

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

DISPERSÃO SELETIVA DE ARGILA MONTMORILONITA EM BLENDA  
POLIMÉRICAS DE PA6/ABS

Amanda Dantas de Oliveira

São Carlos

2009



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

DISPERSÃO SELETIVA DE ARGILA MONTMORILONITA EM BLENDAS  
POLIMÉRICAS DE PA6/ABS

Amanda Dantas de Oliveira

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.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2009

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

O48ds

Oliveira, Amanda Dantas de.

Dispersão seletiva de argila montmorilonita em blendas poliméricas de PA6/ABS / Amanda Dantas de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

167 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Blendas poliméricas. 4. Tenacificação. 5. Rigidez à flexão. I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Anaelson e Maria das Graças, pelo apoio, amor e incentivo demonstrados em todos esses anos.

## **CURRICULUM VITAE DA CANDIDATA**

Engenheira de Materiais pela UFCG (2007).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
AMANDA DANTAS DE OLIVEIRA  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 25 DE AGOSTO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

Orientador

PPG-CEM/DEMa/UFSCar



PROF. DR. ELIAS HAGE JÚNIOR

PPG-CEM/DEMa/UFSCar



PROF. Dr. SUEL ERIC VIDOTTI

CECS/UFABC

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO  
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO  
Nº 511 / 10 DE 28 / 08 / 2010  
SECRETARIA DO PPG-CEM



## AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu a vida, a inteligência, a coragem, e a força para eu não desistir da caminhada.

Aos meus pais, Anaelson e Maria das Graças, e a minha família, especialmente meus irmãos Anaelson Júnior e Alianda, pelo amor e incentivo demonstrados em todos esses anos.

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

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edcleide Maria Araújo pela co-orientação, sugestões demonstradas, incentivo e amizade.

Ao Dr. Nelson Marcos Larocca, pela inestimável ajuda com as análises de microscopia e sugestões demonstradas.

Aos docentes e funcionários do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho

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

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À SABIC pela doação do ABS.

À Polyform pela doação da PA6.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), especialmente, ao amigo Rubens que contribuiu direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

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

Ao meu namorado Henrique pela paciência, compreensão, carinho e amor.

À nova família que conquistei quando cheguei a São Carlos: Leoni, Tatiana e Renilson, pelo carinho, apoio e amizade.

Às amigas: Rafaela Imamura, Camila Ribeiro e Daiane Brunel pelo companheirismo, carinho e amizade.

Aos amigos Fábio e Juliano pela amizade, auxílio e companheirismo.

Aos amigos da nossa salinha, pela convivência e amizade: Rafael, Vanessa, Marília, Gustavo e Rogério.

Aos demais colegas de pós-graduação, pelos momentos de descontração e trocas de experiência, em especial à Marcinha, Joice, Kingston, Michelle, Tatu, Léo, Adillys, César, Marcelo Motta, Gália.

A Aline e as duas Cintias que moram comigo, pela convivência e amizade.

## RESUMO

A tenacificação da poliamida 6 é desejável para diversas aplicações e pode ser obtida através da adição de uma fase elastomérica à matriz, entretanto, isto leva a uma perda em suas características de rigidez e resistência a tração. Com o intuito de se obter um balanço entre as propriedades de rigidez e tenacidade, nanocompósitos baseados em blendas de poliamida 6 (PA6) e terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) foram preparados pelo método de mistura no estado fundido utilizando a argila organofílica Cloisite<sup>®</sup> 30B (OMMT) como reforço e o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA) como compatibilizante. Os sistemas foram preparados em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional, utilizando quatro sequências de misturas e suas propriedades mecânicas foram analisadas através da determinação do módulo de elasticidade sob tração e resistência ao impacto Izod. A adição da argila organofílica aumentou o módulo de todos os nanocompósitos ternários em relação à blenda e à matriz PA6. Mas por outro lado, foi observada uma redução da resistência ao impacto desses nanocompósitos. Este aumento na rigidez foi atribuído à localização da argila no interior da fase matriz PA6. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicaram que a argila apresenta uma estrutura esfoliada em todos os sistemas e reside na fase matriz PA6, bem como na interface entre as duas fases. Sistemas ternários de PA6/ABS/OMMT com diferentes teores de argila (1, 3 e 5%) também foram estudados e foi observado que o tamanho das partículas da fase dispersa ABS diminui com o aumento da quantidade de OMMT na blenda. Isto indica que a argila pode desempenhar um importante efeito em prevenir a coalescência dos domínios de ABS durante a mistura do fundido, estabilizando a estrutura formada. Blendas ternárias de PA6/ABS compatibilizadas com o SMA foram preparadas e foi observado que as propriedades mecânicas e a morfologia são bastante influenciadas pela ordem de mistura dos componentes da blenda.



## **SELECTIVE DISPERSION OF MONTMORILLONITE ORGANOCLAY IN PA6/ABS BLENDS**

For some applications toughening of polyamide is important. This can be accomplished through the addition of an elastomeric phase to the polyamide matrix with the drawback of a reduction in the stiffness and strength of the material. Several studies lately have focused on the modification of polyamide matrix with the purpose of obtaining a balance between toughness and stiffness for these thermoplastics. In this work, to achieve a balance between stiffness and toughness, ternary nanocomposites based on blends of polyamide 6 (PA6) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) were prepared by the melt blending processes using the organoclay Cloisite<sup>®</sup> 30B (OMMT) and the styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) as compatibilizer. Four blending sequences were used to prepare the selected systems and their mechanical properties studied through the Young's modulus and notched Izod impact properties. The addition of organoclay increases the Young's modulus of all ternary nanocomposites when compared to the blend and the PA6 matrix. This fact was attributed to preferential location of the clay in the PA6 matrix phase. The micrographs obtained by transmission electronic microscopy (TEM) indicate that the nanoclay shows an exfoliated structure and reside in the PA6 matrix phase, as well as in the interface between the phases. PA6/ABS/OMMT ternary nanocomposites with different content of nanoclay (1, 3 and 5%) were studied and it was observed that the particles size of ABS dispersed phase decrease with the increase of the OMMT content in the blend. This fact indicates that nanoclay can play an important role to prevent the coalescence in the ABS domains during the melt state processes. PA6/ABS ternary blends compatibilized with SMA were prepared by melt state process and it was observed that the mechanical properties and the morphology were influenced by the blending sequence of the components.



## PUBLICAÇÕES

- OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, E. M.; PESSAN, L. A. Preparação de nanocompósitos baseados em blendas de PA6/ABS utilizando o copolímero estireno-anidrido maleico como compatibilizante. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (10º CBPOL), ISSN 2176-0128; p. 1-9. Realizado de 13 a 17 de outubro de 2009. Foz do Iguaçu – PR.
  
- OLIVEIRA, A. D; LAROCCA, M. N.; PESSAN, L. A. Nanocomposites of PA6/ABS blends. In: 26th Annual Meeting Polymer Processing Society (PPS-26), Banff – Canadá, 2010.
  
- OLIVEIRA, A. D; LAROCCA, M. N.; PESSAN, L. A. Efeito da Sequência de Mistura nas Propriedades de Blendas PA6/ABS Compatibilizadas com o Copolímero SMA. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia. Submetido.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Poliamida 6.....	5
2.2 ABS.....	7
2.3 Blendas Poliméricas.....	9
2.3.1 Estado de Mistura de Blendas Poliméricas.....	10
2.3.2 Microrreologia.....	12
2.3.3 Tenacificação de Polímeros.....	16
2.3.3.1 Mecanismos de Tenacificação.....	18
2.4 Nanocompósitos.....	20
2.4.1 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos.....	21
2.4.2 Estruturas dos Nanocompósitos Polímero-Argila.....	24
2.4.3 Argilas.....	25
2.4.4 Argilas Organofílicas.....	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1 Blenda PA6/ABS.....	29
3.1.2 Blendas Compatibilizadas com o Copolímero SMA.....	33
3.2 Nanocompósitos Tenacificados.....	35
3.2.1 Nanocompósitos de PA6 Tenacificada.....	38
3.3 Nanocompósitos com ABS.....	42

MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 Materiais.....	45
4.1.1 Poliamida 6.....	45
4.1.2 ABS.....	46
4.1.3 Compatibilizante.....	46
4.1.3 Argila.....	47
4.2 Preparação das Blendas Poliméricas por Extrusão.....	48
4.3 Processamento e Caracterização dos Nanocompósitos.....	49
4.4 Técnicas de Caracterização.....	52
4.4.1 Avaliação de Evidências de Reatividade entre o SMA e a Matriz PA6 em Reômetro de Torque Haake.....	52
4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho – FTIR.....	54
4.4.3 Avaliação da Miscibilidade do SMA com o SAN do ABS por DSC e DMTA.....	55
4.4.4 Avaliação dos Efeitos da Incorporação do Compatibilizante, do ABS e da Argila na cristalinidade da PA6.....	56
4.4.5 Análise Termogravimétrica (TG).....	56
4.4.6 Análise sob Microscopia Eletrônica .....	56
4.4.7 Difração e Raios- X.....	58
4.4.8 Ensaio Mecânicos.....	58
4.4.9 Análise Termomecânica .....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 Análises das Blendas.....	61
5.1.1 Determinação da Composição Química do ABS por FTIR.....	61
5.1.2 Análise da Reatividade do Copolímero SMA com os Componentes da Blenda Polimérica através de Reometria de torque.....	63
5.1.3 Análise da Miscibilidade do Copolímero SMA com o SAN do ABS.....	67
5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	69
5.1.5 Morfologia das Blendas.....	72
5.1.5.1 MEV.....	72
5.1.5.2 MET.....	73
5.1.6 Propriedades Mecânicas.....	77

5.1.7 Análise Termomecânica.....	80
5.1.7.1 Temperatura de Distorção Térmica (HDT).....	80
5.1.7.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	81
5.2 Análises dos Nanocompósitos.....	84
5.2.1 Difração de Raios-X.....	84
5.2.2 Análise Termogravimétrica (TG).....	89
5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	92
5.2.4 Morfologia dos Nanocompósitos.....	99
5.2.4.1 MEV.....	99
5.2.4.2 MET.....	102
5.2.5 Propriedades Mecânicas.....	110
5.2.6 Análise Termomecânica .....	119
5.2.6.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	119
5.2.6.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	121
6 CONCLUSÕES.....	127
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	129
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
APÊNDICE A.....	141
APÊNDICE B.....	145
APÊNDICE C.....	149
APÊNDICE D.....	153
APÊNDICE E.....	157
APÊNDICE F.....	161



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Propriedades típicas da poliamida 6 (B300).....	45
Tabela 4.2 Propriedades Mecânicas do ABS EX58.....	46
Tabela 4.3 Propriedades do compatibilizante SMA.....	47
Tabela 4.4 Valores do Tamanho de partículas da Cloisite® 30B por volume.....	48
Tabela 4.5 Composições utilizadas para os componentes puros e para as blendas binárias.....	53
Tabela 4.6 Composições utilizadas para as blendas ternárias.....	54
Tabela 5.1 Porcentagens totais dos monômeros determinados em três amostras de terpolímero ABS Cycolac* Resin EX58.....	62
Tabela 5.2 Propriedades Térmicas obtidas através de termogramas de DSC durante o aquecimento e resfriamento para as amostras de PA6, PA6/ABS e blendas ternárias.....	71
Tabela 5.3 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas.....	79
Tabela 5.4 Temperatura de transição vítrea e transições secundárias obtidas das curvas de $\tan \delta$ no ensaio de DMTA.....	83
Tabela 5.5 Valores do ângulo de difração dos nanocompósitos estudados.....	86
Tabela 5.6 Propriedades Térmicas obtidas através de termogramas de DSC durante o aquecimento e resfriamento para os sistemas estudados.....	93
Tabela 5.7 Propriedades Térmicas obtidas através de termogramas de DSC durante aquecimento e resfriamento para os nanocompósitos com diferentes teores de argila.....	96
Tabela 5.8 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe do nanocompósitos binários e sistemas ternários.....	115
Tabela 5.9 Temperatura de transição vítrea e transições secundárias obtidas das curvas de $\tan \delta$ no ensaio de DMTA.....	126



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Polimerização da poliamida 6 pela abertura de anel a partir do monômero $\epsilon$ -caprolactama.....	5
Figura 2.2 Estrutura molecular do ABS.....	8
Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos elongacionais.....	13
Figura 2.4 Distúrbio senoidal da fibrila com definições de $R_0$ , $R$ , $A$ e $\Lambda$ .....	15
Figura 2.5 Microestrutura do argilomineral montmorilonita.....	20
Figura 2.6 Formação do nanocompósitos por polimerização <i>in situ</i> .....	22
Figura 2.7 Intercalação do polímero em solução.....	23
Figura 2.8 Esquema ilustrativo da intercalação no estado fundido.....	23
Figura 2.9 Esquema simplificado de formação de nanocompósitos: (a) separação das lamelas de argila, (b) e (c) penetração do polímero entre as lamelas, (d) interações entre o polímero, o surfactante e a argila.....	24
Figura 2.10 Esquema dos diferentes tipos de nanocompósitos que podem ser formados: (a) Microcompósito (separação das duas fases), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado.....	25
Figura 2.11 Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.....	26
Figura 2.12 Processo de troca de cátions entre íons alquilamônio, presentes no sal, e os cátions inicialmente intercalados entre as camadas da argila.....	28
Figura 3.1 Efeito da temperatura na resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas PA6/ABS/IA (47.5/47.5/5%).....	31
Figura 4.1 Estrutura química do surfactante da Cloisite <sup>®</sup> 30B.....	47
Figura 4.2 Fluxograma ilustrando o procedimento utilizado para a preparação das misturas.....	51
Figura 4.3 Reação do grupo anidrido do SMA com a amina da PA6, formando uma imida.....	52
Figura 5.1 Espectros no infravermelho de Transmitância (%) versus Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas de absorção características	

do ABS Cyclocac* Resin EX58 utilizado neste trabalho. Os resultados foram obtidos a partir de três amostras.....	62
Figura 5.2 Curvas de torque em função do tempo de processo para as misturas PA6/SMA (90/10 e 80/20%) medidas a 240°C e 60 rpm.....	64
Figura 5.3 Curvas de torque em função do tempo de processo para as misturas ABS/SMA (90/10, 80/20, 60/40 e 50/50%) medidas a 240°C e 60 rpm.....	66
Figura 5.4 Curvas de torque em função do tempo de processo para a blenda PA6/ABS/SMA medidas a 240°C e 60 rpm.....	67
Figura 5.5 Termogramas de DSC do ABS, SMA e das blendas ABS/SMA com 20, 40 e 50% em massa de SMA.....	69
Figura 5.6 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura do ABS, SMA e das blendas ABS/SMA com 20, 40 e 50% em massa de SMA.....	69
Figura 5.7 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/ABS e das blendas compatibilizadas com o copolímero SMA: a) aquecimento b) resfriamento.....	70
Figura 5.8 Micrografias obtidas por MEV das blendas PA6/ABS e blendas compatibilizadas com o SMA (a) PA6/ABS (60/40%); (b) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (c) (PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%); (d) (ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%).....	73
Figura 5.9 Micrografias obtidas por MET das blendas binárias e ternárias.	76
Figura 5.10 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas PA6/ABS, compatibilizadas e não compatibilizadas: (1) PA6; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) (PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%); (5) (ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%).....	79
Figura 5.11 HDT da PA6 pura, da blenda PA6/ABS e das blendas compatibilizadas com o copolímero SMA: (1) PA6; (2) ABS; (3) PA6/ABS (60/40%); (4) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (5) (PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%); (6) (ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%).....	80
Figura 5.12 Propriedades dinâmico-mecânicas da blendas PA6/ABS e das blendas compatibilizadas com o copolímero SMA: a) curvas de $\tan \delta$	

em função da temperatura e b) módulo de armazenamento em função da temperatura.....	83
Figura 5.13 Difratomogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos binários. ....	85
Figura 5.14 Difratomogramas da OMMT pura e dos sistemas ternários PA6/ABS/OMMT (57,5/37,5/5%) e PA6/ABS/OMMT/SMA (55/35/5/5%). Sequência 1 (PA6/ABS/SMA/OMMT); Sequência 2 (PA6/OMMT+ABS+SMA); Sequência 3 (PA6/OMMT/SMA+ABS); Sequência 4 (PA/ABS/SMA+OMMT).....	87
Figura 5.15 Difratomogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos com 1% de OMMT.....	88
Figura 5.16 Difratomogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos com 3% de OMMT.....	89
Figura 5.17 Curvas de TGA para as argilas Cloisite <sup>®</sup> 30B e Na <sup>+</sup> .....	90
Figura 5.18 Curvas de DTGA para as argilas Cloisite <sup>®</sup> 30B e Na <sup>+</sup> .....	90
Figura 5.19 Curvas de TGA do nanocompósito binário PA6/OMMT-5% e das diferentes sequências de mistura comparados à PA6 pura.....	92
Figura 5.20 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA, do nanocompósito binário e dos sistemas ternários: a) aquecimento; b) resfriamento.....	94
Figura 5.21 Termogramas de DSC da PA6 pura e dos nanocompósitos com 1% de OMMT: a) aquecimento; b) resfriamento.....	97
Figura 5.22 Termogramas de DSC da PA6 pura e dos nanocompósitos com 3% de OMMT: a) aquecimento; b) resfriamento.....	98
Figura 5.23 Micrografias obtidas por MEV das blendas e dos sistemas ternários.....	100
Figura 5.24 Micrografias obtidas por MEV dos nanocompósitos de blendas PA6/ABS em relação à concentração de argila: (a) PA6/ABS (60/40%); (b) PA6/ABS/OMMT-1% (59,5/39,5/1%); (c) PA6/ABS/OMMT-3% (58,5/38,5/3%); (d) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%).....	101
Figura 5.25 Micrografias obtidas por MET das blendas e do sistema ternário PA6/ABS/OMMT-5%.....	103

Figura 5.26 Micrografias obtidas por MET para as diferentes sequências de mistura.....	104
Figura 5.27 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de blendas PA6/ABS em relação a concentração de argila: (a) PA6/ABS (60/40%); (b) PA6/ABS/OMMT-1% (59,5/39,5/1%); (c) PA6/ABS/OMMT-3% (58,5/38,5/3%); (d) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%).....	105
Figura 5.28 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos binários....	106
Figura 5.29 Micrografias obtidas por MET para o sistema ternário PA6/ABS/OMMT-5% e para as diferentes sequências de mistura.....	107
Figura 5.30 Diagrama esquemático mostrando os nanocompósitos de blendas PA6/ABS .....	108
Figura 5.31 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos binários PA6/OMMT: (a) 1%; (b) 3%; (c) 5%.....	109
Figura 5.32 Módulo de Elasticidade da PA6 pura, das blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: (1) PA6 pura; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) PA6/OMMT-5% (95/5%); (5) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%); (6) Sequência 1; (7) Sequência 2; (8) Sequência 3; (9) Sequência 4.....	111
Figura 5.33 Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA6 pura, das blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: (1) PA6 pura; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) PA6/OMMT-5% (95/5%); (5) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%); (6) Sequência 1; (7) Sequência 2; (8) Sequência 3; (9) Sequência 4.....	112
Figura 5.34 Módulo de elasticidade versus resistência ao impacto Izod com entalhe para a PA6 pura, para as blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA, para os nanocompósitos binários e sistemas ternários.....	113
Figura 5.35 Módulo de elasticidade dos nanocompósitos em relação à concentração de argila.....	117
Figura 5.36 Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos em relação à concentração de argila.....	118
Figura 5.37 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com	

entalhe dos nanocompósitos ABS/OMMT: (1) ABS; (2) ABS/OMMT-5% (95/5%).....	119
Figura 5.38 HDT da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: (1) PA6; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) PA6/OMMT-5% (95/5%); (5) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%); (6) Sequência 1; (7) Sequência 2; (8) Sequência 3; (9) Sequência 4.....	120
Figura 5.39 HDT dos nanocompósitos em relação à concentração de argila.....	121
Figura 5.40 Propriedades dinâmico-mecânicas dos componentes puros e seus respectivos nanocompósitos: a) curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura e b) módulo de armazenamento em função da temperatura...	123
Figura 5.41 Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: a) curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura e b) módulo de armazenamento em função da temperatura.....	124



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\theta$  - ângulo de difração ( $^{\circ}$ )

$\sigma_{12}$  - tensão de cisalhamento

$\eta$  - viscosidade

$\Delta G_m$  - variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)

$\Delta H_m$  - variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)

$\Delta S_m$  - variação molar de entropia de mistura (cal/mol)

A – Amplitude de distorção

ABS – Terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno.

AN – Acrilonitrila

D - deformabilidade

DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica

DRX – Difração de raios-x

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

EPDM – Borracha de etileno propileno

EPR – Borracha de etileno propileno

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

EVA – Etileno acetato de vinila

FTIR – Espectroscopia no infravermelho

HDT – Temperatura de Distorção térmica

IA – Copolímero acrílico imidizado

IPN – Reticulados poliméricos interpenetrantes

MA – Anidrido maleico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

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

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

NBR – Borracha nitrílica

OMMT – Montmorilonita

P - razão de viscosidades

PA - Poliamida

PA6 – Poliamida 6

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

PB – Polibutadieno

PB-g-MA – Polibutadieno graftizado com anidrido maleico

PBT – Poli(tereftalato de butileno)

POE-g-MA – Polietileno graftizado com anidrido maleico

PP – Polipropileno

PP-g-AA – Polipropileno funcionalizado com ácido acrílico

PPO – Poli(óxido de fenileno)

SAN – Copolímero de estireno-acrilonitrila

SANMA – Copolímero estireno acrilonitrila anidrido maleico

SEBS – Copolímero estireno etileno butileno estireno

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

SMA – Copolímero de estireno-anidrido maleico

Tan  $\delta$  - Módulo de amortecimento

T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão cristalina

We – número de Weber

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse industrial devido à obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, de barreira e de inflamabilidade. Tais melhorias podem ser alcançadas quando pequenos teores de cargas inorgânicas (geralmente argilas lamelares) são adicionados à matriz polimérica e suas camadas encontram-se esfoliadas e bem dispersas. Entretanto, nanocompósitos altamente esfoliados têm sido produzidos em apenas um número selecionado de polímeros, tais como poliamida 6, poliestireno, algumas poliimidas e epóxi. Destes, a poliamida 6 é o único polímero que permite a formação de compósito esfoliado, que tem sido preparado por mais de uma técnica de processamento, isto é, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido. Esta última é a mais atrativa devido à sua versatilidade e compatibilidade com as infra-estruturas de processamento já existente, além de ser usada para aplicações comerciais [1].

As blendas poliméricas consistindo de dois ou mais componentes constituem uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontrados em um único polímero. O alto custo para o desenvolvimento da síntese de novos polímeros tem dificultado a sua utilização, por isso o desenvolvimento de blendas poliméricas é um método atrativo para se obter novos materiais e atender novas aplicações no mercado. Entretanto, blendas de polímeros imiscíveis podem apresentar propriedades mecânicas inadequadas, resultado da baixa interação entre os segmentos moleculares dos componentes das blendas. Estas misturas físicas, muitas vezes exibem alta tensão interfacial, e morfologia instável e grosseira das fases durante o processamento. Esta adesão inadequada entre as fases no estado sólido muitas vezes leva a fratura prematura quando uma tensão é aplicada. Estes problemas de incompatibilidade polímero-polímero podem ser evitados em muitos casos pela incorporação de um compatibilizante [2].

A poliamida 6 é um polímero semicristalino que tem boa resistência química em relação aos meios orgânicos, baixa viscosidade no estado fundido e é muito atrativo para aplicações de engenharia. No entanto, a sua

sensibilidade à propagação de trinca, alta absorção de umidade, estabilidade dimensional pobre, temperatura de distorção térmica relativamente baixa e fragilidade em temperaturas subambientais tornam seu uso restrito a algumas aplicações. Estas deficiências podem ser melhoradas pela mistura com outros plásticos como poli(óxido de fenileno) (PPO), ABS, poliolefinas ou policarbonato ou com borracha como EPDM (borracha etileno-propileno-monômero diênico), copolímeros de etileno. Entretanto, a borracha possui elevada viscosidade durante a mistura, dificultando a dispersão de um componente no outro [3].

O ABS é um termoplástico, de menor viscosidade que um elastômero e muito utilizado devido à sua excelente tenacidade e baixo custo. A incorporação do terpolímero ABS pode melhorar a resistência ao impacto sob entalhe da PA6, pois sua fase elastomérica, à base de polibutadieno (PB), apresenta um enorme potencial para aumentar a tenacidade da mistura final, bem como, diminuir a elevada absorção de umidade da PA

A tenacificação da poliamida 6 com o ABS, bem como através da mistura com materiais elastoméricos, é conseguida à custa da perda em suas características de rigidez e resistência mecânica à tração. Conseqüentemente, muitas pesquisas têm sido direcionadas rumo a obter um balanço otimizado entre tenacidade e rigidez nesses termoplásticos. Considerando o efeito da argila em melhorar o desempenho mecânico dos polímeros, é esperado que a adição de pequenas quantidades da mesma nas blendas PA6/ABS melhore suas propriedades mecânicas e térmicas sem comprometer a sua processabilidade [4]. Neste contexto, alguns trabalhos sobre nanocompósitos baseados em blendas PA6/ABS têm sido publicados recentemente [4-7]. No entanto, existem dificuldades no estudo de tais sistemas no que diz respeito a uma compreensão de um mecanismo eficaz para dispersão da argila e seu efeito nas propriedades resultantes, uma vez que nanocompósitos de blendas PA6/ABS são sistemas que apresentam vários componentes e cada componente pode desempenhar um papel importante na obtenção do estado final de dispersão da argila e na morfologia da blenda.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é produzir nanocompósitos baseados em blendas de PA6/ABS compatibilizados com o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA), com o intuito de se obter um balanço otimizado entre as propriedades de rigidez e tenacidade para a matriz PA6, através da incorporação de um agente de reforço (argila organofílica) e um agente tenacificante, respectivamente. Nanocompósitos binários de PA6/OMMT e ABS/OMMT também foram preparados. Todos os sistemas com 5% de argila.

É também objetivo deste trabalho preparar blendas de PA6/ABS compatibilizadas com o SMA. O grupo anidrido maleico do SMA pode reagir com o grupo final amina da PA6 para formar o copolímero enxertado PA6-*g*-MA, o qual deve preferencialmente se localizar na interface para atuar de forma efetiva como compatibilizante.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Poliamida 6

A poliamida 6 (PA6) apresenta um tipo de cadeia carbônica com seis átomos dispostos ao longo desta. Este é feito por polimerização de abertura de anel a partir do monômero caprolactama. O monômero caprolactama é aquecido e o anel se abre e forma um polímero linear [8], ver Figura 2.1.

A PA6 apresenta como principais características: elevada tenacidade acima de sua  $T_g$ , boa resistência química em meios orgânicos, baixa viscosidade no estado fundido, boa resistência à abrasão, boas propriedades mecânicas e térmicas e, por isso, está inserida na classe dos plásticos de engenharia. Tem temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ )  $\cong$  220°C e decréscimo gradual do módulo acima da transição vítrea,  $T_g \cong$  45° C [10].

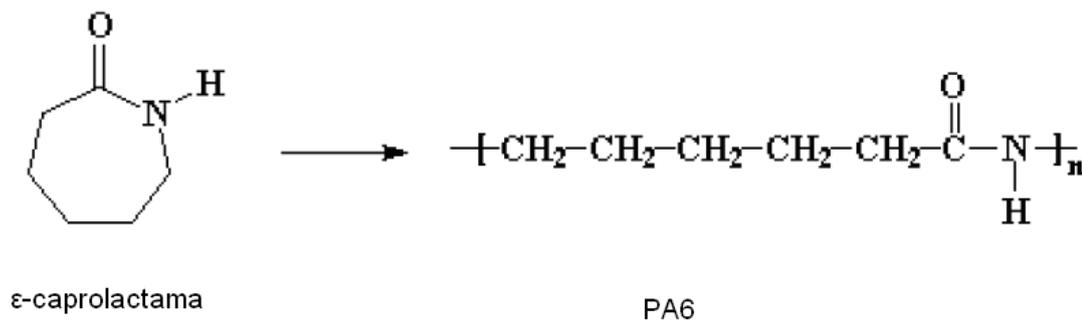


Figura 2.1 Polimerização da poliamida 6 pela abertura de anel a partir do monômero  $\epsilon$ -caprolactama [9].

A PA6 possui funcionalidade inerente, através dos grupos terminais aminas ( $\text{---NH}_2$ ) ou carboxílicos ( $\text{---COOH}$ ) e, potencialmente, dos grupos amida ( $\text{---CONH}$ ), o que o torna um polímero excelente para reações de enxertia (grafting). Polímeros funcionalizados com anidrido maléico têm sido apresentados como compatibilizantes bastante efetivos para blendas com PA6, já que os grupos anidridos são capazes de reagir com os grupos terminais

amina da PA6 e formar polímero enxertado na interface entre os dois polímeros da blenda [4-7, 10-13].

Do ponto de vista físico, as características mais importantes dessas moléculas são a unidade repetitiva e a ocorrência de sequências alternadas de grupos  $(-\text{CH}_2-)_5$  e  $-\text{CONH}-$ . As sequências  $-\text{CH}_2-$  são flexíveis à temperatura ambiente sendo pouco atraídas por seus vizinhos. Por outro lado, os grupos  $-\text{CONH}-$  se atraem fortemente entre si através de ligações de hidrogênio. Sob a ação dessas forças, as poliamidas se cristalizam e, formam suas redes cristalográficas [14]. Em condições adequadas de resfriamento, após a fusão do material, a PA6 cristaliza na forma monoclinica  $\alpha$  ou  $\gamma$  [15].

Os solventes mais comuns para a PA6 são: ácido fórmico, ácido acético glacial, fenóis e cresóis. Devido à flexibilidade de sua cadeia, apresenta transição dúctil-frágil sob solicitação de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna-a um material adequado para moldagem por injeção de produtos com formas [16]. Além disso, sua alta polaridade faz com que esta apresente uma melhor interação com as superfícies polares das argilas, por exemplo, a montmorilonita, beneficiando a produção de nanocompósitos polímero/argila.

A poliamida 6 é muito empregada em aplicações como: engrenagens, componentes mecânicos de aparelhos domésticos, partes móveis de máquinas, filmes para embalagens de alimentos, material esportivo como raquetes, bases de esqui, rodas de bicicletas. Embora a poliamida 6 seja um polímero atrativo para aplicações de engenharia, algumas de suas características inerentes, de rápida cristalização e alta absorção de umidade favorecem a retração do moldado e a instabilidade dimensional. Por outro lado, o custo relativamente elevado, temperaturas de deflexões térmicas relativamente baixas, na faixa de  $55^\circ\text{C}$ , sua sensibilidade à propagação da trinca e sua fragilidade em temperaturas subambientais, tornam seu uso restrito a algumas aplicações. A absorção de umidade tem efeito plastificante, reduzindo a resistência à tração, módulo, dureza e causando a deterioração de propriedades elétricas, mas aumentando a resistência ao impacto e ductilidade [16].

A poliamida 6, quando aquecida, apresenta várias relaxações e transições, na faixa de temperatura de -150 a 250°C. A relaxação  $\gamma$  é observada em ensaios dinâmico-mecânicos, a aproximadamente -115°C e não é afetada por umidade, cristalinidade, massa molar, etc. Ela é atribuída ao movimento de três ou mais sequências de grupos  $(-\text{CH}_2)_5$ . A relaxação  $\beta$  é observada também em ensaios dinâmico-mecânicos a aproximadamente -55°C. Ela é atribuída à mobilidade resultante da atração entre o NH de uma cadeia molecular e os grupos C=O da outra cadeia, e sua posição depende do teor de umidade. A relaxação  $\alpha$ , com um pico a aproximadamente 45°C, observado em análise dinâmico-mecânica, seria a própria Tg. A temperatura do pico  $\alpha$  é diminuída pela umidade, enquanto que cristalinidade e orientação reduzem sua intensidade e aumenta a faixa de temperatura da transição. Além dessas transições, uma transição exotérmica a aproximadamente 195°C, chamada sub-Tm, tem sido observada através de DSC [17].

## 2.2 ABS

O ABS é uma blenda de acrilonitrila-butadieno-estireno, bastante utilizado como modificador de impacto para polímeros de engenharia. A polimerização de borracha do tipo polibutadieno com estireno e acrilonitrila favorece a formação de uma morfologia onde há uma fase elastomérica dispersa numa matriz termoplástica constituída de estireno e acrilonitrila (SAN). A enxertia de moléculas de SAN junto a fase elastomérica durante as etapas de copolimerização favorece a um processo de acoplagem ideal entre esta fase e a matriz termoplástica. Como resultado, elevada resistência ao impacto para o ABS é obtida mesmo a temperaturas subambientais. Acresce-se a esta característica positiva a resistência termomecânica proporcionada pela matriz termoplástica SAN que possui sua Tg acima de 100°C [18]. A estrutura molecular dos meros que compõem o ABS está representada na Figura 2.2.

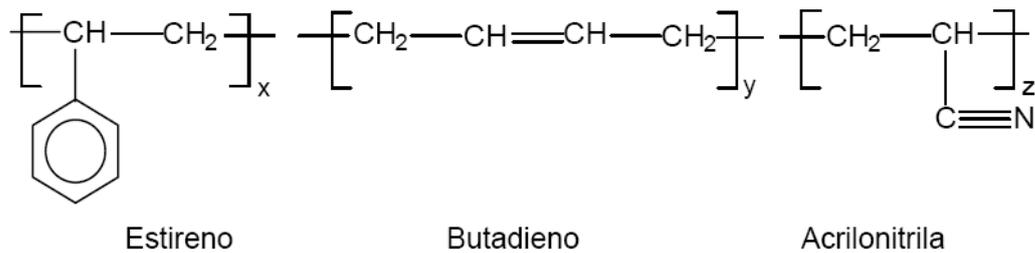


Figura 2.2 Estrutura molecular do ABS [16].

O ABS pode ser fabricado através de polimerização por emulsão ou em massa. O processo industrial mais utilizado é a polimerização por emulsão, pois, mesmo tendo um custo maior, proporciona um maior controle sobre o tamanho das partículas de borracha e da enxertia do polibutadieno com as moléculas de SAN. Partículas ricas em polibutadieno com tamanho na escala de sub-mícron e com distribuição de tamanho de partículas uniforme caracterizam a reação em emulsão do ABS. A distribuição do tamanho de partículas é definida durante a polimerização do látex proporcionando um controle mais refinado de tamanho de partículas da fase dispersa (látex de polibutadieno).

No processo em emulsão, o látex de polibutadieno é produzido inicialmente a partir do butadieno que é polimerizado lentamente. Partículas pequenas abaixo de um tamanho ótimo são produzidas e posteriormente aglomeradas através da adição de grupos hidrofílicos ou decréscimo do pH. A etapa subsequente consiste na enxertia na superfície das partículas do látex pela polimerização de camadas de SAN encapsulando as partículas. A dispersão do látex de ABS enxertado é misturada com quantidades adequadas de SAN e a mistura é a seguir precipitada com o auxílio de eletrólitos, lavada, seca e granulada.

Na síntese em massa do ABS, os monômeros estireno e acrilonitrila são polimerizados na presença de um elastômero de butadieno dissolvido. A medida que o copolímero SAN é formado, ocorre separação de fase seguida por inversão de fase, aprisionando uma certa quantidade de SAN dentro das partículas de borracha. Como resultado, as partículas de borracha possuem

oclusões de SAN que são relativamente grandes, entre 0,5 e 1  $\mu\text{m}$ . A quantidade de borracha que pode ser incorporada em ABS produzido em massa é limitada pela viscosidade do sistema, sendo de no máximo 18% em massa [18].

A alta resistência ao impacto do ABS, aliada à resistência termomecânica pouco afetada do componente a ser modificado, bem como suas características reológicas de termoplástico, sugerem a sua incorporação como modificador de impacto, em vez de outros modificadores com características elastoméricas, que apresentam alta viscosidade no estado fundido. Portanto, existe grande interesse no desenvolvimento de blendas com este polímero, com o intuito de manter as propriedades requeridas de cada componente.

### **2.3 Blendas Poliméricas**

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

Blendas poliméricas são materiais poliméricos originários da mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. Sob condições controladas esta mistura pode resultar em um produto altamente desejado a um baixo custo [19].

As blendas podem ser classificadas segundo os métodos de obtenção. Sendo assim existem três tipos de blendas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica. As blendas por solução envolvem a utilização de um solvente comum para preparar soluções de ambos os polímeros, em seguida essas soluções são misturadas até a

obtenção de uma mistura homogênea; esta técnica de mistura é bastante utilizada quando aplicada em escala de laboratório. Os IPN são obtidos pela mistura de polímeros, onde pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura reticulada; os dois polímeros serão reticulados um em presença do outro de tal forma que os reticulados se interpenetrem, sem que haja qualquer reação química entre eles. A mistura mecânica envolve aquecimento, que leva ao amolecimento ou fusão dos componentes, e alto cisalhamento, que é o principal responsável pela mistura em si [19].

### 2.3.1 Estado de Mistura de Blendas Poliméricas

Só a mistura entre os dois polímeros não garante o sucesso de uma blenda polimérica. Em muitos casos as características de miscibilidade e compatibilidade precisam ser analisadas de forma crítica. O termo miscibilidade pode ser comparado ao termo solubilidade, ou seja, uma blenda miscível não apresenta separação de fases, sendo um componente solúvel no outro, estando a miscibilidade relacionada ao estado termodinâmico da mistura. Já a compatibilidade é mais relativa e abrangente, pois representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão ou não de acordo com os valores desejados. Sendo assim, uma blenda pode ser miscível e incompatível, bem como imiscível e, no entanto, compatível [19, 20].

O caráter de miscibilidade de uma blenda definirá o comportamento de fluxo, orientação, morfologia e o desempenho do produto entre outros fatores. Em muitos casos, as condições de equilíbrio termodinâmico da mistura polimérica são difíceis de serem alcançadas ou, se atingidas, não se mantêm após seu processamento. Segundo a termodinâmica clássica o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

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

onde  $\Delta G_m$  é a variação molar de energia livre de mistura,  $\Delta H_m$  é a variação molar de entalpia de mistura,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\Delta S_m$  é a variação molar de entropia de mistura.

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações para sistemas poliméricos:

- Se  $\Delta G_m$  for maior que zero ( $\Delta G_m > 0$ ), o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes.
- Se  $\Delta G_m$  for igual a zero ( $\Delta G_m = 0$ ), o sistema estará em equilíbrio dinâmico.
- Se  $\Delta G_m$  for menor que zero ( $\Delta G_m < 0$ ) o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Entretanto, o fato da variação de energia livre de mistura ser negativa não é uma condição suficiente para que o sistema seja miscível, desde que a necessidade de existir a estabilidade de fases, que é garantida pela derivada segunda da variação de energia livre de misturas seja maior que zero. Assim sendo, o critério adicional para existir estabilidade da miscibilidade de fases é dado por:

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

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  da blenda,  $T$  é a temperatura constante e  $P$  é a pressão constante na expressão.

### *Formação da Morfologia*

A morfologia final de uma blenda polimérica imiscível depende das características dos componentes da blenda, bem como das condições de processo. Ela é caracterizada por diversos fatores, tais como o tamanho de partículas da fase dispersa, a forma destas partículas, grau de co-continuidade,

a porcentagem em volume e a deformabilidade relativa da fase dispersa e seu estado de dispersão.

A morfologia da fase dispersa é de grande importância para a determinação das propriedades macroscópicas. O controle dessa morfologia depende de várias condições de processamento, como por exemplo, temperatura, campos de tensão e deformação. Uma maneira de compreender a morfologia gerada é através da correlação desta com o comportamento reológico das blendas.

### **2.3.2 Microrreologia**

A microrreologia é uma área da reologia que correlaciona os aspectos reológicos de fluxo de um sistema polimérico com a morfologia das fases deste sistema. Ela é importante por fornecer não apenas a compreensão do comportamento de fluxo e a processabilidade das blendas poliméricas, mas também por relacionar características reológicas de fluxo durante a etapa de mistura com a morfologia, que, por sua vez, determina as propriedades finais do material [21].

Cada componente em uma blenda polimérica tem suas características reológicas próprias, por isso, o comportamento de fluxo durante a fusão é bastante complexo. Assim sendo, vários sistemas-modelos simples, como por exemplo, o sistema líquido-líquido, foram estudados a fim de fornecer subsídios para o entendimento das misturas poliméricas. Para blendas imiscíveis, os modelos mais utilizados são suspensões, emulsões e copolímeros em bloco. O modelo que mais se aproxima do comportamento de uma blenda polimérica imiscível e que pode servir para o estudo microrreológico desta é a emulsão. Foi observado que existe semelhança no comportamento reológico de blendas imiscíveis com o de emulsões concentradas [22].

A reologia de emulsões se baseia na existência de fases heterogêneas na blenda polimérica fundida, onde há separação de microfases. A morfologia de tais sistemas, que está intimamente relacionada com a reologia, é determinada pela composição ou concentração dos componentes, razão de viscosidade e elasticidade entre os componentes, da tensão interfacial entre os

dois fluidos e, também, da taxa e tensão de cisalhamento. Esses fatores determinarão qual das fases será dispersa, e qual será contínua. A fase dispersa em blendas imiscíveis pode se apresentar na forma de gotículas (“droplets”) deformáveis ou corpos fibrilares ou cilíndricos (“threads”) como fase discreta, dispersa numa matriz contínua.

Quando uma gota inicialmente esférica é suspensa em outro líquido e é colocada sob uma tensão elongacional ou cisalhante, a gota deforma e, então, se quebra em gotas menores. Taylor, entre os anos de 1932 e 1934, estendendo as pesquisas de Einstein, foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos [23]. Da deformação e quebra de uma gota, inicialmente esférica de um líquido Newtoniano dispersa em um outro líquido também Newtoniano, derivaram as expressões para fluxos cisalhantes e hiperbólicos, apresentadas esquematicamente na Figura 2.3.

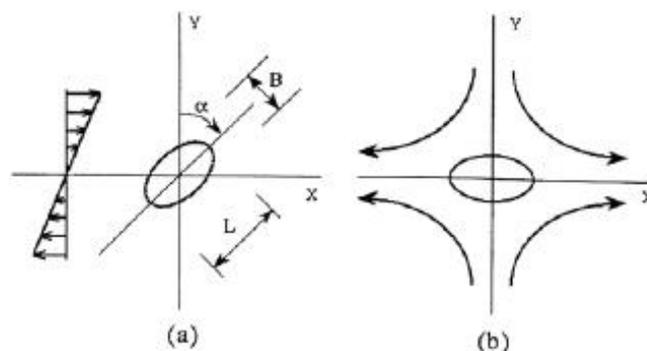


Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos elongacionais [22].

As expressões deduzidas por Taylor mostraram que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidade ( $p$ ) entre a gota dispersa e

a matriz, expressa por  $p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ , e pelo número de capilaridade ou número de

Weber ( $k$ ), expresso por  $k = \frac{\sigma \cdot d}{\eta_m v_{12}}$ , onde  $\eta_d$  é a viscosidade da gota dispersa,  $\eta_m$

é a viscosidade da fase matriz,  $\sigma (= \eta_m \dot{\gamma})$  é a tensão de cisalhamento local,

$\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $d$  é o diâmetro da gota e  $\nu_{12}$  é o coeficiente de tensão interfacial entre as duas fases [21, 22].

Durante o fluxo elongacional uniaxial ou cisalhante, a gota inicialmente esférica deforma em um elipsóide, com o eixo longo ( $L$ ) e dois eixos curtos ortogonais ( $B$ ), conforme Figura 2.3. O parâmetro da deformabilidade da gota ( $D$ ) a baixas taxas de cisalhamento e o ângulo de orientação ( $\alpha$ ) da gota podem ser dados, respectivamente, pelas equações 2.3 e 2.4.

$$D = \frac{(L-B)}{(L+B)} \approx E = \frac{\sigma_{12}d}{\nu} \frac{(19p+16)}{(16p+16)} \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{4} \quad (2.4)$$

$E$  é um número adimensional. Para pequenas deformações, a condição crítica.

Muitos outros trabalhos foram desenvolvidos correlacionando a razão de viscosidades com o fenômeno de quebra das gotas dispersas. Com base em trabalhos de Taylor, Rumscheidt e Mason definiram quatro regiões possíveis de deformabilidade da gota, baseando-se na razão de viscosidades:

- Para  $p < 0,2$ : gotas pequenas se desprendem das duas pontas da gota original que, durante o início da mistura, assumiu uma forma sigmoideal (em “S”);
- Para  $0,2 < p < 0,7$ : região válida para a teoria Taylor, ou seja, segue a equação (2.3);
- Para  $0,7 < p < 3,7$ : tem-se a formação de fibrilas que podem se romper por mecanismo de instabilidade capilar;
- Para  $p > 3,7$ : a gota se deforma em elipsóides, porém não rompe, por mais alta que seja a taxa de cisalhamento.

Foi demonstrado, em vários trabalhos, que na quarta região ainda ocorre rompimento de partículas, onde a fase dispersa é mais viscosa ( $p > 4$ ) que a matriz. Isso porque a teoria de Taylor falha para blends poliméricas imiscíveis.

Nestes sistemas, devem-se considerar o efeito da coalescência das gotas, condições não-isotérmicas e efeitos não-Newtonianos (como por exemplo, efeitos elásticos sob cisalhamento), não previstos pela teoria [21,22].

Tomotika desenvolveu uma teoria para distorções de colunas em emulsões newtonianas, que se baseou na teoria da instabilidade capilar de Rayleigh. De acordo com a teoria, as fibrilas tornam-se instáveis em distorções subsequentes, quando o comprimento de onda da instabilidade senoidal ( $\Lambda$ ) for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila ( $2\pi R_0$ ) (Figura 2.4), não sendo possível manter a coesão das moléculas devido à redução da tensão interfacial com o aumento da amplitude de distorção. Assim, ocorre o rompimento da fibrila, gerando uma série de partículas pequenas em linha. De acordo com a teoria de Tomotika, quando  $\Lambda > 2\pi R$ , a amplitude de distorção ( $A$ ) deve aumentar exponencialmente com o tempo, produzindo o tempo para o rompimento da fibrila. Portanto, a condição necessária para que haja rompimento das fibrilas é que o tempo de mistura seja superior ao de ruptura. Além disso, segundo Tomotika, se a amplitude de distorção ( $A$ ) for maior que o raio médio da coluna ( $R$ ) a fibrila tende a se romper.

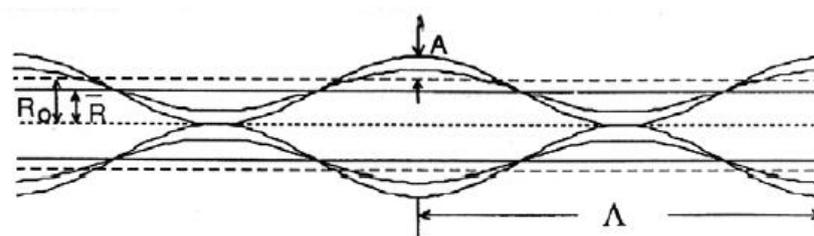


Figura 2.4 Distúrbio senoidal da fibrila com definições de  $R_0$ ,  $R$ ,  $A$  e  $\Lambda$ . [23]

Apesar de vários pesquisadores terem obtido boa concordância com a teoria de Tomotika, ela não descreve com perfeição a formação e ruptura das fibrilas (“threads”) para sistemas viscoelásticos. A presença de tensão ou deformação causa variação em tais funções reológicas como cisalhamento ou viscosidade elongacional e introduz não-linearidade imprevisível, ou seja, suas propriedades reológicas diferem em relação aos sistemas newtonianos [22].

A teoria de Van Oene [23] foi a primeira tentativa para interpretar o modo de dispersão de um líquido viscoelástico em uma matriz também viscoelástica, em termos de propriedades elásticas e interfaciais para um sistema imiscível. Van Oene sugeriu que uma tensão extra seria gerada em torno da interface, devido a taxas de cisalhamento e propriedades reológicas diferentes de cada fase. O autor concluiu que a elasticidade dos líquidos representa um papel importante na deformabilidade de gotas. Quanto mais elástica a fase dispersa, maiores serão as gotas. Concluiu também que a fase mais elástica tenderá a encapsular a de menor elasticidade.

Segundo Utracki [23], para baixas concentrações da fase dispersa (< 0,5), a teoria de Taylor pode ser válida para blendas poliméricas fundidas. Isso quer dizer que para elevadas concentrações dessa fase, a fonte de desvios pode estar no processo de coalescência das gotas, que acompanha o processo de dispersão a elevadas taxas de cisalhamento. Esse fenômeno conduz a um aumento do diâmetro médio das gotas que muitas vezes é temporário. A coalescência ocorre devido à colisão entre duas gotas adjacentes, por meio da ação cisalhante da matriz. Foi observado que quanto maior a viscosidade da matriz, maior a chance de colisão e, portanto, de haver coalescência.

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

### **2.3.3 Tenacificação de Polímeros**

Diversos polímeros termoplásticos e termofixos apresentam como característica comum a baixa tenacidade, ou seja, baixa capacidade de se deformar sob solicitação mecânica. Grande parte desses polímeros apresenta é frágil, isto é, apresentam baixa resistência ao impacto. Um dos processos de

modificação mais efetivos para aumentar a tenacidade de polímeros, transformando-os de materiais frágeis em dúcteis, é conhecido como tenacificação. Tenacificar um material frágil significa aumentar a sua capacidade de absorver energia mecânica, antes de se romper, quando solicitado mecanicamente.

Para muitas aplicações em engenharia, a tenacidade é um fator decisivo no projeto de um produto, isto porque materiais com elevada tenacidade são capazes de sofrer grandes deformações permanentes sem que ocorra a fratura frágil, ou seja, o processo de ruptura ocorre através de fratura dúctil, o que proporciona maior controle de falha, ao contrário de materiais possuindo baixa tenacidade que não suportam deformações plásticas e sofrem um processo de ruptura frágil totalmente descontrolado, ou seja, catastrófico, pois uma vez iniciado o processo de falha nunca se sabe quando o material entrará em processo de ruptura. Este tipo de fenômeno é indesejável para aplicações estruturais.

Existem várias alternativas para tenacificar plásticos, entre elas estão a utilização de plastificantes em plásticos rígidos e frágeis, incorporação de reforços fibrosos (micro esferas de vidro, fibras de vidro e de carbono) e a incorporação de elastômeros. A tenacificação através da incorporação de elastômeros em um plástico frágil pode aumentar sua resistência ao impacto e, dependendo da quantidade incorporada, pode também reduzir a sua rigidez. O aumento da resistência ao impacto do plástico tenacificado está diretamente relacionado aos mecanismos de deformação desenvolvidos. Tais mecanismos, responsáveis pelas grandes deformações permanentes nos polímeros tenacificados, são essencialmente aqueles mesmos observados nos polímeros vítreos homogêneos, dos quais são derivados. A borracha, presente como uma fase dispersa dentro da matriz vítrea, não consegue, por ela mesma, contribuir diretamente para uma deformação grande, ou seja, é a matriz que deve escoar ou fraturar em torno das partículas de borracha e/ou entre elas. Dessa forma, é necessário conhecer os aspectos fundamentais sobre os mecanismos de tenacificação dos plásticos [24].

### 2.3.3.1 Mecanismos de Tenacificação

É conveniente classificar os mecanismos de deformação em polímeros vítreos como escoamento por cisalhamento (“shear yielding”) e escoamento por microfibrilamento (“crazing”). Dependendo das características do polímero e do estado de tensão aplicado, pode ocorrer um ou outro mecanismo, podendo também ocorrer os dois mecanismos simultaneamente, com ou sem interação um com o outro [24].

No escoamento sob cisalhamento, a deformação consiste de uma distorção do formato do material sem mudança significativa no volume da amostra, ocorrendo desta maneira, uma mudança permanente no corpo de prova. As moléculas do polímero podem retornar à sua posição original, quando ele for submetido a um tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Em materiais cristalinos, ocorre em planos de deslizamento específicos, os planos cristalinos. Já em materiais amorfos, ocorre por meio do movimento cooperativo das moléculas, e são, portanto, muito menos localizados. Quando ocorre escoamento bem localizado, são originados bandas de cisalhamento (“shear yielding”). Estas bandas são iniciadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades de tensão e um considerável grau de orientação molecular é observado nas mesmas.

A formação do fenômeno de microfibrilamento, um mecanismo alternativo de deformação nos polímeros, é um processo de escoamento localizado e o primeiro estágio da fratura. Quando uma tensão de tração é aplicada a um polímero frágil, pequenos vazios formam-se num plano perpendicular ao da tensão aplicada, ocasionando o início de uma trinca. Dependendo da condição de tensão, os vazios não coalescem para formar uma trinca verdadeira, pois são estabilizados por fibrilas de polímero orientado, as quais unem as duas partes do vazio e permitem sustentar um alto nível de tensão. A região onde ocorrem tais fenômenos é denominada “craze” [24].

A absorção de energia por este mecanismo de deformação ocorre através da energia dissipada pelo desemaranhamento e escoamento localizado de cadeias, formando fibrilas que impedem a coalescência prematura dos

“crazes” e também ocorre pela criação de novas superfícies. Apesar do processo de “crazing” também promover deformação plástica, geralmente a dissipação de energia é bem menor do que no processo de “shear yielding”, pois o escoamento é muito localizado. A fratura do polímero ocorre quando a tensão nas fibrilas se torna tão alta que estas se rompem, permitindo a propagação do microvazio formado que origina uma trinca macroscópica.

Em polímeros tenacificados com borracha, os mecanismos de tenacificação são os mesmos que os observados em polímeros vítreos, ou seja, microfibrilação e escoamento sob cisalhamento.

O escoamento sob cisalhamento, de uma maneira geral, ocorre a partir da interface partícula-borracha, através do microescoamento por cisalhamento das moléculas da matriz, ou seja, acontece na matriz, pela micro-deformação plástica no polímero. Por isso, a concentração de tensão originada pelas partículas de borracha é necessária para que sejam iniciadas as bandas de cisalhamento e as microtrincas. Nos polímeros semicristalinos como a poliamida 6, esse fenômeno foi observado por meio do microescoamento das moléculas que formam as bandas de cisalhamento. Nos polímeros amorfos, embora com menor frequência, através de bandas de cisalhamento ou zonas de cisalhamento difusas. Em copolímeros de ABS, materiais com mais de uma fase, esse fenômeno foi observado pelas propriedades mecânicas e pela técnica de microscopia ótica. Percebeu-se que, quando submetidos a testes sob tração, havia uma distorção das partículas de borracha, pois a interface partícula-matriz concentra tensão, ou seja, havia um campo de tensão e, ao redor de quase todas as partículas havia deformação plástica localizada como resultado do escoamento das moléculas do polímero [16,19,24].

O microfibrilamento inicia-se no equador das partículas discretas, e fibrilas de material polimérico orientado são desenvolvidas na direção da tensão aplicada, para estabilizar ou inibir os vazios, no plástico reforçado com borracha. A eficiência das partículas de borracha está relacionada com sua dispersão uniforme por todo o material, estimulando com isso uma maior eficácia no desenvolvimento de concentração de tensão. O resultado é uma superfície escoada, tanto maior quanto maior for a quantidade de

microfibrilamento, consistindo de um conjunto interpenetrante de vazios e fibrilas poliméricas mais estáveis entre as partículas de borracha. Todo esse processo absorve e dissipa bastante energia deformacional, aumentando assim a resistência ao impacto do material. Em linhas gerais, o microfibrilamento ocorre num plano perpendicular à tensão aplicada e inicia-se na interface borracha-matriz. Sob tensão consideravelmente alta, a estrutura fibrilar se rompe, formando a trinca que, eventualmente, pode se propagar quando atingir um tamanho crítico. Então, o microfibrilamento é o primeiro estágio da trinca e as partículas de borracha devem funcionar não apenas iniciando o mecanismo, mas também retardando a fratura [16, 24, 25].

## 2.4 Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais onde substâncias inorgânicas, tais como argila e outros minerais, de dimensões nanométricas, são finamente dispersas dentro de uma matriz polimérica [26]. Nos nanocompósitos polímero-argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de camadas (lamelas) de aproximadamente 1 nm de espessura (Figura 2.5) e 20-500 nm de comprimento.

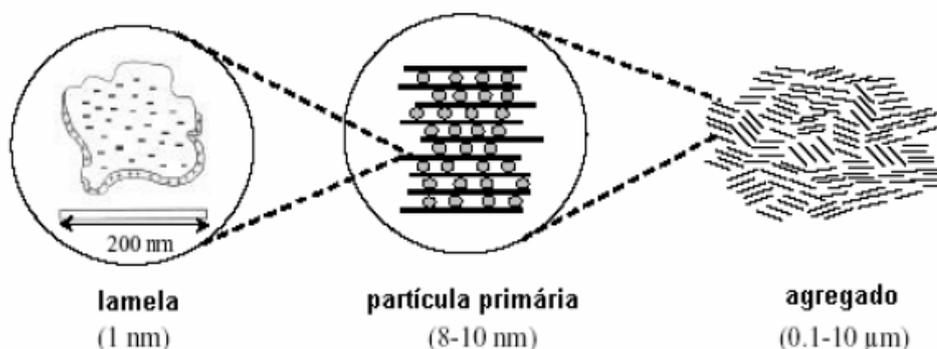


Figura 2.5 Microestrutura do argilomineral montmorilonita [27].

Estes materiais têm recebido atenção especial por exibirem um melhoramento das propriedades quando comparados com os polímeros puros ou compósitos convencionais [26]. Como exemplo destas melhorias pode-se destacar: maior módulo elástico, maior resistência mecânica e térmica, redução

na permeabilidade a gases e na flamabilidade. Ainda há a vantagem adicional de utilizar pequenas quantidades de carga, geralmente entre 3% e 5% em massa, contra os 10% a 40% em peso que são utilizados nos compósitos tradicionais e diminuição do desgaste de equipamentos.

As nanopartículas têm uma área de superfície elevada (aproximadamente  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ), que quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como por exemplo, no comportamento térmico e/ou mecânico [28].

Segundo Dennis et al. [29] nanocompósitos poliméricos com silicatos laminados foram inicialmente reportados na literatura em 1950. Já nanocompósitos de poliamida foram reportados em 1976. Contudo, só quando os pesquisadores da Toyota iniciaram com seus estudos mais detalhados sobre compósitos de polímero silicatos lamelares foi que os nanocompósitos começaram a ser mais amplamente estudados em diversos setores como: laboratórios acadêmicos, governamentais e industriais e, atualmente são amplamente estudados por centenas de grupos de pesquisa em todo o mundo a fim de se obter uma maior compreensão de suas propriedades. Por esta razão, o desenvolvimento de materiais com características pré-determinadas e com uma ampla diversidade de aplicações tem sido estudado. As aplicações desejáveis variam desde a automotiva, embalagens de alimentos, nas áreas de eletrônicos, transportes, construção e materiais de consumo, cujos produtos terão propriedades muito melhores do que aquelas dos compósitos convencionais.

#### **2.4.1 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos**

A produção de nanocompósitos poliméricos com argilas ou silicatos lamelares (em camadas) pode ser feita por meio da polimerização “in-situ” do

monômero, pela intercalação do polímero em solução ou ainda pela mistura no estado fundido [30].

Na polimerização “in-situ” a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero líquido (ou solução do monômero). Com a adição do iniciador ao meio, 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 homoganeamente dispersas em uma escala nanométrica [31]. Este foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos polímero-silicatos em camadas, ver Figura 2.6.

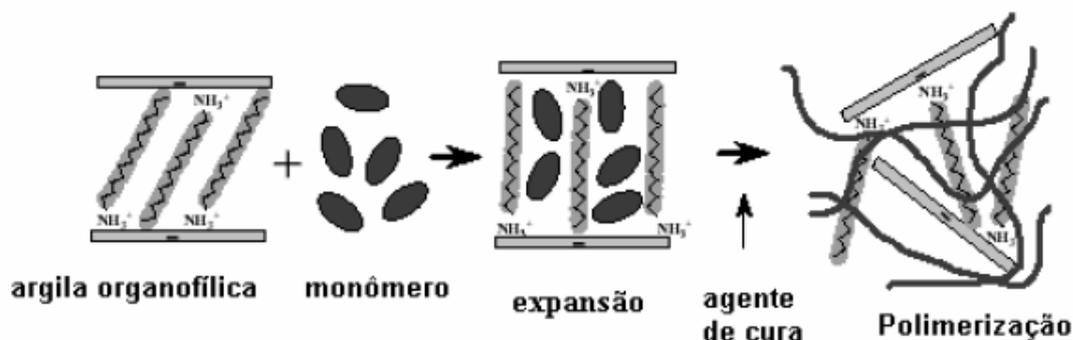


Figura 2.6 Formação do nanocompósitos por polimerização *in situ* [27].

A intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas (inchadas), ver Figura 2.7. Os silicatos são primeiro dispersos em solvente, tal como água, tolueno ou clorofórmio. Quando o polímero e a solução de silicato são misturados, as cadeias de polímeros são intercaladas e remove-se o solvente de dentro da camada de silicato. Junto à remoção, que pode ser em vácuo, a estrutura permanece intercalada, resultando no híbrido com morfologia em nanoescala [32].

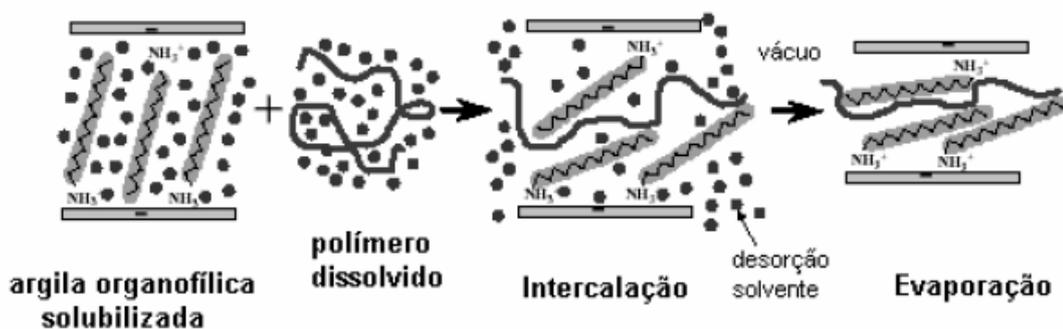


Figura 2.7 Intercalação do polímero em solução [27].

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 [32].

Na intercalação no estado fundido (Figura 2.8), o polímero termoplástico é mecanicamente misturado com a argila sob alto cisalhamento e temperatura. As cadeias poliméricas então se difundem entre as lamelas individuais de silicato da argila. A força motriz proposta deste mecanismo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila durante o processamento. Este método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção [33].

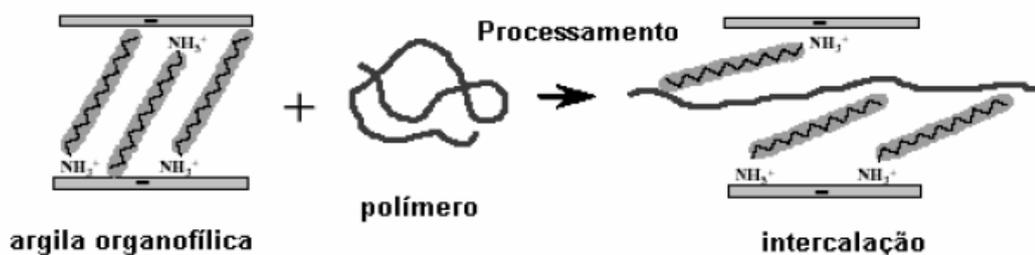


Figura 2.8 Esquema ilustrativo da intercalação no estado fundido [27].

## 2.4.2 Estruturas dos Nanocompósitos Polímero-Argila

A melhora significativa nas diversas propriedades somente é alcançada quando se atinge um alto 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 [32], como representado na Figura 2.9.

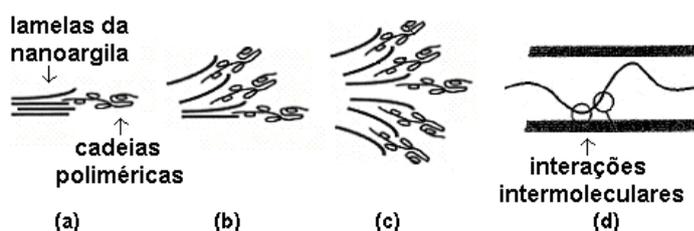


Figura 2.9 Esquema simplificado de formação de nanocompósitos: (a) separação das lamelas de argila, (b) e (c) penetração do polímero entre as lamelas, (d) interações entre o polímero, o surfactante e a argila [32].

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 2.10.

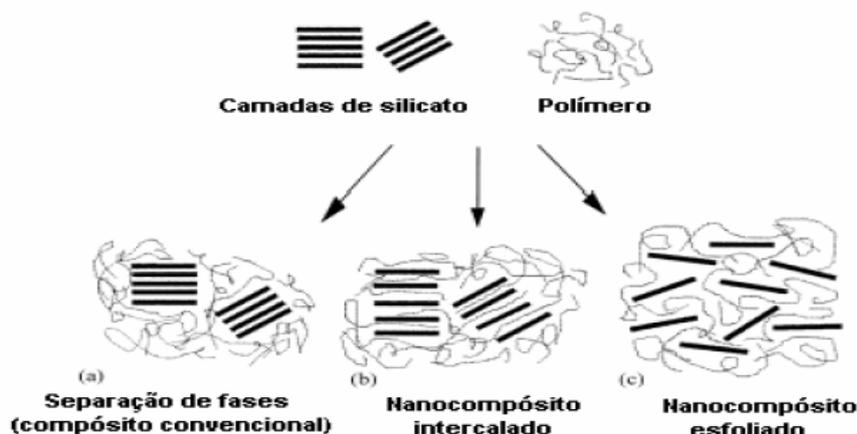


Figura 2.10 Esquema dos diferentes tipos de nanocompósitos que podem ser formados: (a) Microcompósito (separação das duas fases), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado [34].

Quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de silicato, um compósito de fases separadas é obtido (Figura 2.10.a), cujas propriedades se situam na mesma faixa daquelas observadas nos compósitos tradicionais. Uma estrutura intercalada, na qual uma única (e às vezes mais de uma) cadeia polimérica estendida é intercalada entre as camadas do silicato, resulta em uma morfologia multicamada ordenada, com camadas intercaladas de polímero e argila (Figura 2.10.b). Quando as camadas do silicato são completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua, obtêm-se uma estrutura esfoliada ou delaminada (Figura 2.10.c) [34].

### 2.4.3 Argilas

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a  $2\mu\text{m}$ ) formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e geralmente adquirem, quando umedecidas com água, certa plasticidade. São constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de vários deles. São constituídos também por minerais que não são considerados

argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são: a composição mineralógica dos argilominerais e não-argilominerais e suas respectivas distribuições granulométricas das partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor dos componentes orgânicos [35].

As argilas utilizadas para a produção de nanocompósitos poliméricos são geralmente argilas minerais lamelares ou em camadas, as quais são compostas de alumina-silicato hidratada, formados por camadas de espessura nanométrica, consistindo de duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central de alumínio octaédrico, unidas entre si por oxigênio comuns às folhas. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , e nas posições octaédricas o cátion pode ser  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou outros [34, 35]. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência pode então ser equilibrada, principalmente, por cátions hidratados que se fixam reversivelmente a essas camadas. Esses cátions fixados reversivelmente podem então ser trocados por outros cátions (Figura 2.11), inclusive cátions orgânicos.

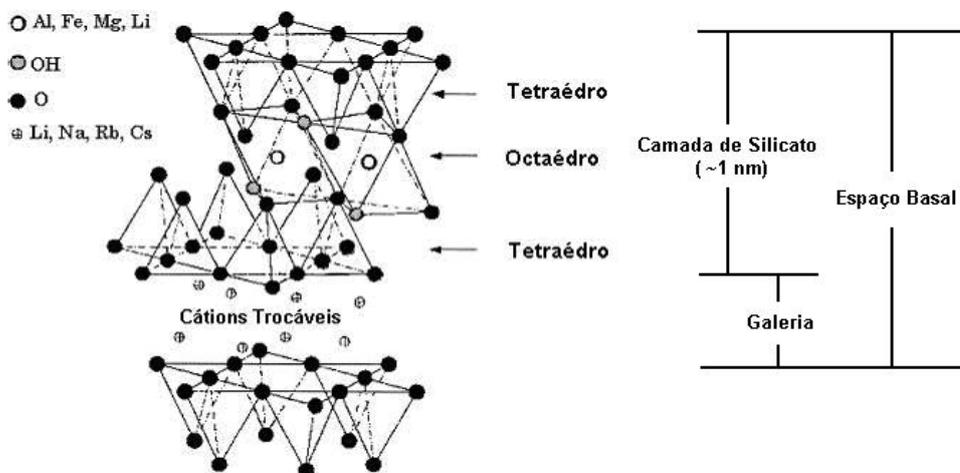


Figura 2.11 Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas [36].

A proporção de 2:1 de tetraedros e octaedros resulta em argilas esmectitas ou filossilicatos, onde a forma mais comum é a montmorilonita (MMT). Nesses minerais as camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem entrar entre elas, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres, quando as distâncias interplanares ficam superiores a 40Å. Quando argilominerais montmoriloníticos são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta: nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. Essa característica de expansão ou inchamento entre as camadas é característica apenas das esmectitas. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150meq/100g, sendo superior à dos demais argilominerais que não ultrapassa 40meq/100g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação, além de outros fatores [36].

Entre as diversas famílias de sólidos lamelares as esmectitas (por exemplo, a montmorilonita), têm sido os materiais escolhidos para a produção de nanocompósitos poliméricos por dois motivos principais. Primeiramente, exibem uma alta intercalação química, a qual permite que elas possam ser quimicamente modificadas e sejam compatíveis com polímeros orgânicos. Segundo, elas ocorrem abundantemente na natureza e podem ser obtidas de forma mineralogicamente pura e de baixo custo. Argilas esmectitas também podem ser sintetizadas em condição hidrotérmica, sendo que a argila purificada oferece vantagem no custo sobre seus análogos sintéticos [31].

#### **2.4.4 Argilas Organofílicas**

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser modificadas para se tornarem organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na

superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário, por meio da adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argila esmectíticas sódicas. Onde a parte catiônica da molécula ocupa os sítios que anteriormente estavam os cátions sódio e as cadeias carbônicas situam-se entre as camadas do argilomineral (Figura 2.12). Nestas dispersões aquosas as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas [37]. Esta troca serve não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mais também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal). O argilomineral assim obtido não mais será solúvel em água e será compatível com resinas plásticas, desde que tenham sido escolhidos os íons de amônia orgânicos adequados.

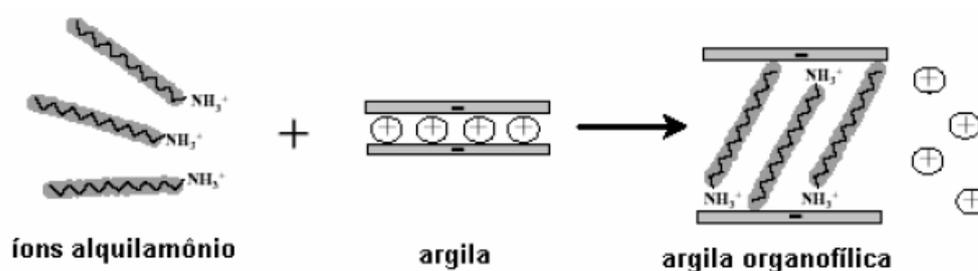


Figura 2.12 Processo de troca de cátions entre íons alquilamônio, presentes no sal, e os cátions inicialmente intercalados entre as camadas da argila [27].

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Blendas PA6/ABS

As poliamidas pertencem a uma classe de polímeros atraente para aplicações em engenharia devido à combinação de propriedades como: baixa viscosidade no estado fundido, boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química. Por outro lado, as poliamidas são altamente higroscópicas e sensíveis ao entalhe, isto é, são dúcteis quando não entalhados, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados, devido a sua baixa resistência à propagação da trinca. Em adição, poliamidas tendem a ser frágeis em temperaturas subambientais e carregamento sob condições severas. Essas deficiências podem ser melhoradas pela mistura deste polímero com elastômeros do tipo NBR (borracha nitrílica), EPR (borracha de etileno-propileno), SEBS (estireno/etileno-butileno/estireno). O termoplástico ABS tem sido também utilizado para tal fim [38,39].

A incorporação do copolímero ABS na PA6 pode melhorar a resistência ao impacto sob entalhe deste termoplástico, pois sua fase elastomérica, à base de polibutadieno, apresenta um enorme potencial para aumentar a tenacidade da mistura final. Estudos destas blendas têm mostrado que a incorporação de tais combinações de borracha à fase rígida da matriz da poliamida 6 pode gerar blendas com um excelente balanço de rigidez e tenacidade [39,40]. Entretanto, blendas de poliamida 6 e ABS geralmente exibem propriedades mecânicas inadequadas e frequentemente requerem o uso de um agente compatibilizante. A estratégia mais comum de compatibilização tem sido a incorporação de um polímero com grupo reativo que seja capaz de reagir com o grupo final amina da poliamida e seja miscível com a fase SAN do ABS.

Muitos estudos para aumentar a tenacidade de blendas com poliamida têm focado o uso de anidrido maleico (MA) para reagir com o grupo final da poliamida 6 no estado fundido, aumentando assim a compatibilidade entre polímeros e reduzindo o tamanho de partículas da fase dispersa. Além disso, estas interações resultam na estabilização da interface pela redução da

coalescência, redução da tensão interfacial e aumento da interação interfacial e adesão. Araújo e colaboradores [10,39] desenvolveram em seus trabalhos blendas de PA6/ABS utilizando o copolímero MMA-MA (poli[(metacrilato de metila)-co-(anidrido maleico)]) como compatibilizante e os resultados obtidos foram excelentes, pois a compatibilização das blendas obtidas apresentaram ótimo desempenho sob impacto, permanecendo dúcteis em temperaturas subambientes e super-tenazes na temperatura ambiente. O acréscimo da tenacidade foi atribuído à uma morfologia de partículas bem dispersas e adequadamente distribuídas na matriz, evidenciando a presença efetiva do copolímero MMA-MA como agente de compatibilização específico para este sistema.

Em seus trabalhos, Kudva e colaboradores [40] analisaram o efeito do tipo de ABS nas propriedades de impacto de blendas PA6/ABS, utilizando o acrílico imidizado (IA) como agente compatibilizante. Quatro tipos de materiais ABS foram utilizados, designados como ABS-45-a, ABS-45-b, ABS-45-c e ABS-50/SAN (este ABS foi diluído em SAN), todos com a mesma quantidade de borracha no ABS (45%), e foi mantida fixa a quantidade de compatibilizante (5%). Dos materiais ABS usados, aqueles com uma população monodispersa de partículas de borracha e baixa viscosidade do fundido geraram blendas com tenacidade superior em baixas temperaturas quando comparados com aqueles com ampla faixa de distribuição de partículas e alta viscosidade. Cada blenda binária apresentou comportamento frágil na temperatura ambiente, mas tornaram-se tenazes quando a temperatura se aproximou de 50°C. A adição do compatibilizante conduziu a um aumento da resistência ao impacto para estas blendas e cada uma delas apresentou-se tenaz na temperatura ambiente, entretanto, foram encontradas diferenças distintas na tenacidade desses materiais em baixas temperaturas. Os resultados de resistência ao impacto em função da temperatura (Figura 3.1) mostraram que a blenda baseada em ABS-45-a apresenta uma baixa temperatura de transição dúctil-frágil, seguida por ABS-45-b e ABS-45-c, enquanto a blenda ABS-50 tem uma alta temperatura de transição dúctil-frágil. Dentro deste conjunto de materiais a temperatura de transição dúctil-frágil destas blendas aumenta com o aumento da viscosidade

do ABS puro. Uma alta viscosidade da fase ABS torna mais difícil a dispersão e pode, assim, reduzir a capacidade de tenacificação em baixas temperaturas.

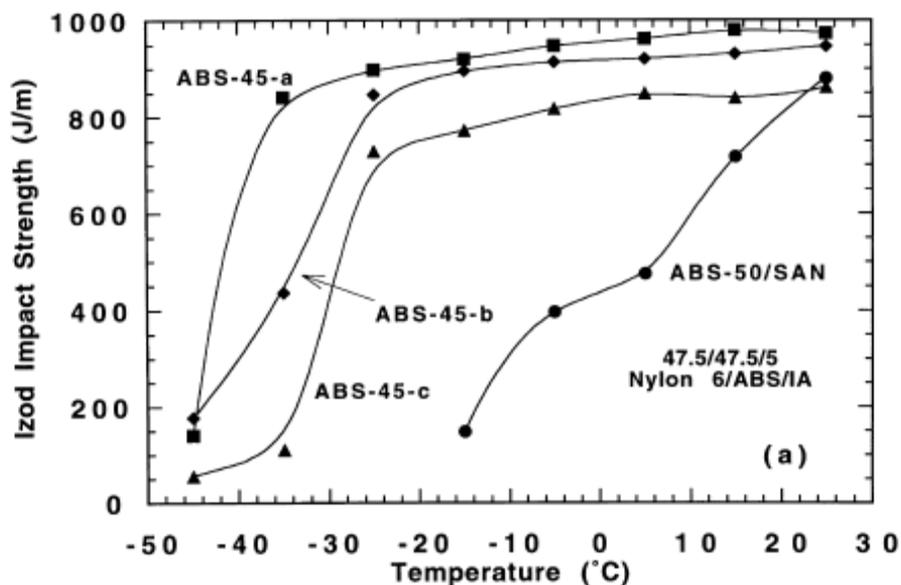


Figura 3.1 Efeito da temperatura na resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas PA6/ABS/IA (47.5/47.5/5%) [40].

Em outro trabalho estes mesmos autores estudaram o efeito do tipo de compatibilizante e da história de processamento (através do uso de múltiplas extrusões) nas propriedades de impacto destas blendas utilizando o acrílico IA e o terpolímero estireno/acrilonitrila/anidrido maleico (SANMA) como agentes compatibilizantes [13]. Ambos os compatibilizantes apresentaram-se eficientes na temperatura ambiente; entretanto, foram encontradas diferenças em seus efeitos nas propriedades de impacto em baixas temperaturas. Para as blendas contendo o polímero IA e 1:1 de PA6 para ABS, a ductilidade é comprometida a baixas temperaturas com múltiplas etapas de extrusão. Em geral, a temperatura de transição dúctil-frágil das blendas contendo alta quantidade de IA aumenta mais rapidamente com o número de extrusão do que as com menor quantidade de IA. Já para o compatibilizante SANMA foi observado que a tenacidade em baixas temperaturas das blendas foi geralmente inalterada pelo número de extrusões durante o processamento do fundido e observou-se também que aumentando a quantidade de compatibilizante, com uma taxa fixa

de poliamida 6 para ABS, há uma redução na temperatura de transição dúctil-frágil destas blendas. Eles concluíram então, que diferenças na tenacidade em baixas temperaturas com respeito a história de processamento parece ser o ponto chave nas diferenças apresentadas na natureza reativa desses dois tipos de compatibilizantes.

Neste mesmo trabalho, também foram examinados os resultados de toque em função do tempo para estas blendas. Os polímeros acrílicos imidizados são miscíveis com o SAN do ABS e apresentam grupos funcionais anidrido glutárico e ácido metacrílico que podem reagir com os grupos finais das poliamidas. Já os terpolímeros SANMA podem também ser miscíveis com o SAN e a porção de anidrido maleico reage com os grupos finais da poliamida. Foi observado que o torque da blenda aumenta com o aumento da quantidade de ambos IA e SANMA como consequência das reações de graftização que ocorrem durante a compatibilização reativa, sendo este aumento mais pronunciado para o copolímero IA. Para este copolímero o torque progressivamente aumenta com o tempo de mistura. Segundo os autores a causa potencial para isto pode ser a enxertia da PA6 com o IA via reações das unidades ácido metacrílico, após a rápida reação anidrido (do anidrido glutárico)/amina já ter ocorrido. Acredita-se que a funcionalidade do ácido em IA é o responsável pela reação contínua de enxertia entre a PA6 e IA, e a presença do mesmo faz com que este copolímero apresente mais alto torque que o terpolímero SANMA [13].

Chiu e Hsiap [41] estudaram o efeito do polietileno graftizado com anidrido maleico (POE-g-MA) na modificação da resistência ao impacto em blendas PA6/ABS. Foi observado que quando a quantidade de ABS excede 20% em massa, a resistência ao impacto das blendas diminui com o aumento da quantidade de ABS. Maiores valores de resistência ao impacto foram encontrados para a blenda com 10% de POE-g-MA. Foi estudado também o efeito da temperatura na resistência ao impacto para estas blendas e foi observado que houve um aumento desta propriedade em baixas temperaturas (-40°C), comparando as blendas PA6/ABS com as blendas compatibilizadas. O acréscimo da tenacidade tanto na temperatura ambiente como em baixas

temperaturas, foi atribuído a uma redução do tamanho das partículas de ABS na matriz de PA6, após a adição do POE-g-MA. Sendo assim, foi evidenciando a presença efetiva do copolímero POE-g-MA como agente de compatibilização específico para este sistema.

Em seu trabalho, Jafari e colaboradores [42] estudaram o papel de cada componente da blenda na morfologia e propriedades reológicas de blendas com vários componentes. Todas as blendas estudadas foram preparadas com 50% de PA6. Os domínios de SAN, na blenda PA6/SAN, foram uniformemente dispersos na matriz de PA6. A adição do compatibilizante SANMA levou a uma mudança na morfologia que passou de uma estrutura com domínios dispersos para uma estrutura em fases co-contínuas. Esta mudança na estrutura foi acompanhada por um aumento considerável na viscosidade para estas blendas em baixas taxas de cisalhamento, bem como um aumento na elasticidade. As blendas PA6/ABS apresentaram uma morfologia com domínios grosseiros. A adição do SANMA causou um refinamento significativo desta estrutura, o que pode ser explicado pela diminuição da tensão interfacial a qual estabiliza a interface e interfere o processo de coalescência.

### **3.1.2 Blendas Compatibilizadas com o Copolímero SMA**

Muitos estudos têm sido focados na reação química entre a PA6 e o grupo anídrido maleico do SMA durante a mistura do fundido e, especialmente no aumento da adesão interfacial entre a PA6 e componentes imiscíveis que é gerada por esses grupos reativos. A literatura mostra também que o copolímero SMA pode ser usado com um compatibilizante em blendas com o terpolímero ABS; no entanto, esses materiais serão miscíveis quando as quantidades de acrilonitrila do ABS e anídrido maleico do SMA não diferirem grandemente [43].

Kim et al. [43], utilizando o sistema PA6/ABS/SMA, descreveram que as propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas e a morfologia são diferentes e dependem da sequência de mistura, caso a PA6 seja misturada à blenda ABS/SMA ou o ABS à blenda PA6/SMA. Mostraram também que, entre outros

fatores, a grande diferença na viscosidade entre os dois componentes torna a morfologia dos domínios dispersos menor em tamanho, quando a PA6 é a fase dispersa em vez do ABS. O aspecto mais fino de partícula é difícil quando a viscosidade é mais alta – é o caso do ABS. Esses resultados foram também confirmados por Majumdar e colaboradores [44]. Estes não apenas estudaram o sistema PA6/ABS, mas usaram também a PA66 (difuncional) e dois tipos de copolímeros de PA6/PA66, bem como quatro tipos diferentes de massas molares para a PA6. Observaram que a blenda com a PA6 de menor massa molar apresentou domínios de ABS grandes, o que foi atribuído à grande diferença nas viscosidades dos dois fundidos. A temperatura de transição dúctil-frágil relativamente alta obtida para esta blenda poderia ser um resultado direto da má dispersão dos domínios de ABS. Além disso, como a PA6 tem baixa viscosidade, favorece a coalescência das partículas de borracha que tem maior viscosidade. Por isso, as condições de cisalhamento devem ser intensas para dispersar as partículas. Quando a mistura vai ser submetida ao processo de moldagem por injeção, ou seja, a um novo aquecimento e amolecimento, ele pode favorecer novamente a coalescência. Talvez uma maior viscosidade para a PA6 pudesse minimizar esse efeito. Os autores verificaram também que a presença de dois pontos químicos de enxertia – caso das poliamidas difuncionais – em que certa fração das cadeias tem dois grupos terminais aminas possibilita um maior tamanho de partículas dispersas nas blendas, devido à dificuldade de quebra destas partículas. Portanto, tanto a massa molar quanto a funcionalidade química da PA influenciam a morfologia, pois é maior a dificuldade em dispersar eficientemente a fase de ABS nas blendas PA/ABS.

Choi et al. [45] correlacionaram a morfologia apresentada por blendas PA6/PS compatibilizadas com o SMA com a viscosidade medida em tempos variados de mistura. A viscosidade da blenda é alta nos estágios iniciais de mistura e reduz com o tempo, mantendo-se constante após 10 minutos. Eles mostraram que a viscosidade do fundido parece afetar a morfologia das blendas. Pequenos domínios de PS foram observados após 5 minutos de mistura. No entanto, as diferenças na morfologia parecem ser negligentes após 10 minutos de mistura, situação idêntica à apresentada pela mudança da

viscosidade. Eles observaram que a compatibilização da blenda com o SMA apresentou uma melhor morfologia e boas propriedades físicas com menor tempo de mistura.

Majumdar et al. [11] correlacionaram em seus estudos os valores de resistência ao impacto obtidos com a morfologia apresentada pelos sistemas. Blendas PA6/ABS foram preparadas com diferentes quantidades de SMA, contendo 25% de anidrido maleico. Blendas com 4% de SMA apresentaram-se supertenazes na temperatura ambiente. O aumento subsequente da quantidade de compatibilizante levou a uma grande redução da tenacidade. Por meio das micrografias obtidas por MET, foi observado um aumento na dispersão da fase ABS quando a quantidade de SMA foi aumentada de 0 para 4%. Esta melhora na dispersão progrediu com o aumento da quantidade de compatibilizante, mesmo para composições além daquelas obtidas para a resistência ao impacto máxima. Os autores concluíram então, que existe um limite superior no tamanho de partículas de borracha que vai tenacificar a PA6. Mas por outro lado, existe também, um limite inferior no tamanho destas partículas que causa a tenacificação da PA6. Assim, o aumento na tenacidade de blendas PA6/ABS observado com a adição de pequenas quantidades de SMA, é o resultado da redução dos domínios de ABS abaixo de um limite superior, enquanto que a adição de uma maior quantidade de SMA dirige o tamanho dos domínios para valores abaixo de um limite inferior. Além disso, eles atribuíram esta redução da tenacidade com o aumento da quantidade de compatibilizante, ao excesso de funcionalidade reativa deste SMA com 25% de anidrido maleico. O grande número de sítios reativos apresentado por este copolímero gera um alto nível de enxertia na interface PA6/SAN, o que facilita a migração do SMA para a fase PA6 nas blendas PA6/PPO.

### **3.2 Nanocompósitos Tenacificados**

Devido a alguns avanços nas propriedades tais como aumento no módulo de elasticidade, propriedades térmicas e barreira, têm sido realizados muitos estudos de nanocompósitos com uma única matriz polimérica.

Entretanto, a incorporação da argila usualmente resulta na deterioração de algumas propriedades finais tais como resistência ao impacto, as quais já são baixas em alguns polímeros como, por exemplo, em polipropileno e poliamida 6. Deste modo, para alcançar um balanço satisfatório das propriedades, nanocompósitos ternários têm sido preparados.

Pesquisas em nanocompósitos formados por blendas poliméricas são principalmente focadas em três direções: a primeira é investigar o efeito da argila organofílica no comportamento de blendas poliméricas imiscíveis, e ainda existem controvérsias a respeito destes mecanismos. As explicações para a redução do tamanho dos domínios da fase dispersa da blenda com a adição da argila incluem a combinação de compatibilização parcial pelo surfactante em argilas organofílicas e aumento da viscosidade. O efeito de emulsificação da argila organofílica, o fato que duas cadeias poliméricas imiscíveis podem existir juntas entre as lamelas de argila intercalada e, assim, essas duas cadeias poliméricas desempenham o papel de copolímero em bloco, e o efeito de prevenção da coalescência das lamelas esfoliadas nos domínios dispersos também podem explicar essa redução. A segunda direção é investigar o efeito do aumento da compatibilização encontrada pela adição de um terceiro componente (isto é, o compatibilizante) ou pela reação química *in situ* entre os componentes nas propriedades dos nanocompósitos. Os nanocompósitos compatibilizados têm mostrado uma morfologia mais homogênea e melhor dispersão da argila que os sem compatibilizantes, resultando em um significativo aumento na resistência e rigidez dos compósitos formados. A terceira direção é investigar as aproximações de tenacificação em nanocompósitos ternários e o correspondente mecanismo de tenacificação [46].

Alguns estudos evidenciam a importância da sequência de mistura na preparação dos sistemas ternários. Martins e colaboradores [47] prepararam nanocompósitos de PP e duas argilas organofílicas (Cloisite 20A e Cloisite 30B) tenacificados com o EVA. O PP funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) foi utilizado como compatibilizante para estes sistemas. Três sequências de mistura foram feitas: (i) a mistura dos quatro componentes foi feita

simultaneamente, (ii) o PP e o PP-g-AA foram primeiro reforçados com a argila e depois o EVA foi adicionado, (iii) o EVA foi primeiro misturado com a argila organofílica e depois adicionou-se PP e o PP-g-AA ao nanocompósito de EVA. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos ternários foram determinadas pela localização da argila organofílica. A adição da argila aumentou ligeiramente o módulo de todos os nanocompósitos ternários em relação à blenda, mas os valores de módulo obtidos foram menores que o do PP puro. Por outro lado, a incorporação da argila promoveu um aumento significativo da resistência ao impacto das blendas. Este aumento na tenacidade foi atribuído à localização da argila no interior da fase dispersa de EVA, possivelmente por facilitar a cavitação das partículas de EVA. Já o aumento não significativo da rigidez foi atribuído ao fato de a argila não estar presente na matriz de PP.

Dasari e colaboradores [48] prepararam nanocompósitos de poliamida 66 e argila organofílica tenacificados com SEBS-g-MA. Quatro diferentes sequências de mistura foram feitas: (i) a mistura dos três componentes foi feita simultaneamente, (ii) primeiro a poliamida 66 foi tenacificado com SEBS-g-MA e depois a argila foi adicionada, (iii) o nanocompósito poliamida 66/ argila foi preparado e em seguida o SEBS-g-MA foi adicionado ao sistema e, (iv) a poliamida 66 foi incorporada ao sistema após a preparação da mistura SEBS-g-MA/argila. A microestrutura dos nanocompósitos foi significativamente influenciada pela sequência de mistura, o que influencia as propriedades mecânicas, particularmente a resistência ao impacto. Foi demonstrado que a sequência de mistura (iii) é preferida às demais, pois maximiza a resistência ao impacto. As diferenças nesta propriedade com a sequência de mistura devem-se à localização da argila organofílica nos nanocompósitos. É benéfico, em termos de resistência ao impacto, que maior parte da argila esfoliada esteja na matriz de poliamida 66. Em contraste, a argila, quando localizada na fase borrachosa, reduz a habilidade de cavitação das partículas de SEBS-g-MA.

### 3.2.1 Nanocompósitos de PA6 Tenacificada

Para encontrar um bom balanço nas propriedades mecânicas da PA6, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos através da produção de nanocompósitos a partir da PA6 tenacificada com borracha.

Em seus trabalhos, Lai e colaboradores [5,6] estudaram o comportamento de impacto em nanocompósitos de PA6/argila com ABS (PA6/argila/ABS) usando o polibutadieno graftizado com anidrido maleico (PB-*g*-MA) e o polietileno graftizado com anidrido maleico como compatibilizantes (POE-*g*-MA). Blendas convencionais de PA6/ABS também foram empregadas para contrastar a diferença do efeito da argila. Foi observado um pequeno aumento na resistência ao impacto no nanocompósito PA6/argila/ABS com a adição de ambos os compatibilizantes para várias composições de ABS. E um aumento maior foi encontrado para a blenda PA6/ABS, especialmente para a composição 80/20. Estas discrepâncias foram atribuídas às diferenças do grau de sítios reativos disponíveis do grupo amina na PA6 e PA6/argila bem como na rigidez da argila a qual deteriora a tenacidade.

A adição dos compatibilizantes em ambos os sistemas (PA6/argila/ABS e PA6/ABS) diminuiu o tamanho de partículas da fase dispersa e observou-se ainda semelhança no tamanho das mesmas em ambos. Por outro lado, a resistência ao impacto é relativamente alta para a blenda PA6/ABS. Conseqüentemente, a argila desempenha um importante papel em diminuir a interação entre a matriz e o compatibilizante localizado na interface. Isso significa também que tanto o PB-*g*-MA quanto o POE-*g*-MA serviram como eficientes compatibilizantes, aumentando assim a adesão interfacial entre a matriz e a fase dispersa de polibutadieno, este resultado de maior adesão foi confirmado ainda pelo aumento da viscosidade apresentada para as blendas compatibilizadas quando comparadas com as blendas sem modificação. Resultados de HDT também foram estudados para avaliar o papel da nanoargila na resistência térmica e aparentemente a argila demonstra uma característica única em melhorar o comportamento térmico para as blendas contendo uma determinada quantidade de compatibilizante.

Na segunda parte deste trabalho Lai et. al. [7] estudaram as propriedades físicas e térmicas dos PA6/argila/ABS utilizando o PB-g-MA e o POE-g-MA como compatibilizantes. Através de análises de difração de raios-X foi observado que as formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da PA6 permanecem nos nanocompósitos puros (PA6/argila/ABS) e com 10% de compatibilizante. Estes resultados foram confirmados por DSC onde os termogramas de aquecimento de ambos apresentaram dois picos de fusão, cada um associado com as formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$ , o que sugere que ambas as formas coexistem nos nanocompósitos, sendo que a forma  $\gamma$  foi dominante. Resultados de DSC mostraram também que a temperatura de cristalização ligeiramente muda com o aumento da quantidade de compatibilizante.

Estudos morfológicos foram realizados e micrografias de MET mostraram que a argila existe como tactóides desordenadamente intercalados e não como uma forma completamente esfoliada. A mesma reside na matriz de PA6 e nos domínios de ABS. As imagens obtidas por MEV mostraram que a adição de 10% de compatibilizante diminui o tamanho de partículas do ABS sugerindo uma boa adesão interfacial entre a PA6/argila e o ABS. O tamanho de partículas dos domínios de ABS com PB-g-MA foi menor que aqueles apresentados para os casos POE-g-MA, sugerindo uma eficiência relativamente alta de compatibilização para o PB-g-MA.

As'habi e colaboradores [4] utilizaram o copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) na preparação de blendas e nanocompósitos como um sistema modelo para um melhor entendimento da correlação estrutura-propriedade em nanocompósitos de blendas PA6/ABS/OMMT. Para este propósito nanocompósitos e blendas de SAN e ABS foram preparados com uma mesma composição e o SANMA foi utilizado como compatibilizante. Resultados de difração de raios-X mostraram que os sistemas contendo SAN (PA6/SAN/OMMT e PA6/SAN/SANMA/OMMT) apresentaram estruturas esfoliadas. Isto implica que a PA6 ajudou no processo de esfoliação quando misturado com o SAN uma vez que as lamelas de argila estão preferencialmente localizadas na mesma e encontram-se esfoliadas nesta fase. Por outro lado, os nanocompósitos baseados em blendas com ABS formaram

uma estrutura intercalada. Isto significa que na presença do ABS existem alguns empilhamentos de OMMT não-intercalados e que podem estar localizados na fase ABS. Resultados de MEV mostraram que a presença da OMMT, em geral, não muda a morfologia de suas estruturas co-contínuas, mas refina a estrutura significativamente, isto pode ser atribuído ao efeito das lamelas de OMMT esfoliadas em prevenir a coalescência.

Kelnar e colaboradores [49] estudaram o efeito do tipo de tratamento da argila no comportamento mecânico e na estrutura de blendas contendo PA6 e o elastômero poli (etileno-propileno) (EPR). Para este propósito, cinco tipos de argilas, baseadas em montmorilonitas, com diferentes modificadores orgânicos foram utilizadas, sendo elas: Cloisite 15A (C15A) Cloisite 20A (C20A), Cloisite 25A(C25A), Cloisite 93A (C93A) e Cloisite 30B (C30B). Os resultados mostraram que a adição de níveis mínimos de argila (<1%), C15A ou C30B, já é suficiente para aumentar a tenacidade, indicando certo sinergismo entre argila e elastômeros. Entretanto, o efeito de ambos os tipos de argila na tenacidade para concentrações acima de 1,5% é diferente. Considerando a C30B, a tenacidade é significativamente menor para 7% de argila. Já a tenacidade de nanocompósitos com 15A alcança um aumento significativo especialmente para as quantidades de 5 e 7% de argila. A explicação é baseada na morfologia e na formação de partículas “core-shell” na estrutura do modificador de impacto para estes materiais. Devido à presença das partículas de argila ao redor das partículas de EPR para a C15A. No caso da C30B a OMMT não está presente na área interfacial. Portanto, a mais efetiva compatibilização ocorre nos casos em que a argila está localizada na interface. Este efeito de compatibilização foi observado para as argilas com menor polaridade e, portanto, maior afinidade com a fase EPR (15A, 20A, 25A e 93A).

Em outro trabalho, Kathua e colaboradores [50] também utilizaram o elastômero EPR para a produção de nanocompósitos PA6/EPR/OMMT. Por meio das imagens obtidas por MET foi observado que quase toda a argila existe na matriz de PA6 com completa esfoliação, embora não é completamente excluído que uma pequena quantidade de argila intercalada pode existir na fase dispersa de EPR. A resistência ao impacto destes

nanocompósitos foi comparada à de blendas PA6/EPR compatibilizadas com EPR-*g*-MA. Sendo que a blenda apresentou resistência ao impacto muito maior devido ao aumento da adesão interfacial resultante da geração do copolímero EPR-*g*-PA6 na interface. Isto indica que a argila não aumenta a adesão interfacial entre as fases PA6 e EPR, como faz o EPR-*g*-MA. Assim, a esfoliação das lamelas de argila pode desempenhar um efeito em prevenir a coalescência dos domínios dispersos, além de reduzir o tamanho dos mesmos.

Em seus trabalhos Tjong e colaboradores [51] estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos PA6/SEBS-*g*-MA/4%OMMT. A adição de 4% de argila organofílica na PA6 levou a um aumento considerável na resistência à tração e rigidez desse termoplástico. Por outro lado, o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto diminuíram drasticamente com a adição da argila. A ductilidade dos compósitos tenacificados com 5% em peso de SEBS-*g*-MA foi nove vezes maior do que para as amostras PA6/4%OMMT. O aumento da quantidade de elastômero nos nanocompósitos levou a um aumento considerável na resistência ao impacto destes materiais acompanhada por uma perda na rigidez e na resistência à tração. Assim, é necessário manter um adequado balanço entre tenacidade e rigidez por meio do controle da quantidade de SEBS-*g*-MA.

Wang e colaboradores [46] usaram simultaneamente argila organofílica e borracha EPDM-*g*-MA para aumentar a tenacidade e rigidez da PA6. Foram preparadas quatro sequências de mistura e não foi observada nenhuma diferença significativa nas propriedades mecânicas ao longo dessas sequências. Sendo assim, uma única seqüência de mistura foi o caminho mais simples para preparar nanocompósitos ternários. O efeito da argila e da quantidade de EPDM-*g*-MA nas propriedades mecânicas foram estudados. Foi observada que uma nítida transição frágil-dúctil ocorre para 10-20% de borracha para as amostras sem e com 1% de argila organofílica. Já a adição de 4% de argila causou uma diminuição desta propriedade e a transição dúctil-frágil ocorre para mais altas quantidades de borracha. Nesta região de transição (10-20% de borracha) o tamanho das partículas de borracha com 1% de argila organofílica é muito menor que a das amostras com 4% de argila.

Portanto, no primeiro sistema a argila atua como uma barreira para prevenir a coalescência dos domínios de borracha e assim causa uma diminuição do tamanho das partículas. Por outro lado, quando a quantidade de argila aumenta (4%) a mesma enfraquecerá a adesão interfacial entre a PA6 e EPDM-g-MA devido ao efeito de blindagem na interação com o grupo MA do EPDM-g-MA e assim causa um aumento do tamanho das partículas de borracha.

### **3.3 Nanocompósitos com ABS**

O ABS é um termoplástico de engenharia amplamente utilizado devido a suas propriedades desejáveis as quais incluem boas propriedades mecânicas, resistência química e fácil processabilidade. Uma das principais desvantagens do ABS é a sua inerente inflamabilidade e, portanto, existe uma necessidade de compreender formas possíveis de aumentar a estabilidade térmica desse polímero. Por essa razão, estudos de nanocompósitos de ABS/OMMT têm sido desenvolvidos, no entanto, são poucos os trabalhos sobre a preparação destes materiais [52].

Recentemente, nanocompósitos SAN/OMMT vem sendo preparados e utilizados como um sistema modelo para um melhor entendimento da correlação estrutura-propriedade em nanocompósitos ABS/OMMT. Sabe-se que o ABS é um material que apresenta várias fases no qual partículas de borracha estão embebidas em uma matriz de SAN. Assim, o comportamento dos nanocompósitos ABS/OMMT pode ser adequadamente modelado usando um sistema simples SAN/OMMT [53].

Stretz e colaboradores [53] compararam em seus trabalhos a forma de dispersão da argila organofílica em nanocompósitos de ABS e de SAN. Os resultados de difração de raios-x (DRX) dos nanocompósitos formados usando tanto o ABS como o SAN, exibiram picos característicos de partículas de argila intercalada. Estes resultados foram confirmados pelas imagens obtidas por MET, que mostraram também que nos nanocompósitos preparados com ABS a argila reside na matriz SAN, com algumas acumulações nas superfícies das

partículas de borracha. Segundo os autores, a presença da argila na superfície das partículas de borracha foi o responsável pela redução das propriedades mecânicas observada para os nanocompósitos com ABS em relação aos nanocompósitos com SAN.

Sung et. al. [54] estudaram o efeito da argila na morfologia de nanocompósitos ABS/PP/OMMT. Os resultados de difração de raios-X mostraram que a estrutura intercalada da argila é obtida em nanocompósitos ABS/PP/OMMT e a afinidade entre o ABS e a argila foi melhor que para PP e argila devido a mais alta polaridade do ABS comparado ao PP. Estes resultados foram confirmados por MET onde as imagens mostraram que a maior parte da argila existe na matriz ABS. Devido a sua localização a argila atua como uma barreira para a coalescência das gotículas de PP. As imagens de MEV mostraram que com a adição de 4% de argila nos nanocompósitos o diâmetro das gotículas de PP diminuiu de 16,7 para 5,6  $\mu\text{m}$ , comparando estes sistemas com a blenda ABS/PP. Foi observado ainda que a estrutura do PP muda de gotículas para uma mistura de estrutura gotícula/alongada com o aumento da quantidade de argila. Esta mudança da estrutura pode ser devido à diminuição da razão de viscosidade para o PP e a fase contínua (ABS/argila) devido à localização da argila na matriz ABS. Ensaio de DMTA também foram realizados para estudar o efeito de compatibilização da argila nos nanocompósitos ABS/PP/OMMT. Observou-se que a  $T_g$  do ABS no nanocompósito ABS/PP/OMMT não mudou muito com a quantidade de argila. Assim, foi sugerido que o ABS e PP parecem ser imiscíveis e a argila não afeta a miscibilidade entre eles.

Em seus trabalhos Choi e colaboradores [55] prepararam nanocompósitos de ABS/argila através da mistura de duas argilas, a montmorilonita sódica (Na-OMMT) e a laponita. O estudo foi realizado variando-se a taxa de Na-OMMT/laponita nas misturas sob uma massa fixa de surfactante durante a polimerização. Nenhum pico de difração foi encontrado nos nanocompósitos preparados apenas com a laponita (0% de Na-OMMT) bem como nos nanocompósitos preparados com menos de 5% de Na-OMMT. Os sistemas com 7,5% de Na-OMMT (2,5% de laponita) mostraram uma

estrutura intercalada. A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a temperatura de decomposição térmica dos nanocompósitos foi deslocada para mais altas temperaturas quando comparada com o ABS puro. A técnica de DMTA foi utilizada para a determinação das transições dos materiais. O módulo de armazenamento ( $E'$ ), dos nanocompósitos mostrou um aumento nítido a  $40^{\circ}\text{C}$ . Observou-se ainda que para uma massa fixa da mistura das argilas o módulo de armazenamento dos nanocompósitos aumentou com a quantidade de Na-MMT. Este comportamento espera-se ser devido a alta razão de aspecto do Na-MMT, a qual mostrou ter efeito mais pronunciado no módulo de armazenamento que a laponita. Os nanocompósitos apresentaram duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), a  $-80^{\circ}\text{C}$  e a  $121^{\circ}\text{C}$ , as quais foram atribuídas à  $T_g$  da fase rica em polibutadieno e a  $T_g$  da fase rica em estireno-acrilonitrila.

Wang e colaboradores [56] prepararam nanocompósitos de ABS/argila (95/5%) usando a técnica de intercalação do fundido. Os resultados de DRX mostraram a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada. A microscopia eletrônica de transmissão indica que a distribuição das camadas é geralmente uniforme onde a fração de agregados contendo duas para quatro camadas de silicato bem como uma camada de silicato é observada. Esta mesoestrutura pode ser considerada como nanocompósito delaminado. A estabilidade térmica destes nanocompósitos foi também estudada através da TGA e comparada com o ABS puro. A adição de 5% de argila aumentou a estabilidade térmica da matriz, este resultado foi atribuído à formação de uma estrutura carbonizada com uma multicamada de carbonáceo-silicato construída logo acima da superfície da matriz durante a queima, isto isola o material subjacente e atrasa o escape de produtos voláteis gerados durante a queima e conseqüentemente reduz a taxa de decomposição.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Poliamida 6

A poliamida 6 (PA6), sob o código de B300, na forma de grânulos, foi fornecida pela Polyform. Esta tem como características: fácil fluidez e baixa viscosidade na fusão, o que é útil principalmente para a moldagem por injeção; não contém reforços e também se destina à extrusão; possui resistência mecânica e abrasão consideráveis. As principais características deste material estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Propriedades típicas da poliamida 6 (B300)

Propriedade	Norma	Valor
Índice de Fluidez Volumétrico (cm <sup>3</sup> /10min) <sup>a</sup>	ASTM D 1238-01 (235°C/2.16Kg)	29,8
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ISSO 1183	1,13
Resistência ao impacto Izod com entalhe a 23°C (J/m) <sup>b</sup>	ASTM D256	40
Resistência à Tração na Ruptura (MPa) <sup>b</sup>	ASTM D 638 (5mm/min)	53,8
Módulo de Elasticidade (GPa) <sup>b</sup>	ASTM D 638	2,7
Temperatura de Distorção Térmica (HDT) (°C) <sup>b</sup>	ASTM D 648 (1800 kPa/método A)	55
Temperatura de Fusão (°C) <sup>b</sup>	-----	222

<sup>a</sup>Dados de catálogo

<sup>b</sup>Determinado neste trabalho

### 4.1.2 ABS

O terpolímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) utilizado neste trabalho foi fornecido pela SABIC, na forma de grânulos, designado comercialmente como Cypolac\* Resin EX58. É um material de alto impacto, utilizado como tenacificador de plásticos de engenharia. O ABS EX58 contém, aproximadamente, 50% em peso de polibutadieno (PB) e 25% em peso de acrilonitrila (AN) no SAN. Suas propriedades mecânicas estão apresentadas na Tabela 4.2.

- A composição química do ABS foi determinada neste trabalho através do método descrito por Mantovani [18]. De acordo com este método o ABS apresenta: 12,4 %AN, 34,6 %S e 52,8 %PB.

Tabela 4.2 Propriedades Mecânicas do ABS EX58.

Propriedade	Norma	Valor
Resistência ao impacto Izod com entalhe a 23°C (J/m) <sup>a</sup>	ASTM D256	403
Resistência à Tração na Ruptura (MPa) <sup>a</sup>	ASTM D 638 (5mm/min)	29,7
Módulo de Elasticidade (GPa) <sup>a</sup>	ASTM D 638	1,9

<sup>a</sup> Determinado neste trabalho

### 4.1.3 Compatibilizante

O copolímero estireno-anidrido maleico (SMA), com 7% de anidrido maleico, da SIGMA-ALDRICH, foi utilizado como compatibilizante na preparação das blendas e dos nanocompósitos tenacificados. Suas principais características estão descritas na Tabela 4.3

Tabela 4.3 Propriedades do compatibilizante SMA.

Propriedade	Especificação	Valor
Massa molar <sup>a</sup>	ASTM D256	M <sub>w</sub> = 224,000g/mol
Índice de fluidez (g/10min) <sup>a</sup>	(230°C/2.16Kg)	1,9
Densidade (g/ml) <sup>a</sup>	Aldrich	1,1
Teor de anidrido maleico (%) <sup>a</sup>	Aldrich	7
Resistência ao impacto (J/m) <sup>a</sup>	Aldrich	11
Dureza <sup>a</sup>	ASTM D 785	108

<sup>a</sup>Dados obtidos do catálogo comercial da Aldrich.

#### 4.1.4 Argila

A argila utilizada neste trabalho foi a Cloisite<sup>®</sup> 30B, da Southern Clay Products Inc. Esta argila trata-se de uma montmorilonita natural quimicamente modificada com cloreto de amônio quaternário. A estrutura do surfactante está representada na Figura 4.1 e é formada por grupo metila, cadeia carbônica (T), 2-hidroxi-etil.

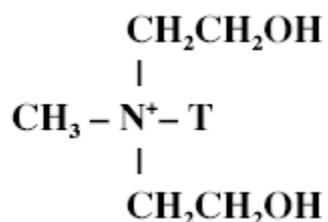


Figura 4.1 Estrutura química do surfactante da Cloisite<sup>®</sup> 30B.

A estrutura da cadeia carbônica é: ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14. De acordo com o fabricante, a umidade da argila é inferior a 2%, sua perda de

massa na queima é de 30% (por eliminação de água e material orgânico) e sua capacidade de troca de cátions é de 90 meq/100g de argila. A densidade aparente da argila é de aproximadamente  $1,98 \text{ g/cm}^3$ , com espaçamento basal inicial de 18,5 Å.

Tabela 4.4 Valores do tamanho de partículas da Cloisite® 30B por volume.

10% menor que:	50% menor que:	90% menor que:
2 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	13 $\mu\text{m}$

A Cloisite® 30B por ser tratada com um surfactante polar tem sido umas das argilas mais utilizadas para a produção de nanocompósitos em polímeros polares, tais como a PA6. Por esta razão, esta argila foi a escolhida para a preparação dos nanocompósitos.

Esta argila será mencionada neste trabalho como OMMT.

## 4.2 Preparação das Blendas Poliméricas por Extrusão

Antes da preparação das misturas a PA6, o ABS e o SMA foram moídos na forma de um pó fino em moinho criogênico e, em seguida, submetidos à secagem em estufa sob vácuo, a  $80^\circ\text{C}$ , durante 24 horas. As blendas foram preparadas em uma extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional, da marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19, com rosca de 19 mm de diâmetro, relação  $L/D = 25$ . A configuração da rosca utilizada está ilustrada no ANEXO A. A velocidade de rotação das roscas foi de 160 rpm e o controle de dosagem foi analisado por meio da vazão e do torque registrados no próprio equipamento.

O perfil de temperatura das zonas de aquecimento na extrusora foi: Zona 1:  $200^\circ\text{C}$ , Zona 2:  $220^\circ\text{C}$ , Zona 3:  $220^\circ\text{C}$ , Zona 4:  $220^\circ$ , Zona 5:  $230^\circ\text{C}$ .

Para estudar o efeito do copolímero SMA na compatibilização da blenda PA6/ABS e na dispersão das partículas de ABS, bem como na morfologia e propriedades finais da mesma, três sequências de mistura foram preparadas:

1. (PA6/ABS/SMA) – significa que os componentes foram alimentados todos juntos.

2. (PA6/SMA)+ABS – indica que a PA6 foi primeiramente misturada com o SMA; a esta blenda foi adicionado posteriormente o ABS.

3. (ABS/SMA)+PA6 – indica que o ABS foi misturado primeiramente com SMA e depois adicionou-se a PA6.

Após cada etapa de pré-mistura, exceto para a primeira onde os componentes foram alimentados todos juntos, o material foi moído em moinho criogênico para novamente ser submetido à etapa de extrusão.

Composições com estas sequências de mistura foram preparadas nas proporções 57,5/37,5/5% (PA6/ABS/SMA) e foram preparadas também misturas binárias PA6/ABS (60/40%).

#### *Moldagem dos Corpos de Prova por Injeção*

Os materiais extrudados foram granulados após saída da matriz, secos e moldados por injeção em uma injetora Arburg Allrounder 270V, 30 ton., com diâmetro de 25 mm e volume máximo de injeção 54 cm<sup>3</sup>. Os corpos de prova foram confeccionados para os ensaios de resistência mecânica à tração, ao impacto Izod e ensaio de HDT (Temperatura de Distorção Térmica), com dimensões especificadas pelas normas correspondentes. A moldagem por injeção foi feita com uma pressão de injeção de 900 bar. O perfil de temperatura utilizado foi: 230, 240, 240, 240, 245 °C e a temperatura do molde de 50°C.

### **4.3 Processamento e Caracterização dos Nanocompósitos**

A preparação dos nanocompósitos foi realizada na mesma extrusora e nas mesmas condições utilizadas para a produção das blendas. Antes do processamento, os polímeros foram moídos na forma de um pó fino em moinho criogênico para proporcionar uma mistura mais adequada com a argila. Os

extrudados foram granulados na saída da matriz, secos e moldados por injeção também nas mesmas condições usadas na preparação das blendas.

Para estudar o efeito da mistura PA6, argila organofílica (OMMT) e ABS, na esfoliação da argila e na dispersão das partículas de ABS, e propriedades mecânicas dos sistemas ternários, quatro sequências de mistura foram adotadas:

1. *PA6/ABS/SMA/OMMT* (Sequência 1) – significa que a PA6, ABS, SMA e a argila foram misturados simultaneamente.

2. *PA6/OMMT+ABS+SMA* (Sequência 2) – indica que a PA6 foi primeiramente misturada com argila; a esta mistura foi adicionado posteriormente o ABS e o SMA.

3. *PA6/OMMT/SMA+ABS* (Sequência 3) – significa que foi feita uma pré-mistura da PA6, argila e SMA e em seguida foi adicionado o ABS a esta mistura.

4. *PA6/ABS/SMA+OMMT* (Sequência 4) – para este sistema foi preparada a blenda PA6/ABS/SMA e em seguida a esta blenda foi adicionada a argila.

Composições com estas sequências foram preparadas nas proporções 55/35/5/5% (PA6/ABS/SMA/OMMT) e, da mesma forma que para a mistura das blendas, após cada etapa de pré-mistura o material foi moído em moinho criogênico para novamente ser submetido à etapa de extrusão.

Foram preparados também nanocompósitos de PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%), PA6/OMMT-5% (95/5%) e ABS/OMMT-5% (95/5%). Estes foram preparados sob as mesmas condições descritas anteriormente.

Com base em um estudo inicial das propriedades mecânicas obtidas das quatro sequências de mistura, a sequência 2 foi escolhida e para a mesma variou-se o teor de argila (1 e 3%). Além disso, a forma como essa mistura é realizada, onde inicialmente é feita uma pré-mistura da PA6 com a argila, favorece a localização da OMMT na matriz de PA6, na qual é mais fácil ocorrer esfoliação e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas. Sendo assim, mais duas misturas foram preparadas com as composições 57/1/37/5% e 56/3/36/5% (PA6/OMMT+ABS+SMA), mencionadas como Sequência 2-1% e

Sequência 2-3%, respectivamente. Adicionalmente, foram preparados nanocompósitos binários: PA6/OMMT com 1 e 3% de argila, mencionados neste trabalho como PA6/OMMT-1% e PA6/OMMT-3%, e com as composições 99/1% e 97/3%, respectivamente. Nanocompósitos de blendas PA6/ABS com 1 e 3% de OMMT também foram preparados (PA6/ABS/OMMT-1% e PA6/ABS/OMMT-3%) e foram utilizadas as composições 59,5/39,5/1% e 58,5/38,5/3%, respectivamente. O fluxograma na Figura 4.2 mostra todo o procedimento desenvolvido no trabalho.

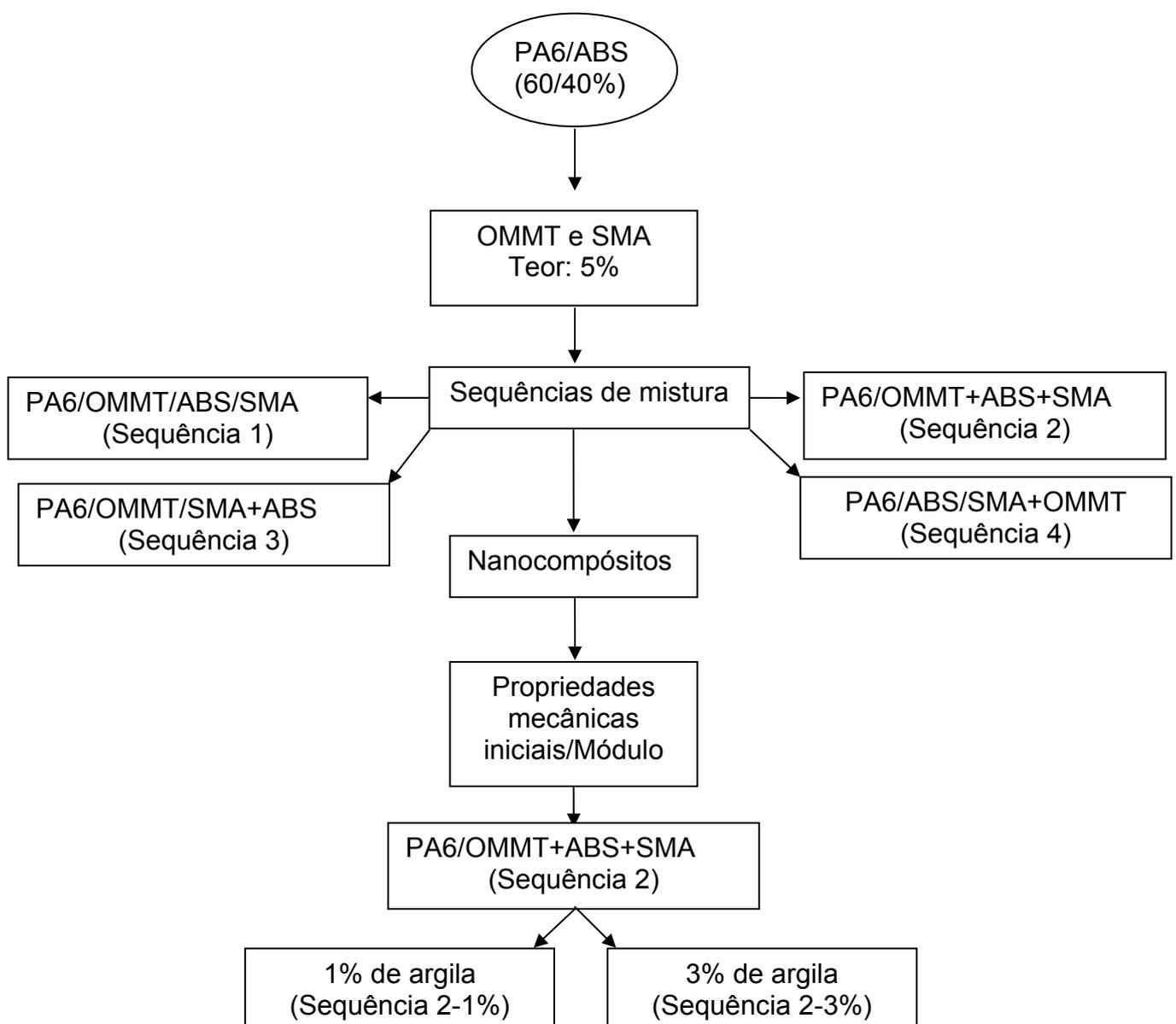


Figura 4.2 Fluxograma ilustrando o procedimento utilizado para a preparação das misturas.

## 4.4 Técnicas de Caracterização

### 4.4.1 Avaliação de Evidências de Reatividade entre o SMA e a Matriz PA6 em Reômetro de Torque Haake

O aumento do torque com tempo de mistura entre a PA6 e o copolímero revela aumento de viscosidade, que pode estar associado a dois efeitos: reação química entre os componentes ou solubilização de um componente mais viscoso em outro de menor viscosidade, ou ainda, uma associação dos dois processos. Ou seja, o aumento da viscosidade da mistura com o tempo indica que alguma reação química pode estar ocorrendo entre os componentes. A PA6 tem grupos terminais amina e carboxílico passíveis de reação, mas apenas o grupo terminal amina é capaz de reagir com o anidrido maleico do copolímero SMA [43, 57]. A Figura 4.3 apresenta esta reação. Para atuar como um eficiente compatibilizante, o copolímero formado *in situ* PA6-g-MA deve se localizar preferencialmente na interface [57].

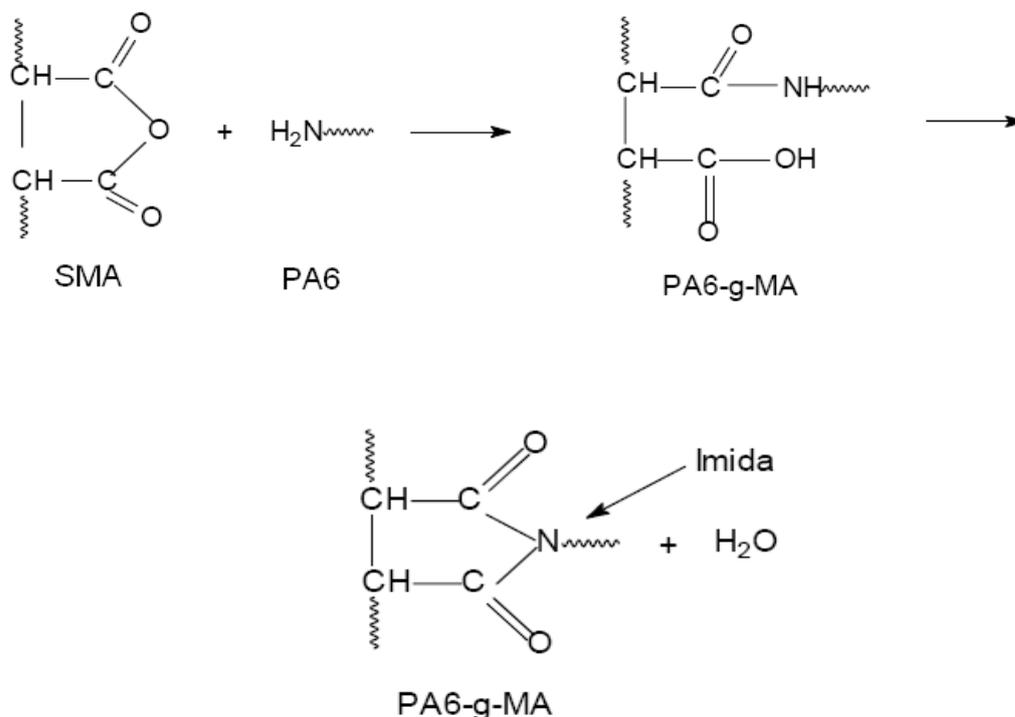


Figura 4.3 Reação do grupo anidrido do SMA com a amina da PA6, formando uma imida [57].

A caracterização por reometria de torque consiste em submeter cada componente individualmente e, posteriormente, a mistura, em uma câmara fechada, volume de 69 cm<sup>3</sup>, com rotores em movimento e dotada de aquecimento, para analisar o nível do torque necessário para processar o material.

Esta análise foi realizada em um misturador interno, usando-se preenchimento de 70% do volume da câmara de mistura, operando-se a uma temperatura de 240°C e 60 rpm. Os valores do torque foram registrados após 10 minutos de mistura. Antes da realização das misturas os polímeros foram submetidos à secagem em estufa sob vácuo, a 80°C, durante 24 horas. Analisou-se a reatividade do copolímero com a PA6 e com o ABS, bem como o comportamento da blenda ternária. As composições estudadas são apresentadas na Tabela 4.5 para as blendas binárias e, na Tabela 4.6, para as blendas ternárias.

Tabela 4.5 Composições utilizadas para os componentes puros e para as blendas binárias.

PA6 (%)	ABS (%)	SMA (%)
100	----	----
----	100	----
----	----	100
----	90	10
----	80	20
----	60	40
----	50	50
90	----	10
80	----	20

Tabela 4.6 Composições utilizadas para as blendas ternárias.

PA6 (%)	ABS (%)	SMA (%)
47,5	47,5	5
66,5	28,5	5

#### 4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho – FTIR

Esta técnica foi utilizada para determinar a composição do ABS. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. As amostras de ABS foram obtidas a partir de filmes prensados a quente, na temperatura de 230°C, com uma carga de 10 toneladas por 5 minutos. Estes filmes foram obtidos através dos grânulos de ABS. Para a determinação da composição monomérica do terpolímero, calculou-se as absorvâncias das bandas em 2238 cm<sup>-1</sup>, 1495 cm<sup>-1</sup> e 967 cm<sup>-1</sup> relativas à acrilonitrila, estireno e butadieno respectivamente, de acordo com método descrito por Mantovani [18]. Determinou-se a razão entre as absorvâncias de cada banda e o somatório das absorvâncias calculadas (equação 4.1); obtendo-se assim os valores das absorvâncias relativas para cada monômero (K) através das equações abaixo.

$$A_{\text{total}} = A_{2238} + A_{1493} + A_{966} \quad (4.1)$$

$$K_{1\text{acrilonitrila}} = \frac{A_{2238} \times C_{\text{total}} (\%)}{A_{\text{total}} \times C_{\text{acrilonitrila}} (\%)} \quad (4.2)$$

$$K_{2\text{estireno}} = \frac{A_{1495} \times C_{\text{total}} (\%)}{A_{\text{total}} \times C_{\text{estireno}} (\%)} \quad (4.3)$$

$$K_{3\text{butadieno}} = \frac{A_{967} \times C_{\text{total}} (\%)}{A_{\text{total}} \times C_{\text{butadieno}} (\%)} \quad (4.4)$$

$$\text{Onde, } C_{\text{total}} = C_{\text{acrilonitrila}} + C_{\text{estireno}} + C_{\text{butadieno}} \quad (4.5)$$

O cálculo da quantidade de cada monômero foi efetuado de acordo com a equação 4.6.

$$C_i(\%) = \frac{(A_i/K_i)}{(A_1/K_1) + (A_2/K_2) + (A_3/K_3)} \times 100 \quad (4.6)$$

onde:  $C_i$  é a concentração do monômero a ser determinado,

$A_i$  é a absorvância relativa do monômero a ser determinado,

$K_i$  é a absorvância relativa ao monômero a ser determinado,

$A_1$  é a absorvância relativa à banda em  $2238 \text{ cm}^{-1}$

$A_2$  é a absorvância relativa à banda em  $1495 \text{ cm}^{-1}$

$A_3$  é a absorvância relativa à banda em  $967 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.3 Avaliação da Miscibilidade do SMA com o SAN do ABS por DSC e DMTA

A miscibilidade do copolímero SMA com o SAN livre do ABS foi analisada através do critério de temperatura de transição vítrea por meio das técnicas de DSC e DMTA. Foi utilizado um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A taxa de aquecimento empregada foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , rampa inicial de 30 a  $260^\circ\text{C}$ . Fez-se uma isoterma nesta temperatura por 3 minutos. Em seguida, utilizou-se uma rampa de resfriamento até  $30^\circ\text{C}$  e, finalmente, uma nova rampa até  $260^\circ\text{C}$ . Foram analisados termogramas de DSC do SMA, do ABS e das blendas ABS/SMA com 20, 40 e 50% em peso de SMA. As blendas foram preparadas no Reômetro de Torque Haake, sob as mesmas condições descritas na seção anterior. Para a realização das análises foram utilizados os termogramas do segundo aquecimento por não possuírem influência da história térmica das amostras.

O equipamento de DMTA utilizado será descrito mais adiante. O modo de solicitação dinâmico-mecânica utilizada foi o de flexão em um ponto (“single cantilever”). A taxa de aquecimento utilizada foi de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  e a frequência de 1 Hz. A faixa de temperatura utilizada foi de  $30^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ , escolhida de modo a possibilitar a análise das transições encontradas nas blendas ABS/SMA. Os

corpos de prova foram obtidos por meio de prensagem a quente, na temperatura de 200°C, com uma carga de 10 toneladas, por 5 minutos.

#### **4.4.4 Avaliação dos Efeitos da Incorporação do Compatibilizante, do ABS e da Argila na cristalinidade da PA6**

A calorimetria diferencial exploratória foi utilizada para determinar as características térmicas das blendas e nanocompósitos, como temperaturas de transição e grau de cristalinidade.

As análises de DSC das blendas foram realizadas no mesmo equipamento e sob as mesmas condições descritas no item anterior. Para os nanocompósitos, as análises de DSC também foram realizadas sob as mesmas condições, mas foi utilizado um equipamento 822 da Mettler Toledo. As amostras para análise foram retiradas do centro de corpos de prova de impacto Izod.

#### **4.4.5 Análise Termogravimétrica (TG)**

Os ensaios de TG foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica das argilas e dos nanocompósitos. Foi utilizado um analisador térmico TG Q500 (TA Instruments), utilizando razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (23°C) até 800°C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

#### **4.4.6 Análise sob Microscopia Eletrônica**

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e de transmissão (MET) foram utilizados para determinar a morfologia das blendas e dos nanocompósitos. O estudo da morfologia foi realizado com o objetivo de verificar a distribuição dos domínios da fase dispersa (ABS) e a dispersão das camadas de argila na matriz polimérica, localização da argila e tipo de nanocompósito formado.

### *Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV*

As amostras das blindas e dos nanocompósitos analisadas por MEV foram retiradas de corpos de prova de impacto do tipo Izod injetados. A área das amostras observada foi localizada no meio de seu comprimento, na direção perpendicular ao fluxo de injeção. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido e crio-fraturadas na região descrita anteriormente. Em seguida, os cortes das amostras foram atacados com ácido fórmico na temperatura ambiente por 1 hora para remover a matriz PA6. A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura FEG XL 30.

### *Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET*

As amostras analisadas por MET foram retiradas da mesma região de corpos de prova de impacto Izod das amostras analisadas por MEV. Em seguida essas amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas (cryoultramicrotoming), ou seja, cortadas em seções ultrafinas, 20 nm de espessura, com facas de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, em torno de -50°C. Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontravam imersas em uma solução de DMSO:água (3:2). O tingimento da fase polibutadieno e da fase SAN do ABS foi realizado em duas etapas. Inicialmente, as amostras foram expostas ao vapor de tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) por 15 horas, para tingir a fase borrachosa do ABS, uma vez que este agente de tingimento ataca as ligações insaturadas do polibutadieno. A seguir, as amostras foram expostas ao vapor de tetróxido de rutênio ( $\text{RuO}_4$ ) por 2 horas para tingir a fase SAN, uma vez que este agente de tingimento ataca os anéis fenílicos do SAN. Após o tingimento, os “grids” com as amostras tingidas foram analisados em microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, a uma voltagem de aceleração de 120 KV.

#### **4.4.7 Difração de Raios- X**

A difração de raios-x foi utilizada para a determinação do espaçamento basal da argila nos (nano) compósitos, indicando se houve ou não intercalação e/ou esfoliação. Um difratômetro Rigaku (Multiflex) com radiação  $\text{CuK}\alpha$  foi utilizado para estudar o comportamento de difração da argila e dos nanocompósitos binários e ternários de poliamida 6. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente com  $2\theta$  variando entre  $0.8^\circ$  e  $10^\circ$ . A velocidade de varredura foi  $1^\circ/\text{min}$ .

#### **4.4.8 Ensaios Mecânicas**

Testes mecânicos foram realizados a fim de estudar a modificação nas propriedades mecânicas da poliamida 6 devido à incorporação da argila e do ABS. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

##### *Tração Uniaxial*

As análises de tração uniaxial foram realizadas em corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D638. Utilizando um equipamento Instron modelo 5569, a uma velocidade de  $5,0 \text{ mm/min}$ . Foi utilizada uma célula de carga de  $50\text{kN}$ , com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Um extensômetro, com abertura de  $25 \text{ mm}$ , foi usado para a obtenção dos valores do módulo e da deformação no escoamento.

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

### *Ensaio de Impacto em Corpos de Prova Entalhados Tipo Izod*

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

#### **4.4.9 Análise Termomecânica**

A caracterização termomecânica dos nanocompósitos e das blendas envolveu a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e a avaliação da temperatura de distorção térmica (HDT).

##### *Temperatura de Distorção Térmica (HDT)*

A temperatura de distorção térmica (HDT) foi obtida através de corpos de prova de HDT, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, com uma tensão de 1800 kPa, taxa de aquecimento de  $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$  (método A), onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. As amostras foram acondicionadas a  $23 \pm 2$  °C e a umidade relativa do ar a  $55 \pm 10$  %, por pelos menos 48 horas antes da realização do ensaio. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de seis amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão média, com seu respectivo desvio-padrão, reportados.

*Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)*

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento de DMTA da marca Polymer Laboratories, modelo V 5.2. O modo de solitação dinâmico-mecânica utilizada foi o de flexão em dois pontos (“dual cantilever”), adequado para os corpos de prova tipo Izod, utilizados nos ensaios. A taxa de aquecimento utilizada foi de 3°C/min e a frequência foi de 1 Hz. A faixa de temperatura utilizada foi de -90°C a 150°C, escolhida de modo a possibilitar a análise de todas as transições encontradas nas blendas e nanocompósitos. Através desses ensaios foram obtidos os gráficos do módulo de armazenamento ( $E'$ ), do módulo de perda ( $E''$ ) e da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura. Antes da realização dos ensaios os corpos de prova foram submetidos a secagem em estufa sob vácuo, a 80°C por 24 horas.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Análises das Blendas**

#### **5.1.1 Determinação da Composição Química do ABS por FTIR**

A caracterização da composição do ABS foi realizada para se determinar sua composição dos meros (teor de butadieno, acrilonitrila e estireno), por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho – FTIR [18]. A composição relativa aos monômeros incorporados significa a quantidade de cada monômero presente no polímero final.

As características da resina ABS são fortemente dependentes da sua composição, ou seja, da quantidade de estireno, butadieno e de acrilonitrila utilizadas na copolimerização. Existe um amplo espectro de propriedades dependentes da concentração de cada um dos componentes. A presença de uma maior quantidade de polibutadieno proporciona uma maior resistência ao impacto, assim como o aumento de estireno facilita a processabilidade. O aumento de acrilonitrila provoca um aumento na resistência térmica [58].

Conforme pode ser observado na Tabela 5.1 o teor de butadieno no ABS é da ordem de 52% de acordo com a metodologia de cálculo descrita no capítulo anterior. Para o cálculo dos teores de acrilonitrila, butadieno e estireno foram utilizados os espectros da Figura 5.1, obtidos a partir de três amostras. No APÊNDICE A, encontra-se o espectro FTIR da amostra 1, indicando a localização das bandas de absorção relativas aos monômeros acrilonitrila, estireno e butadieno.

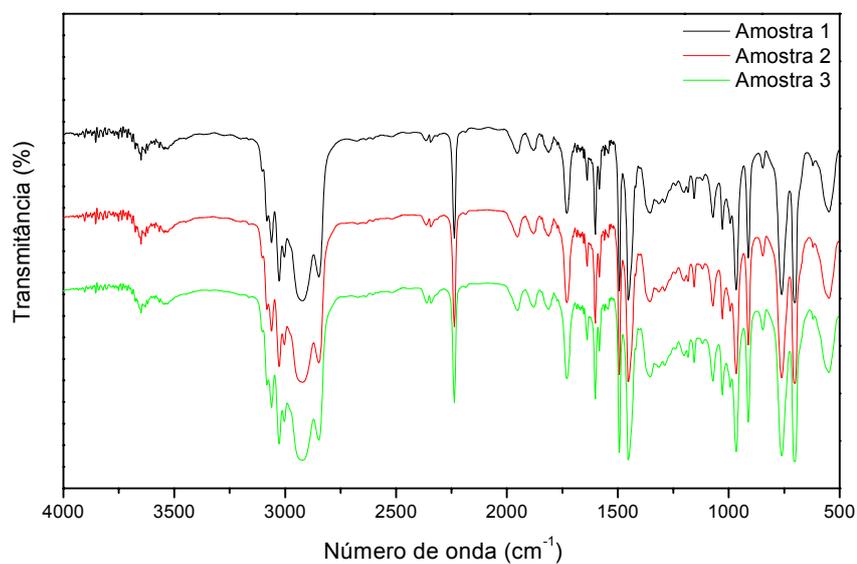


Figura 5.1 Espectros no infravermelho de Transmitância (%) versus Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas de absorção características do ABS Cyclac\* Resin EX58 utilizado neste trabalho. Os resultados foram obtidos a partir de três amostras.

Tabela 5.1 Porcentagens totais dos monômeros determinados em três amostras de terpolímero ABS Cyclac\* Resin EX58.

Amostra	Acrilonitrila (%)	Butadieno (%)	Estireno (%)
1	12,5	52,7	34,7
2	12,4	52,8	34,7
3	12,4	52,9	34,6
<b>Média</b>	<b>12,4 ± 0,05</b>	<b>52,8 ± 0,1</b>	<b>34,6 ± 0,05</b>

### 5.1.2 Análise da Reatividade do Copolímero SMA com os Componentes da Blenda Polimérica através de Reometria de torque

O comportamento das misturas de PA6/SMA, de ABS/SMA, bem como da blenda PA6/ABS/SMA foi analisado através da observação do nível de torque, em um reômetro de Torque Haake, a fim de se observar a existência ou não de algum tipo de reação química. O aumento do torque com o tempo de mistura revela elevação de viscosidade, que pode indicar a ocorrência de reações químicas entre os polímeros constituintes da blenda [16].

A Figura 5.2 apresenta as curvas de torque em função do tempo para a PA6, ABS, SMA e para o sistema PA6/SMA. Observa-se que 10% de copolímero na mistura com a PA6 ocorre um aumento significativo no torque em tempos relativamente curtos, aproximadamente 2 minutos, em seguida, o torque diminui e se mantém praticamente constante. O aumento da quantidade de SMA na mistura (20%) é acompanhado por um correspondente aumento no torque. Este fenômeno indica a ocorrência de reações químicas entre o MA do SMA e os grupos finais de cadeia da PA6 e, conseqüentemente, a formação de moléculas de copolímero PA6-g-SMA, que podem ser localizados na interface entre os componentes. Resultados semelhantes foram encontrados por Choi et. al. [45], onde eles avaliaram o torque em função do tempo para misturas PA6/SMA (SMA com 7% de MA) com teores variados de SMA (1, 5 e 10%). Os autores observaram que as misturas com maior quantidade de SMA (10%) apresentaram maior valor do torque em relação às outras, e apresentaram também uma redução mais acentuada do torque com o aumento do tempo de mistura. Eles atribuíram esta redução do torque das misturas com o aumento do tempo, a umidade formada pela imidização (formação do grupo imida) entre o grupo final amina da PA6 e MA do SMA (Figura 4.3), a qual pode causar hidrólise do grupo amida da PA6. Esta umidade parece reduzir a viscosidade da blenda nos estágios subsequentes de mistura e, além disso, ela depende da concentração de SMA.

Um fator que deve ser considerado no nível de reações de enxertia que ocorrem durante a compatibilização reativa é a concentração do grupo reativo.

Araújo et al. [16] estudando blendas PA6/ABS e o copolímero MMA-MA como compatibilizante, observaram que, quando se tem conteúdos menores de MA, tais como 3 e 5%, no copolímero são necessárias quantidades maiores de copolímero, por exemplo 20%, para se ter um aumento significativo no torque. Entretanto, com quantidades maiores de MA no copolímero, 10 e 20%, ocorre exatamente o contrário. Isso pode ser atribuído ao número limitado de grupos funcionais amina presentes na PA que podem reagir com o copolímero. Portanto, não é necessário adicionar grandes quantidades de copolímero para garantir a reação, pois não existem grupos amina suficientes para a reação. Por meio dos resultados apresentados na Figura 5.2, onde se observa um significativo aumento do torque para as misturas de PA6 com o SMA, acredita-se que 7% de MA no SMA é suficiente para que ocorra a reação de enxertia.

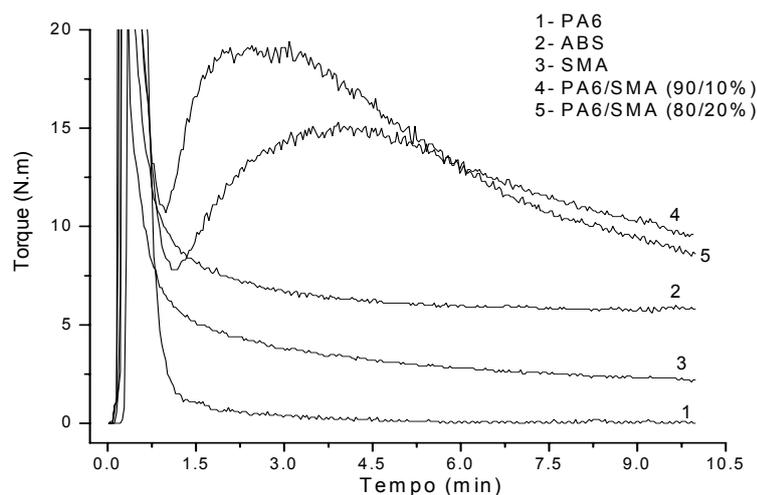


Figura 5.2 Curvas de torque em função do tempo de processo para as misturas PA6/SMA (90/10 e 80/20%) medidas a 240°C e 60 rpm.

Na Figura 5.3, pode ser observado que a mistura de ABS com o SMA apresenta um pequeno aumento no torque para altos teores de ABS na blenda (80 e 90%). Este resultado sugere que alguma reação ocorre durante a mistura destes componentes no estado fundido. Na mistura 90% de ABS e 10% de copolímero este aumento no torque já é observado, quando comparado aos valores de torque obtidos para o ABS e o SMA puros, indicando elevação de viscosidade. Aumentando-se a quantidade de SMA para 20%, verifica-se um

aumento no torque, indicando que a viscosidade da mistura continua aumentando. Este SMA, com 7% de anidrido maleico, é miscível com o ABS utilizado neste trabalho, como será demonstrado nos resultados de DSC e DMTA mais adiante. Logo, a miscibilidade entre esses dois componentes não é um fator importante a ser considerado para estas observações. Observa-se ainda na Figura 5.3 que quando o sistema apresenta 40 e 50% de copolímero, o torque se mantém abaixo daquele das duas misturas anteriormente mencionadas e entre os valores de torque obtidos para os componentes puros. Isto indica que para este sistema ABS/SMA, uma alta quantidade de ABS na blenda é requerida para iniciar o aumento da viscosidade. Como as blendas e os nanocompósitos preparados neste trabalho apresentam aproximadamente 40% de ABS e 5% de SMA, espera-se que estas possíveis reações que ocorrem em sistemas com mais altas quantidades de ABS, não ocorram para as misturas estudadas aqui.

Hale et al. [59], estudando blendas de PBT/ABS utilizaram o copolímero MMA-GMA, que é miscível com o SAN do ABS, como compatibilizante e observaram um aumento significativo do torque para as blendas binárias ABS/MMA-GMA com diferentes composições. A adição de apenas 1% de ABS nesta blenda já se observa aumento do torque. Eles atribuíram este aumento da viscosidade às possíveis reações que podem ocorrer entre o grupo epóxi do GMA com o ABS. Segundo os autores, o ABS sintetizado pelo processo de polimerização por emulsão na presença de um emulsificante, é composto por ácidos carboxílicos graxos, capazes de reagir com o epóxi. Resultados similares também foram observados por Araújo e colaboradores [16], onde foi utilizada a blenda PA6/ABS compatibilizada com o MMA-GMA. Embora o copolímero SMA utilizado neste trabalho não apresente grupo epóxi, o qual pode reagir com o ABS, a presença desses ácidos no ABS provavelmente seja a causa deste aumento de viscosidade encontrado. Estes resultados precisam ser confirmados em um estudo posterior.

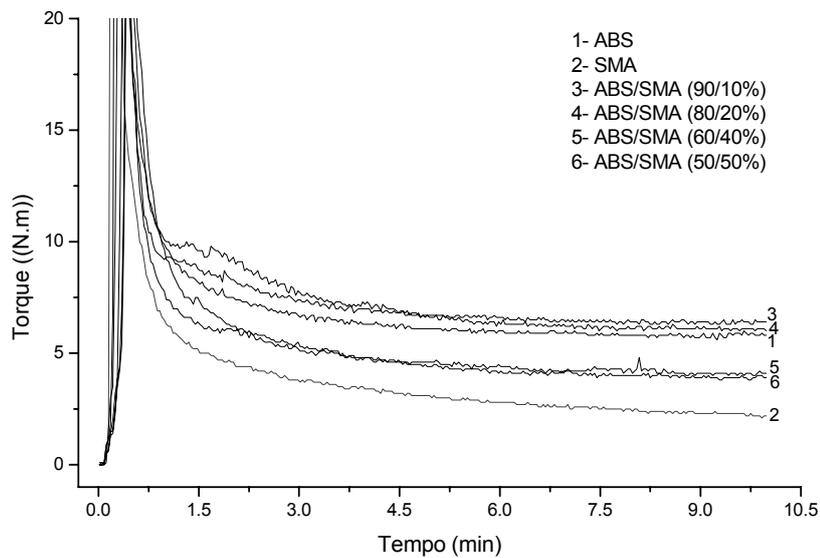


Figura 5.3 Curvas de torque em função do tempo de processo para as misturas ABS/SMA (90/10, 80/20, 60/40 e 50/50%) medidas a 240°C e 60 rpm.

O comportamento das PA6/ABS/SMA também foi estudado, Figura 5.4, a quantidade de compatibilizante foi mantida fixa (5%) e variaram-se a razão entre PA6/ABS. Observa-se que há elevação no torque para as blendas compatibilizadas comparadas com a não compatibilizada e os polímeros puros, o que indica que ocorre reação. Essa elevação no torque se torna mais pronunciada com o aumento da quantidade de PA6 na mistura, que eleva o número de grupos funcionais amina presentes para que possam reagir com o MA do SMA.

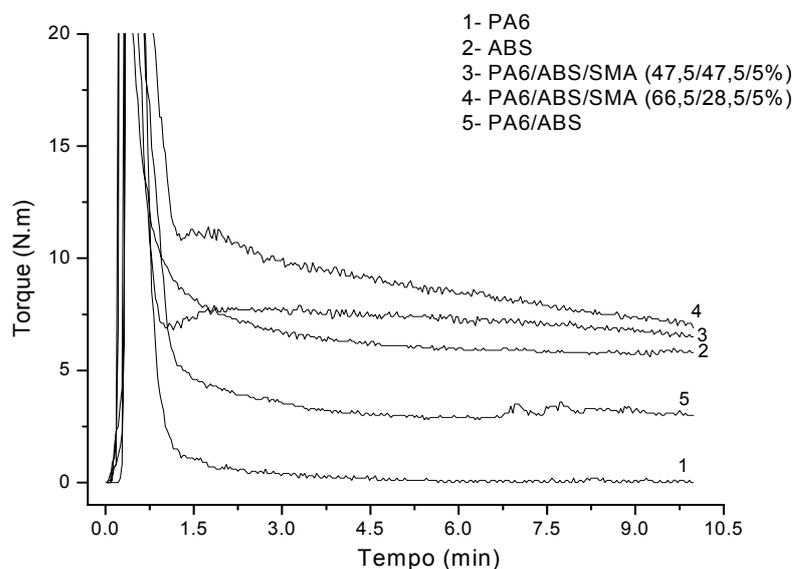


Figura 5.4 Curvas de torque em função do tempo de processo para a blenda PA6/ABS/SMA medidas a 240°C e 60 rpm.

### 5.1.3 Análise da Miscibilidade do Copolímero SMA com o SAN do ABS

Geralmente, a morfologia e as propriedades finais das blendas poliméricas não dependem unicamente das propriedades dos componentes individuais da blenda, mas também do grau de miscibilidade entre eles. Uma estratégia é incorporar dentro da blenda polímeros funcionais que são miscíveis com uma fase e que irão reagir com a outra fase. No entanto, muitos sistemas poliméricos são imiscíveis e alguns pares limitados de polímeros são parcialmente miscíveis dentro de uma faixa de temperatura específica e concentração dos componentes [11, 60]. Muitos estudos têm mostrado que o copolímero SMA pode ser usado como um compatibilizante em blendas com o terpolímero ABS, uma vez que o SMA pode ser misturado em nível molecular com a matriz SAN do ABS quando as quantidades de anidrido maleico do SMA e acrilonitrila do ABS não são muito diferentes [11, 52, 61]. Eles geralmente serão imiscíveis quando essa diferença for superior a 5% [13]. Fang et al. [60] caracterizaram a miscibilidade de blendas SAN/SMA utilizando dois tipos de SAN, um com 17% de acrilonitrila (SAN-17) e o outro com 29% (SAN-29). O

SMA utilizado tinha 14% MA. Os resultados de DSC mostraram que as blendas SAN-17/SMA apresentaram uma única temperatura de transição vítrea para todas as concentrações em peso de SMA estudadas. Este comportamento é característico de blendas miscíveis. Por outro lado, as blendas SAN-29/SMA apresentaram duas temperaturas de transição vítrea para as diferentes concentrações de SMA estudadas. Comportamento característico de blendas imiscíveis. Majumdar e colaboradores [11] estudaram a morfologia de blendas PA6/ABS compatibilizadas com o copolímero SMA contendo 25% de MA e que é miscível com a matriz SAN do ABS que apresenta 24% de acrilonitrila. Neste trabalho, o ABS utilizado apresenta aproximadamente 12% de acrilonitrila e o SMA apresenta 7% de anidrido maleico; como estas quantidades não são tão diferentes e a diferença entre eles não é superior a 5%, espera-se que estes materiais sejam miscíveis ou parcialmente miscíveis.

A Figura 5.5 apresenta as curvas de DSC para o ABS, SMA para as blendas ABS/SMA com 20, 40 e 50% em massa de SMA. Como pode ser observado, as blendas apresentaram uma única temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Conforme já mencionado anteriormente, este comportamento é característico de blendas miscíveis. No entanto, como as transições dos polímeros puros apresentaram-se muito próximas, esta técnica não é confiável para a realização destas análises. Para confirmar esses resultados foram preparados corpos de prova obtidos das misturas destas blendas no Haake e, em seguida, esses materiais foram submetidos à análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) para a determinação das temperaturas de transição vítrea.

Na Figura 5.6 estão apresentados os resultados obtidos por DMTA dos componentes puros e das blendas ABS/SMA preparadas com as mesmas composições das blendas utilizadas nos ensaios de DSC. Os picos em  $\tan \delta$  definem a temperatura de transição dos componentes. Observa-se que as blendas apresentaram um único pico de  $\tan \delta$ , o que indica que o sistema é miscível para todas as composições estudadas. Estes resultados confirmam os resultados obtidos por DSC.

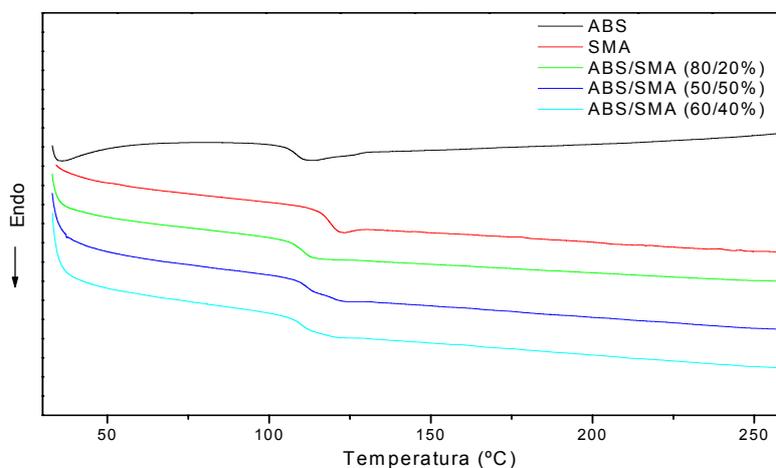


Figura 5.5 Termogramas de DSC do ABS, SMA e das blendas ABS/SMA com 20, 40 e 50% em massa de SMA.

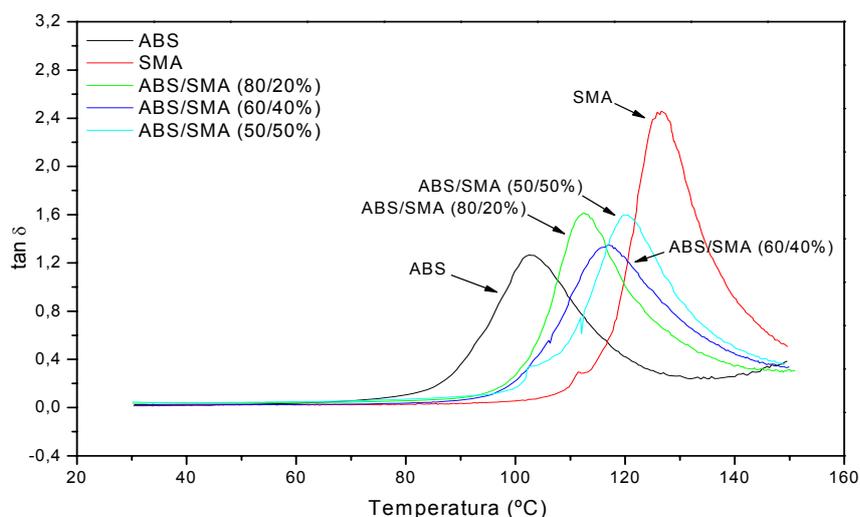
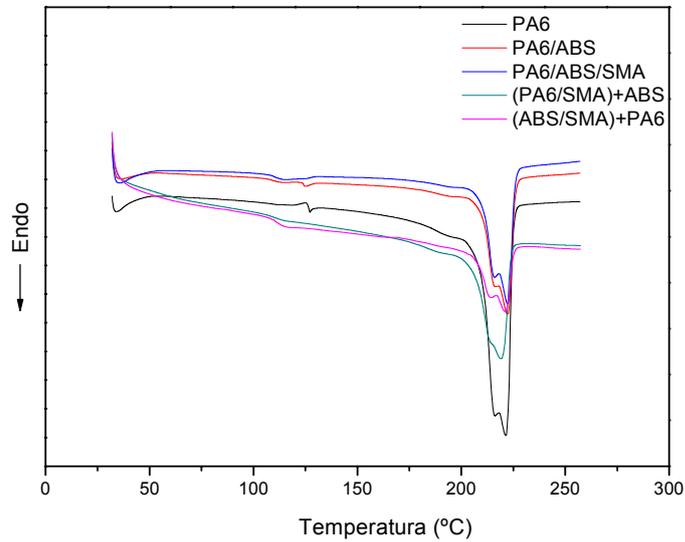


Figura 5.6 Curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura do ABS, SMA e das blendas ABS/SMA com 20, 40 e 50% em massa de SMA.

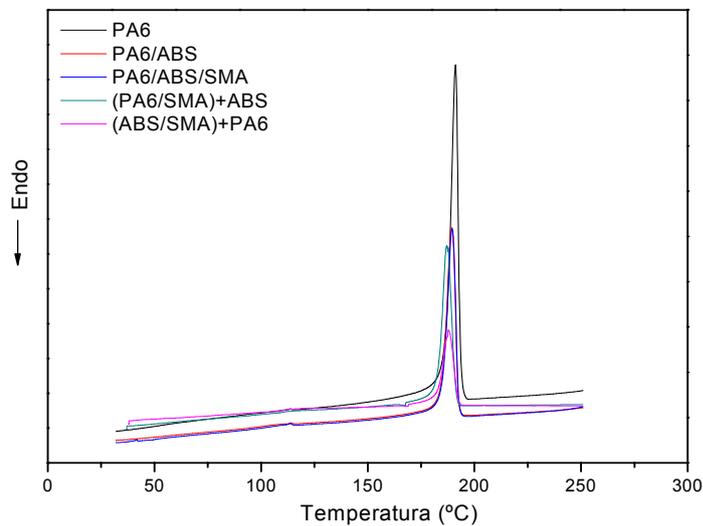
#### 5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.7 (a) e (b) apresenta os termogramas do segundo aquecimento e resfriamento para a PA6 e para as blendas PA6/ABS com e sem compatibilizante. Os termogramas do segundo aquecimento são

apresentados aqui por não possuírem influência da história térmica das amostras.



(a)



(b)

Figura 5.7 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/ABS e das blendas compatibilizadas com o copolímero SMA: a) aquecimento b) resfriamento.

Os valores correspondentes de temperatura de fusão ( $T_{f2}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_{f2}$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Propriedades Térmicas obtidas através de termogramas de DSC durante o aquecimento e resfriamento para as amostras de PA6, PA6/ABS e blendas ternárias.

Amostra (%)	Resfriamento		2º Aquecimento			$X_c$ (%)
	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{f1}$ (°C)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)	
<b>PA6</b>	<b>191</b>	<b>71</b>	<b>216</b>	<b>222</b>	<b>60</b>	<b>31</b>
<b>PA6/ABS (60/40%)</b>	<b>189</b>	<b>77</b>	<b>216</b>	<b>222</b>	<b>64</b>	<b>33</b>
<b>PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%)</b>	<b>189</b>	<b>71</b>	<b>216</b>	<b>222</b>	<b>59</b>	<b>31</b>
<b>(PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%)</b>	<b>185</b>	<b>71</b>	<b>-----</b>	<b>219</b>	<b>63</b>	<b>33</b>
<b>(ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%)</b>	<b>185</b>	<b>36</b>	<b>214</b>	<b>221</b>	<b>33</b>	<b>17</b>

$X_c$ : Grau de cristalinidade,  $\Delta H_{f2}/\Delta H_f$ ;

$\Delta H_f$ : Calor de fusão da PA6, 100% cristalina, 191 J/g

\* As variações de entalpia,  $\Delta H_{f2}$  e  $\Delta H_c$ , foram normalizadas apenas em relação à PA6.

O termograma da Figura 5.7 (a) indica que a PA6 e as blendas compatibilizadas, com exceção do sistema (PA6/SMA)+ABS, apresentam dois picos de fusão. A presença desses dois picos de fusão provavelmente é devido ao polimorfismo gerado pela presença de ambas as formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da PA6, conforme literatura [7, 15, 62]. A forma cristalina  $\alpha$  apresenta ponto de fusão em torno de 220°C e a forma cristalina  $\gamma$  em torno de 212°C [15]. Um pico mais intenso é observado para a temperatura de 222°C, isto indica que a forma  $\alpha$  é predominante nestes sistemas. Observa-se na Tabela 5.2, que as temperaturas de fusão ( $T_{f1}$  e  $T_{f2}$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) da fase cristalina da PA6, praticamente não sofrem alteração nas blendas

compatibilizadas e não compatibilizada. Não foram observadas também alterações significativas no calor de fusão ( $\Delta H_{f2}$ ) e no calor de cristalização ( $\Delta H_c$ ) das blendas em relação à PA6, com exceção da blenda (ABS/SMA)+PA6, que apresentou uma grande redução nos valores de  $\Delta H_{f2}$  e  $\Delta H_c$  e, conseqüentemente, no grau de cristalinidade, evidenciando o impedimento (ou retardamento/inibição) da cristalização da PA6 nesta blenda.

### **5.1.5 Morfologia das Blendas**

#### *5.1.5.1 MEV*

A Figura 5.8 mostra as micrografias das blendas PA6/ABS e das blendas ternárias preparadas com diferentes sequências de misturas e compatibilizadas com o copolímero SMA. Em (a), blenda PA6/ABS, a morfologia aparece com algum grau de co-continuidade. A adição do compatibilizante SMA causa um refinamento da estrutura co-contínua, como mostrado na Figura 5.8 (b). Isto pode ser explicado pela redução da tensão interfacial, a qual estabiliza a interface e previne a coalescência [42]. As propriedades mecânicas dessas blendas estão correlacionadas com esse tipo de morfologia. A blenda PA6/ABS apresenta resistência ao impacto na temperatura ambiente menor que a blenda compatibilizada PA6/ABS/SMA conforme será visto mais adiante. Não é possível fazer nenhuma observação especial na morfologia apresentada pelas blendas (PA6/SMA)+ABS e (ABS/SMA)+PA6, mas a co-continuidade parece ser mantida e os domínios da fase dispersa se apresentam alongados. Sendo este efeito mais pronunciado para a blenda (ABS/SMA)+PA6.

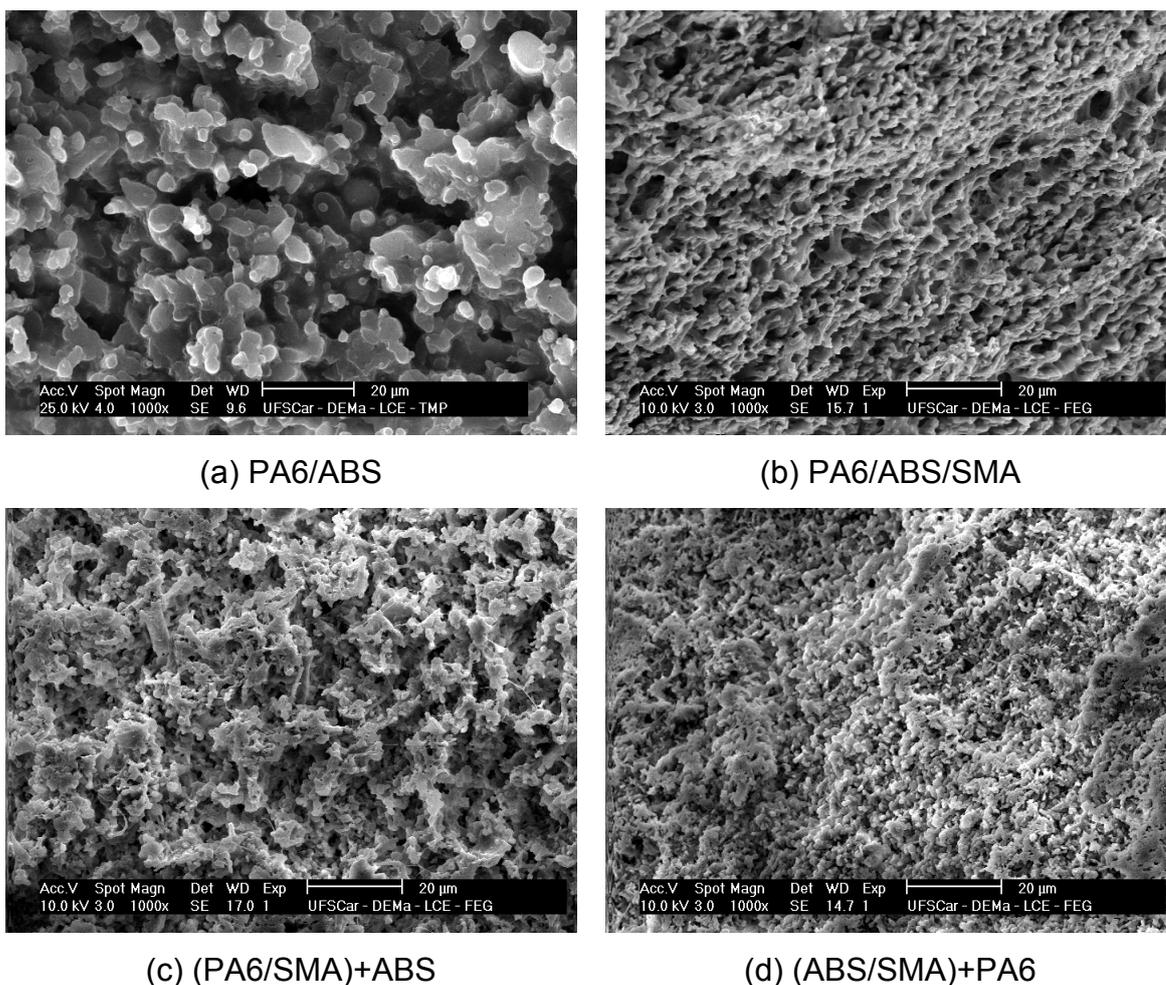


Figura 5.8 Micrografias obtidas por MEV das blendas PA6/ABS e blendas compatibilizadas com o SMA (a) PA6/ABS (60/40%); (b) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (c) (PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%); (d) (ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%).

### 5.1.5.2 MET

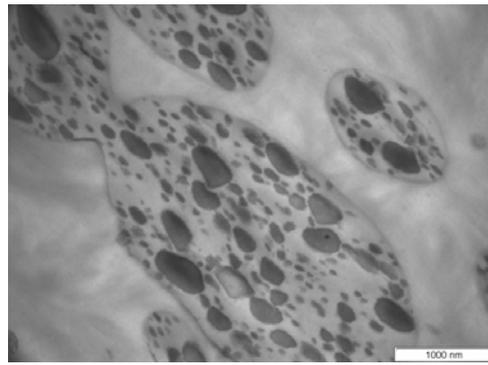
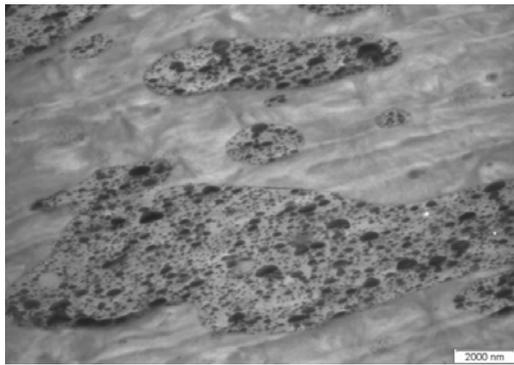
A Figura 5.9 mostra as micrografias obtidas por MET da blenda binária PA6/ABS e das blendas ternárias com 5% de SMA. Para uma melhor visualização das fases presentes, a fase polibutadieno foi tingida com tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) e a fase SAN foi tingida tetróxido de rutênio ( $\text{RuO}_4$ ). Através desta técnica de tingimento é possível observar os domínios esféricos de polibutadieno (partículas escuras) no interior da fase matriz SAN e distinguir a fase PA6 da fase SAN.

Observa-se na Figura 5.9 que as morfologias apresentadas pelas blendas ternárias, preparadas com diferentes sequências de mistura, são bastante diferentes. Isto indica que a sequência de mistura dos componentes afeta a morfologia da blenda. A blenda PA6/ABS, Figura 5.9 (a), apresenta domínios de ABS alongados, largos e com uma ampla distribuição de tamanho das partículas de borracha. Quando 5% do copolímero SMA são introduzidos na blenda, Figura 5.9 (b), ocorre uma redução do tamanho desses domínios, embora ainda existam alguns domínios de ABS relativamente alongados. Há tendência à co-continuidade da fase ABS. Por outro lado, a blenda preparada pela sequência (PA6/SMA)+ABS resultou em uma redução mais acentuada do tamanho dos domínios dispersos. Embora essa blenda tenha apresentado melhor dispersão que a blenda preparada pela mistura simultânea de todos os componentes, este sistema não apresentou melhor resultado de resistência ao impacto, uma vez que o valor obtido foi menor que o valor encontrado para a blenda PA6/ABS/SMA. Provavelmente outros fatores contribuíram para menor tenacidade apresentada por este sistema, como será mostrado mais adiante. Uma causa possível para esta redução dos domínios dispersos observada por esta blenda seria o aumento da viscosidade da fase PA6. Blendas PA6/SMA são sujeitas a reação química durante a mistura do fundido, esta reação resulta em aumento da viscosidade, como mostra os resultados obtidos por meio de reometria de torque (Figura 5.2). Este efeito altera a razão de viscosidade entre a PA6 e o ABS e resulta em uma mudança na morfologia [43]. Para esta sequência de mistura, o SMA foi adicionado à PA6, para depois, em outra etapa de extrusão, ser adicionado o ABS. Este procedimento favorece uma maior reação de enxertia que a mistura simultânea de todos os componentes.

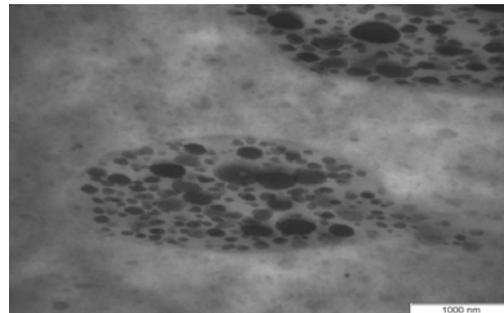
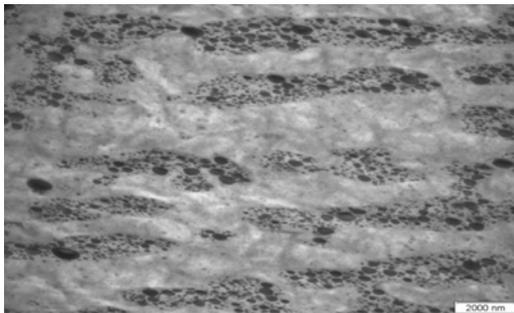
Kudva et al. [40] tem mostrado em seus estudos sobre blendas de PA6/ABS compatibilizadas com o copolímero IA, que existe um tamanho crítico superior e inferior, além do qual as partículas de borracha não são eficientes para a tenacificação. Segundo os autores, partículas abaixo de um certo limite são incapazes de cavitarem, e assim não participam do mecanismo de tenacificação. Talvez esta seja uma possível causa da baixa tenacidade apresentada pela blenda (PA6/SMA)+ABS.

Na Figura 5.9 (d) estão apresentadas as micrografias da blenda (ABS/SMA)+PA6 com diferentes magnitudes. Os domínios de ABS apresentados por esta sequência de mistura parecem ser maiores e mais alongados que os domínios apresentados pela blenda binária PA6/ABS. Essa alteração na morfologia foi acompanhada por uma redução significativa na resistência ao impacto destas blendas. Observa-se ainda na Figura 5.9 (d) a presença de outra fase dentro da fase matriz PA6. Este efeito já foi observado na literatura por outros autores [11].

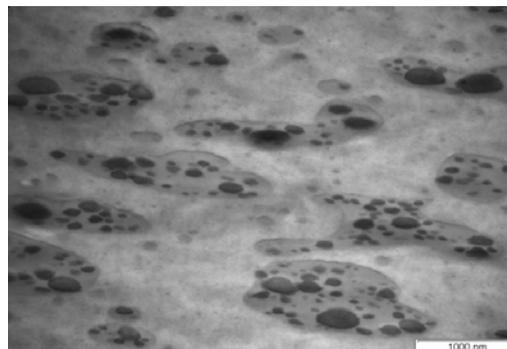
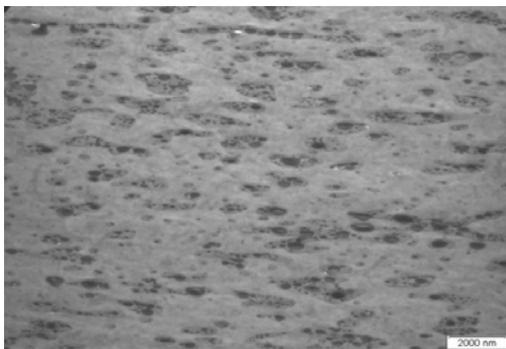
Estudos sobre a geração de modelos da morfologia para PA6/SAN compatibilizados com polímeros funcionalizados tem mostrado que alguns dos polímeros compatibilizantes deixam a fase SAN e residem como estruturas micelar na fase poliamida. É razoável prever que este fenômeno se estende para as blendas PA6/ABS compatibilizadas com o SMA. Durante o processamento, alguns dos grupos anidrido do SMA são convertidos em unidades imida através da reação com a PA6; em última instância, isto poderia mudar a estrutura molecular do SMA de modo que ela deixaria de ser miscível com o SAN do ABS. Como as moléculas de SMA modificadas perdem afinidade com o SAN, os polímeros enxertados podem formar micelas na fase poliamida. A existência de agregados finamente dispersos do SMA frágil na fase poliamida, aliada ao grande tamanho de domínios da fase dispersa ABS, podem ser as causas da perda de tenacidade para estas blendas [11].



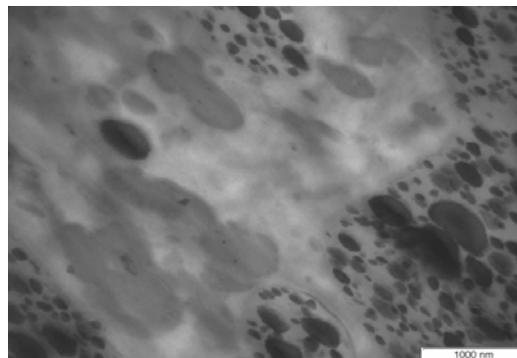
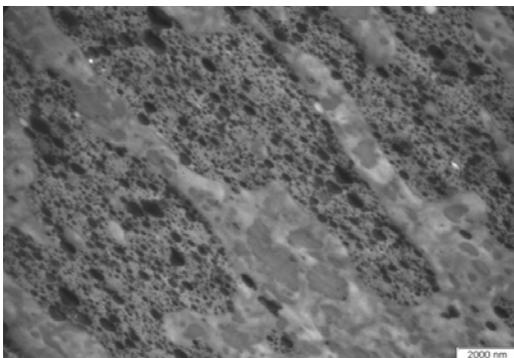
(a) PA6/ABS



(b) PA6/ABS/SMA



(c) (PA6/SMA)+ABS



(d) (ABS/SMA)+PA6

Figura 5.9 Micrografias obtidas por MET das blendas binárias e ternárias.

### 5.1.6 Propriedades Mecânicas

A literatura mostra que a ordem de mistura dos componentes da blenda apresenta grande influência nos resultados de resistência ao impacto, embora não apresente influência significativa nos resultados de comportamento mecânico sob tração [43, 45, 58]. Vários fatores podem contribuir para esta alteração da tenacidade: a sequência de mistura pode influenciar o curso que as reações químicas ocorrem ou a localização do copolímero em bloco ou enxertado formado, podendo afetar a morfologia e outros fatores que governam a tenacidade. Para estudar o efeito da sequência de mistura nas propriedades finais das blends PA6/ABS, foram utilizadas três sequências de mistura na preparação destas blends, conforme descrito no capítulo anterior.

A Figura 5.10 e Tabela 5.3 mostram as propriedades de rigidez e tenacidade para os polímeros puros, para a blenda PA6/ABS e para as blends preparadas através das três sequências de mistura. A presença de 40% de ABS na blenda não alterou muito a rigidez da PA6 uma vez que o resultado obtido para o módulo desta foi bem próximo ao encontrado para a matriz PA6. Com relação às sequências de mistura, observa-se que os valores de módulo encontrados foram bem próximos e menores que o apresentado pela matriz.

Os valores de resistência ao impacto apresentados pelas diferentes sequências, Figura 5.10 (b), ao contrário dos resultados de módulo de elasticidade, foram bastante diferentes. A mistura simultânea de todos os componentes (PA6/ABS/SMA), provavelmente foi a mais eficaz no processo de tenacificação, onde foi encontrado um aumento de 57% em relação à matriz. Já o sistema (ABS/SMA)+PA6 apresentou uma redução na tenacidade em relação à matriz e à blenda PA6/ABS sem o compatibilizante. O aspecto de fratura poder ser considerado frágil em função dos valores obtidos. O resultado apresentado pela sequência (PA6/SMA)+ABS foi bem próximo ao apresentado pela PA6, logo essa sequência de mistura não se mostrou eficaz em melhorar a tenacidade da matriz. Essas diferenças de comportamento apresentadas pelos materiais preparados por essas sequências de mistura provavelmente estão relacionadas com a morfologia gerada durante o processamento destas

blendas. As imagens de MET mostram que a blenda PA6/ABS/SMA apresentou uma redução do tamanho dos domínios da fase dispersa quando comparada com os domínios da blenda sem compatibilizante PA6/ABS. Por outro lado, os domínios observados da fase ABS na blenda (ABS/SMA)+PA, apresentaram-se mais grosseiros e mais alongados em relação àqueles da blenda PA6/ABS. Além disso, a presença de uma outra fase na matriz PA6 pode contribuir para a redução da tenacidade observada por este sistema, conforme já discutido anteriormente.

A morfologia gerada pela sequência (PA6/SMA)+ABS, aparentemente foi a mais estável. Foi observada uma redução bastante acentuada no tamanho dos domínios da fase dispersa para esta blenda. Esperava-se então, que este sistema apresentasse um maior valor de tenacidade. Um provável fator que pode estar relacionado com o comportamento apresentado por esta blenda, é o nível de reação de enxertia que ocorre na interface PA6/ABS devido a formação *in situ* do copolímero PA6-g-MA. A maneira segundo a qual esta mistura foi realizada, conforme já mencionado, pode favorecer a um excesso de copolímero enxertado, o qual perde a sua efetividade como um compatibilizante. Chiang et al. [57], estudaram os mecanismos de compatibilização reativa em blendas PA6/PPO compatibilizadas com o SMA, que é miscível com a fase PPO e contém 8% de MA. Segundo os autores, dependendo das condições de processamento, e sequência de mistura, a reação de enxertia pode ocorrer mais de uma vez por cadeia principal de SMA. O aumento do tempo de mistura da blenda pode causar ramificação adicional na interface e, tal copolímero excessivamente enxertado irá, eventualmente, residir na fase PA6, diminuindo assim a compatibilidade do sistema. Além disso, este excesso de enxerto pode ocorrer quando uma mistura com duas etapas sequenciais é realizada, com uma pré-mistura do SMA com a PA6, seguida pela mistura com o PPO.

Tabela 5.3 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas.

Material (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (J/m)
PA6	$2,7 \pm 0,2$	$40 \pm 3,3$
ABS	$1,9 \pm 0,05$	$403 \pm 5,6$
PA6/ABS (60/40%)	$2,8 \pm 0,03$	$36 \pm 1,5$
PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%)	$2,3 \pm 0,1$	$63,7 \pm 6,4$
(PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%)	$2,5 \pm 0,09$	$41 \pm 1,8$
(ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%)	$2,3 \pm 0,1$	$28 \pm 3,4$

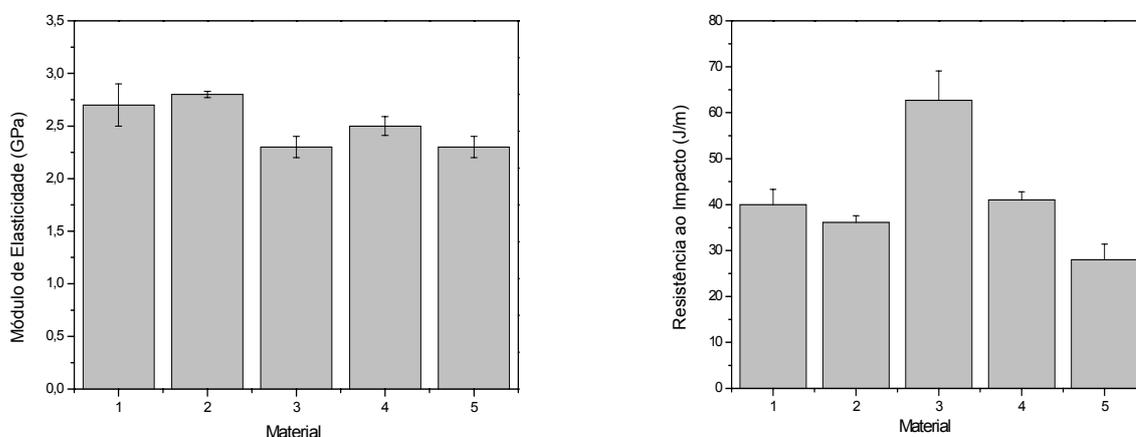


Figura 5.10 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas PA6/ABS, compatibilizadas e não compatibilizadas: (1) PA6; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) (PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%); (5) (ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%).

## 5.1.7 Análise Termomecânica

### 5.1.7.1 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A incorporação de ABS como modificadores de impacto para polímeros de engenharia, em relação a outros modificadores de impacto elastoméricos, tem como vantagem a melhora, ou pelo menos, o não abaixamento da temperatura de distorção térmica (HDT) [18].

Para avaliar esse comportamento foram ensaiados os polímeros puros, as blendas binárias e ternárias. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.11. Os valores correspondentes estão apresentados no APÊNDICE B.

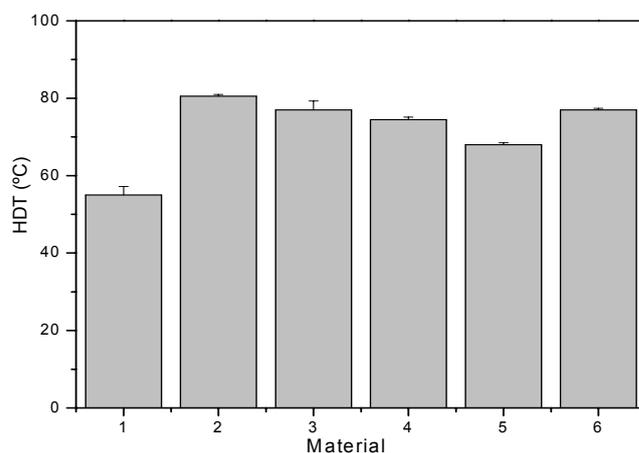


Figura 5.11 HDT da PA6 pura, da blenda PA6/ABS e das blendas compatibilizadas com o copolímero SMA: (1) PA6; (2) ABS; (3) PA6/ABS (60/40%); (4) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (5) (PA6/SMA)+ABS (57,5/5+37,5%); (6) (ABS/SMA)+PA6 (37,5/5+57,5%).

A HDT da PA6 pura ficou na faixa de 55°C. Foi observado um aumento bastante significativo na HDT das blendas compatibilizadas, como nas blendas sem compatibilizante. A incorporação do ABS que apresenta mais alto valor de HDT em relação à matriz contribuiu para o correspondente aumento desta propriedade. Os valores observados para estas blendas são muito

interessantes do ponto de vista tecnológico, pois eles são superiores aos da PA6. Como já foi observado, o módulo apresentado por estas blendas foi bem próximo ao encontrado pela matriz PA6, ou seja, mantiveram a sua rigidez.

#### **5.1.7.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

Através da análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, pode-se estimar mudanças de relaxações moleculares que ocorrem em materiais poliméricos em uma ampla faixa de temperatura. O conhecimento dessas mudanças permite relacionar parâmetros moleculares e propriedades mecânicas de polímeros.

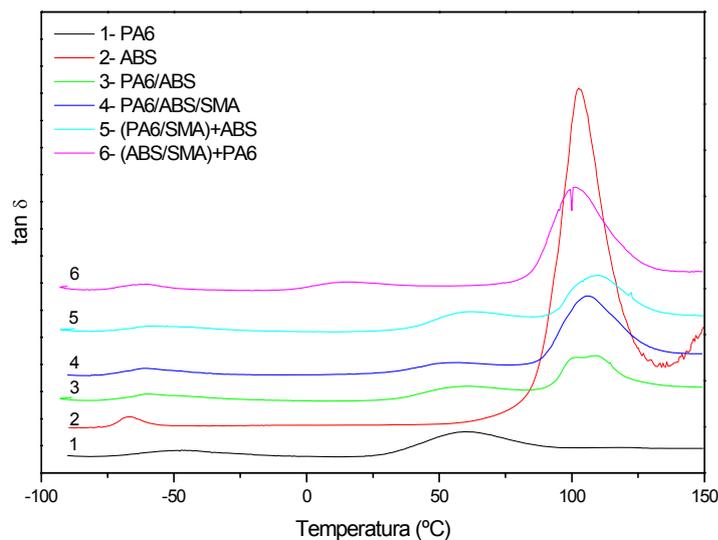
A Figura 5.12 e Tabela 5.4 apresentam os resultados obtidos por DMTA para as blendas e seus componentes puros PA6 e ABS. Para a PA6 pura foram encontradas duas transições em aproximadamente  $-47^{\circ}\text{C}$  e  $59^{\circ}\text{C}$ . A primeira pode estar relacionada à relaxação  $\beta$  e é atribuída à mobilidade resultante da atração entre o NH de uma cadeia molecular e os grupos C=O da outra cadeia. A outra transição seria a própria Tg, atribuída a relaxação  $\alpha$ , conforme literatura [17]. Para o ABS foram observadas duas transições, em aproximadamente  $-66,7^{\circ}\text{C}$  e  $102^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Correspondendo a temperatura de transição vítrea da fase rica em polibutadieno e a segunda seria a Tg da fase rica em SAN [4, 39].

As curvas de  $E''$  em função da temperatura estão apresentadas no APÊNDICE C.

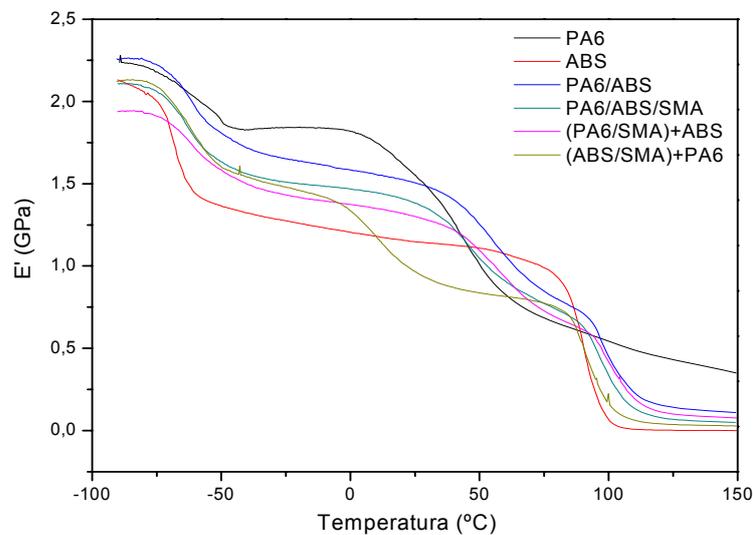
Para as blendas, em geral, pode ser observado que as Tg's se situam em torno das Tg's dos materiais em seu estado puro, indicando a natureza imiscível dos sistemas. Os valores de Tg's da fase rica em PB encontrados para as sequências de mistura e à blenda PA6/ABS foram bem semelhantes e superiores ao valor encontrado para o ABS puro. Um aumento significativo também foi encontrado para os valores de Tg's em relação ao SAN. Por outro lado, foi observado uma redução na Tg das sequências em relação à PA6 pura, com exceção da blenda (PA6/SMA)+ABS. Provavelmente, a pré-mistura da PA6 com o SMA tenha favorecido a uma maior quantidade de segmentos de

SMA dissolvidos nos domínios da matriz, aumentando com isso a sua  $T_g$ , uma vez que o SMA apresenta  $T_g$  mais elevada,  $\sim 120^\circ\text{C}$ . Observa-se que a blenda (ABS/SMA)+PA6 apresentou uma redução bastante significativa no valor da  $T_g$  em relação a PA6 pura. Provavelmente a presença de uma segunda fase na matriz (Figura 5.9-d) PA6 seja o responsável por este comportamento.

Com relação à rigidez das blendas, Figura 5.12 (b), observa-se que existe uma tendência do aumento de  $E'$  para temperaturas próximas à temperatura ambiente. Para essa faixa de temperatura a blenda PA6/ABS apresentou maior rigidez em relação às blendas compatibilizadas com o SMA e à matriz PA6. Estes resultados também foram verificados nos ensaios de tração.



(a)



(b)

Figura 5.12 Propriedades dinâmico-mecânicas das blendas PA6/ABS e das blendas compatibilizadas com o copolímero SMA: a) curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura e b) módulo de armazenamento em função da temperatura.

Tabela 5.4 Temperatura de transição vítrea e transições secundárias obtidas das curvas de  $\tan \delta$  no ensaio de DMTA.

Material PA6/ABS/SMA (%)	ABS		PA6	
	Tg (°C) Fase rica em PB	Tg (°C) Fase rica em SAN	T1 (°C)	Tg (°C)
PA6	-----	-----	- 47	59
ABS	- 66,7	102	-----	-----
PA6/ABS	- 60	108	-----	59
PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%)	- 61	106	-----	55
(PA6/SMA) + ABS (57,5/5+37,5%)	-60	110	-----	62
(ABS/SMA) + PA6 (37,5/5+57,5%)	-61	101	-----	17

## 5.2 Análises dos Nanocompósitos

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos para os nanocompósitos binários e para os nanocompósitos de blendas PA6/ABS. Além disso, conforme dito anteriormente foi feito um estudo adicional da Sequência 2 (PA6/OMMT+ABS+SMA), variando-se o teor de OMMT nas misturas (1, 3 e 5%), os resultados apresentados por esses nanocompósitos também serão apresentados aqui.

### 5.2.1 Difração de Raios X

Para nanocompósitos blenda polimérica/argila, formados por dois polímeros imiscíveis, tais como PA6/ABS com OMMT, as propriedades dependem grandemente da morfologia da argila na blenda. Por essa razão, é importante avaliar a dispersão da argila nesses nanocompósitos.

A Figura 5.13 mostra os resultados de DRX da Cloisite<sup>®</sup> 30B (OMMT) e dos nanocompósitos formados pelos componentes puros, sendo eles a PA6, o ABS e o SMA. É importante observar que todos os nanocompósitos contem 5% de argila. Para a argila pura, verificou-se o espaçamento basal  $d_{001}$  de 18,5 Å, que corresponde ao espaçamento interlamelar.

Como pode ser observado, o nanocompósito PA6/OMMT-5% não apresenta pico de difração, provavelmente devido a um espaçamento entre as cadeias da argila maior que o limite de detecção do equipamento e/ou devido ao nanocompósito não apresentar mais ordem alguma na disposição entre as lamelas. Esse resultado é uma evidência de que houve esfoliação das lamelas da argila na matriz polimérica PA6 e será confirmado por microscopia eletrônica de transmissão. A natureza polar da PA6 é responsável por este bom nível de interação entre a OMMT e a PA6, levando à formação de estruturas completamente esfoliadas para nanocompósitos de PA6/OMMT. Por outro lado, o nanocompósito ABS/OMMT-5% apresentou um pico de difração, com pequena intensidade, o qual foi deslocado para um ângulo menor em relação à argila organofílica pura, com distância de  $d_{001}=32,7$  Å, indicando a

formação de uma estrutura intercalada. Esse comportamento será confirmado na microscopia eletrônica de transmissão. Para o sistema SMA/OMMT-5% foi observado a formação de dois picos de difração característicos de uma estrutura não esfoliada.

Os valores do ângulo de difração e da distância interplanar basal da argila nestes nanocompósitos estão apresentados na Tabela 5.5.

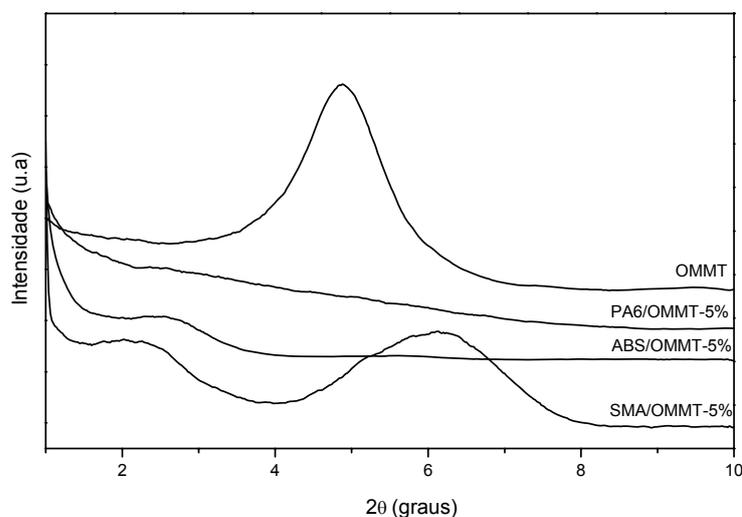


Figura 5.13 Difratogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos binários.

Os resultados de DRX obtidos para esses nanocompósitos binários nos levam a acreditar que na presença da PA6, a OMMT estará principalmente localizada na fase PA6, quando nanocompósitos baseados em blendas são formados. No entanto, é difícil revelar por meio de DRX conclusões definitivas sobre as estruturas formadas. Logo, é necessário caracterizar as estruturas dos nanocompósitos por MET.

Tabela 5.5 Valores do ângulo de difração dos nanocompósitos estudados.

<b>Material (%)</b>	<b>Ângulo de difração (2<math>\theta</math>)</b>	<b>D<sub>001</sub> (Å)</b>
<b>OMMT</b>	<b>4,8</b>	<b>18,5</b>
<b>PA6/OMMT-5% (95/5%)</b>	-	-
<b>ABS/OMMT-5% (95/5%)</b>	<b>2,7</b>	<b>32,7</b>
<b>SMA/OMMT-5% (95/5%)</b>	<b>2,3</b>	<b>38,5</b>
<b>PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%)</b>	<b>2,9</b>	<b>31</b>
<b>Sequência 1 (PA6/ABS/SMA/OMMT)</b>	<b>2,4</b>	<b>36,6</b>
<b>Sequência 2 (PA6/OMMT+ABS+SMA)</b>	-	-
<b>Sequência 3 (PA6/OMMT/SMA+ABS)</b>	-	-
<b>Sequência 4 (PA/ABS/SMA+OMMT)</b>	<b>2,3</b>	<b>37,5</b>

Na Figura 5.14 estão apresentados os difratogramas para a OMMT, para o sistema ternário PA6/ABS/OMMT-5% e para as quatro sequências de mistura. Como pode ser observado, existe a presença de um ombro para o sistema PA6/ABS/OMMT-5%, em aproximadamente  $2\theta = 2,9^\circ$ , correspondendo a um espaçamento  $d_{001}$  de 31 Å. Isto indica que na presença do ABS existem alguns empilhamentos de argila não esfoliados. Estes empilhamentos provavelmente se encontram na fase ABS, mas também podem estar localizados na fase matriz PA6. Resultados semelhantes também foram obtidos por Jafari e colaboradores [4].

Uma avaliação dos resultados de DRX para os materiais preparados com as diferentes sequências de mistura, indicam os possíveis efeitos destas sequências na estrutura dos materiais finais obtidos. As Sequências 2 e 3 não apresentam pico de difração basal, isto sugere que a argila organofílica encontra-se completamente esfoliada nestes sistemas. Por outro lado, para as

Sequências 1 e 4 foi observado a presença de um ombro em aproximadamente  $d_{001}=36,6$  e  $37,5$  Å, respectivamente (Tabela 5.5), o que indica a formação de estruturas intercaladas. Estes resultados podem ser atribuídos à maneira segundo a qual estas misturas foram realizadas. Durante a pré-mistura das Sequências 2 e 3 a argila foi inicialmente misturada à PA6 para depois, em outra etapa de extrusão, serem adicionados o ABS e o SMA (Sequência 2) e o ABS (Sequência 3). Este procedimento favorece a localização da argila na fase matriz de PA6, onde é mais provável a ocorrência de esfoliação. Na Sequência 1 todos os componentes foram misturados simultaneamente, conseqüentemente, parte da argila pode ter sido direcionada para os domínios de ABS, conforme explicado anteriormente. O que pode ter ocorrido também para o caso da Sequência 4, uma vez que a argila foi adicionada a pré-mistura PA6/ABS/SMA.

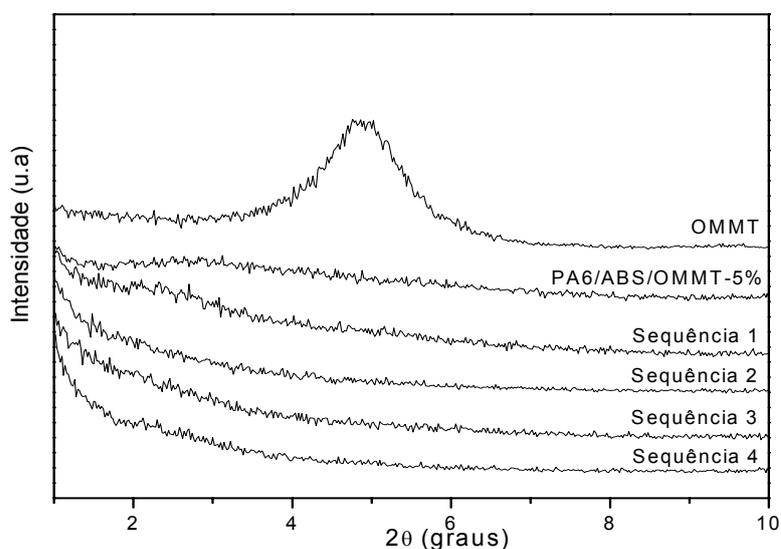


Figura 5.14 Difratogramas da OMMT pura e dos sistemas ternários PA6/ABS/OMMT (57,5/37,5/5%) e PA6/ABS/OMMT/SMA (55/35/5/5%). Sequência 1 (PA6/ABS/SMA/OMMT); Sequência 2 (PA6/OMMT+ABS+SMA); Sequência 3 (PA6/OMMT/SMA+ABS); Sequência 4 (PA/ABS/SMA+OMMT).

### Nanocompósitos com 1 e 3% de Argila

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram os difratogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos com 1 e 3% de argila, respectivamente. Nota-se que o pico de difração é ausente em todos os nanocompósitos; isto indica que houve esfoliação das lamelas de OMMT na matriz de PA6. Estes resultados também serão confirmados por microscopia eletrônica de transmissão. Conforme mencionado anteriormente espera-se que as porções de argila esfoliadas encontram-se na fase PA6 para os nanocompósitos com ABS. A preferência da argila em existir na matriz de PA6 é devido às diferentes interações entre a argila organofílica com as cadeias poliméricas destes dois polímeros. As cadeias da PA6 são mais polares que as do ABS, assim, as lamelas do silicato são mais facilmente esfoliadas nas cadeias de PA6 em comparação com as cadeias de ABS, conforme já mencionado.

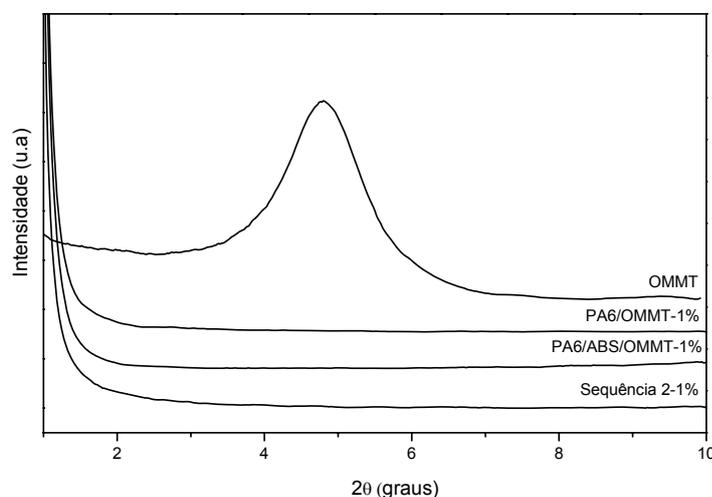


Figura 5.15 Difratogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos com 1% de OMMT.

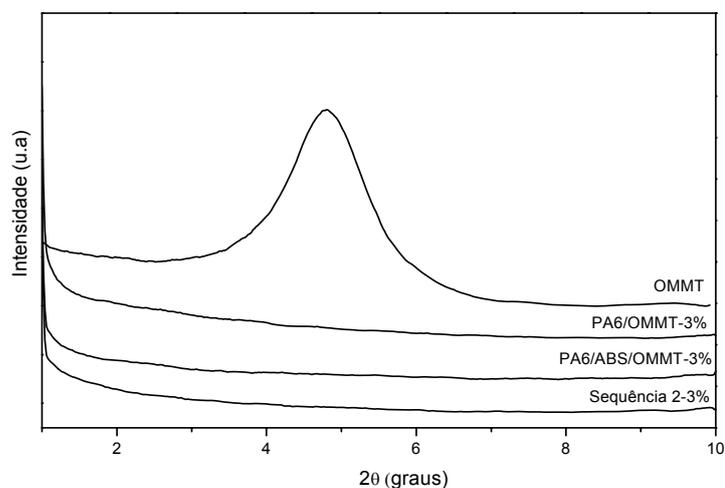


Figura 5.16 Difratogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos com 3% de OMMT.

### 5.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

O processamento de nanocompósitos poliméricos normalmente ocorre em temperaturas superiores a 150°C, próximas do limite térmico dos modificadores orgânicos. A estrutura dos íons quaternários de amônio é comumente utilizada objetivando uma melhoria na compatibilidade com determinado polímero. Entretanto, esta estrutura molecular também determina sua estabilidade térmica. A degradação térmica do modificador não apenas irá alterar a superfície compatibilizante, mas também irá gerar produtos resultantes que possam ser determinantes na formação de estruturas esfoliadas ou nas características físicas do nanocompósito final.

As Figuras 5.17 e 5.18 aprestam os resultados de análise termogravimétrica para a argila Cloisite<sup>®</sup>30B e para a argila não modificada Cloisite<sup>®</sup>Na<sup>+</sup>.

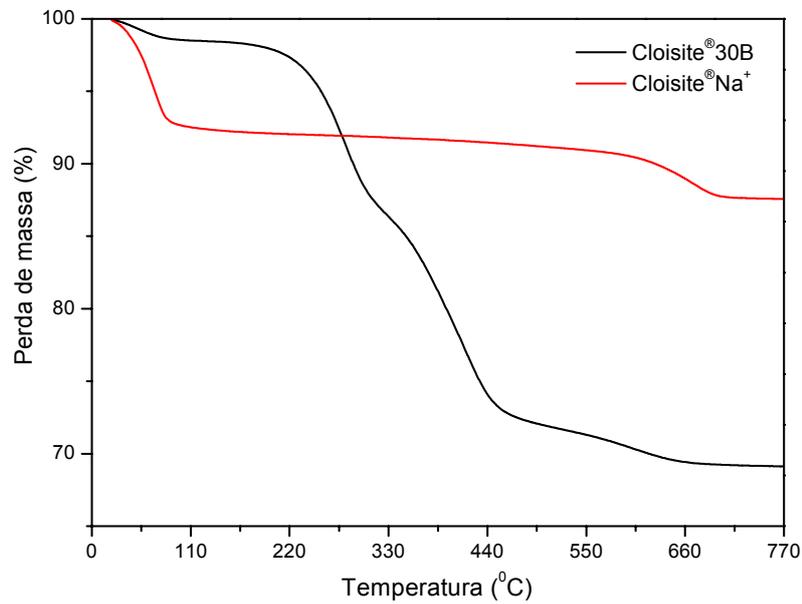


Figura 5.17 Curvas de TGA para as argilas Cloisite<sup>®</sup>30B e Na<sup>+</sup>.

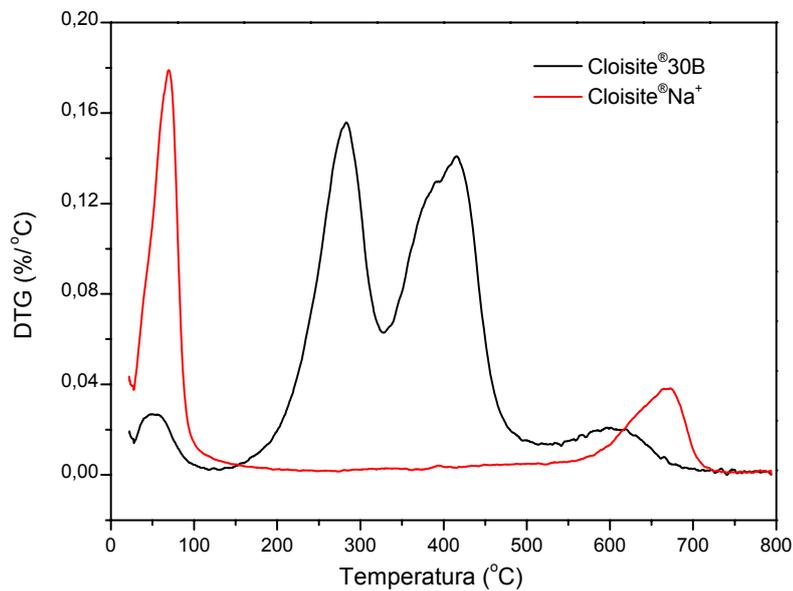


Figura 5.18 Curvas de DTGA para as argilas Cloisite<sup>®</sup>30B e Na<sup>+</sup>.

A análise termogravimétrica da argila não modificada mostra duas transições térmicas: abaixo de 100°C a água adsorvida, que volatiliza em

baixas temperaturas, é eliminada; e em temperaturas superiores a 500°C ocorre a desidroxilação do argilomineral [63].

De um modo geral, a decomposição térmica de argilas modificadas organicamente pode ser dividida em quatro regiões distintas: I) evaporação de água adsorvida e produtos gasosos abaixo de 180°C; II) evaporação de substâncias orgânicas entre 200 e 500°C; III) desidroxilação do aluminossilicato entre 500 e 700°C e por fim IV) evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos residuais entre 700 e 1000°C [63].

Observa-se que a degradação térmica da Cloisite®30B ocorre em três etapas entre 150°C e 675 °C. Em temperaturas inferiores a 150°C, ocorre a saída de água adsorvida (perda de umidade). A decomposição entre 500°C e 650°C é devido à perda de água estrutural, enquanto a fração orgânica se decompõe em voláteis em duas etapas entre 150°C e 500°C [63]. A primeira etapa da decomposição (aproximadamente 280°C) corresponde à fração não confinada de alquil amônio, que consiste no surfactante que não reagiu e está presente na argila fora das galerias. A segunda etapa (320°C – 500°C) corresponde à degradação da molécula orgânica, com taxa máxima a 415°C. Os principais produtos destas etapas da degradação são espécies de baixo peso molecular, como dióxido de carbono, alcanos de cadeia curta e alcenos.

A Figura 5.19 apresenta os resultados de TGA para a PA6 pura, para o nanocompósito binário e os sistemas ternários preparados com a Cloisite®30B. Observa-se que nenhum sistema na presença da argila apresentou estabilidade superior à do polímero puro, independente da sequência de mistura utilizada. A análise termogravimétrica mostra que a estabilidade térmica (temperatura de decomposição inicial e final) foi a mesma tanto para o polímero puro quanto para os diferentes nanocompósitos.

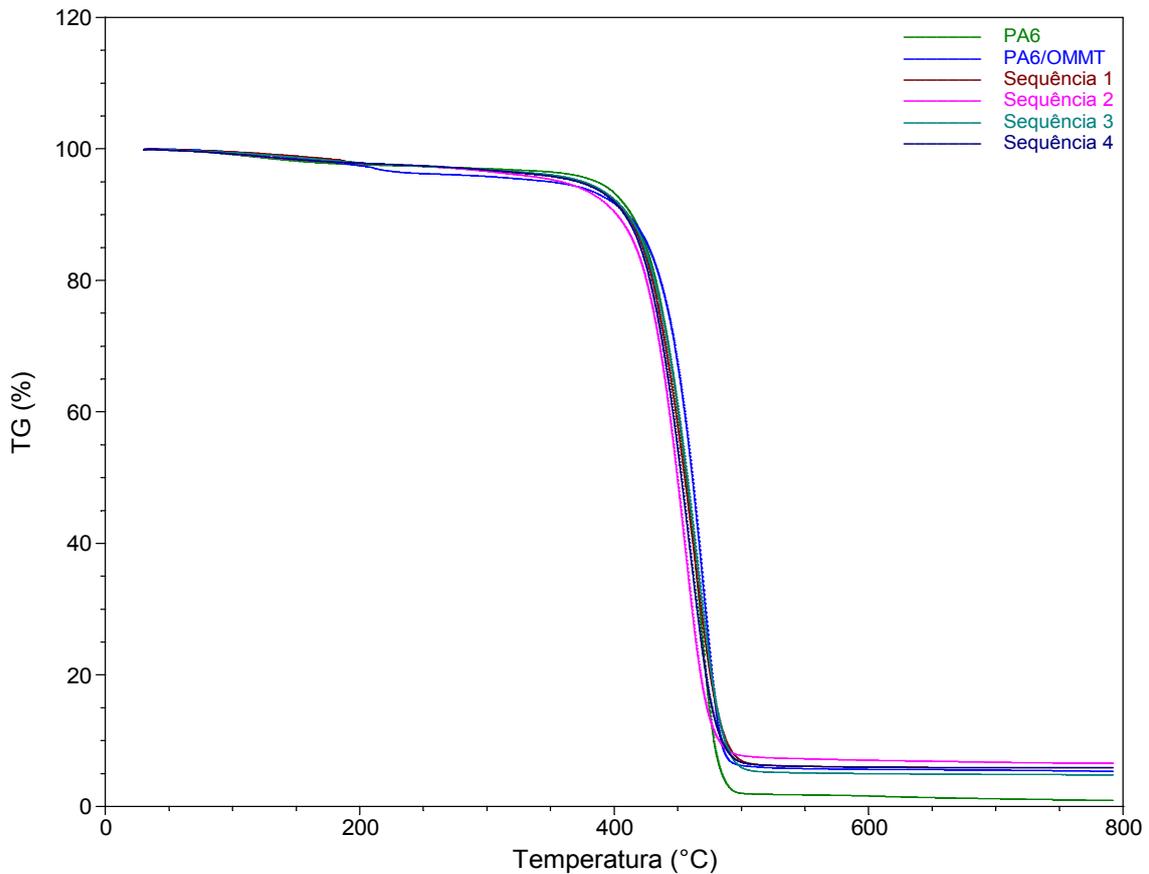


Figura 5.19 Curvas de TGA do nanocompósito binário PA6/OMMT-5% e das diferentes sequências de mistura comparados à PA6 pura.

### 5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Entender como a adição de argila organofílica e o nível de esfoliação desta afeta o grau de cristalinidade da poliamida 6 é especialmente importante, pois a estrutura cristalina resultante influenciará as propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito. Assim, vários estudos vêm sendo focado na variação da estrutura cristalina e comportamento de cristalização destes materiais [7, 62, 64]. A Figura 5.20 (a) e (b) ilustra as curvas do segundo aquecimento e resfriamento das amostras dos sistemas estudados.

Os resultados referentes à entalpia de fusão ( $\Delta H_{f2}$ ) e a temperatura de fusão ( $T_{f2}$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Propriedades Térmicas obtidas através de termogramas de DSC durante o aquecimento e resfriamento para os sistemas estudados.

Material (%)	Resfriamento		2º Aquecimento		$X_c$ (%)
	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)	
PA6	191	72	222	60	31
PA6/OMMT-5% (95/5%)	182	66	221	65	34
PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%)	189	71	222	59	31
PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%)	180	63	220	63	33
Sequência 1 (PA6/ABS/SMA/OMMT)	184	60	219	59	31
Sequência 2 (PA6/OMMT+ABS+SMA)	180	69	219	68	35
Sequência 3 (PA6/OMMT/SMA+ABS)	183	72	219	70	36
Sequência 4 (PA6/ABS/SMA+OMMT)	179	57	220	57	30

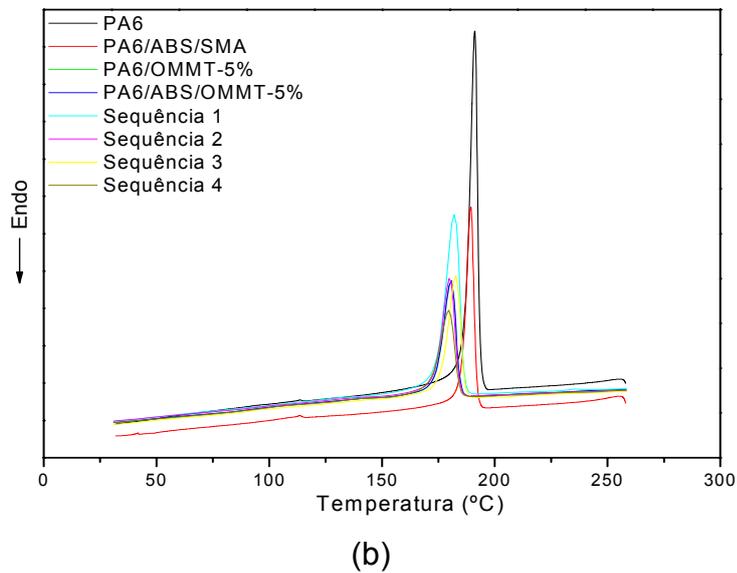
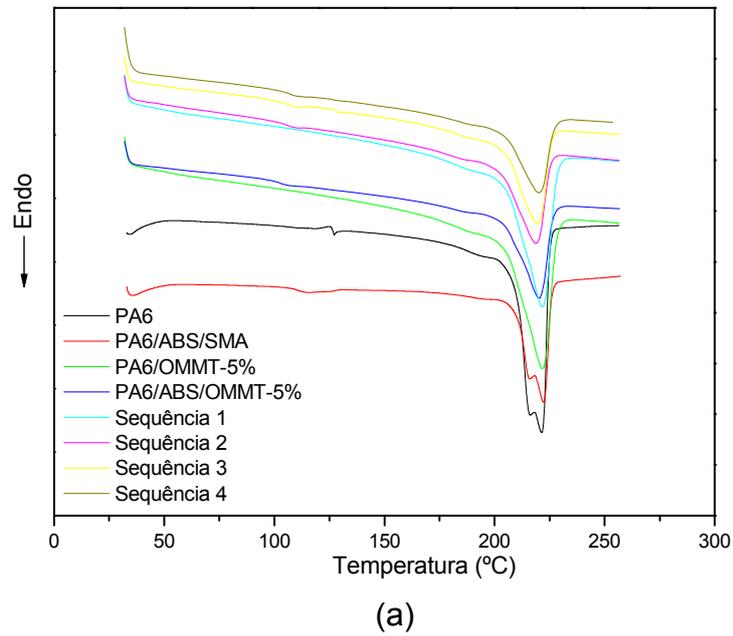


Figura 5.20 Termogramas de DSC da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA, do nanocompósito binário e dos sistemas ternários: a) aquecimento; b) resfriamento.

Como observado na Tabela 5.6, houve uma pequena redução da temperatura de fusão de todos os nanocompósitos, observa-se também uma redução na entalpia de cristalização no resfriamento e, no geral, ocorreu um

aumento na entalpia de fusão dos nanocompósitos em relação à matriz PA6. Esse último efeito pode ser evidenciado pelo aumento do grau de cristalinidade dos nanocompósitos em relação a PA6 pura.

Esta redução na entalpia de cristalização observada parece ser mais acentuada para as diferentes sequências de mistura, com exceção da Sequência 3. Isso provavelmente está relacionado à presença da argila e o compatibilizante SMA na interface gerando uma grande extensão de reação interfacial na presença de ambos, o que presumivelmente vai dificultar à mobilidade da cadeia e conseqüentemente a cristalização da PA6, esses resultados vão de encontro a resultados similares encontrados por Bose et. al. [62]. Logo, essa disputa de cadeia na interface devido ao acoplamento reativo, talvez afeta a mobilidade das cadeias de cristalização da PA6.

Observa-se ainda nesta Tabela que a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) para os sistemas com argila diminuiu quando comparada à da PA6 pura, o que indica que a presença da argila retarda o processo de cristalização da matriz PA6. Resultados similares também foram encontrados por Tjong e colaboradores [64]. Segundo esses autores, o tempo médio de cristalização ( $t_{1/2}$ ) dos nanocompósitos de PA6/OMMT contendo uma quantidade de  $OMMT \leq 1,5$  é menor que o da PA6 pura. Por outro lado, o tempo médio de cristalização tende a aumentar quando a quantidade de  $OMMT \geq 2\%$ . Isto indica que a argila promove uma cristalização mais rápida da PA6 para compósitos com mais baixa quantidade de OMMT, entretanto, retarda a cristalização da PA6 para altas cargas de OMMT. Logo, a argila apresenta dois efeitos na cristalização da PA6, que é o de atuar como um agente de nucleação heterogênea para facilitar a cristalização, mas por outro lado, ela parece impedir o movimento molecular das cadeias da PA6 retardando assim a sua cristalização. Nota-se também que na presença do ABS os nanocompósitos sofrem uma redução mais acentuada nos valores de  $T_c$ , sendo que a maior redução na temperatura de cristalização observada foi para a Sequência 2, aproximadamente  $12^\circ\text{C}$  menor que a da matriz PA6. O ABS possui mais alta viscosidade que a PA6 durante a fusão, o que faz com que a viscosidade do sistema ternário aumente. A elevação da viscosidade causa uma perda de

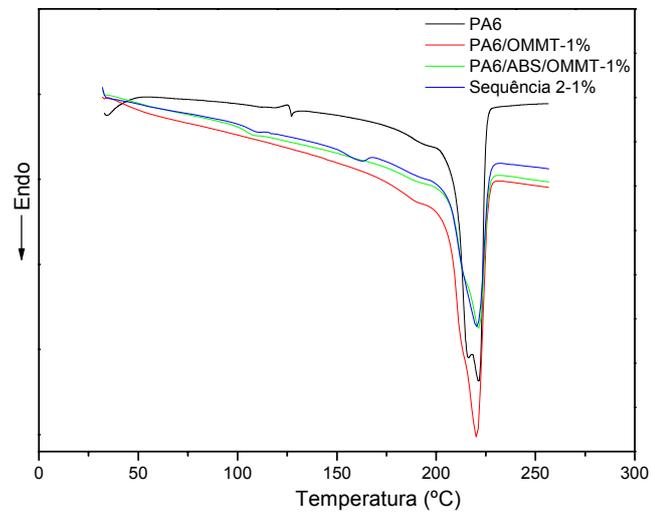
mobilidade molecular que reduz a probabilidade de formar núcleos, e núcleos estáveis são necessários para promover o crescimento do cristal [16, 62].

#### *Nanocompósitos com 1, 3 e 5% de Argila*

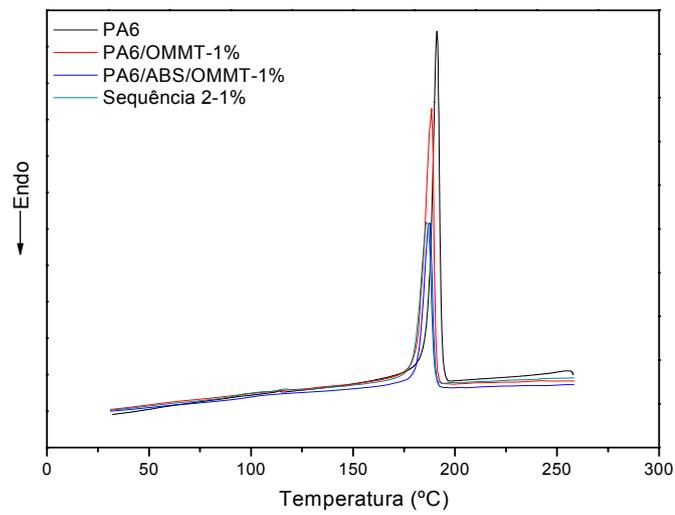
As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam os termogramas do segundo aquecimento e resfriamento para as amostras com 1 e 3 % de OMMT. Os resultados referentes à entalpia de fusão ( $\Delta H_{f2}$ ) e a temperatura de fusão ( $T_{f2}$ ) destes nanocompósitos durante o aquecimento e à temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) durante o resfriamento estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 Propriedades Térmicas obtidas através de termogramas de DSC durante aquecimento e resfriamento para os nanocompósitos com diferentes teores de argila.

Material (% de OMMT)	Resfriamento		2º Aquecimento		$X_c$ (%)
	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)	
PA6	191	71	222	60	31
PA6/OMMT- 1%	188	72	220	72	37
PA6/OMMT- 3%	185	67	220	68	36
PA6/OMMT- 5%	182	62	222	65	34
PA6/ABS/OMMT-1%	187	73	221	69	36
PA6/ABS/OMMT- 3%	184	64	221	63	33
PA6/ABS/OMMT – 5%	180	62	220	62	32
Sequência 2 – 1%	186	85	220	82	43
Sequência 2 – 3%	184	77	220	76	40
Sequência 2 – 5%	180	69	219	68	35

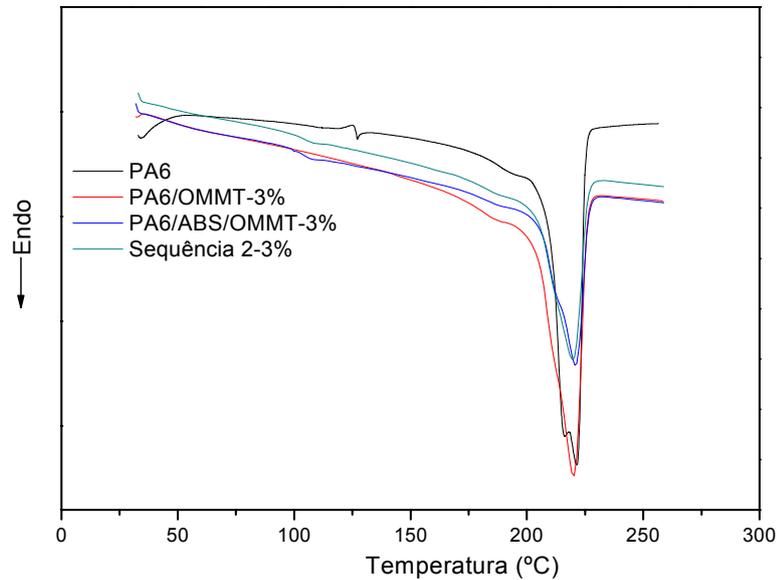


(a)

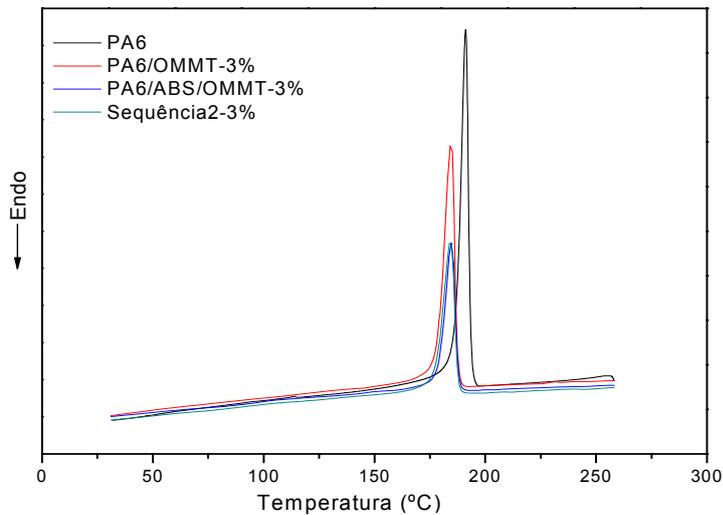


(b)

Figura 5.21 Termogramas de DSC da PA6 pura e dos nanocompósitos com 1% de OMMT: a) aquecimento; b) resfriamento.



(a)



(b)

Figura 5.22 Termogramas de DSC da PA6 pura e dos nanocompósitos com 3% de OMMT: a) aquecimento; b) resfriamento.

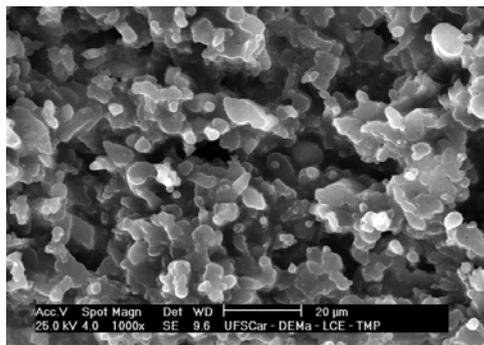
O comportamento apresentado por esses nanocompósitos foi semelhante ao apresentado pelos sistemas ternários discutidos anteriormente, ou seja, na presença da argila ocorre uma redução da temperatura de fusão e de cristalização para estes sistemas em relação à PA6. Observa-se ainda que

o aumento da quantidade de OMMT tanto nos nanocompósitos binários como nos sistemas ternários resulta em uma redução na  $T_c$ , estes resultados estão de acordo com os apresentados por Tjong, ou seja, o aumento da quantidade de carga no nanocompósito parece retardar a cristalização da PA6, conforme mencionado na seção anterior. Nota-se também que o grau de cristalinidade de todos os nanocompósitos foi maior que o apresentado pela PA6 pura e tende a reduzir com aumento da quantidade de argila. A mais baixa cristalinidade observada pelos sistemas com maiores teores de carga resulta da incapacidade das cadeias moleculares da PA6 serem plenamente incorporadas dentro das lamelas cristalinas [64].

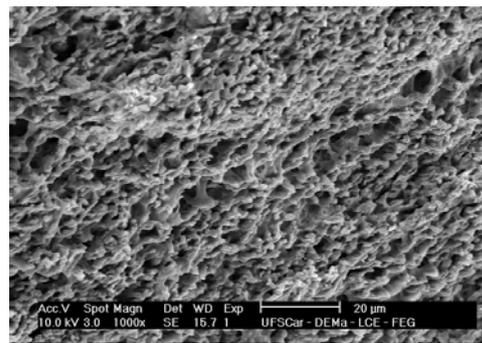
## **5.2.4 Morfologia dos Nanocompósitos**

### *5.2.4.1 MEV*

Estão apresentadas na Figura 5.23 as micrografias das superfícies criofraturadas das blendas e dos sistemas ternários obtidas por MEV, nas quais a PA6 foi seletivamente dissolvida. Conforme já discutido na parte de blendas, para a blenda binária PA6/ABS, a morfologia aparece com algum grau de co-continuidade. A literatura reporta que blendas com estruturas com co-contínuos apresentam melhores propriedades e quanto mais refinados forem esses co-contínuos melhores serão as propriedades últimas [4]. A adição de 5% de SMA causa um refinamento da estrutura co-contínuos, como mostrado na Figura 5.23 (b). Na Figura 5.23 (c), observa-se que com a incorporação de 5% de OMMT a estrutura com co-contínuos da blenda foi mantida, mas o tamanho de partículas da fase dispersa parece diminuir. Comportamento semelhante foi observado para as Sequências 2 e 3, que também apresentaram redução do tamanho das partículas de ABS. Para as Sequências 1 e 4 a morfologia se apresenta com domínios alongados. A semelhança nas morfologias apresentadas por estas duas últimas sequências confere propriedades mecânicas muito próximas para estes nanocompósitos, conforme será visto mais adiante.



(a) PA6/ABS (60/40%)



(b) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%)

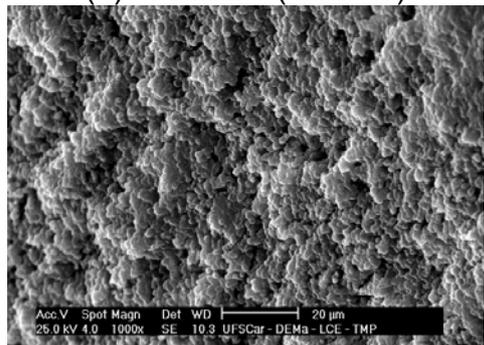
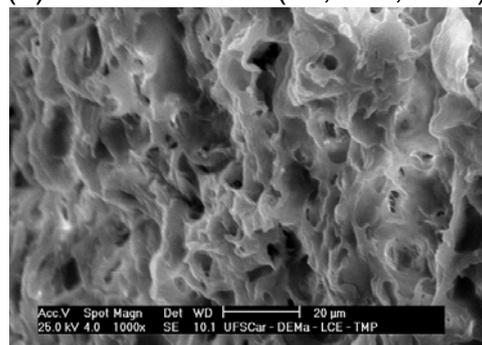
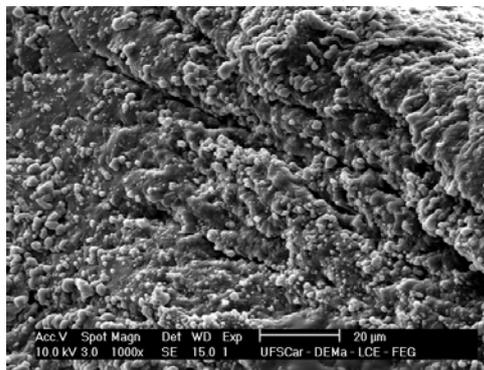
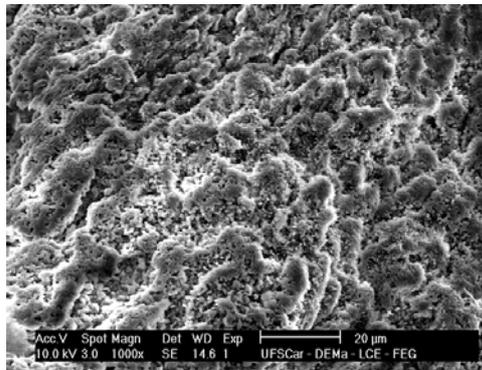
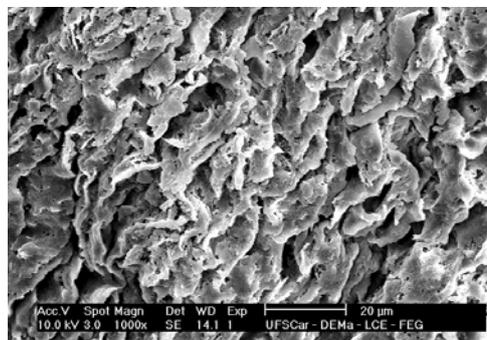
(c) PA6/ABS/OMMT-5%  
(57,5/37,5/5%)(d) Sequência 1  
(PA6/ABS/SMA/OMMT)(e) Sequência 2  
(PA6/OMMT+ABS+SMA)(f) Sequência 3  
(PA6/OMMT/SMA+ABS)(g) Sequência 4  
(PA/ABS/SMA+OMMT)

Figura 5.23 Micrografias obtidas por MEV das blendas e dos sistemas ternários

A Figura 5.24 mostra as imagens de MEV das blendas PA6/ABS com 1, 3 e 5% de argila. Ácido fórmico foi usado para dissolver a PA6 revelando a estrutura do ABS. Nota-se que com o aumento da quantidade de OMMT o tamanho das partículas da fase dispersa parece diminuir e elas também tendem a ficar mais aglomeradas. Isto indica que a OMMT desempenha um importante efeito em reduzir o tamanho das partículas em blendas PA6/ABS. A morfologia do nanocompósito com 1% de OMMT se assemelha com aquela apresentada com 3%, este resultado está de acordo com as propriedades mecânicas apresentadas por esses nanocompósitos, uma vez que os valores encontrados para a resistência ao impacto são bem próximos.

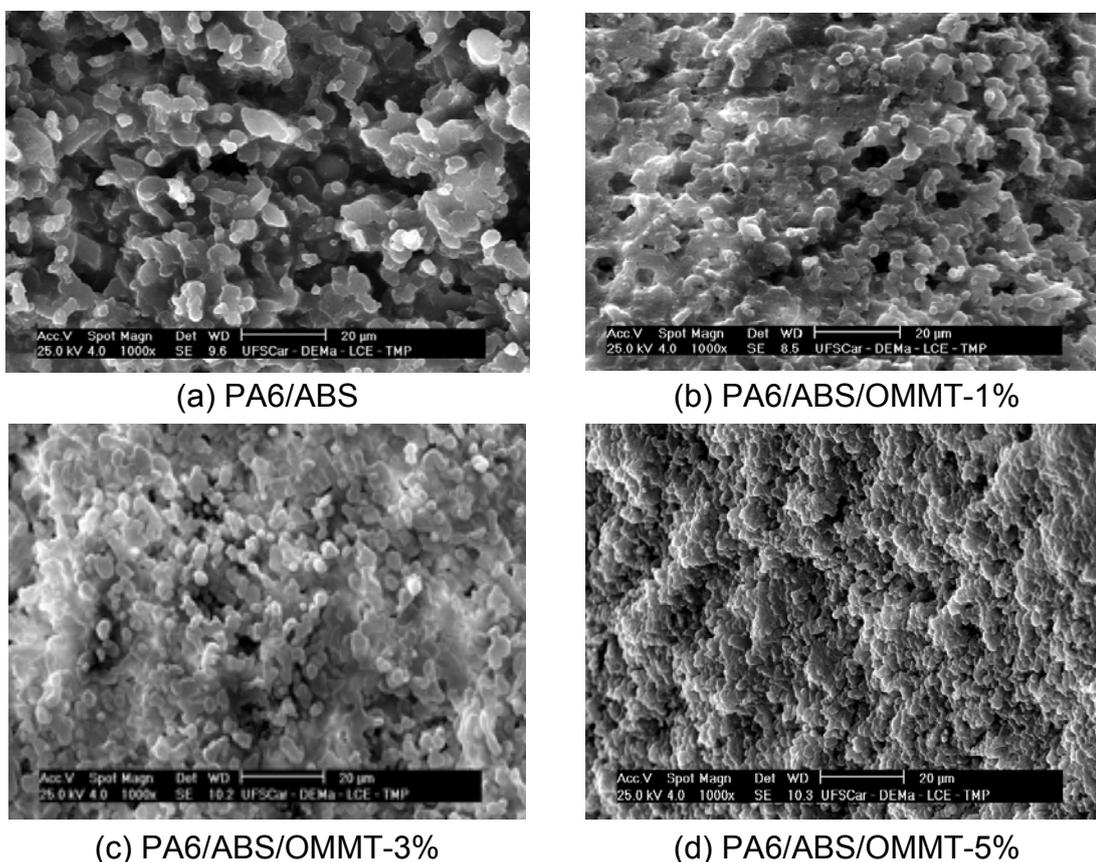


Figura 5.24 Micrografias obtidas por MEV dos nanocompósitos de blendas PA6/ABS em relação à concentração de argila: (a) PA6/ABS (60/40%); (b) PA6/ABS/OMMT-1% (59,5/39,5/1%); (c) PA6/ABS/OMMT-3% (58,5/38,5/3%); (d) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%).

#### 5.2.4.2 MET

##### *Nanocompósitos baseados em blendas de PA6/ABS*

As Figuras 5.25 a 5.29 mostram as micrografias obtidas por MET dos diferentes sistemas preparados neste trabalho. Conforme já mencionado nos resultados morfológicos das blendas, a fase polibutadieno foi tingida com tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) e a fase SAN foi tingida tetróxido de rutênio ( $\text{RuO}_4$ ). Através desta técnica de tingimento é possível observar os domínios esféricos de polibutadieno (partículas escuras) no interior da fase matriz SAN e distinguir a fase PA6 da fase SAN, bem como observar a dispersão e a localização das lamelas de argila.

As micrografias de MET da blenda binária PA6/ABS e ternária PA6/ABS/SMA, do sistema ternário PA6/ABS/OMMT-5% e dos materiais preparados através das quatro sequências de mistura estão apresentados nas Figuras 5.25 e 5.26. Já foi observado na parte de blendas que a blenda PA6/ABS, Figura 5.25 (a), apresenta domínios de ABS alongados e com uma ampla distribuição de tamanho das partículas de borracha. Com a incorporação de 5% do copolímero SMA na blenda, Figura 5.25 (b), ocorre uma redução do tamanho desses domínios, embora ainda existam alguns domínios de ABS relativamente alongados. A incorporação de 5% de argila nesta blenda resultou em uma redução ainda mais acentuada do tamanho dos domínios dispersos. Deve-se observar que mesmo que a morfologia deste sistema ternário aparentemente tenha ficado melhor, em relação à blenda compatibilizada, este sistema não apresentou melhor resultado de resistência ao impacto, uma vez que o valor obtido foi menor que o valor encontrado para a blenda PA6/ABS/SMA. Assim, as lamelas de argila apresentam um efeito de prevenir a coalescência dos domínios dispersos, além disso, reduzem o tamanho dos mesmos. Entretanto, a redução no tamanho dos domínios pela adição da argila organofílica não significa aumento da compatibilidade entre as duas cadeias poliméricas imiscíveis. Estes resultados também foram observados na literatura para outros sistemas [5,6, 47, 50].

Comparando-se as morfologias apresentadas para as diferentes sequências de misturas, Figura 5.26, observa-se que as Sequências 1 e 4 apresentaram domínios de ABS maiores e mais alongados. Esta morfologia gerada é acompanhada por uma grande redução da resistência ao impacto desses nanocompósitos em relação à blenda PA6/ABS e à fase matriz de PA6. Por outro lado, as Sequências 2 e 3 apresentaram uma redução bastante significativa no tamanho dos domínios da fase dispersa, sendo este efeito mais pronunciado para a Sequência 3. Estes resultados também vão de encontro aos resultados obtidos da resistência ao impacto. A Sequência 3 apresentou melhor valor de tenacidade na temperatura ambiente em relação às outras sequências, conforme será apresentado mais adiante.

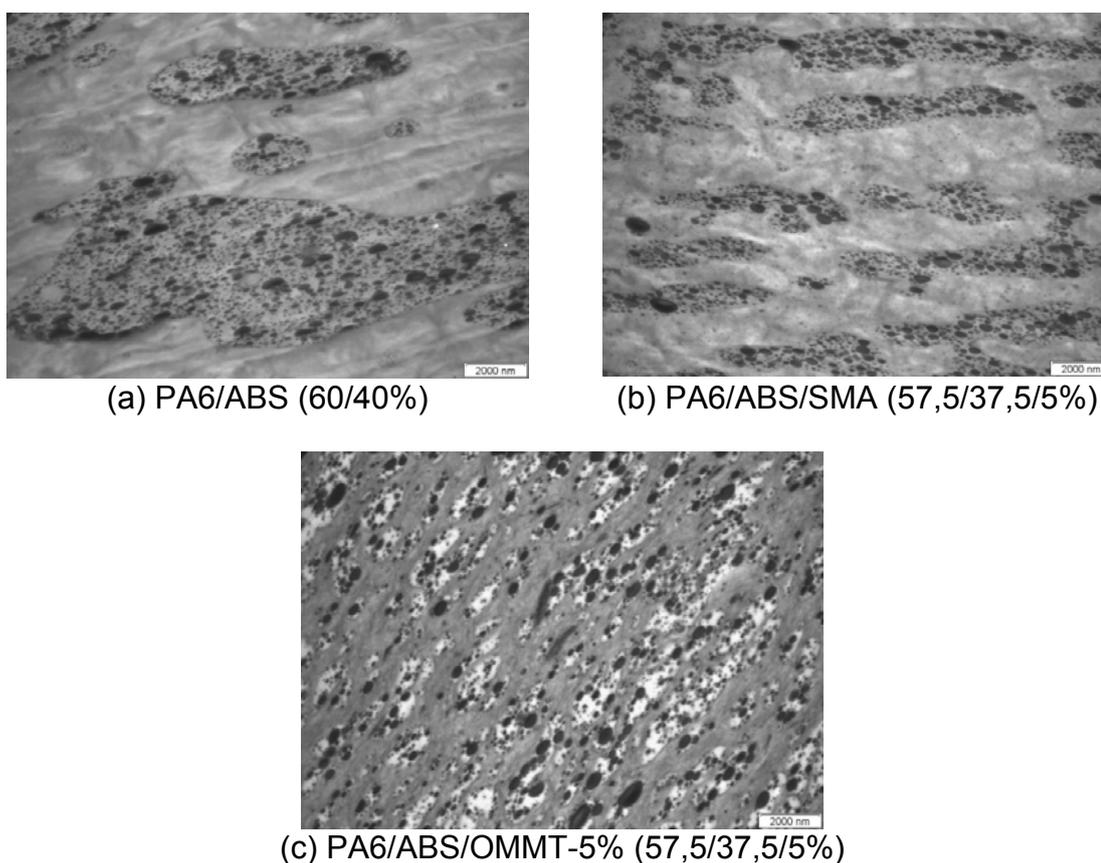


Figura 5.25 Micrografias obtidas por MET das blendas e do sistema ternário PA6/ABS/OMMT-5%.

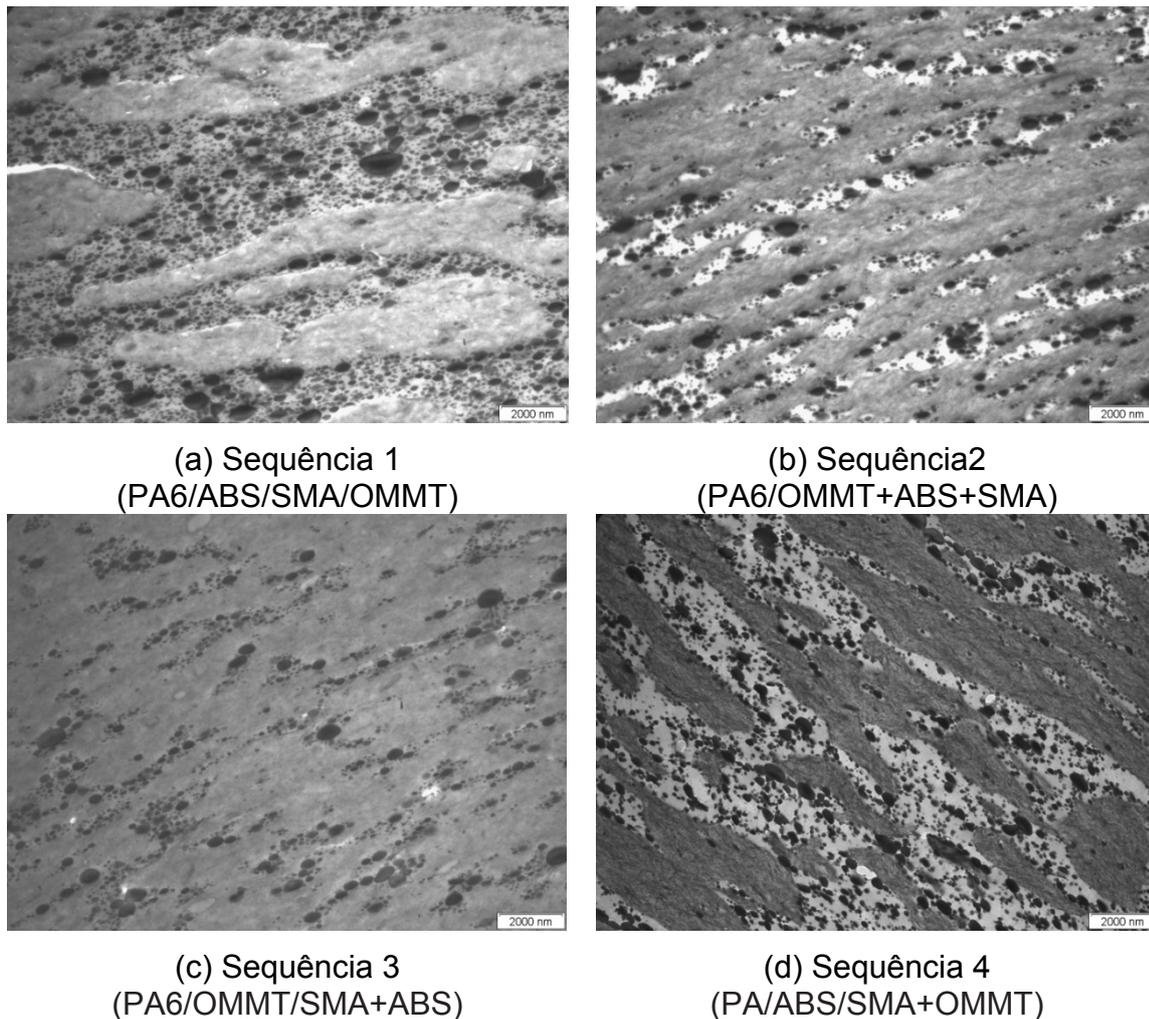


Figura 5.26 Micrografias obtidas por MET para as diferentes sequências de mistura.

Para um melhor entendimento do efeito da argila na dispersão dos domínios da fase dispersa, foram preparados nanocompósitos de blendas PA6/ABS com diferentes teores de carga. A Figura 5.27 apresenta as micrografias de MET obtidas para a blenda PA6/ABS com 1, 3 e 5% em massa de argila.

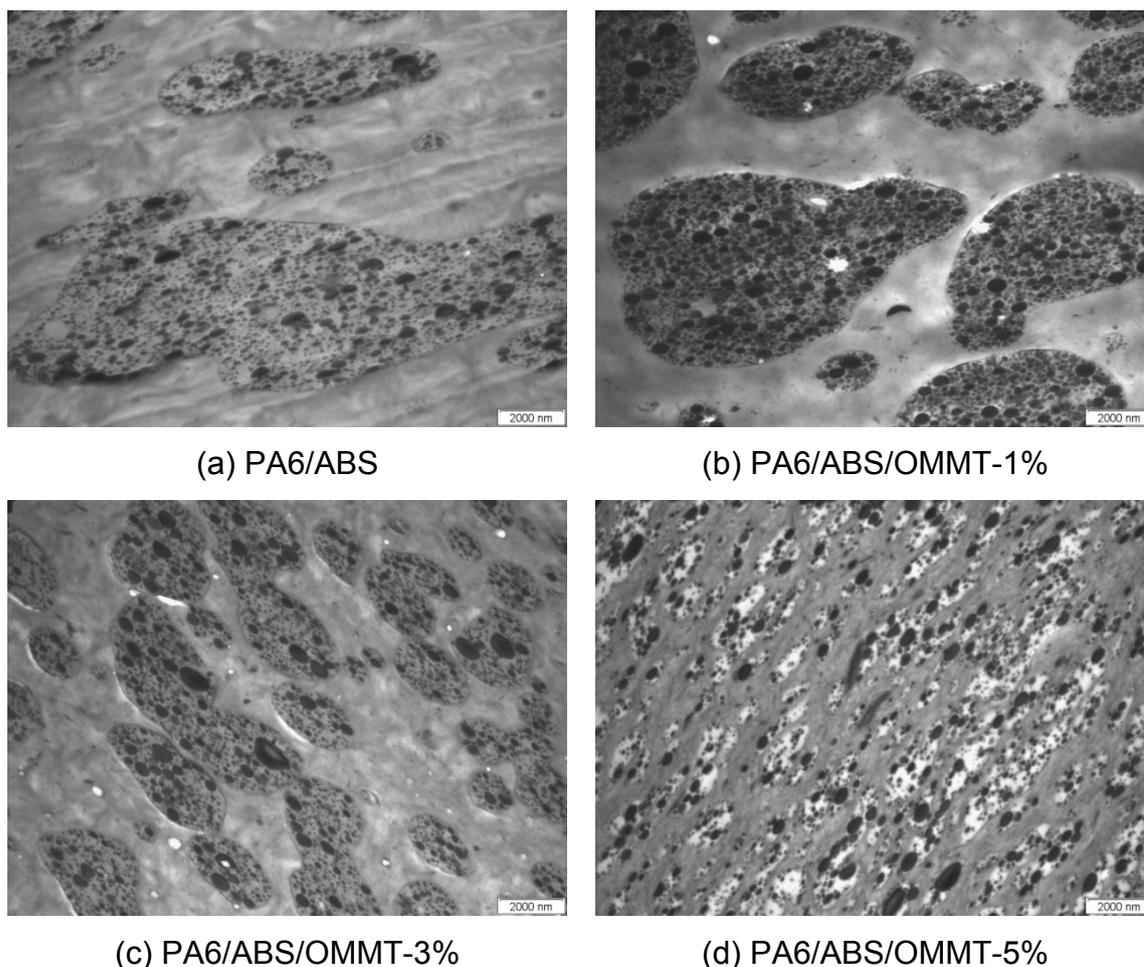
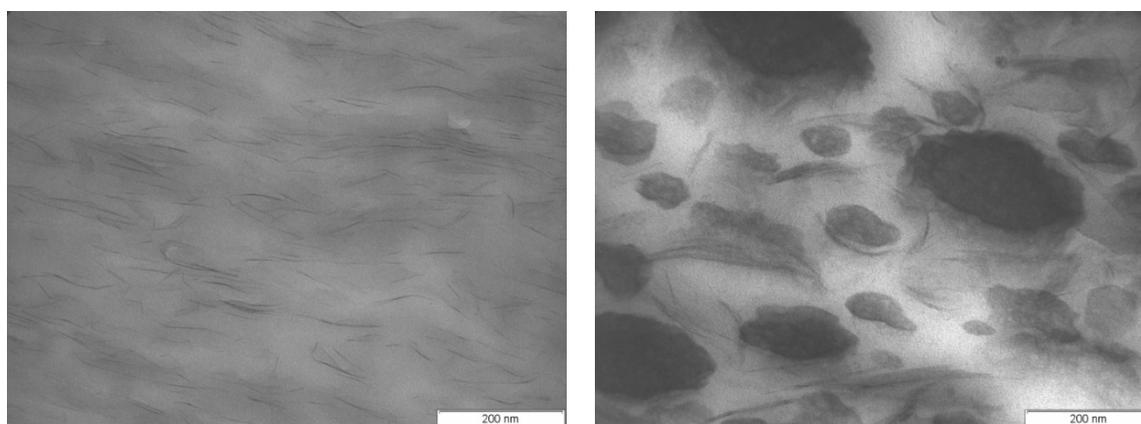


Figura 5.27 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de blendas PA6/ABS em relação à concentração de argila: (a) PA6/ABS (60/40%); (b) PA6/ABS/OMMT-1% (59,5/39,5/1%); (c) PA6/ABS/OMMT-3% (58,5/38,5/3%); (d) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%).

Observa-se que o aumento da quantidade de argila resulta em uma redução do tamanho dos domínios da fase dispersa de ABS, estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por MEV (Figura 5.24). Comparando-se a morfologia do sistema PA6/ABS com 5% de argila com a morfologia apresentada pela blenda binária PA6/ABS, nota-se que os grandes domínios alongados de ABS parecem ter sido rompidos, apresentando-se mais dispersos. Esta alteração da morfologia pode ser explicada através da alteração reológica. Recentes estudos têm mostrado que as lamelas de argila esfoliadas mostram um significativo efeito no comportamento reológico dos

polímeros, por exemplo, aumentam a viscosidade [65]. Como será apresentado logo em seguida, as lamelas de argila nos sistemas ternários estudados aqui estão preferencialmente localizados na fase contínua PA6. Logo, a viscosidade desta fase muda. Isto resulta em uma alteração da razão de viscosidade entre a PA6 e o ABS que é acompanhada por uma mudança da morfologia. Por outro lado, a alta razão de aspecto das lamelas de argila dispersadas na PA6 pode prevenir a coalescência dos domínios de ABS durante a mistura do fundido, estabilizando a estrutura formada [50]. Esse sistema, com 5% de argila, apresentou resistência ao impacto um pouco melhor do que as blendas com 1 e 3% de argila.

A Figura 5.28 (a) e (b) mostra a micrografia dos nanocompósitos binários PA6/OMMT-5% e ABS/OMMT-5%, respectivamente. O nanocompósito PA6/OMMT-5% exibe uma morfologia bem esfoliada consistindo de uma predominância de partículas de argila dispersas individualmente na matriz polimérica. Em (b), nanocompósito ABS/OMMT-5%, observam-se estruturas intercaladas com a presença de tactóides grandes. É interessante observar que as lamelas de argila residem na matriz SAN do ABS com algumas acumulações na superfície das partículas de borracha. Existe uma tendência de alguns finais de partículas de argila nesses nanocompósitos serem orientadas em direção a superfície das partículas de borracha. Estes resultados estão de acordo com as observações realizadas por Stretz et al. [53].



(a) PA6/OMMT-5% (95/5%)

(b) ABS/OMMT-5% (95/5%)

Figura 5.28 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos binários.

A Figura 5.29 (a)-(e) apresenta as micrografias do sistema ternário PA6/ABS/OMMT-5% e das diferentes sequências de mistura. Para uma melhor visualização da dispersão da argila bem como da sua localização na blenda polimérica, estas imagens foram obtidas com uma maior ampliação. Todos os nanocompósitos contêm 5% de argila.

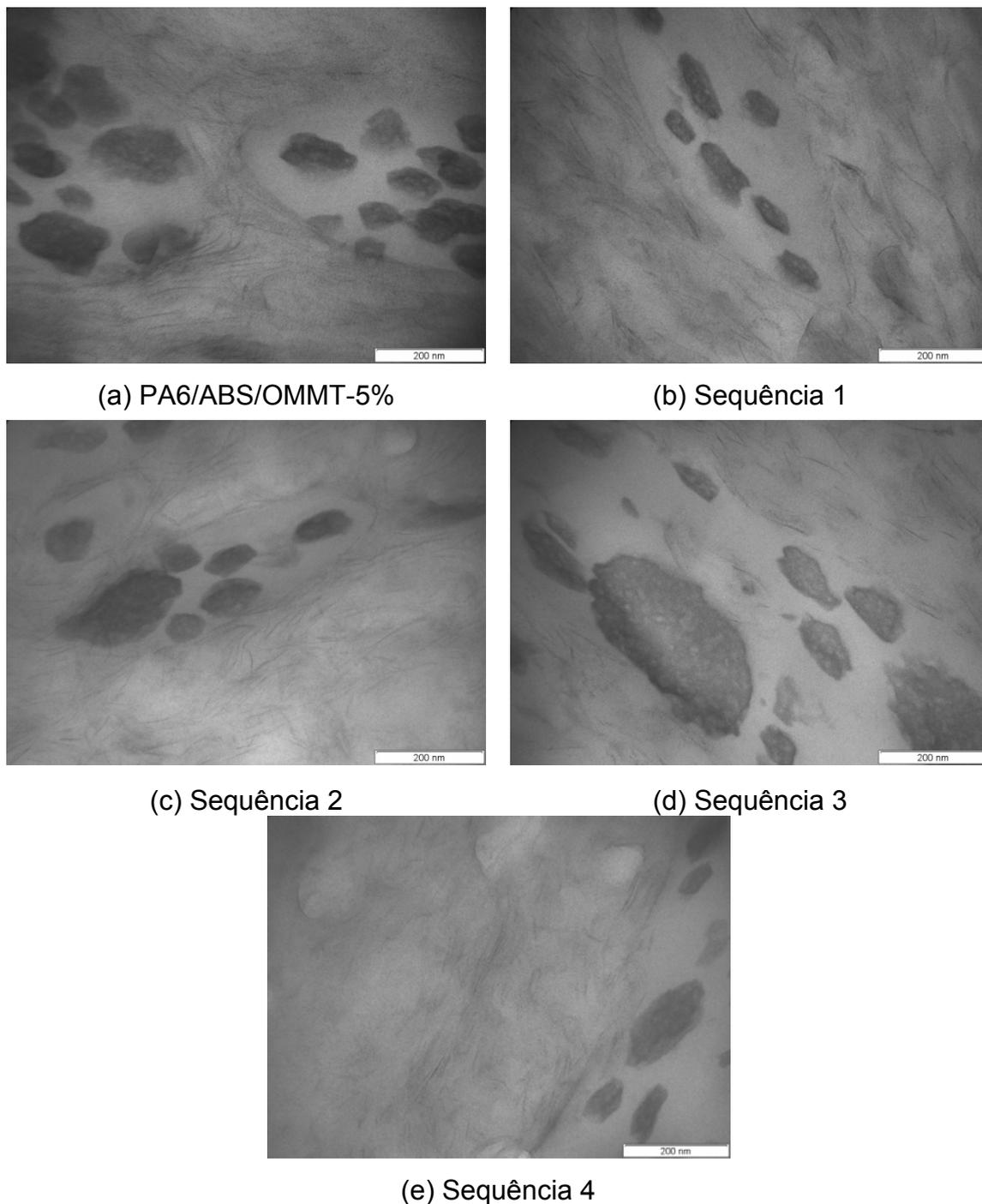


Figura 5.29 Micrografias obtidas por MET para os sistemas ternários

Como observado as lamelas de argila nesses nanocompósitos estão localizadas na fase matriz de PA6 e na interface entre as duas fases, embora não é completamente excluída a possibilidade que uma pequena quantidade de argila intercalada possa existir na fase dispersa de ABS. A preferência da argila em existir na matriz de PA6 é devida às diferentes afinidades entre a argila e estes dois polímeros. As lamelas de argila são facilmente esfoliadas nas cadeias de PA6 quando comparadas com as cadeias de ABS devido a alta polaridade das cadeias de PA6 [4, 7, 50, 65].

Para as quatro sequências de mistura observa-se que a argila apresenta uma estrutura esfoliada, mas são observados também tactóides grandes, como na Sequência 1. Aparentemente, a Sequência 2 apresenta maior grau de esfoliação. Estes resultados também foram observados por DRX. Provavelmente, o procedimento de mistura desta sequência (onde o nanocompósito PA6/OMMT é inicialmente preparado), o qual induz a argila a ficar na fase matriz de PA6, seja responsável por esta estrutura formada. Esta suposição é coerente com o pequeno aumento no valor do módulo elástico observado para este sistema.

Importante observação para estes nanocompósitos de blenda PA6/ABS é a localização da argila na interface entre as duas fases, como observado na Figura 5.29 (a)-(e). Esta localização faz com que a argila atue como uma barreira e assim previne a coalescência dos domínios dispersos de ABS. Com base nestes resultados de MET, um diagrama esquemático mostrando o efeito das lamelas de argila esfoliada nesta blenda polimérica imiscível é mostrado na Figura 5.30.

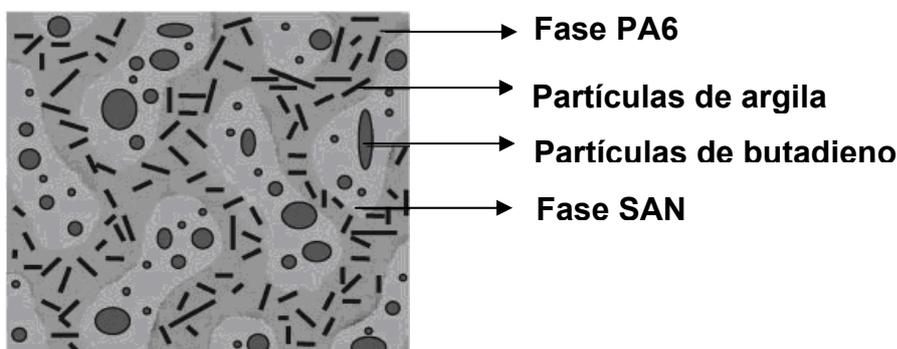


Figura 5.30 Diagrama esquemático mostrando os nanocompósitos de blendas PA6/ABS [65].

*Nanocompósitos PA6/OMMT*

A Figura 5.31 apresenta a morfologia dos nanocompósitos de PA6 com diferentes teores de argila (1, 3 e 5%). Observa-se que esses nanocompósitos possuem alto grau de esfoliação. Entretanto, para os nanocompósitos com 1 e 3% de OMMT foram observados pequenos aglomerados de argila na matriz polimérica, como mostra a Figura 5.31 (a) e (b). Os nanocompósitos com 5% de argila apresentaram uma morfologia bem esfoliada, conforme já discutido anteriormente. Estes resultados estão coerentes com as propriedades mecânicas apresentadas por estes materiais. Os nanocompósitos com 5% de argila apresentaram maior módulo elástico na temperatura ambiente que os nanocompósitos com 1 e 3%.

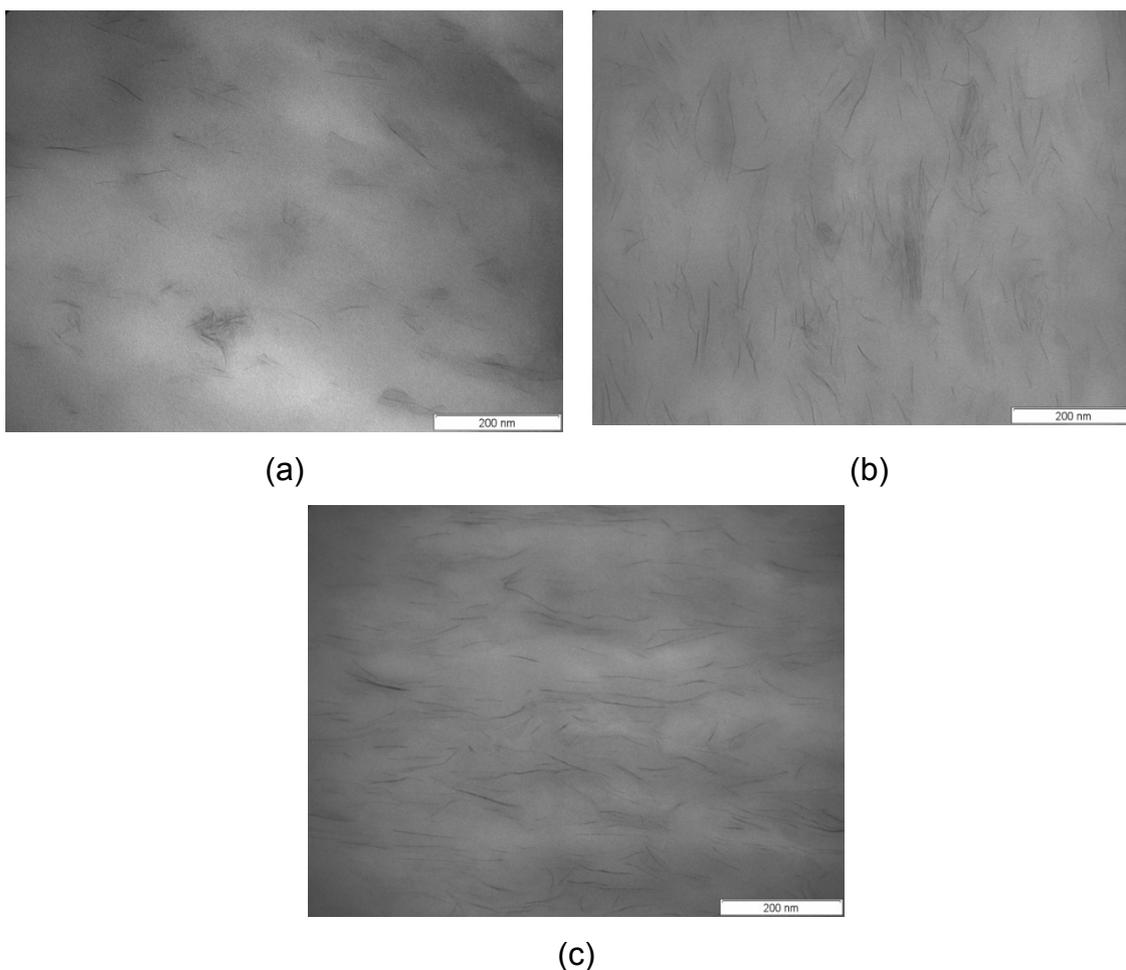


Figura 5.31 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos binários PA6/OMMT: (a) 1%; (b) 3%; (c) 5%.

### 5.2.5 Propriedades Mecânicas

As Figuras 5.32 e 5.33 mostram os resultados obtidos para o módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe das blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA e das misturas binárias e ternárias, com 5% de argila. Os valores destas propriedades e o desvio padrão encontram-se na Tabela 5.8.

Como pode ser observado na Figura 5.32, ocorre um significativo aumento no valor do módulo dos nanocompósitos com a incorporação da argila quando comparado ao da PA6 pura, como esperado. Sendo esse aumento mais pronunciado para o sistema PA6/OMMT-5%, que foi de 74% em relação à matriz, o que pode ser atribuído ao nível de esfoliação da argila como pode ser observado nos resultados de DRX e MET. Observa-se também uma redução desta propriedade para a blenda PA6/ABS/SMA; esta redução no módulo já era esperada devido à incorporação de um material de mais baixo módulo à matriz rígida de PA6. Analisando as quatro sequências de mistura adotadas nota-se que o módulo aumentou em relação à blenda e à matriz; entretanto, o aumento foi muito próximo para todas as sequências, não sendo possível identificar qual delas maximiza esta propriedade. Observando-se ainda o sistema PA6/ABS/OMMT-5% percebe-se que houve uma queda no valor do módulo pela incorporação do ABS quando comparado ao nanocompósito binário PA6/OMMT-5%, esta redução provavelmente ocorre devido à forma como a argila se encontra dispersa na fase matriz PA6. A presença de pequenos aglomerados na fase PA6 (Figura 5.29) pode contribuir para esta redução no valor do módulo.

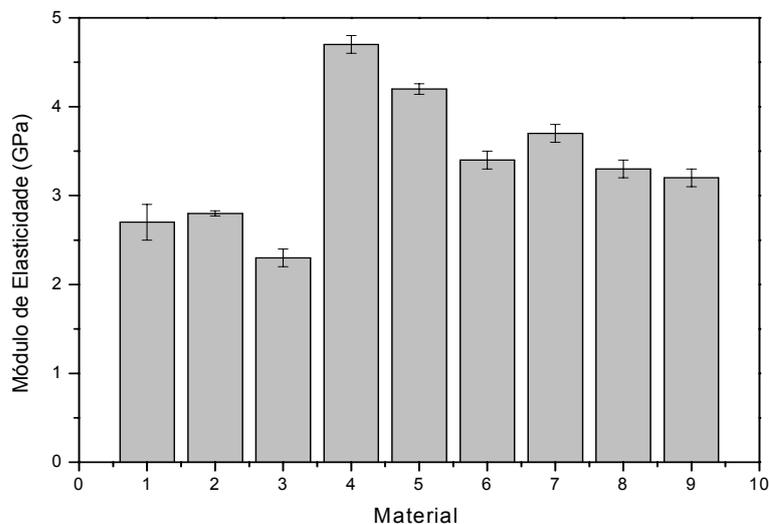


Figura 5.32 Módulo de Elasticidade da PA6 pura, das blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: (1) PA6 pura; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) PA6/OMMT-5% (95/5%); (5) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%); (6) Sequência 1; (7) Sequência 2; (8) Sequência 3; (9) Sequência 4.

A Figura 5.33 mostra os resultados obtidos através do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe para a PA6, para as blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA, e para os nanocompósitos binários e sistemas ternários. Como observado, a resistência ao impacto dos nanocompósitos tende a diminuir com a incorporação da argila como observado também por vários autores [5, 6, 9]. A tenacidade da blenda PA6/ABS/SMA apresentou um aumento bastante significativo em relação à PA6 pura e à blenda PA6/ABS, evidenciando a eficiência do processo de tenacificação da PA6 através da compatibilização da blenda com o SMA. Observa-se que houve uma redução da tenacidade das quatro sequências de mistura em relação à blenda compatibilizada. Isto indica que a argila diminui a interação entre a PA6 e o compatibilizante e conseqüentemente diminui também a interação entre a PA6 e o ABS.

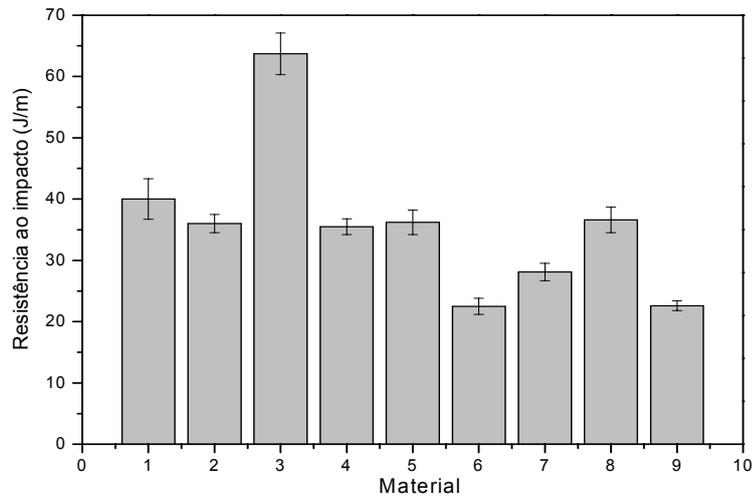


Figura 5.33 Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA6 pura, das blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: (1) PA6 pura; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) PA6/OMMT-5% (95/5%); (5) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%); (6) Sequência 1; (7) Sequência 2; (8) Sequência 3; (9) Sequência 4.

Um estudo sobre a combinação das propriedades de rigidez e tenacidade foi realizado através da construção de um gráfico do módulo de elasticidade versus resistência ao impacto (tenacidade). A Figura 5.34 mostra as propriedades mecânicas da PA6 pura, das blendas binária PA6/ABS e ternária PA6/ABS/SMA, do nanocompósito binário PA6/OMMT-5%, do sistema PA6/ABS/OMMT-5% e das diferentes sequências de mistura.

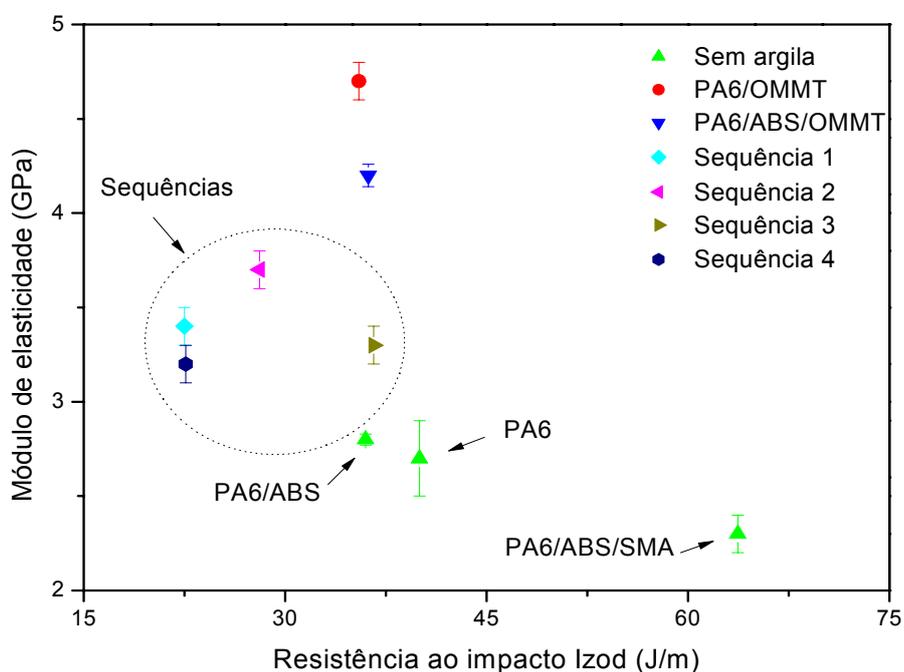


Figura 5.34 Módulo de elasticidade versus resistência ao impacto Izod com entalhe para a PA6 pura, para as blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA, para os nanocompósitos binários e sistemas ternários.

Conforme já mencionado, a incorporação da argila organofílica na matriz de PA6 aumentou drasticamente o módulo da mesma. Um aumento bastante significativo do módulo também foi observado pela incorporação da argila na blenda PA6/ABS. Em contraste, a adição do ABS e do compatibilizante SMA à PA6 reduz seu módulo, devido à incorporação de um material de mais baixo módulo. Para as diferentes sequências de misturas também foi observado um aumento no módulo. Comparando-se a as propriedades mecânicas obtidas para os sistemas ternários (PA6/ABS/OMMT-5% e sequências) com a blenda compatibilizada (PA6/ABS/SMA), observa-se que a argila aumenta significativamente a rigidez da poliamida 6, mas por outro lado, reduz a sua tenacidade. Estes resultados indicam que a argila não aumenta a adesão interfacial entre a PA6 e o ABS, como faz o SMA. Logo, a argila atua de

maneira mais significativa como um nanoreforço do que como um compatibilizante para estas blendas. Isto provavelmente é devido a grande quantidade de argila presente na fase contínua PA6. Para todos os sistemas ternários estudados a argila está preferencialmente localizada na fase PA6 (ver Figura 5.29) e exibe uma estrutura esfoliada. Estudos anteriores têm mostrado que o melhoramento na rigidez é maior quando a argila está localizada na fase contínua. Por outro lado, um aumento na tenacidade é observado quando a argila está exclusivamente localizada na fase dispersa [47, 48, 50].

Os resultados de MET mostram que tanto a argila quanto o compatibilizante SMA, quando incorporados na blenda PA6/ABS, reduzem o tamanho de partículas da fase dispersa. No entanto, a resistência ao impacto encontrada para a blenda compatibilizada PA6/ABS/SMA foi maior que a resistência ao impacto encontrada para o sistema ternário PA6/ABS/OMMT-5%. Conforme já explicado anteriormente, a presença da argila nestas blendas previne a coalescência dos domínios dispersos, além disso, reduz o tamanho dos mesmos. Porém, esta redução no tamanho dos domínios não resulta em aumento da compatibilidade entre esses dois polímeros.

Comparando-se a resistência ao impacto apresentada pelas diferentes sequências de mistura (PA6/ABS/OMMT/SMA) com a resistência ao impacto apresentada pela blenda compatibilizada com o SMA (PA6/ABS/SMA), observa-se que a presença de ambos, argila organofílica e SMA, na blenda PA6/ABS, resulta em uma redução da tenacidade. Estes resultados estão de acordo com as observações realizadas por Lai et al. [5, 6]. Segundo estes autores, a presença da argila e do compatibilizante na interface ocasiona uma grande extensão de reação interfacial. A disputa entre ambos faz com que o número limitado de grupos funcionais amina presentes na PA6 que podem reagir com o copolímero torne-se insuficiente, o que conta para esta redução da tenacidade. Isto indica que a argila diminui a interação entre a matriz de poliamida e o compatibilizante localizado na interface.

Tabela 5.8 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe do nanocompósitos binários e sistemas ternários.

Material (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (J/m)
PA6	2,7 ± 0,2	40 ± 3,3
ABS	1,9 ± 0,05	402,8 ± 5,6
PA6/ABS (60/40%)	2,8 ± 0,03	36 ± 1,5
PA6/OMMT-5% (95/5%)	4,7 ± 0,1	35,5 ± 1,3
ABS/OMMT-5% (95/5%)	3,2 ± 0,1	40 ± 1,8
PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%)	2,3 ± 0,1	63,7 ± 3,4
PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%)	4,2 ± 0,06	36,3 ± 2,0
Sequência 1 (PA6/ABS/SMA/OMMT)	3,4 ± 0,1	22,5 ± 1,3
Sequência 2 (PA6/OMMT+ABS+SMA)	3,7 ± 0,1	28 ± 1,4
Sequência 3 (PA6/OMMT/SMA+ABS)	3,3 ± 0,1	36,6 ± 2,1
Sequência 4 (PA6/ABS/SMA+OMMT)	3,2 ± 0,1	22,6 ± 0,8

*Nanocompósitos com 1, 3 e 5% de Argila*

As Figuras 5.35 e 5.36 mostram os resultados obtidos para o módulo elástico e a resistência ao impacto dos nanocompósitos PA6/OMMT, PA6/ABS/OMMT e Sequência 2, onde foi variado o teor de argila nas misturas (1, 3 e 5 %). Os valores destas propriedades e o desvio padrão encontram-se APÊNDICE D.

Pode-se observar na Figura 5.35 que, em geral, ocorre um aumento no valor do módulo com o aumento da quantidade de argila e, novamente, o nanocompósito PA6/OMMT foi o que apresentou maior valor para esta

propriedade, onde foi encontrado um aumento de ~18% para as amostras contendo 1% de argila, de ~29% para as amostras contendo 3% de argila e de ~74% para as amostras contendo 5% de argila, em relação à matriz. Conforme mencionado anteriormente a natureza polar da PA6 possibilita a formação de melhores interações com a argila organofílica, resultando em uma melhor dispersão e maior extensão de intercalação e/ou esfoliação da mesma, o que resulta em uma maior quantidade de cadeias poliméricas que apresentam sua mobilidade restringida pelas camadas da argila. Segundo Paul e colaboradores citado por Vidotti [27] quanto maior a dispersão da argila e maior o grau de intercalação e/ou esfoliação, maior será a área superficial da mesma e com isso maior o efeito de reforço da matriz pela argila. Assim, dos vários parâmetros obtidos dos ensaios mecânicos, o módulo elástico é o melhor indicador do grau de esfoliação das camadas da argila.

Os valores do módulo encontrados para os sistemas PA6/ABS/OMMT com 1 e 3% de argila e sequência 2, também com 1 e 3% de argila, foram bem próximos ao da PA6 pura, provavelmente estas quantidades de argila não foram suficientes para melhorar a rigidez destas misturas. Por outro lado, com 5% de argila foi observado um maior valor do módulo para ambos, mas esse aumento ainda foi menor que o valor encontrado para o sistema PA6/OMMT-5%, provavelmente devido a incorporação de um polímero de mais baixo módulo à matriz de PA6, conforme mencionado anteriormente.

Para a resistência ao impacto foi observada uma inconstância no comportamento apresentado pelas misturas. Para o nanocompósito PA6/OMMT a tenacidade aumentou com a incorporação de 3% de OMMT e, logo em seguida, reduziu quando 5% de argila foram adicionados, resultado semelhante também foi encontrado por Andrade [36]. O nanocompósito PA6/ABS/OMMT apresentou comportamento oposto uma vez que a tenacidade reduziu com a incorporação de 3% de argila, e aumentou para 5% de argila. Os resultados de MET mostram que a blenda PA6/ABS, com 5% de argila, apresentou domínios de ABS menores e mais dispersos na fase matriz que os correspondentes nanocompósitos com 1 e 3% de argila. Esta melhor

distribuição dos domínios da fase dispersa pode ter favorecido este aumento da tenacidade apresentado por estes nanocompósitos.

Para a Sequência 2, houve uma redução da tenacidade com o aumento da quantidade de argila, esse resultado era o esperado uma vez que o a argila aumenta a rigidez, mas simultaneamente reduz a tenacidade. Estes resultados mais uma vez demonstram que a adição de argila em blendas PA6/ABS ou em blendas compatibilizadas (PA6/ABS/SMA), mesmo que em níveis pequenos, resulta em uma redução da resistência ao impacto. Este comportamento também foi observado por outros autores, onde a resistência ao impacto de poliamidas tenacificadas, no geral, é de 1,5 a 6 vezes maior do que a dos nanocompósitos de poliamida tenacificada [5, 6].

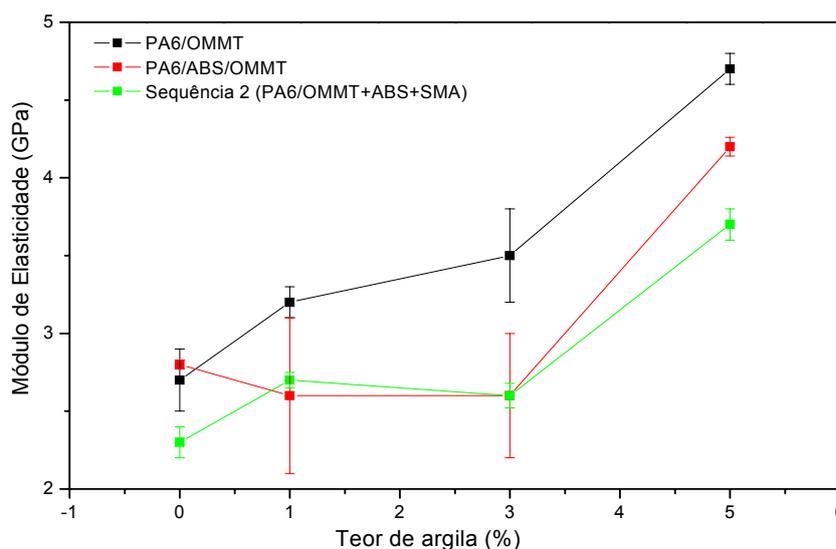


Figura 5.35 Módulo de elasticidade dos nanocompósitos em relação à concentração de argila.

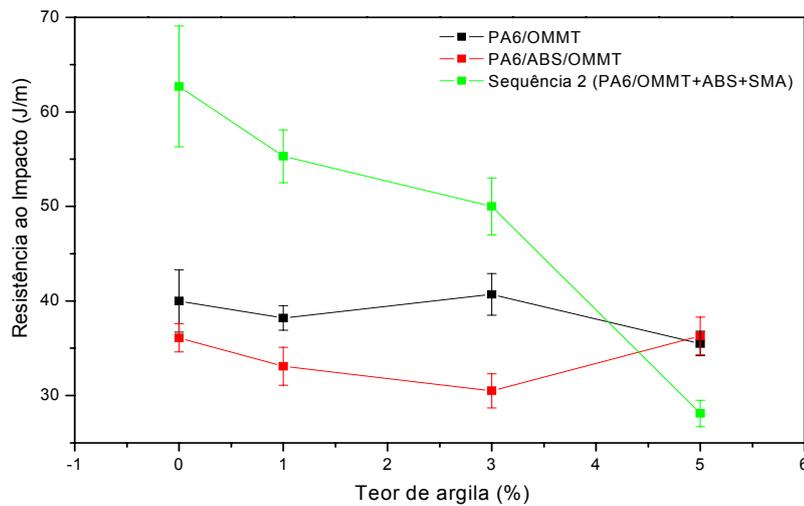


Figura 5.36 Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos em relação à concentração de argila.

#### *Nanocompósitos ABS/OMMT*

Neste trabalho, nanocompósitos de ABS/OMMT-5% também foram estudados e os resultados do módulo de elasticidade e resistência ao impacto encontram-se na Figura 5.37. Os valores correspondentes e o desvio padrão encontram-se na Tabela 5.6. Como pode ser observado, a adição de 5% de argila leva a significativo aumento no valor do módulo do ABS, aproximadamente 68%. Isto significa que a argila melhora a rigidez deste polímero. Resultados similares também foram encontrados por Stretz et al. [53], onde foi observado um aumento no valor desta propriedade com o aumento da quantidade de argila. Por outro lado, a incorporação da OMMT nesta matriz resultou em uma grande redução da sua tenacidade, como pode ser observado pelos resultados obtidos através da resistência ao impacto. Segundo Stretz e colaboradores a tenacidade de nanocompósitos ABS/OMMT é bastante influenciada pela quantidade de borracha, morfologia da borracha e quantidade de acrilonitrila no ABS. Uma abordagem para a otimização da formulação pode ser o aumento da quantidade de borracha, a qual aumenta a

tenacidade, mas simultaneamente reduz o módulo destes nanocompósitos. Outra abordagem é a otimização do tamanho das partículas de borracha.

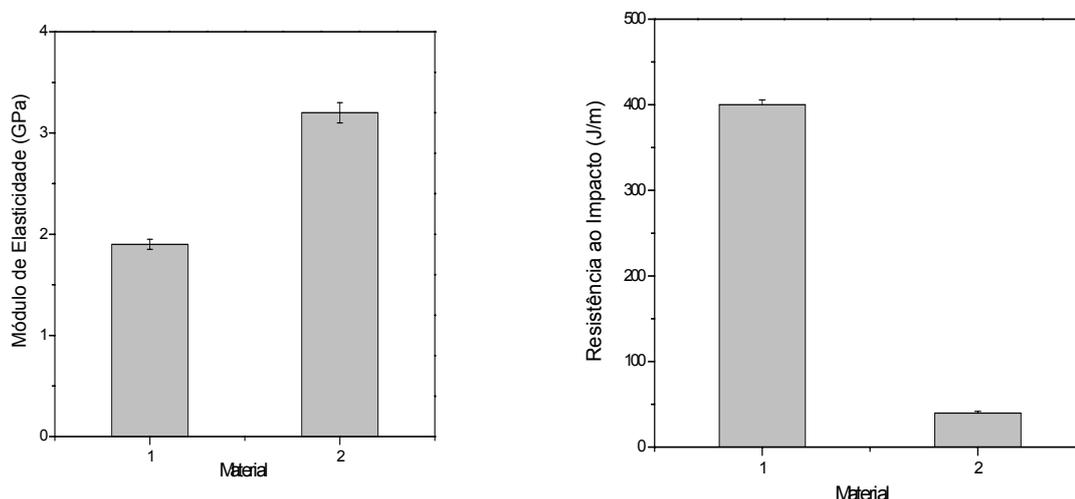


Figura 5.37 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe dos nanocompósitos ABS/OMMT: (1) ABS; (2) ABS/OMMT-5% (95/5%).

## 5.2.6 Análise Termomecânica

### 5.2.6.1 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A Figura 5.38 mostra os resultados obtidos para a temperatura de distorção térmica (HDT) da PA6, do nanocompósito PA6/OMMT-5%, da blenda PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários. Como observado houve um grande aumento da HDT dos nanocompósitos quando comparado à da PA6 pura, sendo este aumento mais pronunciado para o nanocompósito binário PA6/OMMT-5%, que foi quase de 100%. Isto implica em melhoria desta propriedade, o que é importante do ponto de vista de aplicação. Este aumento pode ser atribuído à ocorrência da dispersão das lamelas do silicato na matriz polimérica, conforme reportado na literatura [36], o que eleva as propriedades mecânicas e termomecânicas. Comparando as misturas binárias e ternárias

com a blenda PA6/ABS/SMA, observa-se que os sistemas com argila apresentaram maiores valores de HDT, evidenciando o efeito da argila em melhorar a resistência térmica. Com relação às sequências de mistura adotadas, aparentemente a variação na sequência não causou efeito considerável na HDT, uma vez que os valores obtidos para as diferentes sequências foram bem próximos. Os resultados de HDT obtidos para todos os sistemas estudados estão apresentados no APÊNDICE E.

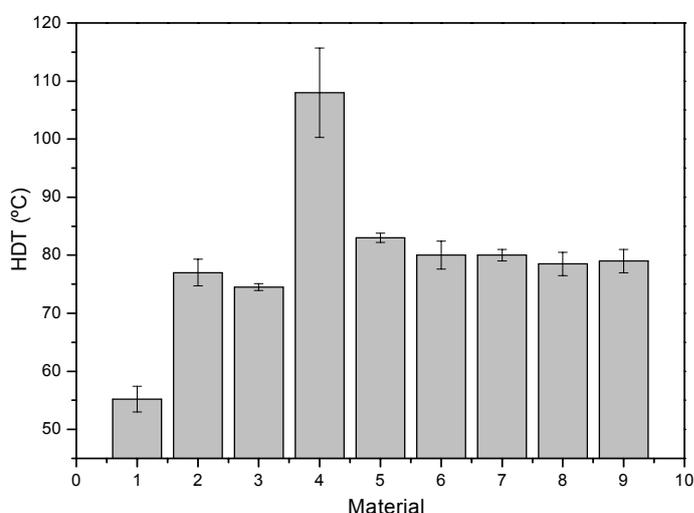


Figura 5.38 HDT da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: (1) PA6; (2) PA6/ABS (60/40%); (3) PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%); (4) PA6/OMMT-5% (95/5%); (5) PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%); (6) Sequência 1; (7) Sequência 2; (8) Sequência 3; (9) Sequência 4.

#### *Nanocompósitos com 1, 3 e 5% de Argila*

Os valores obtidos de HDT para os sistemas com diferentes teores de OMMT encontram-se na Figura 5.39. Os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados para o módulo de elasticidade, ou seja, o aumento da quantidade de argila aumenta o HDT, sendo este aumento mais pronunciado para os nanocompósitos PA6/OMMT. Mais uma vez, a melhora apresentada por estes sistemas está relacionada à melhor dispersão da argila na matriz PA6

em relação aos outros sistemas estudados. Para os nanocompósitos na presença do ABS ocorre uma redução nos valores de HDT em relação ao sistema PA6/OMMT, mas os valores encontrados foram superiores à matriz de PA6.

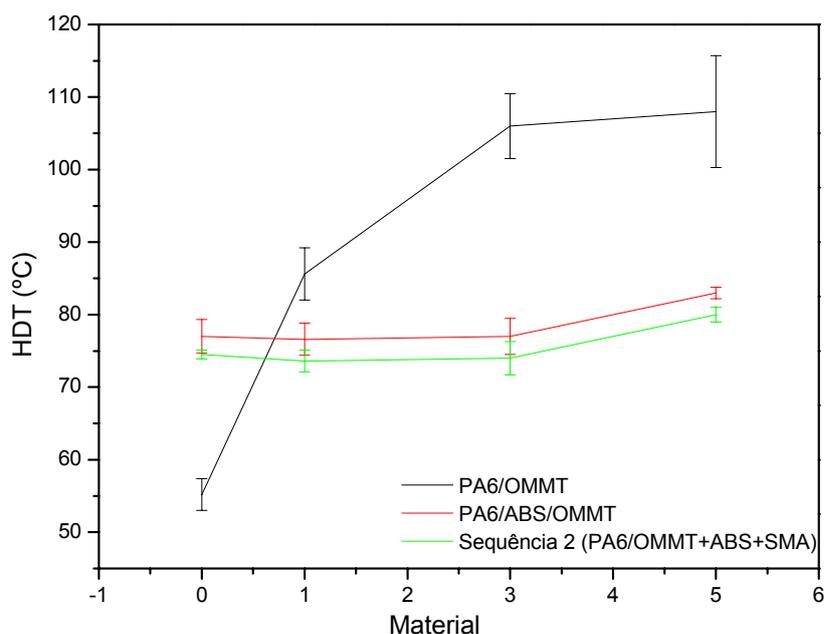


Figura 5.39 HDT dos nanocompósitos em relação à concentração de argila.

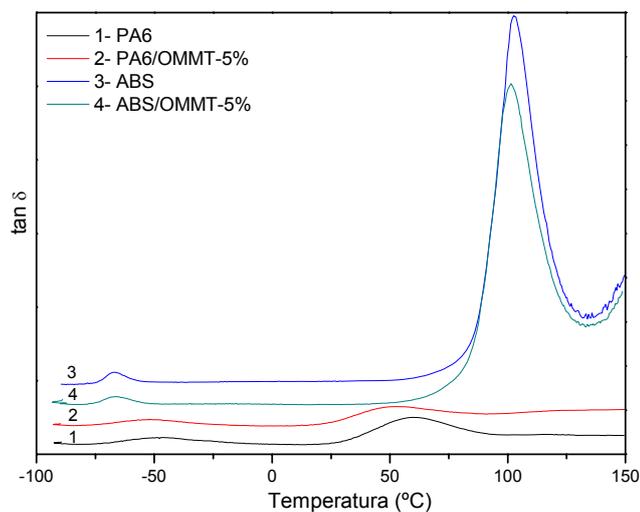
### 5.2.6.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Nesta seção será descrito como a argila na presença de outros componentes influenciam as propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos. Inicialmente será considerada a influência da adição da argila nas propriedades de DMTA dos componentes puros. Os valores de  $\tan \delta$  e do módulo de armazenamento ( $E'$ ) da PA6 e do ABS com e sem 5% de OMMT são mostrados na Figura 5.40 em função da temperatura. Os valores correspondentes a  $\tan \delta$  encontram-se na Tabela 5.9.

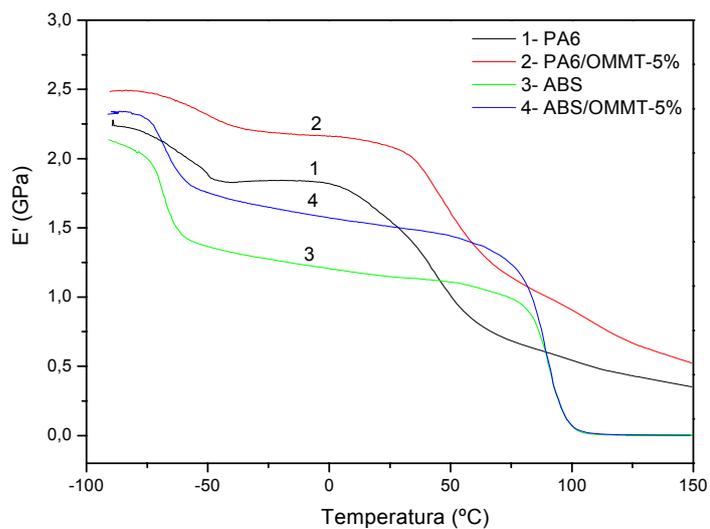
Conforme já discutido na parte de blendas, a PA6 pura apresentou dois picos em aproximadamente  $-47^{\circ}\text{C}$  e  $59^{\circ}\text{C}$ . A primeira transição pode estar relacionada à relaxação  $\beta$  e a outra seria a própria  $T_g$ , atribuída a relaxação  $\alpha$ .

O ABS também apresentou dois picos, em  $-66,7^{\circ}\text{C}$  e  $102^{\circ}\text{C}$ . Correspondendo a temperatura de transição vítrea da fase rica em polibutadieno e a segunda seria a  $T_g$  da fase rica em SAN. Como pode ser observado, os picos de amortecimento destes dois polímeros puros não sofreram muita alteração quando comparados com os seus respectivos nanocompósitos. Pode-se concluir que a OMMT não apresenta influência significativa nas temperaturas de transição vítrea destes materiais. Embora o estado de dispersão da OMMT nestes dois nanocompósitos apresentou-se completamente diferente (Figura 5.25), os 5% de carga não apresentou muita influência na mobilidade dos segmentos de cadeia. Isto indica que o volume livre destes materiais é grande o suficiente para não ser afetado pelas pequenas quantidades de OMMT [4].

No entanto, esta quantidade de argila mostrou ter grande influência no módulo de armazenamento destes materiais, como evidencia a Figura 5.40 (b). Pode-se observar um significativo aumento do módulo, e conseqüentemente rigidez, para os nanocompósitos sobre toda a faixa de temperatura estudada. Sendo este aumento mais pronunciado para a PA6, especialmente para temperaturas acima da  $T_g$ , considerando que o ABS mostrou um significativo aumento até a temperatura de transição vítrea da fase rica em SAN. Esta diferença pode ser atribuída à natureza cristalina da PA6, a qual pode reter a sua estrutura até a sua temperatura de fusão e também à esfoliação da OMMT. Por outro lado, o ABS apresentou estrutura intercalada, como observado pelos resultados de DRX e MET. A presença de partículas maiores de argila no nanocompósito ABS/OMMT-5% exerce um efeito menor nas propriedades mecânicas da matriz ABS devido à menor área superficial para a interação com as cadeias poliméricas e à menor capacidade de imobilização molecular [27]. Somado a estes fatores, a presença da borracha polibutadieno no ABS diminui a rigidez do nanocompósito ABS/OMMT [4]. No APÊNDICE F encontram-se os gráficos de  $E''$  em função da temperatura para estes sistemas.



(a)



(b)

Figura 5.40 Propriedades dinâmico-mecânicas dos componentes puros e seus respectivos nanocompósitos: a) curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura e b) módulo de armazenamento em função da temperatura.

*Nanocompósitos Baseados em Blendas PA6/ABS.*

A Figura 5.41 e Tabelas 5.9 mostram as propriedades dinâmico-mecânicas das misturas ternárias e das blendas compatibilizadas com o SMA.

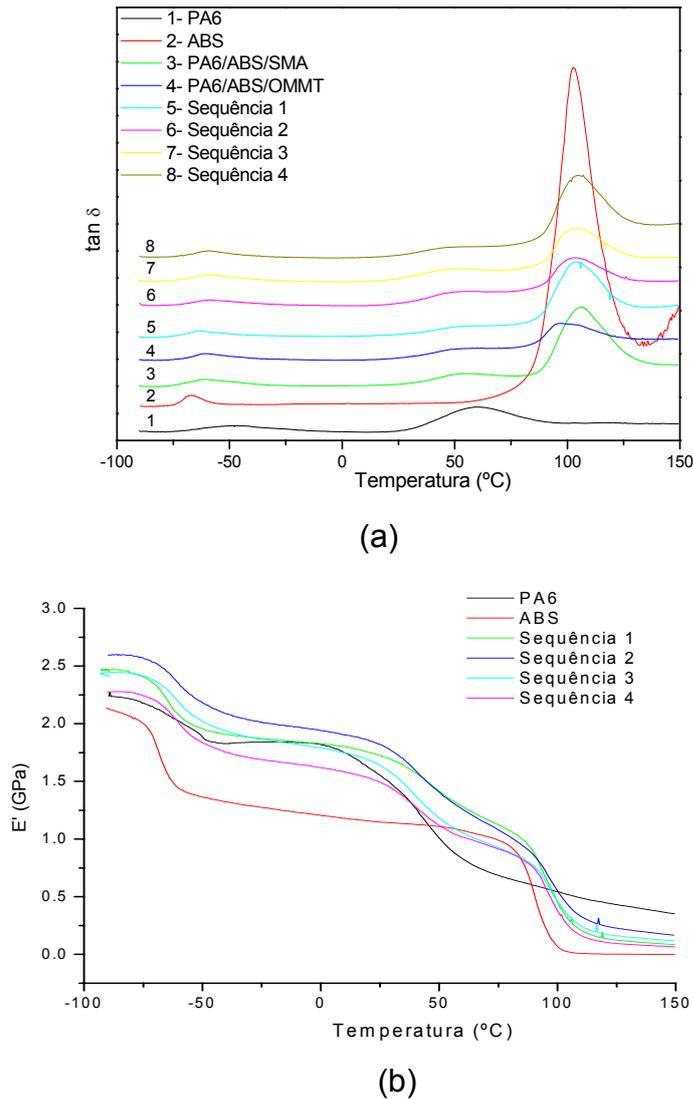


Figura 5.41 Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA6/ABS/SMA e dos sistemas ternários: a) curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura e b) módulo de armazenamento em função da temperatura.

Observa-se que em todos os sistemas contendo o ABS, existe a formação de um pico bem definido para temperaturas nas proximidades de

100°C, que representa a Tg do SAN. Observa-se ainda a existência de dois ombros nestes sistemas, um em aproximadamente -60°C e outro em 53°C que representam a relaxação  $\beta$  da PA6, a qual é sobreposta com a Tg do polibutadieno, e a Tg da parte amorfa da PA6, conforme mencionado anteriormente. Para os materiais preparados através das quatro sequências de mistura utilizadas neste trabalho, foi observado que a posição destes picos de transição não sofreu muita alteração, comparando uma com as outras, por outro lado, houve um aumento no valor da Tg da fase rica em polibutadieno e uma redução da Tg da PA6, em relação ao ABS e à PA6, respectivamente. Não foram verificadas alterações significativas na Tg da fase rica em SAN no ABS.

Os resultados apresentados pelas curvas de E' versus temperatura para o nanocompósito PA6/ABS/OMMT-5% e para as quatro sequências de mistura, mais uma vez demonstram a grande influência da argila no aumento da rigidez destes materiais, uma vez que o módulo E' dos nanocompósitos, em geral, aumenta com a incorporação da OMMT na blenda, sendo esse aumento mais pronunciado para temperaturas acima de 0°C. Como discutido anteriormente, existe vários fatores os quais podem contribuir para o aumento do módulo. A primeira e a maior contribuição é exercida pela esfoliação e/ou intercalação das lamelas de OMMT o que causa um inerente aumento no módulo. Deve-se levar em conta também a influência dos domínios de borracha polibutadieno no melhoramento do módulo com o aumento da temperatura. Isto se torna evidente se observamos os módulos dos sistemas em relação à PA6 com o aumento da temperatura. Com relação à blenda PA6/ABS/SMA, observa-se que a mesma apresentou menor valor de E' que a matriz PA6 para temperaturas inferiores a aproximadamente 60°C, acima dessa temperatura a rigidez da matriz foi melhorada. No Apêndice F, encontram-se os gráficos de módulo de perda (E'') de todos esses sistemas estudados.

Tabela 5.9 Temperatura de transição vítrea e transições secundárias obtidas das curvas de  $\tan \delta$  no ensaio de DMTA.

ABS		PA6		
Material PA6/ABS/SMA/OMMT (%)	Tg (°C) Fase rica em PB	Tg (°C) Fase rica em SAN	T1 (°C)	Tg (°C)
PA6	-----	-----	- 47	59
ABS	- 66	102	-----	-----
PA6/OMMT-5% (95/5%)	-----	-----	- 51	54
ABS/OMMT-5% (95/5%)	- 66	101	-----	-----
PA6/ABS/OMMT-5% (57,5/37,5/5%)	- 61	97	-----	53
PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%)	- 61	106	-----	55
Sequência 1 (PA6/ABS/SMA/OMMT)	-63	104	-----	52
Sequência 2 (PA6/OMMT+ABS+SMA)	- 59	104	-----	53
Sequência 3 (PA6/OMMT/SMA+ABS)	- 59	104	-----	49
Sequência 4 (PA6/ABS/SMA+OMMT)	- 60	105	-----	47

## 6 CONCLUSÕES

A blenda polimérica PA6/ABS pode ser considerada frágil e incompatível, devido à baixa interação molecular entre os componentes, bem como à má dispersão dos domínios de ABS.

As morfologias e propriedades mecânicas das blendas ternárias, compatibilizadas com o copolímero SMA, são bastante diferentes e dependem da sequência de mistura. Pode-se concluir que a mistura simultânea de todos os componentes (PA6/ABS/SMA) foi a mais eficaz no processo de tenacificação.

Evidências de reações químicas entre a PA6 e o copolímero SMA foram observadas através de reometria de torque. Um aumento no valor do torque indica a ocorrência de reações químicas entre o MA do SMA e os grupos finais de cadeia da PA6 e, conseqüentemente, a formação de moléculas de copolímero PA6-g-SMA.

A análise de miscibilidade revelou que o SMA é miscível ou parcialmente miscível com o SAN do ABS.

As análises de DSC mostraram que as temperaturas de fusão e a temperatura de cristalização da fase cristalina da PA6, praticamente não sofrem alteração nas blendas compatibilizadas e não compatibilizada. O grau de cristalinidade também não sofreu mudança significativa, com exceção da blenda (ABS/SMA)+PA6.

Os resultados de difração de raios-x dos nanocompósitos revelaram que na presença da PA6, os nanocompósitos, no geral, apresentaram estrutura esfoliada. Esses resultados foram confirmados por MET, onde as imagens obtidas para os sistemas ternários indicam que a argila apresenta estrutura esfoliada e estão localizadas na fase matriz de PA6 e na interface entre as duas fases.

Foi observado um aumento no módulo de elasticidade para as diferentes sequências de mistura em relação à matriz e à blenda PA6/ABS/SMA, sendo esse aumento mais pronunciado para a Sequência 2. Esse aumento foi acompanhado por uma redução da tenacidade, onde os valores de resistência

ao impacto apresentados por estes sistemas foram menores que os valores apresentados pela matriz. Este aumento na rigidez foi atribuído à localização da argila no interior da fase matriz PA6.

O aumento do teor de argila na blenda polimérica imiscível PA6/ABS resulta em uma redução do tamanho dos domínios da fase dispersa de ABS evidenciando o efeito das lamelas da argila esfoliadas na prevenção da coalescência dos domínios dispersos, e assim estabilizando a estrutura formada.

Através das análises de DSC foi observado que a presença da argila na PA6 retarda o processo de cristalização da mesma.

A técnica de DMTA confirmou a influência da argila no melhoramento da rigidez da poliamida 6, uma vez que o módulo de armazenamento ( $E'$ ) da mesma, em geral, aumenta com a incorporação da OMMT.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Entender as possíveis interações que podem ocorrer entre o SMA e o ABS.

Estudar melhor a miscibilidade do copolímero SMA com o SAN do ABS.

Determinar a tensão interfacial das blendas e nanocompósitos por meio de medidas reológicas.

Preparar blendas com teores diferentes de compatibilizantes.

Utilizar outro compatibilizante na preparação das blendas, como o copolímero MMA-MA, que já demonstrou em outros trabalhos ser bastante eficiente no processo de tenacificação.

Estudar o tamanho de partícula do modificador de impacto, para averiguar o tamanho superior e inferior para a tenacificação.

Estudar diferentes condições de extrusão e injeção na preparação das blendas e nanocompósitos.

Avaliar as possíveis alterações no processo de cristalização da PA6, através de técnicas de microscopia ótica de luz polarizada e difração de Raios-X.

Entender o preciso efeito argila organofílica na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Elsevier Science, Polymer**, v. 43, p. 5915-5933, 2002.
- [2] PAUL, D. R. ; BARLOW, J. W. and KESKKULA, H. **Polymer Blends In: Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering**. New York: Wiley, Vol. 12, p. 399,1988.
- [3] TRIACCA, V. J. et al. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials. **Polymer**, v. 32, n.8, p.1401-1413, 1991.
- [4] AS'HABI, L.; JAFARI, S. H.; BAGHAEI, B.; KHONAKDAR, H. A. Structural analysis of multicomponent nanoclay-containing polymer blends through simple model systems. **Polymer**, v. 49, p. 2119-2126, 2008.
- [5] LAI, S. M. ; LIAO, Y. C.; CHEN, T. W. The preparation and properties of compatibilized nylon 6/ABS blends using functionalized polybutadiene. Part I : Impact properties. **Polymer Engineering and Science**, p. 1461-1470, 2005.
- [6] LAI, S. M. ; LIAO, Y. C.; CHEN, T. W. Properties and preparation of compatibilized nylon 6 nanocomposites/ABS blends using functionalized metallocene polyolefin elastomer. I. Impact properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p.1364-1371, 2006.
- [7] LAI, S. M.; LI, H. C.; LIAO, Y. C. Properties and preparation of compatibilized nylon 6 nanocomposites/ABS blends : Part II – Physical and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 43, p.1660-1671, 2007.

- [8] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. **Elsevier Science, Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
- [9] SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2006.
- [10] ARAÚJO, E. M; HAGE JR., E.; CARVALHO, A. J. F.; Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 13, nº 3, p. 205-211, 2003.
- [11] MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Morphology of nylon 6/ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer. **Polymer**, v. 35, nº15, p. 3164-3172, 1994.
- [12] CHIANG, C. R and CHANG, F. C. Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly(phenylene oxide) (PPO) compatibilized by styrene-maleic anhydride (SMA) copolymer. **Polymer**, v. 38, nº19, p. 4807-4817, 1997.
- [13] KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends Part II: Effects of compatibilizer type and processing history. **Polymer**, 41, 239-258, 2000.
- [14] MARTIN, A. R. **Estudo das transformações estruturais em fibras de nylon 6 e nylon 6.6 submetidas a tratamentos térmicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar).  
São Carlos, Brasil, 1996.

- [15] DEVAUX, E.; BOURBIGOT, S.; ACHARI, A. E. Crystallization behavior of PA6 clay nanocomposite hybrid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p.2416-2423, 2002.
- [16] ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2001.
- [17] KHANNA, Y. P. Overview of transition phenomenon in nylon 6. **Macromolecules**, v. 25, p. 3298-3300, 1992.
- [18] MANTOVANI, G. L. **Compatibilização por extrusão reativa de blendas poliméricas PBT/ABS e estudo da estabilidade da morfologia de fases**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2002.
- [19] HAGE, JR.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos**. Módulo 7: Blendas poliméricas, p. 142. São Carlos, 2001.
- [20] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York Academic Press, V. 1 e 2. 1978.
- [21] CHAUDHRY, B. I. **Estudo do comportamento microreológico em blendas poliméricas constituídas de policarbonato e copolímero ABS**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais),

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 1995.

- [22] UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. 1. ed., New York: Hanser Publishers, p. 356, 1989.
- [23] UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Dispersion and Coalescence – A review. **Polymer Engineering and Science**, v.32, p.1824-1833, 1992.
- [24] BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics**. London: Applied Science Publ., 1977.
- [25] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York Academic Press, V. 2, p. 435, 1978.
- [26] SAUJANYA, C. & RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behavior of PP/nanoparticulate composite. **Polymer**, v. 42, p. 6723-6731. 2001.
- [27] VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2005.
- [28] KLABUNDE, K. J.; **Nanoscale Materials in Chemistry**, **John Wiley & Sons**, Inc, 2001.
- [29] DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

- [30] TJONG, S.C.; BAO, S. P.; Impact Fracture Toughness of Polyamide-6/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with a Maleated Styrene/Ethylene Butylene/Styrene Elastomer. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, V. 43, p. 585-595, 2005.
- [31] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposites**. John Wiley & Sons: New York, 2000.
- [32] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer / layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, 28, p. 1539-1641, 2003.
- [33] KORNMAN, X.; LINDBERG, H.; BERLUND, L. A. Synthesis of epoxy – clay nanocompósitos. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Elsevier Science, Polymer**, v. 42, p. 4493-4499, 2001.
- [34] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, 28, p. 1-63, 2000.
- [35] SOUZA, P S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v.1, 2º 135a., 1989.
- [36] ANDRADE, D. L. A. C. S. Dissertação de Mestrado: **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande-PB, Campina Grande, Brasil, 2003.
- [37] DÍAZ, V. F. R. Tese de doutorado: **Preparação ao nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. Engenharia Química da

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, p.256,1994.

- [38] BASSANI, A; PESSAN, L. A.; HAGE JR, E. Propriedades mecânicas de blendas de nylon-6/acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) compatibilizadas com copolímero acrílico reativo (MMA-MA). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 12, nº. 2, p. 102-108, 2002.
- [39] ARAÚJO, E. M; HAGE JR., E.; CARVALHO, A. J. F.; Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os copolímeros Acrílicos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 2: Comportamento termomecânico e morfológico das blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 14, nº 1, p. 22-30, 2004.
- [40] KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Properties of compatibilized nylon6/ ABS blends. Part I: Effect of ABS type. **Polymer**, 41, p. 225-237, 2000.
- [41] CHIU, H. T. and HSIAO, Y. K. Studies on impact-modified nylon 6/ABS blends. **Polymer Engineering and Science**, 44, nº 12, p. 2340-2345, 2004.
- [42] JAFARI, S. H.; PÖTSCHKE, P.; STEPHAN, M.; WARTH, H. ALBERTS, H. Multicomponent blends based on polyamide 6 and styrenic polymers: morphology and melt rheology. **Polymer**, 43, p. 6985-6992, 2002.
- [43] KIM, B. K., LEE, Y. M., JEONG, H. M. Physical properties of ABS/SMA/nylon 6 ternary blends: effect of blending sequence. **Polymer**, v. 34, nº 10, p. 2075-2080, 1993.

- [44] MAJUMDAR, B., KESKKULA, H., PAUL, D. R. Effects of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/ABS blends. **Polymer Preprints**, v. 35, n.2, p. 850-851, 1994.
- [45] CHOI, J. H.; KIM, H.; HAN, D. H.; LIM, J.C. Effects of processing conditions on compatibility of nylon 6/polystyrene blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 1-7, 2006.
- [46] WANG, K.; WANG, C.; LI, J.; SU, J.; ZHANG, Q. ; DU, R. ; FU, Q. Effects of clay on phase morphology and mechanical properties in polyamide 6/EPDM-*g*-MA/organoclay ternary nanocompósito. **Polymer**, 48, 2144-2154.
- [47] MARTINS, C. G.; LAROCCA, N. M.; PAUL, D. R.; PESSAN, L. A. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. **Polymer**, v. 50, p. 1743-1754, 2009.
- [48] DASARI, A.; YU, Z.; MAI, Y. Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 5986 – 5991, 2005.
- [49] KELNAR, I.; KHUNOVÁ, V.; KOTEK, J.; KAPRÁLKOVÁ, L. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. **Polymer**, 48, p. 5332-5339, 2007.
- [50] KHATUA, B. B.; LEE, D. J.; KIM, H. Y.; KIM, J. K. Effect of organoclay platelets on morphology of nylon-6 and poly(ethylene-ran-propylene) rubber blends. **Macromolecules**, 37, 2454-2459, 2004.
- [51] TJONG, S. C.; BAO, S. P. Impact fracture toughness of polyamide-6/montmorillonite nanocomposite toughened with a maleated

- styrene/ethylene butylene/styrene elastomer. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 43, 585-595, 2005.
- [52] STRETZ, H. A.; PAUL, D. R. Properties and morphology of nanocompósitos based on styrenic polymers, Part II: Effects of anhydride units. **Polymer**, v. 47, p. 8527-8535.
- [53] STRETZ, H. A.; PAUL, D. R. CASSIDY, P. E. Poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3818-3830, 2005.
- [54] SUNG, Y. T.; KIM, Y. S.; LEE, Y. K.; KIM, W. N.; LEE, H. S.; SUNG, J. Y.; YOON, H. G. Effects of clay on the morphology of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) and polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, p.1671-1675, 2007.
- [55] CHOI, Y. S.; XU, M.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) clay nanocomposite: role of clay as a colloidal stabilizer. **Polymer**, 46, p. 531-538, 2005.
- [56] WANG, S.; HU, Y.; SONG, L.; WANG, Z.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, 77, p. 423-426, 2002.
- [57] CHIANG, C. R.; CHANG, F. C. Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly(phenylene oxide) (PPO) compatibilized by styrene-maleic anhydride (SMA) copolymer. **Polymer**, v. 38, n° 19, p. 4807-4817, 1997.
- [58] AMBRÓSIO, J. D. **Análise da influência das condições de processamento sobre as características da blenda PBT/ABS preparada por extrusão em rosca dupla**. Tese (Doutorado em

Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2007.

- [59] HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect off crosslinking reactions and order of mixing of on properties of compatibilized PBT/ABS blends. **Polymer**, nº 40, p. 3665-3676, 1999.
- [60] FANG, H.; MIGHRI, F.; AJJI, A.; Miscibility characterization of SMA/SAN and SMA/PMMA blends by differential scanning calorimetry and fluorecence techniques. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 2955-2962, 2007.
- [61] CHO, K.; SEO, K. H.; AHN, T. O. Effects of reactive reinforced interface on the morphology and tensile properties of amorphous polyamide-SAN blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 1925-1933, 1998.
- [62] BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A. R.; KODGIRE, P. V.; MISRA, A.; POTSCHEKE, P. Rheology, morphology and crystallization behavior of melt-mixed blends of polyamida 6 and acrylonitrile-butadiene-styrene: Influence of reactive compatibilizer premixed with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 3394-3408, 2007.
- [63] XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979 – 2990, 2001.
- [64] TJONG, S. C.; BAO, S. P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polyamide 6/ montmorillonite nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 2878-2891, 2004.

- [65] LI, YONGJIN; SHIMIZU, H. Co-continuous polyamide 6 (PA6)/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 710-715, 2005.

## APÊNDICE A



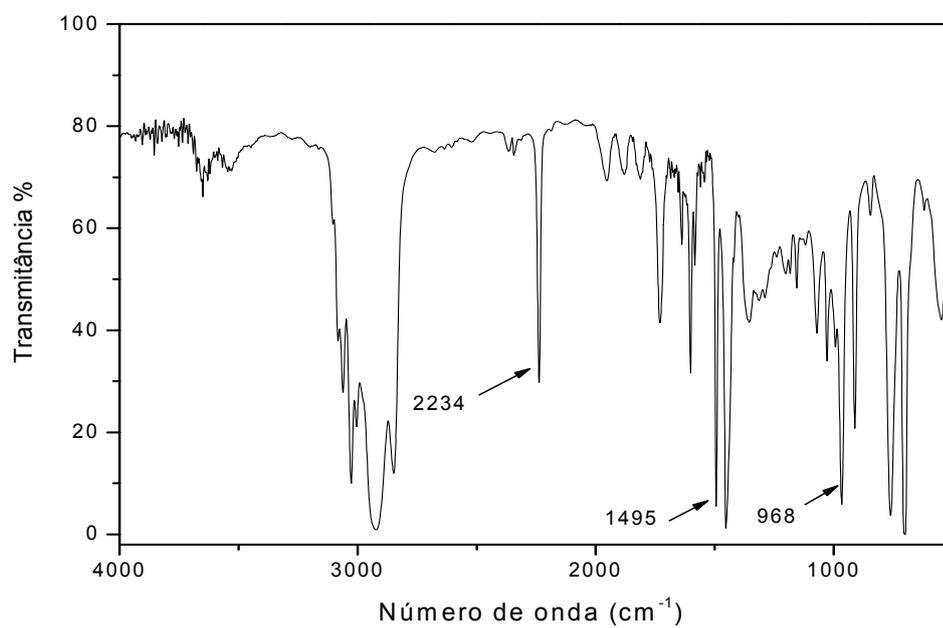


Figura A.1 Espectros no infravermelho de Transmitância (%) versus Comprimento de onda (cm<sup>-1</sup>) para a amostra 1, mostrando as bandas dos monômeros acrilonitrila (2238 cm<sup>-1</sup>), estireno (1495 cm<sup>-1</sup>) e butadieno (967 cm<sup>-1</sup>).



## APÊNDICE B



Tabela B.1 HDT dos polímeros puros, das blendas PA6/ABS e das blendas compatibilizadas.

<b>Material (%)</b>	<b>HDT (°C)</b>
<b>PA6</b>	<b>55 ± 2,2</b>
<b>ABS</b>	<b>80,5 ± 0,2</b>
<b>PA6/ABS (60/40)</b>	<b>77 ± 2,3</b>
<b>PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5)</b>	<b>74,5 ± 0,6</b>
<b>(PA6/SMA) + ABS (57,5/5+37,5)</b>	<b>68 ± 0,2</b>
<b>(ABS/SMA) + PA6 (37,5/5+57,5)</b>	<b>77 ± 0,4</b>



## APÊNDICE C



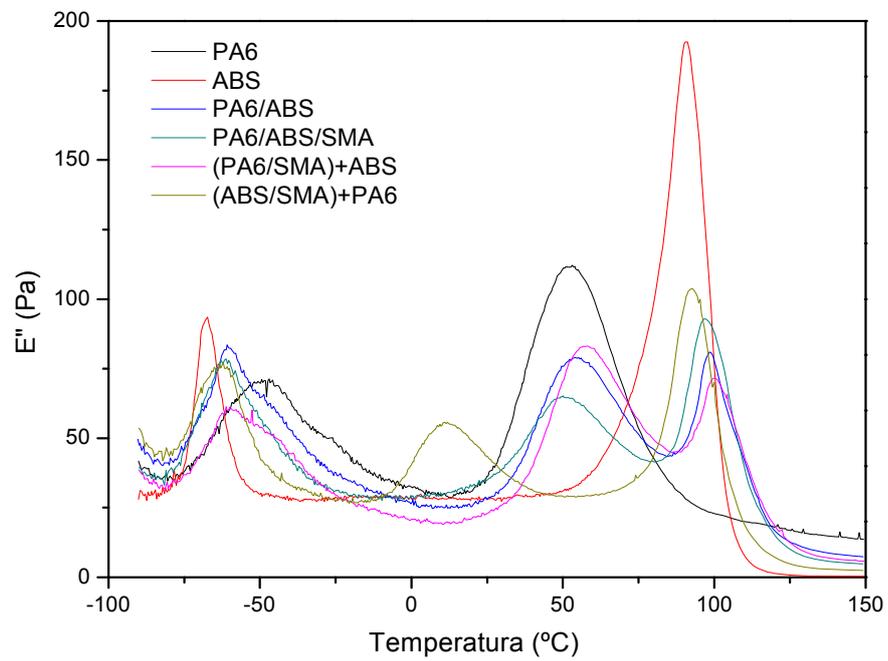


Figura C.1 Curvas de  $E''$  em função da temperatura das blendas PA6/ABS compatibilizadas e não compatibilizadas.



## APÊNDICE D



Tabela D.1 Módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe do nanocompósitos com diferentes teores de argila.

<b>Material (% de OMMT)</b>	<b>Módulo de elasticidade (Gpa)</b>	<b>Resistência ao impacto (J/m)</b>
<b>PA6</b>	<b>2,7 ± 0,2</b>	<b>40 ± 3,3</b>
<b>ABS</b>	<b>1,9 ± 0,05</b>	<b>402,8 ± 5,6</b>
<b>PA6/OMMT- 1%</b>	<b>3,2 ± 0,1</b>	<b>35,5 ± 1,3</b>
<b>PA6/OMMT- 3%</b>	<b>3,5 ± 0,3</b>	<b>40,7 ± 2,2</b>
<b>PA6/OMMT- 5%</b>	<b>4,7 ± 0,1</b>	<b>35,5 ± 1,3</b>
<b>PA6/ABS/OMMT- 1%</b>	<b>2,6 ± 0,5</b>	<b>33 ± 2,0</b>
<b>PA6/ABS/OMMT- 3%</b>	<b>2,6 ± 0,4</b>	<b>30,5 ± 1,8</b>
<b>PA6/ABS/OMMT- 5%</b>	<b>4,2 ± 0,06</b>	<b>36,3 ± 2,0</b>
<b>Sequência 2 – 1%</b>	<b>2,7 ± 0,05</b>	<b>55,3 ± 2,8</b>
<b>Sequência 2 – 3%</b>	<b>2,6 ± 0,08</b>	<b>50 ± 3,0</b>
<b>Sequência 2 – 5%</b>	<b>3,7 ± 0,1</b>	<b>28,1 ± 1,4</b>



## APÊNDICE E



Tabela E.1 HDT da PA6, das blendas PA6/ABS e PA6/ABS/SMA e dos nanocompósitos binários e ternários.

<b>Material (%)</b>	<b>HDT (°C)</b>
<b>PA6</b>	<b>55 ± 2,2</b>
<b>ABS</b>	<b>80,5 ± 0,2</b>
<b>PA6/ABS</b>	<b>77 ± 2,3</b>
<b>PA6/OMMT (95/5)</b>	<b>108 ± 7,7</b>
<b>ABS/OMMT (95/5)</b>	<b>79 ± 0,1</b>
<b>PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5)</b>	<b>74,5 ± 0,6</b>
<b>PA6/ABS/OMMT (57,5/37,5/5)</b>	<b>83 ± 0,8</b>
<b>Sequência 1</b>	<b>80 ± 2,4</b>
<b>Sequência 2</b>	<b>80 ± 1</b>
<b>Sequência 3</b>	<b>78,5 ± 2</b>
<b>Sequência 4</b>	<b>79 ± 2</b>

Tabela E.2 Valores de HDT para os nanocompósitos com diferentes teores de argila.

<b>Material (% de OMMT)</b>	<b>HDT (°C)</b>
<b>PA6</b>	<b>55 ± 2,2</b>
<b>PA6+OMMT - 1%</b>	<b>85,6 ± 3,6</b>
<b>PA6+OMMT - 3%</b>	<b>106 ± 4,5</b>
<b>PA6+OMMT - 5%</b>	<b>108 ± 7,7</b>
<b>PA6+ABS+OMMT - 1%</b>	<b>76,6 ± 2,2</b>
<b>PA6+ABS+OMMT - 3%</b>	<b>77 ± 2,5</b>
<b>PA6+ABS+OMMT - 5%</b>	<b>83 ± 0,8</b>
<b>Sequência 2 - 1%</b>	<b>73,6 ± 1,5</b>
<b>Sequência 2 - 3%</b>	<b>74 ± 2,3</b>
<b>Sequência 2 - 5%</b>	<b>80 ± 1</b>



## APÉNDICE F



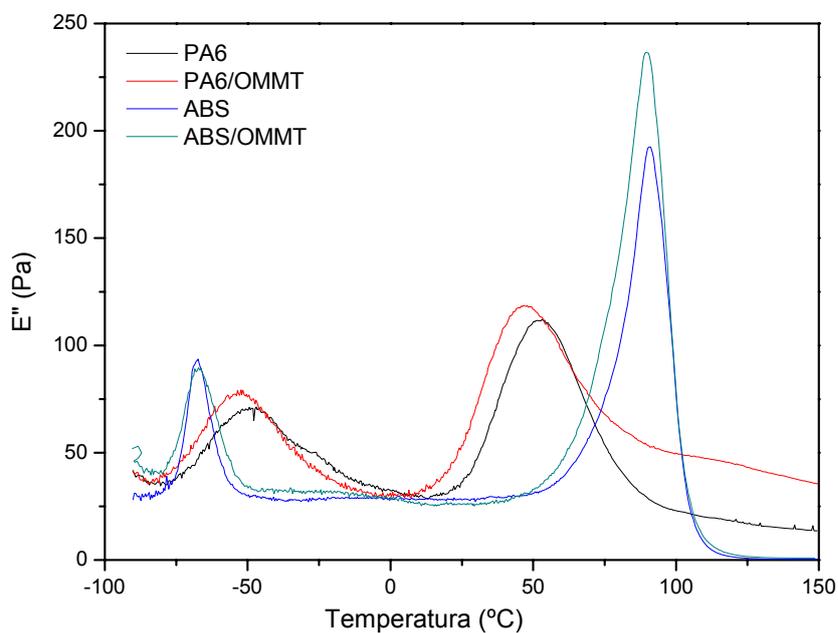


Figura G.1 Curvas de  $E''$  em função da temperatura para os nanocompósitos binários .

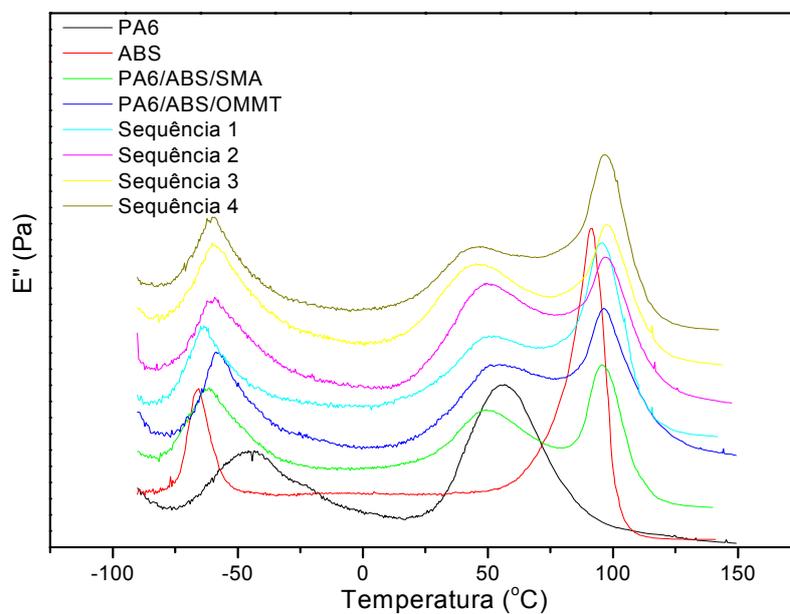
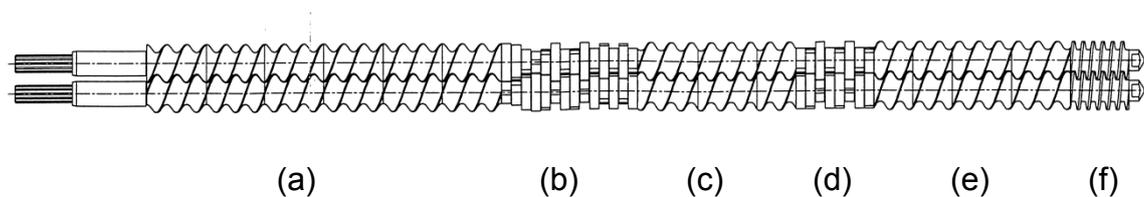


Figura G.2 Curvas de  $E''$  em função da temperatura da blenda PA6/ABS/SMA e nanocompósitos ternários.



**ANEXO A**





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