

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

ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS
PARA A PRODUÇÃO DE FILMES TUBULARES

Cesar Augusto Gonçalves Beatrice

São Carlos
2008

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

ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS
PARA A PRODUÇÃO DE FILMES TUBULARES

Cesar Augusto Gonçalves Beatrice

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

Orientadora: Profa. Dra. Rosario E. S. Bretas

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2008

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

B369ep

Beatrice, Cesar Augusto Gonçalves.

Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares / Cesar Augusto Gonçalves Beatrice. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
192 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Reologia. 2. Nanocompósitos. 3. Filmes tubulares.
4. Processo de extrusão. I. Título.

CDD: 531.11 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Leila e Carlos,
E irmãos, Carlinhos e Cintia.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CESAR AUGUSTO GONÇALVES BEATRICE
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 08 DE JULHO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. ROSARIO E. S. BRETAS
Orientadora
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
PPG-CEM/UFSCar

Dr. MARCELO FARAH
BRASKEM/TRIÚNFO-RS

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Rosario Bretas, pela oportunidade dada, orientação, apoio, confiança e paciência neste trabalho.

À UFSCar, ao DEMa e ao PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho e pela utilização dos laboratórios e equipamentos.

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida.

À Dra. Márcia Branciforti, pela indispensável ajuda ao longo deste trabalho.

Aos meus amigos de trabalho do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros, pela convivência, amizade, discussões e auxílio: Marcinha, Fernando, Cybele, Juliano, Camila, Lilia, Jéferson, Laura, Tassiana, Álvaro, Robinho e Vitor.

Aos técnicos Sebastião e Mário, pelo auxílio durante a extrusão dos materiais.

À Rhodia Termoplásticos de Engenharia pela doação do PA6 e à Braskem pela doação do EVA e do HDPE, e em especial ao Dr. Marcelo Farah, pelo auxílio na realização de parte das medidas reológicas na unidade de Triunfo-RS.

À Dra. Rosa Alves, do CETEA/ITAL, pela realização das medidas de permeação.

À Profa. Dra. Nicole Demarquette, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, e à NOVA Petroquímica, em especial ao Cláudio Evaristo, pelo uso dos reômetros ARES.

E principalmente à Deus, acima de tudo, por ter permitido que tudo ocorresse da melhor forma possível.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se o uso de medidas de propriedades reológicas na substituição ou complementação de métodos geralmente empregados na caracterização das estruturas de nanocompósitos, tais como a difração de raios-x de alto ângulo (WAXS) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para tanto, foram utilizadas duas matrizes poliméricas com diferentes polaridades e duas argilas organofílicas tratadas com surfatantes compatíveis com a respectiva matriz polimérica. Assim, nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) e de polietileno de alta densidade (HDPE), este último compatibilizado com um copolímero aleatório de etileno e acetato de vinila (EVA), foram produzidos através de mistura no estado fundido e posteriormente conformados na forma de filmes tubulares. Observou-se por WAXS que os nanocompósitos de HDPE possuíam estrutura intercalada enquanto que os de PA6 possuíam uma estrutura esfoliada. Para verificar o estado de dispersão e de distribuição das argilas nas matrizes poliméricas foram realizados ensaios reológicos em regime oscilatório de cisalhamento juntamente com análises de MET, os quais mostraram para os nanocompósitos de HDPE um baixo nível de dispersão, diferentemente do observado nos nanocompósitos de PA6. Já os ensaios reológicos em regime permanente de cisalhamento e também no regime transiente mostraram que as interações entre polímero e argila eram mais fortes nos nanocompósitos de PA6 e nos concentrados de EVA do que nos nanocompósitos de HDPE. Através das análises reológicas, morfológicas e das propriedades mecânicas e de permeação, concluiu-se que a adição de argila promoveu uma significativa alteração nas interações interfaciais da blenda HDPE/EVA, que era a matriz dos nanocompósitos de HDPE, levando a uma maior compatibilização do sistema. Em ambos os sistemas houve uma melhora no módulo elástico, no comportamento de escoamento e de ruptura, além de melhores propriedades de barreira. Por fim, concluiu-se que as medidas das propriedades reológicas de nanocompósitos podem fornecer informações complementares a respeito do estado de dispersão e de distribuição da nanocarga na matriz polimérica, além de quantificar as

interações existentes entre os componentes; mas que elas não podem substituir completamente as análises de WAXS e MET.

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES FOR A BLOWN FILM EXTRUSION PROCESS

ABSTRACT

In this work, the use of rheological measurements in substitution or complementation to methods normally employed in the characterization of nanocomposites, such as X-ray diffraction (WAXS) and transmission electron microscopy (TEM), was evaluated. Two polymeric matrices with different chemical structures and polarities and two organophilic nanoclays modified with organic surfactants, which were compatible with the respective polymer matrix, were used. Thus, polyamide 6 (PA6) and high density polyethylene (HDPE) nanocomposites were obtained by melt mixing and blown as films. WAXS measurements showed intercalated structures in the HDPE nanocomposites and exfoliated structures in the PA6 nanocomposites. Shear oscillatory rheological experiments were done to evaluate the clay dispersion and distribution in the polymer matrices, which indicated the presence of a poor dispersion in the HDPE nanocomposites, differently of the PA6 nanocomposites. Shear steady and transient rheological measurements indicated that higher interactions between PA6 and the nanoclay modified with a polar surfactant and inside the EVA masterbatches occurred. From the rheological, morphological, mechanical and transport analysis it was found that the addition of clay modified the interfacial interactions between HDPE and EVA, increasing the system compatibility. In both systems, there was an increase in elastic modulus, yielding and rupture behaviors and barrier properties. In conclusion, the rheological characterization of nanocomposites provides further information about the nanoclay dispersion and distribution in the polymer matrix, in addition to quantify the interactions between the components. However, it can not substitute the usual methods of characterization of the nanocomposites, such as WAXS and TEM.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO

Congressos Internacionais

- BEATRICE, C. A. G.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Rheological characterization of HDPE/MMT nanocomposites. In: 24th POLYMER PROCESSING SOCIETY ANNUAL MEETING (PPS-24), Salerno - Itália. Junho, 2008.
- BEATRICE, C. A. G.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Characterization of blown films of PA6/MMT nanocomposites. In: 24th POLYMER PROCESSING SOCIETY ANNUAL MEETING (PPS-24), Salerno - Itália. Junho, 2008.

Congressos Nacionais

- BEATRICE, C. A. G.; FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Processamento e caracterização reológica de nanocompósitos de poliamida 6 / montmorilonita. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (9ºCBPol), Campina Grande - PB. Outubro, 2007.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Nanocompósitos Poliméricos.....	3
2.1.1 Nanoargilas Utilizadas na Produção de Nanocompósitos.....	4
2.1.2 Estruturas dos Nanocompósitos.....	5
2.1.3 Tratamento Superficial das Nanoargilas.....	7
2.1.4 Compatibilização em Nanocompósitos com Matrizes Apolares.....	9
2.1.4.1 Blendas Poliméricas.....	11
2.1.4.2 Estado de Mistura em Blendas Poliméricas.....	11
2.1.4.3 Microrreologia de Blendas Poliméricas.....	13
2.1.4.4 Blendas de polietileno (PE) com Copolímero Aleatório de Etileno e Acetato de Vinila (EVA).....	16
2.1.5 Métodos de Caracterização das Estruturas dos Nanocompósitos.....	17
2.1.6 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos.....	19
2.2 Processo de Extrusão.....	26
2.2.1 Princípios Básicos do Processo de Extrusão.....	27
2.2.2 Extrusora de Rosca Dupla.....	28
2.2.3 Mecanismos de Mistura.....	30
2.2.4 Extrusora de Rosca Dupla Modulada.....	33

2.2.5 Montagem de Perfis de Rosca Para a Produção de Nanocompósitos.....	37
2.3 Sopros de Filmes Tubulares.....	39
2.3.1 A Importância das Propriedades Reológicas no Processo de Sopro..	42
2.3.2 Filmes Tubulares de Nanocompósitos.....	46
2.4 Propriedades Reológicas de Nanocompósitos.....	47
2.4.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente de Cisalhamento.	50
2.4.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório de Cisalhamento...	54
2.4.3 Propriedades Reológicas em Regime Transiente.....	60
2.4.4 Propriedades Reológicas na Produção de Filmes Tubulares de Nanocompósitos.....	65
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
3.1 Materiais.....	69
3.1.1 Polietileno de Alta Densidade (HDPE).....	69
3.1.2 Copolímero Aleatório de Etileno e Acetato de Vinila (EVA).....	70
3.1.3 Poliamida 6 (PA6).....	71
3.1.4 Argilas Montmorilonita Organofílicas (MMT).....	72
3.2 Métodos.....	74
3.2.1 Caracterização dos Materiais Puros.....	75
3.2.1.1 Caracterização dos Polímeros.....	75
3.2.1.2 Avaliação da Estabilidade Térmica das Argilas Organofílicas.....	76
3.2.2 Produção e Caracterização dos Nanocompósitos em Pequenas Quantidades.....	76
3.2.2.1 Reometria de Torque.....	76
3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	78
3.2.2.3 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	78
3.2.2.4 Caracterização Reológica.....	78
3.2.3 Produção e Caracterização dos Nanocompósitos em Elevadas Quantidades.....	79
3.2.3.1 Obtenção dos Concentrados de EVA com Argila C15A.....	79
3.2.3.2 Obtenção dos Nanocompósitos de HDPE com Argila C15A.....	80
3.2.3.3 Obtenção da Blenda de HDPE com EVA.....	81

3.2.3.4 Obtenção dos Nanocompósitos de PA6 com Argila C30B.....	81
3.2.4 Extrusão e Sopro dos Filmes Tubulares.....	82
3.2.4.1 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo HDPE.....	82
3.2.4.2 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo PA6.....	83
3.2.5 Caracterização dos Nanocompósitos Extrudados e dos Filmes Tubulares.....	84
3.2.5.1 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	84
3.2.5.2 Caracterização Morfológica.....	85
3.2.5.3 Caracterização Reológica.....	86
3.2.5.4 Caracterização Mecânica dos Filmes Tubulares.....	88
3.2.5.5 Caracterização da Taxa de Permeação a Gases dos Filmes.....	88
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.1 Avaliação da Estabilidade Térmica das Argilas Organofílicas.....	89
4.2 Estudo das Composições dos Nanocompósitos.....	94
4.2.1 Reometria de Torque.....	94
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Blenda HDPE/EVA...	102
4.2.3 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	104
4.2.4 Caracterização Reológica.....	111
4.3 Obtenção dos Nanocompósitos em Extrusora de Rosca Dupla.....	121
4.3.1 Nanocompósitos de HDPE com Argila C15A.....	122
4.3.2 Nanocompósitos de PA6 com Argila C30B.....	122
4.4 Obtenção dos Filmes Tubulares.....	122
4.4.1 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo HDPE.....	123
4.4.2 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo PA6.....	124
4.5 Caracterização dos Nanocompósitos Extrudados e dos Filmes Tubulares.....	125
4.5.1 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS).....	125
4.5.2 Caracterização Morfológica.....	129
4.5.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	129
4.5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	132
4.5.3 Caracterização Reológica.....	138
4.5.3.1 Reometria Capilar.....	138

4.5.3.2 Reometria de Placas Paralelas.....	141
4.5.4 Caracterização Mecânica dos Filmes Tubulares.....	168
4.5.5 Taxas de Permeação a Gases dos Filmes Tubulares.....	174
4.5.5.1 Taxa de Permeação ao Vapor de Água (TPVA).....	174
4.5.5.2 Taxa de Permeação ao Oxigênio (TPO ₂).....	175
5 CONCLUSÕES.....	177
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	179
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	181

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características e capacidade de transporte de elementos de condução.....	34
Tabela 2.2 - Direção de transporte dos discos de mistura.....	35
Tabela 2.3 - Largura dos discos de mistura.....	36
Tabela 2.4 - Propriedades reológicas no processo de sopro de filmes tubulares de nanocompósitos.....	66
Tabela 3.1 - Propriedades típicas do polietileno de alta densidade HF 0150.....	70
Tabela 3.2 - Propriedades típicas do copolímero EVA Evateno 8019-PE.....	71
Tabela 3.3 - Propriedades da poliamida 6 Technyl 402 C.....	72
Tabela 3.4 - Valores de pressão verificados durante o sopro dos filmes de HDPE.....	83
Tabela 3.5 - Valores de pressão verificados durante o sopro dos filmes de PA6.....	84
Tabela 4.1 - Distâncias basais das argilas organofílicas C15A e C30B quando submetidas a diversos tipos de aquecimento.....	93
Tabela 4.2 - Valores de torque de equilíbrio durante a mistura das blendas.....	95
Tabela 4.3 - Valores de torque de equilíbrio na produção dos concentrados de EVA com argila organofílica.....	96
Tabela 4.4 - Valores de torque de equilíbrio na obtenção dos nanocompósitos de HDPE a partir da diluição dos concentrados de EVA com argila.....	97
Tabela 4.5 - Valores de torque de equilíbrio na obtenção dos nanocompósitos de HDPE a partir da adição de EVA e argila organofílica.....	99
Tabela 4.6 - Valores de torque de equilíbrio durante a obtenção dos nanocompósitos de HDPE com argila organofílica.....	100
Tabela 4.7 - Valores de torque de equilíbrio durante a obtenção dos nanocompósitos de PA6 com argila organofílica.....	101

Tabela 4.8 - Valores das transições térmicas obtidos por DSC.....	103
Tabela 4.9 - Valores das distâncias basais da argila nos concentrados de EVA.....	105
Tabela 4.10 - Valores da distância basal das argilas nos nanocompósitos de HDPE obtidos pela diluição dos concentrados de EVA.....	106
Tabela 4.11 - Valores das distâncias basais das argilas nos nanocompósitos de HDPE compatibilizados com EVA.....	108
Tabela 4.12 - Valores das distâncias basais das argilas nos nanocompósitos de HDPE sem o uso do EVA como agente compatibilizante.....	109
Tabela 4.13 - Distâncias basais das argilas nos nanocompósitos de PA6.	111
Tabela 4.14 - Valores do índice da Lei das Potências (n) e das declividades das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, a 225°C.....	112
Tabela 4.15 - Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 150°C.....	114
Tabela 4.16 - Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 225°C.....	115
Tabela 4.17 - Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 225°C.....	117
Tabela 4.18 - Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 225°C.....	119
Tabela 4.19 - Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 250°C.....	121
Tabela 4.20 - Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C15A.....	127
Tabela 4.21 - Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C30B.....	129
Tabela 4.22 - Rugosidade superficial média dos filmes contendo HDPE..	130
Tabela 4.23 - Rugosidade superficial média dos filmes contendo PA6.....	132
Tabela 4.24 - Valores de n (225°C) dos materiais utilizados na produção dos nanocompósitos de HDPE.....	140
Tabela 4.25 - Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 150°C.....	149
Tabela 4.26 - Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 225°C.....	150

Tabela 4.27 - Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 225°C.....	151
Tabela 4.28 - Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 225°C.....	152
Tabela 4.29 - Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 250°C.....	153
Tabela 4.30 - Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 250°C.....	155
Tabela 4.31 - Deformação recuperável dos concentrados de EVA, a 225°C.....	166
Tabela 4.32 - Deformação recuperável dos nanocompósitos de HDPE, a 225°C.....	167
Tabela 4.33 Deformação recuperável dos nanocompósitos de PA6, a 250°C.....	168
Tabela 4.34 - Módulo Elástico dos filmes tubulares contendo HDPE.....	170
Tabela 4.35 - Módulo Elástico dos filmes tubulares contendo PA6.....	171
Tabela 4.36 - Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo HDPE na direção longitudinal.....	172
Tabela 4.37 - Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo HDPE na direção transversal.....	173
Tabela 4.38 - Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo PA6 na direção longitudinal.....	173
Tabela 4.39 - Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo HDPE na direção transversal.....	173
Tabela 4.40 - Taxa de permeação ao vapor de água dos filmes contendo HDPE.....	174
Tabela 4.41 - Taxa de permeação ao vapor de água dos filmes contendo PA6.....	175
Tabela 4.42 – Taxa de permeação ao oxigênio dos filmes contendo HDPE.....	176
Tabela 4.43 - Taxa de permeação ao oxigênio dos filmes contendo PA6.....	176

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura 2:1 dos silicatos.....	4
Figura 2.2 - (a) Microestrutura dos silicatos lamelares e a (b) flexibilidade de suas lamelas.....	5
Figura 2.3 - Esquema da formação de nanocompósitos: (a) separação das lamelas de argila, (b) e (c) penetração do polímero entre as lamelas, (d) interações entre o polímero, o surfatante e a argila.....	6
Figura 2.4 - Esquema dos diferentes tipos de compósitos que podem ser formados da mistura entre silicatos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito (separação das duas fases), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado.....	6
Figura 2.5 - Representação esquemática do tratamento superficial da argila.....	9
Figura 2.6 - Nanocompósito de PP com uma argila montmorilonita organofílica, compatibilizado com PP-g-MAH.....	10
Figura 2.7 - Mecanismo de desenvolvimento da morfologia em blendas poliméricas.....	15
Figura 2.8 - (a) Difratoograma de nanocompósitos de poliéster com argila organofílica por WAXS, e (b) micrografia obtida por MET de nanocompósito com 2% de argila organofílica.....	18
Figura 2.9 - Método de intercalação do monômero.....	20
Figura 2.10 - Intercalação do polímero em solução.....	20
Figura 2.11 - Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas no método de intercalação no fundido.....	21
Figura 2.12 - Interações entre polímeros e silicatos.....	23
Figura 2.13 - Micrografias de MET de nanocompósitos de PA6 com argila montmorilonita organofílica de a) alto, b) médio e c) baixo peso molecular.....	24
Figura 2.14 - Esquema de uma extrusora com suas diversas partes funcionais.....	27

Figura 2.15 - Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas: (a) co-rotacional e (b) contra-rotacional.....	28
Figura 2.16 - Possíveis rotas para misturar um polímero com uma segunda fase (aditivos).....	31
Figura 2.17 - Seção de mistura dispersiva do tipo turbina.....	33
Figura 2.18 - Elementos de malaxagem com os discos defasados.....	35
Figura 2.19 - Distância entre duas partículas vizinhas (λ) em função do tempo, em um fluxo: (a) cisalhante simples e (b) elongacional puro.....	37
Figura 2.20 - Representação esquemática do processo de sopro de filmes tubulares.....	40
Figura 2.21 - Correlação entre opacidades totais, deformações recuperáveis e superfícies dos filmes das blendas de LLDPE/LDPE.....	45
Figura 2.22 - (a) Espectro de relaxação de solução polimérica de: (I) polímero amorfo de baixo (II) e de alto (III) pesos moleculares, e com ramificações (IV). (b) Influência do peso molecular na relaxação.....	48
Figura 2.23 - Espectro de relaxação de (a) PA6, e de nanocompósitos com (b) 2%, (c) 3%, (d) 4% e (e) 5%, em massa, de atapulgita (um tipo de nanoargila fibrilar), a uma temperatura de 260°C.....	49
Figura 2.24 - Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido hipotético a uma dada temperatura.....	50
Figura 2.25 - Nanocompósitos de PA12 com (●) 0%, (○) 0,25%, (■) 0,5%, (□) 0,75% e (▲) 1,0%, em massa, de argila montmorilonita tratada com surfatante polar.....	52
Figura 2.26 - Representação esquemática das lamelas de argila e suas interações entre si e com as cadeias poliméricas.....	53
Figura 2.27 - Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas.....	57
Figura 2.28 - Crescimento de tensões de (a) EVAOH e (b) EVAOH / argila a taxas de cisalhamento, $\dot{\gamma}_o$, de: (o) 0,5 s ⁻¹ ; (Δ) 1,0 s ⁻¹ e (□) 2,0 s ⁻¹	63

Figura 2.29 - Crescimento de tensões após repouso, a $\dot{\gamma}_o = 1,0 \text{ s}^{-1}$ para (a) EVAOH / argila e (b) EVOH / argila. (O): Crescimento de tensões original. Crescimento de tensões após repouso a: (Δ) 5, (\square) 20, (∇) 40 e (\diamond) 60 minutos.....	64
Figura 2.30 - Relaxação de tensões de nanocompósitos de PEO / sílica...	65
Figura 3.1 - Estrutura química do polietileno.....	69
Figura 3.2 - Estrutura química dos monômeros do EVA e uma representação esquemática de suas moléculas.....	70
Figura 3.3 - Estrutura química da poliamida 6.....	71
Figura 3.4 - Estrutura química do surfatante da Cloisite [®] 15A.....	72
Figura 3.5 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite [®] 30B...	73
Figura 3.6 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto.....	74
Figura 3.7 - Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados EVA com argila C15A, dos nanocompósitos de HDPE e da blenda.....	79
Figura 3.8 - Perfil de rosca utilizado na obtenção dos nanocompósitos de PA6.....	81
Figura 4.1 - Análise termogravimétrica da argila organofílica C15A.....	89
Figura 4.2 - Análise termogravimétrica da argila organofílica C30B.....	90
Figura 4.3 - Difractogramas de WAXS da argila organofílica C15A.....	91
Figura 4.4 - Difractogramas de WAXS da argila organofílica C30B.....	92
Figura 4.5 - Variação do torque durante mistura a 225°C para HDPE e blendas.....	94
Figura 4.6 - Variação do torque durante mistura a 150°C para os concentrados de EVA com argila organofílica.....	96
Figura 4.7 - Variação do torque durante a diluição a 225°C dos concentrados de EVA com argila organofílica na matriz de HDPE.....	97
Figura 4.8 - Variação do torque durante a mistura a 225°C de HDPE com EVA e argila organofílica.....	98
Figura 4.9 - Variação do torque durante a mistura a 225°C de HDPE com argila organofílica, sem a presença de agente compatibilizante.....	100
Figura 4.10 - Variação do torque durante a mistura a 250°C de PA6 e argilas organofílicas.....	101

Figura 4.11 - Curvas de DSC durante aquecimento para: HDPE; EVA; blenda de HDPE com EVA e nanocompósito de HDPE obtido via diluição do concentrado de EVA com 25% de argila C15A.....	102
Figura 4.12 - Difratoogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B, do EVA e dos concentrados de EVA com as argilas.....	104
Figura 4.13 - Difratoogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de HDPE obtidos através da diluição dos concentrados de EVA.....	106
Figura 4.14 - Difratoogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de HDPE compatibilizados com EVA.....	107
Figura 4.15 - Difratoogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de HDPE sem a presença do EVA.....	109
Figura 4.16 - Difratoogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de PA6.....	110
Figura 4.17 - Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 225°C.....	111
Figura 4.18 - Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 150°C.....	113
Figura 4.19 - Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 225°C.....	115
Figura 4.20 - Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 225°C.....	116
Figura 4.21 - Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 225°C.....	118
Figura 4.22 - Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 250°C.....	120

Figura 4.23 - Filmes com 200 μ m de espessura de (a) HDPE, (b) blenda de HDPE com EVA, (c) nanocompósito de HDPE com 3% e (d) 5% de argila C15A, ambos compatibilizados com EVA.....	124
Figura 4.24 - Filmes com 50 μ m de espessura de (a) PA6, (b) PA6 extrudado, (c) nanocompósito de PA6 com 3% e (d) 5% de argila C30B.....	125
Figura 4.25 - Difractogramas de raios-x dos concentrados de EVA com argila C15A e dos nanocompósitos de HDPE.....	126
Figura 4.26 - Difractogramas de raios-x dos filmes dos nanocompósitos de HDPE.....	126
Figura 4.27 - Difractogramas de raios-x para os nanocompósitos de PA6....	128
Figura 4.28 - Difractogramas de raios-x para os filmes dos nanocompósitos de PA6.....	128
Figura 4.29 - Imagens topográficas obtidas por AFM dos filmes de (a) HDPE, (b) blenda de HDPE com EVA, (c) nanocompósito de HDPE com 3% e (d) 5% de argila C15A, ambos compatibilizados com EVA.....	130
Figura 4.30 - Imagens topográficas dos filmes de (a) PA6, (b) PA6 extrudado, (c) nanocompósito de PA6 com 3% e (d) 5% de argila C30B.....	131
Figura 4.31 - Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 25000x.....	133
Figura 4.32 - Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 66000x.....	133
Figura 4.33 - Micrografias de MET dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila, com aumento de 40000x, sem coramento.....	134
Figura 4.34 - Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 15000x.....	135
Figura 4.35 - Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 66000x.....	135
Figura 4.36 - Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 88000x.....	136
Figura 4.37 - Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 110000x.....	137

Figura 4.38 - Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 110000x.....	137
Figura 4.39 - Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 140000x.....	138
Figura 4.40 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a blenda de HDPE com EVA, a 225°C.....	139
Figura 4.41 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C.....	140
Figura 4.42 - Razão de viscosidades em função da taxa de cisalhamento para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C.....	141
Figura 4.43 - (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para os concentrados de EVA com argila C15A, a 150°C.....	142
Figura 4.44 - (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para o HDPE e os concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C.....	143
Figura 4.45 - Formação de um gel reversível no EVA ($\omega_0 = 1 \text{ rad/s}$ e $\gamma_0 = 2\%$).....	144
Figura 4.46 – (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C.....	145
Figura 4.47 - (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para os nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C.....	146
Figura 4.48 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os concentrados de EVA argila C15A, a 150°C.....	148
Figura 4.49 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para o HDPE e os concentrados de EVA argila C15A, a 225°C.....	149

Figura 4.50 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os nanocompósitos de HDPE argila C15A, a 225°C.....	150
Figura 4.51 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os filmes dos nanocompósitos de HDPE argila C15A, a 225°C.....	152
Figura 4.52 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.....	153
Figura 4.53 - Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os filmes dos nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.....	154
Figura 4.54 - Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os concentrados de EVA argila C15A, a 150°C.....	156
Figura 4.55 - Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para o HDPE e os concentrados de EVA argila C15A, a 225°C.....	157
Figura 4.56 - Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os nanocompósitos de HDPE argila C15A, a 225°C.....	158
Figura 4.57 - Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os filmes dos nanocompósitos de HDPE argila C15A, a 225°C.....	158
Figura 4.58 - Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.....	159
Figura 4.59 - Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os filmes dos nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.....	160
Figura 4.60 - Crescimento e relaxação de tensões para os concentrados de EVA com argila C15A, a 150°C e com $\gamma_0 = 1s^{-1}$	161
Figura 4.61 - Crescimento e relaxação de tensões para o HDPE e os concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C e com $\gamma_0 = 1s^{-1}$	162
Figura 4.62 - Crescimento e relaxação de tensões para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C e com $\gamma_0 = 1s^{-1}$	163
Figura 4.63 - Crescimento e relaxação de tensões para os filmes dos nanocompósitos de HDPE, a 225°C e com $\gamma_0=1s^{-1}$	163

Figura 4.64 - Crescimento e relaxação de tensões para os nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C e com $\gamma_0 = 1s^{-1}$	164
Figura 4.65 - Crescimento e relaxação de tensões para os filmes dos nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C e com $\gamma_0=1s^{-1}$	165
Figura 4.66 - Deformação recuperável dos concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C e uma tensão de 1000Pa.....	166
Figura 4.67 - Deformação recuperável dos nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C e uma tensão de 1000Pa.....	167
Figura 4.68 - Deformação recuperável dos nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C e uma tensão de 1000Pa.....	168
Figura 4.69 - Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares contendo HDPE nas direções longitudinal e transversal.....	169
Figura 4.70 - Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares contendo PA6 nas direções longitudinal e transversal.....	171

SÍMBOLOS E ABREVIações

ΔG_m – variação molar de energia livre de mistura

ΔH_m – variação molar de entalpia de mistura

ΔP – variação de pressão

ΔS_m – variação molar de entropia de mistura

δ – ângulo de defasagem

ε – deformação

ε_r – deformação na ruptura

ϕ_i – fração volumétrica do componente i

$\dot{\gamma}_{xy}$ – taxa de cisalhamento

γ_r – deformação recuperável de cisalhamento

γ_∞ – deformação máxima

λ – comprimento de onda ou tempo de relaxação

$\eta_e(\dot{\gamma}_{ii})$ – viscosidade em regime permanente de elongação

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

$\eta^*(\omega)$ – viscosidade complexa (em regime oscilatório de cisalhamento)

η^+ – medida do crescimento de tensões

η^- – medida da relaxação de tensões

η_d – viscosidade da fase dispersa

η_m – viscosidade da matriz

η_0 – viscosidade à taxa de cisalhamento zero

ρ – densidade

θ – ângulo de difração

σ_r – tensão de ruptura

σ_y – tensão de escoamento

τ_{yx} – tensão de cisalhamento

ω – frequência de oscilação

AFM – microscopia de força atômica

BUR – razão de sopro

C15A – argila organofílica comercial Cloisite® 15A

C30B – argila organofílica comercial Cloisite® 30B

Ca – número de capilaridade

Ca* – número de capilaridade reduzido

Ca_{cr} – número de capilaridade crítico

CTC – capacidade de troca de cátions de uma argila

D – diâmetro

D_c – diâmetro do capilar

d_{hkl} – espaço interplanar

DL – direção longitudinal

DPM – distribuição de peso molecular

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DT – direção transversal

E – módulo elástico

EVA – copolímero aleatório de etileno e acetato de vinila

EVAOH – copolímero aleatório de EVA e álcool vinílico

G – módulo de cisalhamento

G' – módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' – módulo de perda em cisalhamento

G*(ω) – módulo complexo em cisalhamento

H – espessura final

H₀ – espessura inicial

H(λ) – espectro de relaxação

HDPE – polietileno de alta densidade

HT – cadeia alquila

J – compliância

J_e^o – compliância de equilíbrio

L_c – comprimento do capilar

LDPE – polietileno de baixa densidade

LLDPE – polietileno de baixa densidade linear

m – consistência

MAH – anidrido maleico

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MMT – argila organofílica

n – índice de pseudoplasticidade (índice da Lei das Potências)

N₁($\dot{\gamma}$) – primeira diferença de tensões normais

N₂($\dot{\gamma}$) – segunda diferença de tensões normais

OH – hidroxila

p – razão de viscosidades

PA6 – poliamida 6

PA12 – poliamida 12

xxx

PBT – polibutileno tereftalato

PE – polietileno

PEO – poli(óxido de etileno)

PET – polietileno tereftalato

PM – peso molecular

PP – polipropileno

R – raio

R_o – raio inicial de um filme tubular (ao sair da matriz)

RDC – reometria de deformação controlada

R_e – número de Reynolds

R_f – raio final de um filme tubular

RMS – rugosidade superficial média

RTC – reometria de tensão controlada

T – temperatura

t – tempo

T_{eq} – torque de equilíbrio

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

T_m – temperatura de fusão cristalina

TPO₂ – taxa de permeabilidade ao oxigênio

TPVA – taxa de permeabilidade ao vapor d'água

TUR – razão de estiramento ou puxamento

V – velocidade de puxamento do filme

V_o – velocidade de saída de material na matriz

VA – acetato de vinila

WAXS – difração de raios-X de alto ângulo

Z – posição da linha de neve (ou de congelamento)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O processo de fabricação de filmes tubulares é uma das mais importantes técnicas de processamento de polímeros utilizadas no setor de embalagens flexíveis [1]. As propriedades finais desejadas para estes produtos estão intimamente relacionadas à morfologia desenvolvida pelo polímero durante o processamento, que por sua vez depende das propriedades intrínsecas do material (comportamento reológico e de cristalização, por exemplo), além das próprias variáveis do processamento. A produção de embalagens com boas propriedades mecânicas (resistência ao rasgo), óticas (cor, brilho e transparência) e de barreira (a gases e vapor de água), pode ser realizada através de várias técnicas, tais como a fabricação de filmes multicamadas, cuja produção é complexa e cara, ou a incorporação de cargas inorgânicas na matriz polimérica, produzindo, por exemplo, os nanocompósitos.

Os nanocompósitos poliméricos pertencem a uma classe de materiais compósitos cujas cargas inorgânicas possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. A utilização destes materiais tem atraído grande interesse tecnológico e científico, porque eles exibem uma melhora significativa em diversas propriedades em relação aos compósitos tradicionais, com a vantagem adicional de utilizar pequenas quantidades de carga. Entretanto, acredita-se que a melhora significativa nas diversas propriedades somente é alcançada quando se atinge um dado nível de intercalação da argila no polímero, no qual as suas lamelas estão completamente dispersas, formando estruturas esfoliadas. Para isso é necessário que as argilas utilizadas tenham sido modificadas organicamente, passando a ter uma maior afinidade química e estrutural com a matriz polimérica.

A produção de nanocompósitos poliméricos com argilas lamelares pode ser feita pela mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla, por exemplo. Esta técnica é muito atrativa, devido aos baixos custos, alta produtividade, ausência de solventes e compatibilidade com as técnicas de

processamento convencionais de polímeros fundidos utilizadas na indústria, sendo uma das mais estudadas na produção de nanocompósitos.

Por sua vez, a produção de filmes tubulares de nanocompósitos passa pelo conhecimento de suas propriedades reológicas durante todo o processamento. Dentro da extrusora elas permitirão controlar o tempo de residência através da vazão; dentro da matriz, as pressões que se desenvolverão; e no sopro, as pressões internas da bolha, a altura da linha de congelamento, a velocidade de puxamento dos rolos, entre outros parâmetros.

A relação entre as propriedades finais de filmes tubulares, as suas morfologias e as variáveis do processamento é extremamente complexa, estando relacionada ao comportamento reológico do nanocompósito e essa relação não pode ser generalizada a matrizes poliméricas com diferentes estruturas químicas e moleculares. Desta forma, qualquer tentativa de entender e estabelecer um tipo de relação entre essas variáveis depende do conhecimento do processo de transformação do nanocompósito e de suas características reológicas e estruturais. Investigações práticas, observando-se o comportamento reológico destes materiais em todas as etapas do processo, se tornam cada vez mais necessárias, visto a escassez de estudos nesta área.

1.2 Objetivos

Este projeto de pesquisa teve como objetivo estudar as principais propriedades reológicas, em fluxo de cisalhamento, de nanocompósitos com diferentes matrizes poliméricas, sendo uma apolar (HDPE) e outra polar (PA6), e tendo como carga, em ambos os casos, a argila montmorilonita devidamente modificada com um surfatante que era compatível com a respectiva matriz. Tais propriedades foram, então, correlacionadas com a estrutura desenvolvida nos nanocompósitos e com o processo de extrusão de filmes tubulares, a fim de se avaliar a possibilidade de substituir ou complementar as usuais técnicas de caracterização de nanocompósitos (WAXS e MET) pelas propriedades reológicas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos pertencem a uma classe de materiais compósitos cujas matrizes são materiais poliméricos e as cargas inorgânicas possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, e, conseqüentemente, elevada razão de aspecto.

A utilização destes materiais tem atraído grande interesse tecnológico e científico, porque eles exibem um aumento significativo das propriedades mecânicas, da permeabilidade, da retardância à chama, da processabilidade, da estabilidade térmica e melhoria das características biodegradáveis, em relação aos polímeros puros ou compósitos tradicionais. Quanto maior a razão de aspecto da carga inorgânica, maior será a área superficial de contato com a matriz polimérica e, se as interações interfaciais forem positivas, maior será o reforço proporcionado. Ainda há a vantagem adicional de utilizar pequenas quantidades de carga, geralmente entre 3% e 5% em peso, contra os 10% a 40% em peso que são utilizados nos compósitos tradicionais [2].

É conhecido que as tensões impostas a um compósito se concentram na interface ou próxima a ela. Deste modo, esta interface deve ser capaz de transferir, eficientemente, para a carga, a tensão aplicada sobre a matriz polimérica. Portanto, o comportamento mecânico dos nanocompósitos está diretamente relacionado à sua microestrutura, sendo, dessa forma, controlado pelas características intrínsecas da matriz polimérica, pelas características geométricas, físicas e químicas da nanocarga, da sua dispersão e distribuição na matriz polimérica, pelas interações interfaciais entre o polímero e a nanocarga e pelo método de processamento do nanocompósito.

A modificação superficial das nanoargilas é necessária para promover uma melhor dispersão e aumentar sua adesão interfacial com a matriz polimérica [3].

2.1.1 Nanoargilas Utilizadas na Produção de Nanocompósitos

As argilas utilizadas para a produção de nanocompósitos poliméricos sempre apresentam elevadas áreas superficiais, da ordem de centenas de metros quadrados por grama, e geralmente são argilas minerais lamelares ou em camadas, as quais são compostas de alumina-silicato hidratada, formados por camadas de espessura nanométrica, como mostra a Figura 2.1. Sua estrutura cristalina consiste de duas camadas principais: uma camada octaédrica central de alumina (AlO_6) ou magnésia unida a duas camadas tetraédricas externas de sílica (SiO_4) nas extremidades, de forma que os íons oxigênio da camada octaédrica pertencem também à camada tetraédrica. Por isso, este arranjo é também conhecido como 2:1.

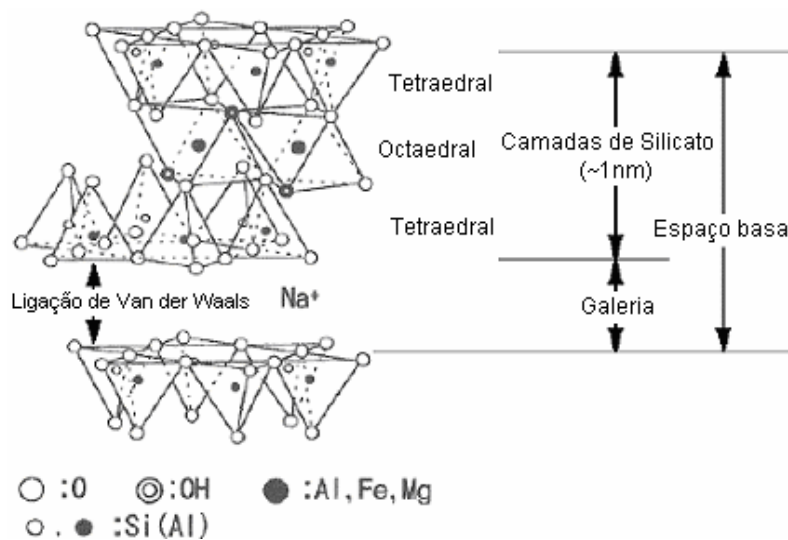


Figura 2.1 Estrutura 2:1 dos silicatos [2].

Substituições isomórficas podem ocorrer neste tipo de estrutura cristalina, sendo mais comumente o alumínio (Al^{+3}) substituído pelo magnésio (Mg^{+2}) ou pelo ferro (Fe^{+2}), ou ainda o magnésio (Mg^{+2}) substituído pelo lítio (Li^{+1}). Dependendo da composição química da argila, as lamelas sustentam as alterações de carga na superfície e extremidades, sendo estas mudanças de carga balanceadas pela presença de cátions alcalinos, como por exemplo, o Na^{+1} , na região interlamelar das argilas [2].

A proporção de 2:1 de tetraedros e octaedros resulta em argilas esmectitas ou filossilicatos, onde a forma mais comum é a montmorilonita (MMT). Esses arranjos formam finas lâminas (camadas) que se ligam através de forças de Van der Waals, e se organizam na forma de tactóides (pilhas), sendo os espaços entre as lâminas denominados de galerias. O tamanho destas galerias na argila natural é determinado pelo tipo de cátion posicionado na galeria e do grau de hidratação da argila. A Figura 2.2 representa a microestrutura dos silicatos lamelares [3].

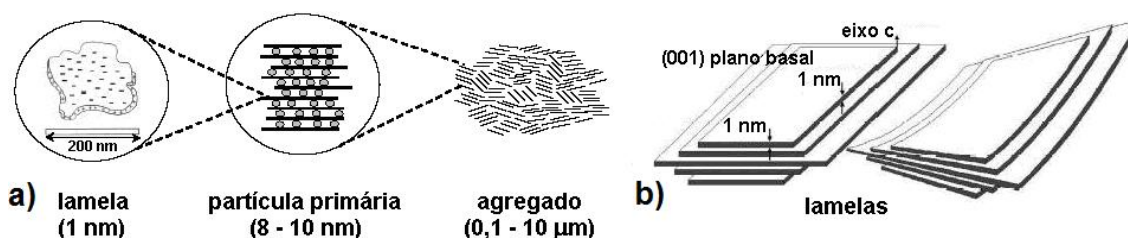


Figura 2.2 (a) Microestrutura dos silicatos lamelares e a (b) flexibilidade de suas lamelas [3,4].

As argilas também são caracterizadas pela sua capacidade de troca de cátions (CTC), que se baseia na capacidade de troca de cátions fixados na superfície (gerados pelo rompimento de ligações químicas nas arestas das partículas) ou presentes entre as lamelas (devido às substituições isomórficas), e que pode variar bastante entre as argilas filossilicatos [2].

2.1.2 Estruturas dos Nanocompósitos Poliméricos

A melhora significativa nas diversas propriedades dos nanocompósitos somente é alcançada quando se atinge um dado nível de intercalação do polímero, no qual as lamelas ou camadas da argila estão completamente dispersas, formando uma estrutura esfoliada.

A formação dos nanocompósitos ocorre através do afastamento das lamelas de argila, uma vez que as forças que mantêm estas lamelas juntas são

relativamente fracas, com posterior penetração das cadeias poliméricas nas regiões interlamelares [5], como representado na Figura 2.3.

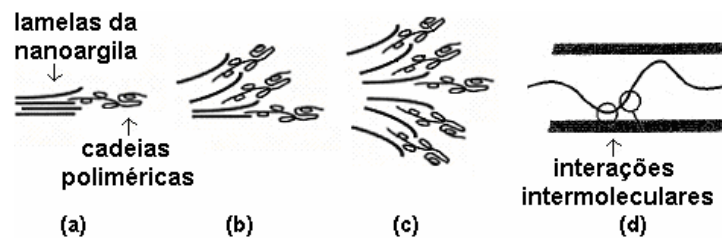


Figura 2.3 Esquema da formação de nanocompósitos: (a) separação das lamelas de argila, (b) e (c) penetração do polímero entre as lamelas, (d) interações entre o polímero e o surfatante [5].

Após a separação das lamelas da argila, espera-se que as cadeias poliméricas se acoplem física ou quimicamente às superfícies destas, formando interfaces fortes o suficiente para manter o acoplamento sob elevadas tensões, e flexíveis o suficiente para permitir a transferência destas tensões da matriz polimérica para as lamelas da argila. A mistura de um polímero fundido com estas argilas lamelares pode gerar três tipos distintos de estruturas, como mostrado na Figura 2.4.

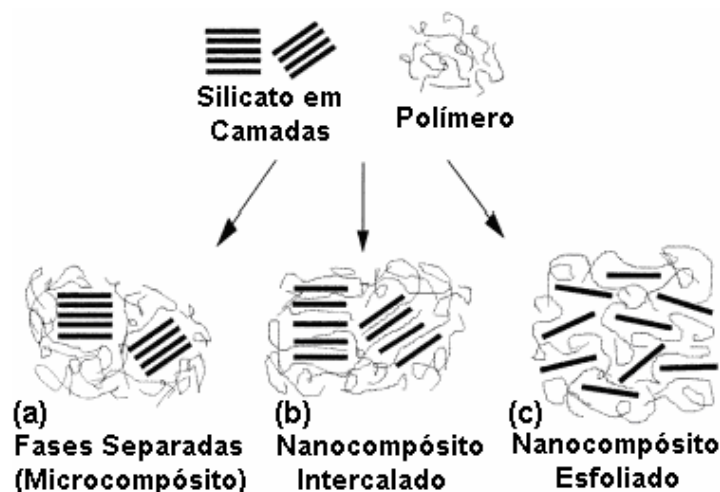


Figura 2.4 Esquema dos diferentes tipos de compósitos que podem ser formados da mistura entre silicatos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito (separação das duas fases), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado [2].

Observa-se que no microcompósito a argila lamelar forma uma fase separada e distinta da fase polimérica, cujas propriedades se situam na mesma faixa daquelas observadas nos compósitos tradicionais. Já no nanocompósito intercalado, uma ou mais cadeias estendidas do polímero intercalam-se entre as lamelas da argila, aumentando a distância entre elas, mas conservando ainda a organização lamelar. Finalmente, no nanocompósito esfoliado as lamelas da argila estão completamente separadas e dispersas, e a organização lamelar da mesma é perdida [2].

A importância de obter estruturas esfoliadas se baseia no aumento da área superficial entre os componentes e da conseqüente maior possibilidade de transferência de tensões da matriz para as lamelas da argila [3].

Jordan et al. [6] analisaram vários trabalhos, cujo interesse era o comportamento mecânico de nanocompósitos, e mostraram a existência de algumas tendências, baseadas na natureza do polímero e nas interações com a nanocarga. O módulo elástico aumenta com a presença de uma maior fração volumétrica da carga em todos os casos; porém, em alguns sistemas, uma fração volumétrica crítica existia, na qual ocorria aglomeração da nanocarga, com conseqüente queda no valor do módulo. Para polímeros cristalizáveis, o aumento no módulo com a diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa foi mais pronunciado em sistemas com baixa interação entre a carga e a matriz. Porém, de maneira geral, o módulo elástico não foi muito afetado pela natureza da matriz ou pelas interações entre ela e a fase dispersa. Com relação às tensões de escoamento e na ruptura, houve uma maior dependência com a morfologia, onde se verificou um aumento desses parâmetros (comparados aos valores da matriz polimérica) quando o sistema apresentava fortes interações entre a carga e a matriz polimérica.

2.1.3 Tratamento Superficial das Nanoargilas

Um aspecto importante da possibilidade de troca natural de cátions das argilas filossilicatos, é que as camadas, tendo uma polaridade devido aos

cátions interlamelares, são hidrofílicas e geralmente incompatíveis com polímeros. Portanto, um dos requisitos básicos para a formação de um nanocompósito a partir da mistura entre polímero e argila, é o tratamento superficial das camadas da argila com surfatantes orgânicos, transformando-a em organofílica e, desta forma, gerando uma maior interação com os materiais poliméricos [2,5].

Uma argila organofílica pode ser produzida a partir de uma argila hidrofílica através da troca dos seus cátions, presentes nas regiões interlamelares, por cátions orgânicos, como os alquila-amônio (sais quaternários de amônio) ou fosfatos. Esses cátions orgânicos, mais volumosos, diminuem a energia superficial da argila, aumentando a distância entre as camadas. A capacidade de troca de cátions, expressa por meq/100g de argila, é usada neste caso para caracterizar o grau de substituição isomórfica. Quanto maior esse valor, maior o número possível de inserções de modificadores.

O espaço gerado entre as camadas de silicato depende do comprimento das cadeias alquila, da razão entre a área transversal e a área disponível por cátion e da porcentagem trocada do cátion orgânico. Quanto mais volumosa for a molécula, maior será o espaçamento gerado [7].

Além do produto químico usado como agente de tratamento, a forma como esta substituição é feita também tem efeito na formação do nanocompósito. Um método utilizado nos laboratórios para introduzir os íons alquilamônio entre as camadas é a reação de troca de íons (Figura 2.5) [8]. Ela consiste na formação, em solução, do íon desejado dissolvendo a amina junto com um ácido forte ou um sal que tenha uma longa cadeia alquila com átomos ligados à contra-íons, como o cloreto e o brometo, em água quente a aproximadamente 80°C. Estas soluções devem ser despejadas dentro da montmorilonita previamente dispersa em água quente. Um misturador deve ser usado para precipitar as partículas, que devem ser coletadas, lavadas, e então secas. Durante a secagem do sistema as partículas empilham-se novamente.

É importante notar que a questão do tratamento superficial não é só para tornar a argila organofílica e melhorar as características com polímeros apolares, mas serve principalmente para aumentar a distância entre as

camadas. De fato, o tratamento superficial é usado mesmo nos casos em que polímeros são polares e que a modificação da polaridade da argila não seria fundamental para a produção de nanocompósitos.

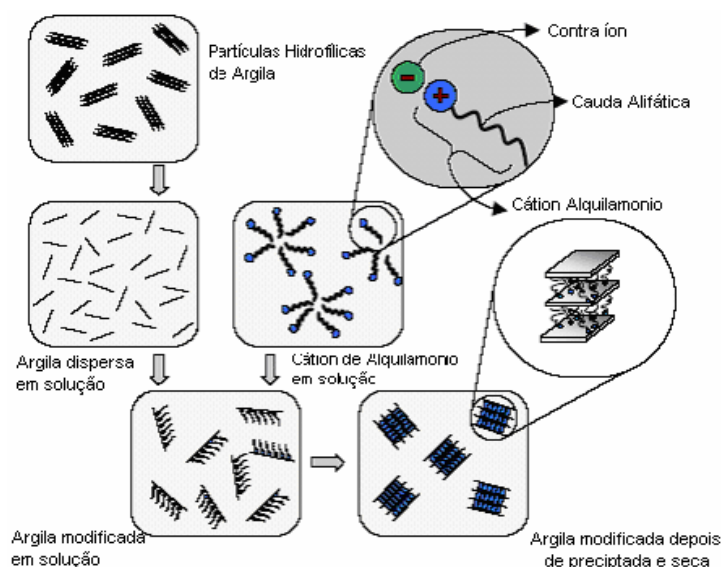


Figura 2.5 Representação esquemática do tratamento superficial da argila [8].

Através da modificação química da superfície das argilas, os sais orgânicos permitem uma penetração favorável dos precursores de polímeros nas regiões interlamelares. A habilidade do sal orgânico em permitir a delaminação da argila depende da sua natureza química assim como da polaridade e comprimento da cadeia [9].

Assim cada sistema precisará ser otimizado em termos da escolha do melhor agente modificador, que aumente a distância interlamelar na argila, mas que também possua compatibilidade com a matriz polimérica e não sofra degradação durante o processo de transformação.

2.1.4 Compatibilização em Nanocompósitos com Matrizes Apolares

Para polímeros apolares a intercalação direta com as lamelas da argila é difícil, pois mesmo após o tratamento superficial recebido, a argila ainda

permanece com seu caráter polar. Por isso, compatibilizantes são necessários para que a intercalação ocorra nesta situação. O compatibilizante age formando uma ponte entre as cadeias apolares da matriz polimérica e as superfícies polares da argila [10,11].

É importante ressaltar que o tratamento superficial da argila e a adição do compatibilizante à matriz polimérica são duas etapas distintas, independentes e complementares, que são adotadas para solucionar o problema da pobre miscibilidade entre poliolefinas e argila. Essas incompatibilidades são de natureza tanto termodinâmica como química. O primeiro tipo de obstáculo para a formação de uma estrutura esfoliada é o fato do empilhamento das camadas na montmorilonita ser muito estável e difícil de alcançar o estado deformado necessário para a formação dos nanocompósitos. O segundo impedimento é o fato das poliolefinas serem apolares, e conseqüentemente possuírem pouca afinidade com as lamelas da argila, que são polares [8].

A Figura 2.6 ilustra um sistema onde há incompatibilidade química entre o polímero e a argila, representando as interações existentes entre as cadeias do polipropileno (PP), as lamelas da montmorilonita modificada organicamente e as moléculas de um polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), que atua como agente compatibilizante [11].

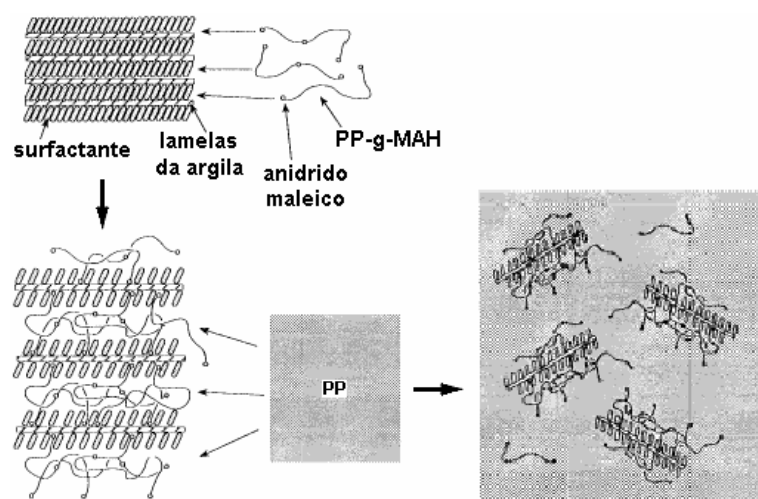


Figura 2.6 Nanocompósito de PP com uma argila montmorilonita organofílica, compatibilizado com PP-g-MAH [11].

2.1.4.1 Blendas Poliméricas

Por definição, as blendas poliméricas consistem de mistura mecânica de dois ou mais polímeros (e/ou copolímeros) sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles, onde o componente em menor quantidade constitui pelo menos 2%, em massa, da mistura.

Os agentes compatibilizantes são geralmente copolímeros (em bloco, graftizados ou aleatórios). Normalmente são adicionados teores significativos do agente compatibilizante à matriz polimérica apolar, e, portanto, torna-se necessário o conhecimento de blendas poliméricas.

O método mais simples para a obtenção de uma blenda polimérica é a mistura mecânica dos polímeros no estado fundido, o que pode ser feito, por exemplo, em uma extrusora. Esta é a mesma situação que ocorre durante a incorporação do agente compatibilizante à matriz polimérica apolar, juntamente com a argila organofílica [12].

2.1.4.2 Estado de Mistura em Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis. Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação de fases. Na realidade, uma blenda miscível nada mais é do que um polímero (soluto) que se dissolve completamente em outro polímero (solvente). Nas blendas imiscíveis são observadas duas ou mais fases.

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

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

onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Para que ocorra qualquer solução entre soluto e solvente a mudança de energia livre tem que ter um valor negativo ($\Delta G_m < 0$); nesse estado, há a formação de uma blenda miscível. Quando a energia livre de mistura de um sistema polimérico for positiva ($\Delta G_m > 0$), a blenda obtida será imiscível. Além disso, para que o sistema seja miscível e estável, a seguinte relação deve ser obedecida:

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

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i . Esta relação assegura a estabilidade sem a segregação de fases.

No caso da compatibilização de nanocompósitos com matrizes poliméricas apolares, seria desejável que se obtivesse uma mistura em nível molecular, através da formação de uma única fase, de modo que as lamelas da argila, que estão ligadas aos grupos polares das moléculas do agente compatibilizante, pudessem ser mais facilmente dispersas e distribuídas na matriz polimérica.

A escolha de um critério para avaliar miscibilidade em blendas poliméricas normalmente é baseada na medida de alguma propriedade que mostra a característica de cada componente. O comportamento do polímero na transição vítrea (T_g), por exemplo, pode ser observado pelo movimento térmico dos segmentos de moléculas em uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Quando dois polímeros são misturados em uma blenda, cada componente tem sua própria transição vítrea, a menos que as moléculas se encontrem misturadas numa escala de segmentos. Neste caso a mistura resultará numa única T_g , intermediária às dos polímeros individuais. A principal limitação deste critério ocorre quando ambos componentes têm temperaturas de transição vítreas muito próximas.

Quando há mistura de um polímero cristalizável com um polímero amorfo, um critério para miscibilidade pode ser realizado através do pico do ponto de fusão. Se o sistema é considerado miscível, a temperatura de fusão da blenda poderá ser mais baixa do que a do componente cristalizável puro [13].

Por outro lado, do ponto de vista tecnológico, um sistema é dito compatível quando as propriedades desejadas são atingidas, independente da interação termodinâmica. Assim, mesmo um sistema imiscível pode ser considerado compatível [12].

2.1.4.3 Microrreologia de Blendas Poliméricas

As propriedades de blendas poliméricas imiscíveis [12] dependem essencialmente de sua morfologia e, conseqüentemente, das condições de cisalhamento impostas no processamento durante sua preparação, assim como da compatibilidade química entre os seus componentes. Dessa forma, o domínio do desenvolvimento tecnológico de blendas está intimamente relacionado com a otimização das melhores condições de preparação da mistura, assim como da escolha adequada dos componentes e da composição.

A microrreologia é uma área da reologia que correlaciona os aspectos reológicos de fluxo durante as etapas de mistura ou moldagem com a morfologia de fases (microestrutura). O objetivo da microrreologia é prever as propriedades reológicas macroscópicas, especialmente, a viscosidade e a elasticidade do fundido para um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. A microrreologia é importante para blendas poliméricas devido ao fato de ser uma ferramenta valiosa para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final. O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas imiscíveis é bastante complexo, pois cada componente possui características reológicas próprias, o que gera dificuldades no processamento das blendas [13].

No caso dos componentes terem viscosidades diferentes, se o componente em menor quantidade tiver viscosidade mais baixa, ele se apresentará como partícula dispersa na matriz de maior viscosidade e, ainda, orientada na direção de fluxo. Caso contrário, isto é, se tiver viscosidade maior que a da matriz, o componente em menor quantidade estará grosseiramente

disperso e terá uma forma mais esférica [14]. Assim, a morfologia da blenda depende da razão de viscosidades, p , definida como a razão entre as viscosidades da fase dispersa, η_d , e da matriz, η_m , no estado fundido:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.3)$$

As partículas da fase dispersa tendem ao formato elíptico quando se tem valores de p inferior a unidade, tornando-se esféricas com valores de p superior a unidade, indicando uma maior dificuldade de deformação das partículas nesta condição. Uma dispersão mais adequada das partículas é obtida quando o valor de p se aproxima da unidade. Essa diferença de orientação dos domínios em função de sua viscosidade se dá pelo fato de que a razão de viscosidades determina a extensão da deformação das fases. Quando não há compatibilidade química entre os componentes de uma blenda imiscível, o tamanho da partícula da fase dispersa torna-se maior com o aumento da razão de viscosidades.

Em fluxos cisalhantes com regime estacionário, além da razão de viscosidades, a deformação da fase dispersa pode ser determinado por outro parâmetro adimensional, que é o número de capilaridade, Ca , definido por:

$$Ca = \frac{(\eta_m \cdot \dot{\gamma})}{\sigma / D} \quad (2.4)$$

onde η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, σ é a tensão interfacial e D é o diâmetro médio das partículas da fase dispersa. O fator $\eta_m \dot{\gamma}$ corresponde à tensão imposta pelo fluxo cisalhante e a relação σ / D corresponde à tensão interfacial, que age como resistência à deformação [15].

Acima de um dado valor crítico do número de capilaridade (Ca_{cr}) haverá a quebra das partículas, ou seja, se a tensão de cisalhamento local for maior que a tensão interfacial ocorrerá a ruptura das partículas. Assim, este número é usado para determinar se a deformação resultará em um tamanho de partícula de equilíbrio ou se haverá alguma desintegração em partículas menores. Isto pode ser avaliado em função do número capilar reduzido, dado por:

$$Ca^* = Ca / Ca_{cr} \quad (2.5)$$

Se Ca^* for inferior a 0,1 as gotas não deformam, mas se Ca^* estiver dentro do intervalo de 0,1 a 1 as gotas deformam, mas não quebram. Caso Ca^* esteja entre 1 e 4 as gotas se deformam e depois se dividem em duas gotas primárias, mas se Ca^* for superior a 4 as gotas se deformam em filamentos estáveis. O valor de Ca_{cr} é função do tipo de fluxo (cisalhante ou elongacional) e da razão de viscosidades [16].

O desenvolvimento da morfologia de blendas imiscíveis é determinado em função da competição entre os mecanismos de distribuição, dispersão e coalescência. A Figura 2.7 apresenta o mecanismo de desenvolvimento de morfologia de blendas imiscíveis proposto por Macosko.

Quando se analisam fluidos viscoelásticos as forças normais desenvolvidas na fase dispersa tendem a estabilizá-la, ou seja, a componente elástica do polímero fundido permite que seu formato seja mantido após a deformação. As condições de processamento interferem na distribuição de razões de aspecto e tamanho de partícula das blendas [14].

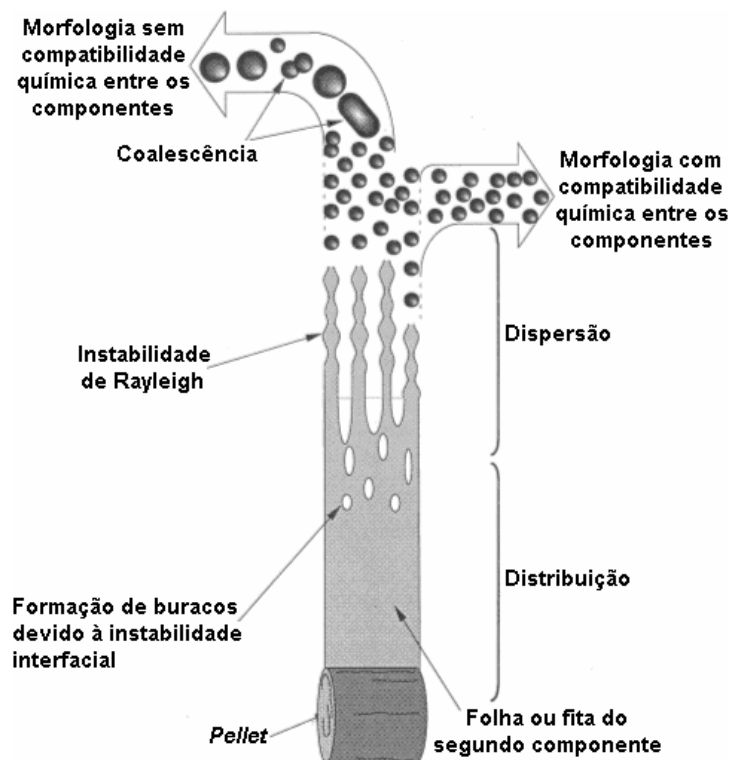


Figura 2.7 Mecanismo de desenvolvimento da morfologia em blendas poliméricas [14].

No caso de blendas de alta razão de viscosidade, a temperatura do fundido apresenta uma influência muito pequena na morfologia e, raramente as partículas quebram, mesmo sendo deformadas. Normalmente a razão de aspecto é menor que a das blendas com baixa razão de viscosidade [17].

2.1.4.4 Blendas de Polietileno (PE) com Copolímero Aleatório de Etileno e Acetato de Vinila (EVA)

Khonakdar et al. [18] estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas de blendas de polietileno de alta densidade (HDPE) com EVA e de polietileno de baixa densidade (LDPE) com EVA, correlacionando-as com as morfologias observadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O EVA utilizado possuía 18% de grupos acetato. Foi verificada a presença de um único pico de transição na região de T_g , o que seria um indicativo de formação de blendas miscíveis em ambos os sistemas. Entretanto, as morfologias das blendas mostraram a existência de duas fases, onde os domínios de EVA apresentaram-se dispersos nas matrizes de PE. Para as blendas com baixos teores de EVA (em torno de 20%, em massa), foram observadas morfologias com boa dispersão e pequeno tamanho de partículas de EVA, tanto na matriz de LDPE quanto na de HDPE. Porém, aumentando-se o teor de EVA, as blendas de HDPE/EVA mostraram a formação de uma morfologia mais grosseira em relação àquelas verificadas para as blendas de LDPE/EVA.

Alguns trabalhos [19,20] avaliaram o estado de mistura de blendas de PE com EVA, e de um modo geral, estas blendas são imiscíveis, porém compatíveis dependendo do tipo de morfologia gerada. Essa compatibilidade é maior quando se utiliza LDPE ou polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) como matriz, devido a menor tensão superficial em relação ao uso de HDPE. É possível obter compatibilidade entre HDPE e EVA desde que se utilizem teores moderados de EVA e que suas viscosidades sejam próximas uma da outra. Um fator importante é o teor de grupos acetato de vinila nas moléculas de EVA, de modo que quanto menor ele for, maior será a afinidade química entre o EVA e o PE, levando à obtenção de blendas com morfologia mais refinada.

2.1.5 Métodos de Caracterização das Estruturas dos Nanocompósitos

A estrutura formada nos nanocompósitos pode ser caracterizada por duas técnicas complementares: a difração de raios-x de alto ângulo (WAXS) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

De acordo com a evolução da intercalação para esfoliação, as lamelas de argila são afastadas pelas cadeias poliméricas, e este afastamento pode ser medido pelo deslocamento do pico característico da argila (001), numa varredura de difração de raios-x, uma vez que a distância entre planos cristalinos e o ângulo de difração estão correlacionados pela Lei de Bragg:

$$\lambda \cdot n = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2.6)$$

onde n é um número inteiro, d é a distância entre os planos cristalinos, θ é o ângulo de difração e λ é o comprimento de onda do feixe de raios-x. Nota-se que um aumento no espaçamento interlamelar (d) da estrutura da argila irá resultar em menores valores de ângulos de difração (θ) [2,7].

Logo, com a obtenção da estrutura esfoliada, os picos de difração referentes ao espaçamento das lamelas da argila desaparecem do difratograma devido à obtenção de distâncias elevadas entre as camadas, o que promove uma falta de organização destas estruturas nos nanocompósitos esfoliados. Portanto, através do monitoramento da posição, forma e intensidade dos picos obtidos por WAXS, tem-se medidas quantitativas que comprovam o espaçamento entre as lamelas de argilas e a possibilidade de analisar, também, a cinética de intercalação do polímero [2].

A simples ausência do pico de difração característico da nanoargila, em um difratograma obtido por WAXS, não pode ser considerada como único indício de que a estrutura do nanocompósito esteja esfoliada. *Morgan e Gilman* [21] mostraram que alguns fatores, como a diluição da nanoargila na matriz polimérica e a orientação preferencial de suas lamelas, podem causar o alargamento deste pico da nanoargila. Deste modo, o uso apenas da técnica de difração de raios-x para caracterizar um nanocompósito pode gerar interpretações incorretas sobre a estrutura obtida.

Pela microscopia eletrônica de transmissão, que é uma das ferramentas mais utilizadas no estudo da morfologia e microestrutura dos materiais, pode-se observar visual e qualitativamente a estruturação, distribuição das fases e o grau de intercalação da argila na matriz polimérica. As micrografias de MET permitem avaliar se a morfologia obtida corresponde àquela analisada por WAXS, além de mostrar o estado de dispersão e distribuição da carga pela matriz polimérica, e é uma medida utilizada geralmente como análise complementar aos resultados obtidos por WAXS [2].

Para a obtenção de resultados confiáveis por MET, deve-se ter um cuidado muito especial na preparação das amostras, para garantir que a estrutura estudada seja uma representação fiel da estrutura desenvolvida em todo o nanocompósito. Caso não ocorra dispersão uniforme das lamelas, uma amostra analisada não representará a morfologia do nanocompósito como um todo, isto é, a imagem obtida por uma amostra retirada de uma dada região pode exibir uma estrutura intercalada, enquanto que outras amostras de outras regiões podem exibir estruturas esfoliadas, presença de aglomerados de argila ou ainda não conter a presença de argila. Isto pode ocorrer, porque além da quantidade de argila utilizada ser muito pouca, o tamanho das amostras coletadas para MET é também extremamente pequeno.

Liu et al. [22] estudaram a morfologia desenvolvida em nanocompósitos de poliéster com argila montmorilonita modificada organicamente, obtidos via intercalação no estado fundido (Figura 2.8).

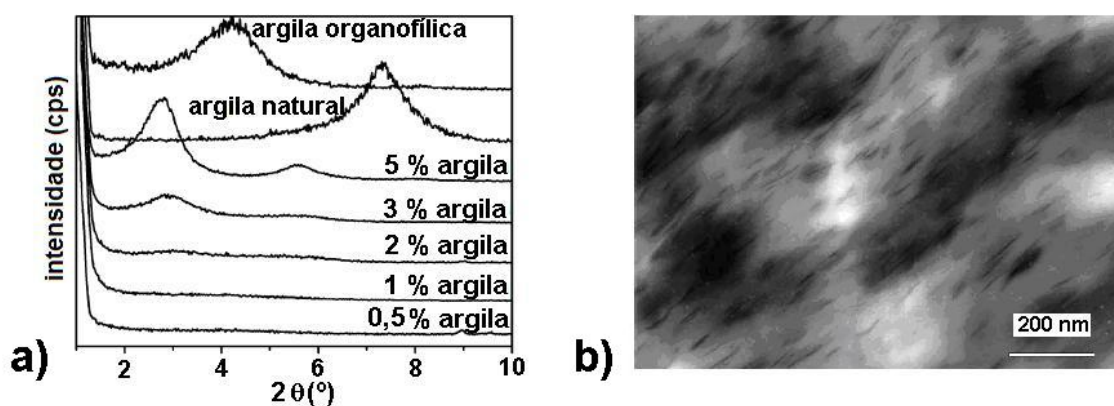


Figura 2.8 (a) Difratoograma de nanocompósitos de poliéster com argila organofílica por WAXS, e (b) micrografia obtida por MET de nanocompósito com 2% de argila organofílica [22].

A Figura 2.8-a mostra que o tratamento superficial das lamelas da argila provocou um aumento no espaçamento basal, deslocando o pico característico da argila para um valor de ângulo de difração menor. Nota-se, também, que a adição de até 2% de argila gera nanocompósitos com estruturas esfoliadas, e que acima deste teor passa-se a observar novamente o pico característico da argila, indicando que parte das lamelas ainda possui uma regularidade quanto à sua disposição, isto é, elas estão intercaladas pelo polímero. Pela Figura 2.8-b, comprova-se que o nanocompósito produzido com 2% de MMT organofílica possui estrutura esfoliada [22].

Outra forma de medir a esfoliação/intercalação da argila ou a sua dispersão e distribuição poderia ser através das medidas das propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos, já que estas são muito sensíveis à sua estrutura nanoescalar. Quando realizadas junto com medidas de WAXS e de MET podem auxiliar na caracterização do estado de dispersão das lamelas da argila organofílica e da estrutura obtida no nanocompósito. Ademais, o estudo das propriedades reológicas dos nanocompósitos também permite otimizar as condições de processamento destes materiais.

2.1.6 Métodos de Preparação de Nanocompósitos

A incorporação de argilas organofílicas em polímeros pode ser realizada através da polimerização “in-situ” do monômero que formará a matriz do nanocompósito, da intercalação do polímero em solução, ou da mistura no estado fundido.

Na polimerização “in-situ”, representada pela Figura 2.9, a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero líquido (ou solução do monômero). Com a adição do iniciador, a reação de polimerização começa no interior das regiões interlamelares. A expansão ocorre devido à atração das moléculas polares do monômero pela superfície das lamelas de argila. Com o início da polimerização, a polaridade das moléculas intercaladas produzidas por esta reação diminui, deslocando o equilíbrio termodinâmico e provocando a

difusão de outras moléculas de monômero para dentro das regiões interlamelares, sendo possível assim separar e, eventualmente esfoliar, as lamelas da argila organofílica. Ao final da polimerização, as lamelas tendem a ficar dispersas em uma escala nanométrica [4].

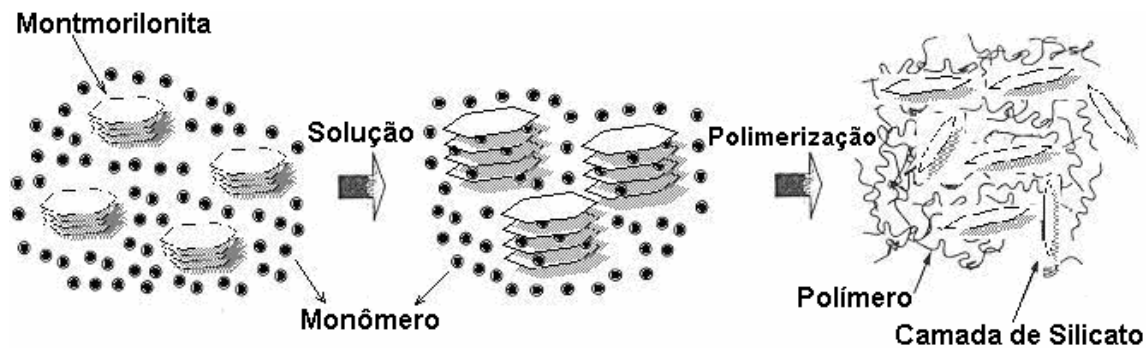


Figura 2.9 Método de intercalação do monômero [4].

Já o método da intercalação do polímero em solução (Figura 2.10) é baseado em um sistema com solvente orgânico polar, no qual o polímero e a argila organofílica são solúveis na presença do solvente. As camadas da argila são primeiramente inchadas no solvente, que pode ser, por exemplo, água quente, clorofórmio ou tolueno. Quando as soluções de polímero e das lamelas de argila são misturadas, as cadeias poliméricas são intercaladas e substituem o solvente dentro da região entre as lamelas. Depois da remoção do solvente a estrutura intercalada permanece, resultando em um nanocompósito.

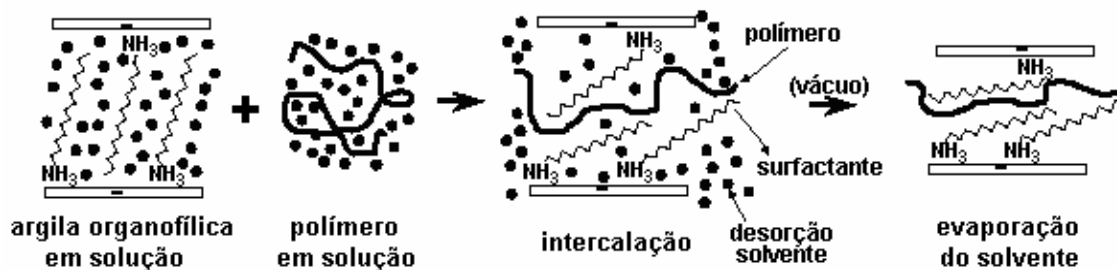


Figura 2.10 Intercalação do polímero em solução [5].

A correta seleção de um solvente é importante para a obtenção de um nanocompósito esfoliado. Este método não é uma das formas mais utilizadas

comercialmente na produção de nanocompósitos, pois os solventes são de alto custo e alguns deles podem ser tóxicos, além de que nem sempre haverá um solvente que seja compatível tanto com o polímero quanto com a argila organofílica [5].

Por fim, há o método de mistura no estado fundido, cujos mecanismos envolvidos estão representados na Figura 2.11.

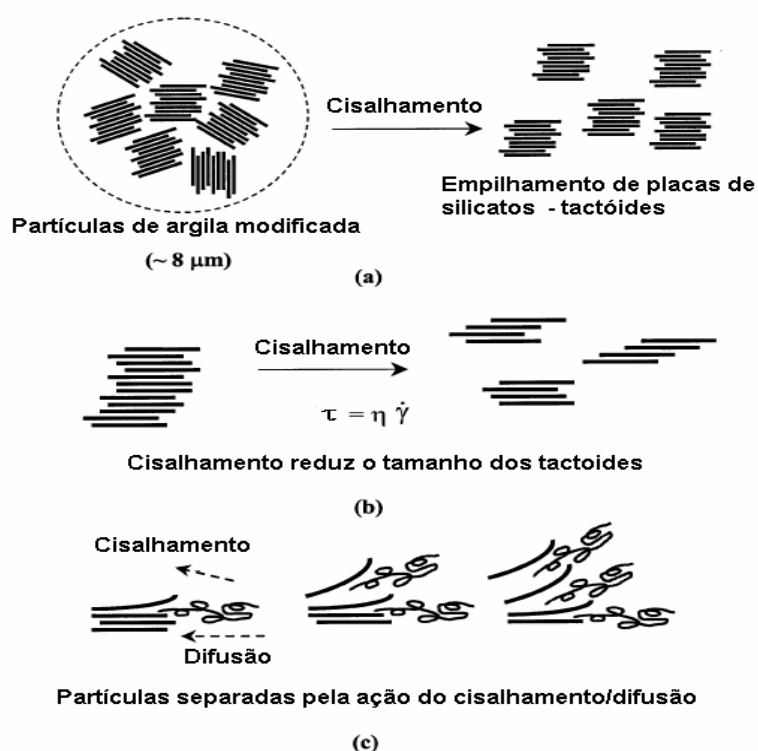


Figura 2.11 Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas no método de intercalação no fundido [23].

As forças de cisalhamento facilitam a quebra dos aglomerados grandes, enquanto que a extensão da esfoliação das nanocargas é determinada mais pela compatibilidade entre a matriz polimérica e as lamelas da argila. A argila natural consiste de grandes aglomerados, subdivididos em menores partículas primárias, que por sua vez são compostas de tactóides, constituídos de camadas de argila não separadas. A completa separação das lamelas ocorre somente na presença de interações muito favoráveis entre argila e polímero. Assim, a intensidade do cisalhamento numa extrusora, por exemplo, pode

somente diminuir o tamanho dos tactóides quando a compatibilidade química não é forte o suficiente. Por outro lado, quando o tratamento químico da argila e o polímero são compatíveis, quase qualquer conjunto de condições de processamento pode ser utilizado para produzir nanocompósitos esfoliados.

Quando a argila e o polímero não possuem uma boa compatibilidade, a otimização das condições de processo determinará a morfologia final do nanocompósito. Assim as forças de cisalhamento para a esfoliação da argila são importantes somente no início da quebra dos tactóides. A quebra posterior dos tactóides é causada pela compatibilidade dos constituintes e não pelas forças de cisalhamento. Estas irão contribuir, posteriormente, para a homogeneização constante da mistura [23].

Geralmente, baixas concentrações de argila são incorporadas nos nanocompósitos, não só pela sua significativa eficiência na modificação das propriedades, mas também devido ao fato de que altos níveis de argila aumentam a viscosidade do sistema, diminuindo a sua processabilidade [4].

Vaia e Giannelis [24,25] desenvolveram um modelo termodinâmico para explicar a formação de nanocompósitos pela mistura no estado fundido. Os principais fatores que contribuem para as mudanças de energia livre durante a formação do nanocompósito são: o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila; as mudanças de conformação das moléculas do surfatante; e a ocorrência de novas interações moleculares entre o polímero e o surfatante e a superfície das lamelas da argila. Portanto a intercalação é determinada pela ação concorrente de mudanças entrópicas e entálpicas.

Embora a conformação das cadeias poliméricas dentro das galerias seja na forma de cadeias estendidas, o que resulta na diminuição global da entropia das mesmas, esta dificuldade pode ser compensada pelo aumento da liberdade conformacional das moléculas dos surfatantes, assim como das lamelas da argila separadas devido à formação de um meio menos confinado. Assim, estes dois efeitos opostos fazem com que a variação entrópica total do sistema seja pequena e negativa. Portanto, a intercalação do polímero deve ser governada, principalmente, por variações entálpicas.

A entalpia de mistura pode ser assumida como favorável, já que ocorrerá maximização da magnitude e do número de interações entre as cadeias poliméricas e as moléculas do surfatante fixadas nas superfícies das lamelas da argila quando ambos tiverem grupamentos polares, pois estas interações ocorrem espontaneamente.

Portanto, a esfoliação irá ocorrer apenas em sistemas onde a matriz polimérica e a argila são compatíveis, ou seja, quando o surfatante com o qual a argila foi tratada possui uma cadeia alifática que possui afinidade com as cadeias poliméricas da matriz. Entretanto, é possível maximizar o processo de intercalação através de estudos mais detalhados das condições de processamento do nanocompósito e da utilização de agentes compatibilizantes, em casos onde a matriz polimérica é apolar [24,25].

Dennis et al. [26] chegaram às mesmas conclusões em seus estudos sobre a influência de parâmetros de processamento na obtenção de nanocompósitos através da mistura no estado fundido. A Figura 2.12 contém as estruturas de nanocompósitos possíveis de serem obtidas, com base nas interações químicas existentes entre o polímero e a argila organofílica e no efeito das condições de processamento.

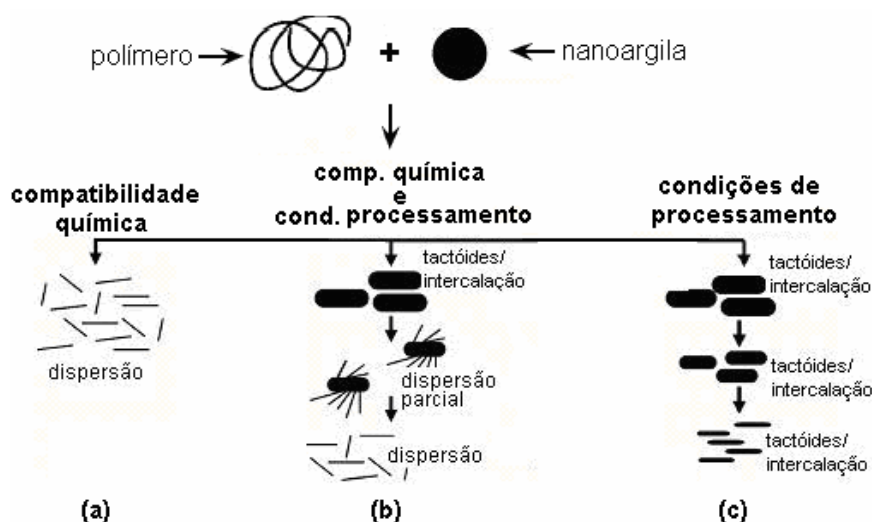


Figura 2.12 Interações entre polímeros e silicatos [26].

Na existência de uma forte compatibilidade química entre os materiais (Figura 2.12-a), a esfoliação é mais facilmente alcançada não sendo tanto

influenciada pelas condições de processamento. Já para uma situação onde as interações químicas entre os componentes do nanocompósito são fracas (Figura 2.12-b), as condições de processamento são fundamentais para promover a obtenção de uma estrutura esfoliada. Por fim, quando o polímero e a argila organofílica não apresentam compatibilidade (Figura 2.12-c), as condições de processamento podem ser aprimoradas para a obtenção de estruturas intercaladas, mas a esfoliação dificilmente irá ocorrer. Neste último caso, o uso de agentes compatibilizantes poderá permitir que se alcance estruturas esfoliadas, segundo o caminho descrito para situação “b” [26].

Fornes et al. [23] estudaram os efeitos de diferentes pesos moleculares de PA6 na formação e esfoliação de nanocompósitos com montmorilonita, em extrusora de rosca dupla. Observaram que o PA6 de menor peso molecular não apresentava esfoliamento da argila, enquanto que as de peso molecular médio e alto apresentavam este esfoliamento, como mostra a Figura 2.13. Concluíram que em sistemas mais viscosos, a transferência de tensões do polímero para a argila era mais intensa resultando na separação das lamelas da mesma.

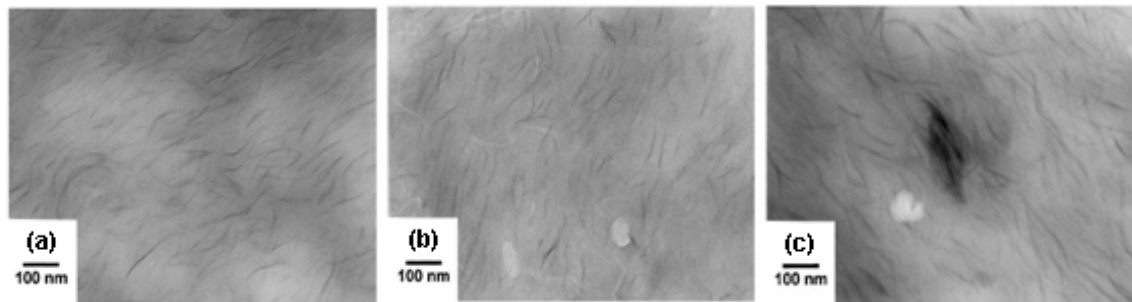


Figura 2.13 Micrografias de MET de nanocompósitos de PA6 com argila montmorilonita organofílica de a) alto, b) médio e c) baixo peso molecular [23].

Xu et al. [27] observaram que a adição de até 10%, em massa, de ácido acrílico ao HDPE promoveu a obtenção de nanocompósitos com estruturas esfoliadas e bem dispersas, quando comparados às morfologias obtidas nos nanocompósitos de HDPE sem a presença de agentes compatibilizantes.

Chrissopoulou et al. [28] mostraram que a morfologia de nanocompósitos de PE com silicatos lamelares pode ser controlada através da modificação de suas interações com a matriz polimérica apolar utilizando agentes compatibilizantes. Nanocompósitos com estruturas intercaladas e esfoliadas foram obtidas dependendo do tipo e da concentração do compatibilizante utilizado. Verificou-se que a esfoliação é facilitada quanto maior for o teor de agente compatibilizante utilizado.

Chaudhary et al. [29] analisaram a morfologia de nanocompósitos de EVA com argila organofílica, obtidos via intercalação no estado fundido. Foram utilizados diferentes tipos de EVA, com teores de acetato de vinila (VA) de 9, 18 e 28%, e duas argilas organofílicas com tratamentos superficiais distintos (um apolar e outro polar). A caracterização das estruturas foi realizada por WAXS e MET. Com o aumento do teor de VA na matriz, a obtenção de estruturas esfoliadas torna-se favorável até um valor limite (28%), a partir de onde não se observa maiores variações no nível de esfoliação e no grau de dispersão da nanoargila, pois a matriz se torna muito elástica. Dessa forma, a produção de nanocompósitos de EVA com argilas organofílicas não deve necessitar o uso de agentes compatibilizantes.

Lee et al. [30] também caracterizaram nanocompósitos de EVA, contendo 40% de acetato de vinila, com nanoargila e, neste caso, notaram que em todos os casos obteve-se uma morfologia esfoliada e bem dispersa.

Martins [31] estudou nanocompósitos de polipropileno (PP) tenacificados com EVA, contendo 8 e 18% de VA, produzidos via mistura no estado fundido. Foram utilizadas duas argilas montmorilonita, sendo o surfatante de uma delas polar e da outra apolar. Em algumas composições, polipropileno graftizado com ácido acrílico foi utilizado como agente compatibilizante entre as fases PP e EVA. Análises de WAXS indicaram a presença de estruturas intercaladas em todos os nanocompósitos com argila com surfatante apolar e redução do tamanho das galerias na argila com surfatante polar, devido à sua degradação, confirmada por TGA. Análises de MEV indicaram a existência de uma morfologia bifásica, sendo o PP a matriz e o nanocompósito de EVA com argila a fase dispersa. A argila está presente no interior do EVA e na interface entre

PP e EVA, e a adição do agente compatibilizante alterou a morfologia, reduzindo o tamanho da fase dispersa.

Yang et al. [32] estudaram a obtenção de nanocompósitos de LDPE com argila montmorilonita modificada, utilizando EVA como compatibilizante, com diferentes polaridades (3, 7, 12, 20 e 27% de VA). Vários métodos de mistura foram empregados, sendo a obtenção de um concentrado de EVA com argila e posterior diluição na matriz de LDPE em extrusora de rosca dupla a que apresentou os melhores resultados de intercalação e esfoliação com boa dispersão. A eficiência de compatibilização se deu através do uso de EVA com no máximo 20% de VA, pois acima deste valor este copolímero passa a ter um comportamento muito borrachoso, o que modificaria as características intrínsecas da matriz do nanocompósito (neste caso o LDPE).

Marini et al. [33] avaliaram a influência de parâmetros reológicos na obtenção de nanocompósitos de polietileno e montmorilonita tratada com surfatante apolar, compatibilizados com EVA, obtidos via mistura no estado fundido. Foram utilizados dois polietilenos (HDPE e LDPE) e dois tipos de EVA (com mesmo teor de VA e diferentes índices de fluidez). Os nanocompósitos foram caracterizados por WAXS e análises reológicas. Verificou-se que o processo de intercalação e a morfologia desenvolvida são dependentes da viscosidade e da elasticidade da matriz polimérica. Os melhores níveis de intercalação e de dispersão foram observados em sistemas com baixas razões de viscosidades e elasticidades. Devido à imiscibilidade entre PE e EVA, foram obtidas blendas de PE com partículas dispersas de nanocompósitos de EVA com argila, estando a argila presente somente no interior do EVA.

2.2 Processo de Extrusão

Na produção de nanocompósitos pelo método da intercalação no estado fundido, utiliza-se, geralmente, extrusoras de rosca dupla, pois estas apresentam uma melhor eficiência de mistura, transferência de calor e controle de temperatura quando comparadas às extrusoras de rosca única [34].

2.2.1 Princípios Básicos do Processo de Extrusão

No processo de extrusão, uma rosca arquimediana, girando dentro de um barril aquecido, arrasta o material polimérico que é alimentado, por meio de um funil, em uma de suas extremidades, através das zonas aquecidas do barril. Conseqüentemente, o polímero é aquecido, fundido e forçado, sob pressão, a passar através de uma abertura na extremidade oposta, denominada matriz, produzindo assim um perfil contínuo, de seção transversal constante e de formato equivalente ao desta matriz. O material extrudado é resfriado progressivamente, até tornar-se sólido [35]. A Figura 2.14 abaixo exemplifica um processo de extrusão em uma extrusora de rosca única.

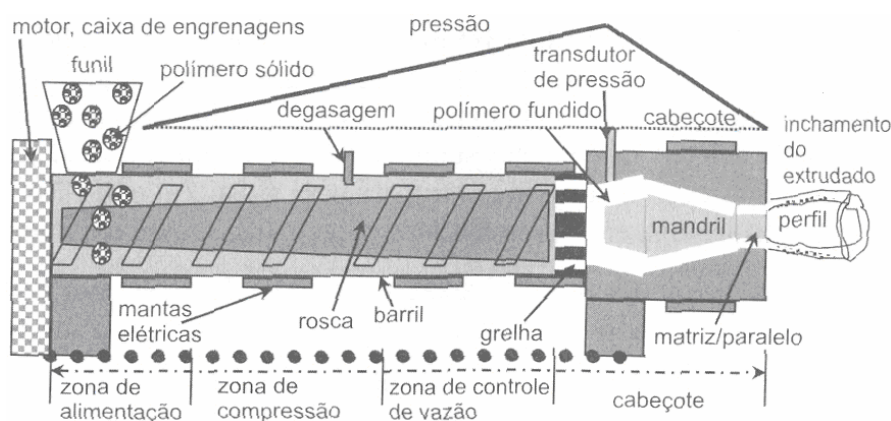


Figura 2.14 Esquema de uma extrusora com suas partes funcionais [35].

As roscas utilizadas no processo de extrusão costumam apresentar três zonas distintas, conforme apresentado na Figura 2.14. Primeiro há uma zona de alimentação, seguida de uma zona de compressão (ou fusão), e por fim uma zona de dosagem (ou controle de vazão).

As principais variáveis operacionais são: a velocidade de rotação da rosca e o perfil de temperatura no barril. Já as principais variáveis de projeto são o diâmetro e comprimento da rosca, também conhecido por razão L/D . Este último determina o tempo de residência do polímero na rosca e a superfície do barril disponível para a transferência de calor e para o

cisalhamento. Detalhes do projeto do perfil da rosca contribuem para a qualidade da plastificação e da homogeneização do polímero fundido.

O transporte na extrusora de rosca única é do tipo fluxo induzido por arraste, devido ao movimento relativo entre a rosca e o barril, e fluxo devido à existência de uma queda de pressão ao longo do canal da rosca. O perfil de velocidades é simples, onde o polímero fundido faz um movimento helicoidal dentro do canal da zona de dosagem, em direção a saída da rosca [35].

2.2.2 Extrusora de Rosca Dupla

Em uma extrusora de rosca dupla, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril, cujo perfil da seção transversal é semelhante ao formato de um número oito deitado. Normalmente, as roscas estão intercaladas, isto é, o filete de uma rosca está dentro do canal da outra rosca. As roscas podem ambas girar no mesmo sentido, sendo, portanto, denominadas de co-rotacionais, ou no sentido oposto, conhecidas por contra-rotacionais [34,36], conforme indicado na Figura 2.15.

Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca dentro do canal da outra funciona como um tipo de pá, que empurra o material de forma positiva para frente; e este vai alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro. Este padrão de transporte contínuo e uniforme permite que a extrusora de rosca dupla seja uma bomba de transporte bem mais positiva e eficiente em relação à extrusora de rosca única e, portanto, são recomendadas para operações de extrusão de alta taxa de produção.

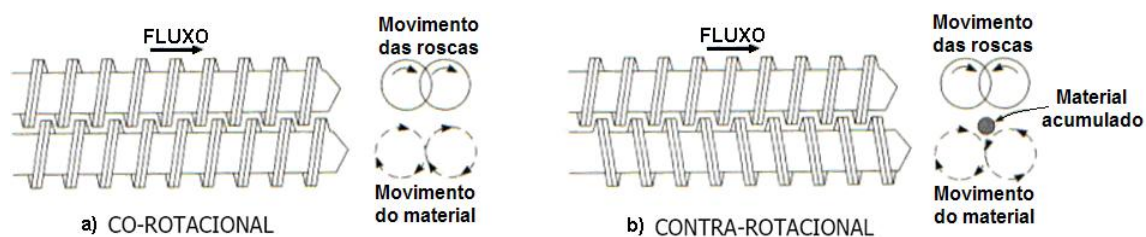


Figura 2.15 Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas: (a) co-rotacional e (b) contra-rotacional [36].

A ação de mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa que na extrusora de rosca única, visto que na região de intercalação das roscas, boa parte do fluxo do polímero fundido é dividido e transferido de um canal de uma rosca para o canal da rosca adjacente. Nesta situação, tem-se o fluxo cisalhante e elongacional. Essa ação de mistura é mais eficiente no caso das roscas co-rotacionais quando comparadas às roscas contra-rotacionais, devido a maior alternância de fluxo de uma rosca para a outra. Também uma quantidade maior do polímero é exposta às paredes aquecidas do barril em função do polímero fundido contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante.

A natureza auto-limpante das extrusoras de rosca dupla também contribui para reduzir a probabilidade de estagnação do polímero, sendo esta ação bem mais eficiente nas roscas co-rotacionais que nas roscas contra-rotacionais. Esta combinação de alta eficiência de mistura e aquecimento térmico rápido e uniforme para fusão, aliados a ação de autolimpeza mais eficiente, torna a extrusora de rosca dupla co-rotacional ideal para operações que envolvam a mistura entre dois ou mais componentes, como é o caso da produção de nanocompósitos via intercalação no estado fundido. O transporte na extrusora de rosca dupla intercalada é sempre positivo para qualquer tipo de material, e sua eficiência depende somente de como o filete de uma rosca fecha o canal da outra rosca [34,36].

Na produção de nanocompósitos via intercalação no estado fundido, as extrusoras de rosca dupla co-rotacional apresentam vantagens, em relação aos demais tipos de extrusoras, como uma melhor incorporação e homogeneização da nanoargila, sem que seja excedida a temperatura de degradação dos materiais; uma boa homogeneização de dois ou mais polímeros com diferentes viscosidades, no caso da necessidade de se utilizar um agente compatibilizante; uma promoção de cisalhamento e história de aquecimento uniforme; além de uma permissão de controle mais preciso sobre a mistura.

O perfil de velocidades desenvolvido é mais complexo e algumas vezes muito difícil de descrever. A região de intercalação é a mais difícil de ser visualizada, pois apresenta vazamento do fluxo, o que interfere no perfil de

velocidade de transporte positivo. Esta desvantagem faz com que seja difícil projetar um conjunto completo de roscas duplas. Por outro lado, os padrões de fluxo mais complexos que ocorrem na extrusora de rosca dupla são os responsáveis pela sua série de vantagens comentadas anteriormente [34,36].

2.2.3 Mecanismos de Mistura

Na extrusão de polímeros, a mistura afeta significativamente as propriedades do material e a sua processabilidade. A homogeneização térmica do fundido é importante tanto para o controle do fluxo em materiais com forte dependência da viscosidade com a temperatura, como para a prevenção de pontos de calor onde pode ocorrer degradação térmica [35,36].

Se ocorrer a total dispersão dos aglomerados, cada partícula terá interação total com o polímero, sendo inteiramente molhada por este, e durante o uso do produto final, a transferência das tensões do polímero através dessa partícula isolada pode ser máxima. Durante a mistura são aplicadas forças, através da tensão mecânica do fundido polimérico, sobre os componentes do compósito e estas forças quebram os aglomerados. Estas forças dependem da viscosidade da matriz polimérica para que a dispersão seja eficaz. Uma boa dispersão associada a uma boa distribuição pode seguir caminhos distintos, como os representados na Figura 2.16.

O nível das tensões que a matriz polimérica transfere para os aglomerados, na tentativa de quebrá-los, é diretamente proporcional à sua viscosidade ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$), considerando uma dada taxa de cisalhamento constante aplicada sobre a mistura. Se a viscosidade do polímero fundido for baixa, o nível das tensões transferidas aos aglomerados também será baixo, e o inverso ocorrerá caso a viscosidade da matriz polimérica seja elevada.

No caminho indicado por “1”, na Figura 2.16, a matriz polimérica apresenta baixa viscosidade, e neste caso primeiramente é gerada uma boa distribuição e má dispersão. Somente depois de muito tempo sob cisalhamento

nestas condições, e assumindo que o polímero não degrade após todo este tempo, o estado final de boa distribuição e boa dispersão é atingido.

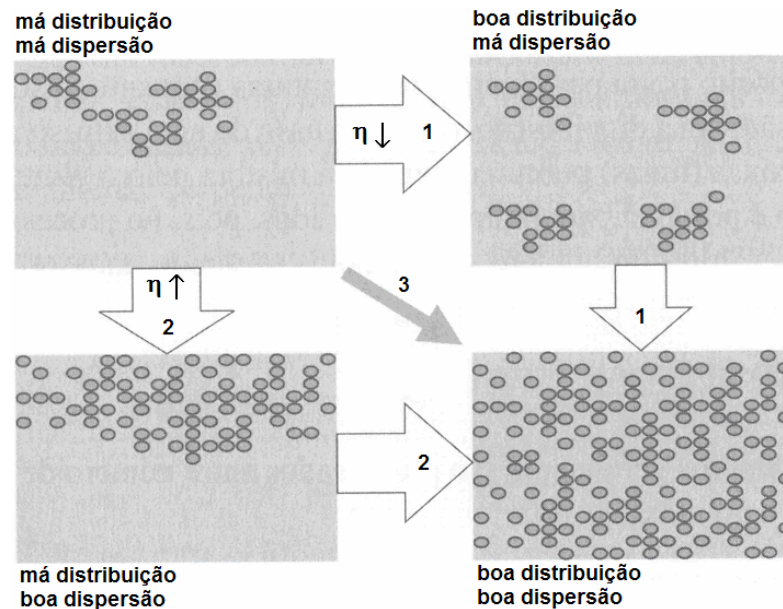


Figura 2.16 Possíveis rotas para misturar um polímero com uma segunda fase (aditivos) [35].

Pelo caminho indicado por “2”, na Figura 2.16, tem-se uma matriz polimérica de viscosidade elevada, e inicialmente se atinge boa dispersão e má distribuição. Somente após muito tempo sob cisalhamento nestas condições é que se pode, eventualmente, alcançar o estado final adequado, dependendo ainda das características elásticas do polímero para que ocorra boa distribuição. Pelo caminho indicado por “3”, mantendo-se inicialmente a matriz polimérica com alta viscosidade para ocorrer a dispersão e logo a seguir reduzir a sua viscosidade para ocorrer boa distribuição, é atingido rapidamente o nível de boa mistura pretendido. Para realizar este último caminho, utiliza-se um perfil de temperatura ao longo do barril da extrusora, iniciando-se com baixa temperatura, e conseqüentemente alta viscosidade, na região de alimentação, até atingir temperaturas maiores, ou seja, baixa viscosidade, já próximo à zona de controle da vazão.

Para baixas viscosidades necessita-se de alta energia para dispersão, e por isso, se trabalha com viscosidades altas. Na fusão, o polímero não permite

que uma boa mistura ocorra, pois neste estado a viscosidade é muito baixa, e pela hierarquia de regimes viscosos ocorre apenas boa distribuição e não boa dispersão. Neste caso, regiões de viscosidade baixa escorregam levando os aglomerados em bloco. Portanto, o uso de equipamentos onde o composto passa por diversas temperaturas enquanto mistura, favorece ora a dispersão e ora a distribuição, como é o caso de uma extrusora.

O fluxo turbulento é um mecanismo muito eficiente para a mistura. O critério para manter um fluxo turbulento dentro de um tubo depende do número de Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad (2.7)$$

onde D é o diâmetro do canal por onde o fluido escoar, v é a velocidade média do fluxo neste canal, ρ é a densidade do fluido e η é a sua viscosidade.

Como regra geral, o número de Reynolds deve ser maior que 2100 para que o fluxo seja considerado turbulento. Mas devido à alta viscosidade dos polímeros fundidos, o fluxo turbulento torna-se extremamente difícil de conseguir. Nos mais diversos tipos de processamento de polímeros, o número de Reynolds situa-se, geralmente, no intervalo entre 0,1 e 100. Então, o único mecanismo de mistura para os polímeros fundidos é o fluxo laminar com movimentos caóticos [35].

Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura possuem baixa capacidade de mistura. Portanto, recomenda-se o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa homogeneidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Elementos de mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto os elementos de mistura dispersiva são necessários somente quando aglomerados de partículas no composto precisam ser quebrados em partículas menores [34-37].

As principais características desejáveis para as seções de mistura distributiva são que o fluido deve ser submetido a uma deformação cisalhante significativa, e que ele deve ser dividido durante o fluxo, com operações freqüentes de reorientação dos elementos de fluido. Estas seções devem evitar

o superaquecimento do polímero fundido, o que levaria à sua degradação térmica [36,37].

Estas seções de mistura distributiva podem ser utilizadas nos processos de conformação de nanocompósitos poliméricos, como por exemplo, no sopro de filmes tubulares, o que promoveria uma melhor distribuição das lamelas de argila ao longo da espessura dos filmes.

Já os dispositivos de mistura dispersiva devem possuir uma região de alta pressão, onde todos os elementos do fluido são submetidos a elevadas tensões de cisalhamento, e esta região de alta pressão deve ser projetada de tal forma que a exposição às altas tensões seja uniforme e de curta duração, para conseguir quebrar os aglomerados na matriz polimérica [36,37].



Figura 2.17 Seção de mistura dispersiva do tipo turbina.

A seção de mistura dispersiva do tipo turbina (Figura 2.17), utilizada em extrusoras de rosca dupla, promove um alto nível de cisalhamento quando o polímero fundido atravessa por entre suas aberturas estreitas conforme ele gira junto com a rosca, auxiliando na quebra dos tactóides da argila durante a produção de nanocompósitos.

2.2.4 Extrusora de Rosca Dupla Modulada

O avanço tecnológico no desenvolvimento das extrusoras de rosca dupla levou à modulação das roscas e do barril. A configuração da rosca pode ser alterada de acordo com a aplicação, mudando a seqüência, tipo e quantidade dos elementos ao longo do eixo da rosca. Já as partes seccionadas do barril

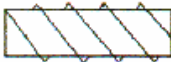
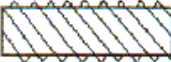
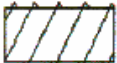
podem ser alteradas conforme a posição de alimentação dos materiais ou dos pontos de degasagem [38].

Em uma extrusora de rosca dupla modulada, a configuração do perfil das roscas irá depender da função de cada uma de suas regiões e das características intrínsecas do material a ser processado [34].

Os elementos de condução são utilizados com diferentes passos ou ângulos de hélice. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento com uma vazão e uma velocidade constantes. Um passo largo é usado para gerar baixo grau de enchimento na região de abertura de alimentação ou de degasagem, porém o tempo de residência é pequeno. Um passo curto é usado para gerar alto grau de enchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, favorecendo o processo de transferência de calor e a capacidade de bombeamento [37,38]. A Tabela 2.1 contém alguns elementos de condução.

O elemento de rosca de passo reverso (ou esquerdo) gera fluxo contrário à direção da matriz. O passo de fluxo para frente deve sobrepor à resistência imposta pelo passo reverso, resultando em um aumento de pressão localizado. O grau de enchimento chega ao valor máximo na região imediatamente anterior a este elemento de rosca, criando uma vedação de fundido. O elemento de rosca de passo reverso pode ser utilizado como barreira de separação entre as regiões de degasagem ou para melhorar a mistura quando combinados com elementos de mistura. Este último elemento aumenta o tempo de residência e o cisalhamento.

Tabela 2.1 Características e capacidade de transporte de elementos de condução [38].

Elementos	Característica	Capacidade de Transporte
	Passo direito e largo	Alta e rápida
	Passo direito e curto	Alta e lenta
	Passo esquerdo	Componente de contra-pressão

Os elementos de malaxagem são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura, como mostrado na Figura 2.18.

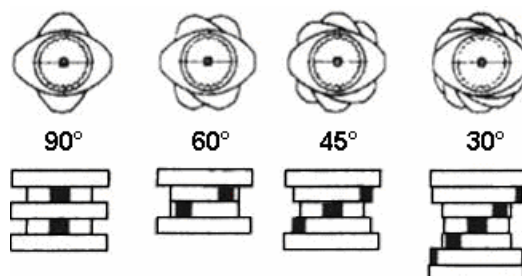




Figura 2.18 Elementos de malaxagem com os discos defasados [38].

Sucessivos discos permitem a mudança do material para canais adjacentes. A abertura do canal na direção axial é dependente do ângulo entre os discos sucessivos. Aumentando-se o ângulo, melhora-se o desempenho na mistura axial.

Os discos podem ser agrupados com relação à direção de transporte. Os de sentido direito ou positivo permitem a mistura do material através das aberturas formadas pelos ângulos equivalentes entre os discos. Os neutros não têm capacidade de transporte e dependem dos elementos positivos que forçam o fluxo a sobrepor tais elementos. Por fim, os discos de sentido esquerdo ou negativo produzem uma contrapressão que é acompanhada de um aumento no grau de enchimento, no sentido contrário ao fluxo; entretanto, a queda de pressão é menor do que com elementos de condução de passo reverso, devido às aberturas formadas pelos ângulos entre sucessivos discos. A Tabela 2.2 contém informações dos elementos de malaxagem.




Tabela 2.2 Direção de transporte dos discos de mistura [38].

Elementos	Característica	Mistura	Capacidade de transporte
	Neutro (90°)	Alta	Baixa
	Passo direito (30°)	Média	Alta
	Passo esquerdo (30°)	Média (poço fundo)	Componente de contra-pressão

Discos largos permitem fluxo na direção axial, tanto a favor como contra o fluxo, e aumentam o cisalhamento favorecendo a fusão ou dispersão de uma segunda fase. Discos estreitos promovem uma boa mistura distributiva radial e alta capacidade de transporte [37,38]. A Tabela 2.3 contém informações com base na largura dos elementos de malaxagem.

A mistura distributiva é ativada em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional com o uso de elementos de malaxagem estreitos e com pequenos ângulos entre os discos, hélices com interrupções e misturadores dentados. O aumento da contrapressão acompanhado do elemento de passo reverso e da válvula de orifício ajustável aumenta a circulação de material através dos espaços [38].

Tabela 2.3 Largura dos discos de mistura [38].

Elementos	Característica	Mistura	Deformação de cisalhamento
	Discos largos	Baixa	Alta
	Discos médios	Média	Média
	Discos estreitos	Alta	Baixa

A mistura dispersiva utiliza elementos de mistura com discos largos e ângulos grandes, pois aplicam altas tensões e altas taxas de deformação sobre o material, além de elementos de condução de passo reverso, que aumentam o tempo de residência sob deformação, e misturadores dentados, que aumentam a eficiência deste tipo de mistura. O aumento do fluxo cisalhante através da região de alto cisalhamento é produzido com combinações dos discos largos e elementos que produzem contrapressão, como os elementos de passo reverso.

No entanto, os dois tipos de mistura não acontecem separadamente dentro de uma extrusora de rosca dupla. Durante a mistura distributiva verifica-se a presença de fluxos cisalhante e elongacional [38]. Na Figura 2.19 observa-se a eficiência de mistura analisando a variação da distância média entre as

partículas, λ , em função do tempo de mistura para os fluxos cisalhante e elongacional.

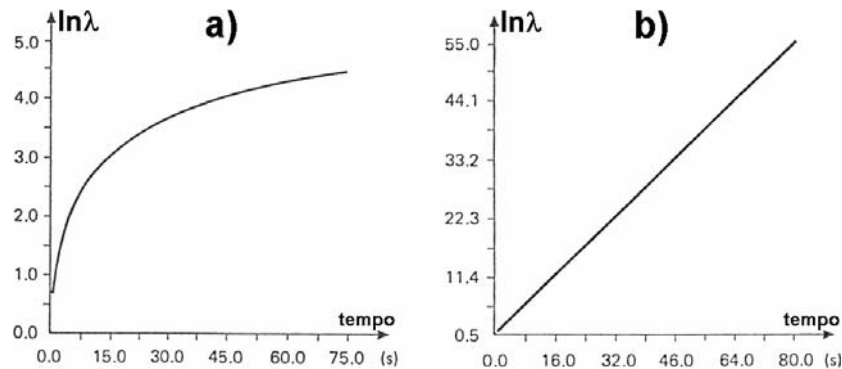


Figura 2.19 Distância entre duas partículas vizinhas (λ) em função do tempo, em um fluxo: (a) cisalhante simples e (b) elongacional puro [39].

A distância média entre partículas aumenta linearmente, e com uma taxa elevada, em função do tempo de deformação durante o fluxo elongacional (Figura 2.19-b), enquanto que no cisalhamento a distância média entre partículas aumenta a uma taxa pequena e decrescente com o tempo de deformação (Figura 2.19-a) [39].

2.2.5 Montagem de Perfis de Rosca Para a Produção de Nanocompósitos

Para a produção de nanocompósitos via intercalação no estado fundido, em extrusoras de rosca dupla modulada, altas tensões de cisalhamento são necessárias para iniciar a quebra dos tactóides. Na seqüência ocorre o processo de difusão das cadeias poliméricas para dentro das galerias da argila organofílica, e, portanto, um tempo de residência suficientemente longo, na presença de baixo ou médio cisalhamento, e em temperaturas que não levem à degradação do polímero, é necessário para permitir que este processo de difusão se realize, levando à completa esfoliação do nanocompósito [26].

Os níveis de cisalhamento e o tempo de residência ao longo das roscas podem ser alterados mudando a seqüência, tipo e quantidade dos elementos

de condução e de mistura [38,39]. O conhecimento das propriedades reológicas da matriz polimérica e do processo de extrusão em rosca dupla é de fundamental importância para que se possa estudar e construir um perfil de rosca adequado para promover uma boa mistura entre o polímero e a nanoargila, gerando nanocompósitos esfoliados.

Levando em consideração o comportamento viscoelástico dos polímeros fundidos, os elementos de mistura dispersiva nunca devem ser posicionados próximo ao início da rosca, pois estes materiais tendem a recuperar rapidamente toda a deformação elástica sofrida ao longo do comprimento da rosca, e, desse modo, a dispersão das lamelas da argila não seria eficaz.

Portanto, o estudo de um perfil de rosca adequado para o desenvolvimento de misturas distributiva e dispersiva é de extrema importância para que se possa obter nanocompósitos esfoliados; e isto passa, necessariamente, pelo conhecimento das propriedades reológicas da matriz polimérica.

Dennis et al. [26] estudaram diferentes tipos de extrusão na produção de nanocompósitos de PA6 com argila montmorilonita modificada organicamente com surfatante apolar, usando extrusoras de rosca simples, rosca dupla co-rotacional e contra-rotacional, com e sem elementos de malaxagem, e variando o número destes elementos. A partir deste trabalho, concluíram que as maiores taxas de deformação aplicadas ao sistema não apresentavam os melhores resultados de esfoliamento dos nanocompósitos. Assim o uso de elementos para elevada dispersão e altas taxas de deformação não seria a chave para o esfoliamento adequado. Concluíram, ainda, que a esfoliação apresentava grande dependência do tempo de residência nas extrusoras de rosca dupla. Os melhores resultados para este sistema foram obtidos com perfis de cisalhamentos intermediários em extrusão de rosca dupla contra-rotacionais, sem elementos de malaxagem, o que gerou uma distribuição larga de tempo de residência.

Isaac [40] estudou diferentes perfis de rosca para verificar a influência das variáveis do processo de mistura na morfologia de nanocompósitos de HDPE com argila montmorilonita organofílica. O perfil que se mostrou bastante

satisfatório para a esfoliação destes nanocompósitos, tinha na zona de alimentação elementos de condução de passo largo, para maximizar a entrada de material para dentro da extrusora, seguidos de elementos de condução de passo curto, para aumentar o grau de enchimento das roscas, aumentando também o tempo de residência sob cisalhamento. Na zona de fusão, havia uma combinação de diferentes elementos de malaxagem de passos direito e esquerdo para garantir a fusão completa da matriz polimérica. Elementos de malaxagem de discos largos na região central da rosca promoveram uma mistura distributiva da argila no polímero, enquanto que elementos de mistura do tipo “turbina” e elementos de malaxagem de passo esquerdo e discos estreitos, localizados próximo à região de degasagem, promoveram uma boa mistura dispersiva. Por fim, na zona de controle de vazão foram utilizados elementos de condução de passo largo seguidos de elementos de condução de passo curto mais próximo ao final das roscas, para aumentar o tempo de residência, favorecendo o processo de difusão das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila já dispersas, além de manter uma vazão mais uniforme.

2.3 Sopro de Filmes Tubulares

O processo de sopro de filmes tubulares se inicia quando o polímero é extrudado, geralmente numa extrusora de rosca simples, na qual é acoplada uma matriz de sopro anelar. Dentro da matriz o polímero fundido é submetido a uma determinada pressão, ou seja, a uma tensão de cisalhamento, que é responsável por fazê-lo fluir neste local. Ao sair da matriz essa pressão é retirada, e o fundido começa a ser resfriado externamente por meio de um jato de ar localizado ao longo do diâmetro externo, e também internamente, durante o sopro. Ar comprimido é fornecido por um mandril interno na saída da matriz transformando o polímero fundido em um tubo inflado com diâmetro bem maior que o diâmetro da matriz (direção transversal à máquina). Ao mesmo tempo em que ocorre o sopro, o tubo também é estirado por meio de rolos de puxamento (direção da máquina) [41].

O resfriamento interno e externo do fundido, afeta tanto a transferência de calor quanto a estabilidade da “bolha” que é formada. O fundido, então, solidifica-se, ao mesmo tempo em que relaxa, sob influência das orientações biaxiais do processo. A velocidade de resfriamento é muito importante, já que determina a formação da estrutura cristalina, no caso de polímeros semicristalinos. Assim, a cristalização ocorrerá sob a influência de tensões biaxiais, provenientes do ar interno e do estiramento pelos rolos, sob um elevado gradiente de temperatura. Logo, a morfologia e, conseqüentemente, as propriedades óticas do filme serão dependentes dos tempos de relaxação do material fundido após a saída da matriz. Quanto mais rapidamente o fundido relaxar e mais rapidamente recuperar a deformação, mais rapidamente ele começará a cristalizar sem a influência destas tensões biaxiais [42].

No duplo estiramento ocorre a orientação das moléculas em ambas as direções determinando as propriedades óticas e mecânicas dos filmes, preferencialmente a resistência à tração. A Figura 2.20 mostra um esquema do processo de sopro de filmes tubulares.

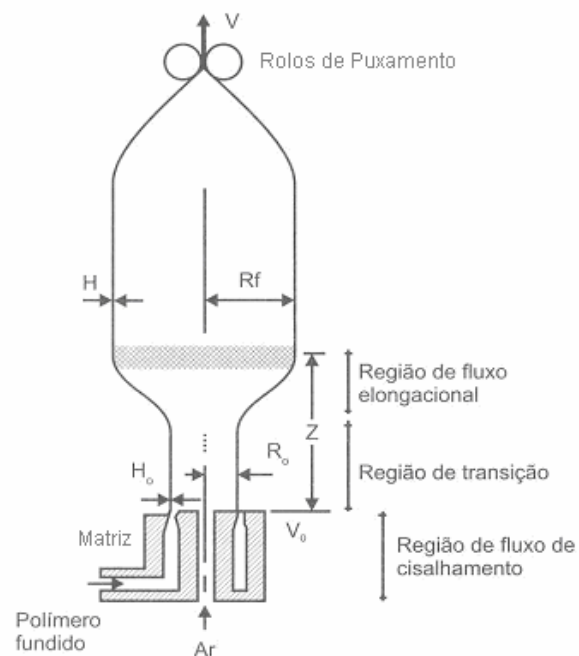


Figura 2.20 Representação esquemática do processo de sopro de filmes tubulares [42].

O parâmetro H é a espessura final do filme, H_0 a espessura inicial do filme, ΔP a queda de pressão interna da bolha, Z a altura da linha de congelamento, R_f o raio interno final da bolha, R_0 o raio interno da bolha após a saída da matriz, V a velocidade de estiramento e V_0 a velocidade com a qual o fundido sai da extrusora.

Os campos de fluxos durante este processo são diferentes e as regiões que os distinguem são:

Região de fluxo cisalhante: é localizada na região interna da matriz de extrusão. O polímero fundido flui unidirecionalmente se for assumida a não interferência dos efeitos de entrada e saída.

Região de transição: é próxima à saída da matriz. Ocorre fluxo sob cisalhamento devido à saída do fundido da matriz e fluxo extensional em desenvolvimento (devido à injeção de ar para iniciar a formação da bolha e ao estiramento promovido pelos rolos de puxamento).

Região de fluxo elongacional: situada entre a zona de transição e a linha de congelamento (ou neve), onde ocorre um fluxo biaxial.

Dentro da matriz espiral de sopro da extrusora, onde o fluxo é predominantemente cisalhante, propriedades reológicas como a viscosidade em regime permanente de cisalhamento, $\eta(\dot{\gamma})$, e a primeira diferença de tensões normais, $N_1(\dot{\gamma})$, determinam a facilidade de escoamento do material e o inchamento do extrudado.

Na região de transição, o reemaranhamento após o término do fluxo de cisalhamento, medido pela deformação recuperável após a retirada de uma dada tensão de cisalhamento, $\gamma_r(\sigma_0, t)$, e o módulo dinâmico de cisalhamento, $G^*(\omega)$, determinam o tempo de relaxação do polímero (que controla a morfologia final do filme) e a estabilidade da “bolha”, respectivamente.

Na região de fluxo elongacional, a viscosidade em regime permanente de elongação, $\eta_e(\dot{\gamma}_{ii})$, determinará a quantidade de orientação molecular que poderá ser conseguida e a resistência ao puxamento pelos rolos.

Os parâmetros mais importantes deste processo são:

Razão de sopro (Blow Up Ratio - BUR), que é a razão entre o raio final do filme soprado (R_f) e o raio inicial do filme ao deixar a matriz (R_0), e é uma medida do quanto o filme foi estirado na direção da sua circunferência:

$$BUR = \frac{R_f}{R_0} \quad (2.8)$$

Razão de estiramento (Draw Ratio - D_r ou Take Up Ratio - TUR), que é a razão entre a velocidade de puxamento do filme pelos rolos (V) e a velocidade de saída do polímero fundido de dentro da matriz (V_0), e é uma medida do quanto o filme foi estirado na direção de saída da matriz:

$$TUR = \frac{V}{V_0} \quad (2.9)$$

Linha de congelamento (ou linha de neve - Z), onde acima desta linha, considera-se que o polímero está solidificado, com sua estrutura cristalina e orientação congeladas. Estes dois parâmetros moleculares dependerão, então, das condições de fluxo impostas ao polímero fundido, ou seja, das propriedades reológicas do polímero [41].

2.3.1 A Importância das Propriedades Reológicas no Processo de Sopro

A orientação biaxial dos filmes tubulares é dependente de diversos parâmetros. A temperatura de saída do polímero fundido da extrusora, a razão de estiramento, a razão de sopro, a redução da espessura, a altura da linha de congelamento (utilizada como uma medida das condições de congelamento do processo), o gradiente de pressão (ΔP) ao longo da matriz e a temperatura do jato de ar externo à “bolha” interferem no grau de cristalinidade.

Os parâmetros moleculares, que por sua vez afetam o comportamento reológico e que também influenciam na orientação biaxial dos filmes, são o peso molecular (PM) e a distribuição de peso molecular (DPM), o tipo e a quantidade de ramificações e a distribuição destas ramificações [43].

Na produção de filmes tubulares há uma necessidade de se utilizar polímeros com alto peso molecular para manipular um fundido muito elástico

que seja capaz de ser tensionado uniformemente. Além disso, um alto peso molecular induz uma maior orientação no filme, o que resulta em melhores propriedades finais dos filmes, como resistência a tensão, a fluência, ao impacto, térmica e por degradação quando em contato com solventes.

Polímeros com larga distribuição de peso molecular são muito utilizados devido ao comportamento pseudoplástico acentuado, sendo muito sensíveis às mudanças nas taxas de cisalhamento. Na etapa de extrusão o fundido flui livremente, já que altas taxas de cisalhamento são aplicadas, mas na etapa do sopro, onde são aplicadas relativamente baixas taxas de cisalhamento, o polímero se torna mais viscoso e elástico permitindo uma expansão altamente uniforme no produto final [44].

Como o uso principal dos filmes tubulares ocorre na área de embalagens, torna-se necessário, então, otimizar as suas propriedades óticas, principalmente o brilho e a opacidade interna e superficial. O brilho é um fenômeno reflexivo medido em um ângulo predeterminado e em geral, quanto mais lisa a superfície de um filme, maior o seu brilho. A opacidade superficial é consequência da rugosidade superficial, a qual, por sua vez, dependerá das condições de processo, tais como BUR, TUR e Z, e das propriedades reológicas do material. Já a opacidade interna é influenciada pelo arranjo morfológico das fases cristalinas. Por exemplo, se os tamanhos dos diâmetros dos esferulitos se aproximarem dos comprimentos de onda da luz visível, maior será o valor dessa opacidade.

Quanto maior o módulo de armazenamento (G'), ou seja, material de elevada elasticidade, maior a estabilidade da “bolha”. Quanto maior a deformação recuperável (γ_r) do material, menor a opacidade superficial até um valor limite e, conseqüentemente, menor a opacidade total do filme. Após este limite, a opacidade total torna a aumentar com o aumento de γ_r , devido à sobreposição da fratura do fundido sobre a deformação recuperável [41,45].

Em baixas taxas de cisalhamento a superfície do extrudado apresenta-se lisa. Porém, se a taxa de cisalhamento for muito elevada pode ocorrer a fratura do fundido, na qual irregularidades grosseiras ao longo da seção transversal do extrudado se desenvolvem. Sabe-se, então, que a qualidade

ótica dos filmes se deteriorará quando as taxas de cisalhamento aumentam. Assim torna-se necessário conhecer a taxa de cisalhamento crítica na qual o polímero começa a fraturar.

Na saída da matriz observa-se a ocorrência do inchamento do extrudado, onde a espessura da parede do filme é maior que a espessura dos lábios da matriz. Esse inchamento também acarreta em alterações nas propriedades óticas, e desta forma deve ser quantificado [42].

Portanto, as propriedades reológicas do polímero em fluxo de cisalhamento e em fluxo elongacional são de extrema importância neste processo. Essas propriedades serão dependentes de parâmetros como: temperatura, pressão interna da bolha, taxas de resfriamento, geometria da matriz, além do peso molecular e distribuição de pesos moleculares do polímero ou da blenda [41], e também das suas interações com a nanocarga, no caso dos nanocompósito.

Guerrini et al. [45] pesquisaram as correlações entre as propriedades reológicas e óticas e a morfologia de filmes tubulares de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e de suas blendas com 10% e 20%, em massa, de polietileno de baixa densidade (LDPE). As condições de sopro (rotação da rosca, Z, TUR, BUR, perfil de temperatura e espessura dos filmes) foram mantidas constantes. Com a adição de LDPE ao LLDPE, houve aumento na viscosidade das blendas, resultando em resistências ao fluxo próximas às do LLDPE; e a fratura do fundido ocorreu, porém, a taxas de cisalhamento mais altas. A estabilidade da bolha foi verificada através de G' , sendo o menor valor encontrado para o LDPE e as blendas (menor estabilidade), e o maior valor para o LLDPE (estabilidade maior). Uma correlação entre recuperação elástica, a opacidade total e a morfologia para as blendas foi obtida, conforme observado na Figura 2.21.

Quanto maior a recuperação elástica (e conseqüentemente maior o tempo de relaxação das moléculas), menor a opacidade total e mais orientado e menor o cristalito. A adição do LDPE ao LLDPE aumentou a recuperação elástica das blendas diminuindo as suas opacidades e o tamanho dos cristalitos, pois no LLDPE puro, o valor de γ_r baixo resultou em um tempo de

relaxação curto, permitindo, então, que as moléculas cristalizassem rapidamente, sem a influência das tensões de estiramento biaxiais. Esta cristalização rápida, quase quiescente, permitiu a formação de estruturas esferulíticas grandes e grossas, gerando filmes de alta opacidade e rugosos.

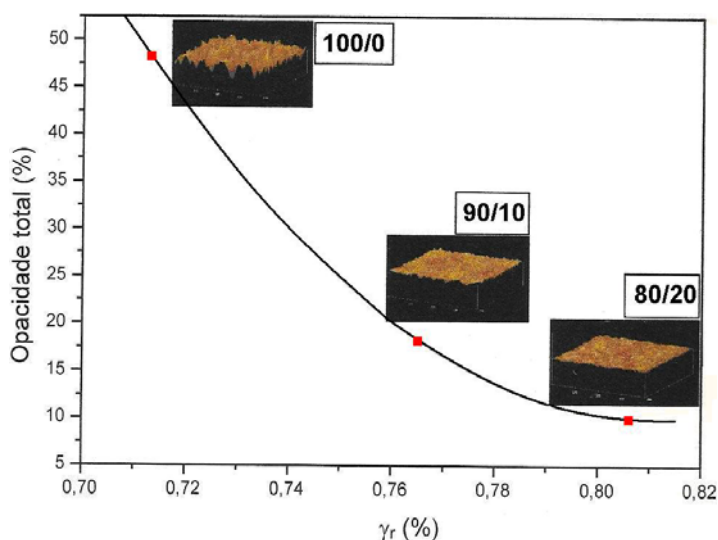


Figura 2.21 Correlação entre opacidades totais, deformações recuperáveis e superfícies dos filmes das blends de LLDPE/LDPE [45].

Basso et al. [42] estudaram a correlação entre as propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de LLDPE com diferentes distribuições de ramificações curtas. Observou-se que essa distribuição exerce influência nas propriedades reológicas que refletem a elasticidade do material, como a primeira diferença de tensões normais, o módulo de armazenamento, e a deformação recuperável. Entretanto, na viscosidade em função da taxa de cisalhamento e no módulo de perda a diferença nessa distribuição não foi percebida. Observou-se também que quanto maior a deformação recuperável do LLDPE, menores foram as estruturas cristalinas formadas, o que diminuiu a opacidade dos filmes. Porém essa proporcionalidade manteve-se até uma determinada deformação recuperável mínima, acima da qual a fratura do fundido se sobrepôs à recuperação da deformação e a opacidade voltou a aumentar.

Zhong e De Kee [10] estudaram as morfologias de filmes tubulares de nanocompósitos de LDPE, HDPE e EVA (tendo este 15,5% de VA) com argila tratada com surfatante apolar, obtidos via mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. Os nanocompósitos de LDPE e de HDPE foram compatibilizados com polietileno graftizado com anidrido maleico (HDPE-g-MAH). No sopro, a vazão utilizada foi constante para todos os nanocompósitos, mantendo a rotação da rosca igual a 30rpm, enquanto que a razão de sopro (BUR) variava de 1 a 4.

Os filmes obtidos foram analisados por WAXS e MET, e os resultados mostraram a formação de estruturas intercaladas, sendo que o aumento das galerias da argila foi mais significativo para os nanocompósitos de EVA, que não necessita de agente compatibilizante, quando comparados com os nanocompósitos de LDPE e HDPE. O processo de intercalação nos nanocompósitos de EVA ocorre de forma rápida logo no início da mistura com a argila dentro da extrusora de rosca dupla. Já nos nanocompósitos de HDPE, contendo 5% de compatibilizante, o processo de intercalação evolui mais lentamente, com comportamento linear ao longo do comprimento das roscas.

2.3.2 Filmes Tubulares de Nanocompósitos

Lotti et al. [46] estudaram a influência das variáveis do processo de mistura na morfologia e nas propriedades finais de filmes tubulares de nanocompósitos de HDPE. Nanocompósitos com 15% de compatibilizante (HDPE-g-MAH com 1% de anidrido maleico) e 5% de argila organofílica tratada com surfatante apolar foram produzidos em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional, utilizando dois perfis de rosca distintos. O primeiro perfil foi montado somente com elementos de condução e de malaxagem, enquanto que no segundo perfil foram adicionados elementos de alto cisalhamento, para promover uma melhor mistura dispersiva. Os nanocompósitos produzidos foram analisados por WAXS, onde se observou que ambos os perfis produziram estruturas intercaladas; porém, por meio da medida da viscosidade complexa em função do tempo, $\eta^*(\omega_0, t)$, observou-se que as estruturas obtidas

pelo primeiro perfil eram instáveis. Assim, optaram por produzir filmes por sopro a partir dos nanocompósitos com estruturas obtidas pelo segundo perfil.

Estes filmes tubulares de nanocompósitos foram obtidos em uma extrusora de sopro industrial, utilizando-se duas rotações de rosca: 62 e 73rpm. Os resultados mostraram que essa mudança de rotação influenciou as propriedades mecânicas dos filmes, enquanto que as análises reológicas mostraram que o aumento da rotação, e conseqüentemente da diminuição da taxa de alongação no sopro, levou a uma melhora no estado de dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica.

O comportamento mecânico sob tração e as propriedades de barreira dos filmes de nanocompósito foram superiores àqueles observados para os filmes de HDPE. Não foi possível avaliar a morfologia gerada através de MET, o que não permitiu concluir se o estado intercalado foi realmente alcançado.

Shah et al. [47] estudaram a obtenção de filmes de nanocompósitos de LDPE com a adição de 1 e 3%, em massa, de argila tratada com surfatante apolar. As condições de sopro dos filmes foram variadas buscando-se determinar o efeito da concentração de argila, esfoliação e orientação nas propriedades dos filmes. Foram produzidos filmes com razão de sopro de 2 e 3, e a razão de puxamento foi variada buscando a obtenção de filmes com espessuras constantes para uma mesma condição de sopro. A vazão de material foi mantida constante. O comportamento sob tração dos nanocompósitos foi alterado. Mesmo sem a adição de compatibilizante, verificou-se aumento no módulo elástico com o aumento do teor de argila; sendo esses valores dependentes da espessura dos filmes, da direção de solicitação e das condições de processamento. As propriedades de barreira eram dependentes do teor de argila e da razão de puxamento utilizada.

2.4 Propriedades Reológicas de Nanocompósitos

Devido à necessidade do entendimento da influência das condições do fluxo nos sistemas contendo polímero e nanoargila, o comportamento reológico dos nanocompósitos tem recebido, atualmente, significativa atenção.

Quando as partículas inorgânicas incorporadas ao polímero aproximam-se da dimensão do raio de giração das cadeias poliméricas, muitos efeitos não-contínuos tornam-se significativos. Para sistemas contendo polímero e nanoargila, a adsorção física nas superfícies lamelares com grandes interações químicas é suficientemente forte para ser considerada irreversível, e os polímeros podem adotar conformações estiradas para simultaneamente serem adsorvidos pelas superfícies de várias lamelas. Quanto maior a afinidade entre eles, maior a imobilização das cadeias, ou seja, os tempos de relaxação serão maiores [48]. Estas alterações de mobilidade das cadeias poliméricas é o motivo das inúmeras variações encontradas nas propriedades reológicas.

Portanto, estudar as propriedades reológicas de um nanocompósito é de fundamental importância para o entendimento de suas características de processabilidade e da relação entre a sua estrutura e as suas propriedades, além de fornecer informações sobre o estado de distribuição e dispersão das partículas na matriz polimérica, embora ainda existam controvérsias sobre o tipo de estrutura formada.

A Figura 2.22 mostra o espectro de relaxação, $H(\lambda)$, de diferentes sistemas poliméricos, onde se pode observar o efeito do emaranhamento intermolecular (a) e do peso molecular (b). Quanto maior o peso molecular do polímero, mais largo será o espectro de relaxação (maior o intervalo de tempo, maior a quantidade de formas de relaxação) e maiores serão os tempos de relaxação (λ) do mesmo [41].

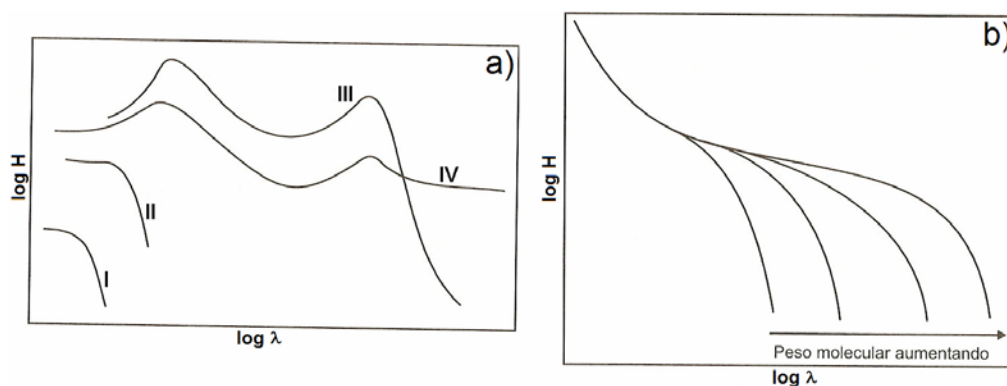


Figura 2.22 (a) Espectro de relaxação de solução de: (I) polímero amorfo de baixo (II) e de alto (III) pesos moleculares, e com ramificações (IV). (b) Influência do peso molecular na relaxação [41].

Sabe-se, então, que as respostas viscoelásticas de um polímero são combinações da relaxação das macromoléculas e do desemaranhamento entre elas. No caso dos nanocompósitos, além dessa combinação há ainda outra relaxação referente aos pontos de interações entre as cadeias poliméricas e as superfícies das lamelas da nanoargila [49]. No exemplo de espectro de relaxação da Figura 2.23 fica claro que a adição da argila à matriz polimérica tem forte influência no aumento do tempo de relaxação das macromoléculas.

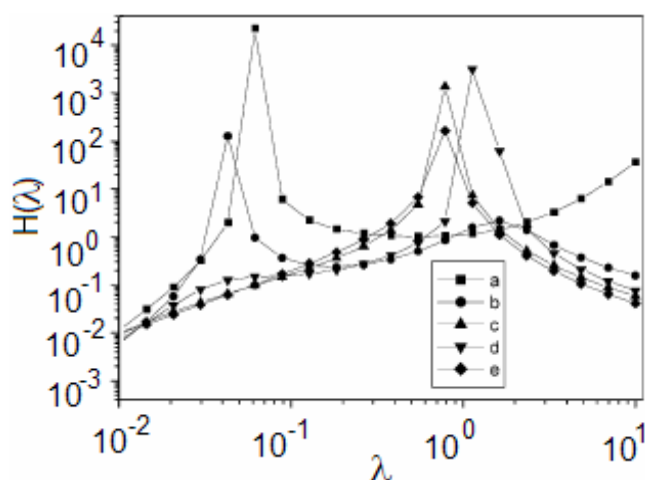


Figura 2.23 Espectro de relaxação de (a) PA6, e de nanocompósitos com (b) 2%, (c) 3%, (d) 4% e (e) 5%, em massa, de atapulgita (um tipo de nanoargila fibrilar), a uma temperatura de 260°C [49].

A relaxação das tensões pode ser visualizada em função dos efeitos que os movimentos provocados por alterações térmicas promovem na orientação das cadeias poliméricas [41]. Quando uma tensão mecânica é aplicada a um polímero, introduzindo deformações nas cadeias, a entropia (S) do sistema decresce, pois menos conformações são adquiridas pelas moléculas; portanto, a energia livre (G) do sistema aumenta ($\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$). Se a amostra é mantida nesse estado deformado, a relaxação de tensões ocorrerá como resultado do movimento das macromoléculas para voltar às suas conformações de equilíbrio (de maior entropia), sendo o excesso de energia livre dissipado como calor.

2.4.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente de Cisalhamento

As medidas experimentais dessas propriedades são obtidas em fluxos de cisalhamento simples, onde a velocidade possui apenas a componente na direção do fluxo.

Quando um polímero é submetido a uma dada taxa de cisalhamento, esse irá apresentar uma resistência ao fluxo, indicada pela grandeza conhecida como viscosidade em regime permanente de cisalhamento, $\eta(\dot{\gamma})$. Esta é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros fundidos, já que as vazões, quedas de pressão e aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nessas operações, dependem diretamente dessa propriedade.

A viscosidade de um polímero é função da taxa de cisalhamento aplicada ($\dot{\gamma}_{yx}$), e uma função que descreve a dependência entre este parâmetro e a tensão de cisalhamento (τ_{yx}) é normalmente dada por:

$$\tau_{yx} = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}_{yx} \quad (2.10)$$

Para a maioria dos polímeros fundidos, a curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento apresenta duas regiões, conforme mostra a Figura 2.24.

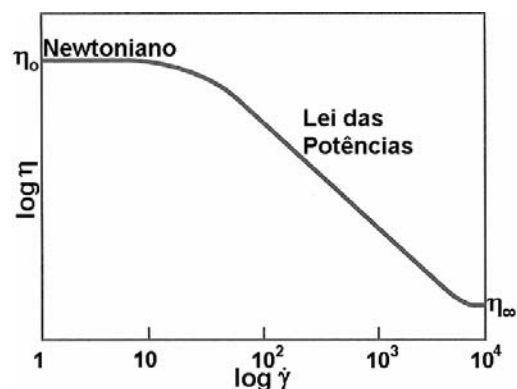


Figura 2.24 Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido hipotético a uma dada temperatura [41].

Há uma região a baixas taxas de cisalhamento, chamada de platô Newtoniano (η_0), onde a viscosidade independe da taxa de cisalhamento; e outra a altas taxas de cisalhamento, chamada de região de Lei das Potências, em que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Nesta última região, a viscosidade pode ser descrita por:

$$\dot{\eta}(\dot{\gamma}) = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.11)$$

onde o valor de n (índice da Lei das Potências) é uma medida da pseudoplasticidade do material, e m é a sua consistência.

Também sob um escoamento cisalhante simples, um polímero apresentará diferenças de tensões normais. O fluxo orienta as macromoléculas na sua direção, e como o polímero sempre tende a retornar ao seu estado de equilíbrio, representado por conformações aleatórias das macromoléculas, elas irão exercer uma tensão nas camadas de polímero mais próximas a elas, promovendo o surgimento de tensões normais. A medida dessas diferenças de tensões normais proporciona, então, uma medida da elasticidade do polímero fundido.

A primeira e a segunda diferença de tensões normais são definidas, respectivamente, por:

$$N_1(\dot{\gamma}) = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (2.12) \quad \text{e} \quad N_2(\dot{\gamma}) = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (2.13)$$

onde a direção indicada pelo índice 1 é a mesma do fluxo, a 2 é perpendicular ao fluxo e a 3 é a direção neutra.

Para determinar mudanças na elasticidade, as medidas devem ser realizadas, preferencialmente, a baixas taxas de cisalhamento, onde as diferenças estruturais são mais facilmente detectadas [41].

Em geral, o comportamento observado para os nanocompósitos, em regime permanente de cisalhamento, é semelhante ao mostrado na Figura 2.25. Observa-se que o aumento da fração volumétrica de argila no nanocompósito pode levar a um aumento no valor do platô newtoniano à baixas taxas de cisalhamento (η_0), além da presença de uma tensão de escoamento (fluido de Bingham) e de um comportamento mais pseudoplástico

(redução do valor do índice da Lei das Potências) quanto maior for o grau de esfoliação e de dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica [50].

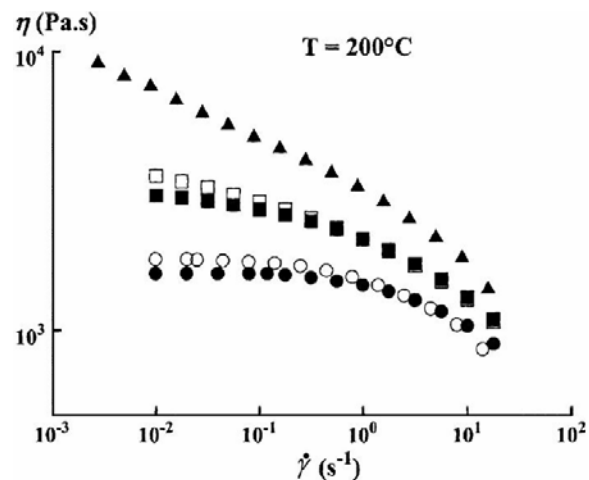


Figura 2.25 Nanocompósitos de PA12 com (●) 0%, (○) 0,25%, (■) 0,5%, (□) 0,75% e (▲) 1,0%, em massa, de argila montmorilonita tratada com surfatante polar [54].

Yudin et al., em estudos de nanocompósitos de poliimidas com nanoargilas, atribuiu o aumento significativo da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, η_0 , com a fração volumétrica de argila, ϕ , à formação, no nanocompósito, de uma rede tridimensional percolante promovida pela elevada área superficial da argila. A formação desta rede é o resultado de contatos físicos envolvendo lamelas e tactóides de argila dispersos, os quais oferecem considerável resistência à deformação, sugerindo a ocorrência de uma transição para um comportamento pseudosólido. Cada tactóide ou lamela, individualmente, está ancorada pela matriz e pelos demais tactóides e lamelas, restringindo a relaxação das cadeias poliméricas da matriz, sob cisalhamento [49]. Este comportamento está esquematizado na Figura 2.26.

Dessa forma, o aumento significativo de η_0 envolve diversos fatores que devem ser levados em consideração, como as interações físico-químicas entre o polímero e a argila através de pontes de hidrogênio, a concentração e o tamanho e distribuição de tamanho das partículas de argila [51].

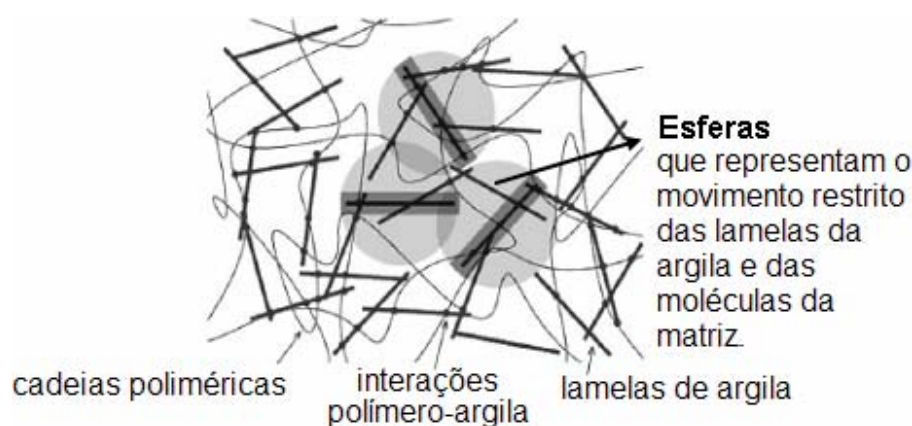


Figura 2.26 Representação esquemática das lamelas de argila e suas interações entre si e com as cadeias poliméricas [49].

Ranade et al. [52], em estudos de nanocompósitos de PE com argila, sugerem que o aumento de η_0 é devido às interações friccionais entre as camadas de argila e não devido à imobilização das cadeias poliméricas confinadas entre as camadas de silicato.

Em relação à curva completa de viscosidade, $\eta(\dot{\gamma})$, *Lele et al.* [53] observaram que em elevadas taxas de cisalhamento a rede percolada se quebraria e o nanocompósito apresentaria uma tensão de escoamento, e logo em seguida ele apresenta uma elevada pseudoplasticidade, associada à orientação dos tactóides de argila na direção do fluxo e quebra da estrutura reticular dos mesmos. Conclui-se, portanto, que a rede percolante não é estável e que há uma tensão crítica a partir da qual o nanocompósito começa a fluir sob pressão.

Aubry et al. [54], em estudos de nanocompósitos de PA12 com nanoargilas, concluíram que em frações volumétricas acima de um dado valor crítico existia uma taxa de cisalhamento crítica que separava o comportamento governado pela rede percolada do comportamento dominado pela matriz polimérica; e por isso a curva de $\eta(\dot{\gamma})$ exibia uma aparente tensão de escoamento.

Gu et al. [55] observaram que em nanocompósitos intercalados de PP com argila o comportamento pseudoplástico ocorria a menores taxas de cisalhamento em relação à matriz polimérica, enquanto que em

nanocompósitos esfoliados estes apresentavam comportamento newtoniano mesmo a baixas taxas de cisalhamento, similar ao polímero puro.

Wagener e Rusenger [56], em estudos de nanocompósitos de PBT com argila, concluíram que é possível correlacionar o valor do índice da Lei das Potências (n), calculado à baixas taxas de cisalhamento, com o grau de dispersão da argila na matriz polimérica. Quando uma argila não tratada é dispersa no PBT, o valor de deste índice é similar ao do PBT puro, sendo newtoniano. Porém, quando a argila é organicamente tratada, o nanocompósito apresenta um forte comportamento pseudoplástico, e o valor deste índice tende a zero quanto maior o nível de esfoliação.

Favaro et al. [57] observaram que em nanocompósitos intercalados de poliésteres com argila organofílica, estando esta bem dispersa na matriz, notou-se a formação de uma rede percolada.

2.4.2 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório de Cisalhamento

Estas propriedades reológicas são medidas em regime oscilatório de cisalhamento de pequena amplitude. Neste caso, a tensão de cisalhamento (ou a deformação) aplicada varia a uma dada frequência. A amplitude da solicitação deverá ser pequena o suficiente para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear. Por isso essas propriedades são também conhecidas como propriedades viscoelásticas lineares [41].

Como os polímeros fundidos são viscoelásticos (possuem uma resposta composta de uma parte elástica e outra viscosa) e a solicitação (deformação ou tensão) é de pequena amplitude, a resposta (tensão ou deformação) irá oscilar com a mesma frequência, porém estará defasado em relação à solicitação, exibindo, desta forma, um comportamento viscoelástico linear.

O módulo complexo de cisalhamento, G^* , relaciona a tensão de cisalhamento com a deformação de cisalhamento através da equação:

$$\mathbf{G}^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cdot e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cdot \cos \delta \right] + i \cdot \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cdot \text{sen} \delta \right] = G' + i \cdot G'' \quad (2.14)$$

O módulo de armazenamento em cisalhamento (G') está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo. O módulo de perda em cisalhamento (G'') está associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo. A relação entre G'' e G' é chamada de coeficiente de amortecimento:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.15)$$

Também é possível relacionar a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento pela expressão:

$$\eta^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0 \cdot i} \cdot e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cdot \text{sen} \delta \right] - i \cdot \left[\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cdot \cos \delta \right] = \eta' - i \cdot \eta'' \quad (2.16)$$

O parâmetro η' é chamado de viscosidade dinâmica e está relacionado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo; e η'' é chamado de viscosidade imaginária e está relacionado à contribuição elástica ou armazenamento de energia em cada ciclo.

As relações existentes entre as viscosidades dinâmica e imaginária e os módulos de perda e de armazenamento são:

$$\eta' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.17) \quad \text{e} \quad \eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.18)$$

As propriedades G' , G'' , η' e η'' são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares. Como são obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, são sensíveis a pequenas alterações no peso molecular, na distribuição de peso molecular e nas ramificações de polímeros. No caso de misturas, o seu estudo permite analisar interações entre fases, como tensão interfacial e mudanças na morfologia.

Para a maioria dos polímeros fundidos é possível relacionar a viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a viscosidade complexa através da regra de Cox-Merz, descrita por:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad (2.19)$$

sendo esta relação válida somente quando $\dot{\gamma} = \omega$ [41].

Para nanocompósitos, esta regra não é válida, pois a presença das lamelas da argila irá influenciar no tempo de resposta das macromoléculas, devido às interações existentes entre cadeias poliméricas e as superfícies das lamelas. A resposta viscoelástica dos nanocompósitos depende do grau de dispersão da argila, que por sua vez depende, entre outros fatores, das suas interações com o polímero [49,56].

As curvas de viscosidade complexa em função da frequência têm sido utilizadas em diversos trabalhos para tentar explicar o comportamento pseudoplástico de nanocompósitos em função do tipo de estrutura obtido.

De um modo geral, observa-se que, embora o princípio de superposição tempo-temperatura não se aplique a estes materiais, a curva do módulo de armazenamento (G') em função da frequência (ω) tem uma diminuição na sua declividade a baixas frequências, o mesmo acontecendo com a curva de $G''(\omega)$. Para polímeros fundidos puros, na zona terminal (quando $\omega \rightarrow 0$), a declividade da curva $G'(\omega)$ é igual a 2 (ou seja, G' é proporcional a ω^2) e a declividade da curva $G''(\omega)$ é igual a 1 (ou seja, G'' é proporcional a ω^1). Esta diminuição na declividade sugere que a adição de pequenas quantidades de nanoargila faz com que o polímero fundido puro passe de um comportamento líquido para o de um pseudosólido [58].

Esquemáticamente a influência do aumento do número de partículas de argila em $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ pode ser visualizada na Figura 2.27. Inicialmente, com a adição de uma pequena quantidade de nanoargila, o comportamento das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ não se altera em relação ao da matriz polimérica. Porém, o aumento da quantidade de nanoargila começa a reduzir a declividade da curva de $G'(\omega)$ na zona terminal, de 2 para 1. Quando a quantidade de nanoargila bem dispersa na matriz polimérica alcança o limite necessário para

formação de uma rede tridimensional percolada (η^p), o comportamento de $G'(\omega)$ se altera, com sua inclinação tendendo a 0 e ocorrendo também um duplo cruzamento com a curva de $G''(\omega)$. Com a formação da rede percolada, a curva de $G'(\omega)$ passa a ser sempre maior que a de $G''(\omega)$, e o nanocompósito passa a ter um comportamento mais elástico, semelhante ao de um sólido. Por isso, é também denominado de pseudosólido. Conclui-se, então, que tanto o número de partículas por volume quanto o grau de dispersão da argila na matriz são os fatores principais desta resposta [58].

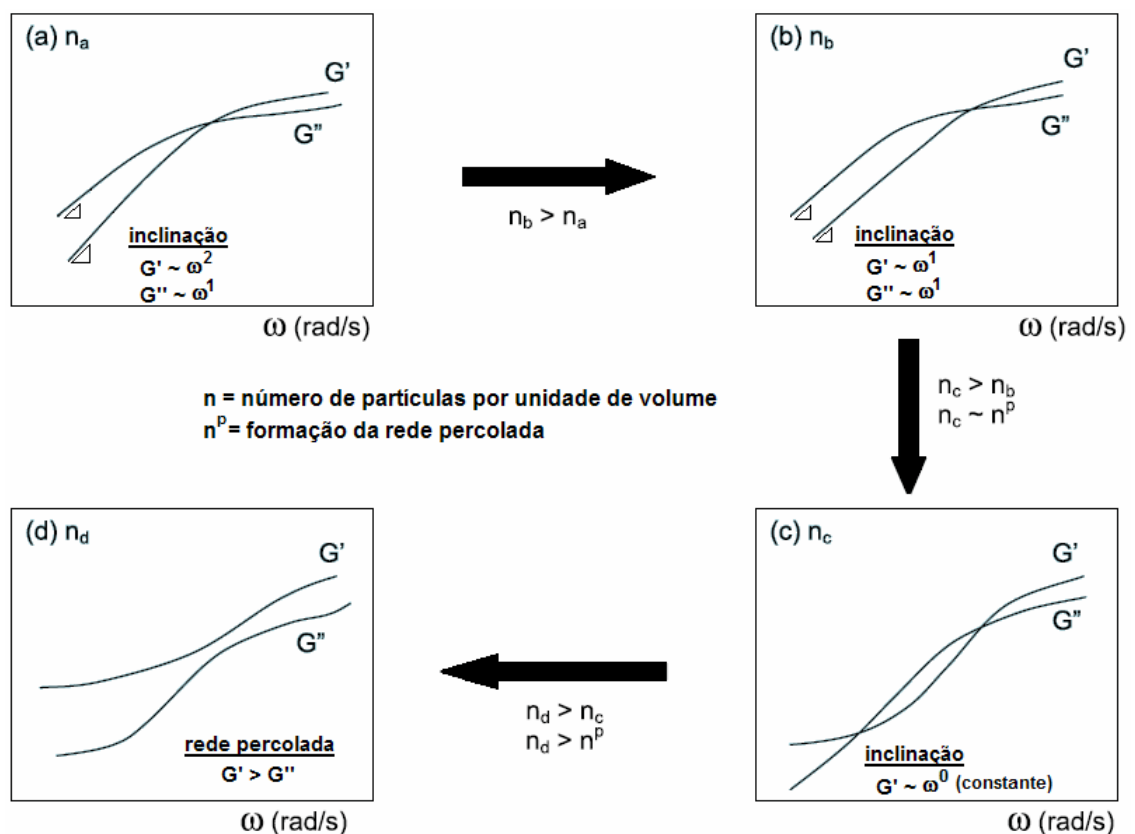


Figura 2.27 Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas [58].

Durmus et al. [59] notaram que o aumento de viscosidade complexa na região de baixas frequências reflete o efeito das interações e da dispersão da argila na matriz polimérica. Portanto, essa dispersão pode ser quantificada pela inclinação das curvas de viscosidade complexa em função da frequência, na zona terminal.

Vidotti [60] analisou a influência do agente compatibilizante, um poliéster ionômero, na produção de nanocompósitos de PET com argila organofílica, em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. Para isso desenvolveu um perfil de rosca que proporcionou a formação de estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas. Foi observado que a presença do compatibilizante favoreceu a obtenção de morfologias mais dispersas. Em relação às medidas reológicas, os nanocompósitos obtidos exibiram valores de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ maiores em relação ao PET puro, indicando um comportamento pseudosólido, característico de materiais com tempos de relaxação elevados, que está relacionado à formação de uma rede percolada na presença das lamelas da argila.

Fornes et al. [23] em estudos de nanocompósitos de PA6, observaram que estes apresentavam comportamento newtoniano a baixas frequências. Concluíram que as diferenças nos resultados em regime oscilatório poderiam ser atribuídas à extensão da esfoliação atingida. Quanto maior esta extensão, um comportamento mais rígido dos nanocompósitos era observado, devido à maior área de interação entre o polímero e as partículas. Assim eles apresentavam valores de viscosidade complexa maiores que a poliamida pura.

Lee et al. [61] estudaram as propriedades reológicas do nanocompósito de polietileno, modificado com anidrido maleico. Observaram que o módulo de armazenamento $G'(\omega)$ aumentava muito mais rapidamente que o módulo de perda $G''(\omega)$. Este comportamento é típico de material que sofre ligações cruzadas; mas, para o sistema, repetidos ciclos foram realizados e as curvas apresentaram-se sempre similares. Isto seria indicativo de que as propriedades reológicas destes nanocompósitos são governadas pela formação de uma rede de interações polares que são destruídas pelo aumento da frequência.

Lee e Dae Han [62] estudaram as propriedades viscoelásticas de nanocompósitos de EVA, de EVAOH (copolímero de EVA com álcool vinílico, contendo 5% de grupos OH) e de EVOH (copolímero de etileno com álcool vinílico, contendo 53% de grupos OH). Duas argilas organofílicas foram utilizadas, tendo uma sido tratada com surfatante polar e a outra com um surfatante apolar. Observou-se que $G'(\omega)$ aumentava com a temperatura nos nanocompósitos de EVAOH com argila polar e de EVA com argila apolar, e

diminuía para os nanocompósitos de EVAOH com argila apolar e de EVA com argila polar. Este comportamento foi atribuído a um aumento na área superficial das argilas devido a uma maior compatibilidade com o polímero. Pouca evidência foi encontrada de fortes interações entre o EVOH e a argila polar, tendo sido este comportamento atribuído às fortes forças atrativas intramoleculares dentro do EVOH, que não permitiram formar ligações ou interações intermoleculares com o surfatante polar da argila. Observou-se ainda que o nanocompósito de EVA com argila apolar possuía um grau de esfoliação maior do que o nanocompósito de EVA com argila polar.

Zhang e Archer [48], em estudos de nanocompósitos de PEO com sílica, observaram o aparecimento de um platô a baixas frequências na curva de $G'(\omega)$ acima de uma concentração de 2% de sílica, com o material passando de um comportamento líquido para pseudosólido. Este limite é atribuído à reticulação física das moléculas de PEO, tendo as partículas de sílica como os pontos de ligações cruzadas. Tamanhos de partícula pequenos, associado à fortes interações entre polímero e partículas, permitem a formação de um retículo envolvendo ambos os componentes, mesmo a baixas concentrações de sílica. Quando esta é tratada com organosilanos para evitar a adsorção do polímero, observa-se que $G'(\omega)$ a baixas frequências possui declividade na zona terminal semelhante ao polímero puro, diferente do comportamento dos nanocompósitos com sílica não tratada, onde $G'(\omega)$ forma um platô. Estes resultados mostram que interações fortes entre partículas e polímero produzem uma rede percolada, que não aparece quando as interações entre as partículas são mais fortes.

Gelfer et al. [63] notaram que em nanocompósitos de EVA com argila sob cisalhamento oscilatório, a argila estando dispersa na matriz pode atuar como ligações cruzadas entre as moléculas, produzindo um comportamento parecido com o de um sólido a temperaturas acima da transição vítrea do polímero. Observou-se nestes nanocompósitos um comportamento líquido a baixas temperaturas e um comportamento semelhante ao de um sólido a altas temperaturas. Estas últimas propriedades podem estar relacionadas à formação de ligações cruzadas físicas formadas no polímero pelas partículas

de argila organofílica. As interações atrativas são estabelecidas entre os grupos carbonila do EVA e a superfície polar das lamelas da argila.

Zhang et al. [64] observaram, em nanocompósitos de EVA, um aumento no $G'(\omega)$ nas estruturas esfoliadas ou intercaladas e nos nanocompósitos com maior concentração de acetato de vinila. Concluíram que quanto maior a polaridade das moléculas de EVA e o espaçamento basal da nanoargila, mais facilmente nanocompósitos esfoliados ou intercalados são formados. Parâmetros de processo como temperatura, tempo de residência e extensão do cisalhamento também podem influenciar na morfologia e nas propriedades destes materiais. *Riva et al.* [65] atribuem o aparecimento de um platô nas curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ ao retardamento dos processos de relaxação molecular devido ao confinamento das cadeias entre as camadas de silicato.

2.4.3 Propriedades Reológicas em Regime Transiente

Estas propriedades reológicas são medidas quando o campo de fluxo varia com o tempo até atingir o regime permanente de cisalhamento. Elas são importantes no processamento de polímeros, pois permitem determinar as respostas do material antes de ele atingir o estado estacionário [41].

Um dos ensaios realizados em regime transiente é o crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente de cisalhamento. O polímero é sujeito a uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\gamma}_0$, sendo, então, as tensões medidas em função do tempo até que o fluxo atinja o regime permanente. Na maioria dos polímeros, observa-se que essas tensões atingem um máximo para depois decrescer e atingir um valor constante. Esse fenômeno é conhecido como crescimento de tensões (ou *stress overshoot*).

Tem-se, portanto, uma propriedade reológica que indica como e em quanto tempo as tensões atingirão o seu valor estacionário, e que é análoga à viscosidade em regime permanente de cisalhamento, definida por:

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}_0} \quad (2.20)$$

onde $\tau(t)$ é a variação da tensão de cisalhamento como o tempo e $\dot{\gamma}_0$ é a taxa de cisalhamento aplicada.

Como o fluxo atinge o regime permanente após certo tempo (t), tem-se que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+ = \eta(\dot{\gamma}_0) \quad (2.21)$$

Este ensaio também permite analisar o grau de interações interfaciais em nanocompósitos.

O valor máximo atingido por $\eta^+(t, \dot{\gamma}_0)$ está relacionado ao fato de que as macromoléculas, embora estejam sendo deformadas continuamente, não conseguem relaxar e responder à deformação imposta, porque os seus tempos de relaxação são bem maiores do que os tempos de duração do experimento. Assim, ocorre um acúmulo passageiro de tensões, pois as mudanças conformacionais das macromoléculas requerem tempo e ocorrem em um tempo maior do que o associado à resposta viscoelástica do material.

Um outro ensaio seria a relaxação de tensões após um cisalhamento constante. A tensão é medida após o polímero ser sujeito a uma taxa de cisalhamento constante ($\dot{\gamma}_0$) e ter seu movimento subitamente interrompido. Após a interrupção do fluxo, a relaxação de tensões é então medida, obtendo-se a relação:

$$\eta^-(t, \dot{\gamma}_0) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}_0} \quad (2.22)$$

Na maioria dos polímeros fundidos, a relaxação de tensões é mais rápida à medida que a taxa de cisalhamento aplicada aumenta. Esta propriedade é importante em processos que envolvem extrusão.

O ensaio de fluência após aplicação de uma tensão de cisalhamento constante de um polímero é realizado submetendo-o a uma tensão de cisalhamento constante (τ_0), que é mantida durante todo o tempo do

experimento, enquanto a deformação é monitorada. Observa-se um aumento na deformação com o tempo. A deformação aumenta exponencialmente, tendo como limite um valor denominado γ_∞ . O valor da deformação no início do ensaio é chamado γ_0 (ou deformação intrínseca do material). A propriedade reológica obtida neste caso é a *compliância em cisalhamento*, definida por:

$$J(t, \tau_0) = \frac{\gamma_{yx}(t)}{\tau_0} \quad (2.23)$$

A dependência da deformação com o tempo é dada pela relação:

$$\gamma_{yx} = \tau_0 \left(J_e^0 + \frac{t}{\eta} \right) \quad (2.24)$$

onde $\gamma_\infty = \frac{\tau_0}{\eta}$ e $\gamma_0 = \tau_0 \cdot J_e^0$, sendo J_e^0 chamado de *compliância de equilíbrio*.

Portanto, a fluência é a soma de uma deformação com valor constante $\tau_0 \cdot J_e^0$ (de equilíbrio ou recuperação elástica) mais uma contribuição do fluxo viscoso $\left(\frac{\tau_0}{\eta} \right) \cdot t$.

Por fim, a medida do reemaranhamento após término do fluxo de cisalhamento é realizada quando uma tensão τ_0 que é aplicada sobre o polímero é subitamente retirada do fluxo em regime permanente de cisalhamento. Após a retirada da tensão, a deformação $\gamma_{yx}(0, t) = \gamma_r(t)$ é medida em função do tempo, observando-se que o polímero volta a se reemaranhar, recuperando deformações anteriores. Quando $t \rightarrow \infty$, obtém-se $\gamma_{yx}(0, \infty) = \gamma_\infty$, que corresponde ao reemaranhamento final.

Esta propriedade, como já mencionada anteriormente, é de extrema importância em processamento de polímeros sob pressão, como é o caso do sopro de filmes tubulares. Sabe-se que $\tau = \frac{\text{Força}}{\text{Área}}$, logo um fluxo sobre pressão equivale a um fluxo sob tensão. Após a saída do material da matriz (equivalente à retirada da pressão ou tensão), o polímero se reemaranhará. Se esse polímero for orientado e resfriado, essa orientação será sentida em maior

ou menor grau pelo polímero, de acordo com o grau de reemaranhamento sofrido, e influenciará a morfologia final do filme tubular [41].

Lee e Dae Han [62] mediram o crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente de cisalhamento em nanocompósitos de EVA com argila organofílica tratada com surfatante polar. Vários tipos de EVA com diferentes teores de acetato de vinila foram utilizados. Alguns dos resultados obtidos estão ilustrados na Figura 2.28.

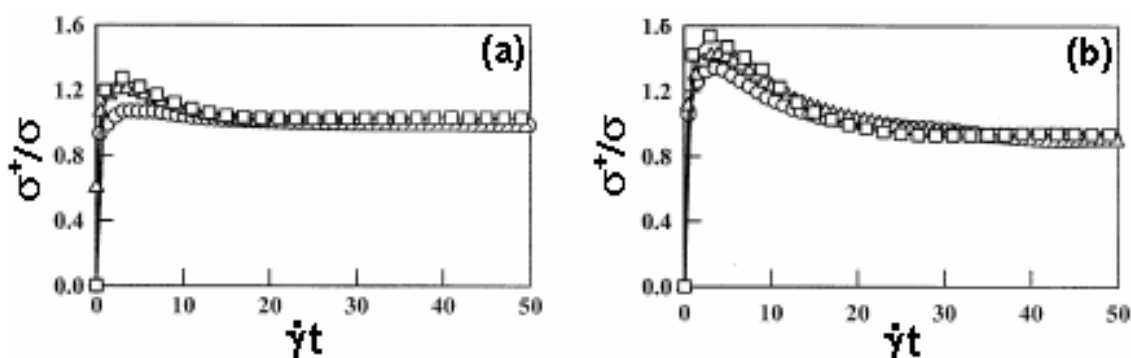


Figura 2.28 Crescimento de tensões (a) EVAOH e (b) EVAOH / argila a taxas de cisalhamento, $\dot{\gamma}_o$, de: (o) $0,5 \text{ s}^{-1}$; (Δ) $1,0 \text{ s}^{-1}$ e (\square) $2,0 \text{ s}^{-1}$ [62].

Observa-se que o pico de acúmulo de tensões aumenta com a taxa de cisalhamento, da mesma forma que no polímero puro, porém estes picos são maiores (em torno de 1,6) em relação aos picos do polímero puro (em torno de 1,2), mostrando que existem forças atrativas maiores no nanocompósito.

As medidas de crescimento de tensões após repouso durante diferentes tempos mostraram que o pico de acúmulo de tensões é maior com o aumento deste tempo, como mostra a Figura 2.29-a. Logo, o nanocompósito apresentou uma reorganização estrutural, possivelmente devido às interações atrativas entre os grupos hidroxilas do EVAOH e o surfatante polar da argila. Isto é comprovado pela Figura 2.29-b, onde o resultado destes testes é mostrado para o nanocompósito de EVOH com esta mesma argila que, como observado anteriormente, não estabelece interações intermoleculares fortes entre o polímero e o surfatante da argila. Estes resultados permitem estabelecer uma

correlação entre o pico de acúmulo de tensões e as interações intermoleculares entre o polímero e a argila.

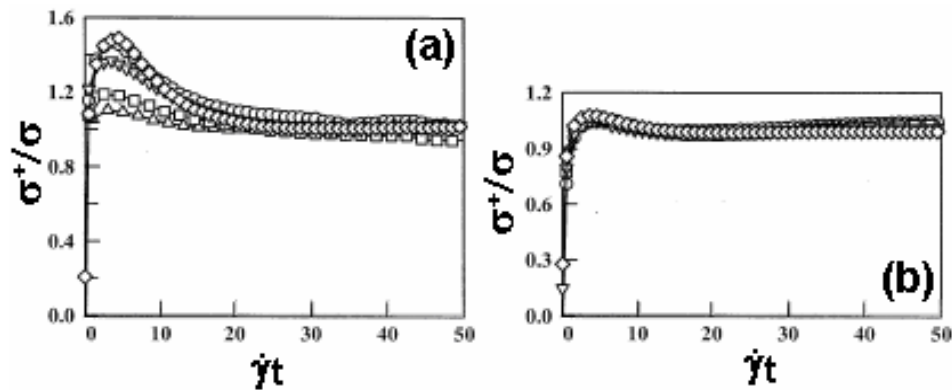


Figura 2.29 Crescimento de tensões após repouso, a $\dot{\gamma}_0 = 1,0 \text{ s}^{-1}$ para (a) EVAOH / argila e (b) EVOH / argila. (O): Crescimento de tensões original. Crescimento de tensões após repouso a: (Δ) 5, (\square) 20, (∇) 40 e (\diamond) 60 minutos [62].

Solomon et al. [66], estudando propriedades reológicas de nanocompósitos de PP, detectaram que, em medidas de crescimento de tensão, após relaxação de 2000s, as amostras apresentavam o mesmo padrão de crescimento de tensão de amostras sem deformação; sendo, portanto, características das partículas e não da matriz polimérica. Ao normalizar estas curvas de tensão e utilizar como ordenada a deformação, detectaram que o pico de tensão apresentou-se sempre a uma mesma deformação, indicando que a perturbação necessária para romper os domínios das lamelas da argila é um valor característico de deformação, sendo independente do tempo.

Zhang e Archer [48] realizaram medidas de relaxação de tensões, $G(t)$, em nanocompósitos de PEO com sílica (Figura 2.30). Os nanocompósitos apresentaram dois modos distintos de relaxação: um lento e outro rápido. Este último corresponde à relaxação das cadeias poliméricas, enquanto o lento é atribuído à relaxação da nanoargila. O aumento da fração volumétrica de argila levou à um aumento dos tempos de relaxação da estrutura. Atribui-se este comportamento à conexão entre as lamelas da argila e as cadeias poliméricas, que existe mesmo quando as partículas estão bastante separadas (relativo ao

seu comprimento). Assim, o movimento relativo entre as cadeias de polímero é retardado pela sua imobilização na superfície das camadas de argila e pelo seu confinamento entre as superfícies das lamelas. À medida que a afinidade entre as cadeias poliméricas e as lamelas da argila aumenta o grau de imobilização também aumenta.

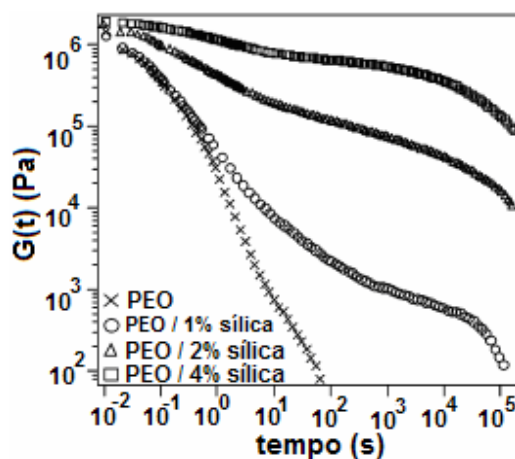


Figura 2.30 Relaxação de tensões de nanocompósitos de PEO / sílica [48].

2.4.4 Propriedades Reológicas na Produção de Filmes Tubulares de Nanocompósitos

Conforme abordado anteriormente, o estudo das propriedades reológicas é de extrema importância em todas as etapas do processo de produção de filmes tubulares de nanocompósitos, pois estas irão influenciar desde o tipo de estrutura obtido nestes materiais até as propriedades mecânicas e óticas do filmes produzidos a partir deles.

A Tabela 2.4 contém todas as etapas do processo de sopro de filmes tubulares de nanocompósitos relacionadas com as propriedades reológicas que mais influenciam cada uma delas.

Na etapa de produção dos nanocompósitos, são as propriedades reológicas que irão definir o perfil de rosca dupla que garantirá a esfoliação da nanoargila na matriz polimérica. Portanto, o conhecimento da viscosidade e da

primeira diferença de tensões normais, em regime permanente de cisalhamento, auxilia na montagem de um perfil de rosca adequado, de modo a permitir a dispersão e distribuição eficiente da nanoargila na matriz polimérica, uma vez que em extrusoras de rosca dupla com elementos de mistura dispersiva e distributiva ocorrem, simultaneamente, deformações cisalhantes e alongacionais. Já a medida das propriedades viscoelásticas lineares pode estar relacionada com o grau de dispersão da nanoargila na matriz polimérica. Portanto, o estudo destas propriedades auxilia na análise das interações entre os componentes do nanocompósito e da estabilidade de sua estrutura.

Tabela 2.4 Propriedades reológicas no processo de sopro de filmes tubulares de nanocompósitos.

Etapas do Processo	Propriedades Reológicas
1. Produção de nanocompósitos em extrusora de rosca dupla	→ $\eta(\dot{\gamma}), N_1(\dot{\gamma}), G'(\omega)$ e $G''(\omega)$
2. Extrusora de rosca simples com matriz anelar	→ $\eta(\dot{\gamma}), N_1(\dot{\gamma}), G'(\omega), G''(\omega), \eta^+(t, \dot{\gamma}_0)$ e $\eta^-(t, \dot{\gamma}_0)$
3. Sopro dos filmes tubulares	→ $\gamma_r(t), J(t, \tau_0)$ e $\eta_\varepsilon(\dot{\gamma}_{ii})$

No processo de produção de filmes tubulares ocorre primeiramente a extrusão do nanocompósito em uma extrusora de rosca simples, na forma de um tubo, por meio de uma matriz anelar anexada em sua extremidade. Desta forma, o conhecimento das propriedades reológicas em regime permanente de cisalhamento é muito importante, pois além de permitirem controlar o tempo de residência através da vazão, elas fornecem informações a respeito do nível de degradação termo-mecânica sofrido pela matriz polimérica do nanocompósito. Sabe-se que esta etapa do processo será a segunda vez na qual o polímero será submetido a um intenso cisalhamento e aquecimento viscoso no interior de uma extrusora. Dentro da matriz, o conhecimento das propriedades reológicas permitirá prever as pressões que se desenvolverão.

As propriedades viscoelásticas lineares permitem correlacioná-las com o grau de interação existente entre as lamelas da nanoargila e as moléculas da matriz polimérica, e como isto pode afetar o processo de sopro propriamente dito. Quanto maior o módulo de armazenamento em cisalhamento, por exemplo, maior a estabilidade da bolha durante a sua formação. Como a presença da nanoargila na matriz polimérica irá modificar estas propriedades, dependendo das interações entre os componentes do nanocompósito, o comportamento da bolha também será alterado.

As propriedades reológicas em regime transiente, como a fluência e a deformação recuperável, serão importantes para prever as propriedades óticas e mecânicas do filme. Quanto maior for a deformação recuperável, por exemplo, menor será a opacidade superficial do filme até um valor limite, pois inibe a formação de esferulitos grandes.

O crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente de cisalhamento e a relaxação de tensões após um cisalhamento constante permitem avaliar o comportamento do nanocompósito durante o processamento, dentro da extrusora de rosca simples, onde se leva um certo tempo para atingir o regime permanente de cisalhamento, e após sua passagem pela matriz anelar, onde termina o fluxo puramente cisalhante.

Por fim, durante o sopro, onde ar comprimido é injetado pelo centro da matriz anelar inflando o tubo até que este atinja um diâmetro maior, e se tem um fluxo puramente extensional, a viscosidade elongacional é a propriedade reológica mais importante, a qual permitirá o estiramento na direção radial da bolha.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram utilizados como matrizes poliméricas dos nanocompósitos o polietileno de alta densidade (HDPE) e a poliamida 6 (PA6), devido ao fato destes materiais apresentarem polaridades distintas. Desta forma, o estudo do comportamento reológico, tanto na produção dos nanocompósitos quanto no processo de sopro dos filmes tubulares, pôde ser realizado avaliando-se dois tipos diferentes de matrizes, que por sua vez apresentam interações diferentes com suas respectivas argilas organofílicas.

Apesar de ser um dos polímeros mais utilizados na indústria de embalagens, são poucos os estudos realizados que correlacionam as propriedades reológicas de nanocompósitos de HDPE com o processo de sopro. Já o uso de PA6 em extrusão de filmes tubulares, que não sejam multicamadas, é muito pouco explorado, devido à baixa resistência do fundido e elasticidade apresentada pelas poliamidas disponíveis comercialmente, e, portanto, é raro encontrar estudos que correlacionam as suas propriedades reológicas com o processo de sopro de filmes tubulares.

3.1.1 Polietileno de Alta Densidade (HDPE)

Um dos nanocompósitos estudados neste trabalho teve como matriz polimérica um polietileno de alta densidade, cuja estrutura química está representada na Figura 3.1.

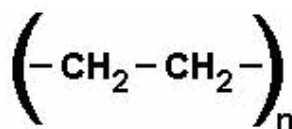


Figura 3.1 Estrutura química do polietileno [67].

Este material, de especificação HF 0150, fornecido pela Braskem de Triunfo/RS, é indicado para a produção de filmes tubulares devido à sua elevada elasticidade, apresentando boa processabilidade e conferindo aos filmes ótimas propriedades óticas e mecânicas. Sua faixa de temperatura de processamento varia de 180°C na zona de alimentação até 210°C na região da matriz [68]. A Tabela 3.1 contém valores de algumas propriedades deste polímero.

Tabela 3.1 Propriedades típicas do polietileno de alta densidade HF 0150 [68].

Propriedade	Valor
Índice de Fluidez (190°C / 5kg) ¹	0,45 g/10min
Índice de Fluidez (190°C / 21,6kg) ¹	10,0 g/10min
Densidade ²	0,948 g/cm ³

¹ ASTM D-1238

² ASTM D-1505

3.1.2 Copolímero Aleatório de Etileno e Acetato de Vinila (EVA)

Um copolímero aleatório de etileno e acetato de vinila foi utilizado como agente compatibilizante na produção dos nanocompósitos de HDPE. Sua estrutura química está representada na Figura 3.2.

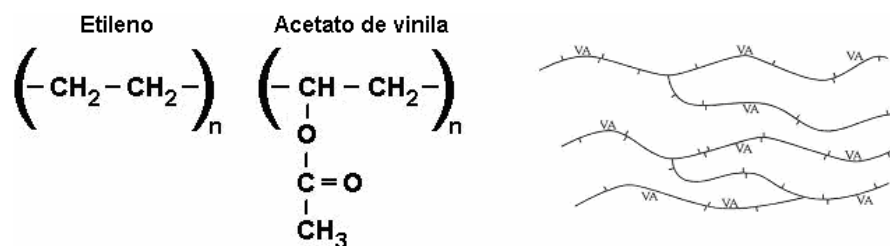


Figura 3.2 Estrutura química dos monômeros do EVA e uma representação esquemática de suas moléculas [67].

Observando a sua estrutura química, nota-se que os segmentos moleculares apolares, formados por seqüências etilênicas, devem apresentar

uma maior compatibilidade química com as cadeias do HDPE, enquanto que os grupos polares de acetato de vinila devem apresentar uma maior interação com as superfícies das lamelas da argila.

O EVA utilizado, de especificação Evateno 8019-PE, foi fornecido pela Braskem de Camaçari/BA [68]. Algumas de suas características estão contidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Propriedades típicas do copolímero EVA Evateno 8019-PE [68].

Propriedade	Valor
Índice de Fluidez (190°C / 2,16kg) ¹	8,0 g/10min
Densidade ²	0,940 g/cm ³
Teor de acetato de vinila	19 %

¹ ASTM D-1238

² ASTM D-1505

3.1.3 Poliamida 6 (PA6)

Uma poliamida 6, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 3.3, também foi utilizada como matriz polimérica de um dos nanocompósitos estudados.

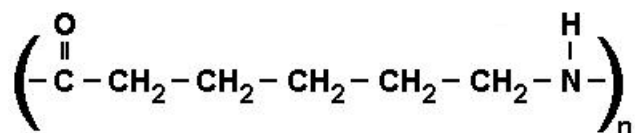


Figura 3.3 Estrutura química da poliamida 6.

Este material, de especificação Technyl 402 C, fornecido pela Rhodia Poliamida e Especialidades de São Bernardo do Campo/SP, trata-se de uma poliamida 6 linear sintetizada a partir de monômeros ϵ -caprolactamas de elevadas massas moleculares, o que lhe confere uma maior elasticidade em

relação às poliamidas tradicionalmente utilizadas, além de uma alta resistência do fundido. Este material também contém pequenos teores de monômero residual ou agente de ramificação. Sua faixa de temperatura de processamento varia de 225°C na zona de alimentação até 245°C na região da matriz. Este polímero deve ser sempre secado em estufa à vácuo por 14 horas a 80°C antes de ser utilizado [69]. A Tabela 3.3 contém algumas de suas propriedades.

Tabela 3.3 Propriedades da poliamida 6 Technyl 402 C [69].

Propriedade	Valor
Teor de umidade (24h a 23°C) ¹	1,90 %
Densidade ²	1,14 g/cm ³

¹ ISO 62

² ASTM D-792

3.1.4 Argilas Montmorilonita Organofílicas (MMT)

Para a obtenção dos nanocompósitos de HDPE e de PA6 utilizou-se duas argilas organofílicas comerciais, ambas produzidas pela Southern Clay Products Inc, nos Estados Unidos: a Cloisite[®] 15A e a Cloisite[®] 30B, respectivamente.

A Cloisite[®] 15A (C15A) é uma argila montmorilonita natural modificada organicamente com um sal de amônio quaternário [70]. A estrutura química do surfatante usado na modificação desta argila está ilustrada na Figura 3.4.

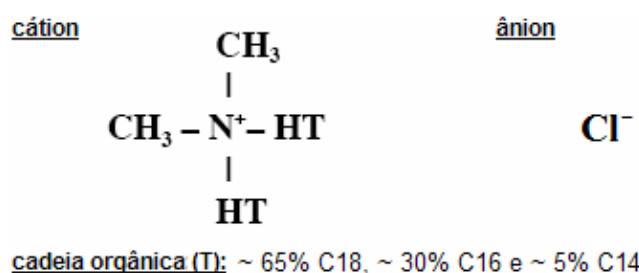


Figura 3.4 Estrutura química do surfatante da Cloisite[®] 15A [70].

Possui uma boa afinidade química com polímeros apolares ou de baixa polaridade, devido à presença de dois longos grupos alquila (HT) que facilitam o processo de intercalação e de seu caráter essencialmente hidrofóbico.

A concentração do modificador orgânico utilizada é de 125meq/100g de argila. O teor de umidade adsorvida na superfície das lamelas é inferior a 2%, com perda de massa durante a queima de 43%, devido tanto a eliminação de água e como a de material orgânico. A sua densidade aparente é de aproximadamente 0,29g/cm³, enquanto que a densidade de sua estrutura cristalina é de 1,66g/cm³. O seu espaçamento basal inicial de 3,15nm é superior ao espaçamento da montmorilonita sem tratamento (1,17nm) [70].

A Cloisite[®] 30B (C30B) também se trata de uma argila montmorilonita natural modificada organicamente. Neste caso, o sal de amônio quaternário utilizado no tratamento, ilustrado na Figura 3.5, possui dois grupamentos polares, além de um longo grupo alquila que aumenta o espaçamento entre as lamelas, facilitando o processo de intercalação. É, portanto, indicada para uso com polímeros polares, devido ao seu caráter hidrofílico.

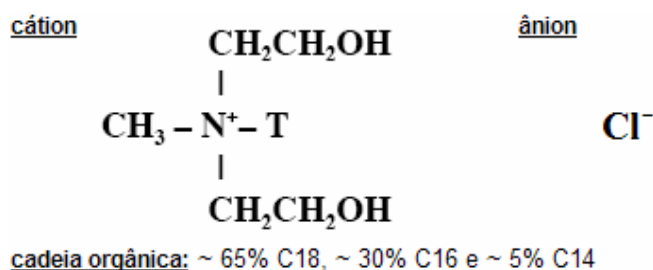


Figura 3.5 Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite[®] 30B [70].

A concentração do modificador utilizada no tratamento é de 90meq/100g de argila. O material possui teor de umidade inferior a 2% e perda de massa durante a queima de 30%, através de eliminação de água e de material orgânico. A sua densidade aparente é de aproximadamente 0,36g/cm³, enquanto que a densidade de sua estrutura cristalina é de 1,98g/cm³. O seu espaçamento basal inicial é de 1,85nm, sendo inferior ao da Cloisite[®] 15A [70].

3.2 Métodos

A Figura 3.6 mostra o fluxograma das etapas que foram desenvolvidas para a obtenção e caracterização dos nanocompósitos.

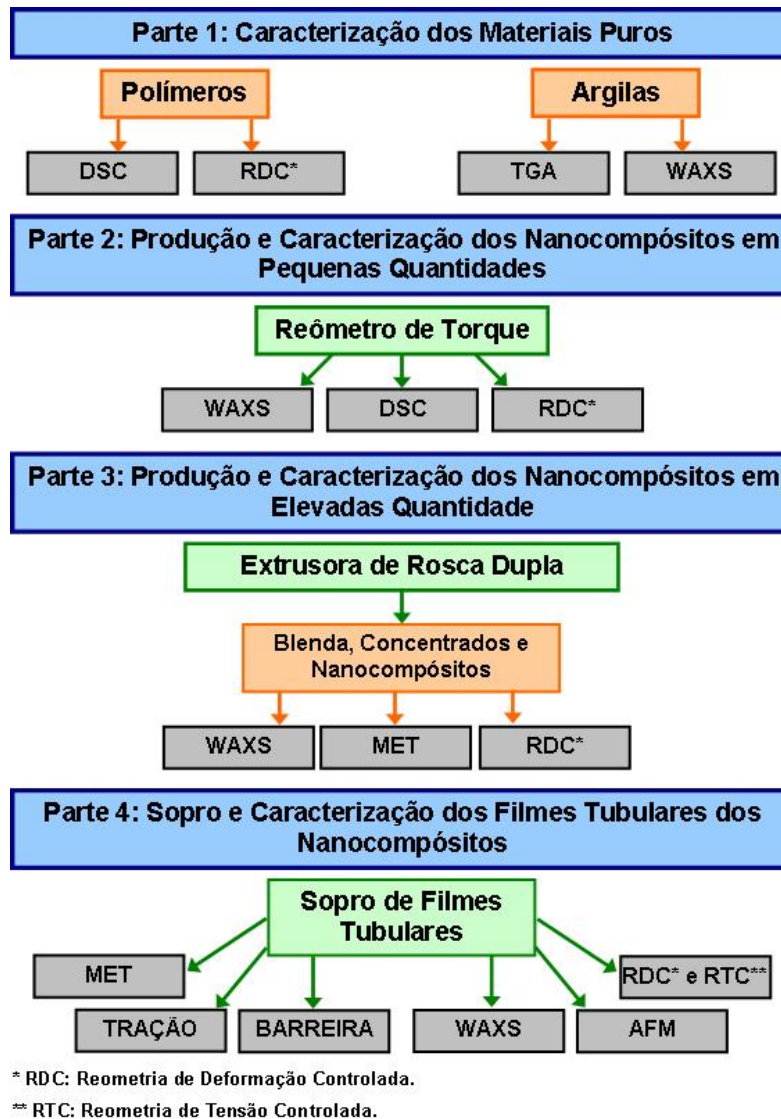


Figura 3.6 Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

Os polímeros puros foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e reometria de deformação controlada para que se pudesse escolher as condições de processamento, e as argilas foram caracterizadas por WAXS e análise termogravimétrica (TGA), para estudar suas estabilidades

térmicas. Em seguida os nanocompósitos foram preparados em um reômetro de torque para que seus comportamentos durante a mistura pudessem ser compreendidos antes que eles fossem preparados em uma extrusora de rosca dupla. As estruturas obtidas nos nanocompósitos foram caracterizadas por WAXS, MET e por reometria de deformação e de tensão controlada. Finalmente os nanocompósitos obtidos na extrusora de rosca dupla foram soprados e caracterizados por reometria de deformação controlada, WAXS, MET, microscopia de força atômica (AFM) e propriedades mecânicas e de transporte.

3.2.1 Caracterização dos Materiais Puros

3.2.1.1 Caracterização dos Polímeros

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento durante a fusão do HDPE e do EVA foi analisado através de ensaios de DSC, em um equipamento da TA Instruments, modelo QS100, com N₂ como gás de arraste. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de -70°C até 160°C.

Reometria de Deformação Controlada

O comportamento reológico dos polímeros puros foi avaliado através de ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (regime permanente) e de viscosidade dinâmica em função da frequência de solicitação (regime oscilatório), em ambiente inerte de N₂, utilizando-se um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25mm e “gap” de 1mm. O intervalo de taxa de cisalhamento avaliado foi entre 10⁻² a 10²s⁻¹ e o de frequência de oscilação foi de 10⁻² a 10²rad/s, com a amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear. As temperaturas utilizadas foram: 150°C e 225°C para o EVA, 225°C para o HDPE e 250°C para o PA6.

3.2.1.2 Avaliação da Estabilidade Térmica das Argilas Organofílicas

A estabilidade térmica das argilas foi verificada através de TGA e WAXS. Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um equipamento de alta resolução da TA Instruments, modelo HiRes TGA 2950, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 500°C, sob atmosfera de N₂. As medidas de WAXS foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de CuK_α ($\lambda=1,5458\text{\AA}$), operado a 30kV e 10mA. A varredura foi realizada na faixa de 2 θ entre 0,8° e 10° a uma taxa de 1°/min.

3.2.2 Produção de Caracterização dos Nanocompósitos em Pequenas Quantidades

As composições dos nanocompósitos foram previamente estudadas a fim de se avaliar as melhores condições para obtenção de estruturas esfoliadas e/ou intercaladas e com boa distribuição.

3.2.2.1 Reometria de Torque

Blenda de HDPE com EVA

O comportamento da mistura entre HDPE e EVA foi estudado através de ensaios de reometria de torque, utilizando um equipamento HAAKE, modelo Rheomix 600p, com rotores contra-rotacionais e semi-interpenetrantes do tipo *cam*, a 225°C. O tempo de mistura utilizado foi de 5 minutos, a uma rotação de 50rpm. A proporção entre HDPE e EVA foi de 84,2% e 15,8%, em massa, respectivamente, sendo estes valores relativos ao teor desses materiais nas matrizes dos nanocompósitos. Neste caso, o uso dos rotores tipo *cam*, que é indicado para elastômeros, se deve à elevada elasticidade do HDPE utilizado.

Nestas condições, as taxas de cisalhamento impostas durante a mistura estão no intervalo de 5,2 a 43,6s⁻¹.

Concentrados de EVA com nanoargila

Dois concentrados de EVA, um com argila C15A e outro com argila C30B, na proporção de 75% de EVA e 25% de argila (em massa), também foram produzidos no mesmo reômetro de torque, utilizando rotores contra-rotacionais e semi-interpenetrantes do tipo *roller*, a 150°C, na rotação de 120rpm, durante 5 minutos. Nestas condições, as taxas de cisalhamento impostas durante o processamento estão no intervalo de 10,6 a 157,7s⁻¹.

Nanocompósitos de HDPE compatibilizados com EVA

Os nanocompósitos de HDPE compatibilizados com EVA foram obtidos de duas formas, sempre a 225°C. Uma delas foi a partir da diluição dos concentrados de EVA com argila na matriz de HDPE, nas mesmas condições operacionais utilizadas na obtenção da blenda. As misturas de HDPE com os concentrados foram realizadas na proporção de 80% de HDPE e 20% de concentrado (em massa), obtendo-se nanocompósitos com teores de argila de 5%. As composições das matrizes foram iguais em ambos os nanocompósitos (84,2% de HDPE e 15,8% de EVA, em massa). Outra forma foi a partir da mistura direta entre os três materiais, na proporção de 80% de HDPE, 15% de EVA e 5% de argila organofílica (em massa).

Nanocompósitos de HDPE com as argilas organofílicas, sem o uso de EVA como agente compatibilizante, também foram realizadas a 225°C, na proporção de 95% de HDPE e 5% de argila (em massa), sempre utilizando as mesmas condições de mistura, conforme descrito anteriormente.

Nanocompósitos de PA6 com nanoargila

Dois nanocompósitos de PA6, um com argila C15A e outro com argila C30B, na proporção de 95% de PA6 e 5% de C30B (em massa), foram

produzidos no reômetro de torque, utilizando rotores do tipo *roller*, a 250°C, a uma rotação de 120rpm, durante 4 minutos. As taxas de cisalhamento impostas durante a mistura foram as mesmas dos concentrados de EVA.

3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A blenda de HDPE com EVA e o nanocompósito de HDPE com 5% de argila C15A também foram analisados, nas mesmas condições descritas anteriormente, a fim de se verificar indícios de alteração no comportamento térmico do nanocompósito em relação à blenda.

3.2.2.3 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Os concentrados de EVA e os nanocompósitos de HDPE e de PA6 foram analisados através de medidas de WAXS para verificar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Tais medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de CuK_α ($\lambda=1,5458\text{\AA}$), a 30kV e 10mA. A varredura foi realizada com 2θ entre $0,8^\circ$ e 10° a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$.

3.2.2.4 Caracterização Reológica

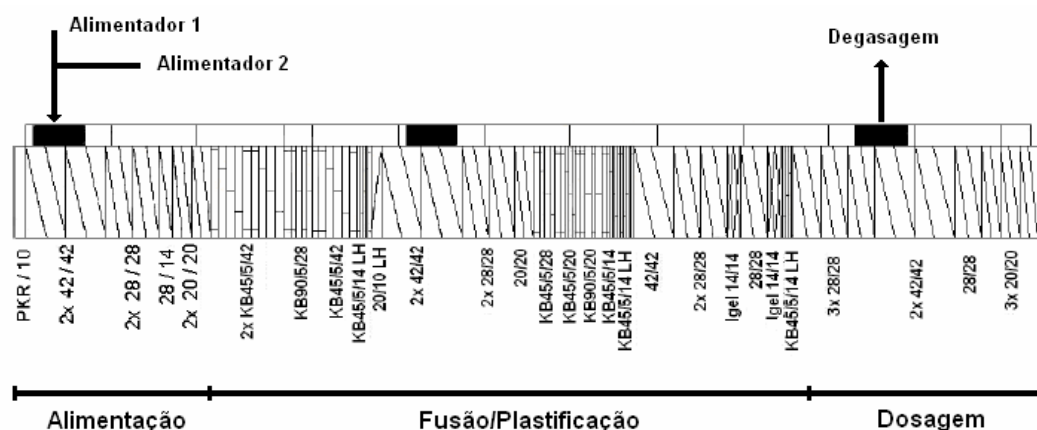
O comportamento reológico da blenda, dos concentrados de EVA e dos nanocompósitos de HDPE e de PA6 foi avaliado através de ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e de viscosidade dinâmica em função da frequência de sollicitação, utilizando-se o mesmo reômetro de deformação controlada ARES e as mesmas condições de ensaio para os polímeros puros. As temperaturas utilizadas foram: 150°C e 225°C para os concentrados de EVA, 225°C para a blenda de HDPE com EVA e os nanocompósitos de HDPE e 250°C para os nanocompósitos de PA6. Nestes ensaios avaliou-se a influência das argilas na viscosidade das matrizes e se era possível analisar seus estados de dispersão e distribuição.

3.2.3 Produção e Caracterização dos Nanocompósitos em Elevadas Quantidades

O processo de obtenção dos nanocompósitos de HDPE na extrusora de rosca dupla também foi dividido em duas etapas: primeiro a produção dos concentrados de EVA com argila C15A e em seguida a diluição destes na matriz de HDPE. Já a produção dos nanocompósitos de PA6 foi realizada em uma etapa única, onde a argila C30B foi adicionada diretamente na PA6.

3.2.3.1 Obtenção dos Concentrados de EVA com Argila C15A

O EVA, inicialmente na forma de grânulos, foi pulverizado com o auxílio de um moinho criogênico (Modelo Mikro-Bantam, da Micron Powder Systems). Concentrados de EVA com (a) 16,4% e (b) 25% de argila C15A, em massa, foram produzidos a partir de mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla modulada co-rotacional (Werner & Pfleiderer, modelo ZSK30), com diâmetro de rosca de 30mm e comprimento de 1070mm. O perfil de rosca utilizado foi desenvolvido por Isaac [40] e está representado na Figura 3.7.



42/42, 28/28, 28/14, 20/20: elementos de condução de passo direito
 20/10 LH: elementos de condução de passo esquerdo
 KB 45/5/14, KB 45/5/20, KB 45/5/28, KB 45/5/42, KB 90/5/28: elementos de malaxagem de passo direito
 KB 45/5/14 LH: elementos de malaxagem de passo esquerdo
 Igel 14/14: elementos tipo "turbina"

Figura 3.7 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos concentrados EVA com argila C15A, dos nanocompósitos de HDPE e da blenda [40].

Primeiramente, o EVA pulverizado foi misturado com a argila C15A na proporção desejada, e, em seguida, a alimentação destas misturas na extrusora ocorreu através do alimentador 2. O processo de extrusão dos dois concentrados foi realizado a uma vazão de 2,5Kg/h, com rotação das roscas a 120rpm.

O sistema de aquecimento deste equipamento é dividido em seis zonas distintas, sendo a zona 1 a região de alimentação da rosca, as zonas 2, 3 e 4 a região de mistura e fusão, a zona 5 a região de dosagem, e a zona 6 a região do cabeçote/matriz. O perfil de temperatura utilizado foi de 110°C na zona 1 e de 140°C nas demais zonas. O torque médio durante os processos de mistura foi de 65%, com a temperatura da massa, medida próxima à saída da matriz, de 147°C. O tempo de residência estimado por Isaac [40] para esta vazão e rotação, utilizando-se esse perfil de rosca, foi em torno de 100s.

3.2.3.2 Obtenção dos Nanocompósitos de HDPE com Argila C15A

Os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, compatibilizados com EVA, foram produzidos pela diluição dos concentrados de EVA com argila C15A na matriz de HDPE. As proporções, em massa, utilizadas entre o HDPE e os concentrados foram de: 81,7% de HDPE e 18,3% do concentrado “a”, e 80% de HDPE e 20% do concentrado “b”, levando à obtenção de nanocompósitos com teores nominais de 3 e 5%, em massa, de argila C15A, respectivamente.

As condições de processamento foram iguais às da obtenção dos concentrados de EVA (2,5kg/h e 120rpm), e com o mesmo perfil de rosca, sendo o tempo de residência por volta de 100s. Inicialmente, misturou-se, nas proporções desejadas, o HDPE e os concentrados, ambos na forma de grânulos, e a alimentação foi realizada através do alimentador 1. O perfil de temperatura foi definido em 215°C na zona 1, 225°C na zona 2, 220°C nas zonas 3 e 4, e novamente 215°C nas zonas 5 e 6. O torque médio durante as misturas foi de 60%, com temperatura da massa em torno de 220°C.

3.2.3.3 Obtenção da blenda de HDPE com EVA

Uma blenda de HDPE com EVA foi produzida visando-se estudar os efeitos da mistura de EVA com a matriz de HDPE, que serviram de base para comparação com as propriedades observadas nos nanocompósitos de HDPE. Assim, o processamento dessa blenda foi realizado na extrusora de rosca dupla, nas mesmas condições de vazão (2,5Kg/h) e rotação (120rpm) utilizadas para a produção dos nanocompósitos de HDPE. Também foi mantido o perfil de rosca e de temperatura destes últimos. Os grânulos de HDPE e de EVA foram previamente misturados na proporção de 84,2% e 15,8%, em massa, respectivamente, e a alimentação foi feita através do alimentador 1. O torque médio durante a mistura foi de 65%, com temperatura da massa de 222°C.

3.2.3.4 Obtenção dos Nanocompósitos de PA6 com Argila C30B

O PA6, inicialmente na forma de grânulos, foi pulverizado no mesmo moinho criogênico utilizado com o EVA. Os nanocompósitos com 3% e 5%, em massa, de argila C30B foram produzidos na extrusora de rosca dupla com o perfil de rosca que está representado na Figura 3.8.

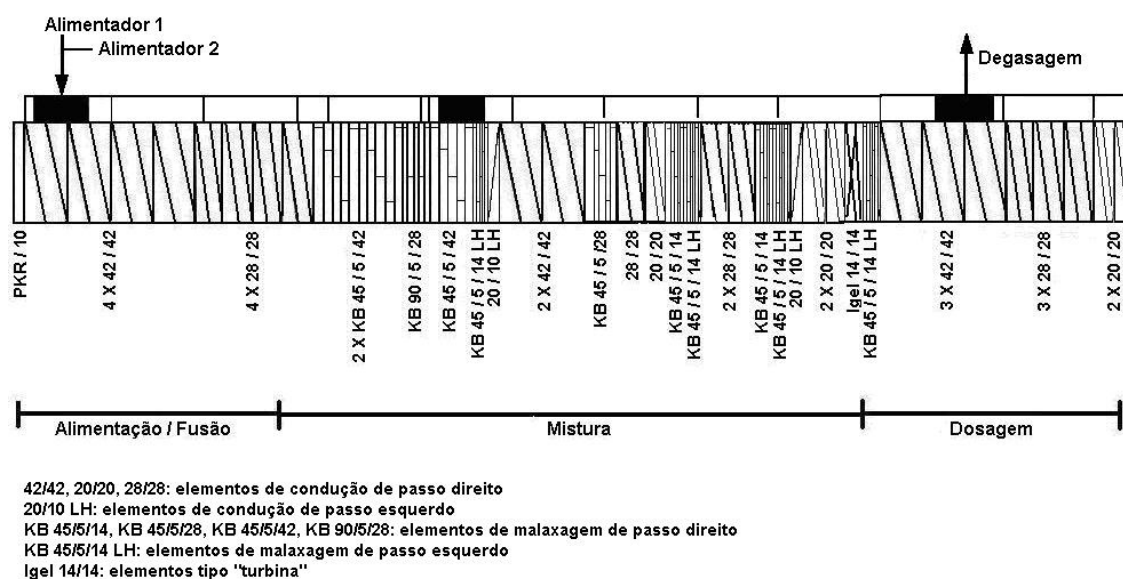


Figura 3.8 Perfil de rosca utilizado na obtenção dos nanocompósitos de PA6.

Primeiramente, o PA6 pulverizado foi misturado com a argila C30B nas proporções de (a) 94% de PA6 e 6% de C30B, e (b) 90% de PA6 e 10% de C30B, em massa. Cada uma destas misturas foi colocada no alimentador 2, ao mesmo tempo em que PA6 na forma de grânulos foi colocado no alimentador 1. O processo de extrusão dos dois nanocompósitos foi realizado a uma vazão de 4,0kg/h, sendo 2,0kg/h em cada alimentador, com rotação das roscas a 120rpm. O perfil de temperatura utilizado foi de 250°C em todas as zonas da extrusora. O torque médio durante os processos de mistura foi de 85%, com a temperatura da massa em torno de 257°C. O tempo de residência estimado para esta vazão e rotação, utilizando-se esse perfil de rosca, que é semelhante àquele utilizado para os nanocompósitos de HDPE, foi de 100s.

Nestas mesmas condições de operação (4,0kg/h, 120rpm e 250°C), e utilizando o mesmo perfil de rosca, foi extrudado PA6 para comparação com as propriedades observadas nos nanocompósitos e verificar possíveis alterações que possam ter ocorrido em sua estrutura molecular após ter sido submetido a elevadas temperaturas e taxas de cisalhamento. Neste caso, o torque médio foi de 90%, com a temperatura da massa em torno de 258°C.

3.2.4 Extrusão e Sopro dos Filmes Tubulares

3.2.4.1 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo HDPE

Filmes tubulares de HDPE, de seus nanocompósitos e da blenda foram produzidos utilizando-se uma extrusora de rosca única acoplada a uma matriz de sopro anelar, fabricada pela Miotto, modelo 25x30D, de escala laboratorial.

Utilizou-se uma rosca para extrusão de poliolefinas, com as seguintes dimensões: diâmetro da rosca de 25mm, comprimento de 750mm, ângulo do filete de 17,7°, distância entre os filetes de 25mm, profundidade do canal na ponteira da rosca de 1,50mm e taxa de compressão constante ao longo da rosca de 3,4. A matriz anelar utilizada possui um comprimento estendido de

640mm, diâmetro externo de 80mm e diâmetro interno igual a 78,4, o que leva a uma espessura de 1,6mm e diâmetro médio da matriz de 79,2mm.

Os filmes foram produzidos em condições operacionais constantes, com rotação da rosca de 80rpm e velocidade de puxamento de 1,0m/min, sendo a vazão mássica de aproximadamente 46g/min. A velocidade de saída de material na matriz foi estimada em 0,25m/min e, dessa forma, a razão de estiramento (TUR) aplicada aos filmes foi de 4,0. Os filmes obtidos possuem uma espessura média de 200 μ m e diâmetro de 80mm. Portanto, a razão de sopro (BUR) foi mantida constante, em torno de 1,0.

O sistema de aquecimento neste equipamento também é dividido em seis zonas distintas, sendo a zona 1 a região de alimentação da rosca; as zonas 2, 3 e 4 a região de mistura e fusão; e as zonas 5 e 6 a região da matriz anelar. O perfil de temperatura utilizado foi de 200°C na zona 1, 220°C nas zonas 2 e 3, e 225°C nas demais zonas. A pressão máxima de segurança do equipamento durante operação foi estimada pelo fabricante em 400Kgf/cm². Na Tabela 3.4 encontram-se os valores médios de pressão na entrada da matriz verificados durante o processamento dos filmes.

Tabela 3.4 Valores de pressão verificados durante o sopro dos filmes de HDPE.

Filme	Pressão (Kgf/cm²)
HDPE	360
Blenda HDPE / EVA	350
Nanocompósito HDPE / 3% C15A	320
Nanocompósito HDPE / 5% C15A	340

Devido às dimensões e projeto do equipamento, não foi possível observar a posição da linha de neve durante a produção destes filmes.

3.2.4.2 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo PA6

Filmes tubulares de PA6, de seus nanocompósitos e também do PA6 extrudado foram produzidos neste mesmo equipamento, alterando-se apenas a

rosca. Neste caso, foi utilizada uma rosca típica para a extrusão de poliamidas, com altura dos canais constante nas zonas de alimentação e de dosagem, com uma taxa de compressão de 3,4 apenas na zona de fusão, mantendo os demais parâmetros da rosca utilizada para poliolefinas.

Os filmes também foram produzidos em condições operacionais constantes, com rotação da rosca de 65rpm e velocidade de puxamento de 4,0m/min. O perfil de temperatura utilizado foi de 230°C na zona 1 e 240°C nas demais zonas. A vazão mássica de material foi estimada em 50g/min, e a velocidade de saída de material na matriz em 0,217m/min e, dessa forma, a razão de estiramento (TUR) aplicada aos filmes foi de 18,0. Os filmes obtidos possuem uma espessura média de 50 μ m e diâmetro de 80mm, e, portanto, a razão de sopro (BUR) foi mantida constante, em torno de 1,0. Na Tabela 3.5 encontram-se os valores médios de pressão na entrada da matriz verificados durante o processamento dos filmes.

Tabela 3.5 Valores de pressão verificados durante o sopro dos filmes de PA6.

Filme	Pressão (Kgf/cm²)
PA6	300
PA6 extrudado	290
Nanocompósito PA6 / 3% C30B	134
Nanocompósito PA6 / 5% C30B	128

Durante a produção destes filmes tubulares também não foi possível observar a posição da linha de neve.

3.2.5 Caracterização dos Nanocompósitos Extrudados e dos Filmes Tubulares

3.2.5.1 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Os concentrados de EVA, os nanocompósitos de PA6 e de HDPE obtidos por extrusão de rosca dupla e os filmes tubulares dos nanocompósitos

foram avaliados através de medidas de WAXS para verificação da ocorrência de processos de intercalação e/ou esfoliação. Tais medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de CuK_α ($\lambda=1,5458\text{\AA}$), operado a 30kV e 10mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre $0,8^\circ$ e 10° e a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$.

3.2.5.2 Caracterização Morfológica

Microscopia de Força Atômica (AFM)

Todos os filmes foram caracterizados quanto às suas morfologias e rugosidades superficiais através de AFM, em modo contato intermitente (Tapping ModeTM) em um equipamento da Veeco Digital Instruments, modelo MMA FM-2. Uma sonda de silício foi utilizada, com *cantilever* pontiagudo na forma de V e ponta de formato piramidal. As varreduras foram feitas em áreas quadradas de $10\mu\text{m}$ de lado, obtendo-se imagens topográficas das superfícies dos filmes. O cálculo da rugosidade média (RMS) das amostras foi realizado com o auxílio do *software* Nanoscope IIIa, da Veeco Digital Instruments.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Amostras dos nanocompósitos obtidos na extrusora de rosca dupla e dos filmes dos nanocompósitos foram fatiadas com o auxílio de um crio-ultramicrotomo (modelo Reichert Ultracut FC4, da Leica) e observadas por MET (modelo CM 120, fabricado pela Philips e operado a 120KV) para verificar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas e para avaliar a dispersão e distribuição das argilas organofílicas nas matrizes poliméricas. O corte das amostras de HDPE foi realizado à -80°C e as de PA6 à -55°C . Para ser possível a visualização, as amostras de HDPE foram coradas com tetróxido de rutênio (RuO_4) por 2 horas, a 60°C .

3.2.5.3 Caracterização Reológica

Reometria de Deformação Controlada: Capilar

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento do HDPE, do EVA, da blenda, dos concentrados de EVA e dos nanocompósitos de HDPE obtidos na extrusora de rosca dupla foi analisado através de ensaios de reometria capilar, em um equipamento da Instron, modelo 4467, para que fosse avaliada a possibilidade de degradação das matrizes poliméricas durante o processamento. Para isso, utilizou-se um capilar de 26,162mm de comprimento (L_c) e 0,762mm de diâmetro (D_c), ou seja, com razão L_c/D_c de 33, sabendo-se que o uso de capilares com razão maior que 20 minimiza os efeitos de entrada no capilar [36,41].

Os ensaios foram realizados a 225°C, varrendo uma faixa de taxas de cisalhamento entre 100 e 30000s⁻¹ (definida de acordo com o cisalhamento imposto aos materiais durante o processamento). A partir dos valores obtidos, foi possível calcular, para os nanocompósitos de HDPE, a razão de viscosidades entre a fase dispersa (concentrados de EVA com argila C15A) e a matriz polimérica (HDPE).

Reometria de Deformação Controlada: Placas Paralelas

Estes testes foram realizados em um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, a 150°C (EVA e concentrados de EVA com argila C15A), 225°C (HDPE, EVA, blenda de HDPE com EVA, concentrados de EVA com argila C15A, nanocompósitos e filmes contendo HDPE) e 250°C (PA6, PA6 extrudado, nanocompósitos e filmes contendo PA6), usando geometria de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25mm, distância entre as placas de 1 mm e atmosfera inerte de N₂.

A viscosidade em regime permanente de cisalhamento dos polímeros puros, da blenda, dos concentrados de EVA e dos nanocompósitos de HDPE e de PA6, a baixas taxas de cisalhamento, foram medidas com o objetivo de

verificar a influência da argila na viscosidade das matrizes dos nanocompósitos. A primeira diferença de tensões normais destes materiais também foram medidas a fim de proporcionar uma medida de suas elasticidades.

A *viscosidade dinâmica*, que é uma propriedade em regime oscilatório de cisalhamento de pequena amplitude, também foi medida em função da frequência de oscilação a uma dada amplitude de deformação constante, para verificar se é possível correlacioná-la com o grau de dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica. Sendo esta uma propriedade viscoelástica linear, ela é sensível às interações interfaciais entre fases e mudanças na morfologia.

Previamente foram realizadas varreduras de G' e G'' em função da deformação de cisalhamento, para determinar a amplitude de deformação que esteja dentro deste regime viscoelástico linear. Somente assim os módulos de armazenamento e de dissipação viscosa puderam ser obtidos em função da frequência, e as declividades na zona terminal destas duas funções foram calculadas.

A estabilidade estrutural dos materiais foi avaliada através de medidas da *viscosidade dinâmica em função do tempo*. Foram feitas medidas durante 2000s para os materiais contendo HDPE e 4000s para os materiais contendo PA6, a uma frequência de oscilação de 1rad/s.

As propriedades em regime transiente também foram medidas, com o objetivo de tentar determinar o grau de interação e de dispersão das argilas nas matrizes poliméricas. O *crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente de cisalhamento* foi realizado a uma taxa de cisalhamento de $1s^{-1}$ durante 3 minutos, e logo após esta taxa foi interrompida por 2 minutos e reiniciada por mais 3 minutos, e as tensões impostas sobre os materiais foram medidas em função do tempo. Os picos de acúmulo de tensões foram avaliados para tentar correlacioná-los com o grau de interações entre a argila e as matrizes poliméricas.

Os ensaios de *reemaranhamento após término do fluxo de cisalhamento* (ou deformação recuperável) foram realizados em um reômetro de tensão controlada AR-G2, da TA Instruments, utilizando a mesma geometria e

condições de operação do ARES. Foi aplicada sobre os materiais uma tensão de 1000Pa durante 2 minutos e a deformação foi medida em função do tempo por mais 2 minutos após a retirada da tensão. A quantidade de deformação possível de ser recuperada em cada caso pode estar relacionada o grau de interações entre as argilas e as matrizes poliméricas.

3.2.5.4 Caracterização Mecânica dos Filmes Tubulares

Todos os filmes foram caracterizados através de ensaios de tração, segundo a norma ASTM D-882. Corpos de prova retangulares (com 25mm de largura e 190mm de comprimento) foram obtidos com o auxílio de um cortador de corpos de prova de filmes, produzido pela Frank Prufgerate GMBH. Os testes foram realizados utilizando uma máquina de ensaios da Instron, modelo 5569, com célula de carga de 500N, à temperatura ambiente, caracterizando as propriedades na ruptura e o módulo elástico, que foi calculado no intervalo de 0,05 a 0,5% de deformação. Foram avaliadas as propriedades nas direções longitudinal (DL) e transversal (DT) dos filmes.

3.2.5.5 Caracterização da Taxa de Permeação a Gases dos Filmes

Todos os filmes foram caracterizados quanto a suas taxas de permeação ao O₂ e vapor de água. As taxas de permeação ao oxigênio (TPO₂) foram determinadas por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM D-3985, em equipamento OXTRAN, modelo ST, da MOCON, operando com O₂ puro como gás permeante à temperatura de 23°C e a seco. As taxas de permeação ao vapor de água (TPVA) foram determinadas em um equipamento com sensor infravermelho PERMATRAN, Modelo W 3/31, da MOCON, segundo procedimento descrito na norma ASTM F-1249-01. Estes ensaios foram realizados no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL – Campinas/SP).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação da Estabilidade Térmica das Argilas Organofílicas

O tipo de sal de amônio quaternário escolhido na modificação orgânica de uma nanoargila serve para otimizar a sua compatibilidade com a matriz polimérica e a estabilidade térmica desse modificador é dependente de sua estrutura química. Dessa forma, uma possível degradação do surfatante irá influenciar diretamente a morfologia e, conseqüentemente, as propriedades observadas nos nanocompósitos; entre elas, as propriedades reológicas.

A estabilidade térmica das argilas C15A e C30B durante o aquecimento foi avaliada por *High Resolution TGA*. Nesta análise, a taxa de aquecimento é acoplada à perda de massa de tal forma que a temperatura da amostra não é modificada até que ocorra uma completa gaseificação [71].

A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos para a argila C15A.

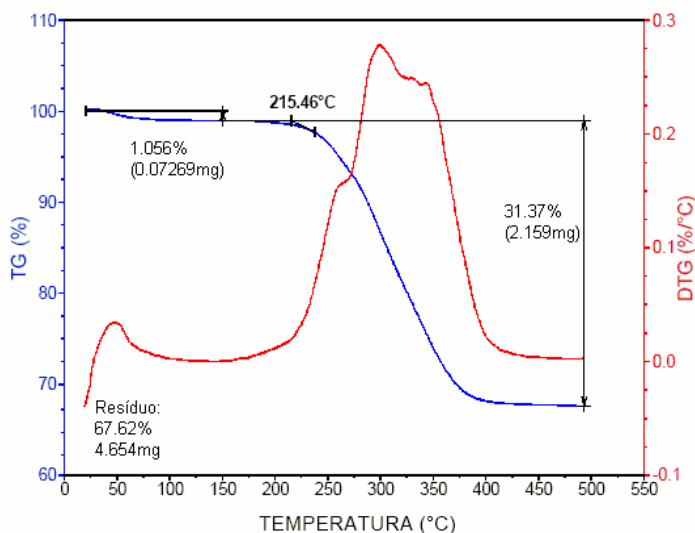


Figura 4.1 Análise termogravimétrica da argila organofílica C15A.

No aquecimento, até uma temperatura em torno de 150°C, ocorre uma perda de cerca de 1% de massa da amostra, devido principalmente à saída de água absorvida. Observa-se que o pico de perda de massa associado a esse fenômeno está próximo a 50°C, sendo tal fato decorrente das características do

método de análise empregado, uma vez que a gaseificação ocorre a uma temperatura constante. A partir de 215°C inicia-se processo intensivo de perda de massa, relacionado com a decomposição do surfatante da argila e também de outras substâncias orgânicas que possam estar presentes. O teor de umidade está de acordo com aquele especificado pelo fabricante, enquanto que a quantidade de substâncias orgânicas (31,4%) é inferior aos 43% indicado na ficha técnica do produto [70].

A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos para a argila C30B.

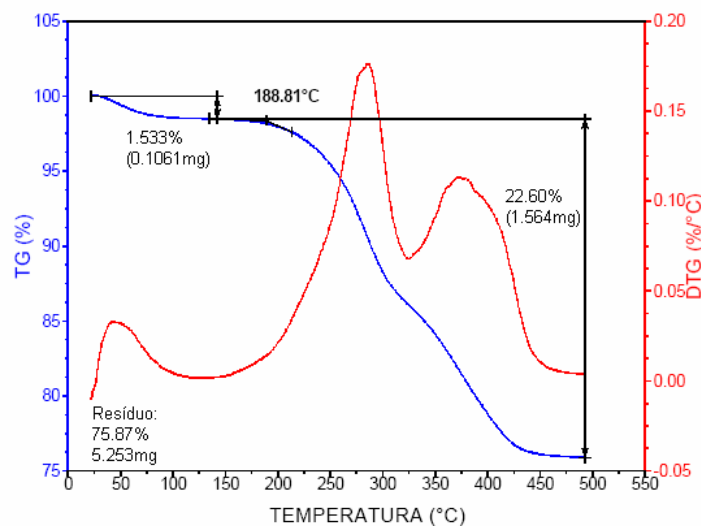


Figura 4.2 Análise termogravimétrica da argila organofílica C30B.

Novamente, até em torno de 150°C, ocorre uma perda de cerca de 1,5% de massa da amostra, devido a saída de água absorvida. A decomposição de materiais orgânicos presentes na argila começa a ocorrer de forma intensiva a partir de 189°C. A uma temperatura de 450°C, a perda de massa total é de 22,6%, sendo este valor inferior àquele especificado pelo fabricante (30%) [70].

Como a produção de nanocompósitos poliméricos via mistura no estado fundido geralmente ocorre em temperaturas próximas ou superiores aos limites de estabilidade térmica dos surfatantes, para as argilas analisadas pode-se notar que a estabilidade térmica da argila C15A é superior à da argila C30B.

Apenas o uso de TGA para analisar a estabilidade térmica das argilas organofílicas não permite a obtenção de resultados conclusivos, já que estas

argilas constituem sistemas muito heterogêneos e a identificação química dos voláteis não foi possível.

Análises de difração de raios-x de alto ângulo (WAXS) também foram utilizadas para monitorar o deslocamento dos picos característicos das argilas C15A e C30B em função da temperatura e do tempo de processamento dos nanocompósitos.

Materiais que apresentam regularidade estrutural possuem picos de difração bem definidos. A ocorrência de um processo de degradação ou saída das moléculas de surfatante que estão localizadas entre as lamelas da argila pode ser observada através do deslocamento do pico de difração (001) da argila para ângulos maiores, já que uma redução no comprimento dessas moléculas ou uma eventual saída das mesmas leva a uma redução da distância basal da argila organofílica.

A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos para a argila C15A.

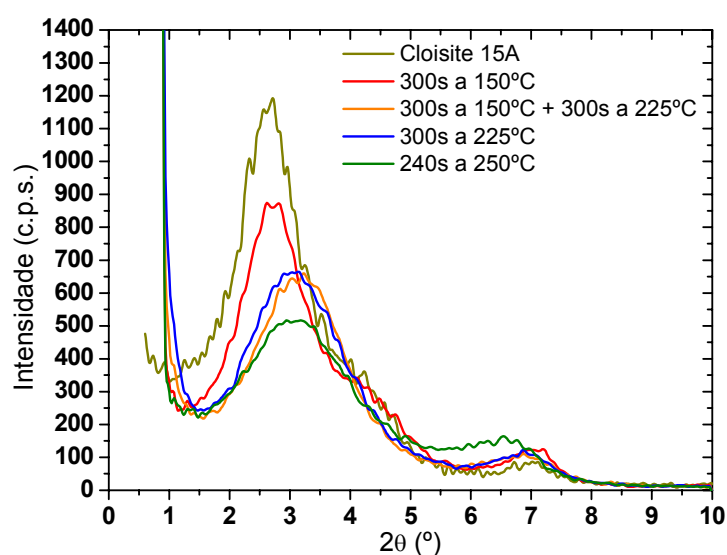


Figura 4.3 Difratogramas de WAXS da argila organofílica C15A.

Os valores dos picos de difração e suas respectivas distâncias basais estão contidos na Tabela 4.1. Para a argila C15A, cujo pico característico está em $2\theta = 2,7^\circ$, nota-se que o deslocamento deste pico para ângulos maiores ocorre de forma mais acentuada quando a temperatura de processamento do nanocompósito é maior. Por outro lado, o tempo de mistura com o polímero,

mesmo a elevadas temperaturas, tem efeito menor na degradação do surfatante. Quando esta argila é aquecida a 150°C por 300 segundos e logo em seguida é novamente aquecida a 225°C por mais 300 segundos, o deslocamento do seu pico característico é próximo ao de uma situação onde esta argila é aquecida uma única vez a 225°C por 300 segundos (em torno de $2\theta = 3,2^\circ$). Quando esta argila é aquecida a 250°C, o deslocamento do seu pico característico ocorre para o um valor semelhante de 2θ , porém em um tempo de 240 segundos.

A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos para a argila C30B.

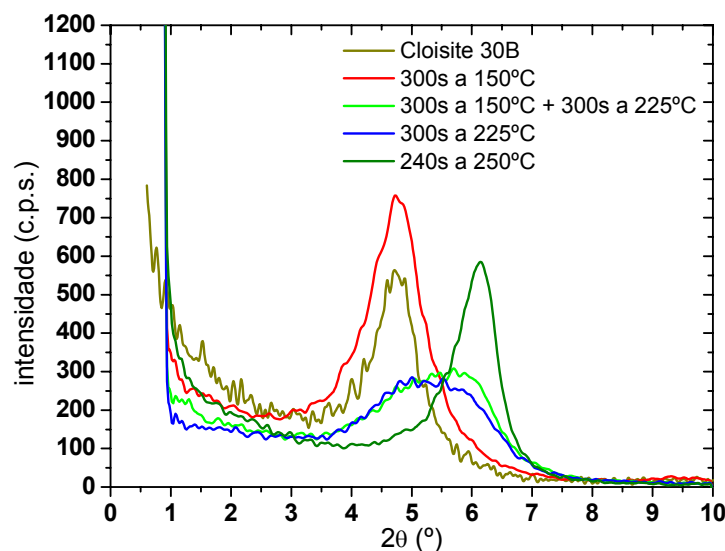


Figura 4.4 Difratogramas de WAXS da argila organofílica C30B.

A Tabela 4.1 contém os valores dos picos de difração e suas respectivas distâncias basais. Novamente nota-se uma maior dependência da degradação do surfatante com a temperatura de processamento do nanocompósito. Neste caso, como o surfatante da argila C30B possui uma menor estabilidade térmica em relação à argila C15A, conforme discutido nos resultados de TGA, esse efeito da temperatura na degradação do surfatante é ainda mais marcante. A diferença é maior entre os aquecimentos a 225°C por 300 segundos, com e sem um aquecimento prévio a 150°C por outros 300 segundos, passando de $2\theta = 5,3^\circ$ (um único aquecimento) para $2\theta = 5,6^\circ$ (com dois aquecimentos). O

aquecimento a 250°C por 240 segundos provocou o maior deslocamento do pico característico da argila, para $2\theta = 6,1^\circ$.

Tabela 4.1 Distâncias basais das argilas organofílicas C15A e C30B quando submetidas a diversos tipos de aquecimento.

Condições de Aquecimento	Argila C15A		Argila C30B	
	2θ (°)	d_{hkl} (nm)*	2θ (°)	d_{hkl} (nm)*
Sem aquecimento (T_{amb})	2,7	3,28	4,7	1,88
150°C por 300s	2,7	3,28	4,8	1,85
150°C por 300s e 225°C por 300s	3,2	2,77	5,6	1,58
225°C por 300s	3,1	2,86	5,3	1,67
250°C por 240s	3,2	2,77	6,1	1,45

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

Nestas análises de WAXS não foram levadas em consideração a ação de elevadas taxas de cisalhamento, que estão presentes no processamento de nanocompósitos, as quais levariam a um aquecimento viscoso do sistema. Dessa forma, o nível de degradação termomecânica sofrido pelas moléculas dos surfatantes tenderia a ser ainda maior.

O processamento dos nanocompósitos de HDPE compatibilizados com EVA geralmente ocorre em temperaturas superiores a 150°C, próximas aos limites de estabilidade térmica dos surfatantes. Por outro lado, a obtenção de nanocompósitos de PA6 ocorre normalmente em torno de 250°C. Desse modo, a argila C15A aparenta uma maior estabilidade térmica na produção de nanocompósitos de HDPE, e mesmo na mistura com PA6, a saída ou degradação das moléculas do surfatante não deverá ser significativa.

Por sua vez, a argila C30B é a que aparenta ter uma menor estabilidade térmica em ambos os casos. No processamento dos nanocompósitos de HDPE ela deve ser mais estável durante a obtenção dos concentrados de EVA, que ocorre a 150°C, mas durante a diluição destes materiais na matriz de HDPE, que ocorre a 225°C, a perda ou degradação do surfatante deve ser mais intensa. No caso dos nanocompósitos de PA6, espera-se que a formação de

fortes interações secundárias entre as moléculas do surfatante e as cadeias poliméricas do PA6 ocorra logo no início da mistura, o que geraria uma elevada estabilidade destas moléculas do surfatante, mesmo em temperaturas acima da sua estabilidade térmica. Desse modo, apenas as moléculas que não estiverem interagindo com as cadeias de PA6 estariam mais suscetíveis à degradação térmica.

4.2 Estudo das Composições dos Nanocompósitos

4.2.1 Reometria de Torque

Com relação à blenda HDPE/EVA, dois métodos de mistura foram estudados. Primeiramente misturaram-se as duas resinas e a alimentação na câmara de mistura ocorreu ao mesmo tempo. Mais tarde, outra blenda foi preparada a partir da mistura do HDPE em grânulos com EVA previamente processado no mesmo reômetro de torque.

Na Figura 4.5 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo de mistura para o HDPE e as blendas. As curvas de variação de temperatura não estão ilustradas, mas o aquecimento viscoso para as duas blendas foi em torno de 25°C.

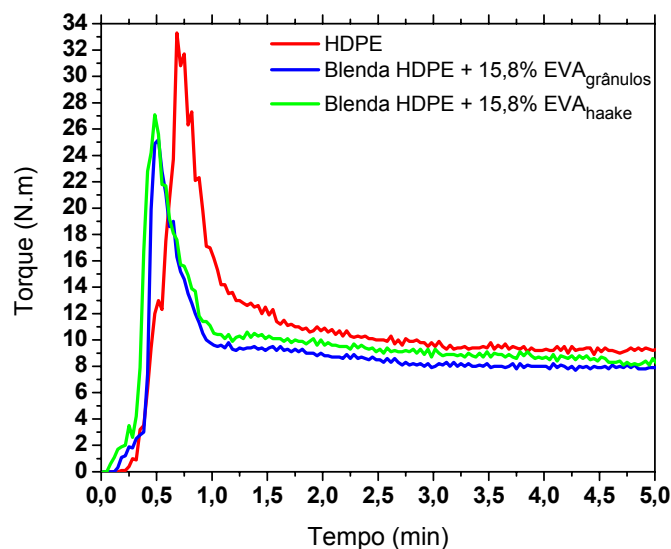


Figura 4.5 Variação do torque durante mistura a 225°C para HDPE e blendas.

Em ambos os casos, o pico verificado em todas as curvas de torque em função do tempo de mistura está relacionado com a fusão dos polímeros devido à temperatura e ao cisalhamento. Em geral, verifica-se nas curvas a presença de um estado de equilíbrio após 2 minutos de mistura, não sendo observados indícios de reações químicas ou processos de degradação dos polímeros com o tempo. A Tabela 4.2 contém os valores dos torques de equilíbrio (T_{eq}) monitorados durante a mistura do HDPE com EVA.

Tabela 4.2 Valores de torque de equilíbrio durante a mistura das blendas.

Material	T_{eq} (N.m)
HDPE	9,25
Blenda HDPE + 15,8% EVA _{grânulos}	7,87
Blenda HDPE + 15,8% EVA _{haake}	8,18

Como o torque é proporcional à tensão e o número de rotações à taxa de cisalhamento, a diminuição do torque pode ser relacionada com uma diminuição da viscosidade.

Na obtenção dos concentrados de EVA com argilas organofílicas, o polímero na forma de grânulos foi alimentado juntamente com a argila na câmara de mistura. Com o decorrer do tempo a argila é incorporada pela matriz de EVA fundida até o equilíbrio do sistema, quando há a estabilização do torque de mistura. Na Figura 4.6 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo obtidas durante a obtenção dos concentrados de EVA com argila organofílica. O aquecimento viscoso foi de 20°C para o concentrado com argila C15A e de 30°C para o concentrado com argila C30B.

As taxas de cisalhamento impostas durante a mistura são as mesmas nos dois casos. Seria esperada, então, uma redução no valor do torque devido à geometria das partículas das argilas, na forma de lamelas, as quais atuariam plastificando a matriz de EVA, levando a uma redução na viscosidade do concentrado em relação ao material puro, com posterior estabilização desse torque após um determinado tempo, como foi observado para o concentrado produzido com a argila C15A.

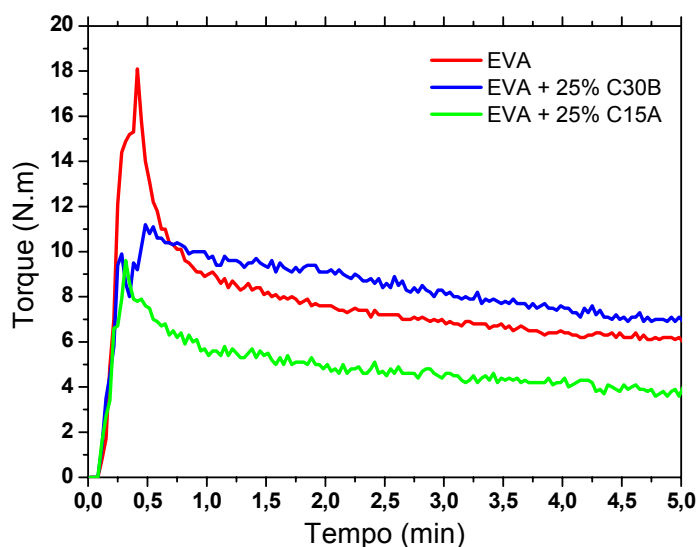


Figura 4.6 Variação do torque durante mistura a 150°C para os concentrados de EVA com argila organofílica.

No entanto, para os concentrados produzidos com a argila C30B, observou-se um aumento do torque durante a mistura, indicando a formação de fortes interações químicas com as moléculas de EVA. Essas interações devem ocorrer entre os grupos de acetato de vinila do EVA e os grupos hidroxila do surfatante da argila C30B, alterando o estado de tensão do sistema e, conseqüentemente, aumentando o torque durante a mistura.

A Tabela 4.3 contém os valores dos torques de equilíbrio (T_{eq}) durante a mistura do EVA com as argilas.

Tabela 4.3 Valores de torque de equilíbrio na produção dos concentrados de EVA com argila organofílica.

Material	T_{eq} (N.m)
EVA	6,11
EVA + 25% C30B	6,98
EVA + 25% C15A	3,97

Com relação aos valores do torque de equilíbrio, pode-se concluir que eles variam de acordo com o tipo de surfatante presente na argila organofílica. Como visto, a ausência de grupos polares no surfatante da argila C15A faz

com que esta argila atue apenas como um plastificante à matriz de EVA, reduzindo a viscosidade do sistema. Já a argila C30B, que possui surfatante com grupos polares, apresenta maiores interações com a matriz de EVA, elevando a sua viscosidade.

Durante a diluição dos concentrados de EVA com argila organofílica na matriz de HDPE, nota-se que para todos os nanocompósitos o comportamento foi o mesmo, com estabilização do torque após a incorporação do concentrado, não havendo indícios de reações químicas e de degradação. Na Figura 4.7 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo obtidas durante essas diluições. O aquecimento viscoso foi de 10°C.

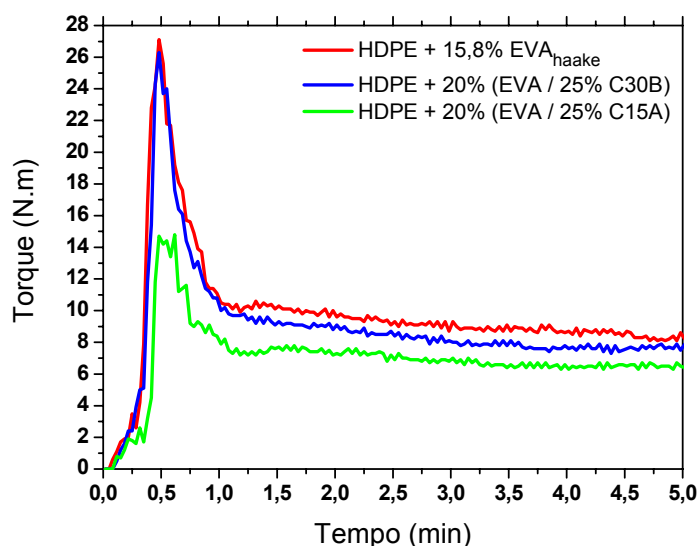


Figura 4.7 Variação do torque durante a diluição a 225°C dos concentrados de EVA com argila organofílica na matriz de HDPE.

Tabela 4.4 Valores de torque de equilíbrio na obtenção dos nanocompósitos de HDPE a partir da diluição dos concentrados de EVA com argila.

Material	T_{eq} (N.m)
Blenda HDPE + 15,8% EVA _{haake}	8,18
HDPE + 20% (EVA / 25% C30B)	7,71
HDPE + 20% (EVA / 25% C15A)	6,60

Comparando-se os valores de torque de equilíbrio, que estão listados na Tabela 4.4, com aqueles observados durante a obtenção dos concentrados de

EVA com argila (Tabela 4.3), nota-se um aumento, como esperado, já que o comportamento do HDPE se torna predominante com a diluição, uma vez que a quantidade de argila é reduzida para apenas 5% em massa.

O torque de equilíbrio para os nanocompósitos seguiu a mesma tendência dos concentrados de EVA com argila, sendo maior para aquele produzido a partir da diluição do concentrado com a argila C30B, porém ambos os nanocompósitos apresentaram valores inferiores ao da blenda de HDPE com EVA. Este fato indica que a diluição dos concentrados no HDPE não deve apresentar problemas, uma vez que existem boas interações entre eles e a matriz de HDPE, reduzindo a viscosidade do sistema. Como a viscosidade do concentrado de EVA com a argila C15A é menor em relação ao outro concentrado, esta deve ser mais facilmente diluída na matriz de HDPE.

Por outro lado, durante a obtenção dos nanocompósitos de HDPE a partir da mistura diretamente com EVA e a argila organofílica, observou-se um comportamento um pouco diferente daquele onde os concentrados de EVA com argila eram diluídos na matriz de HDPE. As curvas de variação do torque em função do tempo, ilustradas na Figura 4.8, apresentam uma estabilização do torque após a incorporação do EVA e da argila na matriz de HDPE, porém não indicam a ocorrência de reações químicas ou de degradação.

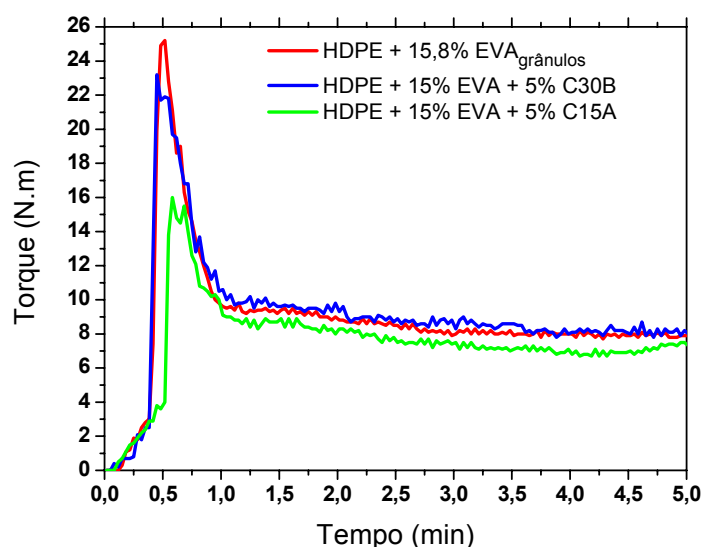


Figura 4.8 Variação do torque durante a mistura a 225°C de HDPE com EVA e argila organofílica.

O aquecimento viscoso foi em torno de 20°C. Um aumento no torque de equilíbrio pode estar relacionado com a presença de uma forte interface entre os componentes de uma mistura. Assim, o comportamento do nanocompósito de HDPE com EVA e argila C30B denota a presença de maiores interações entre os componentes em comparação ao nanocompósito com EVA e argila C15A e à blenda de HDPE com EVA. A Tabela 4.5 contém os valores dos torques de equilíbrio durante a mistura do HDPE com EVA e as argilas organofílicas.

Tabela 4.5 Valores de torque de equilíbrio na obtenção dos nanocompósitos de HDPE a partir da adição de EVA e argila organofílica.

Material	T_{eq} (N.m)
Blenda HDPE + 15,8% EVA _{grânulos}	7,87
HDPE + 15% EVA + 5% C30B	8,20
HDPE + 15% EVA + 5% C15A	7,33

A simples adição da argila C30B na blenda aumentou o torque de equilíbrio devido à formação de fortes interações com as moléculas de EVA, enquanto que a adição da argila C15A seguiu atuando apenas como um plastificante à blenda, reduzindo o valor de sua viscosidade.

Para a obtenção de nanocompósitos de HDPE com argila organofílica sem a adição de um agente compatibilizante, as curvas de variação do torque em função do tempo estão representadas na Figura 4.9. O aquecimento viscoso foi em torno de 15°C.

Como a argila C15A possui surfatante apolar, estas irão apresentar uma maior interação com as cadeias poliméricas de HDPE; e a mistura a nível molecular será mais intensa quando comparada à presença da argila C30B. Esta última apresenta surfatante polar, que é incompatível com as cadeias apolares do HDPE; e dessa forma, as lamelas permanecerão na forma de aglomerados na matriz polimérica, provavelmente com um mau nível de dispersão e de distribuição, resultando em um torque de equilíbrio mais elevado.

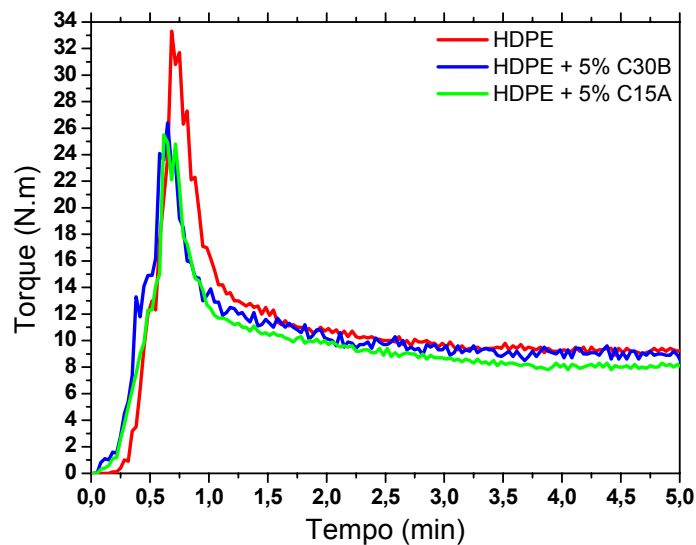


Figura 4.9 Variação do torque durante a mistura a 225°C de HDPE com argila organofílica, sem a presença de agente compatibilizante.

A Tabela 4.6 contém os valores dos torques de equilíbrio durante a mistura do HDPE com as argilas.

Tabela 4.6 Valores de torque de equilíbrio durante a obtenção dos nanocompósitos de HDPE com argila organofílica.

Material	T_{eq} (N.m)
HDPE	9,25
HDPE + 5% C30B	8,80
HDPE + 5% C15A	8,10

Em ambos os nanocompósitos o valor do torque de equilíbrio é inferior ao do HDPE, pois, independentemente dos tipos de interações existentes entre as moléculas dos surfatantes e as cadeias poliméricas de HDPE, as lamelas das argilas continuam atuando como plastificantes da matriz.

Na obtenção dos nanocompósitos de PA6 com argilas organofílicas, o polímero na forma de grânulos foi alimentado juntamente com a argila na câmara de mistura. A argila é incorporada no polímero fundido com o passar do tempo, até o equilíbrio do sistema ser atingido. Na Figura 4.10 estão representadas as curvas de variação do torque em função do tempo obtidas

durante a obtenção destes nanocompósitos. O aquecimento viscoso ficou em torno de 20°C.

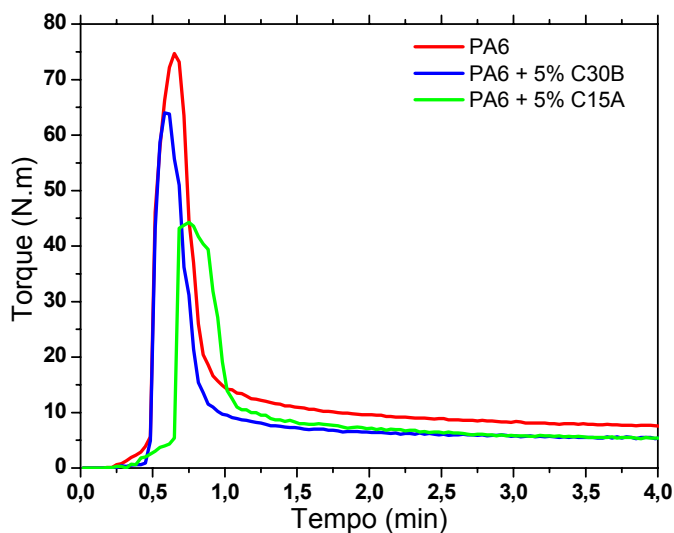


Figura 4.10 Variação do torque durante a mistura a 250°C de PA6 e argilas organofílicas.

Nota-se, para esses nanocompósitos, que a presença de ambas as argilas organofílicas leva a uma redução do torque de equilíbrio, conforme mostra a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Valores de torque de equilíbrio durante a obtenção dos nanocompósitos de PA6 com argila organofílica.

Material	T_{eq} (N.m)
PA6	7,57
PA6 + 5% C30B	6,47
PA6 + 5% C15A	6,46

A adição de argilas tratadas com diferentes tipos de surfatantes irá resultar em uma mesma redução no torque de equilíbrio. Portanto, o efeito de plastificação de uma matriz polimérica polar, como é o caso da PA6, será independente da polaridade do surfatante da argila, uma vez que as superfícies das lamelas sempre apresentarão certa polaridade devido ao

desbalanceamento de cargas na estrutura cristalina da argila, promovido pelas substituições isomórficas.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Blenda HDPE/EVA

A presença de interações entre HDPE e EVA foi analisada através do comportamento térmico durante aquecimento. A Figura 4.11 apresenta as curvas de DSC durante aquecimento dos dois polímeros, da blenda e do nanocompósito com 5% de argila C15A, em massa, obtido pelo método de diluição do concentrado de EVA.

Na Tabela 4.8 encontram-se os valores obtidos de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) do HDPE, do EVA, da blenda e do nanocompósito. O valor de T_g do HDPE não pode ser determinado, pois seu valor se encontra abaixo da faixa de temperatura avaliada (de -70 a 160°C).

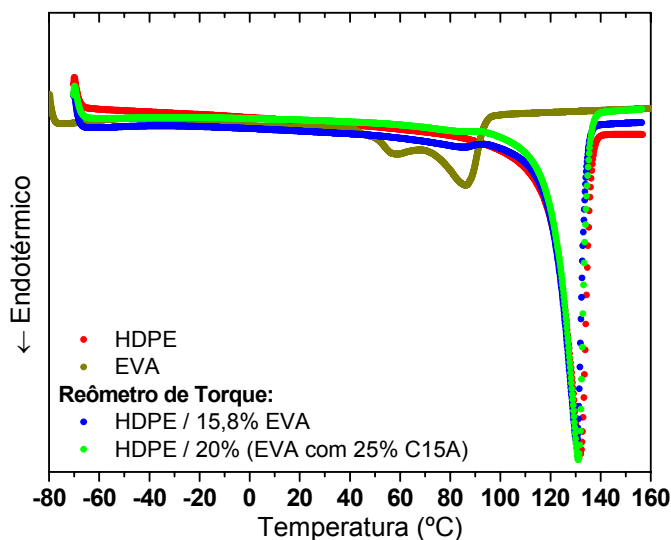


Figura 4.11 Curvas de DSC durante aquecimento para: HDPE; EVA; blenda de HDPE com EVA e nanocompósito de HDPE obtido via diluição do concentrado de EVA com 25% de argila C15A.

A determinação dos valores das transições térmicas foi feita com o auxílio do software *TA Universal Analysis*. Com relação à blenda e ao

nanocompósito, as transições relativas ao EVA foram de difícil detecção, já que esse material se encontrava diluído na matriz de HDPE. Portanto, o cálculo dos valores de T_g e T_m foi feito a partir da derivação da curva de fluxo de calor em função da temperatura, determinando-se com mais precisão a presença de pontos de inflexão relacionados com as transições térmicas de primeira e segunda ordem.

Tabela 4.8 Valores das transições térmicas obtidos por DSC.

Material	T_g EVA (°C)	T_{m1} EVA (°C)	T_{m2} EVA (°C)	T_m HDPE (°C)
HDPE	-----	-----	-----	132,3
EVA	-28,4	57,8	87,7	-----
HDPE + 15,8%EVA	-27,8	48,1	88,8	130,9
HDPE + 20% (EVA / 25%C15A)	-28,4	47,4	87,9	131,6

Com relação ao valor de T_g do EVA, percebe-se que não houve um deslocamento significativo deste valor quando esse material é misturado com o HDPE, seja na blenda ou no nanocompósito, o que pode indicar a existência de uma baixa miscibilidade entre ambos.

Quanto ao comportamento de fusão do EVA, nota-se que os domínios de acetato de vinila comportam-se de forma diferente daquele observado nos domínios de etileno, devido a presença de dois picos de fusão bem distintos, onde o primeiro corresponde à fusão dos domínios de acetato. Verificou-se um deslocamento para temperaturas mais baixas dessa transição, indicando que a presença do HDPE alterou o comportamento de cristalização dos domínios de acetato, tanto na blenda quanto no nanocompósito. Com relação ao HDPE, seu comportamento térmico permaneceu inalterado com a presença da fase EVA, mais uma vez indicando uma baixa interação entre os dois materiais. Observou-se que não houve indícios de qualquer alteração relativa à presença da argila nas curvas de aquecimento do nanocompósito.

4.2.3 Difração de Raios-x de Alto Ângulo (WAXS)

Sabe-se que a ocorrência de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato pode ser observada através do deslocamento do pico de difração característico da argila para ângulos menores, já que este processo leva a um aumento da distância basal da argila. Por sua vez, a esfoliação é caracterizada pela perda de regularidade estrutural da argila, com suas lamelas individuais distribuídas aleatoriamente pela matriz polimérica. Neste caso, a ausência do pico de difração característico da argila seria um indicativo da presença de uma estrutura esfoliada.

Os resultados das análises de WAXS dos concentrados de EVA com argila organofílica encontram-se na Figura 4.12. Nota-se a presença de três picos bem definidos no difratograma do concentrado de EVA com a argila C15A. O primeiro, de maior intensidade, em $2\theta = 2,3^\circ$, está relacionado ao plano (001) da argila e seu deslocamento para ângulos de difração menores corresponde à um aumento da distância basal devido à intercalação das cadeias poliméricas do EVA entre as lamelas da argila. O segundo pico, presente na região de 2θ próxima a $4,6^\circ$, e o terceiro, presente na região de $2\theta = 6,9^\circ$, possuem valores que são múltiplos do primeiro pico, estando, assim, relacionados à família de planos paralelos {001}.

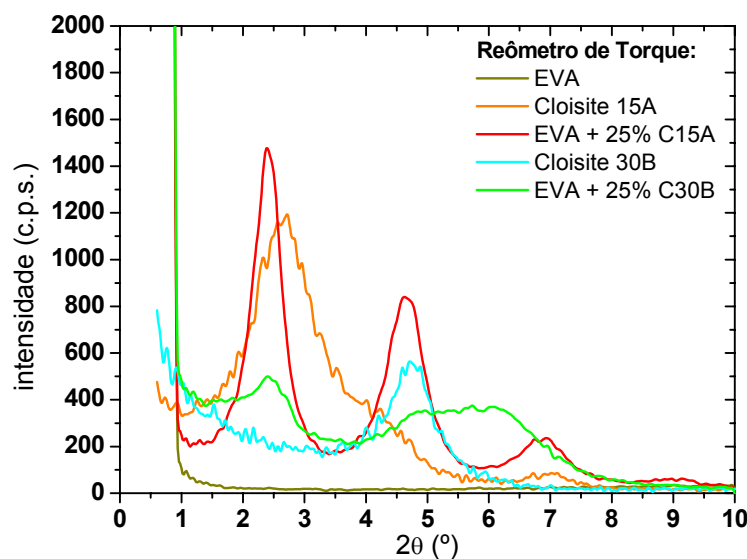


Figura 4.12 Difratogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B, do EVA e dos concentrados de EVA com as argilas.

Para o concentrado de EVA com a argila C30B verificou-se um grande deslocamento do pico de difração característico da argila, de um valor de 2θ de $4,7^\circ$ para $2,4^\circ$, o que pode indicar um processo de intercalação e/ou esfoliação, já que a regularidade estrutural da argila foi significativamente modificada.

A posição dos picos de difração característicos das argilas C15A e C30B nos concentrados com EVA e os respectivos valores de distância basal estão apresentados na Tabela 4.9.

Os resultados de WAXS mostram que o processo de intercalação das cadeias poliméricas de EVA entre as lamelas da argila C15A ocorreu, porém de forma mais discreta. Tal fato está relacionado com o surfatante utilizado no tratamento da argila, que possui caráter apolar, o que leva a uma baixa interação com os grupos polares de acetato presentes no EVA.

Tabela 4.9 Valores das distâncias basais da argila nos concentrados de EVA.

Material	2θ ($^\circ$)	d_{hkl} (nm)*
C15A	2,7	3,28
EVA + 25% C15A	2,4	3,69
C30B	4,7	1,88
EVA + 25% C30B	2,4	3,69

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

Esses resultados também confirmam a existência de fortes interações entre os grupos polares presentes no EVA e o surfatante polar presente nas superfícies das lamelas da argila C30B, o que possibilita a difusão das cadeias poliméricas para o interior das galerias da argila, separando as lamelas. Tais interações são fortes o suficiente para superar as interações existentes entre as superfícies das lamelas, as quais mantêm a sua estrutura organizada.

A Figura 4.13 apresenta os resultados das análises de WAXS dos nanocompósitos de HDPE obtidos através da diluição dos concentrados de EVA com argila na matriz de HDPE. Pode-se notar que o comportamento observado nos difratogramas dos concentrados de EVA foi mantido após a diluição. Isso indica que a baixa miscibilidade entre os polímeros não permitiu

que a ação do cisalhamento promovesse um aumento na distância entre as lamelas das argilas, que estão presentes na fase EVA. O cisalhamento imposto pode ter apenas promovido uma redução no tamanho das partículas dos concentrados que estão dispersos na matriz de HDPE.

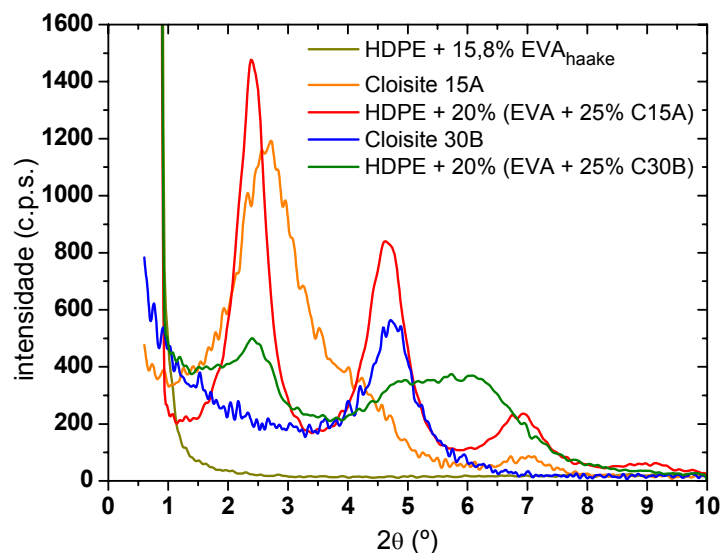


Figura 4.13 Difratogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de HDPE obtidos através da diluição dos concentrados de EVA.

Os valores dos espaçamentos basais da argila nos nanocompósitos estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Valores da distância basal das argilas nos nanocompósitos de HDPE obtidos pela diluição dos concentrados de EVA.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)*
C15A	2,7	3,28
HDPE + 20% (EVA + 25% C15A)	2,4	3,69
C30B	4,7	1,88
HDPE + 20% (EVA + 25% C30B)	2,4	3,69

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

De um modo geral, a diluição dos concentrados de EVA com argila no HDPE, que leva novamente estes materiais a mais tempo sob cisalhamento e

elevadas temperatura, não promoveu alterações nas distâncias basais da argila nos nanocompósitos. Por sua vez, quando os nanocompósitos foram obtidos a partir da mistura direta entre HDPE, EVA e as argilas, os resultados de WAXS mostraram comportamentos bem diferentes, como visto na Figura 4.14.

Para o nanocompósito de HDPE com a argila C30B, o comportamento durante mistura em reômetro de torque revela a presença de fortes interações entre EVA e a argila, o que pode ter levado a uma possível esfoliação das lamelas de argila. Pela análise por WAXS não foi verificado picos de difração em baixos valores de 2θ nesse sistema. Portanto, através dessas fortes interações as moléculas do EVA conseguem penetrar para o interior das galerias da argila C30B, e juntamente com a transferência de tensões da matriz de HDPE, que possui uma viscosidade muito elevada, as lamelas conseguem ser separadas uma das outras, levando a obtenção de uma estrutura esfoliada.

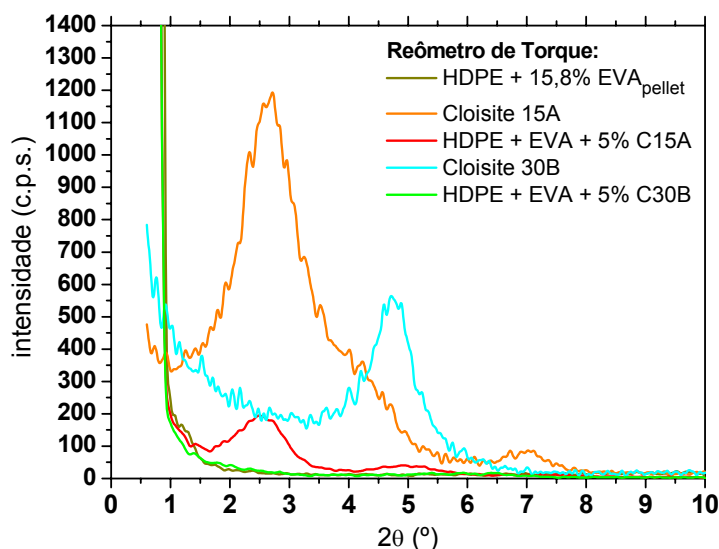


Figura 4.14 Difratogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de HDPE compatibilizados com EVA.

Porém, para o nanocompósito de HDPE com a argila C15A, o pico característico da argila não sofreu deslocamento. Como as interações desta argila com as moléculas de EVA são menores, não houve a penetração para o interior das galerias e a transferência de tensões promovida pela matriz viscosa

de HDPE não pôde auxiliar na delaminação das lamelas. A Tabela 4.11 contém os valores de distância basal das argilas nesses nanocompósitos.

Tabela 4.11 Valores das distâncias basais das argilas nos nanocompósitos de HDPE compatibilizados com EVA.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)*
C15A	2,7	3,28
HDPE + EVA + 5% C15A	2,5	3,54
C30B	4,7	1,88
HDPE + EVA + 5% C30B	---	---

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

Neste caso, a obtenção de um nanocompósito com morfologia esfoliada só foi possível devido a presença de um agente compatibilizante (EVA) entre o HDPE e a argila organofílica C30B, pois a sua estrutura química é constituída de segmentos polares, que apresentam maior afinidade com a argila, e de segmentos apolares, que interagem mais eficientemente com o HDPE. Quando este agente compatibilizante não está presente e a matriz polimérica não apresenta afinidade química com as lamelas das argilas, a obtenção de uma morfologia esfoliada torna-se muito difícil.

A Figura 4.15 mostra as curvas de WAXS para os nanocompósitos de HDPE com as argilas organofílicas sem a presença do EVA. Nota-se, para ambos os nanocompósitos, que houve um deslocamento do pico de difração das argilas organofílicas para ângulos maiores. Esses dados indicam um processo de compressão das lamelas das argilas durante a mistura, que pode ter ocorrido pela saída das moléculas dos surfatantes das argilas. As principais hipóteses para essa retirada do surfatante incluem, entre outros fatores, a sua degradação térmica durante o processamento, pelo uso de temperaturas muito elevadas, e a saída do surfatante por tensão, já que uma elevada viscosidade da matriz polimérica durante o processamento pode levar à retirada mecânica dessas moléculas, compactando as lamelas das argilas.

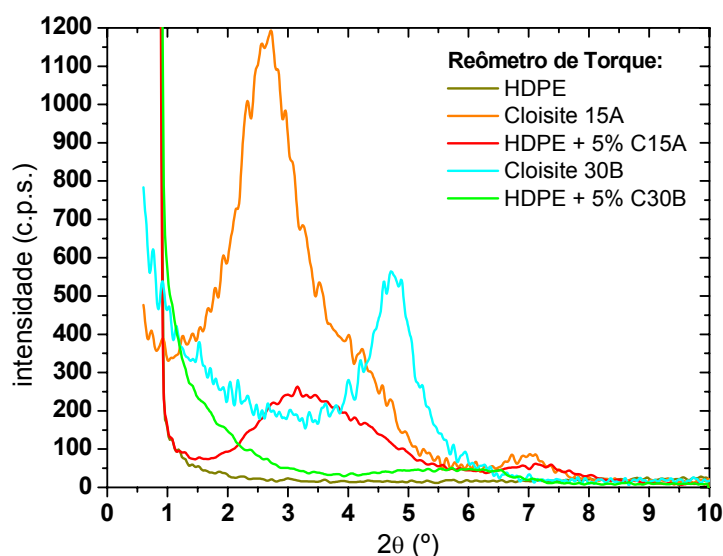


Figura 4.15 Difratogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de HDPE sem a presença do EVA.

A Tabela 4.12 contém os valores de distância basal das argilas nesses nanocompósitos.

Tabela 4.12 Valores das distâncias basais das argilas nos nanocompósitos de HDPE sem o uso do EVA como agente compatibilizante.

Material	2θ (°)	d _{hkl} (nm)*
C15A	2,7	3,28
HDPE + 5% C15A	3,2	2,77
C30B	4,7	1,88
HDPE + 5% C30B	5,6	1,58

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

A decomposição de substâncias orgânicas presentes na argila C30B começa a ocorrer a partir de 189°C, como visto nos resultados de TGA. A produção do nanocompósito de HDPE com esta argila, no reômetro de torque, ocorreu a uma temperatura de 225°C, que é muito superior ao limite de estabilidade térmica da argila. Considerando ainda o aquecimento viscoso durante a mistura, a possibilidade de degradação das moléculas do surfatante é alta, e pode ter sido a principal responsável pela redução da distância entre as lamelas da argila. No caso da argila C15A, a decomposição de substâncias

orgânicas tem início a 215°C, e, portanto, a degradação do surfatante também não está descartada como causa da redução da distância basal da argila. Em ambos os casos, a elevada viscosidade da matriz também auxiliou na remoção das moléculas degradadas dos surfatantes do interior das galerias, através da alta eficiência na transferência de tensões.

Os resultados das análises de WAXS dos nanocompósitos de PA6 com argila organofílica encontram-se na Figura 4.16. Para o nanocompósito de PA6 com a argila C30B, o comportamento durante mistura em reômetro de torque revela a presença de fortes interações entre o polímero e a argila, responsável pela esfoliação das lamelas de argila, uma vez que não foi verificado pico de difração em baixos valores de 2θ . Porém, para o nanocompósito de PA6 com a argila C15A, o pico característico da argila não sofreu deslocamento.

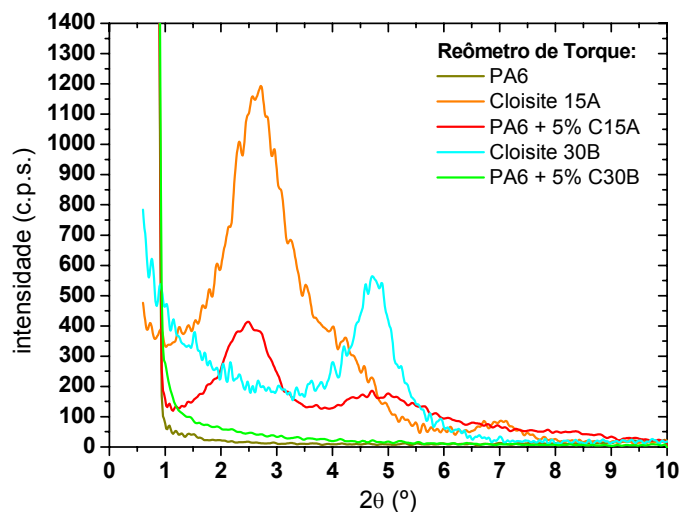


Figura 4.16 Difratogramas de raios-x das argilas organofílicas C15A e C30B e dos nanocompósitos de PA6.

A Tabela 4.13 contém os valores de distância basal das argilas nestes nanocompósitos. Como as interações entre o surfatante da argila C15A e as moléculas de PA6 são muito fracas ou inexistentes, a penetração das cadeias poliméricas da matriz para o interior das galerias não foi possível. Portanto, neste sistema, a obtenção de um nanocompósito com morfologia esfoliada só foi possível devido a presença de moléculas polares ligadas às superfícies das lamelas, como é o caso da argila C30B, que apresentam maior afinidade com as cadeias polares da matriz.

Tabela 4.13 Distâncias basais das argilas nos nanocompósitos de PA6.

Material	2 θ (°)	d _{hkl} (nm)*
C15A	2,7	3,28
PA6 + 5% C15A	2,5	3,54
C30B	4,7	1,88
PA6 + 5% C30B	---	---

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

4.2.4 Caracterização Reológica

Ensaio reológico em regime permanente de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foram realizados para verificar a presença de interações entre os componentes dos nanocompósitos. Já os resultados da caracterização reológica em regime dinâmico podem fornecer informações sobre o tipo de estrutura obtida nos nanocompósitos.

A Figura 4.17 apresenta os resultados obtidos para os nanocompósitos obtidos a partir da mistura direta entre HDPE e as argilas C15A e C30B, sem o uso do EVA como agente compatibilizante, a 225°C.

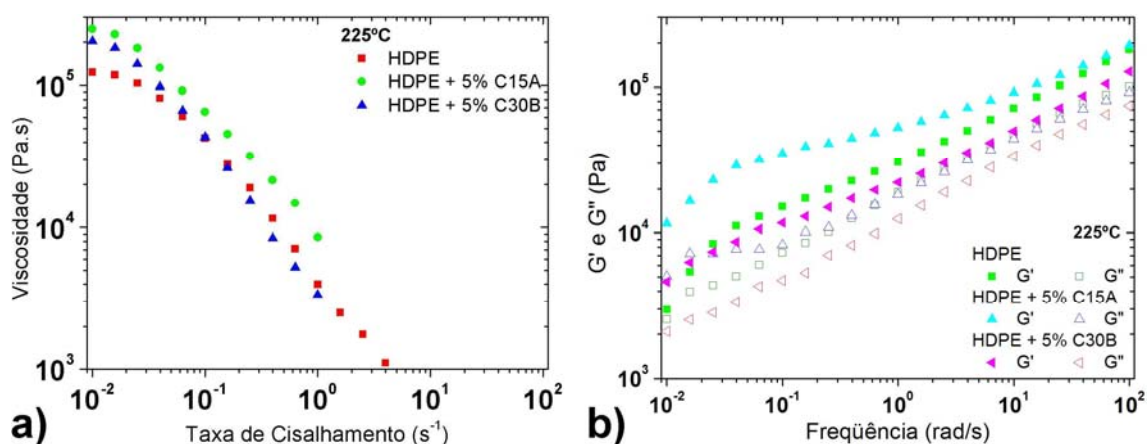


Figura 4.17 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da freqüência de oscilação, a 225°C.

Pode-se observar que o HDPE possui um platô newtoniano muito pequeno a baixas taxas de cisalhamento e comporta-se como um fluido pseudoplástico em maiores taxas. Esse comportamento newtoniano é ainda mais reduzido nos nanocompósitos com argila C15A e C30B, estendendo-se no máximo a uma taxa de cisalhamento de $0,02 \text{ s}^{-1}$. Porém a adição das argilas organofílicas pouco modificou o comportamento do HDPE, apenas uma pequena variação nos valores de η_0 (viscosidade no platô newtoniano) e de n (índice da Lei das Potências), o que pode ser um indício de que as argilas apresentam diferentes interações com a matriz de HDPE.

Quanto às propriedades reológicas no regime dinâmico, verifica-se que há um aumento tanto nos valores do módulo de armazenamento (G') quanto no módulo de perda (G'') apenas para o nanocompósito com argila C15A. Quando a argila C30B é adicionada ao HDPE, o comportamento observado é o oposto, sendo tanto G' como G'' inferiores aos respectivos valores do HDPE. Este resultado mostra que a argila C15A deve possuir melhores interações com o HDPE, devido ao fato do surfatante utilizado em seu tratamento orgânico possuir cadeias apolares. Desse modo, as lamelas e tactóides da argila C15A irão formar fortes interações com as moléculas de HDPE, tornando o sistema mais elástico e com maior viscosidade. Por outro lado, a presença da argila C30B deixa as moléculas de HDPE mais afastadas umas das outras, e sem formar interações fortes com elas, tornando o sistema com características menos elásticas, com menor viscosidade e com um comportamento mais pseudoplástico. A Tabela 4.14 contém os valores do índice da Lei das Potências e das declividades das curvas de G' e G'' para este sistema.

Tabela 4.14 Valores do índice da Lei das Potências (n) e das declividades das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, a 225°C .

Material	n	decliv. G'	decliv. G''
HDPE	0,37	1,36	0,96
HDPE + 5% C15A	0,41	0,72	0,76
HDPE + 5% C30B	0,34	0,41	0,36

A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos para os concentrados de EVA com argila, na temperatura em que eles foram processados, a 150°C.

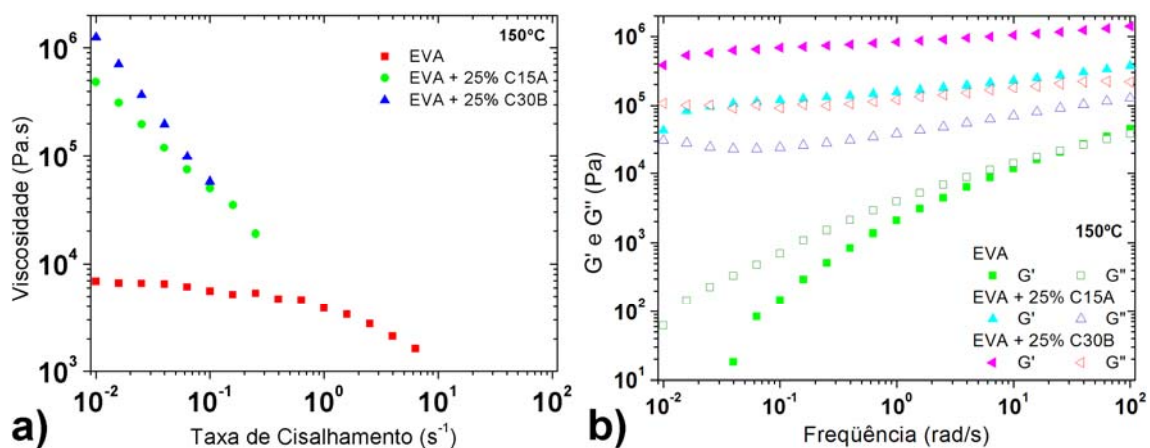


Figura 4.18 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 150°C.

Nota-se que o comportamento reológico do EVA é completamente modificado pela presença das argilas. No regime permanente de cisalhamento, o copolímero puro apresenta um largo platô newtoniano até uma taxa de cisalhamento por volta de $1s^{-1}$. A adição de uma elevada quantidade de uma fase inorgânica com dimensões nanométricas faz com que este platô desapareça por completo, e os concentrados passam a adquirir um comportamento pseudoplástico mesmo a taxas de cisalhamento muito baixas. O aumento no valor da viscosidade chega a duas ordens de grandeza a uma taxa de $0,01s^{-1}$, passando de $7,0 \cdot 10^3 Pa.s$ no EVA puro para $1,3 \cdot 10^6 Pa.s$ no concentrado com 25%, em massa, de argila C30B.

Com relação às interações presentes entre o EVA e as argilas, já é possível prever, através das análises reológicas em regime permanente, que essas devem ser mais intensas quando é adicionada a argila C30B, pois os grupos polares do surfatante irão se ligar aos grupos acetato de vinila do EVA através de fortes ligações secundárias. O surfatante apolar da argila C15A também interage com as seqüências etilênicas do EVA, porém de forma menos intensa. Isso pode ser observado de forma mais clara quando se analisa o

comportamento reológico no regime dinâmico. A adição tanto da argila C15A quando da argila C30B eleva ambos os módulos de armazenamento e de perda, e o comportamento típico de um polímero fundido apresentado pelo EVA, onde G'' é sempre superior a G' e a declividade de G' é proporcional a 2 e de G'' a 1, é perdido. Os concentrados passam a se comportar como um material pseudo-sólido, uma vez que os valores de G' passam a ser maiores que os de G'' em toda a zona terminal, e os valores de suas declividades são reduzidos. A Tabela 4.15 contém os valores de n e das declividades de G' e G'' .

Tabela 4.15 Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 150°C.

Material	n	decliv. G'	decliv. G''
EVA	0,50	2,42	1,23
EVA + 25% C15A	0,36	1,43	-0,17
EVA + 25% C30B	0,28	0,71	-0,12

Nota-se que quando a argila C30B é adicionada ao EVA, a declividade da curva de G' na zona terminal é menor em relação à adição da argila C15A. Portanto, o valor da declividade desta curva deve estar relacionado com o grau de dispersão da argila no polímero. Uma boa dispersão levaria à redução do tamanho dos tactóides da argila, aumentando a possibilidade de formação de interações com a matriz polimérica. Neste caso, as fortes interações entre a argila C30B e o EVA tornam mais eficiente a transferência de tensões do copolímero para a argila, aumentando o grau de dispersão. Além do mais, a argila bem dispersa na matriz polimérica torna o seu comportamento mais pseudoplástico.

A Figura 4.19 apresenta os resultados obtidos para os concentrados de EVA com argila organofílica, na temperatura em que eles foram diluídos na matriz polimérica de HDPE, a 225°C. Novamente é observado que o comportamento reológico do EVA se altera devido presença das argilas. No regime permanente de cisalhamento, o copolímero puro apresenta um platô newtoniano a 225°C tão largo quanto àquele a 150°C. A presença de uma quantidade muito elevada de argila fez com que os concentrados passassem a

possuir um comportamento pseudoplástico e praticamente independente da temperatura, mesmo a baixas taxas de cisalhamento. Isso pode ser notado quando se comparam as curvas reológicas em regime permanente realizadas a 150 e 225°C, onde a viscosidade dos concentrados estão na mesma ordem de grandeza, em torno de 10^6 Pa.s.

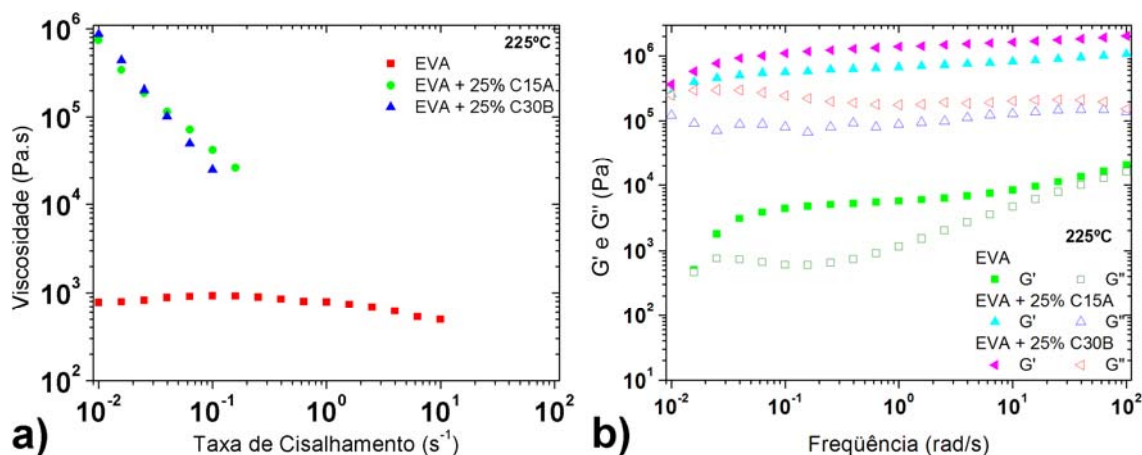


Figura 4.19 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 225°C.

Quanto às propriedades reológicas no regime dinâmico, verifica-se que a maior diferença provocada pela elevação da temperatura foi um aumento significativo tanto nos valores do módulo de armazenamento quanto no módulo de perda apenas para o EVA puro. A Tabela 4.16 contém os valores do índice da Lei das Potências e das declividades das curvas de G' e G'' para este sistema a 225°C.

Tabela 4.16 Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 225°C.

Material	n	decliv. G'	decliv. G''
EVA	0,72	2,33	1,04
EVA + 25% C15A	0,25	1,00	-0,20
EVA + 25% C30B	0,16	0,87	0,30

Um aumento do módulo de armazenamento do EVA com a elevação da temperatura indica que este copolímero adquire uma característica elástica mais acentuada. Desse modo, a diluição dos concentrados com altos teores de argila organofílica na matriz de HDPE poderá ser dificultada, já que estes concentrados se tornarão mais elásticos durante este processo. Uma possível explicação para este aumento de G' seria a reticulação do EVA devido a formação de ligações secundárias extremamente fortes entre os grupos de acetato de vinila presentes no EVA. Assim, as moléculas do EVA irão interagir mais intensamente entre elas, e menos com as cadeias poliméricas do HDPE durante o processo de diluição. A Figura 4.20 apresenta as caracterizações reológicas realizadas para os nanocompósitos de HDPE obtidos pela diluição dos concentrados de EVA com argila organofílica, a 225°C.

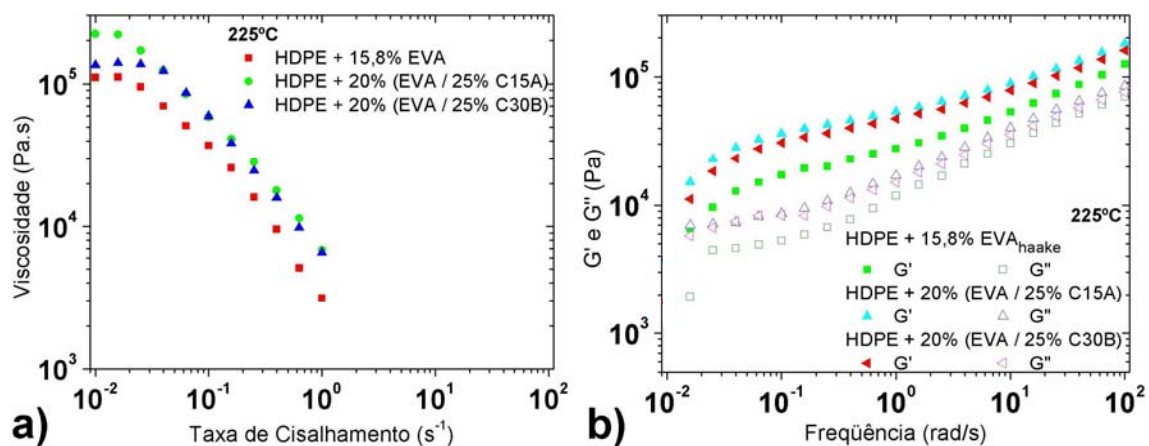


Figura 4.20 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 225°C.

Pode-se observar, no regime permanente, que a blenda de HDPE com EVA possui um pequeno platô newtoniano a baixas taxas de cisalhamento e um comportamento pseudoplástico acentuado em maiores taxas, de forma semelhante ao HDPE puro. A adição das argilas organofílicas altera de forma mais significativa apenas os valores da viscosidade no platô newtoniano, porém, o comportamento newtoniano pouco é alterado e continua existindo até uma taxa de cisalhamento de $0,02 s^{-1}$. A presença de argila na fase EVA e as

interações que existem entre elas são as responsáveis por esse aumento em η_0 . A Tabela 4.17 contém os valores do índice da Lei das Potências e das declividades das curvas de G' e G'' , a 225°C.

Tabela 4.17 Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 225°C.

Material	n	decliv. G'	decliv. G''
HDPE + 15,8% EVA	0,20	1,36	0,89
HDPE + 20% (EVA / 25% C15A)	0,17	0,90	0,04
HDPE + 20% (EVA / 25% C30B)	0,16	1,10	0,31

O comportamento pseudoplástico é o que parece não sofrer fortes alterações devido a presença das argilas, o que se deve ao fato delas estarem presentes apenas na fase EVA. Dessa forma, as fases dispersas de elevadas viscosidades e que formam poucas interações com a matriz de HDPE, não são capazes de interferir significativamente na sua pseudoplasticidade.

Com relação as propriedades reológicas no regime dinâmico, verifica-se que há um aumento tanto nos valores de G' quanto nos de G'' para ambos os nanocompósitos. Nota-se, pelos valores das declividades de G' , que o nível de dispersão neste caso é bem inferior quando comparado com processo de obtenção dos concentrados de EVA com argila organofílica. Isso significa que é mais difícil dispersar os concentrados com argila na matriz de HDPE do que dispersar as argilas no EVA. Além do mais, o nível de dispersão do concentrado de EVA com a argila C15A é um pouco melhor em relação ao concentrado de EVA com a argila C30B. Isso se deve ao fato da argila C15A apresentar interações mais fracas com o EVA, permitindo que este ainda tenha a possibilidade de interagir um pouco mais com a matriz de HDPE, facilitando a sua dispersão. Já a argila C30B possui uma afinidade química com o EVA consideravelmente superior, o que dificulta o EVA em desempenhar a sua função de agente compatibilizante, não possuindo interações mínimas o suficiente com o HDPE.

A partir dos dados de declividade da curva de G'' na tabela anterior, pode-se inferir que estes valores estão relacionados com a distribuição da fase

dispersa na matriz polimérica. Nota-se que o concentrado de EVA com argila C30B, que é mais difícil de ser dispersado pelo HDPE, pois não possui boas interações com este último, também não deve apresentar uma boa distribuição na matriz de HDPE, e o valor de declividade de G'' deste nanocompósito é maior que a do nanocompósito com argila C15A, sabendo-se que este último pode apresentar uma melhor distribuição, já que o concentrado possui uma maior miscibilidade no HDPE.

A Figura 4.21 apresenta os resultados para os nanocompósitos de HDPE obtidos a partir da mistura direta com EVA e as argilas, a 225°C.

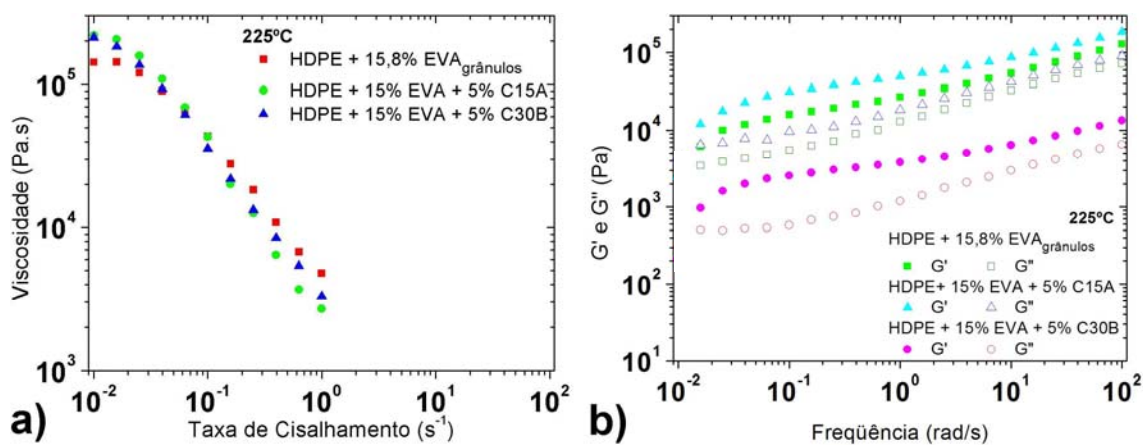


Figura 4.21 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da freqüência de oscilação, a 225°C.

Nota-se um comportamento semelhante entre os nanocompósitos e a blenda de HDPE com EVA, e, novamente, apenas o platô newtoniano a baixas taxas de cisalhamento é influenciado pela presença das argilas, porém, desta vez, o tipo de argila utilizado não influenciou no valor deste platô. Ele passou de $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}$ na blenda para $2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa.s}$ em ambos os nanocompósitos, e continuou persistindo até $0,02 \text{ s}^{-1}$. Como o comportamento pseudoplástico não sofreu alterações, tudo indica que as argilas devem primeiramente ter interagido com as moléculas do EVA, e esta mistura de EVA com argila é que deve estar dispersa no HDPE. Caso uma quantidade significativa das argilas estivesse interagindo diretamente com as moléculas de HDPE, então o seu

comportamento pseudoplástico seria alterado de forma mais significativa, pois as interações entre as moléculas de HDPE seriam reduzidas devido ao afastamento entre elas.

No regime dinâmico, verifica-se que há um aumento tanto nos valores de G' quanto nos de G'' , apenas para o nanocompósito com argila C15A. Esta é a mesma situação dos nanocompósitos de HDPE produzidos sem a presença do EVA. Quando a argila C30B é adicionada, ela forma interações fortes com o EVA e por isso não deve interagir muito com o HDPE, e o comportamento observado neste caso é o oposto, sendo tanto G' quanto G'' inferiores aos respectivos valores da blenda de HDPE com EVA. Este resultado mostra que a argila C15A deve possuir boas interações tanto com o EVA quanto com o HDPE, pelo fato de possuir um surfatante apolar. Desse modo, as lamelas e tactóides da argila C15A irão formar fortes interações com as moléculas de HDPE e com os segmentos etilênicos do EVA, tornando o sistema mais elástico e com maior viscosidade. Já a presença da argila C30B, como ela não interage bem com as moléculas do HDPE, deve-se formar uma fase separada de EVA com argila C30B, e esta está dispersa no HDPE, deixando as suas moléculas mais afastadas umas das outras, tornando o sistema com características menos elásticas e com comportamento viscoso ligeiramente menor. A Tabela 4.18 contém os valores do índice da Lei das Potências e das declividades das curvas de G' e G'' para este sistema.

Tabela 4.18 Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 225°C.

Material	n	decliv. G'	decliv. G''
HDPE + 15,8% EVA	0,21	2,05	0,90
HDPE + 15% EVA + 5% C15A	0,17	0,85	0,12
HDPE + 15% EVA + 5% C30B	0,18	1,10	-0,06

A Figura 4.22 apresenta os resultados para os nanocompósitos de PA6 com argilas organofílicas, a 250°C. A partir da caracterização reológica dos nanocompósitos de PA6 em regime permanente de cisalhamento, verifica-se uma grande mudança que depende do tipo de argila utilizada.

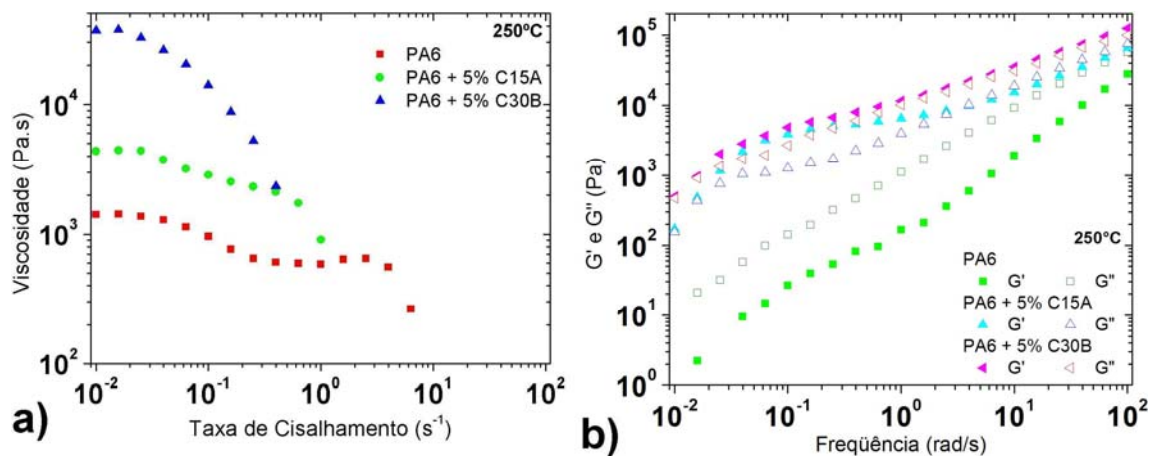


Figura 4.22 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, e (b) módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação, a 250°C.

O PA6 puro apresenta dois platôs newtonianos devido a existência de duas populações de moléculas com pesos moleculares distintos. O conjunto de moléculas de maiores pesos moleculares contribuem para o primeiro platô, enquanto que as moléculas de menores pesos moleculares são responsáveis pela existência de um segundo platô.

A presença de um surfatante polar, como é o caso da argila C30B, promove fortes interações com a matriz de PA6, que possui moléculas altamente polares devido aos grupos amida e carboxila presentes na sua estrutura química. Portanto, a presença da argila C30B eleva o primeiro platô newtoniano em mais de uma ordem de grandeza e intensifica o comportamento pseudoplástico do PA6 a maiores taxas de cisalhamento, desaparecendo o segundo platô newtoniano.

Por outro lado, a presença da argila C15A, que não deve interagir significativamente com as moléculas do PA6, não afeta muito o comportamento pseudoplástico, mas ainda assim promove um aumento do platô newtoniano. Isso se deve ao fato das cadeias polares de PA6 interagirem diretamente com as superfícies das lamelas da argila C15A, que apresentam uma leve polaridade devido à presença de cátions que promovem o balanceamento de cargas da estrutura cristalina da argila na região.

Na Tabela 4.19 estão os valores do índice da Lei das Potências e das declividades de G' e de G'' .

Tabela 4.19 Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 250°C.

Material	n	decliv. G'	decliv. G''
PA6	0,71	1,68	1,35
PA6 + 5% C15A	0,67	1,46	1,12
PA6 + 5% C30B	0,39	1,25	0,81

Quanto as propriedades reológicas no regime dinâmico, notam-se maiores valores de G' e de G'' para os nanocompósitos em relação ao PA6. O nanocompósito com argila C30B apresenta valores de G' maiores que G'' em toda a faixa de frequência avaliada, enquanto que o nanocompósito com argila C15A apresenta G' inicialmente maior que G'' , mas a partir de uma frequência de 4,0 rad/s os valores de G'' passam a ser maiores que os de G' . Isso implica que as fracas interações entre o PA6 e a argila C15A são rompidas quando se aumenta a frequência de solicitação, o que não é observado quando essas interações são mais fortes, como no nanocompósito com a argila C30B. Uma pequena queda nos valores de declividade das curvas de G' e G'' indicam que os nanocompósitos não devem apresentar uma boa dispersão e distribuição, respectivamente, pois o reômetro de torque não fornece condições adequadas de cisalhamento e tempo de residência para otimizar os efeitos de mistura.

4.3 Obtenção dos Nanocompósitos em Extrusora de Rosca Dupla

A partir dos resultados obtidos no estudo prévio das composições dos nanocompósitos, definiram-se, para cada matriz polimérica, duas composições a serem conformadas na forma de filmes tubulares, levando-se em conta que é de interesse neste projeto comparar as propriedades reológicas tanto de sistemas intercalados como de esfoliados.

4.3.1 Nanocompósitos de HDPE com Argila C15A

Os nanocompósitos foram obtidos a partir da diluição de concentrados de EVA com argila organofílica C15A na matriz de HDPE. Um fator importante para a escolha dessa composição foi a maior estabilidade térmica da argila organofílica C15A. Os resultados obtidos nas análises de interação entre EVA e argila mostraram que para a argila C15A o processo de intercalação é restrito, e que, portanto, deve-se obter uma estrutura intercalada.

4.3.2 Nanocompósitos de PA6 com Argila C30B

Na obtenção destes nanocompósitos, escolheu-se a argila organofílica C30B que apresentou as melhores interações com a matriz de PA6, permitindo a obtenção de estruturas esfoliadas, mesmo possuindo um baixo limite de estabilidade térmica. As propriedades reológicas deste sistema parecem ser mais fortemente dependentes dos tipos de interações existentes entre a matriz de PA6 e a argila C30B, diferentemente do sistema HDPE com argila C15A.

4.4 Obtenção dos Filmes Tubulares

Primeiramente, buscou-se conhecer as condições operacionais do equipamento utilizado para a obtenção dos filmes tubulares. A vazão (Q) é determinada fundamentalmente pelo número de rotações da rosca (N), podendo ser variada na faixa entre 10 e 100rpm, sem que a pressão desenvolvida chegue ao valor crítico máximo especificado pelo fabricante da máquina. A posição da linha de neve (Z) não foi possível de ser observada, devido o projeto e às dimensões do equipamento, e, portanto, não pôde ser medida durante a obtenção dos filmes tubulares. A razão de sopro (BUR) tem forte dependência com o tipo de material utilizado. A faixa de valores possíveis

de serem obtidos para o HDPE foi estimada entre 0,8 e 1,6, mas pode chegar a até 2,4 para o PA6. Por fim, a razão de estiramento (TUR) neste equipamento também pode ser variada em ampla faixa.

Desprezando-se a influência do inchamento do extrudado, o raio final do filme, e conseqüentemente a sua espessura, é determinado pela quantidade de ar injetado para formação da “bolha”, da velocidade de puxamento dos rolos e da vazão do material na saída da matriz.

4.4.1 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo HDPE

A processabilidade do HDPE mostrou ser muito boa em testes iniciais, com a formação de “bolhas” estáveis e com boa regularidade dimensional em várias condições de operação. Porém, as condições de sopro utilizadas para os materiais contendo HDPE tiveram que ser definidas de acordo com o comportamento observado na obtenção dos filmes tubulares da blenda de HDPE com EVA.

Nos estudos prévios já haviam sido verificados indícios de pouca compatibilidade entre esses dois materiais, e, conseqüentemente, o processo de sopro dessa blenda apresentou muitas dificuldades. Uma tendência de separação de fases em condições de elevados valores de TUR e BUR impossibilitou a obtenção de filmes nestas condições. Mesmo com baixos valores de TUR e BUR não foi possível conseguir uma boa estabilidade da “bolha”, tendo sido necessário o aumento da vazão. Sabe-se que a compatibilidade em blendas de HDPE com EVA é muito dependente da morfologia gerada no processamento, sendo maximizada quando se utilizam valores de razão de viscosidades próximo a 1. Portanto, a grande dificuldade foi devida as altíssimas viscosidade e elasticidade do HDPE utilizado.

Para os filmes de nanocompósitos de HDPE, verificou-se uma grande melhoria na processabilidade com a adição da argila, quando comparado ao comportamento da blenda. A presença da nanocarga aparentemente levou a uma maior compatibilidade entre os polímeros, já que “bolhas” estáveis e filmes

com regularidade dimensional foram produzidos em uma maior faixa de condições operacionais. Os nanocompósitos continuaram apresentando dificuldades de conformação apenas em condições de sopro onde os valores de BUR e TUR eram muito elevados.

Como as condições de processamento devem ser constantes para não haver diferenças de comportamento de cristalização e de acúmulo de tensões, escolheu-se produzir todos os filmes contendo HDPE apenas na condição onde se verificou uma maior estabilidade no sopro da blenda de HDPE com EVA. Desse modo, os filmes avaliados neste projeto foram obtidos utilizando-se uma rotação de rosca de 80rpm, com BUR de 1 e TUR de 4, possuindo espessura média de 200 μ m. Na Figura 4.23 estão apresentadas fotografias de todos os filmes contendo HDPE.

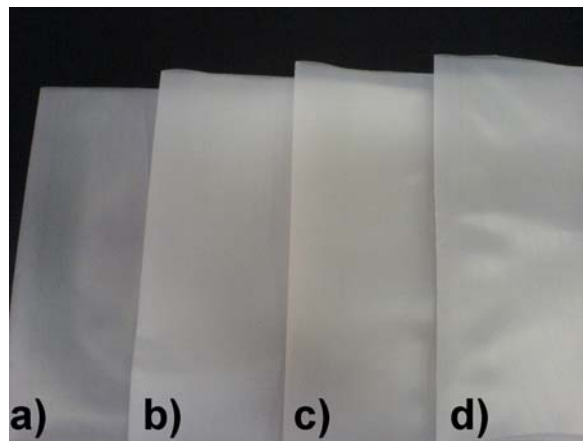


Figura 4.23 Filmes com 200 μ m de espessura de (a) HDPE, (b) blenda de HDPE com EVA, (c) nanocompósito de HDPE com 3% e (d) 5% de argila C15A, ambos compatibilizados com EVA.

4.4.2 Obtenção dos Filmes Tubulares Contendo PA6

O PA6 utilizado neste projeto aparentou ter uma processabilidade muito boa em testes iniciais, devido ao fato da sua viscosidade e elasticidade serem maiores que as demais poliamidas disponíveis comercialmente, o que auxiliou na formação de uma “bolha” mais estável e com boa regularidade dimensional.

A incorporação da argila organofílica C30B à matriz de PA6 melhorou a processabilidade dos filmes, reduzindo drasticamente a pressão na entrada da matriz e conferindo uma maior estabilidade à “bolha” gerada, além de um maior brilho. A opacidade do filme não foi comprometida com a presença da argila.

Desse modo, os filmes avaliados neste projeto puderam ser obtidos, sem problemas, na condição prevista inicialmente, a uma rotação de rosca de 65rpm, com BUR de 1 e TUR de 18,0, possuindo espessura média de 50 μ m. A Figura 4.24 contém fotografias de todos os filmes contendo PA6.

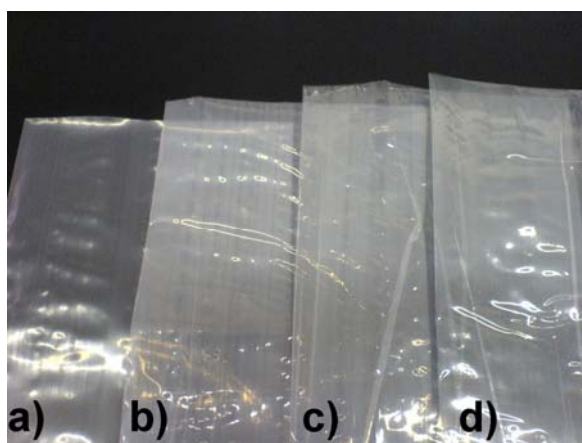


Figura 4.24 Filmes com 50 μ m de espessura de (a) PA6, (b) PA6 extrudado, (c) nanocompósito de PA6 com 3% e (d) 5% de argila C30B.

4.5 Caracterização dos Nanocompósitos Extrudados e dos Filmes Tubulares

4.5.1 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Os concentrados de EVA com argila C15A, os nanocompósitos de HDPE obtidos em extrusora de rosca dupla e os filmes tubulares de nanocompósitos de HDPE foram caracterizados por WAXS para avaliar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas.

Os difratogramas dos concentrados e dos nanocompósitos estão representados na Figura 4.25.

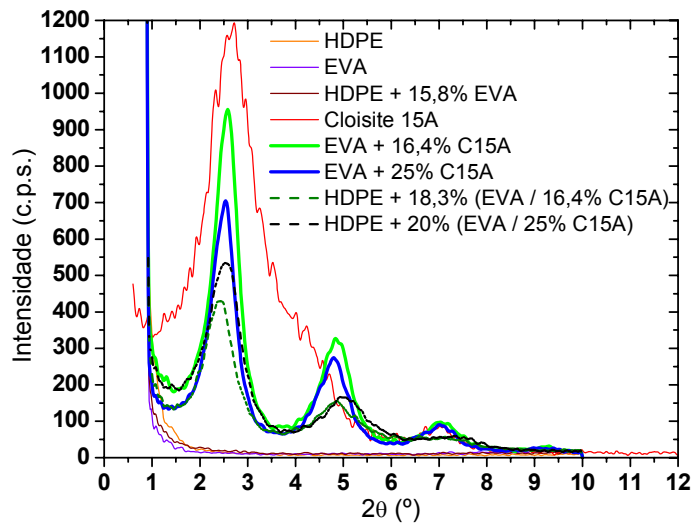


Figura 4.25 Difratoigramas de raios-x dos concentrados de EVA com argila C15A e dos nanocompósitos de HDPE.

A Figura 4.26 contém os difratogramas dos filmes dos nanocompósitos de HDPE, comparando-os com os respectivos nanocompósitos extrudados.

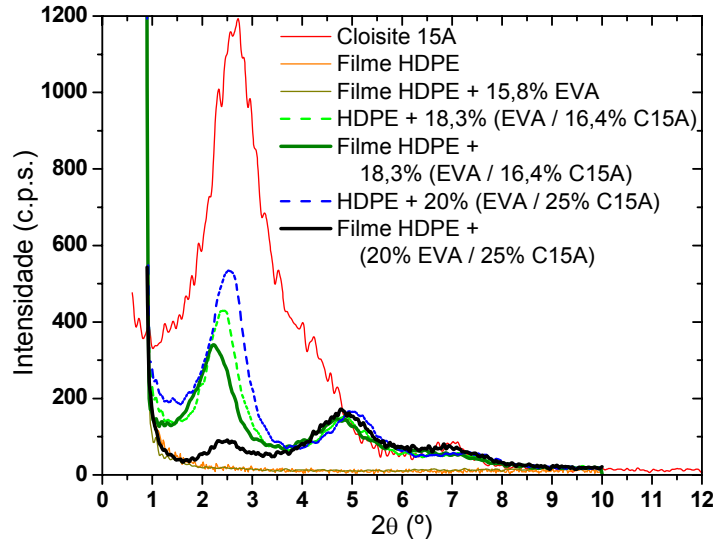


Figura 4.26 Difratoigramas de raios-x dos filmes dos nanocompósitos de HDPE.

Os três picos observados, nos concentrados, nos nanocompósitos e nos filmes dos nanocompósitos, possuem valores de 2θ que são múltiplos daquele verificado para o primeiro pico, e, portanto, referem-se à difração da mesma

família de planos {001} da argila organofílica C15A. Os valores da distância basal da argila nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C15A.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)*
C15A	2,7	3,28
EVA + 16,4% C15A	2,6	3,41
EVA + 25% C15A	2,5	3,54
HDPE + 18,3% (EVA + 16,4% C15A)	2,4	3,69
HDPE + 20% (EVA + 25% C15A)	2,5	3,54
Filme HDPE + 18,3% (EVA + 16,4% C15A)	2,2	4,03
Filme HDPE + 20% (EVA + 25% C15A)	2,4	3,69

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

Essa intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila C15A é restrita, uma vez que o modificador orgânico da argila não possui grupos polares que possam interagir com os grupos de acetato de vinila presentes no EVA. Além disso, nota-se que o tempo sob cisalhamento não influencia fortemente o processo de intercalação, já que após a obtenção do concentrado o material é exposto a dois processamentos consecutivos, mas mesmo assim o nível de intercalação varia muito pouco. Isso pode indicar que apenas a fase EVA interage com a argila e que se chegou muito próximo do nível máximo de intercalação possível nessas condições de processamento.

Caso tenha ocorrido degradação de pelo menos uma parte das moléculas do surfatante durante o processamento, já que se utilizaram temperaturas superiores a 215°C, esse processo não levou à compactação das camadas de argila, já que o nível de intercalação até aumentou um pouco. Portanto, pode afirmar que a intercalação ocorreu principalmente durante a produção do concentrado.

Na Figura 4.27 estão representados os dados obtidos para os nanocompósitos de PA6.

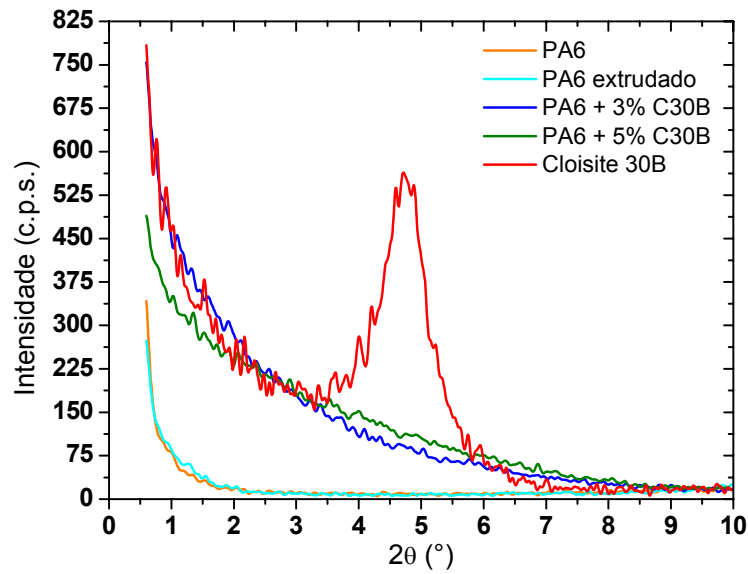


Figura 4.27 Difratoogramas de raios-x para os nanocompósitos de PA6.

Na Figura 4.28 estão representados os dados obtidos para os filmes dos nanocompósitos de PA6.

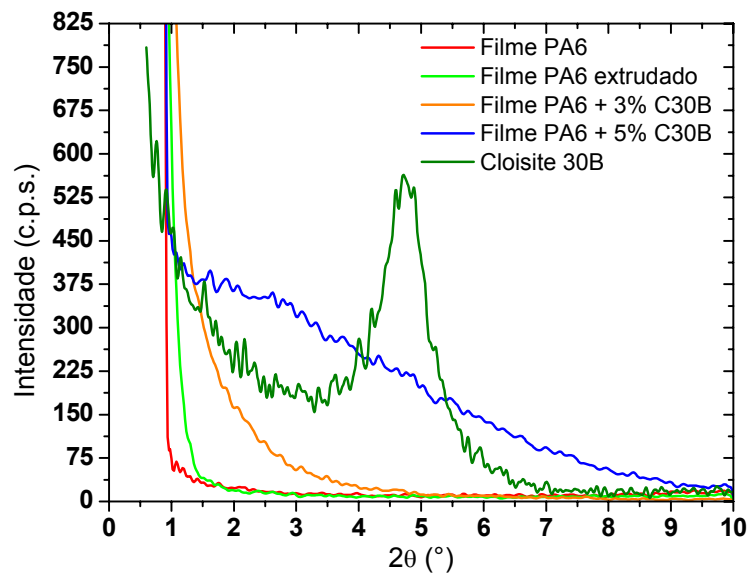


Figura 4.28 Difratoogramas de raios-x para os filmes dos nanocompósitos de PA6.

Os valores da distância basal da argila nas amostras analisadas encontram-se na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 Valores das distâncias basais da argila nos sistemas com C30B.

Material	2θ (°)	d_{hkl} (nm)
C30B	4,7	1,88
PA6 + 3% C30B	---	---
PA6 + 5% C30B	---	---
Filme PA6 + 3% C30B	---	---
Filme PA6 + 5% C30B	2,3	3,85

* Conforme a Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$; sendo $n = 1$ e $\lambda = 0,15458$ nm.

Para o filme de nanocompósito de PA6 com 5% de argila C30B nota-se a presença de um ombro na região de 2θ próximo a $2,3^\circ$, indicando que parte da argila, antes esfoliada, tornou a apresentar uma estrutura intercalada. A hipótese mais provável por esse comportamento seria a degradação térmica do surfatante em parte da argila organofílica durante o processamento, além da presença de uma pequena quantidade de argila sem tratamento.

4.5.2 Caracterização Morfológica

4.5.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens topográficas superficiais foram obtidas através da análise de todos os filmes tubulares por microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato intermitente.

Nanocompósitos de HDPE com argila C15A

As micrografias obtidas para os filmes contendo HDPE estão apresentadas na Figura 4.29. Pode-se verificar que a topografia superficial dos filmes de nanocompósitos de HDPE foi afetada pela presença do EVA e também da argila.

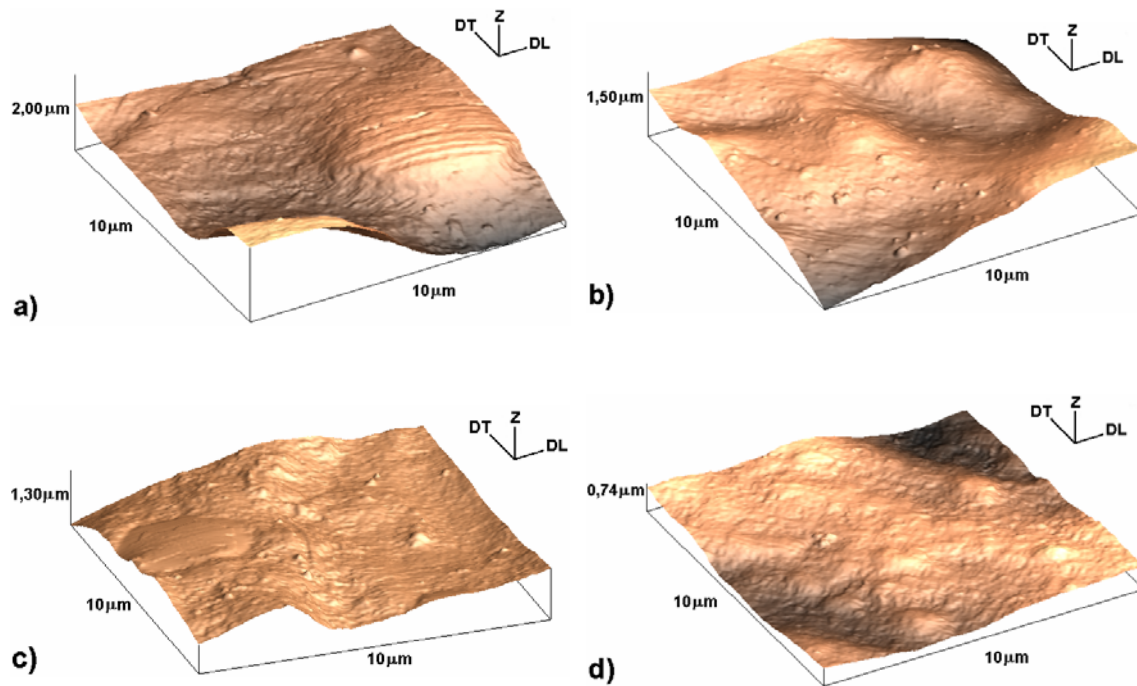


Figura 4.29 Imagens topográficas obtidas por AFM dos filmes de (a) HDPE, (b) blenda de HDPE com EVA, (c) nanocompósito de HDPE com 3% e (d) 5% de argila C15A, ambos compatibilizados com EVA.

Com o auxílio do software *Nanoscope IIIa*, calculou-se a rugosidade superficial média (RMS) dos filmes contendo HDPE. Os valores encontram-se na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 Rugosidade superficial média dos filmes contendo HDPE.

Filme	RMS (nm)
HDPE	353 ± 3
HDPE + 15,8% EVA	315 ± 10
HDPE + 18,3% (EVA / 16,4% C15A)	156 ± 8
HDPE + 20% (EVA / 25% C15A)	161 ± 6

A adição da argila levou à obtenção de filmes com menores rugosidades superficiais, nas condições de processamento utilizadas, quando comparado às rugosidades dos filmes de HDPE e da blenda.

Para a blenda, a rugosidade superficial medida foi inferior ao do filme de HDPE, indicando que a presença do EVA (um material de menor cristalinidade

e comportamento mais borrachoso) alterou a cinética de cristalização do HDPE, levando a um aumento da deformação recuperável do material, resultando em um tempo de relaxação das moléculas mais longo. Desse modo, a cristalização deve ter ocorrido na presença de tensões elongacionais, formando estruturas cristalinas menores, mais finas e orientadas. Com a adição de argila, esse comportamento deve ter sido maximizado, já que as rugosidades dos filmes de nanocompósitos de HDPE foram ainda menores.

Nanocompósitos de PA6 com argila C30B

As micrografias obtidas para os filmes contendo PA6 estão apresentadas na Figura 4.30.

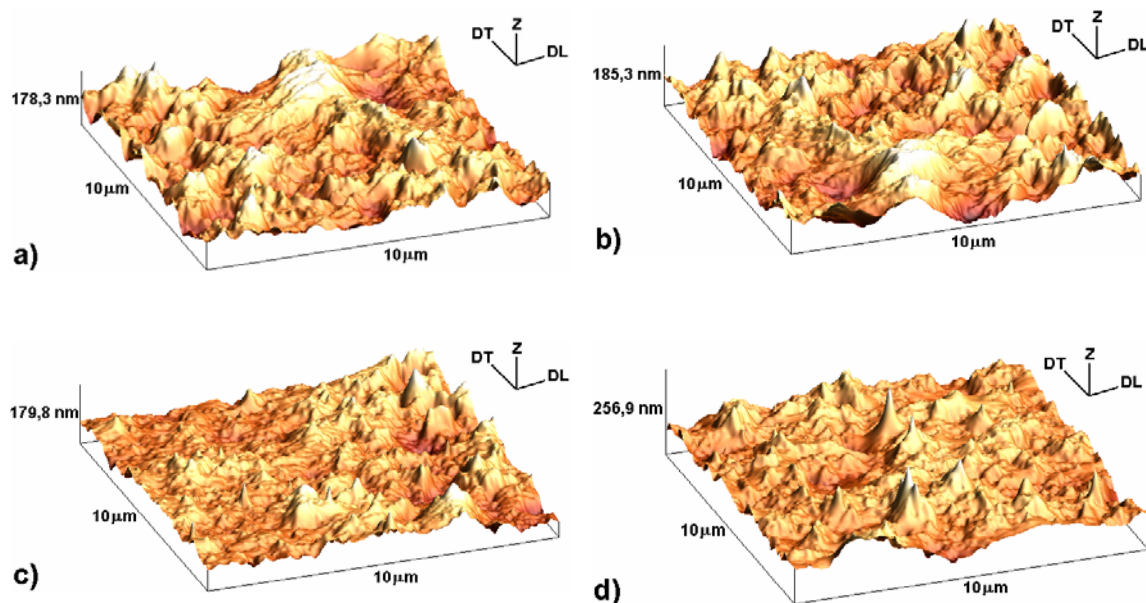


Figura 4.30 Imagens topográficas dos filmes de (a) PA6, (b) PA6 extrudado, (c) nanocompósito de PA6 com 3% e (d) 5% de argila C30B.

Neste caso, nota-se que a presença da argila quase não afeta a topografia dos filmes.

Os valores de rugosidade superficial dos filmes contendo PA6 encontram-se na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 Rugosidade superficial média dos filmes contendo PA6.

Filme	RMS (nm)
PA6	26 ± 4
PA6 extrudado	27 ± 8
PA6 + 3% C30B	20 ± 3
PA6 + 5% C30B	22 ± 2

Estes valores mostram que a presença da argila diminui levemente a rugosidade superficial dos filmes de nanocompósitos de PA6.

4.5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e o estado de dispersão da argila nos nanocompósitos de HDPE e de PA6 e nos filmes destes nanocompósitos foram avaliados através de microscopia eletrônica de transmissão.

Nanocompósitos de HDPE com argila C15A

A Figura 4.31 apresenta micrografias de amostras dos nanocompósitos de HDPE com 3 e 5% de argila C15A, produzidos na extrusora de rosca dupla, após tingimento com RuO₄, a um aumento de 25000x. Esse tingimento evidencia a presença da fase EVA (regiões escuras das micrografias). Pode-se notar que o concentrado de EVA com argila C15A encontra-se bem distribuído na matriz de HDPE, e também apresenta um elevado nível de deformação, como esperado, uma vez que a razão de viscosidades na faixa de taxas de cisalhamento presentes durante o processo de obtenção dos nanocompósitos na extrusora de rosca dupla é baixa. Outro detalhe importante a ser notado é o fato da argila C15A estar presente predominantemente na fase EVA, pois pouquíssimas quantidades desta argila encontram-se presentes na matriz de HDPE.

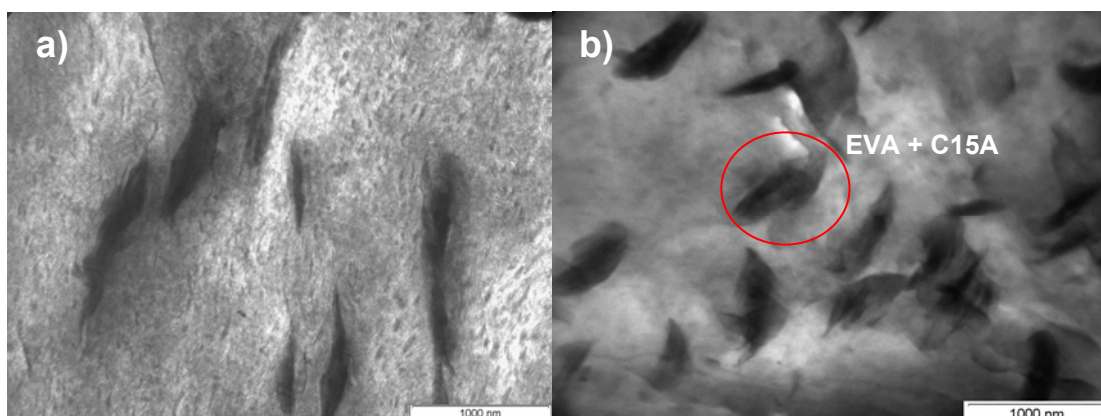


Figura 4.31 Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 25000x.

Na Figura 4.32 são apresentadas outras micrografias de MET, também com coramento de RuO_4 , de uma região que mostra a interface entre a matriz de HDPE e as partículas dispersas dos concentrados de EVA com argila C15A, a um aumento de 66000x.

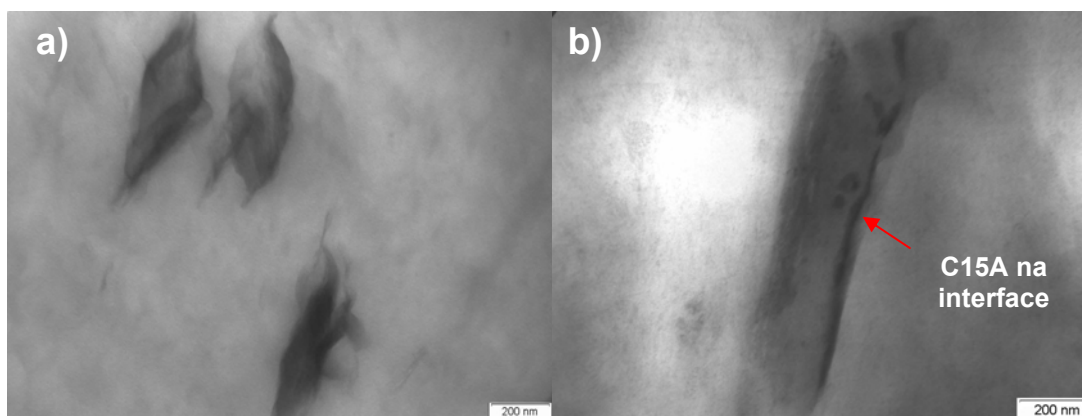


Figura 4.32 Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 66000x.

Nota-se, principalmente no nanocompósito com teor de argila de 5%, que além de estar presente no EVA, uma pequena quantidade da argila também migrou para a interface. Isso deve ser a explicação da melhor processabilidade observada nos nanocompósitos em relação à blenda, pois a presença da argila na interface alterou as interações entre o HDPE e o EVA, atuando como um compatibilizante deste sistema. Essa migração se deve ao

tipo de surfatante presente na argila, que apresenta boas interações com as seqüências etilênicas tanto do EVA quanto do HDPE.

Quando as amostras dos nanocompósitos de HDPE não são coradas com RuO_4 , evidencia-se a presença da argila C15A (regiões escuras), e deste modo é possível avaliar o estado de distribuição e de dispersão da argila. A Figura 4.33 contém micrografias dos nanocompósitos com um aumento de 40000x.

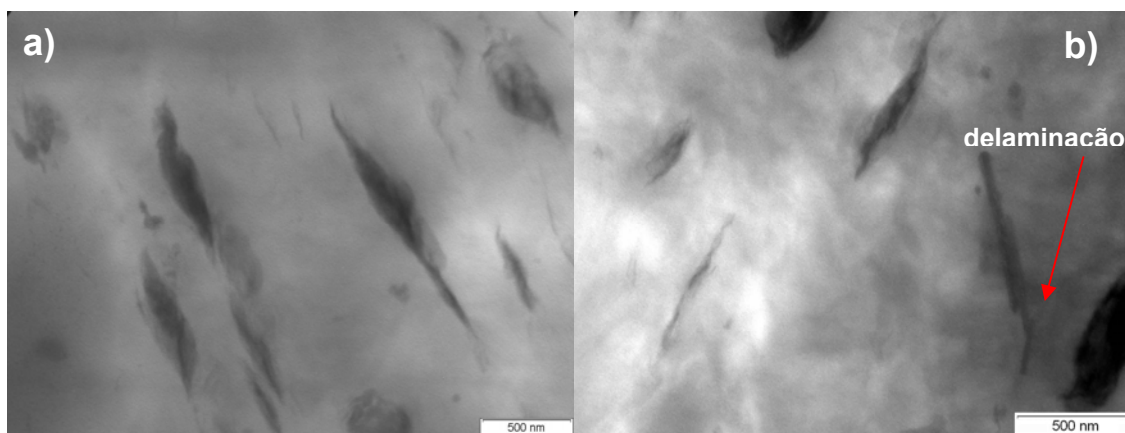


Figura 4.33 Micrografias de MET dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila, com aumento de 40000x, sem coramento.

A argila C15A encontra-se bem dispersa e podem ser observados tanto tactóides quanto estruturas intercaladas e esfoliadas, em baixíssimas quantidades. Esta morfologia está coerente com os resultados de WAXS. As lamelas esfoliadas encontram-se apenas no HDPE, pois, provavelmente, durante a mistura na extrusora de rosca dupla, uma pequena parte da argila intercalada no EVA migrou para o HDPE e, devido a maior viscosidade deste material na temperatura de processamento, houve uma maior delaminação das lamelas de argila pela maior eficiência na transferência de tensões do HDPE para os tactóides.

Os filmes dos nanocompósitos de HDPE também foram analisados por MET, para que se pudesse avaliar a influência do processo de sopro de filmes tubulares na morfologia dos nanocompósitos. Na Figura 4.34 são apresentadas

micrografias dos filmes dos nanocompósitos de HDPE, com coramento de RuO_4 , a um aumento de 15000x.

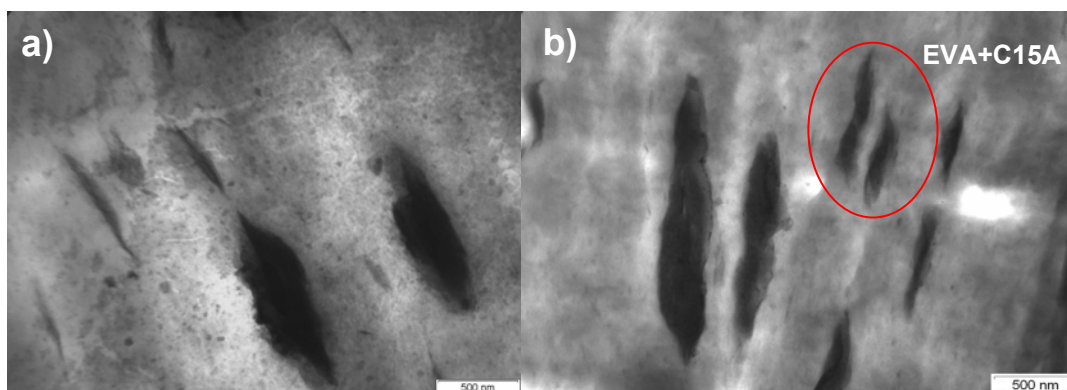


Figura 4.34 Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 15000x.

Observa-se que a fase do concentrado de EVA com argila C15A apresenta uma maior deformação e orientação, devido ao processo de sopro. A localização preferencial da argila no nanocompósito pode ser observada na Figura 4.35, com coramento de RuO_4 e aumento de 66000x.

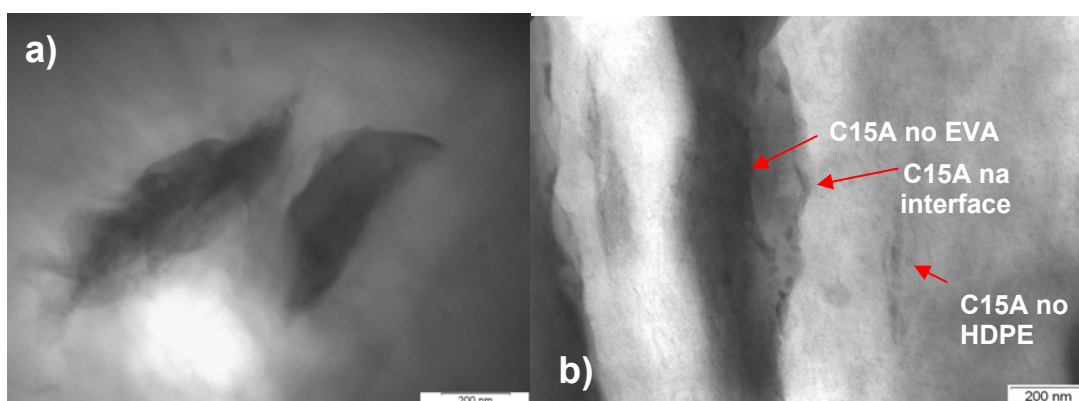


Figura 4.35 Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de HDPE com (a) 3 e (b) 5% de argila C15A, com aumento de 66000x.

A argila C15A continuou predominantemente presente na fase EVA, e a sua migração para a interface foi mantida, o que auxiliou na melhora da estabilidade da “bolha” durante o sopro, devido ao efeito de compatibilização promovido entre o HDPE e o EVA. Nota-se também a presença de intercalação

entre as lamelas de argila na fase EVA, e de lamelas com características de esfoliação, em quantidades não superiores às observadas nos grânulos dos nanocompósitos, na matriz de HDPE. Dessa forma, o processo de sopro dos filmes após a obtenção dos nanocompósitos em extrusora de rosca dupla não alterou significativamente o estado de intercalação/esfoliação da argila, resultado coerente com o comportamento observado por WAXS. A presença de um fluxo elongacional aumentou o nível de deformação das fases dispersas, com suas orientações preferenciais na direção da longitudinal dos filmes.

Nanocompósitos de PA6 com argila C30B

A Figura 4.36 apresenta micrografias de amostras dos nanocompósitos de PA6 com 3 e 5% de argila C30B, produzidos na extrusora de rosca dupla, a um aumento de 88000x. Pode-se notar que as lamelas da argila encontram-se bem distribuídas na matriz de PA6 e que elas apresentam um elevado nível de orientação, devido ao fluxo cisalhante presente no interior da extrusora durante o processo de obtenção dos nanocompósitos.

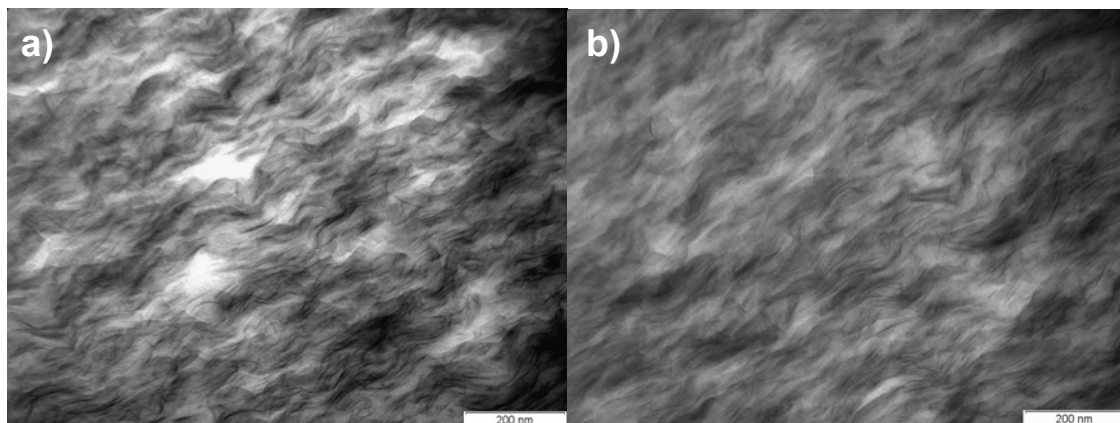


Figura 4.36 Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 88000x.

Na Figura 4.37 são apresentadas outras micrografias de MET de uma região que mostra as lamelas muito bem dispersas na matriz de PA6, a um aumento de 110000x.

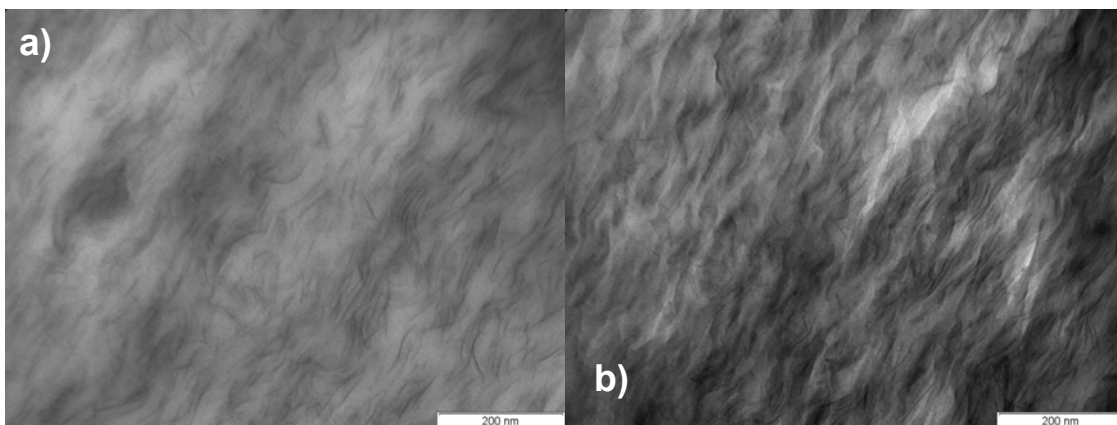


Figura 4.37 Micrografias de MET dos grânulos dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 110000x.

Mesmo com a adição de uma pequena quantidade de argila C30B ao PA6, nota-se um número muito elevado de lamelas dispersas, comprovando as fortes interações existentes entre o surfatante polar desta argila e as moléculas do PA6, analisadas inicialmente por medidas reológicas.

Na Figura 4.38 são apresentadas micrografias dos filmes dos nanocompósitos de PA6, a um aumento de 110000x, para que se pudesse avaliar a influência do processo de sopro na morfologia.

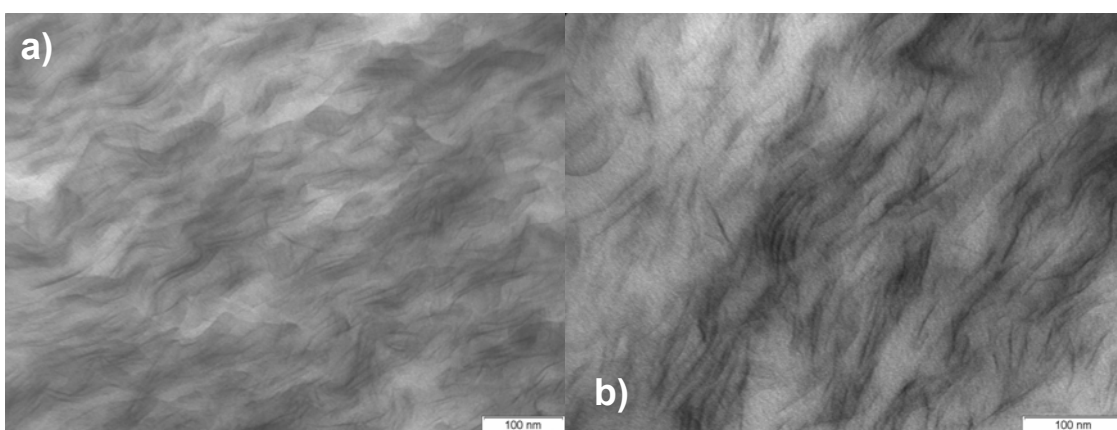


Figura 4.38 Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 110000x.

A dispersão das lamelas da argila nos filmes dos nanocompósitos pode ser observada na Figura 4.39, a um aumento de 140000x.

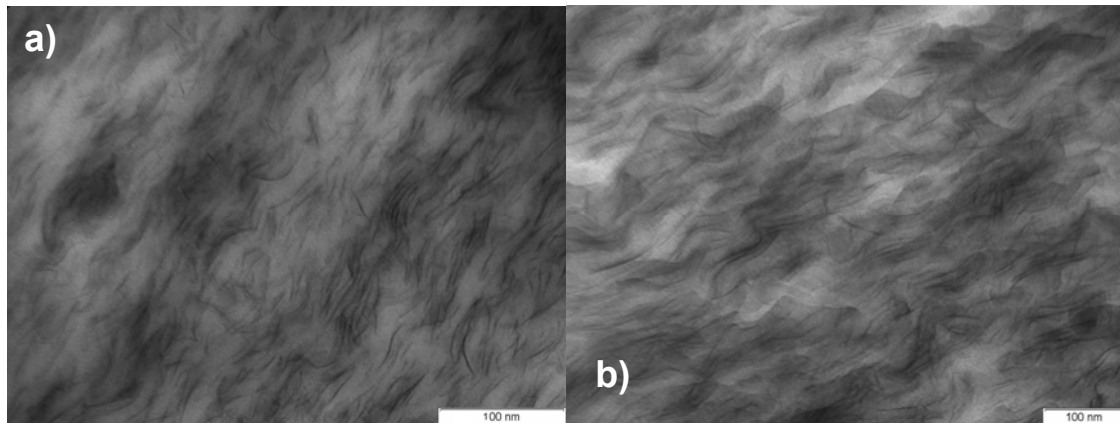


Figura 4.39 Micrografias de MET dos filmes dos nanocompósitos de PA6 com (a) 3 e (b) 5% de argila C30B, com aumento de 140000x.

Observa-se, em ambas as figuras anteriores, que o processo de sopro pouco influenciou a dispersão das lamelas da argila nos filmes de nanocompósitos de PA6.

4.5.3 Caracterização Reológica

4.5.3.1 Reometria Capilar

A caracterização reológica do HDPE, do EVA, da blenda e dos concentrados de EVA com argila C15A foi realizada em altas taxas de cisalhamento em um reômetro capilar para se verificar como seria o comportamento destes materiais durante a mistura em extrusora de rosca dupla. Neste tipo de processamento, as taxas de cisalhamento impostas sobre a mistura ficam em torno de 20 a 100 s^{-1} nos elementos de condução, mas pode chegar a até 2000 s^{-1} nas regiões dos blocos de malaxagem.

Sabe-se que a razão de viscosidades é um dos principais parâmetros que influenciam diretamente na morfologia de blendas poliméricas. Para a blenda em estudo, o HDPE é a fase contínua e o EVA a fase dispersa. No caso dos nanocompósitos de HDPE, estes são compostos de uma fase contínua de HDPE com os concentrados de EVA com argila C15A sendo a fase dispersa.

Na Figura 4.40 estão as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a blenda de HDPE com EVA. Todos os materiais apresentaram comportamento pseudoplástico na faixa de taxa de cisalhamento avaliada, obedecendo a Lei das Potências. Os valores das taxas de cisalhamento foram corrigidos pelo fator de correção de Rabinowitsch, para levar em consideração o perfil de fluxo não-newtoniano destes polímeros.

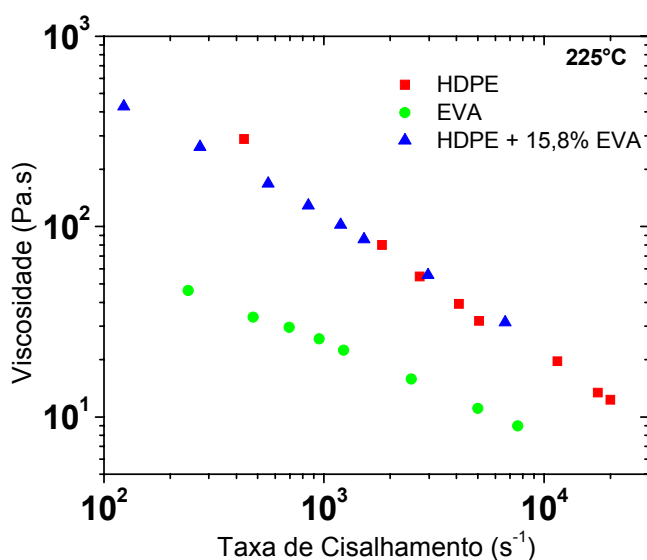


Figura 4.40 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a blenda de HDPE com EVA, a 225°C.

O comportamento da blenda é semelhante ao do HDPE, o que indica que a presença do EVA, mesmo apresentando viscosidade bem inferior ao HDPE, não alterou o seu comportamento reológico a elevadas taxas de cisalhamento.

A Figura 4.41 contém as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o HDPE e os concentrados de EVA com argila C15A. Nota-se que os concentrados de EVA com argila C15A possuem viscosidades próximas, além de um comportamento pseudoplástico muito semelhante, revelando, portanto, que o teor de argila adicionado ao EVA, quando se trata de elevados valores, pouco influencia no comportamento reológico do concentrado. Mas mesmo com altos teores de argila C15A, os concentrados de EVA possuem valores de viscosidade menores que o do HDPE.

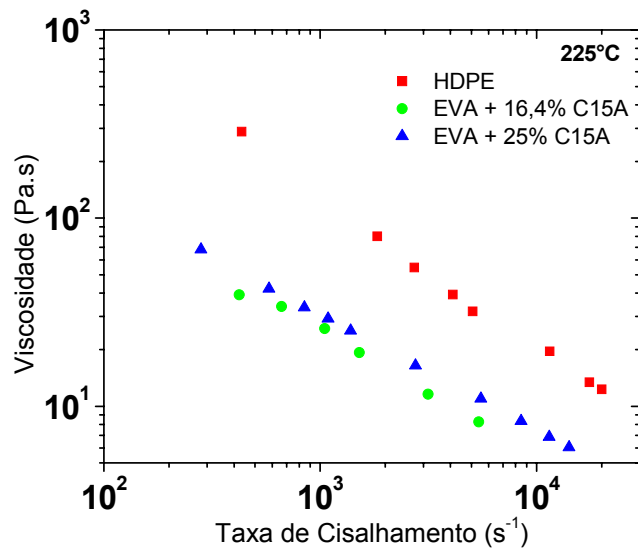


Figura 4.41 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C.

Na Tabela 4.24 estão relacionados os valores do índice da Lei das Potências (n) para os materiais analisados.

Tabela 4.24 Valores de n (225°C) dos materiais utilizados na produção dos nanocompósitos de HDPE.

Material	n
HDPE	0,47
EVA	0,52
HDPE + 15,8% EVA _{grânulos}	0,35
EVA + 16,4% C15A	0,36
EVA + 25% C15A	0,38

Quando se tem valores muito pequenos desta razão de viscosidades, as partículas da fase dispersa tendem a se deformar em um formato elíptico, o que indica uma maior dificuldade de deformação na taxa de cisalhamento correspondente, que é imposta durante o processamento. Portanto, é a razão de viscosidades que determina a extensão da deformação da fase dispersa.

A Figura 4.42 contém a relação entre os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a blenda de HDPE com EVA e para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, no intervalo de 100 a 20000 s⁻¹.

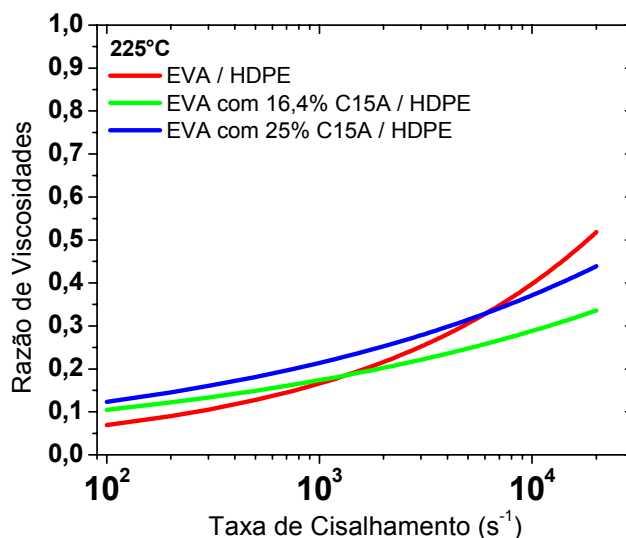


Figura 4.42 Razão de viscosidades em função da taxa de cisalhamento para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C.

Assim, como já observado por análises de MET, espera-se que tanto a blenda de HDPE com EVA quanto os nanocompósitos de HDPE apresentem um elevado nível de deformação das respectivas fases dispersas, pois a uma taxa máxima de 2000s^{-1} , os valores da razão de viscosidades estão em um intervalo de 0,19 a 0,25. A grande diferença de viscosidade existente entre o HDPE e as fases dispersas deve dificultar ainda mais a dispersão e a distribuição dessas fases na matriz de HDPE.

4.5.3.2 Reometria de Placas Paralelas

Propriedades no Regime Permanente de Cisalhamento

Os ensaios reológicos em regime permanente de cisalhamento visam verificar a existência de interações entre as fases presentes em uma mistura.

A Figura 4.43 exibe os resultados de viscosidade e da primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento obtidos para os concentrados de EVA com argila C15A processados na extrusora de rosca dupla, a 150°C.

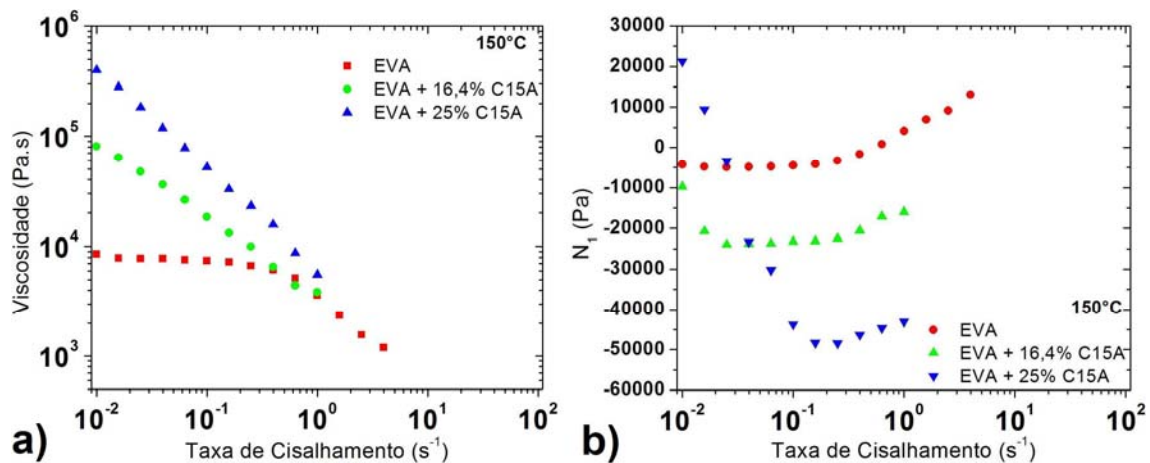


Figura 4.43 (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para os concentrados de EVA com argila C15A, a 150°C.

Da mesma forma como foi analisado através da mistura no reômetro de torque, nota-se que o comportamento reológico do EVA é bastante modificado pela presença da argila, deixando de apresentar o largo platô newtoniano característico do EVA, passando a se comportar como um fluido pseudoplástico. Além disso, este copolímero adquire uma característica fortemente elástica, devido as interações que ele faz com as lamelas da argila.

Quando um maior teor de argila é adicionado, o valor da viscosidade a baixíssimas taxas de cisalhamento aumenta significativamente. Isso é um indício de que o material possa estar adquirindo características de um fluido de Bingham, onde o início do fluxo somente é alcançado quando é aplicado sobre o material uma tensão mínima crítica. Há inicialmente a deformação dos domínios e condução das lamelas junto com as moléculas, até que a partir da tensão crítica a estrutura formada no concentrado, envolvendo interações entre as moléculas do EVA e as lamelas da argila, é destruída, permitindo que as moléculas do copolímero possam se movimentar sem grandes dificuldades. Em maiores taxas de cisalhamento, o comportamento pseudoplástico dos concentrados permanece semelhante ao do EVA puro, porém eles continuam apresentando uma elevada elasticidade.

A Figura 4.44 contém as curvas de viscosidade e da primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para os concentrados

de EVA com argila C15A na temperatura em que eles são diluídos na matriz de HDPE (225°C).

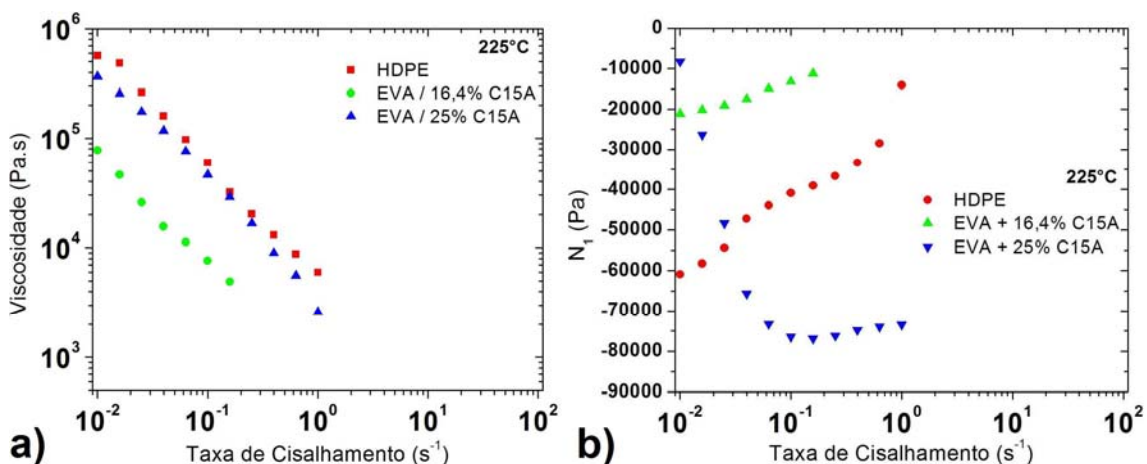


Figura 4.44 (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para o HDPE e os concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C.

Nota-se, novamente, que o comportamento reológico dos concentrados praticamente não se altera com o aumento da temperatura, e eles continuam apresentando um comportamento extremamente elástico. O HDPE, que se comporta de modo diferenciado da maioria dos polímeros fundidos, praticamente não possui um platô newtoniano a baixas taxas de cisalhamento, e, como observado na curva de primeira diferença de tensões normais, a sua elasticidade nessas taxas de cisalhamento é muito elevada, provavelmente devido à existência de uma grande quantidade de interações físicas intermoleculares. Com o aumento da taxa de cisalhamento as macromoléculas do HDPE tendem a ficar orientadas na direção do fluxo, diminuindo o número de interações físicas entre elas, reduzindo a elasticidade do polímero. Como visto anteriormente, as viscosidades dos concentrados são inferiores à do HDPE, mesmo a baixas taxas de cisalhamento.

Uma análise reológica envolvendo tanto o regime dinâmico quanto o permanente foi realizada para se verificar a possível formação de uma estrutura reticulada a partir de fortes interações intermoleculares no EVA com o aumento da temperatura. Esta análise está ilustrada na Figura 4.45.

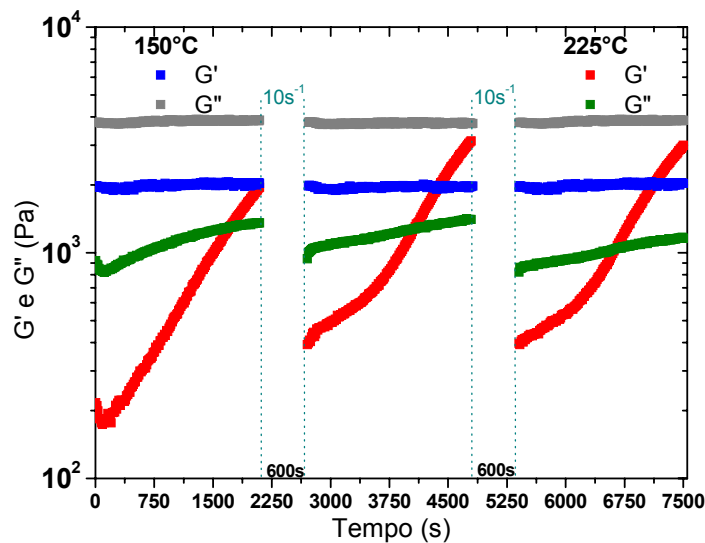


Figura 4.45 Formação de um gel reversível no EVA ($\omega_0 = 1\text{rad/s}$ e $\gamma_0 = 2\%$).

Inicialmente o EVA foi solicitado por 2100 segundos a uma frequência de 1rad/s e com uma amplitude de deformação constante de 2% , estando este valor dentro do intervalo de viscoelasticidade linear do material. Como essa frequência é muito baixa, o feito predominante sobre o material foi o da temperatura. Logo em seguida o EVA foi submetido a um cisalhamento constante, a uma taxa de 10s^{-1} , por 600 segundos, com a finalidade de destruir a possível estrutura reticular formada por ligações secundárias. Este ciclo foi repetido três vezes e em duas temperaturas (150 e 225°C), e caso o retículo fosse formado por ligações primárias entre as moléculas de EVA, o cisalhamento em regime permanente não seria capaz de destruí-lo.

Conforme observado nos resultados da figura anterior, no EVA puro a 225°C , o módulo de armazenamento cresce mais rapidamente que o módulo de perda. Dessa forma, o material passa de um comportamento com característica viscosa para um comportamento com características mais elásticas. Isso é um indício de que um gel está sendo formado neste material, possivelmente devido a formação de fortes ligações secundárias entre os grupos acetato de vinila presentes nas moléculas do EVA, promovida pelo aumento de temperatura. Após 600 segundos sob um cisalhamento constante, nota-se que este retículo formado é parcialmente destruído, devido a uma queda no valor de G' . Com uma segunda solicitação, os valores de G' e G''

tornam a se cruzar, implicando numa nova formação dessa estrutura reticular. Este ciclo se repete, com a destruição e posterior reconstrução do retículo. Isso não é notado quando esta análise é realizada a 150°C, sendo G'' sempre maior que G' e ambos os módulos constantes com o passar do tempo.

Portanto, a formação de uma estrutura reticular promovida por interações intermoleculares somente é ativada com o aumento de temperatura, e isto é um fato que deve ser levado em consideração, pois pode causar certa dificuldade durante a dispersão dos concentrados de EVA na matriz de HDPE.

A Figura 4.46 compara os valores de viscosidade e da primeira diferença de tensões normais do HDPE, da blenda de HDPE com EVA e dos nanocompósitos de HDPE obtidos na extrusora de rosca dupla, a 225°C.

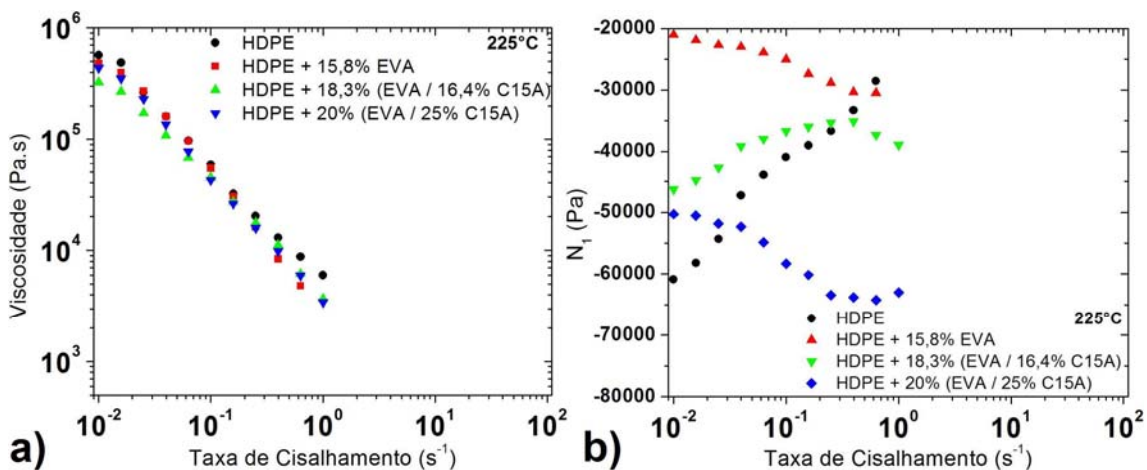


Figura 4.46 (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C.

Como se pode observar, o comportamento pseudoplástico tanto da blenda quanto dos nanocompósitos são similares ao do HDPE, pois este constitui a matriz de ambos. Uma diferença mais notável seria em relação aos valores de viscosidade a taxas de cisalhamento muito baixas (em torno de 0,01s⁻¹), onde o HDPE é o material com maior viscosidade, seguido da blenda e dos nanocompósitos, o que indica que a presença do EVA reduz a viscosidade do HDPE.

Já com relação aos nanocompósitos, o que possui 3% de argila C15A apresenta uma viscosidade menor que àquele com 5% de argila, mostrando

que as interações entre as fases no primeiro são menos intensas que no último. Talvez com a presença de uma maior quantidade da argila C15A, um número superior de lamelas ou tactóides irá migrar para a interface passando a atuar como se fossem um agente compatibilizante entre o HDPE e EVA, conforme visto anteriormente nas análises de MET.

As curvas da primeira diferença de tensões normais mostram que todos estes materiais são extremamente elásticos. A adição do EVA na matriz de HDPE levou a formação de uma blenda de menor elasticidade; porém, a presença da argila C15A gerou novas mudanças na elasticidade do HDPE.

Quando foi adicionado o concentrado com 16,4% de argila C15A, a elasticidade do nanocompósito passava a reduzir com o aumento da taxa de cisalhamento; mas quando foi adicionado o concentrado com 25% de argila C15A, o nanocompósito passou a ficar com uma característica ainda mais elástica com o aumento da taxa de cisalhamento. Isso ocorreu, provavelmente, devido ao fato de uma maior quantidade de argila presente no concentrado possuir uma maior probabilidade de interagir com as moléculas de HDPE quando as sua lamelas migram para a interface.

A Figura 4.47 contém as curvas de viscosidade e da primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento do PA6 e de seus nanocompósitos com argila C30B, a 250°C.

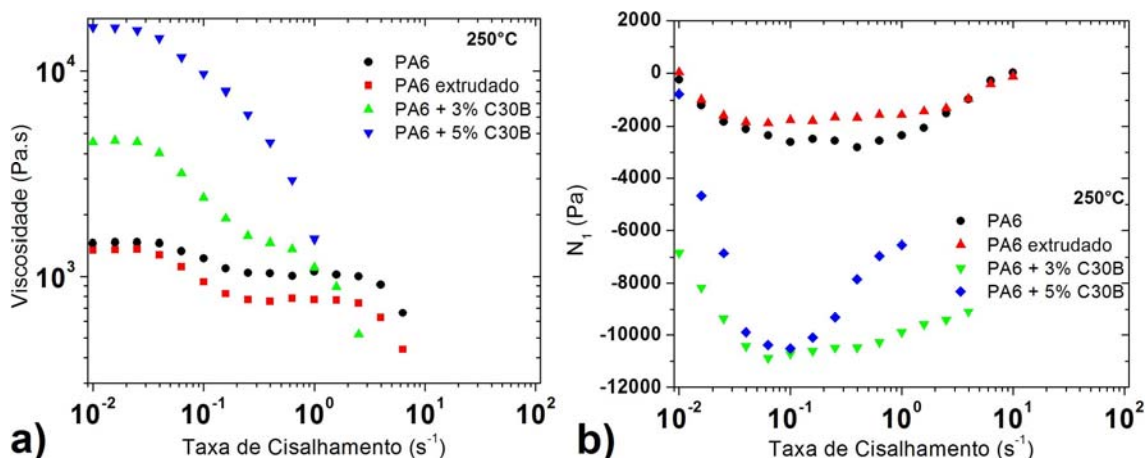


Figura 4.47 (a) Viscosidade e (b) primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento para os nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C.

Verifica-se a partir dos resultados obtidos, que há uma grande mudança no comportamento reológico do PA6 que depende do teor de argila utilizado. Como já visto, o PA6 apresenta dois platôs newtonianos devido a presença de um grupo com moléculas de elevados pesos moleculares e outro de moléculas com pesos moleculares menores. O efeito da degradação após este polímero ser processado na extrusora de rosca dupla levou a uma redução nos valores desses platôs, mas o comportamento pseudoplástico a maiores taxas de cisalhamento parece não ter sofrido alterações, assim como a sua característica elástica, observadas pelas curvas da primeira diferença de tensões normais.

Como a argila C30B promove fortes interações com a matriz de PA6, as suas moléculas de maior peso molecular são capazes de realizar uma melhor dispersão e distribuição da argila em toda a matriz polimérica, elevando a sua viscosidade e a sua elasticidade à baixas taxas de cisalhamento. O aumento na viscosidade será tanto maior, quanto maior a quantidade de argila presente. Com 3%, em massa, de argila C30B, esta deverá interagir predominantemente com as cadeias de maior peso molecular, elevando significativamente o primeiro platô newtoniano, enquanto que o segundo platô sofre um acréscimo menor. Com relação ao aumento da elasticidade, esta parece não depender significativamente do teor de argila adicionado ao nanocompósito.

Propriedades no Regime Oscilatório de Cisalhamento

Sabe-se que a adição de uma fase inorgânica com dimensões nanométricas em um material polimérico pode alterar a sua resposta viscoelástica. Esta alteração depende fundamentalmente das interações químicas e físicas que esta carga possui com o polímero, o que influencia a sua dispersão e distribuição no compósito. Dessa forma, medidas de G' e G'' em função da frequência de solicitação foram realizadas visando-se avaliar o grau de dispersão e distribuição das argilas organofílicas nos nanocompósitos e também nos seus respectivos filmes tubulares.

Na Figura 4.48 estão representados os resultados de G' e G'' em função da frequência para os concentrados de EVA com a argila C15A, a 150°C. Com relação às interações existentes entre o EVA e o surfatante da argila C15A, sabe-se que esta argila interage preferencialmente com as seqüências etilênicas do EVA, porém de forma pouco intensa, como já visto anteriormente.

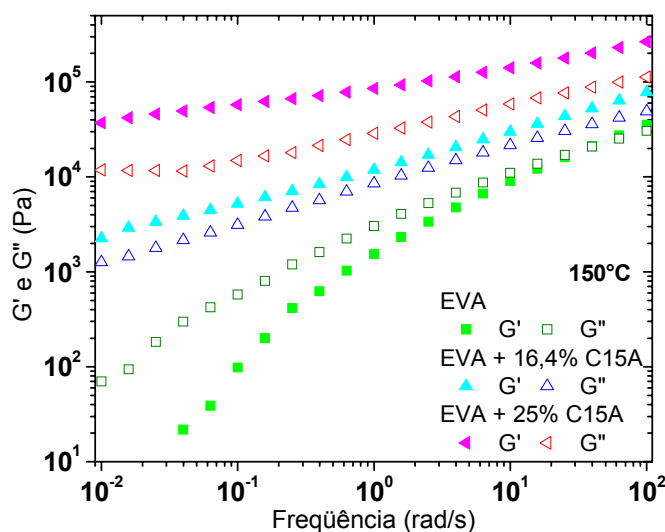


Figura 4.48 Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os concentrados de EVA argila C15A, a 150°C.

Quando se analisa o comportamento reológico no regime dinâmico, observa-se que a adição da argila C15A eleva ambos os módulos de armazenamento e de perda e que o comportamento típico de um polímero fundido apresentado pelo EVA é perdido. Os concentrados passam a se comportar como um fluido pseudo-sólido, pois G' passa a ser sempre maior que G'' em toda a zona terminal. O aumento na quantidade de argila faz com que o concentrado de EVA com 25%, em massa, da argila C15A tenha uma característica elástica superior à do outro concentrado. Portanto, a elevada quantidade de argila promove um maior número de possíveis interações que podem ser realizadas com as cadeias poliméricas do EVA, restringindo significativamente seus movimentos moleculares. A Tabela 4.25 contém os valores das declividades das curvas de G' e G'' para este sistema, a 150°C.

Tabela 4.25 Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 150°C.

Material	decliv. G'	decliv. G''
EVA	1,65	1,04
EVA + 16,4% C15A	0,56	0,31
EVA + 25% C15A	0,20	0,03

A partir da análise dos valores de declividades das curvas de G' e G'' , pode-se concluir que a dispersão do concentrado de EVA com 25% de argila C15A foi mais fácil. Como já era esperado, esta argila possui boas interações com o EVA, e, portanto, uma maior quantidade dessa argila faz com que o concentrado adquira um comportamento mais viscoso, o que ajuda a melhorar a transferência de tensões, facilitando a sua dispersão no concentrado e, conseqüentemente, a sua distribuição.

Na Figura 4.49 estão representados as curvas de G' e G'' para o HDPE e os concentrados de EVA com a argila C15A, a 225°C.

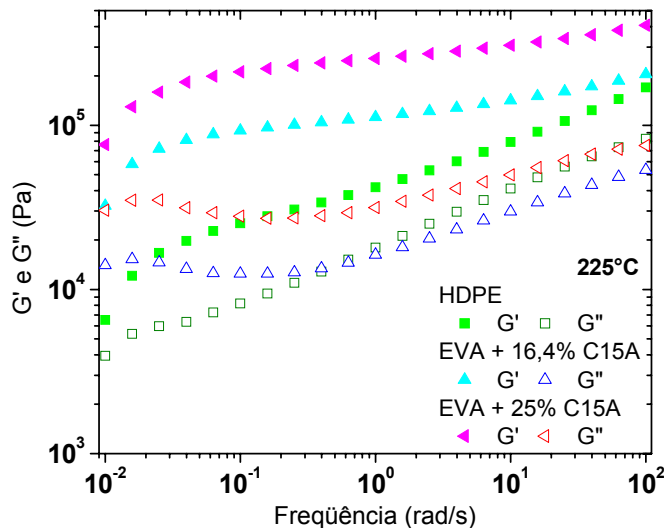


Figura 4.49 Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para o HDPE e os concentrados de EVA argila C15A, a 225°C.

Notam-se claramente as características predominantemente elásticas não só dos concentrados de EVA, mas também do HDPE. Desse modo, a mistura entre dois materiais de elevada elasticidade fica prejudicada, pois ao

mesmo tempo em que a as moléculas de HDPE transferem tensões para as partículas dos concentrados, elas irão recuperar esta deformação muito rapidamente, comprometendo a dispersão e a distribuição dos concentrados na matriz polimérica. Além do mais, como a argila está presente apenas no EVA, quando ocorrer a diluição do concentrado no HDPE, o EVA que já tem a sua mobilidade reduzida, irá interagir menos com a matriz, o que se torna um fator que dificulta a sua dispersão. A Tabela 4.26 contém as declividades de G' e G'' .

Tabela 4.26 Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 225°C.

Material	decliv. G'	decliv. G''
HDPE	1,34	0,67
EVA + 16,4% C15A	1,23	0,30
EVA + 25% C15A	1,05	0,18

Como a elasticidade do concentrado de EVA com 16,4%, em massa, de argila C15A é inferior à do outro concentrado, é esperado que as partículas dispersas no HDPE no primeiro caso sejam menores e apresentem um maior nível de deformação. A Figura 4.50 mostra as curvas de G' e G'' para os nanocompósitos de HDPE obtidos através da diluição dos concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C.

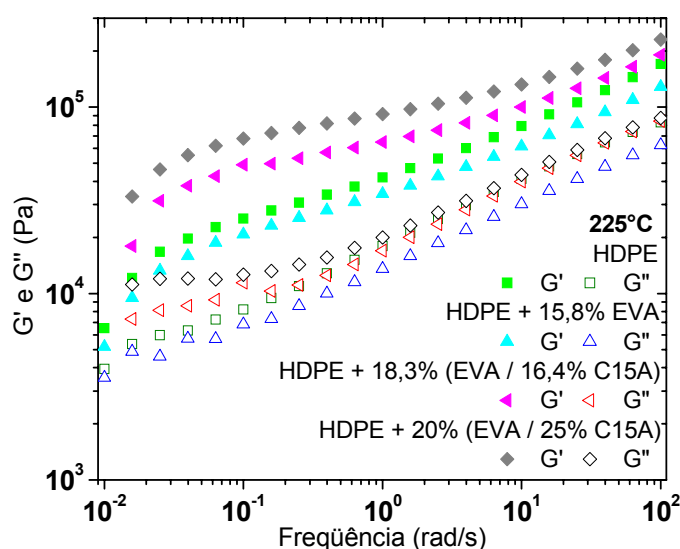


Figura 4.50 Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C.

Verifica-se que há um aumento principalmente nos valores de G' para ambos os nanocompósitos, em relação ao HDPE e à sua blenda com EVA. Se a presença do EVA reduz a característica elástica do HDPE, por outro lado, a presença de um concentrado de EVA com argila C15A é capaz de tornar o nanocompósito ainda mais elástico que a própria matriz pura. Isso acontece porque as partículas dispersas dos concentrados irão ancorar ainda mais os movimentos já restritos (devido ao elevado peso molecular) das moléculas do HDPE. A Tabela 4.27 contém as declividades de G' e G'' .

Tabela 4.27 Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 225°C.

Material	decliv. G'	decliv. G''
HDPE	1,34	0,67
HDPE + 15,8% EVA	1,31	0,66
HDPE + 18,3% (EVA + 16,4% C15A)	1,21	0,24
HDPE + 20% (EVA + 25% C15A)	0,72	0,15

Como esperado, através dos valores das declividades de G' pode-se notar que é mais difícil dispersar os concentrados com argila C15A na matriz de HDPE do que dispersar esta argila no EVA (Tabela 4.26). O nível de dispersão do concentrado de EVA com maior quantidade de argila C15A é um pouco melhor em relação ao outro concentrado. Isso se deve ao fato de uma maior quantidade de argila migrar para a interface com o HDPE, permitindo que este ainda tenha a possibilidade de interagir um pouco mais com a partícula do concentrado de EVA, facilitando a sua dispersão e, conseqüentemente, a sua distribuição.

A Figura 4.51 mostra as curvas de G' e G'' para os filmes tubulares dos nanocompósitos de HDPE, a 225°C. Verifica-se uma pequena alteração do comportamento de G' e G'' em função da frequência. Na zona terminal, os valores de G' dos filmes dos nanocompósitos continuam ligeiramente maiores que àqueles verificados para o filme de HDPE, indicando que o processo de sopro dos filmes tubulares deve ter pouco afetado a morfologia dos

nanocompósitos, mesmo estando eles sujeitos a um maior tempo sob cisalhamento e também a fluxos elongacionais.

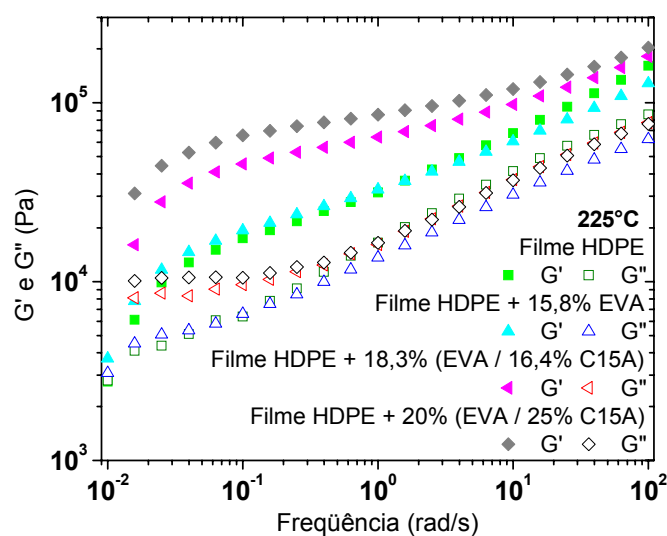


Figura 4.51 Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os filmes dos nanocompósitos de HDPE argila C15A, a 225°C.

A Tabela 4.28 contém as declividades de G' e G'' para os filmes contendo HDPE, a 225°C.

Tabela 4.28 Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 225°C.

Filme	decliv. G'	decliv. G''
HDPE	1,73	0,84
HDPE + 15,8% EVA	1,60	0,82
HDPE + 18,3% (EVA + 16,4% C15A)	1,20	0,13
HDPE + 20% (EVA + 25% C15A)	0,78	0,09

Para toda a faixa de frequências analisada, os valores de G' continuam sendo superiores aos de G'' . Mas como os valores de declividade das curvas pouco se alteraram, os níveis de dispersão e de distribuição permaneceram os mesmos. Novamente, o comportamento dos filmes dos nanocompósitos é influenciado pelo comportamento do HDPE.

A Figura 4.52 mostra as curvas de G' e G'' para os nanocompósitos de PA6, a 250°C.

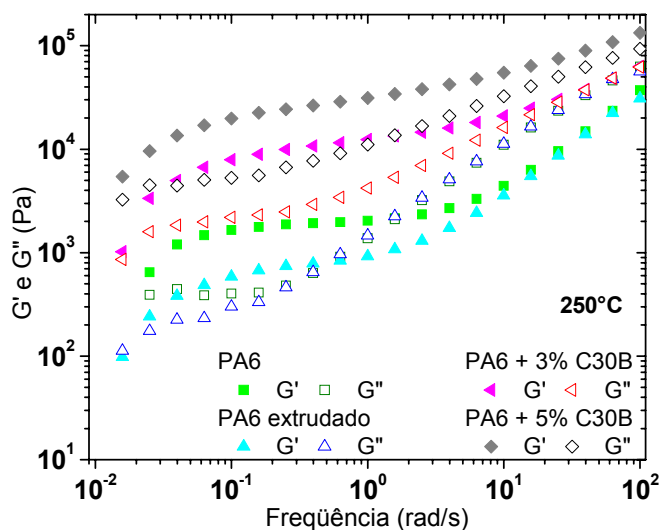


Figura 4.52 Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência para os nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.

Notam-se maiores valores de G' e de G'' para os nanocompósitos em relação ao PA6. Estes apresentam valores de G' maiores que G'' em toda a faixa de frequência avaliada. As fortes interações entre o PA6 e a argila C30B geram pontos de ancoramento entre as moléculas de PA6, que passa a se comportar como um sólido elástico, mesmo no estado fundido. Este efeito de ancoramento do sistema é mais pronunciado com o aumento do teor de argila. Por outro lado, a degradação do PA6 se mostrou presente no decréscimo dos valores de G' em relação ao PA6 puro. A Tabela 4.29 contém as declividades das curvas de G' e G'' na zona terminal.

Tabela 4.29 Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 250°C.

Material	decliv. G'	decliv. G''
PA6	1,89	1,02
PA6 extrudado	1,96	0,96
PA6 + 3% C30B	0,86	0,31
PA6 + 5% C30B	0,75	0,02

Uma queda não muito elevada nos valores de declividade das curvas de G' indica que os nanocompósitos não devem apresentar uma boa dispersão, porém, a distribuição, conforme a declividade de G'' , deve ter ocorrido de forma mais eficiente na extrusora de rosca dupla, em relação ao reômetro de torque, uma vez que este equipamento fornece as condições apropriadas de cisalhamento e de tempo de residência. O nanocompósito com 5%, em massa, de argila C30B apresenta uma melhor distribuição quando comparado ao outro nanocompósito.

A Figura 4.53 mostra as curvas de G' e G'' para os filmes tubulares dos nanocompósitos de PA6, a 250°C.

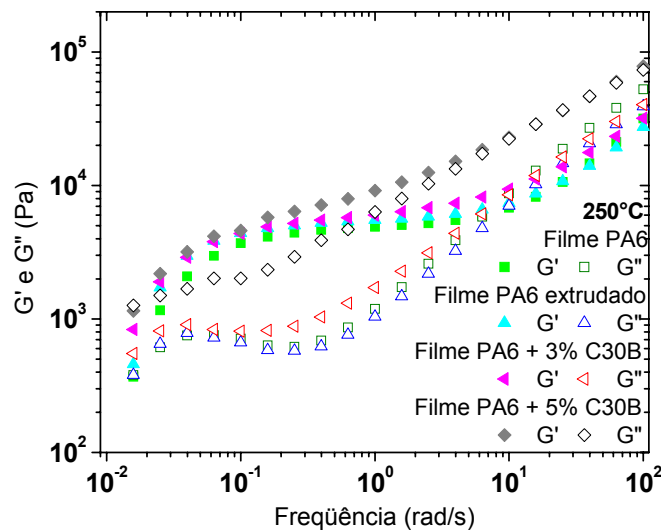


Figura 4.53 Módulos de armazenamento e de perda em função da frequência de oscilação para os filmes dos nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.

Foi observado uma grande alteração no comportamento de G' e G'' em função da frequência, para os filmes dos nanocompósitos. Na zona terminal, os valores de G' destes filmes continuam maiores que àqueles verificados para o filme de PA6, porém a diferença é bem menor, indicando que o processo de sopro dos filmes tubulares deve ter afetado a morfologia dos nanocompósitos.

A Tabela 4.30 contém as declividades das curvas de G' e G'' na zona terminal.

Tabela 4.30 Valores de declividade das curvas de G' e G'' , a 250°C.

Filme	decliv. G'	decliv. G''
PA6	2,24	1,05
PA6 extrudado	2,26	1,06
PA6 + 3% C30B	0,92	0,85
PA6 + 5% C30B	1,04	0,26

O aumento nos valores de declividade tanto das curvas de G' como das curvas de G'' mostram que o processo de sopro dos filmes deve ter piorado os estado de dispersão e de distribuição da argila C30B nos nanocompósitos. Isso pode ser explicado pelo fato da estabilidade térmica desta argila ser baixa à temperatura em que ocorre o sopro. Os nanocompósitos foram inicialmente produzidos na extrusora de rosca dupla a 250°C e mais tarde soprados novamente a esta temperatura, que é muito superior a 189°C, onde se tem o início de perda de material orgânico na argila. Portanto, com a degradação do surfatante, as interações entre as lamelas da argila e as moléculas de PA6 se tornam mais fracas, levando à uma piora no estado de dispersão e de distribuição.

Ensaio de G' e G'' em função do tempo foram realizados para se avaliar a estabilidade das estruturas obtidas nos nanocompósitos. As análises foram feitas tanto nos nanocompósitos produzidos na extrusora de rosca dupla quanto nos seus respectivos filmes tubulares.

A Figura 4.54 contém os dados obtidos para os concentrados de EVA com argila C15A, a 150°C. Nota-se uma variação considerável nos módulos de armazenamento dos concentrados, enquanto que para o EVA puro este módulo permanece estável com o tempo (2000 Pa). O concentrado de EVA com 16,4% de argila C15A, G' passou de 8200 para 18000 Pa (aumento de 120%), enquanto que o outro concentrado teve o valor de G' alterado de 35000 para 81000 Pa (aumento de 131%). Em todos os materiais, o módulo de perda não se altera com o tempo. Portanto, o aumento no módulo de armazenamento é causado pela presença da argila, e não ocorre devido a influencia do próprio polímero. Talvez, o longo período no qual os concentrados são submetidos a

uma temperatura de 150°C acaba provocando alterações no estado de dispersão da argila na matriz polimérica. Observa-se que este aumento em G' somente ocorre após um intervalo de tempo de aproximadamente 200 segundos. Dessa forma, pode concluir que as estruturas obtidas nos concentrados não são estáveis após serem obtidas na extrusora de rosca dupla. Porém, importa estudar suas estabilidades na temperatura em que eles são diluídos na matriz de HDPE, ou seja, a 225°C.

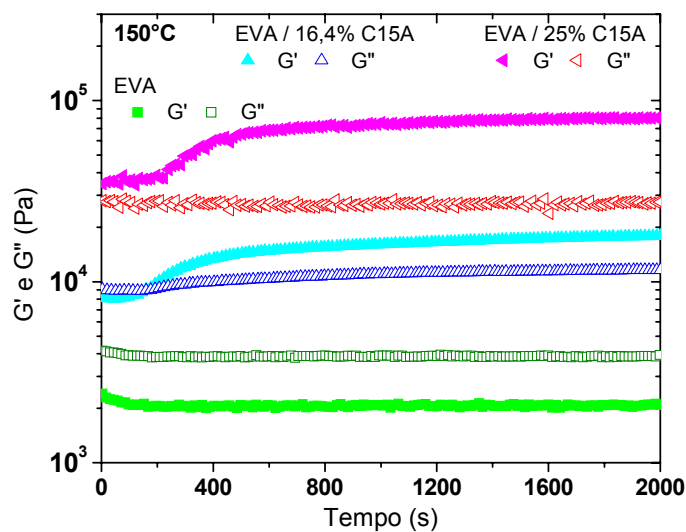


Figura 4.54 Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os concentrados de EVA argila C15A, a 150°C.

A Figura 4.55 mostra os dados obtidos para os concentrados de EVA com argila a 225°C. Novamente os concentrados possuem o módulo de armazenamento aumentando com o passar do tempo, enquanto que o HDPE, que é a matriz dos nanocompósitos, possui G' variando pouco (de 31800 para 42800 Pa, ou seja, 35%). No concentrado com 16,4%, em massa, de argila C15A, G' passa de 4400 para 55600 Pa (aumento de 1160%), enquanto que o outro concentrado tem um aumento de G' de 38200 para 196200 Pa (aproximadamente 415%). Como visto anteriormente, o nível de dispersão do concentrado com 25% de argila C15A era melhor que o de 16,4% de argila, e, portanto, quando este último foi submetido a um longo tempo sob cisalhamento no regime dinâmico, o estado de dispersão sofreu grandes alterações,

mostrando que a estrutura obtida inicialmente era muito instável. Uma diferença a ser destacada é o aumento de G'' deste concentrado, o que não ocorreu para o outro com 25% de argila C15A. Novamente, a instabilidade deste material também levou a alterações no estado de distribuição com o passar do tempo.

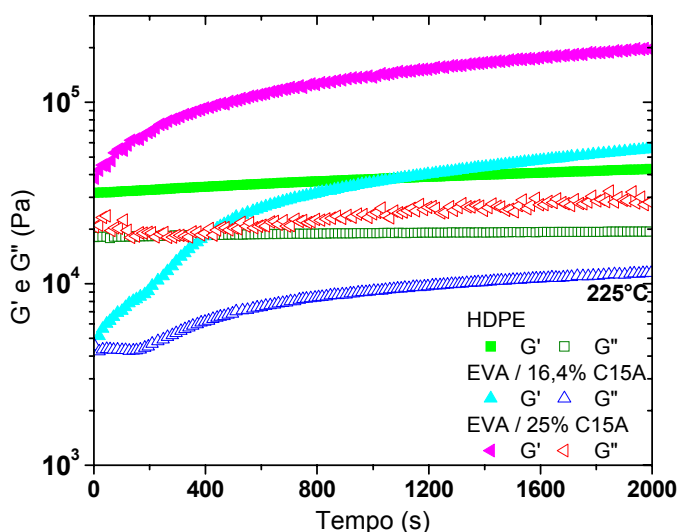


Figura 4.55 Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para o HDPE e os concentrados de EVA argila C15A, a 225°C.

A Figura 4.56 mostra as análises de G' e G'' em função do tempo para os nanocompósitos de HDPE, a 225°C. Neste caso, apenas os módulos de armazenamento sofreram alterações em função do tempo de permanência a uma temperatura elevada. Todos os materiais apresentaram um módulo de perda constante. Para a blenda de HDPE com EVA, G' passou de 16800 para 27500 Pa (aumento de 65%), e para os nanocompósitos G' aumentou de 14800 para 35500 Pa (140%), no caso do nanocompósito com 3% de argila C15A, e passou de 15300 para 40300 Pa (163%) no nanocompósito com 5% de argila. Novamente a presença da argila causou um efeito maior no aumento dos módulos de armazenamento, apesar da presença do EVA na blenda também ter ocasionado um aumento de G' . Isso significa que, como os nanocompósitos não apresentavam bons níveis de dispersão, o cisalhamento

em regime dinâmico a 225°C permitiu que as partículas dos concentrados de EVA com argila continuassem sendo dispersas pela matriz de HDPE.

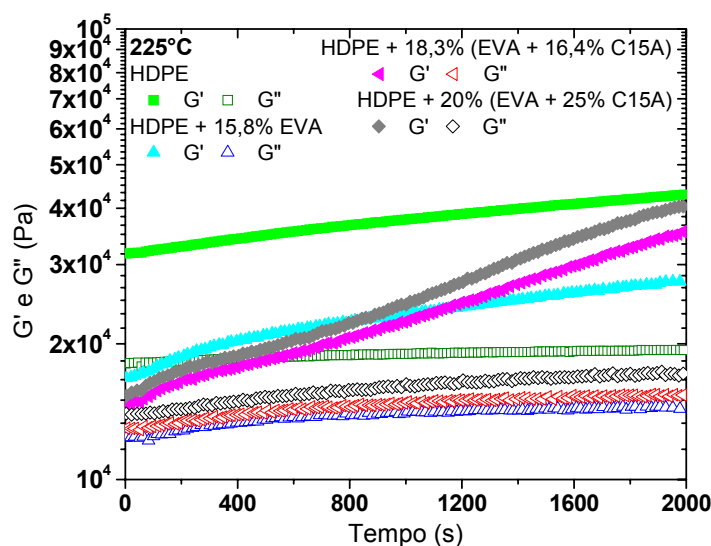


Figura 4.56 Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os nanocompósitos de HDPE argila C15A, a 225°C.

A Figura 4.57 contém os dados de G' e G'' medidos em função do tempo, para os filmes dos nanocompósitos de HDPE, a 225°C.

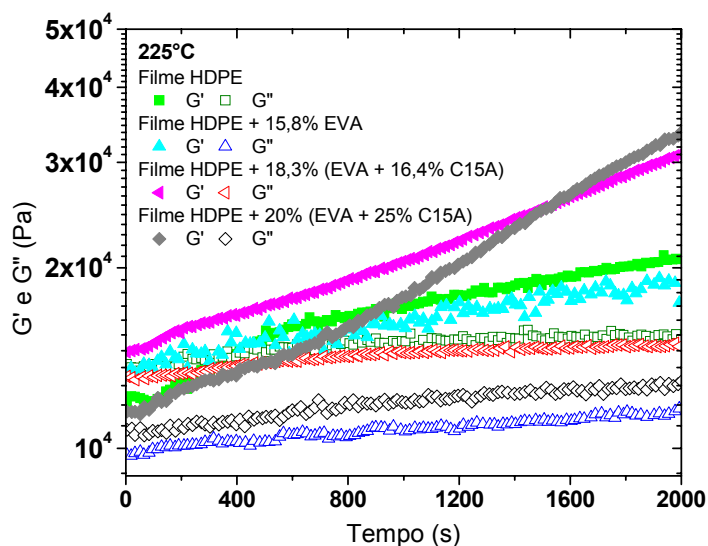


Figura 4.57 Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os filmes dos nanocompósitos de HDPE argila C15A, a 225°C.

Nota-se que os filmes tubulares se comportam de maneira similar aos nanocompósitos extrudados, sendo que houve apenas uma pequena redução nos valores de G' . Entretanto, os valores de G' aumentaram, enquanto que os valores de G'' permaneceram constantes. O filme da blenda de HDPE com EVA teve G' aumentado de 13200 para 17500 Pa (33%). Para o filme do nanocompósito com 3% de argila, G' passou de 14500 para 30900 Pa (113%), enquanto que o filme do nanocompósito com 5% de argila C15A teve G' aumentado de 14800 para 33700 Pa (128%). Dessa forma, pode-se observar que o aumento de G' para os filmes foi menor em relação aos materiais extrudados, indicando que o processo de sopro foi responsável por uma pequena variação no grau de dispersão.

A Figura 4.58 contém as análises de G' e de G'' em função do tempo para os nanocompósitos de PA6, a 250°C

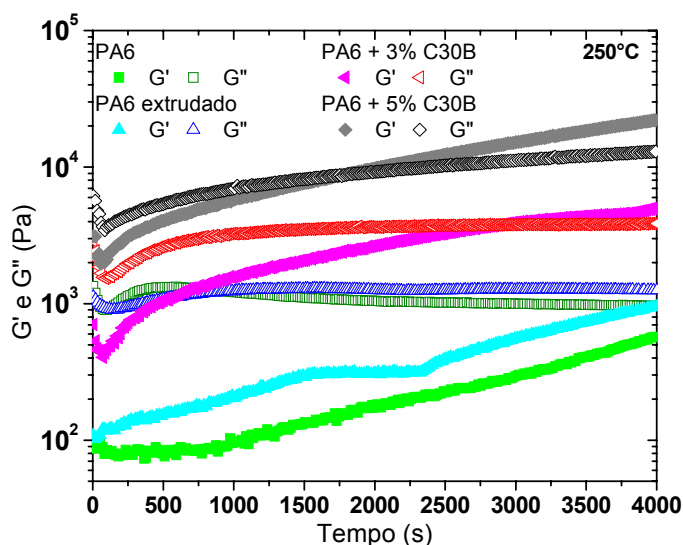


Figura 4.58 Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.

Para este sistema, os módulos de armazenamento sofreram alterações não somente nos nanocompósitos, mas também no polímero puro. O nanocompósito com 3% de argila C30B sofreu um aumento de G' de 430 para 4900 Pa (1040%), enquanto que no nanocompósito com 5% de argila o valor de G' passou de 2000 para 21900 Pa (995%). O polímero puro teve G'

aumentado de 100 para 580 Pa (480%). Estes aumentos em G' estão, em parte, relacionados com o processo de pós-condensação das moléculas de PA6 quando este material é submetido a elevadas temperaturas, permitindo que os monômeros residuais continuem reagindo, levando ao crescimento das moléculas, o que é percebido pelo aumento de G' no polímero puro. Mas como o aumento em G' é ainda maior para ambos os nanocompósitos, o efeito de alteração da dispersão da argila na matriz polimérica seria responsável pela outra parte do crescimento de G' . Observa-se também, que o módulo de perda não é estável apenas para os nanocompósitos, principalmente para aquele com 5% de argila C30B, indicando que houve variação na distribuição da argila na matriz de PA6.

A Figura 4.59 mostra os resultados de análise da estabilidade estrutural dos filmes dos nanocompósitos de PA6, a 250°C.

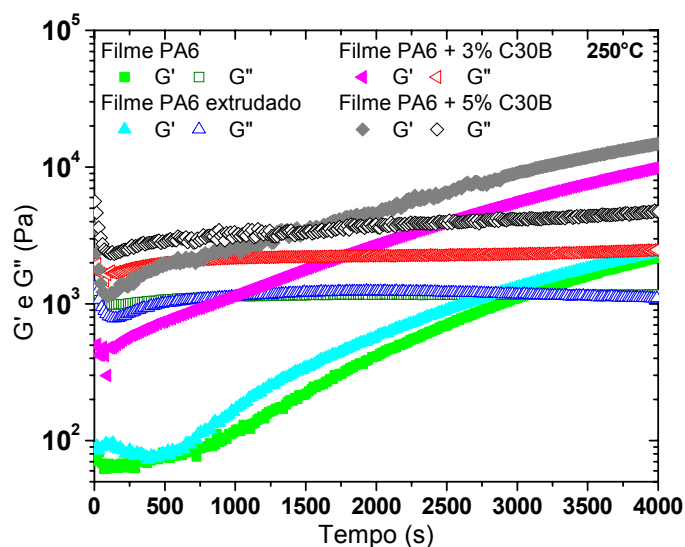


Figura 4.59 Módulos de armazenamento e de perda em função do tempo para os filmes dos nanocompósitos de PA6 argila C30B, a 250°C.

Pode-se notar que apenas os módulos de armazenamento sofreram mudanças significativas nos filmes contendo PA6. Para o filme de PA6, G' passou de 80 a 2300 Pa (2775%), enquanto que para o filme do nanocompósito com 3% de argila ele passou de 410 a 9900 Pa (2315%), e para o filme do nanocompósito com 5% de argila o aumento de G' foi de 1140 a

14900 Pa (1210%). Portanto, o processo de sopro não conseguiu alterar o estado de dispersão da argila na matriz de PA6, uma vez que os valores iniciais de G' são semelhantes aos dos materiais extrudados.

Propriedades no Regime Transiente

As interações entre as argilas e os polímeros também foram estudadas através de ensaios de crescimento de tensões antes de se atingir o regime permanente de cisalhamento, seguidos da relaxação dessas tensões. Na Figura 4.60 é possível observar os resultados obtidos para os concentrados de EVA com argila C15A, a 150°C.

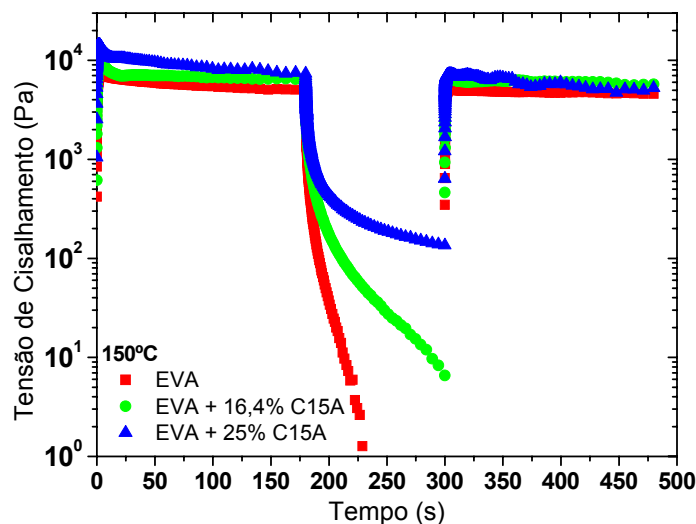


Figura 4.60 Crescimento e relaxação de tensões para os concentrados de EVA com argila C15A, a 150°C e com $\gamma_o = 1s^{-1}$.

Pode-se observar que a adição de grandes quantidades da argila C15A no EVA leva ao surgimento de picos de acúmulo de tensões antes de se atingir o regime estacionário. O EVA que possui um pico de 7100 Pa passa a ter um acúmulo de tensões de 9400 Pa com a adição de 16,4% de argila e de 14400 Pa com a adição de 25% de argila. Dessa forma, as interações entre a argila C15A e o EVA se mostram presentes. No período de relaxação destas tensões também se nota alterações no comportamento do EVA. O copolímero puro

relaxa instantaneamente após a retirada do cisalhamento, enquanto que nos concentrados esta relaxação ocorre mais lentamente, devido a ação de ancoramento das moléculas de EVA promovida pelas lamelas da argila.

A Figura 4.61 mostra o acúmulo de tensões no HDPE e nos concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C.

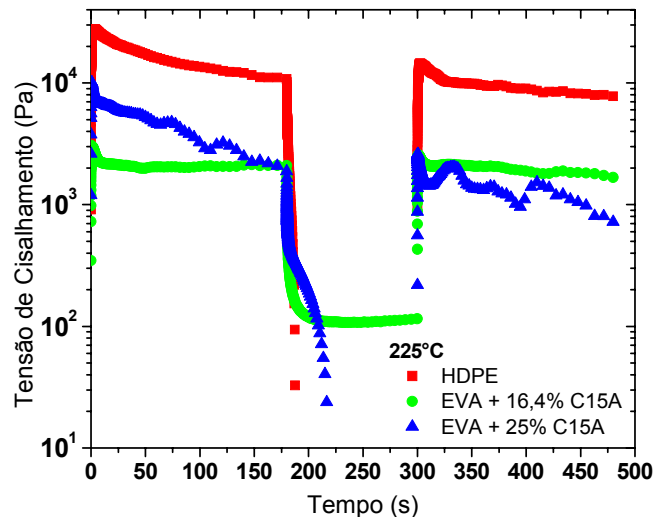


Figura 4.61 Crescimento e relaxação de tensões para o HDPE e os concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C e com $\gamma_0 = 1s^{-1}$.

Assim como o EVA, as moléculas do HDPE relaxam rapidamente as tensões acumuladas durante o cisalhamento. Uma diferença provocada pelo aumento de temperatura, está no modo de relaxação de tensões do concentrado com 25% de argila C15A. Diferentemente do outro concentrado, este não relaxa lentamente as tensões acumuladas, fato que pode influenciar diretamente na morfologia final do filme tubular produzido com o nanocompósito obtido a partir da diluição deste concentrado na matriz de HDPE. O pico de acúmulo de tensões chega a 27500 Pa no HDPE, a 3000 Pa no concentrado com 16,4% de argila e a 10000 Pa no outro concentrado.

Na Figura 4.62 estão ilustradas as curvas de crescimento de tensões para os nanocompósitos de HDPE, a 225°C. Diferentemente do HDPE, os nanocompósitos e a blenda possuem uma relaxação lenta das tensões acumuladas. Porém, o maior pico de acúmulo de tensões continua sendo do HDPE (27500 Pa), seguido do concentrado com 16,4% de argila (21100 Pa),

do concentrado com 25% de argila (18700 Pa) e da blenda (16800 Pa). Como discutido anteriormente, a possível existência de uma interface de pouca compatibilidade entre o HDPE e o concentrado de EVA com 16,4% de argila C15A pode ter sido o fator responsável por um maior acúmulo de tensões neste nanocompósito em relação ao outro.

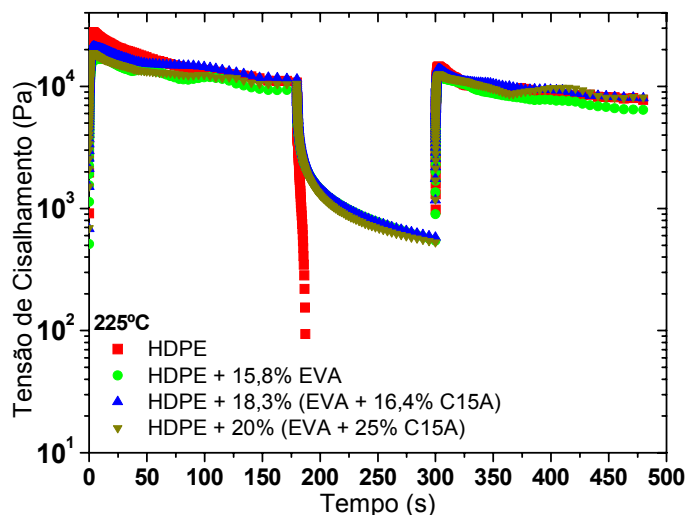


Figura 4.62 Crescimento e relaxação de tensões para os nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C e com $\gamma_0 = 1s^{-1}$.

A Figura 4.63 mostra o acúmulo de tensões para os filmes dos nanocompósitos de HDPE.

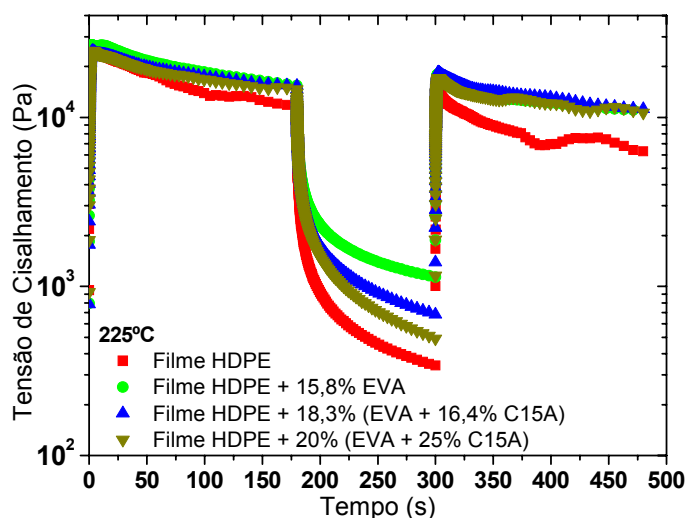


Figura 4.63 Crescimento e relaxação de tensões para os filmes dos nanocompósitos de HDPE, a 225°C e com $\gamma_0=1s^{-1}$.

Nesse caso, todos os filmes apresentaram uma lenta relaxação das tensões acumuladas, inclusive o filme de HDPE, o que pode ter sido provocado pelas características intrínsecas do processo de sopro. A orientação provocada nos filmes gera um grande acúmulo de tensões. No caso do filme da blenda de HDPE com EVA, o pico deste acúmulo de tensões aumentou de 16800 para 26800 Pa, enquanto que para todos os demais filmes o pico foi de 24500 Pa.

A Figura 4.64 contém as curvas de acúmulo de tensões para os nanocompósitos de PA6, a 250°C.

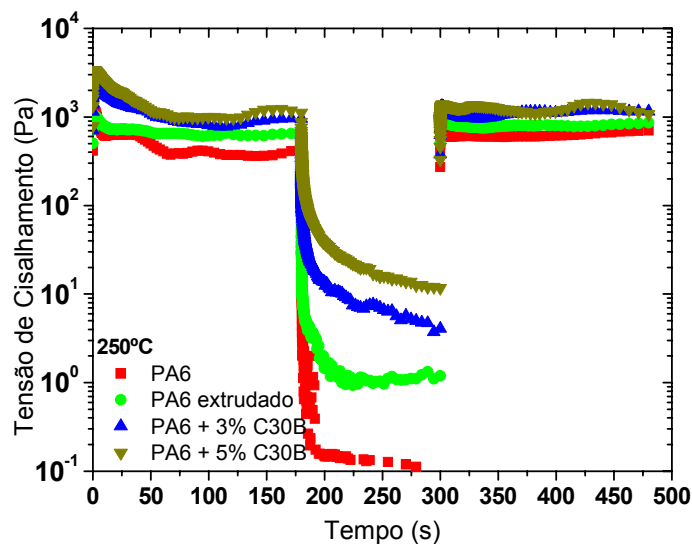


Figura 4.64 Crescimento e relaxação de tensões para os nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C e com $\gamma_0 = 1s^{-1}$.

Neste sistema observa-se que a adição da argila C30B é a responsável por um aumento no acúmulo de tensões nos nanocompósitos, e que quanto maior o teor de argila adicionado, maior é este acúmulo. No PA6 puro, o valor do pico chegou a 1200 Pa, enquanto que nos nanocompósitos este pico foi de 2500 Pa, com 3% de argila, e 3400 Pa, com 5% de argila. As relaxações das tensões ocorreram de forma mais lenta nos nanocompósitos. O efeito da degradação da matriz de PA6 não influenciou significativamente nos processos de acúmulo e de relaxação de tensões, tendo o pico chegado a 1100 Pa; e a relaxação ocorreu rapidamente, assim como o PA6 puro.

Por fim, a Figura 4.65 mostra os resultados do acúmulo de tensões para os filmes dos nanocompósitos de PA6, a 250°C.

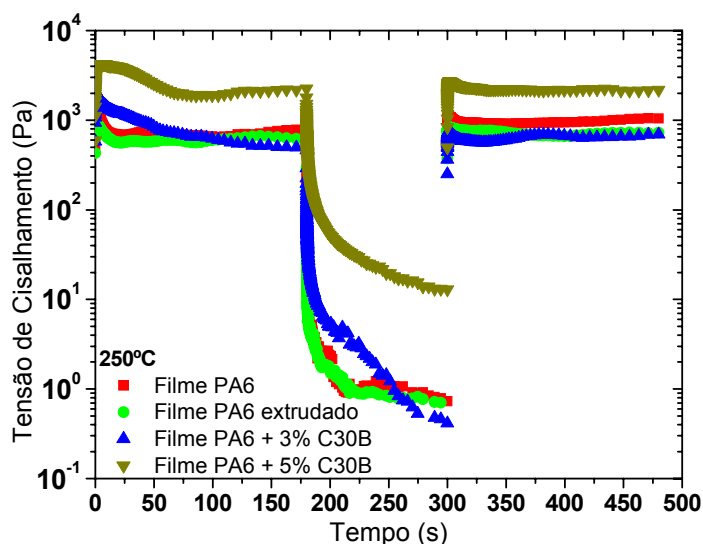


Figura 4.65 Crescimento e relaxação de tensões para os filmes dos nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C e com $\gamma_0=1s^{-1}$.

Uma alteração provocada pelo processo de sopro pode ser percebida através da relaxação mais rápida do acúmulo de tensões no filme de nanocompósito com 3% de argila C30B.

Na produção de filmes tubulares, sabe-se que a rugosidade superficial dos mesmos está relacionada com a deformação recuperável do material e também com as suas propriedades óticas. Em materiais poliméricos semicristalinos, uma alta rugosidade está relacionada com a presença de esferulitos grandes e grosseiros, gerando uma maior opacidade no filme. Esse padrão de cristalização está presente em materiais com baixa deformação recuperável (γ_r), já que o tempo de relaxação neste caso é curto, o que permite que as moléculas cristalizem rapidamente, sem influência de tensões elongacionais.

A Figura 4.66 contém as curvas de deformação em função do tempo para os concentrados de EVA, em um ensaio realizado para se determinar a deformação recuperável destes materiais, a 225°C.

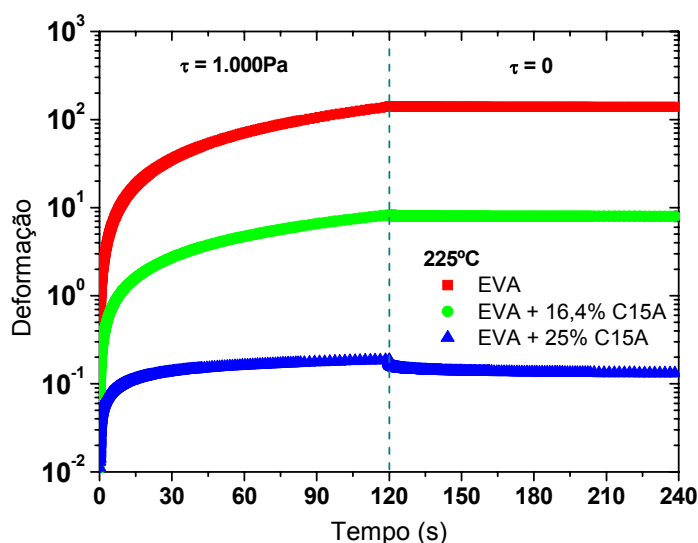


Figura 4.66 Deformação recuperável dos concentrados de EVA com argila C15A, a 225°C e uma tensão de 1000Pa.

Com a aplicação de uma tensão constante por dois minutos os materiais se deformam continuamente, e quando esta tensão é retirada, há a tendência de recuperação pelo menos de uma parte da deformação sofrida. Isso não é percebido pelo EVA, que sofre uma deformação de 13800% e não recupera parte desta deformação com a retirada de tensão. A Tabela 4.31 contém os valores de deformação recuperável dos concentrados de EVA.

Tabela 4.31 Deformação recuperável dos concentrados de EVA, a 225°C.

Material	γ_{total} (%)	γ_{final} (%)	γ_r (%)
EVA	13800	13800	0,00
EVA + 16,4% C15A	846	816	3,55
EVA + 25% C15A	19	13	31,58

A Figura 4.67 mostra a deformação recuperável dos nanocompósitos de HDPE, a 225°C. Diferentemente do EVA, o HDPE recupera boa parte da deformação sofrida após a retirada da tensão aplicada. A adição de EVA na matriz de HDPE permite que a blenda se deforme mais em relação ao HDPE puro, e também irá recuperar uma grande parte da deformação sofrida. Com relação aos nanocompósitos, as deformações sofridas são ainda maiores em

relação à blenda. A existência de uma interface com pouca compatibilidade entre os concentrados e o HDPE pode ter sido a responsável por esse comportamento.

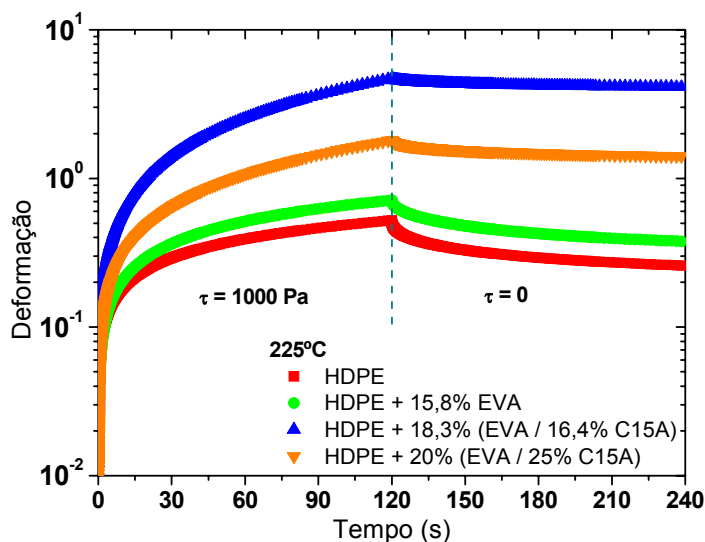


Figura 4.67 Deformação recuperável dos nanocompósitos de HDPE com argila C15A, a 225°C e uma tensão de 1000Pa.

A Tabela 4.32 contém os valores de deformação recuperável dos nanocompósitos de HDPE.

Tabela 4.32 Deformação recuperável dos nanocompósitos de HDPE, a 225°C.

Material	γ_{total} (%)	γ_{final} (%)	γ_r (%)
HDPE	52	26	50,00
HDPE + 15,8% EVA	72	39	45,83
HDPE + 18,3% (EVA / 16,4% C15A)	475	423	10,95
HDPE + 20% (EVA / 25% C15A)	176	137	22,16

Por outro lado, como já esperado, a recuperação da deformação sofrida foi menor para os nanocompósitos, uma vez que a presença de uma fase dispersa de elevada viscosidade torna mais difícil a relaxação das moléculas.

A Figura 4.68 mostra o comportamento sob tensão dos nanocompósitos de PA6, a 250°C.

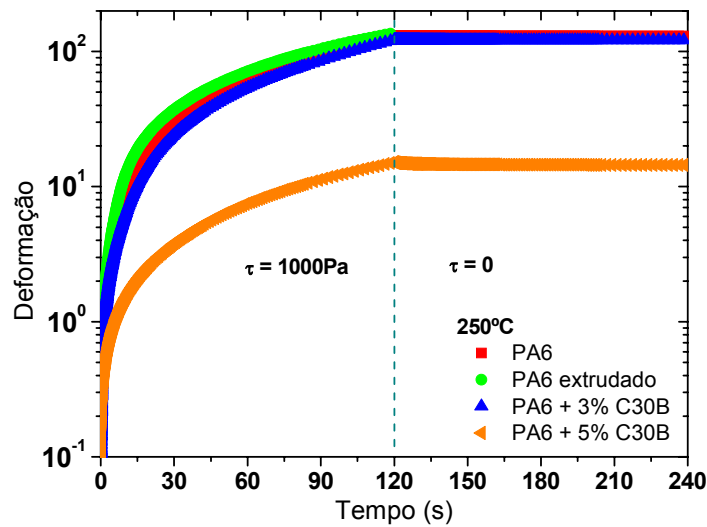


Figura 4.68 Deformação recuperável dos nanocompósitos de PA6 com argila C30B, a 250°C e uma tensão de 1000Pa.

A adição de argila C30B ao PA6, até uma quantidade de 3%, em massa, não alterou o comportamento de deformação sob tensão da matriz polimérica. Porém, quando o teor adicionado dessa mesma argila foi de 5%, a deformação sofrida a uma mesma tensão foi muito inferior. Em todos os casos a recuperação da deformação foi muito pequena. A Tabela 4.33 contém os valores de deformação recuperável dos nanocompósitos de PA6.

Tabela 4.33 Deformação recuperável dos nanocompósitos de PA6, a 250°C.

Material	γ_{total} (%)	γ_{final} (%)	γ_r (%)
PA6	13124	13093	0,24
PA6 extrudado	13616	13500	0,85
PA6 + 3% C30B	12197	12137	0,49
PA6 + 5% C30B	1497	1461	2,40

4.5.4 Caracterização Mecânica dos Filmes Tubulares

Os filmes de HDPE, PA6, blenda de HDPE com EVA e nanocompósitos de HDPE e de PA6 foram caracterizados quanto suas resistências mecânicas

através de ensaios de tração. Os comportamentos de tensão (σ) em função da deformação (ε) dos filmes contendo HDPE estão apresentados na Figura 4.69.

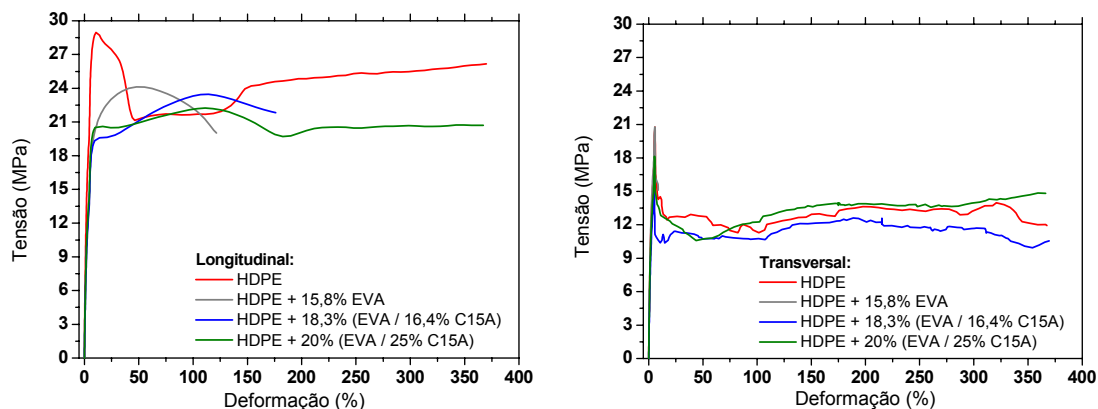


Figura 4.69 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares contendo HDPE nas direções longitudinal e transversal.

Em baixas deformações o material apresenta comportamento elástico; após o ponto de escoamento o material passa a se deformar plasticamente. No mecanismo de deformação plástica, inicialmente há o escorregamento e o alinhamento das cadeias das regiões amorfas do polímero. Após a orientação da região amorfa, verifica-se o processo de alinhamento das regiões cristalinas; e a continuidade da sollicitação pode levar à quebra das dobras das cadeias lamelares, havendo separação dos domínios cristalinos. A ruptura é verificada após a orientação máxima das cadeias poliméricas presentes anteriormente na forma de blocos cristalinos [72].

De maneira geral, o filme de HDPE apresenta comportamento dúctil em ambas as direções de ensaio. Os filmes de HDPE não romperam até 360% de deformação (limite do equipamento). O comportamento dúctil foi verificado para o nanocompósito de HDPE contendo 5% de argila C15A, também nas duas direções de ensaio, não apresentando ruptura até a deformação de 360%. Já com relação ao nanocompósito de HDPE com 3%, na direção longitudinal ele apresentou comportamento frágil. Este comportamento frágil foi observado para a blenda, em ambas as direções de ensaio. Nestes casos, a ruptura

ocorreu durante o processo de deformação elástica (direção transversal) ou com pouca extensão de deformação plástica (direção longitudinal).

O módulo elástico (E) está diretamente relacionado com a rigidez do polímero. Na Tabela 4.34 estão apresentados os valores de módulo elástico na direção longitudinal (DL) e na direção transversal (DT) para os diferentes filmes analisados.

Tabela 4.34 Módulo Elástico dos filmes tubulares contendo HDPE.

Filme	E (MPa) - DL	E (MPa) - DT
HDPE	776,4 ± 33,5	843,4 ± 33,0
HDPE + 15,8% EVA	719,2 ± 31,2	925,1 ± 30,3
HDPE + 18,3% (EVA / 16,4% C15A)	695,9 ± 30,3	701,0 ± 24,7
HDPE + 20% (EVA / 25% C15A)	778,2 ± 37,5	847,4 ± 32,3

O comportamento predominantemente frágil do filme da blenda de HDPE com EVA está relacionado com a sua morfologia. A baixa interação entre as fases leva a uma interface ruim tanto na blenda e quanto no nanocompósito. A presença de tensões interfaciais diminui a resistência do material, e é a interface a responsável pela transferência de tensões da matriz para a fase dispersa. Dessa forma, uma interface ruim atua como concentrador de tensão, facilitando a ruptura do material durante a solicitação.

A adição do EVA levou a uma queda da rigidez da matriz de HDPE, devido às suas características mais borrachosas. Os valores de módulo elástico dos nanocompósitos com 5% de argila C15A, em ambas as direções, foram próximos dos valores observados para os filmes de HDPE puro.

Os comportamentos de tensão (σ) em função da deformação (ε) dos filmes contendo PA6 estão apresentados na Figura 4.70. O filme de PA6 apresenta comportamento dúctil em ambas as direções de ensaio, e somente rompeu na faixa de 270 a 300% de deformação. Já o filme de PA6 extrudado apresentou uma queda em sua ductilidade, rompendo a menores valores de deformação. Tal comportamento se deve à degradação termomecânica sofrida

pelo polímero na extrusora de rosca dupla, e que se intensificou durante o processo de sopro.

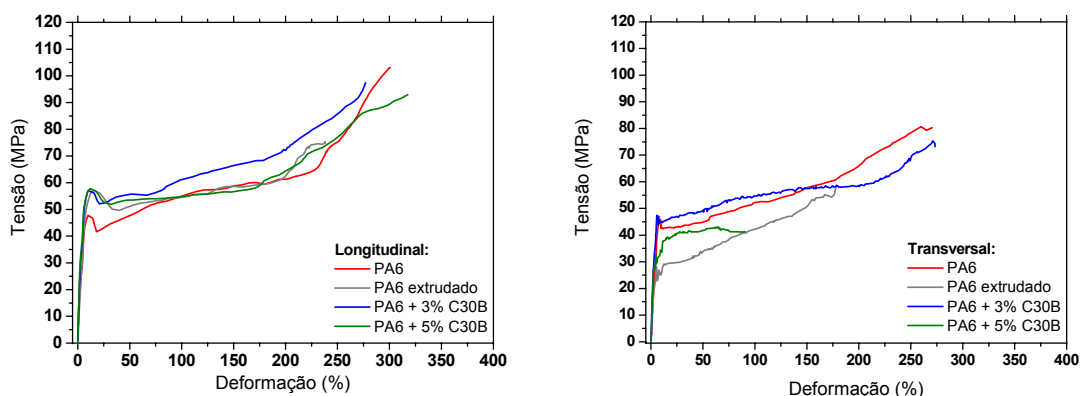


Figura 4.70 Curvas de tensão em função da deformação para os filmes tubulares contendo PA6 nas direções longitudinal e transversal.

Um comportamento dúctil também foi verificado para o nanocompósito de PA6 contendo 3% de argila C30B, também nas duas direções de ensaio. Já com relação ao nanocompósito de PA6 com 5%, na direção transversal ele apresentou comportamento frágil. Neste caso, a ruptura ocorreu com pouca extensão de deformação plástica.

Na Tabela 4.35 estão apresentados os valores de módulo elástico na direção longitudinal (DL) e na direção transversal (DT) para os diferentes filmes contendo PA6 analisados.

Tabela 4.35 Módulo Elástico dos filmes tubulares contendo PA6.

Filme	E (MPa) - DL	E (MPa) - DT
PA6	1159,4 ± 94,9	602,7 ± 50,9
PA6 extrudado	758,3 ± 37,5	639,1 ± 112,1
PA6 + 3% C30B	1471,7 ± 95,8	1083,2 ± 81,7
PA6 + 5% C30B	1700,0 ± 131,4	1081,6 ± 43,9

Durante a obtenção dos filmes tubulares, o polímero está sujeito a uma orientação biaxial na etapa de sopro. No caso das condições utilizadas neste projeto, onde se manteve o valor de BUR igual a 1 e o valor de TUR foi igual a

4 para os filmes contendo HDPE e a 18,0 para os filmes contendo PA6, o estiramento aplicado na direção da máquina muito superior àquele aplicado na direção transversal. Dessa forma esperava-se que ocorresse um processo de orientação das cadeias poliméricas na direção longitudinal, resultando numa maior rigidez quando o filme fosse avaliado nessa direção. Porém, nota-se que os filmes contendo HDPE apresentaram maiores valores de módulo elástico na direção transversal. Tal fato pode estar relacionado com uma orientação preferencial das moléculas do HDPE na direção transversal, o que não ocorre para o PA6. Como o HDPE apresenta elevados valores de viscosidade e de elasticidade, a taxa de alongação aplicada durante o processamento dos filmes tubulares não deve ter sido suficiente para modificar essa orientação preferencial. Em nanocompósitos essa avaliação torna-se ainda mais complexa, já que se deve levar em consideração a orientação da argila.

Por fim, as tensões de escoamento dos nanocompósitos de HDPE e da blenda de HDPE com EVA foram inferiores ao valor observado para os filmes de HDPE puro. Diferentemente, os filmes de nanocompósitos de PA6 apresentaram maiores tensões de escoamento em relação ao filme de PA6.

Os valores de tensão de escoamento (σ_y), tensão na ruptura (σ_r) e deformação na ruptura (ϵ_r) encontram-se nas Tabelas 4.36 e 4.37, para as direções longitudinal e transversal dos filmes contendo HDPE.

Tabela 4.36 Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo HDPE na direção longitudinal.

Filme	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
HDPE	$28,9 \pm 0,8$	não rompe *	não rompe *
HDPE + 15,8% EVA	$24,1 \pm 1,7$	$19,7 \pm 1,8$	$123,6 \pm 30,4$
HDPE + 18,3%(EVA / 16,4% C15A)	$21,3 \pm 1,7$	$21,8 \pm 2,0$	$188,8 \pm 19,6$
HDPE + 20%(EVA / 25% C15A)	$20,5 \pm 1,0$	não rompe *	não rompe *

* até 360% de deformação

O comportamento observado indica a presença de baixas interações entre a matriz de HDPE e as fases dispersas de EVA com argila organofílica

C15A. Porém, como se verificou uma melhora do comportamento no escoamento e na ruptura dos nanocompósitos, quando comparados ao das blendas, a argila deve ter atuado melhorando as interações entre HDPE e EVA.

Tabela 4.37 Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo HDPE na direção transversal.

Filme	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)
HDPE	$14,5 \pm 0,6$	não rompe *	não rompe *
HDPE + 15,8% EVA	$20,5 \pm 0,5$	$15,3 \pm 0,6$	$8,7 \pm 0,7$
HDPE + 18,3%(EVA / 16,4% C15A)	$15,0 \pm 1,7$	não rompe*	não rompe*
HDPE + 20%(EVA / 25% C15A)	$18,1 \pm 1,1$	não rompe *	não rompe *

* até 360% de deformação

Os valores de tensão de escoamento (σ_y), tensão na ruptura (σ_r) e deformação na ruptura (ε_r) nas direções longitudinal e transversal dos filmes contendo PA6 encontram-se na Tabelas 4.38 e 4.39.

Tabela 4.38 Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo PA6 na direção longitudinal.

Filme	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)
PA6	$47,1 \pm 1,8$	$101,8 \pm 2,9$	$297,7 \pm 42,2$
PA6 extrudado	$57,1 \pm 0,8$	$74,7 \pm 1,0$	$236,5 \pm 46,0$
PA6 + 3% C30B	$57,2 \pm 1,1$	$97,1 \pm 0,7$	$276,7 \pm 57,8$
PA6 + 5% C30B	$57,7 \pm 0,9$	$92,6 \pm 0,6$	$317,8 \pm 27,5$

Tabela 4.39 Propriedades no escoamento e na ruptura para os filmes tubulares contendo HDPE na direção transversal.

Filme	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)
PA6	$46,1 \pm 2,0$	$80,1 \pm 0,7$	$270,5 \pm 90,1$
PA6 extrudado	$27,5 \pm 0,7$	$57,2 \pm 1,1$	$176,8 \pm 51,3$
PA6 + 3% C30B	$47,7 \pm 1,2$	$74,9 \pm 1,2$	$272,5 \pm 37,4$
PA6 + 5% C30B	$39,2 \pm 1,2$	$41,6 \pm 3,7$	$89,4 \pm 22,1$

Nota-se que a presença de 5% de argila C30B leva a uma redução acentuada de todas estas três propriedades na direção transversal. Já a adição de até 3% de argila C30B leva a uma melhora nas propriedades na direção longitudinal e não afeta significativamente as mesmas na direção transversal.

4.5.5 Taxas de Permeação à Gases dos Filmes Tubulares

4.5.5.1 Taxa de Permeação ao Vapor de Água (TPVA)

Na Tabela 4.40 são apresentados os dados de taxa de permeação ao vapor de água dos filmes contendo HDPE.

Tabela 4.40 Taxa de permeação ao vapor de água dos filmes contendo HDPE.

Filme	TPVA [g (água) / m ² .dia]/μm*
HDPE	0,004 ± 0,001
HDPE + 15,8% EVA	0,018 ± 0,001
HDPE + 18,3% (EVA / 16,4% C15A)	0,012 ± 0,002
HDPE + 20% (EVA / 25% C15A)	0,008 ± 0,001

* normalizado pela espessura média do filme, em μm.

O copolímero EVA é um material polar e de menor cristalinidade que o HDPE. Dessa forma, sua adição irá modificar o comportamento de permeação a gases, pois se obtém uma blenda com menor grau de cristalinidade que o HDPE, o que se reflete em um aumento na taxa de permeação. No caso da blenda estudada, as baixas interações interfaciais também são responsáveis pelo grande aumento na taxa de permeação ao vapor de água, já que a permeação pode ocorrer através da interface. A presença do EVA tende a aumentar as interações entre a matriz e o gás permeante, através de atração intermolecular entre os segmentos polares do EVA e as moléculas polares de vapor de água, o que pode ter facilitado a sua difusão pelo filme.

A adição da argila organofílica melhorou a performance de barreira dos nanocompósitos, quando comparada à da blenda. A argila modificou as interações interfaciais, dificultando a permeação das moléculas de vapor de água através da interface. Além disso, a fase inorgânica altera o caminho de permeação das moléculas do gás aumentando a sua tortuosidade, o que também auxilia para uma menor permeação em relação à blenda. Porém, quando se compara os valores obtidos com àqueles do filme de HDPE puro, ainda verifica-se uma maior TPVA nos nanocompósitos.

Na Tabela 4.41 são apresentados os dados relativos à taxa de permeação ao vapor de água dos filmes contendo PA6.

Tabela 4.41 Taxa de permeação ao vapor de água dos filmes contendo PA6.

Filme	TPVA [g (água) / m ² .dia]/μm*
PA6	1,32 ± 0,17
PA6 extrudado	1,35 ± 0,16
PA6 + 3% C30B	1,05 ± 0,14
PA6 + 5% C30B	0,87 ± 0,11

* normalizado pela espessura média do filme, em μm.

O PA6 é um material polar e com alto grau de cristalinidade, mas mesmo assim não se observa valores muito baixos de taxa de permeação ao vapor de água. A presença de polaridade neste polímero aumenta as interações com este gás, facilitando a sua adsorção e conseqüente difusão pelo filme. Assim, a adição da argila organofílica C30B no PA6 melhorou a performance de barreira dos nanocompósitos em comparação à matriz pura.

4.5.5.2 Taxa de Permeação ao Oxigênio (TPO₂)

Na Tabela 4.42 são apresentados os dados relativos à taxa de permeação ao oxigênio dos filmes contendo HDPE.

Tabela 4.42 Taxa de permeação ao oxigênio dos filmes contendo HDPE.

Filme	TPO ₂ [mL (CNTP) / m ² .dia]/μm*
HDPE	1,1 ± 0,1
HDPE + 15,8% EVA	2,6 ± 0,1
HDPE + 18,3% (EVA / 16,4% C15A)	2,3 ± 0,1
HDPE + 20% (EVA / 25% C15A)	1,8 ± 0,2

* normalizado pela espessura do filme, em μm.

A morfologia grosseira e heterogênea também foi responsável pelo aumento da permeação de oxigênio nos filmes da blenda e dos nanocompósitos, quando comparados ao comportamento dos filmes de HDPE.

Na Tabela 4.43 são apresentados os dados relativos à taxa de permeação ao oxigênio dos filmes contendo PA6.

Tabela 4.43 Taxa de permeação ao oxigênio dos filmes contendo PA6.

Filme	TPO ₂ [mL (CNTP) / m ² .dia]/μm*
PA6	0,13 ± 0,01
PA6 extrudado	0,12 ± 0,01
PA6 + 3% C30B	0,12 ± 0,01
PA6 + 5% C30B	0,09 ± 0,02

* normalizado pela espessura do filme, em μm.

Novamente, o efeito da polaridade das moléculas de PA6 atua diretamente nos valores de taxa de permeação ao oxigênio, porém de forma oposta em relação às taxas de permeação ao vapor de água. Como as moléculas de oxigênio são apolares, elas apresentam certa dificuldade para serem adsorvidas nas superfícies dos filmes de PA6. A presença de argila tratada com surfatante que também é polar influencia muito pouco nos valores desta taxa.

5 CONCLUSÕES

Foram obtidos nanocompósitos com argila organofílica utilizando duas matrizes poliméricas com diferentes estruturas químicas e polaridade. Assim, nanocompósitos de HDPE compatibilizado com EVA e de PA6 foram produzidos. Em cada caso foi utilizada uma argila tratada com um surfatante compatível com as características da respectiva matriz polimérica.

Verificou-se inicialmente que a blenda HDPE/EVA, que representa a matriz dos nanocompósitos de HDPE, era imiscível. Em seguida, devido às características observadas durante o sopro dos filmes tubulares e na caracterização reológica, observou-se também que havia indícios de que esta blenda não apresentava uma boa compatibilidade entre seus componentes.

Por meio de caracterizações reológicas, observou-se que as interações existentes entre um polímero e uma argila organofílica tinham uma forte dependência entre as estruturas químicas dos surfatantes utilizados na modificação orgânica das argilas e as moléculas poliméricas da matriz do nanocompósito. No caso do EVA, notou-se a existência de melhores interações quando foi utilizada uma argila tratada com surfatante polar, apresentando uma maior intercalação/esfoliação e uma melhor dispersão da argila no copolímero; mas, por outro lado, a dispersão deste concentrado na matriz de HDPE tornou-se difícil, pois ambas as fases possuíam elevada viscosidade e elasticidade, mesmo a uma elevada temperatura (225°C). Por outro lado, quando uma argila tratada com surfatante apolar foi adicionada ao PA6, os resultados mostraram não haver interações entre esses materiais, sendo que o processo de intercalação ocorreu de forma bem discreta.

Dessa forma, foram escolhidos dois sistemas para a obtenção dos filmes tubulares: um onde se verificava melhores interações entre o polímero e a argila (PA6/C30B) e outro onde as interações entre o polímero e a argila eram mais fracas, necessitando, assim, do uso de um agente compatibilizante (HDPE/EVA/C15A).

Para os nanocompósitos de HDPE/EVA/C15A observou-se a presença de uma estrutura intercalada no interior das partículas dos concentrados

dispersos no HDPE. Já para os nanocompósitos de PA6/C30B, os resultados de WAXS indicaram a ocorrência de um processo de esfoliação da argila.

Os valores das razões de viscosidade entre os concentrados de EVA/C15A e o HDPE apresentaram valores muito baixos, mesmo com o aumento da viscosidade da fase dispersa pela adição da argila organofílica, evidenciando a formação de uma morfologia com partículas da fase dispersa altamente deformadas.

A morfologia dos nanocompósitos e dos seus respectivos filmes foram avaliadas por MET, onde para o sistema HDPE/EVA/C15A verificou-se que a adição da argila C15A levou à obtenção de morfologias mais refinadas, devido a uma tendência de migração das lamelas da mesma para a interface entre o concentrado e a matriz, tornando o sistema mais compatível. Para o sistema PA6/C30B pôde-se observar a presença de estruturas esfoliadas e bem dispersas. Quanto aos filmes, verificou-se que o processo de sopro pouco alterou o estado de dispersão e intercalação/esfoliação das argilas em ambos os sistemas; mas afetou a deformação e orientação da fase dispersa no caso dos nanocompósitos de HDPE, devido à presença de fluxos elongacionais. As análises por AFM mostraram uma diminuição da rugosidade com a adição das nanoargilas.

As análises reológicas dos nanocompósitos e dos filmes tubulares confirmaram a presença de uma má dispersão dos concentrados de EVA/C15A na matriz de HDPE, diferentemente do que foi observado nos nanocompósitos e filmes tubulares contendo PA6. A alta viscosidade e elasticidade do HDPE mostraram ser os fatores que mais influenciaram no comportamento reológico dos seus nanocompósitos. Além disso, em ambos os casos, alterações no comportamento reológico dos filmes indicaram que o processo de sopro de filmes tubulares influenciou principalmente no estado de dispersão da argila na matriz polimérica.

Tanto os nanocompósitos quanto os seus respectivos filmes, em ambos os sistemas, apresentaram um comportamento instável em função do tempo, ocorrendo um aumento de viscosidade provocado pelo aumento do módulo de armazenamento. Este resultado levou à conclusão de que as estruturas dos

nanocompósitos obtidas após um dado processamento podem continuar a sofrer alterações relativas ao estado de dispersão quando submetidas a um novo processamento.

As propriedades mecânicas e de permeação refletiram a existência de compatibilidade e a influência da morfologia, em cada sistema, de acordo com as propriedades reológicas avaliadas. Assim, verificaram-se quedas consideráveis tanto no módulo elástico quanto no comportamento de escoamento e de ruptura da blenda HDPE/EVA quando comparados aos mesmos valores para os filmes de HDPE. A adição da argila C15A levou a um aumento da rigidez promovido principalmente pela melhora das interações interfaciais. Para o sistema contendo PA6, a adição da argila C30B melhorou ainda mais as propriedades mecânicas dos filmes. Quanto às propriedades de barreira dos nanocompósitos de HDPE, estes apresentaram comportamento próximo ao do filme de HDPE sendo, portanto, superior ao da blenda HDPE/EVA. No caso dos nanocompósitos de PA6, a presença da argila promoveu uma redução significativa na taxa de permeação ao vapor de água.

Por fim, vale ressaltar que o uso de medidas de propriedades reológicas em substituição dos métodos geralmente empregados na caracterização das estruturas dos nanocompósitos não se mostrou eficaz. Isso se deve ao fato dessas medidas serem fortemente dependentes das características reológicas intrínsecas do polímero utilizado como matriz do nanocompósito, além de fornecerem informações relativas a uma escala muito maior que a nanométrica, não sendo possível avaliar a obtenção de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Portanto, as propriedades reológicas dos nanocompósitos podem gerar informações quanto ao nível de dispersão e de distribuição da nanoargila na matriz polimérica, e da existência de interações entre os componentes, além de poder quantificá-las. De uma forma geral, a análise das propriedades reológicas dos nanocompósitos pode ser utilizada como uma rica fonte de informações complementares àquelas obtidas por WAXS e MET, já que se trata de um método de caracterização relativamente rápido e prático, necessitando o uso de uma quantidade não muito elevada de material, e que pode ser realizada logo após a sua produção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar como diferentes métodos de obtenção de nanocompósitos com argilas organofílicas podem influenciar suas propriedades reológicas.
- ✓ Avaliar a influência do uso de outros tipos de nanocargas (naturais ou sintéticas) com e/ou sem tratamento orgânico nas propriedades reológicas dos nanocompósitos.
- ✓ Estudar e comparar as propriedades reológicas de nanocompósitos produzidos por mistura no estado fundido utilizando diferentes condições de processo (tipo de extrusora, perfil de rosca, vazão volumétrica, temperatura, entre outros) e/ou formas de mistura dos componentes.
- ✓ Em nanocompósitos com matriz polimérica apolar, utilizando sistemas que apresentam melhor compatibilidade entre as fases constituintes, estudar a influência das condições do processo de sopro (BUR, TUR e vazão) na morfologia e nas propriedades finais dos filmes tubulares, correlacionando-as com as propriedades reológicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2005. Abiplast, 2006.
Disponível em: www.abiplast.org.br (acesso em 23 mar. 07)
- [2] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1 – 63, 2000.
- [3] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73 – 197, 2006.
- [4] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer – clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [5] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539 – 1641, 2003.
- [6] JORDAN, J.; JACOB, L. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1 – 11, 2005.
- [7] POZSGAY, A.; FRATER, T.; SZAZDI, L.; MÜLLER, P.; SAJÓ, I.; PUKANSKY, B. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 27 – 36, 2004.

- [8] DELL'ANNO, G. **Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres** – Tese (Tesi di Laurea), Università di Pisa, 2004.
Disponível em: etd.adm.unipi.it (acesso em 02 fev. 07)
- [9] VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1017 – 1022, 1994.
- [10] ZHONG, Y.; DE KEE, D. Morphology and properties of layered silicate – polyethylene nanocomposites blown films. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, p. 469 – 477, 2005.
- [11] KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene – clay hybrids. **Macromolecules**, v. 30, p. 6333 – 6338, 1997.
- [12] CORRÊA, C. A. F. **Modificação de impacto de poliamidas através da incorporação de elastômeros nitrílicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 1988.
- [13] HAGE Jr., E.; PESSAN, L. A. **Blendas poliméricas**. Apostila de curso, UFSCar, 2003.
- [14] MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, p. 171 – 184, 2000.

- [15] KIM, B. K.; DO, I. H. Particles versus fibrillar morphology in polyolefin ternary blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 2207 – 2218, 1996.
- [16] SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S.; ISAYEV, A. I. Blends of PS with SBR devulcanized by ultrasound: rheology and morphology. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 36, p. 45 – 75, 2004.
- [17] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends. Volume 1: formulation.** New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [18] KHONAKDAR, H. A.; WAGENKNECHT, U.; JAFARI, S.H.; HASSLER, R.; ESLAMI, H. Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 23, p. 307 – 315, 2004.
- [19] PEÓN, J.; VEGA, J. F.; AROCA, M.; MARTÍNEZ-SALAZAR, J. Rheological behaviour of LDPE/EVA-c blends. I. On the effect of vinyl acetate comonomer in EVA copolymers. **Polymer**, v. 42, p. 8093 – 8101, 2001.
- [20] MOLY, K. A.; BHAGAWAN, S. S.; GROENINCHX, G.; THOMAS, S. Correlation between the morphology and dynamic mechanical properties of ethylene vinyl acetate/linear low-density polyethylene blends: Effects of the blend ratio and compatibilization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4526 – 4538, 2006.
- [21] MORGAN, A. B.; GILMAN, J. F. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1329 – 1338, 2003.

- [22] LIU, Z.; CHEN, K.; YAN, D. Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties. **Polymer Testing**, v. 23, p. 323 – 331, 2004.
- [23] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929 – 9940, 2001.
- [24] VAIA, R. A.; GIANELLIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically – modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990 – 7999, 1997.
- [25] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, p. 8000 – 8009, 1997.
- [26] DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513 – 9522, 2001.
- [27] XU, Y.; FANG, Z.; TONG., L. On promoting intercalation and exfoliation of bentonite in high-density polyethylene by grafting acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 3261 – 3270, 2007.
- [28] CHRISOPOULOU, K.; ALTINTZI, I.; ANASTASIADIS, S. H.; GIANNELIS, E. P.; PITSIKALIS, M.; HADJICHRISTIDIS, N.; THEOPHILOU, N. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. **Polymer**, v. 46, p. 12440 – 12451, 2005.

- [29] CHAUDHARY, D. S.; PRASAD, R.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Morphological influence on mechanical characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer-clay nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, p. 889 – 897, 2005.
- [30] LEE, H. M.; PARK, B. J.; CHOI, H. J.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Preparation and rheological characteristics of ethylene-vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 46, p. 261 – 273, 2007.
- [31] MARTINS, C. G. **Nanocompósitos de polipropileno tenacificado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2007.
- [32] YANG, H.; SONG, Y.; XU, B.; ZHENG, Q. Preparation of exfoliated low-density polyethylene/montmorillonite nanocomposites through melt extrusion. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 22, p. 383 – 387, 2006.
- [33] MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; BRETAS, R. E. S. Influência das características reológicas da matriz na obtenção de nanocompósitos de PE/EVA/MMT. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, Brasil, 07 a 11 out 2007.
- [34] RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Cincinnati: Hanser Publishers, 2001.
- [35] MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

- [36] SOUZA, J. A.; HAGE Jr., E. **Extrusão de termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.
- [37] ANDERSEN, P. G. **The Werner and Pfeleiderer twin-screw co-rotating extruder system**, em **Plastics compounding – equipment and processing**. Munich: Hanser Publishers, 1998.
- [38] DREIBLATT, A.; EISE, K. **Intermeshing co-rotating twin-screw extruders**, em **Mixing in polymer processing**. New York: Marcel Dekker Inc., 1991.
- [39] MANAS-ZLOCZOWER, I.; TADMOR, Z. **Mixing and compounding of polymers – theory and practice**. New York: Hanser Publishers, 1994.
- [40] ISAAC, C. S. **Influência das variáveis do processo de mistura na morfologia e propriedades finais de filmes tubulares de nanocompósitos de polietileno de alta densidade**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2006.
- [41] BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- [42] BASSO, G. M.; PAULIN FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre Propriedades Reológicas e Ópticas de Filmes Tubulares de LLDPE com Diferentes Distribuições de Ramificações Curtas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 149 – 157, 2006.
- [43] PIMENTAL, R. O. **Correlação entre processamento e orientação molecular de filmes de polietileno produzidos por sopro**.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2001.

- [44] ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V. **Blow molding handbook**. New York: Hanser Publishers, 1989.
- [45] GUERRINI, L. M.; PAULIN FILHO, P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 38 – 45, 2004.
- [46] LOTTI, C.; ISAAC, C. S.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1346 – 1357, 2008.
- [47] SHAH, R. K.; KRISHNASWAMY, R. K.; TAKAHASHI, S.; PAUL, D. R. Blown films of nanocomposites prepared from low density polyethylene and a sodium ionomer of poly(ethylene-co-methacrylic acid). **Polymer**, v. 47, p. 6187 – 6201, 2006.
- [48] ZHANG, Q.; ARCHER, L. A. Poly(ethylene oxide) / silica nanocomposites: structure and rheology. **Langmuir**, v. 18, p. 10435 – 10442, 2002.
- [49] SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide 6/attapulgitite nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**, v. 46, p. 5758 – 5766, 2005.

- [50] KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer – layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1728 – 1734, 1996.
- [51] YUDIN, V. E.; DEVOUX, G. M.; OTAIGA, J. V.; SVETTICHNYI, V. M. Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 10866 – 10872, 2005.
- [52] RANADE, A.; NAYAK, K.; FAIRBROTHER, D; D'SOUZA, N. A. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity. **Polymer**, v. 46, p. 7323 – 7333, 2005.
- [53] LELE, A.; MACKLEY, M.; GALGALI, G.; RAMESH, C. In situ rheo-X-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt. **Journal of Rheology**, v. 46, p. 1091 – 1110, 2002.
- [54] AUBRY, T.; RAZAFINIMARO, T.; MÉDÉRIC, P. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite. **Journal of Rheology**, v. 49, p. 425 – 440, 2005.
- [55] GU, S. Y.; REN, J.; WANG, Q. F. Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2427 – 2434, 2004.
- [56] WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513 – 7518, 2003.

- [57] FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Processamento e caracterização de nanocompósitos de PBT/MMT e PTT/MMT. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, Brasil, 07 a 11 out 2007.
- [58] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641 – 8860, 2005.
- [59] DURMUS, A.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C. W. Linear low density polyethylene/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, p. 4492 – 4502, 2007.
- [60] VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofilica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2005.
- [61] LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 6595 – 6600, 2004.
- [62] LEE, K. M.; HAN, C. D. Rheology of organoclay nanocomposites: effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the gallery distance of organoclay. **Macromolecules**, v. 36, p. 7165 – 7178, 2003.
- [63] GELFER, M.; SONG, H. H.; LIU, L.; ORTA, C. A.; YANG, L.; SI, M.; HSIAO, B. S.; CHU, B.; LAFAILOVICH, M.; TSOU, A. H. Manipulating the microstructure and rheology in polymer-organoclay composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 1841 – 1851, 2002.

- [64] ZHANG, W.; CHEN, D.; ZHAO, Q.; FANG, Y. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA / clay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7953 – 7961, 2003.
- [65] RIVA, A.; ZANETTI, M.; BRAGLIA, M.; CAMINO, G.; FALQUI, L. Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 299 – 304, 2002.
- [66] SOLOMON, M. J.; ALMUSALLAM, A. S.; SEEFELDT, K. F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARADAN, P. Rheology of polypropylene / clay hybrid materials. **Macromolecules**, v. 34, p. 1864 – 1872, 2001.
- [67] WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia – tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- [68] www.braskem.com.br (acesso em 06 mai. 08)
- [69] www.rhodia-ep.com (acesso em 06 mai. 08)
- [70] www.nanoclay.com (acesso em 06 mai. 08)
- [71] XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979 – 2990, 2001.
- [72] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2ª edição, 2006.