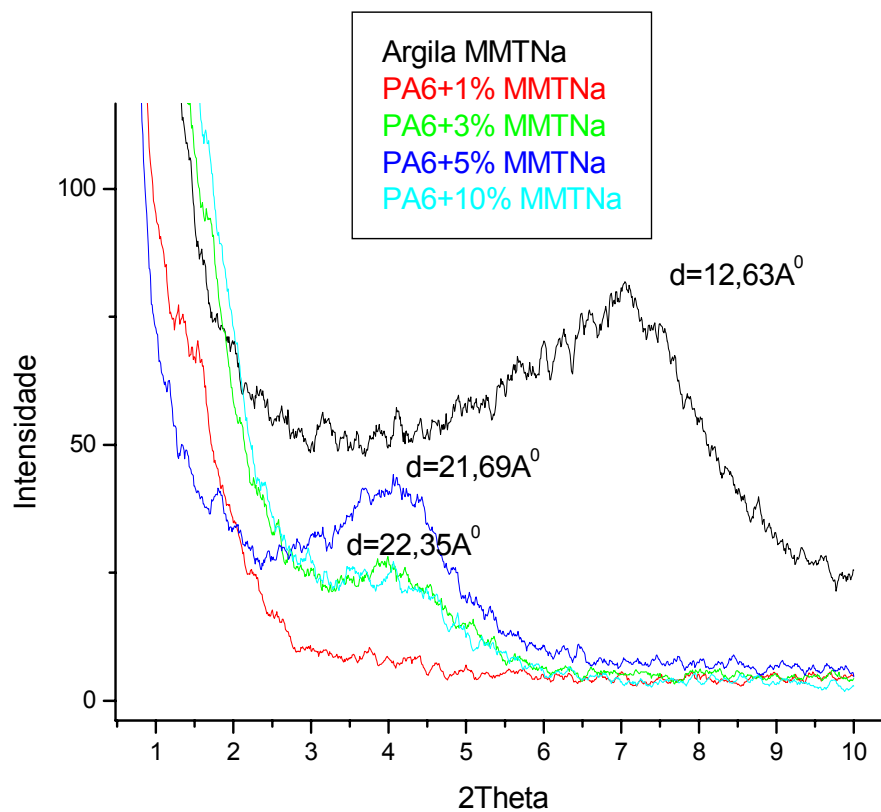


Figura 7.20 – Difratograma dos nanocompósitos em diferentes composições de argila sem tratamento.

Pode-se perceber pela figura 7.20 que mesmo para os nanocompósitos de PA6 / 1, 3, 5 e 10% argila sem tratamento, houve intercalação da argila na matriz polimérica, tendo em vista que os picos se deslocaram para a esquerda ao ser incorporado o polímero. Este comportamento será confirmado por MET.

Uma separação completa das camadas da argila depende do estabelecimento de interações bastante favoráveis polímero-partícula. Se este não é o caso, uma boa dispersão das partículas pode ser alcançada pela ajuda das forças de cisalhamento durante a preparação e o processamento de materiais nanocompósitos, o sistema, entretanto, permanece instável termodinamicamente [25]. A tensão de cisalhamento é um dos fatores que afeta a intercalação / esfoliação dos nanocompósitos polímero / argila. Esta contribui efetivamente para a difusão das cadeias poliméricas dentro das galerias da argila, uma vez que esta quebra os aglomerados das partículas (tactóides), aumentando o grau de intercalação / esfoliação sob dadas condições de mistura. Neste caso, como não existem agentes compatibilizantes nas lamelas de argila para superar a força eletrostática entre suas camadas, a tensão de cisalhamento foi quem contribuiu para esta separação [59]. Sendo assim, é difícil alcançar esfoliação em nanocompósitos preparados com argilas não modificadas e obter boa interação interfacial e conseqüentemente, boas propriedades mecânicas, como veremos nos resultados posteriormente e como já comprovado em trabalhos na literatura [59].

Outro fator que pode afetar a esfoliação e dispersão das camadas de silicatos e portanto as propriedades mecânicas é o tipo de misturador utilizado. Alguns trabalhos na literatura [1, 58, 59, 60] mostram que o tipo de misturador, a exemplo do reômetro de torque, extrusora de rosca simples e extrusora de rosca dupla influenciam a obtenção do tipo de nanocompósito formado. Paul et al. [1] fizeram um estudo comparando o tipo de mistura e parâmetros de processamento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6 / argila e viram que nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca simples, a esfoliação não é extensiva, enquanto que nanocompósitos com boas propriedades mecânicas podem ser obtidos em extrusoras de rosca dupla, e estes ainda podem exibir melhores propriedades que nanocompósitos intercalados.

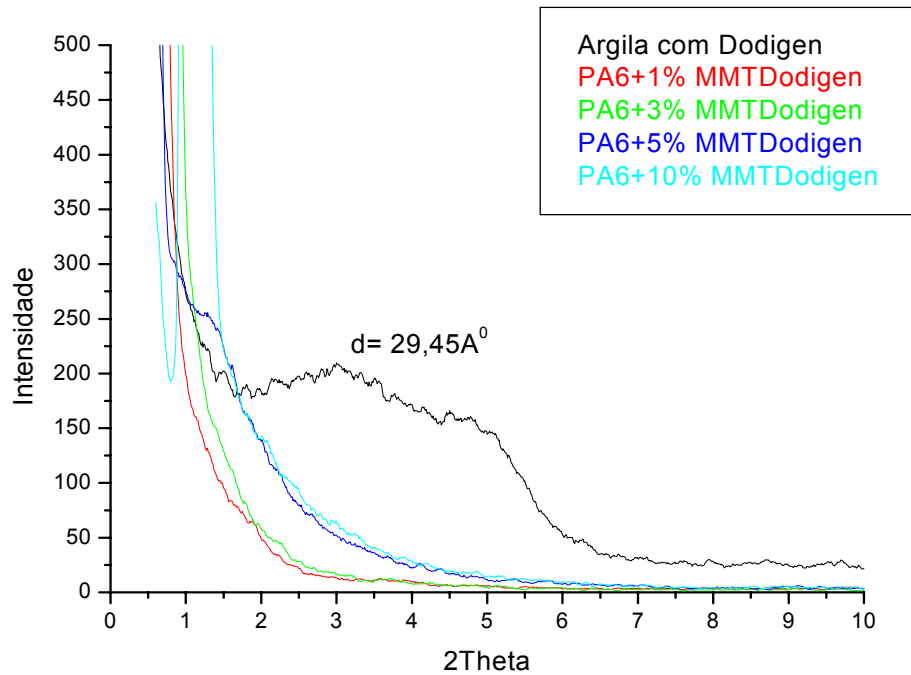


Figura 7.21 – Difratoograma dos nanocompósitos em diferentes composições de argila tratada com o sal Dodigen.

A figura 7.21 mostra mais uma vez que houve a eficiência do tratamento da argila com sal dodigen, desta vez em diferentes composições de argila, visto que houve um deslocamento de pico, evidenciando então uma expansão nas camadas da argila para receber o polímero. Logo, não foi possível calcular a distância interplanar dos nanocompósitos. Provavelmente, ocorreu uma separação extensiva das camadas da argila na matriz polimérica (esfoliação) das camadas de silicato original na matriz polimérica, resultando em um desaparecimento do pico coerente de difração de raios x a partir das camadas de silicato distribuídas. Esse comportamento será confirmado na microscopia eletrônica de transmissão.

7.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias apresentadas a seguir confirmam os comportamentos apresentados pelos nanocompósitos nos espectros de DRX, em função da variação da concentração de argila. Todos os nanocompósitos de PA6 / argila sem tratamento (1, 3, 5 e 10%) exibem uma morfologia intercalada composta de aglomerados de partículas de argila distribuídas na matriz polimérica, como se pode ver nas figuras 7.22, 7.23 e 7.24. Já todos os nanocompósitos de PA6 / argila tratada com sal DOD (1, 3, 5 e 10%) exibem uma morfologia bem esfoliada consistindo de uma predominância de partículas de argilas dispersas individualmente na matriz polimérica, como pode ser visto nas figuras 7.25, 7.26, 7.27. As diferenças de intercalação / esfoliação já foram discutidas anteriormente (a partir dos espectros de DRX) para os nanocompósitos compostos por argila sem tratamento e argila tratada com sal DOD. As micrografias referentes aos nanocompósitos de PA6 / 3% argila tratada com sal DOD e 3% argila sem tratamento já foram expostas nas figuras 7.6 e 7.7, nas páginas 61 e 62, respectivamente.



Figura 7.22 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 1% argila sem tratamento.

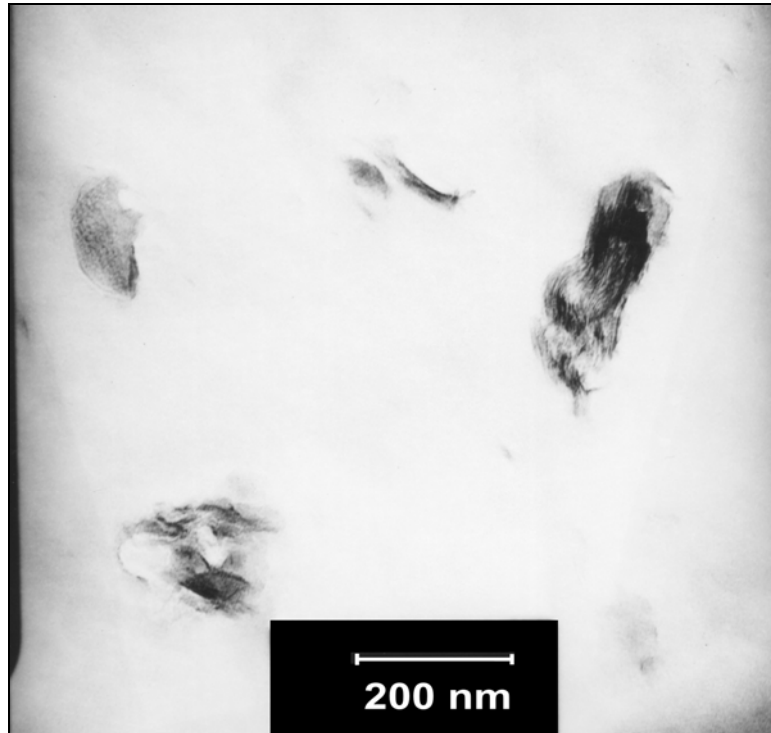


Figura 7.23 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 5% argila sem tratamento.

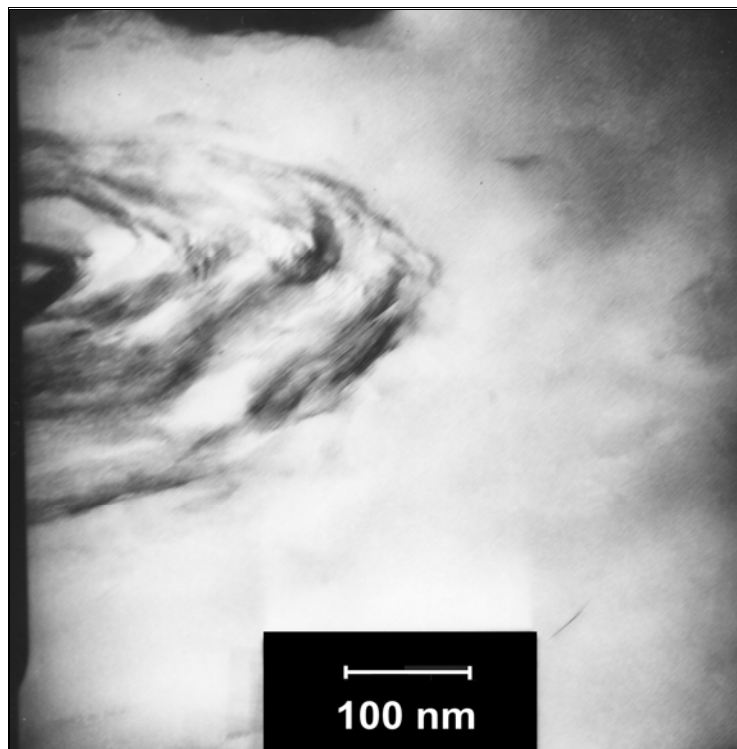


Figura 7.24 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 10% argila sem tratamento.

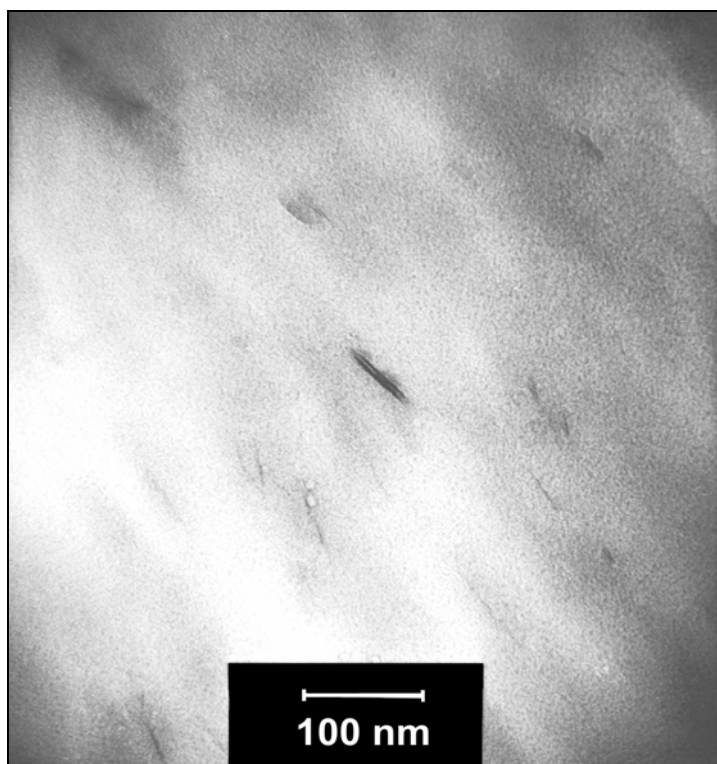


Figura 7.25 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 1% argila tratada com DOD.

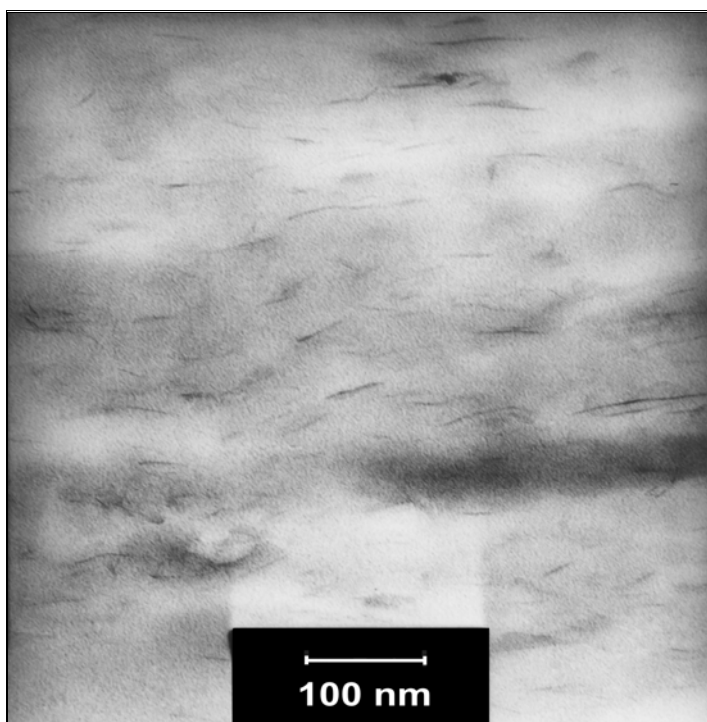


Figura 7.26 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 5% argila tratada com sal DOD.

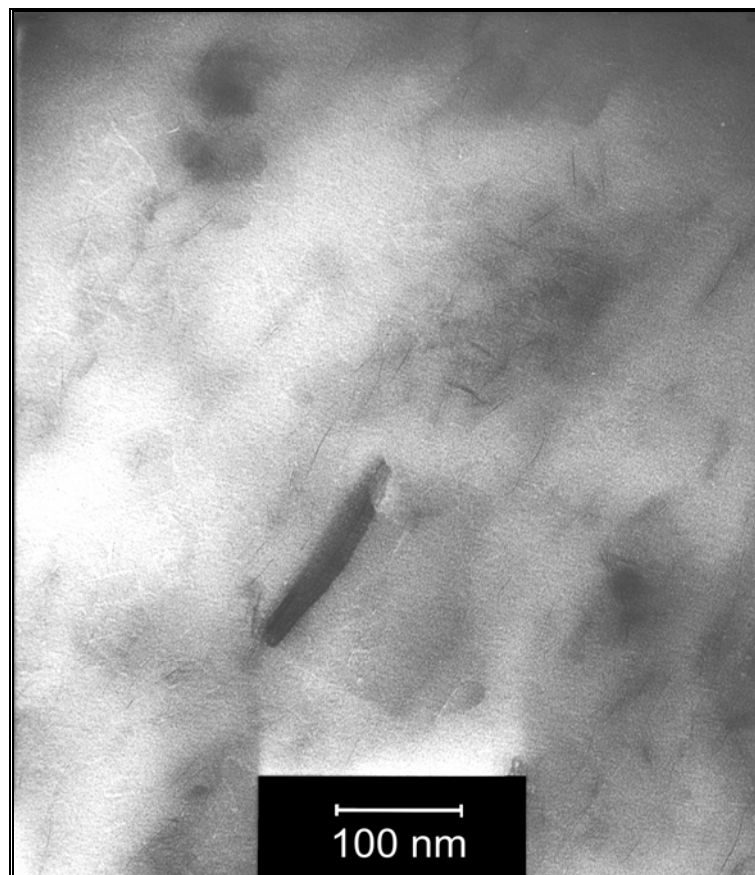


Figura 7.27 – Micrografia do nanocompósito de PA6 / 10% argila tratada com sal DOD.

7.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A figura 7.28 mostra os resultados de TGA dos nanocompósitos de PA6 com 1, 3, 5 e 10% argila organofílica tratada com sal DOD.

Este termograma também mostrou que não houve diferenças na estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao polímero puro. A variação do teor da argila organofílica modificada com sal DOD, portanto, não apresentou mudanças significativas no comportamento térmico. A estabilidade térmica, temperatura de decomposição inicial e final permaneceram as mesmas para todos os materiais em questão. Este comportamento está de acordo com alguns trabalhos existentes na literatura [5, 49, 50, 51].

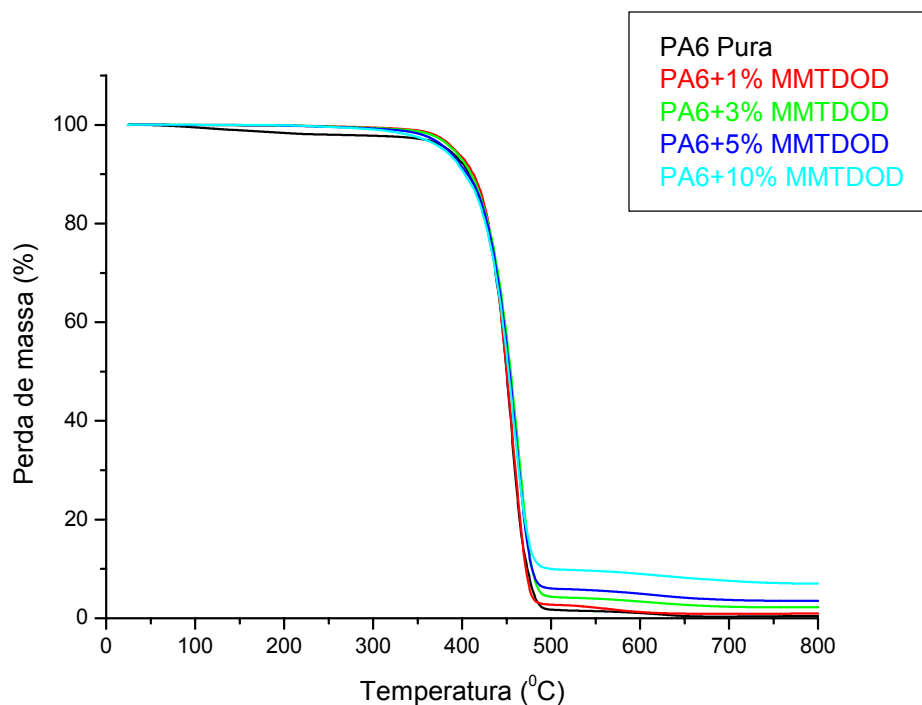


Figura 7.28 – Termogramas dos nanocompósitos de PA6 / 1, 3, 5 e 10% de argila organofílica (tratada com sal DOD) comparados a PA6 pura.

7.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As figuras 7.29 e 7.30 apresentam os termogramas de DSC do primeiro aquecimento dos nanocompósitos de PA6 / argila tratada com sal DOD e argila não tratada, em diferentes concentrações (1, 3, 5 e 10%). A tabela com os valores de T_m , ΔH_m e X_c também estão expostas a seguir.

Como pode ser observado nas figuras 7.29 e 7.30 e na tabela 7.6, estes sistemas também apresentaram variações similares de temperatura e entalpia de fusão, ou melhor, apresentaram uma constância no formato do pico de fusão que é praticamente idêntico ao do polímero puro. Este comportamento indicou, portanto, que independente da variação da concentração de argilas modificadas e não modificadas, a presença da argila não influenciou significativamente na cristalinidade dos nanocompósitos em questão.

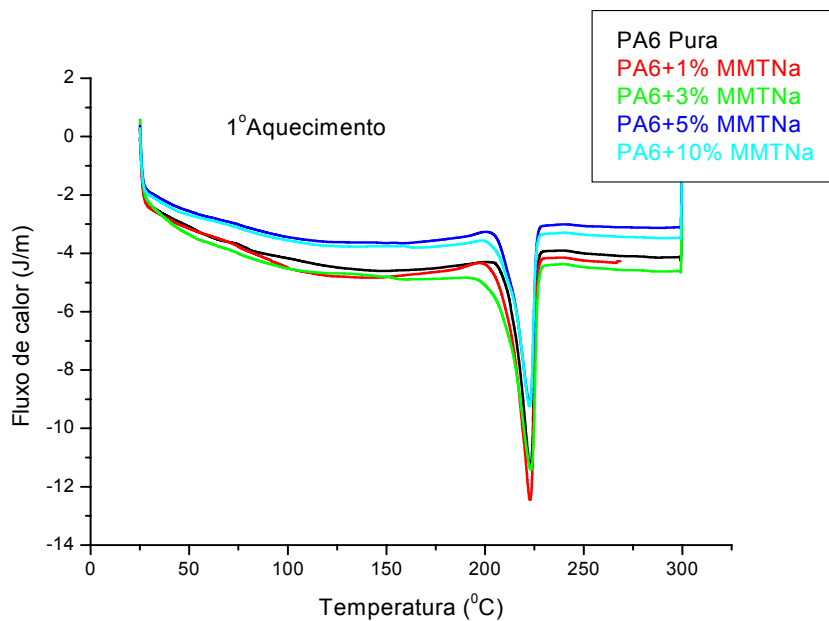


Figura 7.29 – Termograma de DSC dos nanocompósitos com argila sem tratamento comparado ao polímero puro.

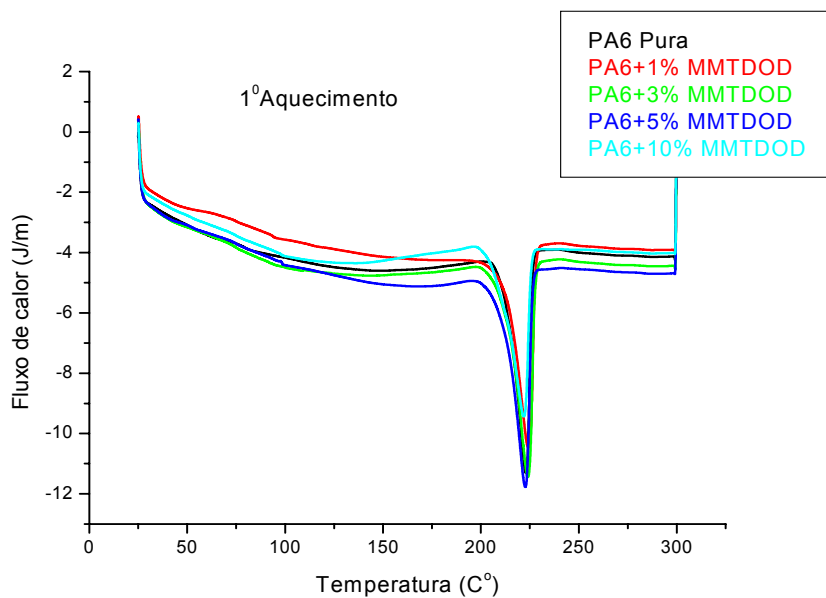


Figura 7.30 - Termograma de DSC dos nanocompósitos com argila modificada com sal DOD comparado ao polímero puro.

Tabela 7.6 - Valores de T_m , ΔH_m e X_c dos nanocompósitos e polímero puro.

		1º Aquecimento			2º Aquecimento		
Materiais	Teores (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PA6 Pura	0	223	41	19	221	38	16
PA6+MMTNa	1	223	50	21	223	45	19
	3	223	52	22	223	42	18
	5	223	44	19	222	43	19
	10	223	42	19	222	40	18
PA6+MMTDOD	1	224	48	20	223	44	19
	3	224	46	20	223	42	18
	5	223	45	20	222	42	18
	10	222	40	18	220	38	17

7.2.5 Propriedades mecânicas e termo-mecânicas

7.2.5.1 Módulo e HDT

A adição de argila organofílica leva a um aumento na rigidez do sistema e nos valores de HDT também. As figuras 7.31 e 7.32 apresentam o comportamento dos nanocompósitos relacionado ao Módulo de Young e ao HDT, respectivamente. A adição de argila organofílica levou a um aumento na rigidez do sistema tanto para a argila modificada com o sal orgânico quanto para argila não modificada. A argila modificada alcançou um máximo no módulo em 5% de concentração, apresentando um aumento de 35% em comparação com as outras concentrações. Neste nível ocorreu uma esfoliação das camadas da argila na matriz polimérica como foi comprovado pelo MET. O módulo é altamente sensível ao grau de esfoliação, comportando-se como um forte indicador de esfoliação das lamelas, segundo Paul e colaboradores em [8,40].

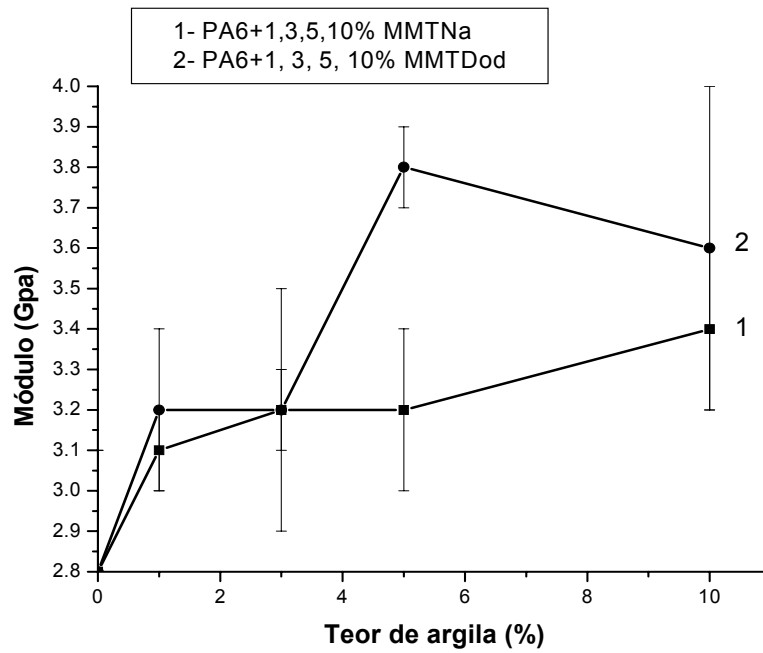


Figura 7.31 – Módulo elástico dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica.

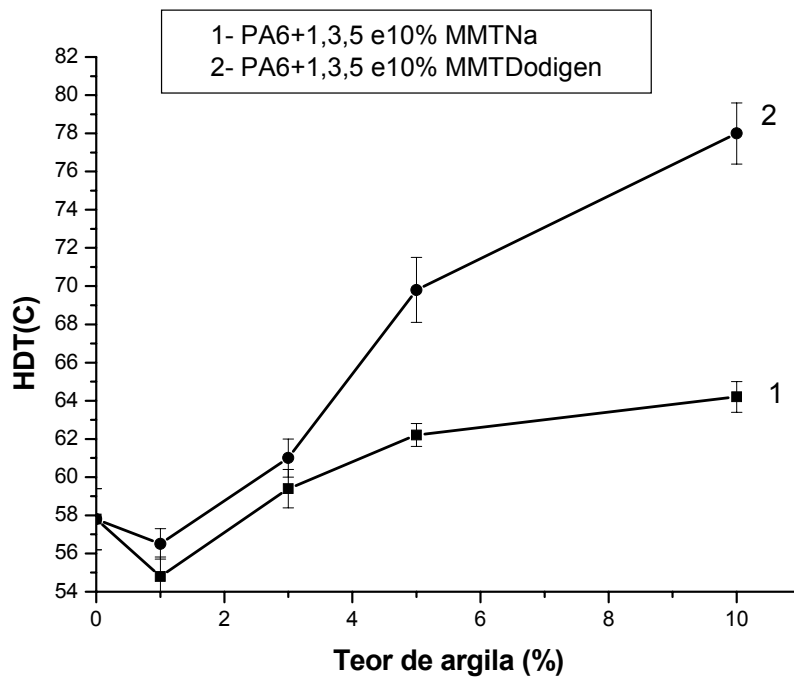


Figura 7.32 – HDT dos nanocompósitos em função da concentração de argila.

Acima desta concentração houve uma queda no módulo. Isto pode ser atribuído à formação de aglomerados em níveis mais altos de reforço, onde neste nível de concentração problemas de homogeneidade são mais propensos a ocorrer. Além do mais, comprovamos através da MET, que para este nível de reforço, as estruturas não se apresentaram completamente esfoliadas, apresentando também algum nível de intercalação. O módulo elástico das amostras preparadas com argila não modificada também aumentou a medida em que se elevou o nível de reforço. Entretanto, seus valores foram menores em comparação com os valores das amostras preparadas com argila modificada. Estas diferenças foram discutidas anteriormente através dos espectros de DRX e MET, com base no efeito da tensão de cisalhamento. As propriedades mecânicas, portanto, estão de acordo com a morfologia.

Para o HDT, também houve um aumento (tendo um aumento significativo de $\approx 20^{\circ}\text{C}$ para o nanocompósito com 10% de reforço) com o aumento da quantidade de argila organofílica na matriz polimérica para os dois sistemas com argila tratada e não tratada. Esta melhoria pode ser oriunda de uma melhor dispersão das camadas de silicato na matriz polimérica para as amostras preparadas com argila modificada. Estes resultados estão de acordo com os da literatura [19].

7.2.5.2 Deformação na ruptura

A figura 7.33 mostra o efeito da variação do teor de argila organofílica na elongação na ruptura para os nanocompósitos. As poliamidas virgens são muito dúcteis em uma velocidade de teste de 5mm/min. Aumentando o teor de argila, observa-se uma perda na ductilidade para os dois sistemas compostos de argilas modificadas e não modificadas. A elongação na ruptura sofre uma queda mais rápida para os nanocompósitos tratados com o sal DOD do que com os nanocompósitos com argila sem tratamento, tornando as amostras mais quebradiças a medida em que se aumenta o nível de reforçamento.

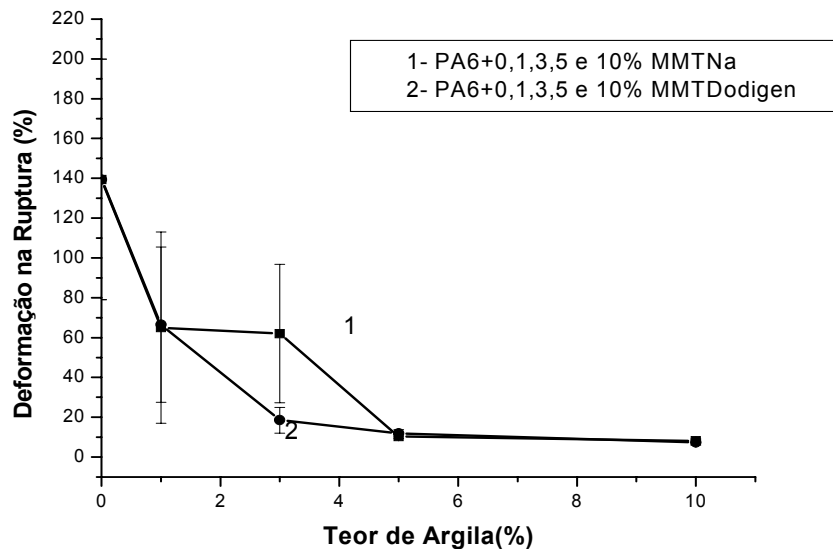


Figura 7.33 – Deformação na ruptura dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica.

Além disso, ocorreu esfoliação das lamelas de argila para os nanocompósitos compostos pela montmorilonita tratada com DOD, como comprovado pela MET, mostrando que sistemas mais esfoliados são menos dúcteis. Geralmente a ductilidade cai quando a rigidez é aumentada pelo reforçamento. Estes resultados estão de acordo com alguns resultados da literatura [8,39,40] e coerentes com os resultados do módulo apresentados anteriormente.

7.2.5.3 Tensão no escoamento e resistência ao impacto

Quando um material compósito está sob tensão, por exemplo tensão de tração, a força é transferida para as partículas do reforço através da interface e as partículas tornam-se receptoras da força de tração. A tensão no escoamento e a resistência ao impacto foram medidas para avaliar o efeito do reforçamento da argila organofílica na matriz polimérica. As figuras 7.34 e 7.35 ilustram este comportamento.

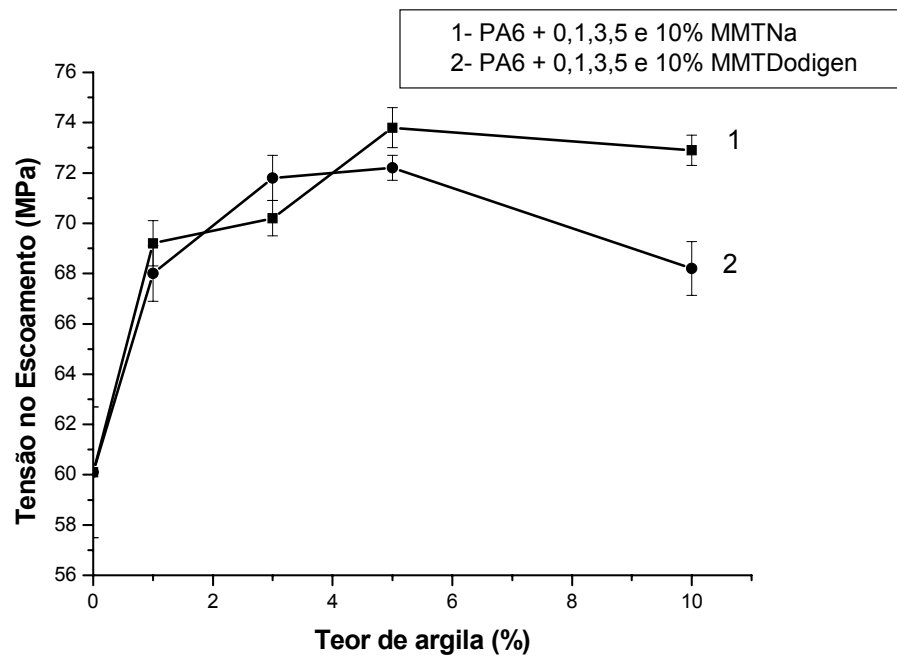


Figura 7.34 – Tensão no escoamento dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica e argila sem tratamento.

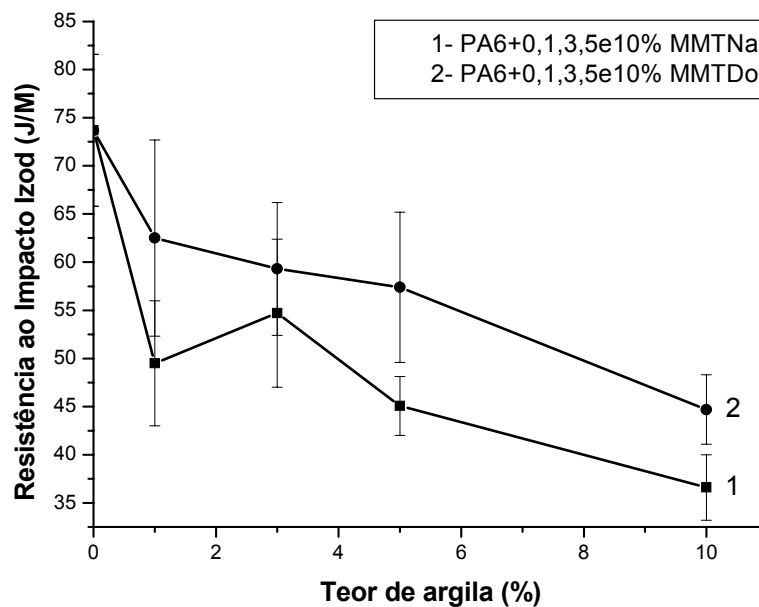


Figura 7.35 – Resistência ao impacto dos nanocompósitos em função da concentração de argila organofílica e argila sem tratamento.

A tensão no escoamento aumentou com a quantidade de argila organofílica adicionada a PA6, alcançando um máximo em 5% de concentração (com aumento significativo de 20% e 22% para argila tratada e não tratada, respectivamente) e sofrendo uma queda a partir deste valor. Abaixo de 5% de teor de argila tratada, a fase dispersa apresentou uma boa dispersão na matriz polimérica, como comprovada por MET, e conseqüentemente uma boa adesão interfacial, associada ao seu elevado fator de forma. Estes resultados estão de acordo com resultados da literatura [1,5,40].

A resistência ao impacto sofreu uma queda contínua na medida em que se foi elevando os teores de argila, pois o sistema está ficando mais rígido tornando as amostras mais quebradiças. Entretanto, para os sistemas compostos por argila modificada com o sal orgânico, os valores da resistência ao impacto, ainda assim, se mostraram maiores que os valores da resistência ao impacto quando incorporada a argila sem tratamento, evidenciando a eficiência do tratamento da argila com o sal DOD nesta propriedade.

Enfim, as propriedades mecânicas estão de acordo com a morfologia dos nanocompósitos. As propriedades mecânicas não foram influenciadas, neste caso, pelo grau de cristalinidade da matriz polimérica (como comprovado por DSC), tendo em vista que a adição da argila organofílica, mesmo com os diferentes tipos de sais e mesmo variando o teor da argila, não alterou o grau de cristalinidade dos nanocompósitos, permanecendo praticamente o mesmo em comparação com o polímero puro. O nível de esfoliação / intercalação obtido pelo balanço entre a técnica de processamento, tratamento de superfícies da argila montmorilonita com sais orgânicos e boa interação polar entre a argila e a matriz polimérica, foi quem governou as mudanças significativas nas propriedades.

As tabelas 7.7 e 7.8 mostram os valores das propriedades mecânicas e HDT dos nanocompósitos com argila tratada e não tratada.

Tabela 7.7 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos em função da variação do teor de argila modificada com o sal DOD e argila não modificada.

	Teor de argila (%)	Tensão no Escoamento (MPa)	Módulo (GPa)	Deformação na Ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
PA6 Pura	0	60 ± 2,6	2,8±0,3	139 ± 60,4	74 ± 7,9
PA6+MMTNa	1	69 ± 0,9	3,1±0,1	65 ± 48,1	50 ± 6,5
	3	70 ± 0,7	3,2±0,1	62 ± 34,8	55 ± 7,7
	5	74 ± 0,8	3,2±0,2	10 ± 0,9	45 ± 3,1
	10	73 ± 0,6	3,4±0,2	8 ± 0,9	40 ± 3,4
PA6+MMTDOD	1	68 ± 1,1	3,2±0,2	66 ± 39	63 ± 10,2
	3	72 ± 0,9	3,2±0,3	18 ± 6,5	59 ± 6,9
	5	72 ± 0,5	3,8±0,1	12 ± 1,8	58 ± 7,8
	10	68 ± 1,1	3,6±0,4	7 ± 1,3	45 ± 3,6

Tabela 7.8 – HDT dos nanocompósitos em função da variação do teor de argila modificada com o sal DOD e argila não modificada.

	Teor de argila (%)	HDT (°C)
PA6 Pura	0	58 ± 1,6
PA6+MMTNa	1	55 ± 1,0
	3	59 ± 1,0
	5	62 ± 0,6
	10	64 ± 0,8
PA6+MMTDOD	1	57 ± 0,8
	3	70± 1,0
	5	70 ± 1,7
	10	78 ± 1,6

8 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste estudo, chegaram-se as seguintes conclusões:

- O tratamento de superfícies da argila montmorilonita, por si só, não garante a obtenção de nanocompósitos intercalados/ esfoliados, pois é essencial combinar as características dos agentes compatibilizantes com a interação polar entre a argila e a poliamida 6.
- Dos três agentes compatibilizantes incorporados na argila montmorilonita nacional, conclui-se que o sal DOD levou ao mais alto nível de esfoliação e melhores propriedades mecânicas e termo-mecânicas dos nanocompósitos.
- Verificou-se que a distância interplanar mais adequada das argilas organofílicas para promover esfoliação entre as lamelas da argila foi entre 20 e 30 Å.
- Dentro da sensibilidade da técnica de TGA, chegou-se à conclusão que o tratamento de superfícies da argila montmorilonita nacional com os agentes estudados e a variação de sua concentração não influenciou na estabilidade térmica dos nanocompósitos.
- Mesmo na ausência dos agentes compatibilizantes na superfície da argila montmorilonita, pode-se concluir que a tensão de cisalhamento em conjunto com o tipo de misturador utilizado (extrusora de rosca dupla) promoveu a intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas da argila.
- O tratamento de superfície da argila e a variação da concentração desta na matriz polimérica não promoveram mudanças no grau de cristalinidade. Logo, as alterações das propriedades mecânicas observadas não podem ser atribuídas a efeitos de variação da cristalinidade.
- A otimização das propriedades mecânicas, portanto, foi influenciada pelo nível de esfoliação / intercalação obtida entre o balanço da técnica de

processamento, tratamento de superfícies da argila montmorilonita com sais orgânicos e boa interação polar entre a argila e a matriz polimérica.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a concentração dos sais na argila para o tratamento de superfícies.
- Especificar qual o melhor valor da concentração de sais na argila para aplicação em nanocompósitos de polímero / argila organofílica.
- Utilizar outros tipos de sais com estabilidade térmica maior.
- Variar as condições de processamento, a exemplo de temperatura, taxa de cisalhamento, velocidade, perfil de rosca.
- Medida de viscosidade intrínseca dos nanocompósitos para verificação do efeito da incorporação das argilas organofílicas na massa molar da poliamida 6.
- Efeito de purificação da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas e resistência à degradação térmica dos nanocompósitos.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. YANG, F.; OU, Y.; YU, Z. Polyamide 6 /Silica Nanocomposites prepared by in Situ Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 69, p. 355-361, 1998.

[2]. PARK, C.I.; PARK, O.O.; LIM, J.G.; KIM, H.J. The fabrication of syndiotactic polystyrene / organophilic clay nanocomposites and their properties. **Elsevier Science, Polymer 42**, p. 7465-7475, 2001.

[3]. LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T. J. On the nature of polyimide – clay hybrid composites. **Chemistry of Materials**, Vol. 6, p. 573 – 575, 1994.

[4]. WANG, Z.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Hybrid organic – inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and layered silicic acid (Magadiite). **Chemistry of Materials**, Vol. 8,. 2200 – 204, 1996.

[5]. FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. **Elsevier Science, Polymer 42**, p. 9929-9940, 2001.

[6]. LIU, X.; Wu, Q. PP / Clay Nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Elsevier Science, Polymer 42**, p. 10013-10019, 2001.

[7]. LeBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA,T.J. Polymer – layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science 15**, p. 11 – 29, 1999.

[8]. FORNES, T.D.; YOON, P.J.; HUNTER, D.L.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Elsevier Science, Polymer 43**, p. 5915-5933, 2002.

- [9]. PEREIRA, K.R.O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.
- [10]. SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**: Fundamentos. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher, Vol.1, 1989.
- [11]. BOESEL, L.F. **Nanocompósitos de Poli (Tereftalato de Etileno) e Argila**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- [12]. KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Elsevier Science, Polymer 42**, p. 1303-1310, 2001.
- [13]. MORGADO, A.F. SANTOS, P.S. Caracterização de uma argila esmectítica de Palmeira – SC, Parte II: Composição química e capacidade de troca de cátions. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 091, Florianópolis. **Anais**, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999.
- [14]. CHO, J.W.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compound. **Elsevier, Polymer 42**, p. 1083 – 1094, 2000.
- [15]. DÍAZ, F.R.V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43, Florianópolis. **Anais**, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999.
- [16]. LABA, D. Rheological properties of cosmetics and toiletries. New York: Editora Marcel Dekker, 1993.

- [17]. COUTINHO, D.L.A. **Desenvolvimento de nanocompósitos PP/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.
- [18]. ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behaviors of nylon 6 and nylon 6 / montmorillonite nanocomposite. **Elsevier Science, Materials Letters**, 2003.
- [19]. RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, 28, p.1539-1641, 2003.
- [20]. KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERLUND, L.A. Synthesis of epoxy – clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Elsevier Science, Polymer** 42, p. 4493 – 4499, 2001.
- [21]. VAIA, R.A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E.P. **Chemistry of Materials**, Vol. 5, p. 1964, 1993.
- [22]. SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Interfacial effects on the reinforcement of properties polymer – organoclay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, Vol. 8, p. 1584 – 1587, 1996.
- [23]. REICHERT, P.; NITZ, H.; KLINKE, S.; BRANDSCH, R.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. **Macromolecules of Materials Engineering**, Vol. 275, p. 8 – 17, 2000.
- [24]. LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T.J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy – clay nanocomposite. **Chemistry of Materials**, Vol. 7, p. 2144 – 2150, 1995.

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

[26]. ALEXANDRE, M.; DUBBOIS, P. Polymer layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, 28, p. 1-63, 2000.

[27]. KRIHNAMEOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer – layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, Vol. 8, p. 1728 – 1734, 1996.

[28]. KRISHNAMEOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. **Elsevier Science, Currente Opinion in Colloid & Interface Science**, Vol. 6, p. 464- 470, 2001.

[29]. LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Clay–reinforced epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, Vol. 6, p. 2216 – 2219, 1994.

[30]. KOHAN. Nylon Plastics, 1979.

[31]. Nylon: <http://www.psrc.usm.edu/macrog/nylon.html>. Acesso em 2003.

[32]. GOLDING, B. **Polymers and Resins**. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1959.

[33]. WILEY & SONS. An introduction to the organic chemistry of high polymers. New York, 1959.

[34]. MILBY, R.V. Plastics, 1973.

[35]. ARAÚJO, E.M. **Tenacificação da PA6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos.** Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

[36]. WILEY & SONS. Engineering Properties and Applications of Plastics. New York – London, 1957.

[37]. CARTER, L.W.; HENDRICKS, J.G.; BOLLEY, D.S. United States Patent N° 2531396 (1950). Assigned to National Lead Co.

[38]. SHELLEY, J.S.; MATHER, P.T.; DeVRIES, K.L. Reinforcement and environmental degradation of nylon6 / clay nanocomposites. **Elsevier Science, Polymer 42**, p. 5849 – 5858, 2001.

[39]. CHAVARRIA, F.;PAUL, D.R. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. **Polymer X**, p. 1-15, 2004.

[40]. FORNES, T.D.; HUNTER, D.I.; PAUL, D.R. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6 / clay nanocomposites. **Polymer 45**, p. 2321-2331, 2004.

[41]. FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer44**, p. 3945-3961, 2003.

[42]. VIDOTTI, S.E.; CHINELLATO, A.C.; BOESEL, L.F.; PESSAN, L.A. Poly(ethylene terephtalate) – Organoclay Nanocomposites: Morphological, Thermal and Barrier Properties. **Journal of Metastable and Nanostructured Materials and II Nanomat**, 2003.

[43]. RAMOS, F. G. **Nanocompósitos de PP/bentonita: Avaliação das propriedades mecânicas e térmicas.** Dissertação de Mestrado -

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

[44]. WILKIE, C.A.; MORGAN, A.B.; UHL, F.M.; ZHU, J. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemical Materials** **13**, p. 4649-4654, 2001.

[45]. ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO,R.; BALDO,J.B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. **Revista Cerâmica** **48**, p. 305-310, 2002.

[46]. FORNES, T.D.; HUNTER, D.L.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites from alkylammonium modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation. **Macromolecules** **37**, p. 1793-1798, 2004.

[47]. FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Structure and properties of nylon 6 / clay nanocomposites theories. **Polymer** **44**, p. 4993- 5013, 2003.

[48]. XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal Degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials** **13**, p. 2979-2990, 2001.

[49]. GILMAN, J.W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J.D.; Int SAMPE Symp 42, p. 1078, 1997.

[50]. JANG, B.N.; WILKIE, C.A.; The effect of clay on the thermal degradation of poliamide 6 and poliamide 6 / clay nanocomposites. **Polymer** **46**, p. 3264-3274, 2005.

[51]. PRAMODA, K.P.; LIU, Z.; HE, C.; SUE, H.J. Thermal degradation behavior of poliamide 6 / clay nanocomposites. **Polymer degradation and Stability** **81**, p. 47-56, 2003.

- [52]. KRISHNAMOORTI, R.; REN, J.; SILVA, A.S. Shear response of layered silicate nanocomposite. **Journal of Chemical Physics** **114**, p. 4968-4973, 2001.
- [53]. KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science** **6**, p. 464-470, 2001.
- [54]. SOLOMON, M.J.; ALMUSALLAM, A.S.; SEEFELDT, K.F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARADAN, P. Rheology of polypropylene / Clay Hybrid Materials. **Macromolecules** **32**, p. 1864-1872, 2001.
- [55]. WAGENER, R.; REISINGER, T.J.G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer** **44**, p. 7513-7518, 2003.
- [56]. FORNES, T.D.; YOON, P.J.; PAUL, D.R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6 / clay nanocomposites. **Polymer** **44**, p. 7545-7556, 2003.
- [57]. SHAH, R.K.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process. **Polymer** **45**, p. 2991-3000, 2004.
- [58]. 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** **46**, p. 5417-5427, 2005.
- [59]. KIM, S.W.; JO, W.H.; LEE, M.S.; KO, M.B.; JHO, J.Y.; Effects of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6 / organoclay nanocomposites. **Polymer Journal** **3**, Vol. 34, p.103-111, 2002.
- [60]. JANG, B.N.; WANG, D.; WILKIE, C.A. Relationship between the Solubility Parameter and the Clay Dispersion in Polymer / Clay Nanocomposites and the Role of the Surfactant. **Macromolecules**, 2005.

APÊNDICE A

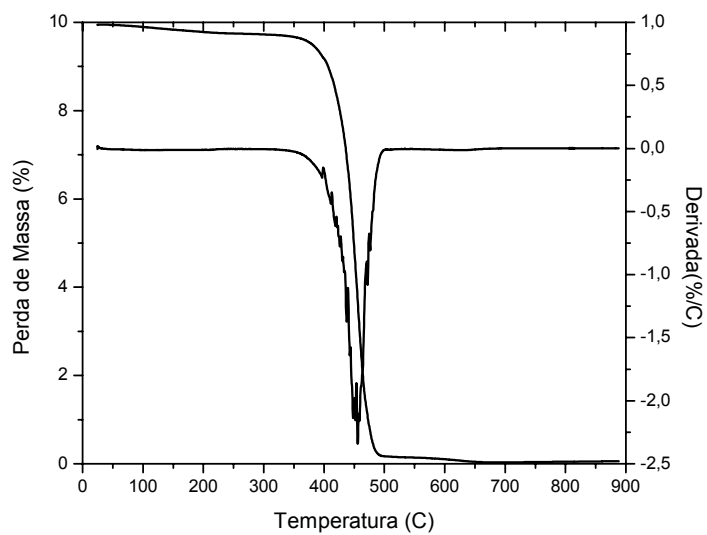


Figura A.1 – TGA da PA6 pura e sua derivada.

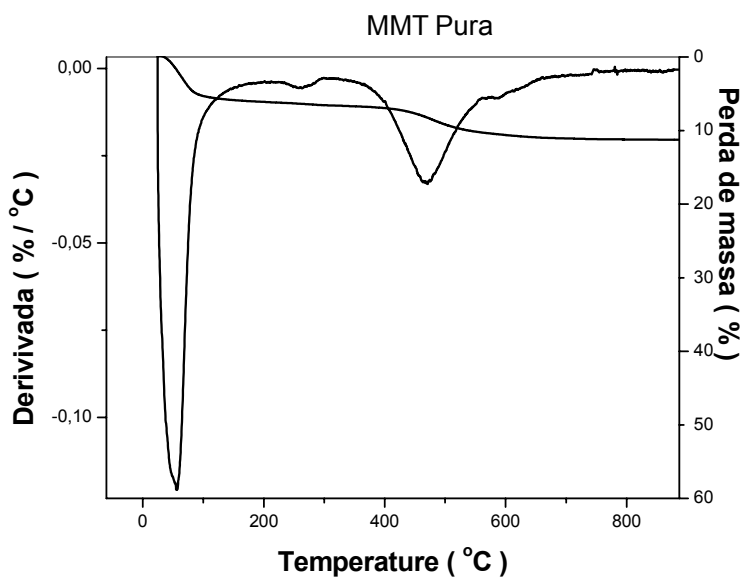


Figura A.2 – TGA da MMT sem tratamento e sua derivada.

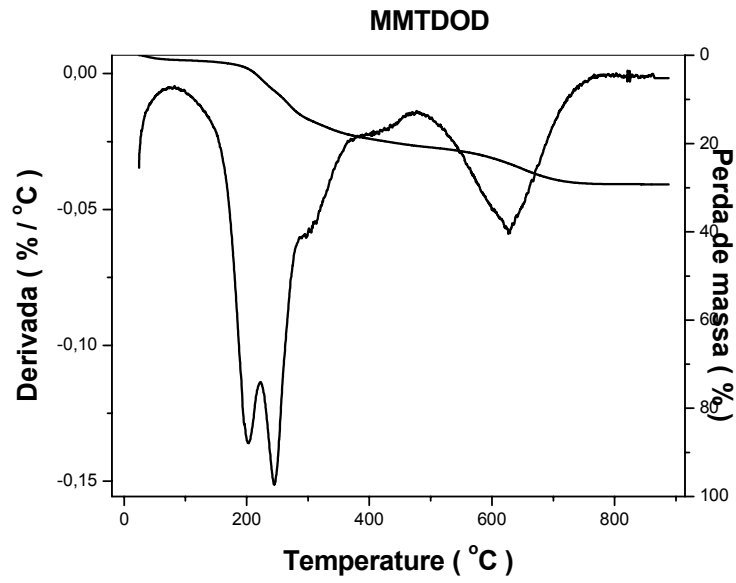


Figura A.3 – TGA da MMTDOD e sua derivada.

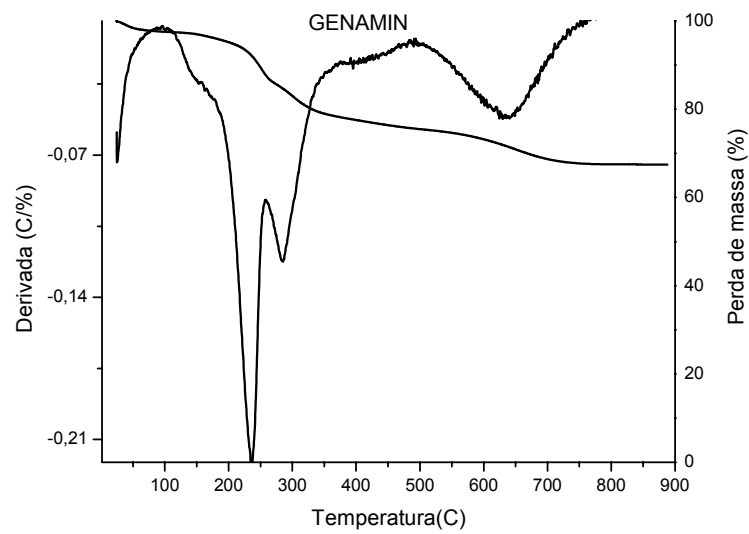


Figura A.4 – TGA da MMTGEN e sua derivada.

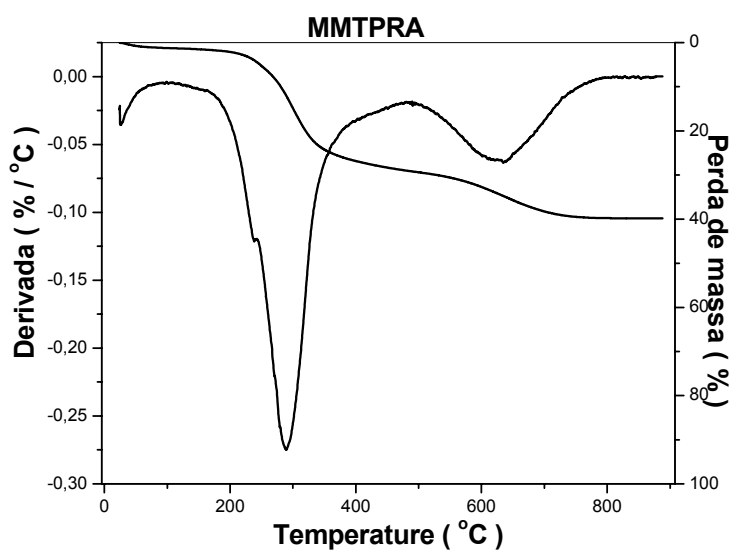


Figura A.5 – TGA da MMTPRA e sua derivada.

APÊNDICE B

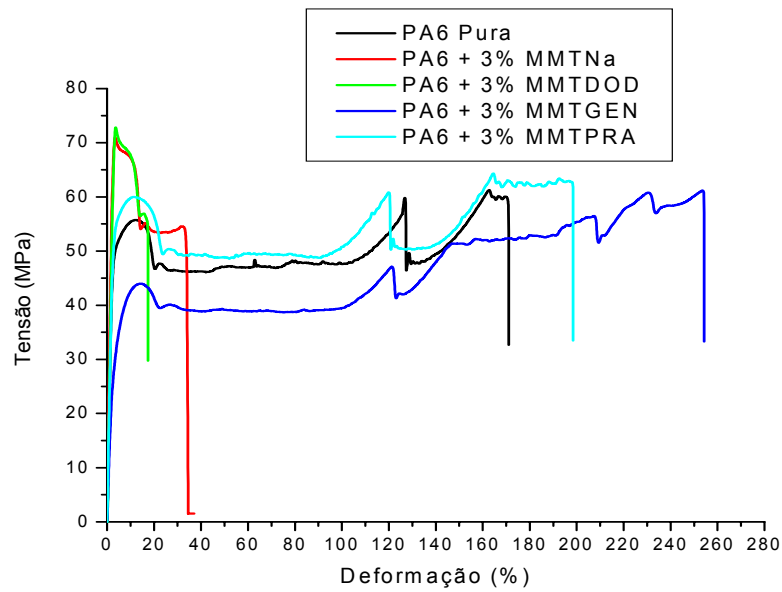


Figura B.1 – Curva de tensão x deformação para nanocompósitos de PA6 / argila organofílica tratada com os três sais.

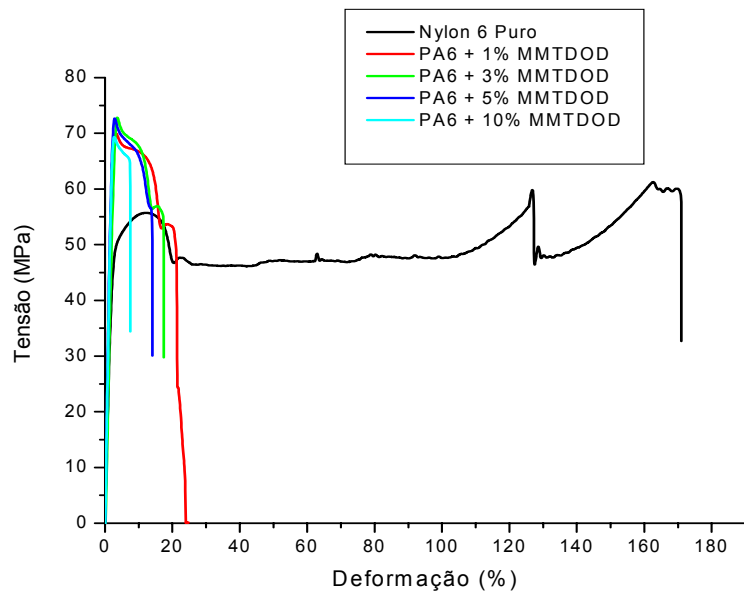


Figura B.2 - Curva de tensão x deformação para nanocompósitos de PA6 / 0,1, 3,5, 10%MMTDOD.

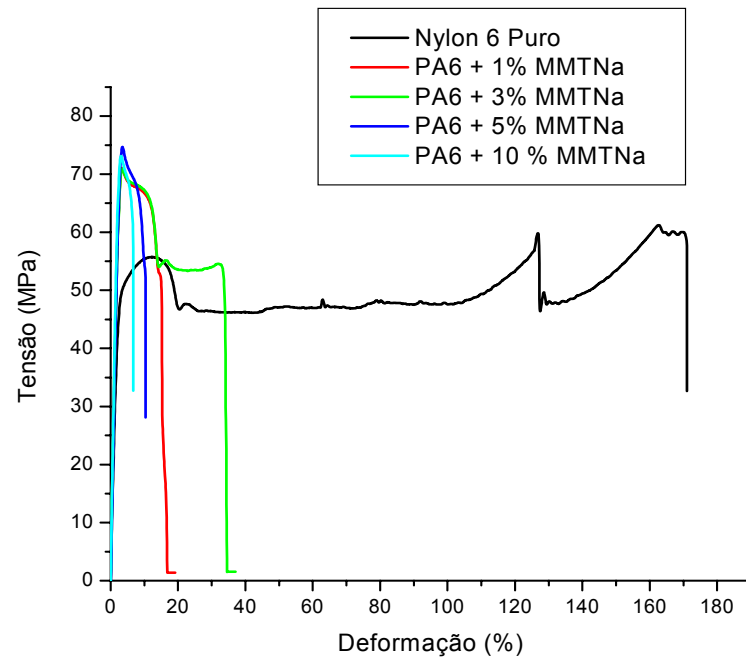


Figura B.3 - Curva de tensão x deformação para nanocompósitos de PA6 / 0, 1, 3, 5, 10%MMTNa.