

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

**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NO COMPORTAMENTO MECÂNICO**  
**DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM NANOSÍLICA**

Breno Dutra de Queiroz

São Carlos  
2015



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

**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NO COMPORTAMENTO MECÂNICO**  
**DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM NANOSÍLICA**

Breno Dutra de Queiroz

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: Dr. José Donato Ambrósio  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2015

## **Ficha catalográfica**

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Antônio e Carmen Lúcia, meus irmãos Yula e Braulio, à minha noiva Caroline, a toda minha família e meus amigos que estiveram ao meu lado nessa trajetória, apoiando-me e auxiliando-me material e psicologicamente e que mesmo distantes sempre estiveram presentes em minha vida.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008), Técnico em Mecânica pelo Colégio Técnico de Campinas (2000).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Breno Dutra de Queiroz, realizada em 06/10/2015;

---

Prof. Dr. José Donato Ambrósio  
UFSCar

---

Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa  
UFSCar

---

Prof. Dr. Suel Eric Vidotti  
UFABC



## AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e coragem que me deu através da fé para eu não desistir dos meus objetivos ao longo dessa caminhada, principalmente diante das dificuldades.

Ao Dr. José Donato Ambrósio pela orientação, disponibilidade, dedicação, sugestões e apoio, tornando possível a realização deste trabalho.

Aminha família, noiva e amigos pelo amor e apoio incondicional durante esse período de aprendizado, conquistas e algumas reclamações. Obrigado por me aguentarem.

Aos meus colegas e amigos, em especial: Ariano, Juliene, Kiko, Romelia, Ricardo, Simone, Thaís, Tatu, Ana Paula, Victor, Rubens, Almeida, Robson, Gabriel, Purê, Carina, Gabriel César e Nuno. Vocês foram minha família em muitos momentos. Obrigado.

Aos docentes, funcionários e técnicos do DEMa/UFSCar

Ao CCDM e à equipe de técnicos e supervisores pelo auxílio, disponibilização dos equipamentos, ajuda e orientação na realização dos ensaios.

À Professora Dra. Lidiane Cristina Costa pela amizade, ajuda, apoio, discussões e treinamentos ao longo deste trabalho.

À UFSCar, ao DEMa e ao PPG-CEM pela possibilidade de realização desta pesquisa, assim como apoio financeiro para os congressos.

Ao Departamento de Química e ao Prof. Dr. Tiago Venâncio pelas análises de RMN.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida e apoio financeiro.



## RESUMO

Neste estudo foram preparados nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) reforçados com nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), com o objetivo de promover melhoria de propriedades mecânicas para aplicações de engenharia. A superfície das nanopartículas foi modificada quimicamente com o agente silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (3-APTMS) para melhorar as interações químicas e físicas entre elas e a matriz de PA6. Análises de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) mostraram que houve sucesso na funcionalização das nanopartículas com o agente silano. O processo de mistura dos nanocompósitos foi estudado de duas formas: por meio de reometria de torque em um misturador interno; e em extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante. Um estudo preliminar da influência das variáveis de processamento no reômetro de torque sobre a degradação da poliamida 6, mostrou que quanto maior o volume de preenchimento da câmara de mistura e a velocidade de rotação dos rotores do reômetro, menor foi a degradação da poliamida 6. Com base neste estudo preliminar, foram preparadas no reômetro de torque composições com 1, 2 e 4% em massa de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  não modificadas e modificadas quimicamente com 3-APTMS. Os nanocompósitos obtidos foram moldados por compressão, tendo sido observado que os nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  não modificada apresentaram as melhores propriedades mecânicas de resistência à tração e deformação na ruptura em ensaio de tração, enquanto os nanocompósitos com 1 %m. de nanosílica modificada apresentaram as melhores propriedades mecânicas de módulo elástico também no ensaio de tração. Para as amostras de nanocompósitos processadas na extrusora de rosca dupla, foram estudadas as influências do teor de nanopartículas, da modificação química superficial, da forma física da PA6 alimentada (grânulo e pó), da velocidade de rotação das roscas e da taxa de alimentação da extrusora sobre as propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas. Posteriormente, os corpos de prova foram moldados por injeção e observou-se

que a amostra cuja composição polimérica foi de 100% de PA6 fina e reforçada com 1 %m. de nanosílica modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS apresentou os maiores valores de módulo de elasticidade e de tensão no escoamento no ensaio mecânico sob tração.

**Palavras-chaves:** nanocompósitos, poliamida 6, sílica ( $\text{SiO}_2$ ), agente silano, 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-APTMS), funcionalização de nanopartículas, reômetro de torque, extrusora de rosca dupla.

## **INFLUENCE OF PROCESSING ON THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF POLYAMIDE 6/NANOSILICA NANOCOMPOSITES**

### **ABSTRACT**

In this study nanocomposites of polyamide-6 (PA-6) reinforced with silica nanoparticles ( $\text{SiO}_2$ ) were prepared in order to promote improved mechanical properties for engineering applications. The nanoparticles' surfaces were chemically modified with the silane agent 3-aminopropyltrimethoxysilane (3-APTMS) to improve the chemical and physical interactions between them and the PA-6 matrix. Nuclear magnetic resonance analysis (NMR) and Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FT-IR) showed that 3-APTMS grafting on nanoparticles surface was accomplished. The nanocomposites mixing process was studied in two forms: by torque rheometry, using a torque rheometer internal mixer; and in a co-rotating and intermeshing twin-screw extruder. A preliminary study of the influence of processing variables at the torque rheometer on the degradation of polyamide-6 matrix was performed. The results showed that the greater the filling volume of the mixture in the chamber and the rotational speed of the rheometer's rotors, the lower the degradation of the polyamide-6. Based on this preliminary study, compositions with 1, 2, and 4 % weight of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, both unmodified and chemically modified with 3-APTMS were prepared in the torque rheometer. The nanocomposites were compression molded and it was observed that nanocomposites reinforced with 1 wt.%  $\text{SiO}_2$ , both unmodified and surface-modified, presented the best tensile properties. For the nanocomposite samples processed in the twin-screw extruder, the influence of relevant variables – nanoparticle content, chemical surface modification, physical form of the fed PA-6 (granule and powder), rotational speed of screws and extruder feed rate – on mechanical, thermal, and dynamic-mechanical properties were studied. The samples were afterwards injection molded and it was observed that the samples produced using 1 wt.% surface-modified and 100% finely ground PA-6 showed the higher tensile modulus and yield strength values.

**Keywords:** nanocomposites, polyamide-6, silica nanoparticles ( $\text{SiO}_2$ ), silane agent, 3-aminopropyltrimethoxysilane (3-APTMS), grafting, torque rheometer, twin-screw extruder.

## PUBLICAÇÕES

QUEIROZ, B. D.; AMBRÓSIO, J. D. Evaluation of rheological behavior of polyamide 6 processed in different conditions on torque rheometer. In: XIV LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMER (SLAP) and XII IBERO AMERICAN CONGRESS ON POLYMER (CIP). **Anais AABW**. Porto de Galinhas – PE. Outubro, 2014.

QUEIROZ, B. D.; AMBRÓSIO, J. D. Efeitos da nanosílica modificada superficialmente nas propriedades mecânicas da poliamida 6. In: 21° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT). **Anais 213-031**. Cuiabá – MT. Novembro, 2014.

QUEIROZ, B. D. JANZANTTI, V. L. P. AMBRÓSIO, J. D. Effects of 3-APTMS-Modified Nano-SiO<sub>2</sub> on the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polyamide-6. **Materials Science Forum**, 869, 2016. 314-319.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.1.1 Objetivo geral .....	2
1.1.2 Objetivos específicos .....	3
1.2 Justificativa .....	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	7
2.1 Poliamida 6 (PA6).....	7
2.2 Compósitos poliméricos.....	9
2.2.1 Nanocompósitos poliméricos.....	11
2.3 Dióxido de silício nanométrico (SiO <sub>2</sub> ) .....	13
2.4 Interface reforço-matriz.....	14
2.5 Agentes de acoplagem .....	16
2.6 Processamento no estado fundido .....	20
2.6.1 Reômetro de torque .....	21
2.6.2 Extrusora de rosca dupla.....	24

2.6.3	Distribuição e dispersão de reforços.....	26
2.7	Teoria de reforço mecânico de compósitos poliméricos .....	27
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	33
3.1	Compósitos com matriz de PA6.....	33
3.2	Compósitos reforçados com nano-SiO <sub>2</sub> .....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
4.1	Materiais .....	43
4.1.1	Poliamida 6 (PA6).....	43
4.1.2	Nanosílica .....	43
4.1.3	Agente silano .....	44
4.2	Métodos .....	45
4.2.1	Modificação superficial das nanopartículas com agente silano .....	45
4.2.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR).....	46
4.2.3	Estudo de reometria de torque para definição dos parâmetros de processamento.....	47
4.2.4	Processamento dos nanocompósitos no reômetro de torque.....	51
4.2.5	Ensaio mecânicos de tração .....	52
4.2.6	Preparação das composições em extrusora de rosca dupla .....	55
4.2.7	Moldagem dos corpos de prova por injeção .....	58
4.2.8	Ensaio mecânicos sob flexão.....	59
4.2.9	Resistência ao impacto Izod .....	61
4.2.10	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	63
4.2.11	Análise termogravimétrica (TGA).....	64
4.2.12	Temperatura de distorção térmica (HDT) .....	64
4.2.13	Caracterização microestrutural .....	66

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
5.1	Caracterização da nanosílica após modificação superficial.....	69
5.1.1	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido do <sup>29</sup> Si.....	69
5.1.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	71
5.2	Caracterização térmica da poliamida 6 .....	73
5.3	Estudo para determinação das condições de processamento dos nanocompósitos no reômetro de torque.....	74
5.3.1	Avaliação da degradação por viscosidade de soluções diluídas.....	77
5.3.2	Reometria capilar .....	80
5.4	Avaliação dos nanocompósitos obtidos em reômetro de torque .....	84
5.4.1	Avaliação do grau de cristalinidade e das propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque .....	85
5.4.2	Ensaio mecânicos de tração.....	87
5.5	Avaliação dos nanocompósitos obtidos por processamento em extrusora de rosca dupla.....	93
5.5.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	94
5.5.2	Reometria capilar dos nanocompósitos extrudados.....	103
5.5.3	Avaliação do comportamento térmico e cristalinidade dos nanocompósitos extrudados .....	105
5.5.4	Propriedades mecânicas em ensaio de tração.....	106
5.5.5	Propriedades mecânicas em ensaio de flexão.....	125
5.5.6	Resistência ao impacto Izod.....	137
5.5.7	Temperatura de distorção térmica (HDT).....	143
5.5.8	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	148
5.5.9	Caracterização estrutural por microscopia eletrônica de varredura	170
6	CONCLUSÕES.....	181

7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	183
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	185
	APÊNDICES.....	191
	APÊNDICE A – Propriedades mecânicas medidas sob tração para os nanocompósitos obtidos em reômetro de torque.....	191
	APÊNDICE B – Gráficos da análise termogravimétrica (TGA).....	193
	APÊNDICE C – Termogramas de DSC dos nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca dupla e injetados.....	197
	APÊNDICE D – Propriedades mecânicas medidas sob tração para os nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca dupla e injetados. ....	205
	APÊNDICE E – Propriedades mecânicas sob flexão para os nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca dupla e injetados. ....	211

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades térmicas dos compósitos de PA6 com diferentes reforços [22].	35
Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos de poliamida 6 [22].	36
Tabela 3.3 – Sinais de CP MAS RMN $^{29}\text{Si}$ do $\text{SiO}_2$ não-tratado e do $\text{SiO}_2$ com superfície modificada [32].	39
Tabela 3.4 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PA6 e $\text{SiO}_2$ [33].	41
Tabela 4.1 – Propriedades da poliamida 6.	43
Tabela 4.2 – Planejamento de experimentos para três parâmetros em dois níveis.	47
Tabela 4.3 – Definições de tipo de viscosidade e suas respectivas relações. Adaptado de [12].	48
Tabela 4.4 – Coeficientes de Chauvenet ( $K_n$ ). Adaptado de [40].	54
Tabela 4.5 – Identificação das amostras processadas na extrusora, apresentando sua composição de poliamida grossa e fina, assim como o conteúdo de reforço e a presença ou não de modificação superficial.	57
Tabela 4.6 – Parâmetros de processamento dos nanocompósitos em injetora.	59
Tabela 5.1 – Deslocamentos químicos das nanopartículas de $\text{SiO}_2$ modificadas com 3-APTMS sob análise de RMN. Adaptado de [32,48].	69
Tabela 5.2 – Transições térmicas da PA6.	74
Tabela 5.3 – Torque de equilíbrio ( $T_{eq}$ ) após 2 min. de mistura.	76
Tabela 5.4 – Viscosidade inerente da poliamida 6 pura e das amostras processadas em diferentes condições no reômetro de torque.	78
Tabela 5.5 – Porcentagem de contribuição dos parâmetros avaliados no processamento no reômetro de torque sobre o a viscosidade inerente da poliamida 6.	80

Tabela 5.6 – Valores de índice de potência e consistência para todas as amostras de poliamida 6 pura processadas no reômetro de torque.....	83
Tabela 5.7 – Propriedades térmicas da poliamida 6 e dos nanocompósitos após processamento no reômetro de torque.....	85
Tabela 5.8 – Propriedades mecânicas de tração dos nanocompósitos processados no reômetro de torque.....	87
Tabela 5.9 – Valores obtidos pela análise termogravimétrica da poliamida 6 e dos nanocompósitos extrudados com diferentes teores de reforço.....	96
Tabela 5.10 – Valores obtidos pela análise termogravimétrica da poliamida 6 e dos nanocompósitos extrudados com mesmo teor de reforço e diferentes condições de processamento.....	100
Tabela 5.11– Propriedades térmicas obtidas por ensaio de DSC dos nanocompósitos.....	105
Tabela 5.12 – Propriedades mecânicas sob tração medidas para as amostras processadas em extrusora de rosca dupla e posteriormente injetadas.....	107
Tabela 5.13 – Propriedades mecânicas sob tração das amostras processadas na extrusora de rosca dupla com alteração na velocidade de rotação e taxa de alimentação.....	119
Tabela 5.14 – Propriedades mecânicas em ensaio de flexão dos nanocompósitos processados em extrusora e injetados.....	126
Tabela 5.15 – Resistência ao impacto Izod para todas as composições processadas na extrusora de rosca dupla.....	138
Tabela 5.16 – Valores de temperatura de distorção térmica (HDT) das amostras processadas em extrusora de rosca dupla e posteriormente injetadas.....	143

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Síntese da poliamida 6 à partir da $\epsilon$ -caprolactama e representação da sua unidade repetitiva ao longo da cadeia polimérica. Adaptado de [12]. ....	7
Figura 2.2 – Estrutura cristalina da poliamida 6 mostrando as vistas superior e frontal dos cristais com formas $\alpha$ e $\gamma$ . Adaptado de [13]. .....	9
Figura 2.3 – Estrutura geral de organosilanos. Adaptado de [5]. .....	17
Figura 2.4 – Reatividade de silanos e silanóis. Adaptado de [5]. .....	18
Figura 2.5 – Forma de reação entre um agente silano e a superfície de material inorgânico. Adaptado de [5]. .....	19
Figura 2.6 – Visão geral de uma superfície silanizada. Adaptado de [5]. .....	20
Figura 2.7 – Geometria dos rotores utilizados em reômetro de torque [25]. ....	22
Figura 2.8 – Distâncias relativas entre rotor e paredes internas da câmara de mistura. Adaptado de [24]. .....	23
Figura 2.9 – Aspectos dos tipos de mistura dispersiva e distributiva. Adaptado de [5]. .....	27
Figura 2.10 – Fibra de reforço cilíndrica numa matriz polimérica: (a) no estado não-deformado; (b) sob uma carga de tração. Adaptado de [5]. .....	28
Figura 2.11 – Relação entre a rigidez e o tipo e orientação do reforço em materiais poliméricos. Adaptado de [5]. .....	30
Figura 3.1 – Espectro de FT-IR de (a) PA6, (b) PA6 com 3% de nano-SiO <sub>2</sub> modificado com APTES, (c) partículas de nano-SiO <sub>2</sub> extraídas do compósito de PA6 com 3% de nano-SiO <sub>2</sub> e (d) partículas de nano-SiO <sub>2</sub> recobertas com APTES [2]. .....	34
Figura 3.2 – Curvas tensão-deformação para a PA6 e seus compósitos com os diversos reforços na proporção em peso de 95/05 com velocidades da travessa da máquina de ensaios de tração em (a) 0,51 cm/min e (b) 5,1 cm/min [22]....	36

Figura 3.3 – Processo de síntese das nanopartículas de sílica modificada e funcionalizada [31].....	38
Figura 3.4 – Imagem idealizada da funcionalização da superfície da partícula de sílica pelo APTMS. Adaptado de [32]. .....	38
Figura 3.5 – Espectro dinâmico-mecânico do PA6 e seus compósitos, sendo: (1) PA6 pura; (2) PA6 + (sílica-NH <sub>2</sub> ); (3) PA6 + (sílica-epóxi); e (4) PA6 + sílica não-modificada [33]. .....	40
Figura 3.6 – Molhabilidade (peso de água absorvida/peso de sílica) das partículas de sílica funcionalizadas (M – MTES; V – VTMS; A – APTMS; S – MPTMS). Adaptado de [34]. .....	42
Figura 4.1 – Estrutura química do agente silano3-APTMS [36].....	44
Figura 4.2 – Representação do processo de modificação superficial da nanosílica pelo agente silano 3-APTMS.....	45
Figura 4.3 – Perfil de rosca utilizado para preparação dos nanocompósitos de poliamida 6 e nano-SiO <sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente. ....	55
Figura 4.4 – Esquema do ensaio de HDT segundo a norma ASTM D648 [46].	65
Figura 4.5 – Geometria edgewise para o ensaio de HDT [46].....	66
Figura 5.1 – Espectro de ressonância magnética no estado sólido do <sup>29</sup> Si para as partículas de nanosílica (a) não modificadas e (b) modificadas. ....	70
Figura 5.2 – Subtração dos espectros de FT-IR das nanopartículas de SiO <sub>2</sub> não modificadas e modificadas com 3-APTMS. ....	72
Figura 5.3 – Curvas de DSC da PA6 pura como recebida do fornecedor. ....	73
Figura 5.4 – Gráfico de reometria de torque da PA6 pura processada no misturador interno com tempo de residência na câmara T1 = 3min.....	75
Figura 5.5 – Gráfico de reometria de torque da PA6 pura processada no misturador interno com tempo de residência na câmara T2 = 6min.....	75
Figura 5.6 – Gráfico do efeito principal dos parâmetros de processamento no reômetro de torque sobre a viscosidade inerente da poliamida 6 pura. ....	79

Figura 5.7 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a poliamida 6 pura processada no reômetro de torque variando-se os parâmetros de processamento.....	82
Figura 5.8 – Módulo de elasticidade da PA6 e dos nanocompósitos processados no reômetro de torque com sílica não modificada e modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS.....	88
Figura 5.9 – Resistência à tração da PA6 e dos nanocompósitos processados no reômetro de torque com sílica não modificada e modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS.....	90
Figura 5.10 – Deformação na ruptura dos nanocompósitos processados no reômetro de torque com 1, 2 e 4% m. de nanosílica sem modificação e modificada superficialmente pelo agente silano.....	92
Figura 5.11 – Análise termogravimétrica dos nanocompósitos extrudados. ....	94
Figura 5.12 – Curvas de DTG dos nanocompósitos extrudados.....	95
Figura 5.13 – Derivada da curva de TGA para as amostras reforçadas com nanosílica não modificada.....	97
Figura 5.14–Derivada da curva de TGA para as amostras reforçadas com nanosílica modificada superficialmente pelo 3-APTMS.....	98
Figura 5.15 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM01 e AM11 extrudadas. ....	99
Figura 5.16 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM04 e AM12 extrudadas. ....	99
Figura 5.17 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM01, AM04, AM07 e AM09, extrudadas com diferentes velocidades de rotação das roscas. ....	101
Figura 5.18 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM01, AM04, AM08 e AM10, extrudadas com diferentes taxas de alimentação.....	102

Figura 5.19 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras após processamento em extrusora de rosca dupla. ....	104
Figura 5.20 – Módulo elástico sob tração dos nanocompósitos em função da fração em massa de nanosílica não modificada e modificada superficialmente. ....	108
Figura 5.21 – Comparação dos valores de módulo elástico da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de poliamida 6 em pellets e moída criogenicamente. ....	110
Figura 5.22 – Resistência à tração dos nanocompósitos em função da fração em massa de nanosílica não modificada e modificada superficialmente. ....	112
Figura 5.23 – Comparação dos valores de resistência à tração da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de poliamida 6 em pellets e moída criogenicamente. ....	114
Figura 5.24– Deformação na ruptura dos nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla em função da fração em massa de nano-SiO <sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente. ....	115
Figura 5.25 – Comparação dos valores de deformação na ruptura da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de poliamida 6 em pellets e moída criogenicamente. ....	118
Figura 5.26 – Valores de módulo elástico sob tração das amostras de PA6 com 1% de SiO <sub>2</sub> não modificado e modificado processados na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação. ....	120
Figura 5.27 – Valores de resistência à tração das amostras de PA6 com 1% de SiO <sub>2</sub> não modificado e modificado processados na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação. ....	122
Figura 5.28 – Valores de deformação na ruptura das amostras de PA6 com 1% de SiO <sub>2</sub> não modificado e modificado processados na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação. ....	124

Figura 5.29 – Módulo elástico sob flexão dos nanocompósitos de PA6 com nanosílica não modificada e modificada superficialmente em função da fração em massa do reforço. ....	127
Figura 5.30 – Comparação dos valores de módulo em flexão da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de polímero em pellets e moída criogenicamente.....	129
Figura 5.31 – Resistência à flexão dos nanocompósitos de PA6 com nanosílica não modificada e modificada superficialmente em função da fração em massa do reforço.....	131
Figura 5.32 – Comparação dos valores de resistência à flexão da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de polímero em pellets e moído criogenicamente.....	133
Figura 5.33 – Módulo sob flexão das amostras de PA6 com 1% de SiO <sub>2</sub> não modificado e modificado processados na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação. ....	134
Figura 5.34 – Resistência à flexão das amostras de PA6 com 1% de SiO <sub>2</sub> não modificado e modificado superficialmente, processadas na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.....	136
Figura 5.35 – Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos de PA6 e nanosílica em função do teor de reforço incorporado à matriz polimérica. ....	139
Figura 5.36 – Resistência ao impacto Izod da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de SiO <sub>2</sub> preparados com diferentes frações de polímero grosso, na forma de pellets, e fino, que foi moído criogenicamente. ....	141
Figura 5.37 – Resistência ao impacto Izod das amostras de PA6 com 1% de SiO <sub>2</sub> não modificado e modificado superficialmente, processadas na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.....	142
Figura 5.38 – HDT em função da fração em massa de nano-SiO <sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente. ....	144

Figura 5.39 – HDT da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de SiO <sub>2</sub> e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente. ....	146
Figura 5.40 – HDT das amostras de PA6 reforçadas com 1% <i>m.</i> de SiO <sub>2</sub> , não modificado e modificado superficialmente, processadas na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação. ....	147
Figura 5.41 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO <sub>2</sub> não modificado. ....	149
Figura 5.42 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO <sub>2</sub> modificado superficialmente. ....	150
Figura 5.43 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para a PA6 e os nanocompósitos reforçados com 1 % <i>m.</i> de SiO <sub>2</sub> e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente. ....	152
Figura 5.44 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO <sub>2</sub> não modificado. ....	154
Figura 5.45 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO <sub>2</sub> modificado superficialmente. ....	155
Figura 5.46 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura para a PA6 e os nanocompósitos reforçados com 1 % <i>m.</i> de SiO <sub>2</sub> e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente. ....	157
Figura 5.47 – Tangente de perda (tanδ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO <sub>2</sub> não modificado. ....	158
Figura 5.48 – Tangente de perda (tanδ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO <sub>2</sub> modificado superficialmente. ....	159

- Figura 5.49 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) em função da temperatura para a PA6 e os nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente..... 160
- Figura 5.50 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com o dobro da velocidade de rotação das roscas. .... 162
- Figura 5.51 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com a metade da taxa de alimentação..... 162
- Figura 5.52 – Comparativo do módulo  $E'$  das amostras processadas em extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação das roscas e a metade da taxa de alimentação em relação às condições normais. .... 163
- Figura 5.53 – Módulo de perda ( $E''$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com o dobro da velocidade de rotação das roscas. .... 164
- Figura 5.54 – Módulo de perda ( $E''$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com a metade da taxa de alimentação..... 165
- Figura 5.55 – Comparativo do módulo  $E''$  das amostras processadas em extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação das roscas e a metade da taxa de alimentação em relação às condições normais. .... 166
- Figura 5.56 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com o dobro da velocidade de rotação das roscas. .... 167
- Figura 5.57 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com a metade da taxa de alimentação..... 167
- Figura 5.58 – Comparativo de  $\tan\delta$  das amostras processadas em extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação das roscas e a metade da taxa de alimentação em relação às condições normais..... 169

- Figura 5.59 – Micrografias de MEV dos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM01); (b) 2 %m. (AM02) e (c) 4 %m. (AM03) com aumento de 15.000x. ... 171
- Figura 5.60 – Micrografias de MEV dos nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM04); (b) 2 %m. (AM05) e (c) 4 %m. (AM06) com aumento de 15.000x. .... 172
- Figura 5.61 – Micrografias de MEV dos nanocompósitos preparados com a fração de polímero de 100% moído e reforçados com 1 %m. de nanosílica (a) não modificada (AM11) e (b) modificada superficialmente (AM12) com aumento de 15.000x..... 173
- Figura 5.62 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões das partículas dispersas nos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM01); (b) 2 %m. (AM02) e (c) 4 %m. (AM03) com aumento de 15.000x. .... 174
- Figura 5.63 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões das partículas dispersas nos nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM04); (b) 2 %m. (AM05) e (c) 4 %m. (AM06) com aumento de 15.000x. .... 175
- Figura 5.64 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões de algumas partículas dos mesmos nanocompósitos descritos anteriormente (a) AM11 e (b) AM12 com aumento de 500.000x..... 176
- Figura 5.65 – Micrografias dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de nanosílica (a) não modificada (AM07) e (b) modificada superficialmente (AM09) extrudadas com maior velocidade de rotação das roscas; (c) não modificada (AM08) e (d) modificada superficialmente (AM10) extrudadas com menor taxa de alimentação, todas com aumento de 15.000x. .... 178
- Figura 5.66 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões das partículas dispersas nos nanocompósitos descritos anteriormente (a) AM07; (b) AM09; (c) AM08 e (d) AM10 com aumento de 500.000x. .... 179

Figura 8.1 – Gráficos dos ensaios de tração dos nanocompósitos processados no reômetro de torque e moldados por compressão (a) PA6 + 1%SiO <sub>2</sub> (unmod), (b) PA6 + 1%SiO <sub>2</sub> (mod), (c) PA6 + 2%SiO <sub>2</sub> (unmod), (d) PA6 + 2%SiO <sub>2</sub> (mod), (e) PA6 + 4%SiO <sub>2</sub> (unmod), (f) PA6 + 4%SiO <sub>2</sub> (mod). .....	191
Figura 8.2 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM00e (b) AM01. ....	193
Figura 8.3 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM02 e (b) AM03. ....	193
Figura 8.4 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM04 e (b) AM05. ....	193
Figura 8.5 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM06 e (b) AM07. ....	194
Figura 8.6 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM08 e (b) AM09. ....	194
Figura 8.7 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM10 e (b) AM11. ....	194
Figura 8.8 – Curvas de TG e DTG da amostra AM12. ....	195
Figura 8.9 – DSC das amostras (a) AM00 e (b) AM01.....	197
Figura 8.10 – DSC das amostras (a) AM02 e (b) AM03.....	198
Figura 8.11 – DSC das amostras (a) AM04 e (b) AM05.....	199
Figura 8.12 – DSC das amostras (a) AM06 e (b) AM07.....	200
Figura 8.13 – DSC das amostras (a) AM08 e (b) AM09.....	201
Figura 8.14 – DSC das amostras (a) AM10 e (b) AM11.....	202
Figura 8.15 – DSC da amostra AM12. ....	203
Figura 8.16 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM00, (b) AM01 e (c) AM02.....	205
Figura 8.17 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM03, (b) AM04 e (c) AM05.....	206
Figura 8.18 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM06, (b) AM07 e (c) AM08.....	207
Figura 8.19 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM09, (b) AM10 e (c) AM11.....	208
Figura 8.20 – Gráfico de tensão versus deformação da amostra AM12. ....	209

Figura 8.21 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM00, (b) AM01 e (c) AM02. .....	211
Figura 8.22 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM03, (b) AM04 e (c) AM05. .....	212
Figura 8.23 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM06, (b) AM07 e (c) AM08. .....	213
Figura 8.24 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM09, (b) AM10 e (c) AM11. .....	214
Figura 8.25 – Gráfico de flexão da amostra AM12. ....	215

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**3-APTMS** – 3-Aminopropiltrimetoxisilano

**DMTA** – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

**TGA** – Análise Termogravimétrica

**DSC** – Calorimetria Exploratória Diferencial

$\varepsilon$  – Deformação

$\rho$  – Densidade

**XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

$\phi$  – Fração Volumétrica

**MFI** – Índice de Fluides

**E** – Módulo de Elasticidade, Módulo Elástico ou Módulo de Young sob Tração

**E'** – Módulo Dinâmico de Armazenamento

**E''** – Módulo Dinâmico de Perda

**MET** – Microscopia eletrônica de transmissão

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**PA6** – Poliamida 6

**l/d** – Razão de aspecto do reforço

**RF** – Resistência à Flexão

**RI** – Resistência ao Impacto

**RT** – Resistência à Tração

**Tan $\delta$**  – Tangente de Perda ou Amortecimento Mecânico

**HDT** – Temperatura de Distorção Térmica

**T<sub>g</sub>** – Temperatura de Transição Vítrea

**T<sub>m</sub>** – Temperatura de Fusão Cristalina

$\sigma$  – Tensão

$\tau$  – Tensão de Cisalhamento Interfacial



## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos possuem excelentes combinações de propriedades físicas, químicas e elétricas, o que faz deles os mais versáteis disponíveis para uso em engenharia. A versatilidade e flexibilidade dos métodos de moldagem, assim como as inerentes propriedades dos polímeros, tornam seu uso bastante amplo e causam profundos impactos na tecnologia e modo de vida atual [1].

A poliamida 6 (PA6) é um dos termoplásticos de engenharia mais utilizados por possuir uma série de vantagens, incluindo alta resistência ao desgaste e boa estabilidade química. Porém, esse polímero apresenta algumas características indesejáveis, como a elevada absorção de umidade e baixo módulo elástico, o que pode limitar suas aplicações. Além disso, apresentam baixa estabilidade dimensional e baixa temperatura de distorção térmica [2].

Assim, na busca por superar essas dificuldades apresentadas pelos polímeros, ou mesmo para diminuir seus custos, uma prática muito utilizada consiste em incorporar a eles aditivos inorgânicos ou orgânicos para obtenção de um compósito [3]. Dessa forma, procura-se aproveitar as melhores características de cada um dos materiais componentes produzindo um compósito com propriedades superiores à matriz polimérica pura [4]. Segundo Xanthos [5], mais de 37% dos materiais termoplásticos, termofixos e elastômeros utilizados no mundo são compostos e reforçados com cargas e fibras. No entanto, a adição de cargas aos polímeros pode resultar em compósitos com algumas desvantagens ou deterioração de propriedades, tais como, aumento de peso, fragilização e opacidade [3].

Por outro lado, os nanocompósitos (compósitos reforçados com cargas em escala nanométrica) possuem certas vantagens em relação aos compósitos tradicionais, tais como: redução na densidade com obtenção de propriedades equivalentes, e singulares propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. As nanopartículas possuem elevada razão entre área superficial e volume, quando comparadas aos compósitos convencionais com partículas em escala micrométrica. À medida que o tamanho das partículas diminui, a porcentagem de moléculas ou átomos presentes na superfície aumenta. Como resultado, as

forças de *van der Waals* e eletrostáticas, bem como atração magnética, se tornam mais fortes [6].

Sem tratamento químico apropriado, as cargas inorgânicas, devido à sua natureza química organofóbica, não desenvolvem boa interação com o polímero orgânico, o que provoca má dispersão e inadequada adesão à matriz, prejudicando o desempenho final. Com objetivo de melhorar a adesão interfacial entre reforço e matriz, existe a possibilidade de tratar superficialmente as cargas com algum agente químico que introduza um grupo funcional reativo com a matriz polimérica. A interface modificada determinará o nível de melhoria nas propriedades finais do compósito [6].

Neste contexto, o presente projeto de mestrado foi dedicado à preparação de nanocompósitos poliméricos (matriz de poliamida 6) com nanopartículas de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), objetivando melhores propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Para tanto, estes óxidos foram modificados e funcionalizados com o agente silano 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-APTMS), na busca de melhor adesão interfacial entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Com a finalidade de verificar o sinergismo entre os componentes e a influência/eficiência da modificação química das nanopartículas, foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas, além da análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Preparar nanocompósitos poliméricos de poliamida6 (PA6) com nanopartículas de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) não modificadas e modificadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-APTMS), para estudar suas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas, além da avaliação morfológica por microscopia eletrônica, compreendendo a influência da adesão interfacial promovida pelo agente silano entre a matriz polimérica e as nanopartículas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar modificação química superficial das nanopartículas de dióxido de silício com agente silano;
- Caracterizar as nanopartículas modificadas através de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para avaliar o sucesso da funcionalização com o agente silano;
- Preparar diferentes composições de nanocompósitos de poliamida 6 com nanopartículas de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) em reômetro de torque;
- A partir de placas moldadas por compressão das composições preparadas no reômetro de torque, investigar quais apresentarão melhor desempenho, assim como a influência do tratamento superficial da nanopartícula sobre a interface e, conseqüentemente, nas propriedades finais;
- Processar os nanocompósitos em extrusora de rosca dupla e, posteriormente, moldar por injeção corpos de prova para avaliação das propriedades;
- Avaliar a influência da quantidade de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  sobre as propriedades do nanocompósito polimérico, assim como a adesão interfacial entre nanopartícula e matriz polimérica, e a morfologia para verificar a dispersão e distribuição do reforço;
- Avaliar as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas do nanocompósito PA6/ $\text{SiO}_2$  em relação à matriz de poliamida 6 pura e ao nanocompósito com nanopartículas sem tratamento superficial;
- Correlacionar as características entre os nanocompósitos PA6/ $\text{SiO}_2$  processados no reômetro de torque e na extrusora com rosca dupla.

### 1.2 Justificativa

Na indústria automobilística há intensa busca pela redução de peso dos componentes automotivos com objetivo de ganho em termos de economia e

desempenho [7]. Neste sentido, os nanocompósitos são uma excelente alternativa para essas aplicações, apresentando boas propriedades mecânicas, além de melhores propriedades em comparação aos compósitos tradicionais [8].

Os compósitos poliméricos tradicionais geralmente necessitam de alta quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Este alto teor de reforço, no entanto, pode trazer desvantagens nas propriedades finais do compósito, tais como, aumento da densidade do produto e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço. Com o aumento do teor de reforço a processabilidade do compósito torna-se mais difícil, assim como o alto nível do torque no equipamento de mistura [9].

Tendo em vista a utilização na indústria automobilística ou outras aplicações de engenharia, buscou-se com este trabalho a preparação de nanocompósitos PA6/SiO<sub>2</sub> que promovam, principalmente, melhoria de propriedades mecânicas para produtos a serem confeccionados com estes materiais.

Como diferencial deste trabalho, pode-se ressaltar que nele foram estudadas nanopartículas isodimensionais (todas as dimensões na ordem de nanômetros com formato aproximadamente esférico) ao invés de placas ou fibras, como é o caso das nanoargilas, por exemplo. A expectativa do uso dessa forma geométrica das nanopartículas, aproximadamente esférica, foi trazer vantagens ao produto final como, por exemplo, isotropia das propriedades mecânicas.

Assim, este trabalho teve como objetivo compreender a influência da adesão interfacial promovida pelo agente silano entre a matriz polimérica e as nanopartículas. Também se pretendeu adquirir conhecimento nas áreas de modificação superficial e processamento, bem como sua aplicação na área de nanocompósitos poliméricos.

Este trabalho tem como diferencial em relação a outros trabalhos com os mesmos materiais, o fato de:

- ter feito uma avaliação dos parâmetros de processamento no reômetro de torque (tempo de residência do polímero na câmara de mistura, velocidade de rotação dos rotores e volume aparente de enchimento de polímero na câmara) e suas influências sobre a degradação do polímero, como forma de determinação da melhor condição para obtenção dos nanocompósitos;
- ter comparado a influência de dois tipos de processamentos distintos, que foram um misturador em batelada, neste caso o reômetro de torque, que opera em baixas taxas de cisalhamento, e um misturador contínuo, que foi a extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, que opera em elevadas taxas de cisalhamento;
- ter avaliado como a forma de alimentação do polímero na extrusora de rosca dupla (grânulos ou pó) pode influenciar nas propriedades dos nanocompósitos obtidos;
- ter avaliado a influência dos parâmetros de processamento na extrusora de rosca dupla (velocidade de rotação da rosca e taxa de alimentação) sobre as propriedades dos nanocompósitos.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Poliamida 6 (PA6)

A Poliamida 6 é uma poliamida alifática com cadeia linear que pode ser sintetizada a partir do monômero  $\epsilon$ -caprolactama ou do ácido  $\omega$ -aminocapróico [10,11]. A polimerização a partir da  $\epsilon$ -caprolactama se dá por abertura do anel rompendo a ligação amida (-CO-NH-) - ligação de nível energético mais baixo na molécula -, em altas temperaturas (acima de 200°C) e na presença de pequena quantidade de água, como mostra a Figura 2.1 [12].

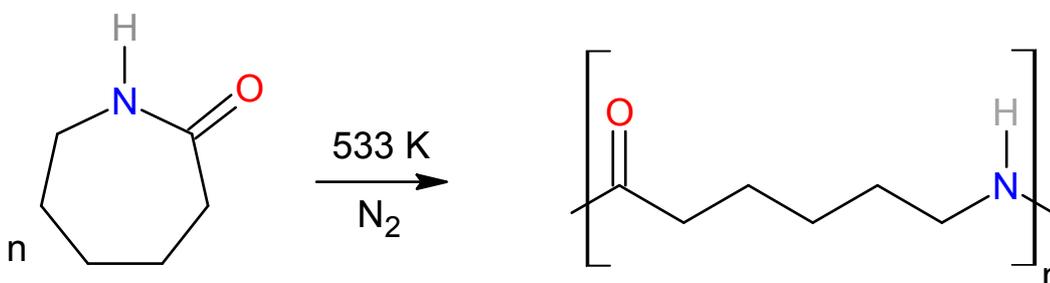


Figura 2.1 – Síntese da poliamida 6 à partir da  $\epsilon$ -caprolactama e representação da sua unidade repetitiva ao longo da cadeia polimérica. Adaptado de [12].

Sendo assim, a PA6 apresenta o grupo amida (-CONH-) repetidamente ao longo de sua cadeia principal. Esse grupamento químico, devido ao fato de realizar ligações de hidrogênio, que dominam alguns comportamentos físicos do polímero, pode: aumentar a resistência ao inchamento e à dissolução em hidrocarbonetos; aumentar a atração entre as cadeias e, portanto, a rigidez e a temperatura de distorção térmica (HDT); reduzir a resistência ao isolamento elétrico em altas frequências e aumentar a absorção de água [10,13].

Os produtos rígidos desse termoplástico de engenharia são comumente empregados sob a forma de fibras, mas também possuem importância como termoplástico especial [10]. Isso ocorre por conta das diversas vantagens que o material apresenta, como boas propriedades de tração, resistência ao desgaste, estabilidade química, alta temperatura de fusão e resistência à fadiga. No entanto, a PA6 apresenta alta absorção de umidade, baixa

estabilidade dimensional, baixa temperatura de distorção térmica, fragilidade em temperaturas baixas, baixa resistência ao impacto quando entalhadas, além de estar limitada a aplicações menos exigentes, devido ao seu baixo módulo em comparação com outras classes de materiais [2,14].

A PA6, também conhecida como nylon 6, possui alta capacidade de formar ligações secundárias tipo ligações de hidrogênio, maximizando o número dessas ligações inter e intramoleculares. Na região cristalina todas as possíveis ligações de hidrogênio estão satisfeitas e nas regiões amorfas uma grande maioria é realizada [11]. Além disso, uma fração considerável dessas ligações permanece ainda na PA6, quando esta se encontra em estado fundido [13].

O grau de cristalinidade e a morfologia das regiões cristalinas são determinantes para a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos. Portanto, quanto maior a cristalinidade, maiores são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de utilização, etc. Entretanto, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura, claridade óptica, etc. [12].

Quando a PA6 é cristalizada a partir do estado fundido, sua estrutura pode ser influenciada por condições térmicas, tensão aplicada, presença de umidade e aditivos. De acordo com Furnes e Paul [13], alguns estudos mostram que a cristalização por tempo prolongado forma cristalitos  $\gamma$  (hexagonal/pseudo-hexagonal), quando ocorre em temperatura abaixo de, aproximadamente, 130°C; e cristalitos  $\alpha$  (monoclínico), quando acima de, aproximadamente, 190°C. As formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  são mostradas na Figura 2.2. Temperaturas entre estes limites resultam numa mistura das duas formas, obtendo-se maiores frações da forma  $\alpha$  em temperaturas mais altas. Em geral, um resfriamento rápido e uma baixa temperatura de cristalização promovem o aparecimento da forma  $\gamma$  da PA6, enquanto que temperaturas mais elevadas de cristalização ou resfriamento lento conduzem à forma  $\alpha$  [13].

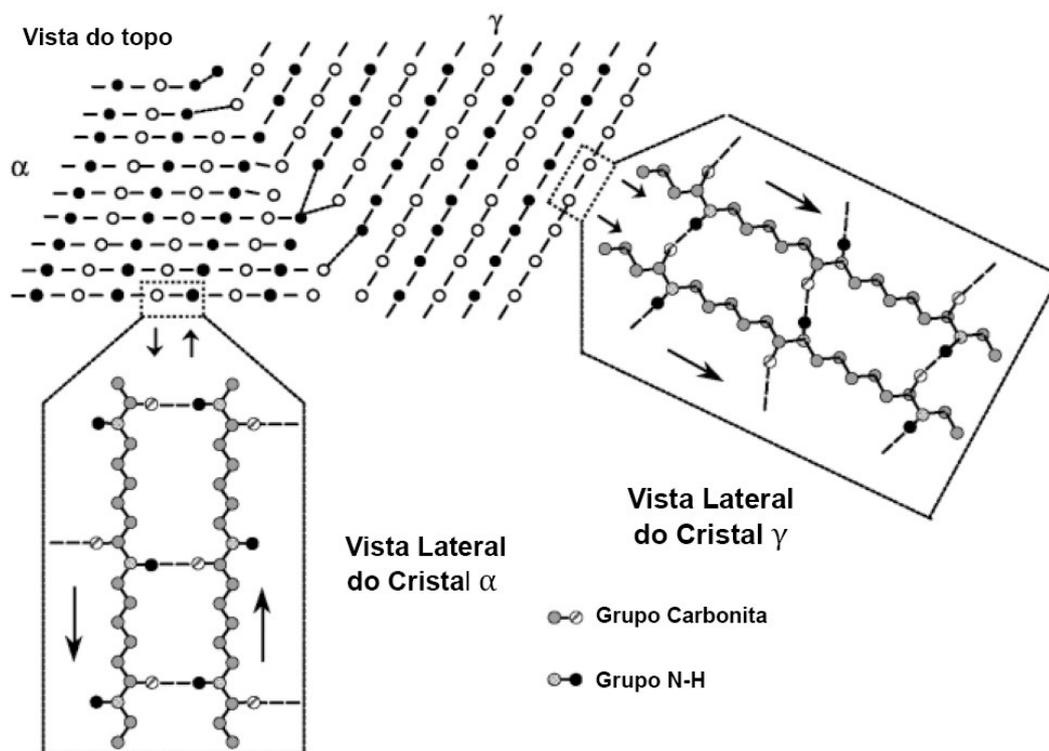


Figura 2.2 – Estrutura cristalina da poliamida 6 mostrando as vistas superior e frontal dos cristais com formas  $\alpha$  e  $\gamma$ . Adaptado de [13].

## 2.2 Compósitos poliméricos

Apesar de existir uma grande variedade de polímeros, eles não conseguem atender todos os requisitos necessários nas diversas aplicações, devido às suas baixas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, quando comparados com metais e cerâmicas [6]. Para compensar suas possíveis deficiências numa dada aplicação, dois métodos de engenharia podem ser utilizados:

- Pelo uso engenhoso dos conceitos de *design*, projetando num componente a rigidez e a resistência necessárias por meio de nervuras, costelas de reforço, etc.;
- Pela incorporação de partículas ou fibras de reforço à matriz polimérica para formar um material compósito [10].

Com relação ao segundo método, diz-se que um compósito é o resultado da combinação racional de dois ou mais materiais, distintos

quimicamente, com uma interface distinguível entre eles. Essa classe de materiais é produzida pelo homem, em contraste com um material que ocorre ou que se forma naturalmente [4,15].

Os compósitos poliméricos são misturas de polímeros com aditivos inorgânicos ou orgânicos com diferentes geometrias, por exemplo, na forma de particulados (ex. carbonato de cálcio), fibras (ex. fibras de vidro) ou partículas em forma de placas (ex. mica) [3,5]. Os aditivos podem ser contínuos, como por exemplo, fibras ou fitas longas, que são incorporados ao polímero em arranjos geométricos regulares que se estendem ao longo das dimensões do produto. Mas também podem ser irregulares ou descontínuos (curtos), como, por exemplo, fibras curtas (com comprimento menor que 3 cm), flocos, plaquetas e esferas. Como é de se esperar, o desempenho dos primeiros é inferior aos últimos, devido à matriz conseguir transferir a tensão com maior eficácia e porque os reforços contínuos não têm o efeito de concentração de tensão que pode ocorrer nos reforços descontínuos [5].

A modificação de polímeros orgânicos através da incorporação de aditivos produz sistemas multifásicos contendo o modificador, que é considerado a fase dispersa, embutido numa matriz polimérica contínua. As misturas resultantes são caracterizadas por micro ou macroestruturas únicas, responsáveis por suas propriedades. Assim, apesar de algumas serem afetadas nessa mistura (como a transparência, dilatação e estabilidade térmica), a utilização de aditivos traz como principais vantagens:

- Modificação ou melhoria de propriedades;
- Redução dos custos globais;
- Melhoria e controle de características de processamento [5].

Dessa forma, o objetivo do projeto de um material compósito é atingir a combinação de propriedades que não são exibidas pelos materiais componentes isoladamente, assim como incorporar ao compósito as melhores características de cada um deles [4]. Nos compósitos poliméricos, a matriz e as cargas se mantêm insolúveis entre si, apesar da sua combinação produzir propriedades diferentes às dos constituintes individuais [15].

O reforço, por ser mais duro e resistente que a matriz, geralmente aumenta o seu módulo e resistência. Assim, a modificação das propriedades mecânicas pode ser considerada como sua principal função [5].

Com isso, considera-se que um reforço eficiente na melhoria das propriedades do compósito, deve ter os seguintes atributos:

- Ser mais duro e resistente que a matriz polimérica;
- Ter tamanho, forma, e caráter superficial adequado para efetivo acoplamento mecânico com a matriz;
- Preservar as qualidades desejáveis da matriz polimérica [16].

### 2.2.1 Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos são uma classe de compósitos cujas partículas dispersas possuem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, abrangendo de  $1 \times 10^{-9}$  m a  $100 \times 10^{-9}$  m – em contraste com os tradicionais sistemas poliméricos, em que o reforço tem dimensões na ordem de  $10^{-6}$  m [3,8]. Esses materiais exibem características de polímeros multifuncionais e alto desempenho, muito além dos materiais poliméricos carregados tradicionais [8]. Podem-se distinguir as nanopartículas dependendo da quantidade de suas dimensões. Assim, temos:

- Nanopartículas isodimensionais, que têm todas as suas dimensões na ordem de nanômetros;
- Nanotubos ou *whiskers*, que têm duas dimensões na escala nanométrica, sendo a terceira bem maior, formando uma estrutura alongada;
- Cristais ou argilas em camadas, presentes na forma de folhas com um ou alguns nanômetros de espessura e extensão da ordem de centenas a milhares de nanômetros [3].

A dispersão uniforme dessas cargas nanométricas produz uma enorme área interfacial por volume entre a nanopartícula e o polímero da matriz. As características desses materiais simplesmente implicam que o desempenho global dos nanomateriais poliméricos não pode ser entendido por simples regra

de escalonamento, as quais se aplicam aos tradicionais compósitos poliméricos. Assim, novas combinações de propriedades, derivadas a partir das estruturas em nanoescala, fornecem oportunidades de ir além do desempenho associado aos plásticos reforçados convencionais.

A abordagem técnica para preparação dos nanocompósitos envolve a incorporação, em matrizes poliméricas selecionadas, de nanopartículas que podem ser tratadas superficialmente para proporcionar característica organofílica e, conseqüentemente, melhor inclusão na matriz polimérica orgânica, maximizando o aumento de propriedade para atender ou exceder os requisitos em aplicações de engenharia.

Com o desenvolvimento destes novos materiais, novas propriedades puderam ser alcançadas explorando os efeitos sinérgicos entre os constituintes, além de superar problemas de compromisso no desempenho que os compósitos tradicionais possam apresentar. São exemplos de características multifuncionais: melhor resistência térmica e/ou à chama, resistência à umidade, diminuição da permeabilidade, dissipação de carga e resistência química. O desenvolvimento de materiais com multifuncionalidade, seja ele em escala micro ou nanométrica, deve ponderar simultaneamente quatro áreas interdependentes: seleção dos constituintes, processamento, fabricação e desempenho [8].

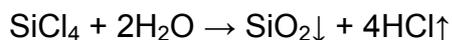
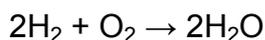
Os nanomateriais poliméricos possuem como tecnologia, além da melhoria das propriedades mecânicas da resina pura, propriedades adicionais que garantem maior valor agregado e não sacrificam a boa processabilidade do polímero. Tradicionalmente, a elaboração de um compósito, assim como uma blenda polimérica multifuncional, exige um balanço entre o desempenho desejado, propriedades mecânicas, custo e capacidade de processamento [8]. Por exemplo, em nanocompósitos formados por uma matriz polimérica e silicatos em forma de camadas, as nanocamadas de silicatos não são facilmente dispersas na maioria dos polímeros, devido ao empilhamento preferencial das nanocamadas face a face, formando aglomerados tactóides (camadas não esfoliadas de nanoargila). A dispersão dos tactóides em monocamadas discretas é ainda dificultada pela incompatibilidade intrínseca

entre silicatos em camadas, que são hidrofílicos, e plásticos de engenharia. Portanto, silicatos em camadas precisam, primeiramente, ser organicamente modificados para produzir uma argila que tenha compatibilidade com o polímero (argila organofílica) [3].

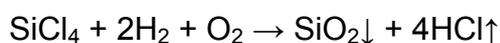
### 2.3 Dióxido de silício nanométrico (SiO<sub>2</sub>)

A origem da nanosílica vem de um processo patenteado pela empresa Degussa no ano de 1941, em que a hidrólise de óxidos metálicos produz partículas extremamente finas. Este processo foi posteriormente aprimorado para preparação em larga escala de nanopartículas de dióxido de silício, óxido de alumínio e dióxido de titânio [8]. Dois processos distintos são utilizados para obtenção das sílicas sintéticas amorfas: pirogênico ou térmico (geralmente reportados como sílica pirogênica); e o processo por via úmida (conhecido como sílica precipitada ou particulada) [5].

A sílica pirogênica é obtida a partir dos compostos cloro-silanos, hidrogênio e oxigênio, sendo produzida pela hidrólise em fase de vapor do tetracloreto de silício numa chama de gás oxigênio e hidrogênio [5,8]. A equação abaixo representa a reação para produção desse material.



(Reação global):



O dióxido de silício sob a marca registrada de Aerosil® é um pó branco, fino e extremamente macio, que consiste em partículas primárias com formato esférico de sílica muito pura, altamente dispersa e amorfa [5,8]. Examinando-se através de microscópio eletrônico de transmissão (MET), as partículas primárias apresentam formas cúbicas com cantos arredondados [8].

A sílica pirogênica é um material que apresenta caráter ácido fraco devido à presença de grupos hidroxila na sua superfície. Ela é considerada um

material com propriedades únicas devido ao fato de suas partículas terem características incomuns, tais como alta pureza e elevada área superficial, que varia entre 130 a 380 m<sup>2</sup>/g. Apesar da grande área superficial afetar a dispersibilidade, o aumento dessa grandeza proporciona um progressivo incremento no controle reológico e tixotrópico da mistura, ampliando assim, o potencial para reforço. É por conta dessas características que este material é muito utilizado como aditivo disperso em resina epóxi ou de poliéster, aumentando a viscosidade e conferindo características de espessamento e anti-sedimentação durante o tempo de prateleira dessas resinas. Além do uso principal em sistemas de revestimento/pintura, a sílica pirogênica também pode ser utilizada em termoplásticos.

O mecanismo de espessamento de sistemas líquidos para revestimentos pode ser explicado em termos da formação de ligações de hidrogênio entre os agregados de sílica que estão próximos, levando à formação de uma rede regular. Algumas dessas ligações de hidrogênio podem ser quebradas sob forças de cisalhamento, resultando na redução da viscosidade. Normalmente, a sílica pirogênica contém 0,5 - 2,5% de umidade, que não só auxilia o processo de espessamento, mas também facilita a cura de alguns sistemas de pré-polímero de poliuretano [5].

## **2.4 Interface reforço-matriz**

A interface (superfície) é uma região de espessura finita (geralmente menor que 0,1 µm), na qual a composição e energia variam continuamente a partir de uma fase sólida (*bulk*) para a outra [17]. Em qualquer evento, uma interface é a região através da qual os parâmetros do material, tais como concentração de um elemento, estrutura cristalina, arranjo atômico, módulo elástico, densidade, coeficiente de expansão térmica, entre outros, mudam de um lado da interface para o outro [18].

Em compósitos, a interface é a superfície delimitadora entre o reforço e a matriz polimérica, através da qual ocorre uma descontinuidade em algum parâmetro, pois as propriedades e composição mudam bruscamente desde a

fase matriz até o reforço [18,19]. A descontinuidade através da interface pode ser fina ou gradual [18]. Levando em consideração que a quantidade volumétrica de reforço é significativa dentro de um compósito polimérico, a área total de contato entre reforço e matriz é bastante elevada. Além do contato superficial entre reforço e matriz, a interface é responsável pela transferência de solicitação mecânica entre elas, sendo o local onde se concentram as tensões impostas ao compósito [19]. A propriedade determinante para o desempenho do reforço é a resistência ao cisalhamento interfacial [20].

Já a interfase é uma camada na superfície da carga com propriedades diferentes aos constituintes do compósito. Ela exerce papel determinante na capacidade de transferência de tensão da matriz para o reforço, na estabilidade hidrolítica do material e no seu comportamento de fratura, que dependem da sua espessura, rigidez e tenacidade à fratura. Na interfase, além da mudança de propriedades físicas, pode existir um gradiente de composição química, diferentemente da interface [20].

O comportamento de um material compósito é o resultado do comportamento combinado dos componentes do sistema:

- Fibra ou elemento de reforço;
- Matriz;
- Interface reforço/matriz [18].

A importância da interface reside no fato de que as interações nessa região afetam não só o comportamento mecânico, como também as características reológicas e de processamento, difusão e outras propriedades dos compósitos. A resistência a tração e flexão de um compósito e sua manutenção em tempo prolongado de exposição em temperaturas elevadas e sob condições ambientais adversas são particularmente afetadas pela adesão interfacial.

A modificação superficial de reforços fibrosos ou não fibrosos através da introdução de novos grupos funcionais em sua superfície, ou através da modificação dos grupos funcionais já existentes na superfície do reforço, pode ser alcançada pelos seguintes procedimentos: oxidação, tratamento térmico por plasma, deposição de vapor, troca iônica ou através da aplicação de

aditivos que podem reagir ou interagir tanto com o reforço quanto com a matriz polimérica.

Por isso, os agentes organosilanos são utilizados devido ao fato dos grupos hidroxila reagirem produzindo uma ligação covalente e uma camada estável na superfície do reforço. Por isso, sua ação é mais eficaz em cargas com concentrações elevadas de grupos hidroxila reativos e com uma quantidade suficiente de água residual na superfície. Dessa forma, a sílica, os silicatos (incluindo vidro), os óxidos e hidróxidos são mais reativos no sentido da formação dos silanos [5].

## **2.5 Agentes de acoplagem**

Os nanoreforços inorgânicos – por serem hidrofílicos, terem alta área superficial e pobre interação interfacial com a matriz polimérica, características que podem prejudicar o desempenho do compósito – precisam sofrer modificação superficial por um agente de acoplagem para efetuar a dispersão em polímeros [3]. Nesse sentido, agentes de acoplagem são produtos que servem para melhorar as propriedades de adesão na interface, otimizando a resistência interfacial entre a matriz polimérica e as cargas inorgânicas ou reforços fibrosos em um material compósito. Estes compostos promovem ligações físicas e químicas entre as fases devido à sua característica bi ou polifuncional [5,19].

Um exemplo é o caso dos compostos semi-orgânicos à base de silício, conhecidos como agentes silanos. Sua característica molecular é bifuncional, ou seja, parte da molécula possui afinidade pela característica orgânica dos polímeros e a outra parte interage fortemente com a característica inorgânica do reforço [19]. Uma estrutura química de composto organosilano é mostrada, como exemplo, na Figura 2.3.

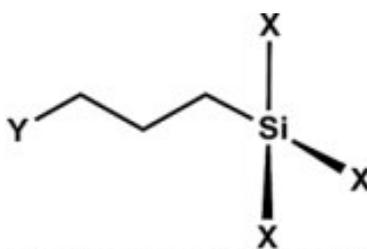


Figura 2.3 – Estrutura geral de organosilanos. Adaptado de [5].

O grupo funcional  $X$  é um grupo hidrolisável, comumente um halogênio ou alcóxido, escolhido para reagir com grupos hidroxila da superfície do material de reforço, produzindo uma ligação estável [5,18]. Os grupos hidrolisáveis são essenciais para gerar silanóis como compostos intermediários. E  $Y$  é um grupo organofuncional compatível com o polímero [18].

Os silanos formam "pontes moleculares" criando, entre as duas superfícies que estavam separadas, ligações químicas fortes, estáveis e resistentes quimicamente, inclusive à hidrólise [5]. Os grupos funcionais do polímero reagem, preferencialmente, com grupos mais compatíveis com sua característica química. Por exemplo, um grupamento  $Y$  amina ( $-NH_2$ ) interage melhor com matrizes de poliamidas [19].

Os silanos organofuncionais são moléculas adequadas para modificação superficial de partículas inorgânicas, pois possuem grande potencial de formar ligações por vários mecanismos, tornando-os mais vantajosos em comparação com compostos orgânicos semelhantes. As forças eletrostáticas podem ser utilizadas para atrair ou repelir a grandes distâncias. Já numa abordagem molecular, as forças de *van der Waals*, ligações de hidrogênio e ligações covalentes são possíveis através de grupos silanóis [21].

A ação dos alcóxissilanos começa com a hidrólise, sendo normalmente utilizado um excesso de água como reagente. A taxa de hidrólise depende do pH, bem como do tipo dos grupos funcionais orgânico e de silício, sendo que o grupo funcional de silício tem uma influência significativa sobre ela. A ordem de reatividade destes grupos é a seguinte: propóxi << etóxi < metóxi. Sob estas condições, a hidrólise de alcóxissilanos é dita ser uma (pseudo) reação de primeira ordem [5].

Ao considerar a hidrólise e condensação do silano, podem ser esperadas reatividades diferentes numa gama de pH, como mostra a Figura 2.4. Em pH muito baixo (em torno de 1,5), os silanos hidrolisam muito rapidamente. Os silanóis formados são relativamente estáveis e, ao longo do tempo, formam redes coordenadas. Em pH neutro, os silanos hidrolisam muito lentamente para silanóis, que são instáveis e se condensam. Assim, em ambos os casos, há ainda uma reação lenta na transição a partir de silanos para redes de siloxanos (Si-O-Si). Em pH maior que 8, os silanos tornam-se altamente reativos mais uma vez e formam silanóis muito rapidamente. Estes silanóis são muito instáveis e condensam muito rapidamente formando redes Si-O-Si descoordenadas. A construção de redes de Si-O-Si não pode ser controlada e o revestimento uniforme da superfície do reforço torna-se mais difícil, resultando em camadas mais espessas, não coordenadas [5]. Ou seja, o APTMS em ambiente com pH básico tende a formar redes descoordenadas de siloxanos.

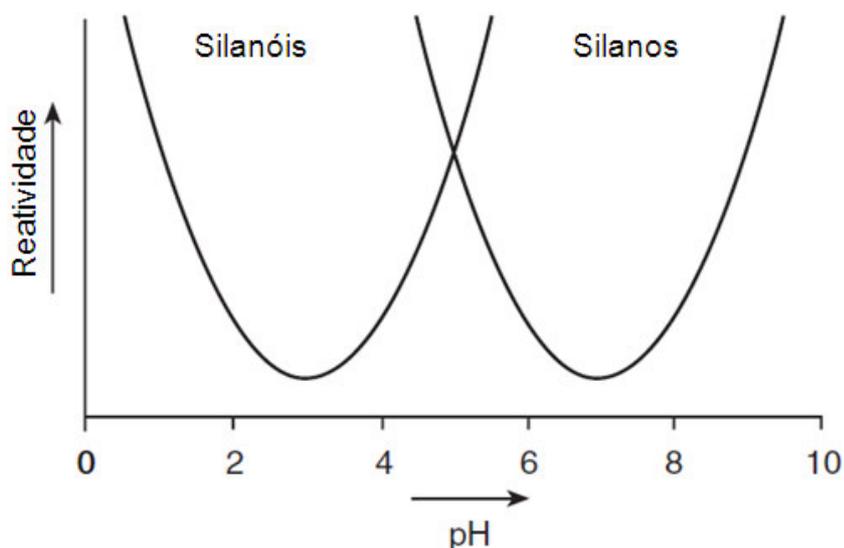


Figura 2.4 – Reatividade de silanos e silanóis. Adaptado de [5].

A reação dos agentes silanos com a superfície do material de reforço ocorre primeiramente com a fixação do agente na superfície da carga através de ligações de hidrogênio com os grupos OH existentes nessas superfícies. Enquanto existe apenas a ligação de hidrogênio entre ambos, o silano ainda

pode migrar da superfície do reforço, portanto essa reação ainda é reversível. A ligação covalente (silano–O–reforço), eventualmente fixa o agente silano na superfície da carga. Teoricamente, o silano (e nas reações que se seguem, os oligômeros) forma uma monocamada na superfície do material de reforço (Figura 2.5). Mas, na verdade, devido à grande propensão dos trialcóxi-silanos em se auto condensarem para formarem redes tridimensionais torna o conceito de cobertura do reforço na forma de monocamada um conceito fraco. Os silanóis mais reativos formam oligômeros antes mesmo de reagirem com a superfície dos reforços, o que, normalmente, não afeta o desempenho da reação do agente silano com a superfície da carga [5].

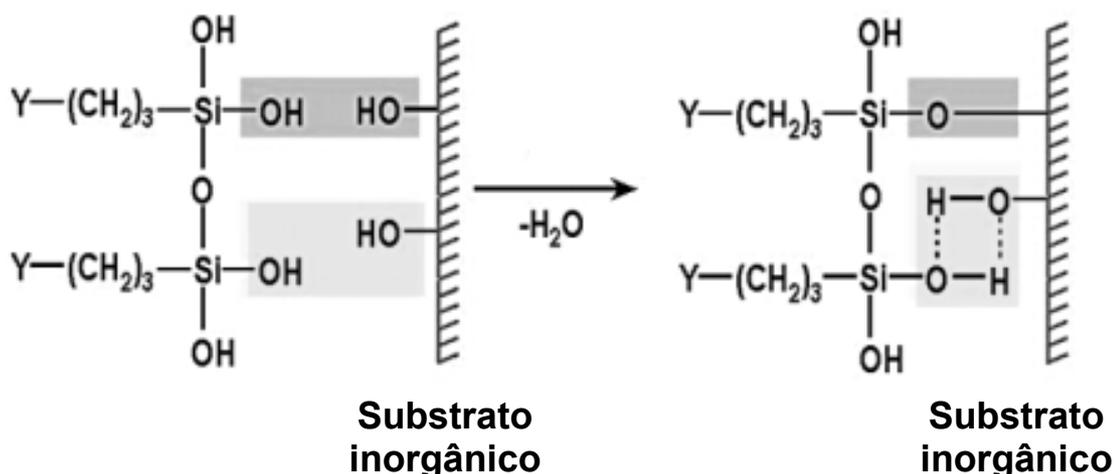


Figura 2.5 – Forma de reação entre um agente silano e a superfície de material inorgânico. Adaptado de [5].

A elucidação exata da natureza das camadas superficiais, quando há reação entre um agente silano e um reforço, assim como a relação dessas camadas com as condições do revestimento tem se provado difícil de prever. Atualmente, entende-se que as camadas de agente silano nas superfícies minerais são mais espessas do que uma monocamada teoricamente postulada, como mostra a Figura 2.6. Tais camadas são complexas e a sua formação depende das condições utilizadas no processo de revestimento, da natureza superficial do mineral e das funções químicas reativas presentes. Sabe-se que as camadas de agentes silanos, antes da incorporação do mineral tratado ao

compósito, consistem de uma mistura de material química e fisicamente absorvidos à superfície do reforço. O agente silano fisicamente absorvido é facilmente removível por lavagem com solvente. Por outro lado, o silano quimicamente absorvido não é extraível por lavagem da superfície do mineral ao qual ele se encontra ligado [5].

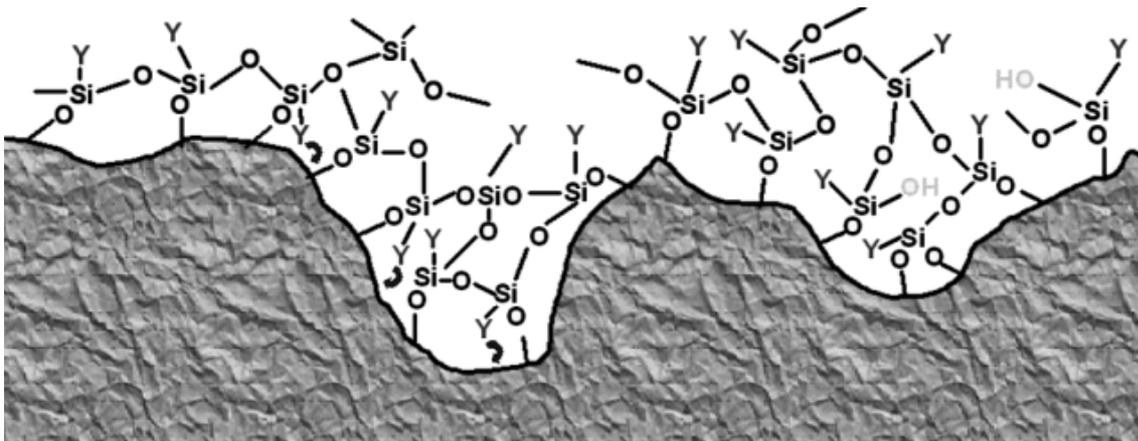


Figura 2.6 – Visão geral de uma superfície silanizada. Adaptado de [5].

## 2.6 Processamento no estado fundido

Diversos métodos têm sido reportados para preparação de nanocompósitos poliméricos com partículas inorgânicas. Os mais importantes são:

- i. Intercalação de nanopartículas com o polímero ou pré-polímero a partir de uma solução;
- ii. Polimerização intercalante *in situ*;
- iii. Intercalação no estado fundido;
- iv. Mistura direta de polímero e particulados;
- v. Síntese polimérica usando o reforço como “molde” (*template synthesis*);
- vi. Polimerização *in situ*;
- vii. Processo sol-gel [6].

A incorporação de nanopartículas cerâmicas em matrizes termoplásticas por processos convencionais de compostagem de polímero no estado fundido tem se mostrado uma boa alternativa para preparação de nanocompósitos, fazendo com que se ampliem as oportunidades comerciais para esta tecnologia. Se for tecnicamente possível, a compostagem no estado fundido se torna uma alternativa significativamente mais econômica e simples do que os processos de polimerização *in situ*. Esta abordagem permite que os nanocompósitos sejam formulados diretamente utilizando equipamentos de compostagem comuns, como extrusoras ou outros misturadores, de acordo com a necessidade, sem o necessário envolvimento dos produtores de resina [22].

### **2.6.1 Reômetro de torque**

As propriedades reológicas dos polímeros, durante o processamento, dependem tanto dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão, vazão, etc.) como dos estruturais (peso molecular, distribuição de peso molecular, etc.). Por isso, é recomendável medir as propriedades reológicas, como a viscosidade, nas condições próximas ou similares às condições de processamento. Isto porque essa propriedade é a mais importante no processamento de um polímero no estado fundido e ela é diretamente dependente dos parâmetros importantes nessas operações, como vazão, quedas de pressão e variações de temperatura [23].

A caracterização reológica de polímeros é feita a partir de técnicas denominadas de reometria, que podem ser divididas em reometria absoluta e reometria relativa.

A reometria relativa busca simular condições de trabalho encontradas no processamento em misturadores ou extrusoras, podendo fornecer análises reológicas próximas às observadas na prática. A principal técnica reológica relativa é a reometria de torque.

A técnica se baseia na análise comparativa do torque registrado pelo sistema a cada corrida. O torque fornece ao usuário uma medida da resistência

do material ao processo e condições impostas, possibilitando a otimização de variáveis materiais e de processamento.

Atualmente, esses reômetros são projetados para gerar o maior fluxo caótico e a maior taxa de cisalhamento possível, promovendo uma mistura efetiva de componentes heterogêneos (isto é, polímeros fundidos, compostos de borracha, aditivos). A resistência da amostra ao fluxo (ou à mistura) é proporcional a sua viscosidade, e pode ser medida através do torque necessário para girar os rotores a uma determinada velocidade (em RPM) constante.

Nesses equipamentos, os rotores giram em direções opostas (contra-rotacionais) numa razão de velocidades de 3:2. Apesar da razão de velocidades ser constante, o giro pode variar num amplo intervalo de velocidades, sendo possível controlar a taxa de cisalhamento imposta à amostra.

A geometria dos rotores é selecionada de acordo com o nível de cisalhamento que se deseja impor sobre a amostra, sendo comumente usadas as seguintes: *roller blades*, *cam blades*, *Banbury blades* ou *sigma blades*, como mostra a Figura 2.7 [24].



Figura 2.7 – Geometria dos rotores utilizados em reômetro de torque [25].

As geometrias complexas dos rotores são desenvolvidas empiricamente e promovem um fluxo complexo na direção radial, axial e especialmente no meio da câmara de mistura. Assim, torna-se difícil simular matematicamente o comportamento do material quando submetido a uma corrida de reometria de torque. Entretanto, é possível obter uma estimativa da taxa de cisalhamento máxima e mínima através dos *gaps* entre o rotor e as paredes internas da câmara, conforme mostra a Figura 2.8 [24].

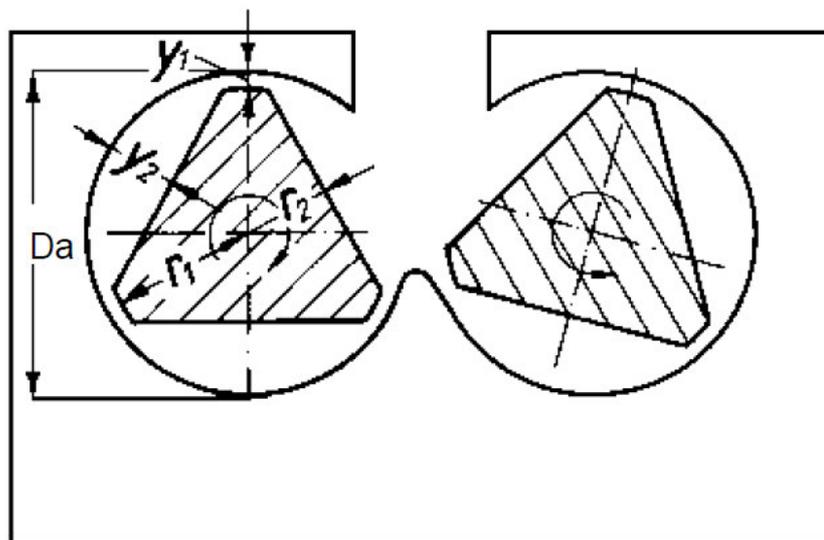


Figura 2.8 – Distâncias relativas entre rotor e paredes internas da câmara de mistura. Adaptado de [24].

As taxas de cisalhamento máximas e mínimas são dadas matematicamente pelas seguintes equações:

Taxa de cisalhamento máxima  $\dot{\gamma}_1$

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{v_1}{y_1} = \frac{2 \cdot v_1 \cdot \pi \cdot n_{s,z}}{y_1} \quad (2.1)$$

Taxa de cisalhamento mínima  $\dot{\gamma}_2$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{v_2}{y_2} = \frac{2 \cdot v_2 \cdot \pi \cdot n_{s,z}}{y_2} \quad (2.2)$$

onde:  $\dot{\gamma}$  – taxa de cisalhamento;

$v_1, v_2$  – velocidade linear da extremidade máxima e mínima dos rotores;  
 $y_1, y_2$  – maior e menor distância entre as extremidades dos rotores e o interior da câmara, respectivamente;

$r_1, r_2$  – raio maior e menor do rotor, respectivamente;

$n_{12}$  – velocidade de rotação relativa entre os rotores.

Para o caso do misturador, a viscosidade ( $\eta$ ) pode ser calculada aproximadamente por:

$$\eta = \frac{k_1 \tau}{k_2 \dot{\gamma}} = k \frac{T}{N} \quad (2.3)$$

onde:  $\tau$  – tensão de cisalhamento;

$\dot{\gamma}$  – taxa de cisalhamento;

T – torque

N – velocidade dos rotores

$k_1, k_2$  – constantes geométricas que dependem das características do sistema (tipo de rotor utilizado) [24].

## 2.6.2 Extrusora de rosca dupla

A extrusão consiste em um processo de transformação de materiais, em que, através de aumento da pressão interna, estes são forçados a sair de um compartimento com formato geométrico específico para dar forma ao material extrudado. Assim, a extrusora é um dos equipamentos de maior importância na indústria de processamento de polímeros.

Uma extrusora de rosca dupla (com dois parafusos) tem a capacidade de misturar o material polimérico eficientemente, evitando o superaquecimento e possível degradação do polímero. Existem dois tipos básicos de extrusoras

de rosca dupla: as co-rotacionais, onde as roscas giram em concordância; e as contra-rotacionais, onde giram em oposição.

Empregadas, normalmente, para produção de blendas, compósitos poliméricos ou para misturar aditivos ao material polimérico, as extrusoras de rosca dupla, apesar de maior custo, apresentam as seguintes vantagens em relação às extrusoras com rosca simples:

- Maior eficiência de mistura, plastificação e homogeneização do composto, em função da geometria da rosca ser mais elaborada.
- Podem ser usadas temperaturas de processamento menores, diminuindo assim o consumo de energia elétrica.
- Maior eficiência no transporte de massa, ou seja, menor variação da vazão de material polimérico [26].

Em algumas operações para preparação de compósitos, é importante introduzir degasagem ao sistema a fim de eliminar compostos voláteis ou umidade presentes em algum dos componentes, que podem ser deletérios para a qualidade do produto final. O uso de configurações de roscas parcialmente cheias e técnicas de fechamento do fundido (*melt seal*) podem ser fundamentais para auxiliar nisso. Um baixo enchimento na área de degasagem melhora a eliminação dos voláteis. Já o fechamento do fundido é formado antes das janelas de degasagem com elementos de transporte ou de malaxagem com passo esquerdo, criando quedas de pressão [26].

Dennis et al. [27] desenvolveram um estudo em que foram utilizados quatro tipos de extrusora (rosca simples e rosca dupla: co-rotacional auto-limpante, contra-rotacional interpenetrante e contra-rotacional não interpenetrante) para preparar nanocompósitos de PA6 com argila montmorilonita (MMT). Foi demonstrado que o grau de delaminação e dispersão das camadas de silicato foram afetados pelo tratamento químico e pelo tipo de extrusora e seu design de rosca, sendo que o aumento do tempo de residência do compósito na extrusora melhorou a delaminação e dispersão. No entanto, uma intensidade de cisalhamento excessiva teve efeito contrário sobre as camadas de silicatos. Concluiu-se ainda que a extrusora de rosca dupla contra-rotacional não interpenetrante forneceu a melhor delaminação e

dispersão e que, se a configuração da rosca for otimizada, as extrusoras co e contra-rotacionais interpenetrantes também podem alcançar excelentes propriedades.

Em outro trabalho, Peltola et al. [28] analisaram a influência da velocidade de rotação (200, 500 e 1000 rpm) de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional nas propriedades e na microestrutura de nanocompósitos de polipropileno compatibilizado com anidrido maleico reforçado com montmorilonita modificada superficialmente. Concluíram que a velocidade de rotação não teve influência notável nas propriedades reológicas e mecânicas dos nanocompósitos, mesmo sendo detectadas estruturas intercaladas da nanoargila.

### **2.6.3 Distribuição e dispersão de reforços**

Como comentado anteriormente, as propriedades mecânicas dos polímeros podem ser melhoradas pela incorporação de nanopartículas. Para tanto, é necessária uma dispersão homogênea das partículas na matriz polimérica, caso contrário, os aglomerados podem resultar em falha dos compósitos quando submetidos à solicitação mecânica. Para isso, hoje são utilizadas técnicas específicas para a preparação desses nanocompósitos (por exemplo, a polimerização por intercalação), visto que as nanopartículas não podem ser misturadas aos polímeros como as partículas convencionais [29].

As nanopartículas (sólidas ou líquidas) são misturadas à matriz polimérica fundida usando um equipamento de alto cisalhamento. Sob essas condições, e se a superfície tratada das nanopartículas for compatível com o polímero selecionado, a mistura com alto cisalhamento irá romper os agregados de nanopartículas e dispersá-las. Assim, um elevado grau de esfoliação das placas inorgânicas empilhadas através de processamento no estado fundido requer um tempo de permanência adequado na extrusora, bem como cisalhamento suficiente [8].

A exigência de mistura na incorporação de reforços é geralmente uma combinação de ações dispersiva e distributiva, como ilustrado na Figura 2.9.

Uma mistura dispersiva é a quebra de aglomerados ou o desenrolar de feixes de fibras. Já a mistura distributiva consiste em conseguir uma distribuição espacial homogênea do reforço por toda a matriz polimérica [5].

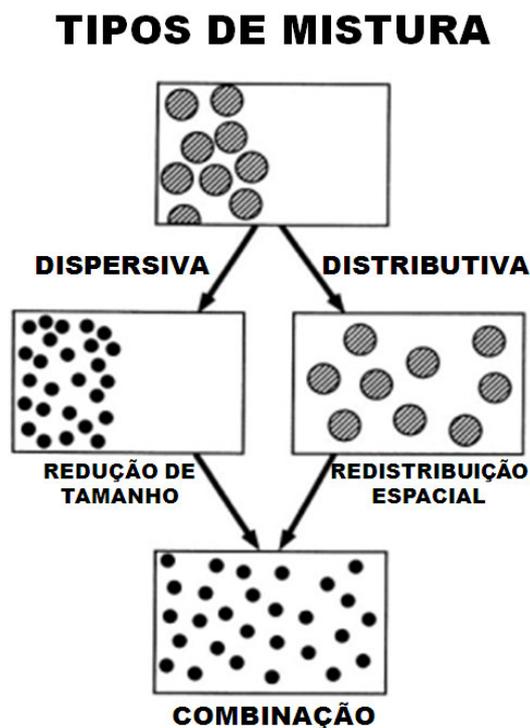


Figura 2.9 – Aspectos dos tipos de mistura dispersiva e distributiva. Adaptado de [5].

As forças de cisalhamento são necessárias para romper os aglomerados. O nível destas forças dependerá da natureza do material de reforço. Por exemplo, geralmente, é necessário um cisalhamento intenso quando se faz a dispersão de negro de fumo, sendo maior ainda a força para dispersar argila montmorilonita em nanocamadas [5].

## 2.7 Teoria de reforço mecânico de compósitos poliméricos

Examinando o mecanismo de reforço, considerando o caso de uma única partícula cilíndrica em um bloco de matriz polimérica e perfeitamente ligada a ele. A partícula tem comprimento  $l$  e diâmetro  $d$ . As situações antes e

após a aplicação de uma carga de tração, são mostradas na Figura 2.10 para demonstrar a distribuição de deformação que se desenvolve sob carregamento em tração. A partícula é mais dura que a matriz e deforma menos, fazendo com que a deformação total seja reduzida, principalmente ao redor da partícula. Pode-se observar que a partícula fica completamente imobilizada na matriz por meio da interface partícula-matriz. Isso destaca o papel crítico desempenhado pela interface. A resistência do compósito depende da força de ligação entre partícula e matriz: quanto maior a interface existente, maior é a eficiência de reforço [16].

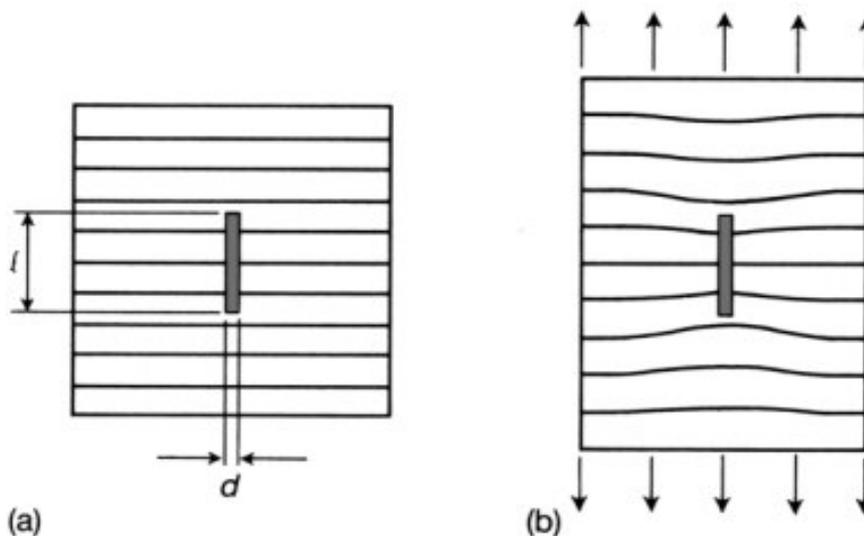


Figura 2.10 – Fibra de reforço cilíndrica numa matriz polimérica: (a) no estado não-deformado; (b) sob uma carga de tração. Adaptado de [5].

O módulo elástico de compósitos contendo partículas com razão de aspecto próxima da unidade é influenciado, principalmente, pela relação entre os módulos das duas fases e pela fração volumétrica de reforço. Além desses, outros parâmetros importantes são: a geometria, as características de empacotamento e o grau de aglomeração da carga, assim como seu tamanho e distribuição de tamanho. As equações abaixo representam o comportamento de rigidez desses compósitos.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{(1+ABV_f)}{(1-B\chi V_f)} \quad (2.4)$$

onde:  $E_c$  é o módulo de elasticidade do compósito;

$E_m$  é o módulo de elasticidade da matriz polimérica;

$A$  é um parâmetro, cujo valor é dado por  $A = K_E - 1$ , sendo  $K_E$  o fator geométrico do reforço;

$B$  é um parâmetro calculado segundo a Equação 2.5;

$\chi$  é dado pela Equação 2.6.

$$B = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1\right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + A\right)} \quad (2.5)$$

$$\chi = 1 + V_f \left( \frac{1}{\phi_{\max}^2} - \frac{1}{\phi_{\max}} \right) \quad (2.6)$$

onde  $\phi_{\max}$  é a fração máxima de empacotamento do reforço (0,74 para empacotamento hexagonal compacto, 0,524 para empacotamento cúbico simples, etc.).

A teoria prevê que o módulo elástico dos compósitos com partículas rígidas é menor que aqueles cujas cargas são direcionais, mas é maior que aqueles com partículas elastoméricas ou vazios (espumas), como mostrado na Figura 2.11. Nesta figura, o aumento do módulo obtido com cargas rígidas de partículas com razão de aspecto aproximadamente igual à unidade (sistema 4), é comparado com o aumento de módulo obtido com fibras longas nas direções longitudinal e transversal (sistemas 7 e 2, respectivamente), e com fibras curtas que, ou estão alinhadas (sistema 6), ou aleatoriamente orientadas (sistema 5) [5].

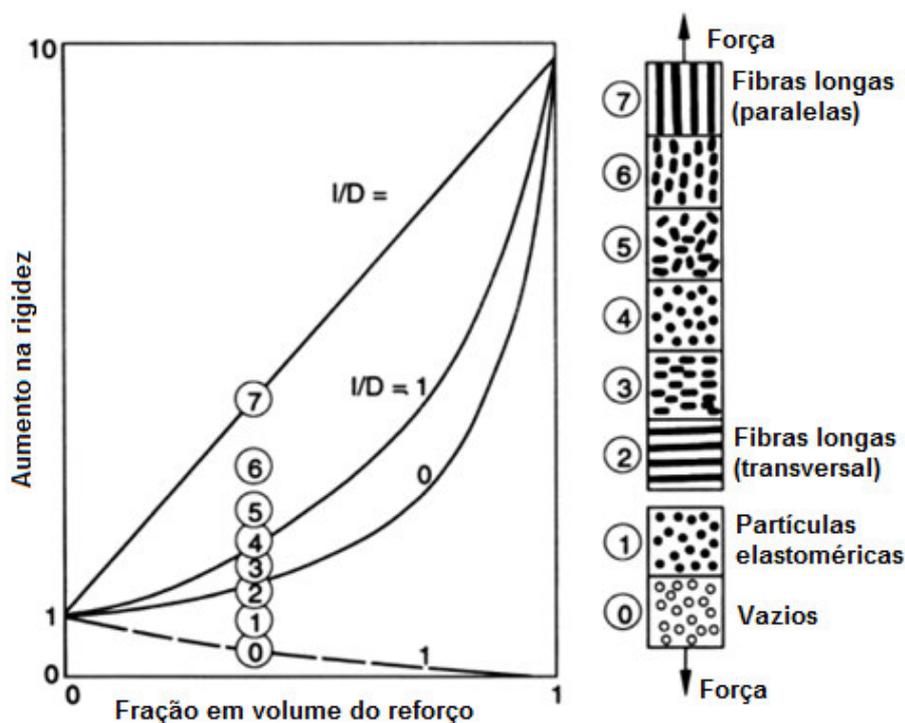


Figura 2.11 – Relação entre a rigidez e o tipo e orientação do reforço em materiais poliméricos. Adaptado de [5].

As teorias sugerem que o módulo de elasticidade de materiais compósitos contendo partículas com uma razão de aspecto unitária deve ser independente das dimensões do material de reforço, e depender apenas dos módulos relativos da carga e da matriz, da fração volumétrica deles e dos fatores geométricos. Assume-se que haja boa adesão entre as fases orgânica e inorgânica, apesar deles geralmente terem coeficiente de expansão térmica muito diferente.

Assim, mesmo no caso de uma fraca adesão, as equações teóricas são válidas porque não pode haver qualquer movimento relativo na interface, como resultado de uma força de compressão sobre a superfície da carga, imposta durante o resfriamento a partir da temperatura de processamento. Embora as teorias prevejam que não haja dependência do módulo do compósito com as dimensões do reforço, estudos [5] mostram que um aumento no módulo é obtido quando o tamanho das partículas é reduzido, e que existe uma diminuição correspondente quando a distribuição do tamanho de partícula é deslocada para valores mais elevados. Estas discrepâncias podem ser

atribuídas ao aumento da área e da energia superficial da partícula e ao aumento da fração máxima de empacotamento.

O efeito das cargas particuladas sobre a resistência à tração de um polímero é representado pela equação geral 2.7. Já a equação 2.8 é uma modificação comum desta equação, por Nicolais e Narkiss; e uma equação adicional proposta por Piggott e Leidner é a equação 2.9. Estas equações preveem que a falha do compósito é ou pela falha da matriz ou pela perda de adesão, sem a utilização da resistência inerente do particulado. Os resultados experimentais para uma variedade de partículas de reforço não direcionais mostram que, na maioria dos casos, a resistência à tração diminui com o aumento da fração volumétrica do reforço; no entanto, são obtidos valores relativamente mais elevados com uma adesão melhorada [5].

$$\sigma_c = \sigma_{mu} (1 - aV_f^b + cV_f^d) \quad (2.7)$$

$$\sigma_c = \sigma_{mu} (1 - 1,21V_f^{2/3}) \quad (2.8)$$

$$\sigma_c = \lambda\sigma_{mu} - KV_f \quad (2.9)$$

onde:  $\sigma_c$  – resistência do compósito;

$\sigma_{mu}$  – resistência máxima da matriz;

$V_f$  – fração volumétrica do reforço;

a, b e c – são constantes que dependem do tamanho e da adesão das partículas;

$\lambda$  – fator de concentração de tensão;

K – constante que depende da adesão.



### 3 REVISÃO DA LITERATURA

A fim de abranger o tema referente a esse trabalho de forma completa, os trabalhos analisados foram divididos em: compósitos com matriz de poliamida 6 e compósitos reforçados com nanosílica. Assim, para o primeiro foram analisados os trabalhos de Li et al., Cho e Paul, Meng et al. e Zhang et al.; e para o segundo, Barna et al., Li, Yu e Guo, e Lee et al.

#### 3.1 Compósitos com matriz de PA6

Li et al. [2] prepararam nanocompósitos de PA6 com nanopartículas de SiO<sub>2</sub> modificadas superficialmente por agente silano 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) por mistura no estado fundido em extrusora de rosca dupla. Constataram, através das técnicas de FT-IR e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), que as nanopartículas tiveram sua superfície recoberta pelo APTES e que ocorreram ligações primárias entre a matriz polimérica e o agente silano acoplado na superfície da carga, o que pode contribuir para melhorar as propriedades mecânicas do compósito. Isso pode ser constatado na Figura 3.1 (d), através do pico de absorvância referente à vibração de flexão da ligação N-H (1569 cm<sup>-1</sup>). Os grupos amina recobertos na superfície da nanosílica podem não só reagir com os grupos carboxilas terminais da PA6, como também formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila na superfície da nanopartícula e grupos alquila na matriz polimérica. O recobrimento ajudou a eliminar os agregados de nanopartículas e a alcançar uma boa dispersão na matriz polimérica.

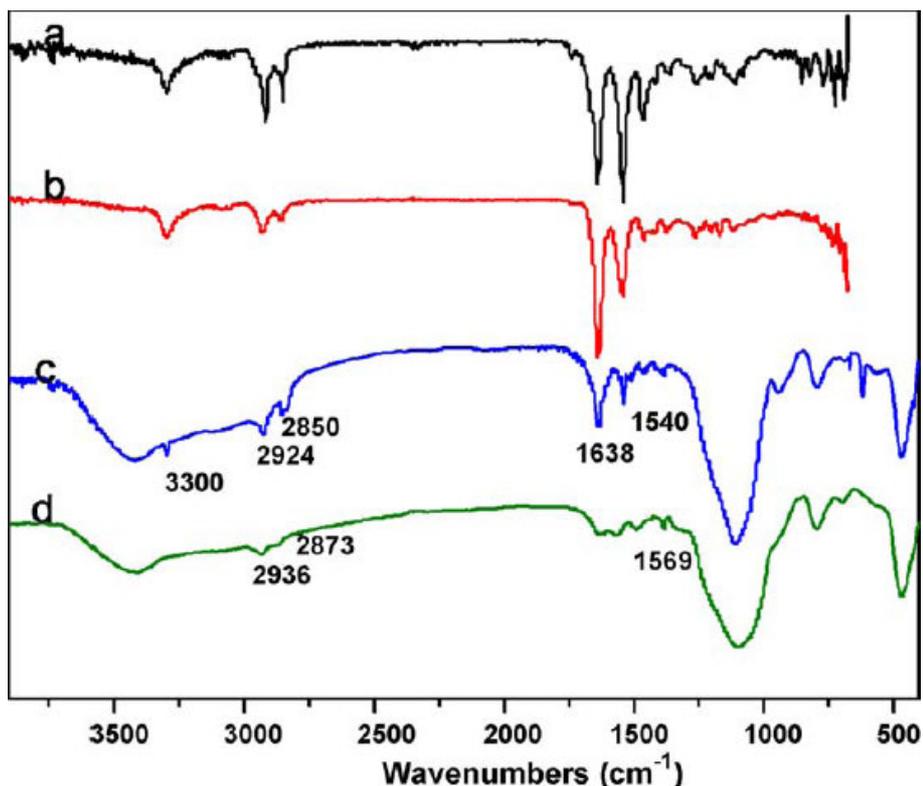


Figura 3.1 – Espectro de FT-IR de (a) PA6, (b) PA6 com 3% de nano-SiO<sub>2</sub> modificado com APTES, (c) partículas de nano-SiO<sub>2</sub> extraídas do compósito de PA6 com 3% de nano-SiO<sub>2</sub> e (d) partículas de nano-SiO<sub>2</sub> recobertas com APTES [2].

Os autores realizaram ensaios mecânicos de flexão e resistência ao impacto com relação à concentração de grupos amina na superfície da nanosílica recoberta com APTES e concluíram que existe uma concentração intermediária crítica em que as propriedades mecânicas do compósito aumentam significativamente. Acima dessa concentração o comportamento dessas mesmas propriedades diminuiu, provavelmente devido à queda na interação interfacial entre a nanocarga e a matriz de PA6, e ocorrendo aumento da aglomeração das nanopartículas e consequente concentração de tensões [2].

Cho e Paul [22] prepararam nanocompósitos de PA6 com nanoargila Montmorilonita tratada (3,16% m.) e não tratada (5% m.) com cátion amônio quaternário, por mistura direta no estado fundido, usando uma extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante e uma extrusora de rosca simples, sendo esta última menos efetiva na esfoliação da argila, comparada à primeira.

Para efeitos de comparação, prepararam também compósitos da mesma poliamida com igual quantidade em massa de fibra de vidro.

As propriedades térmicas foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Tabela 3.1), que mostrou que a presença da argila organofílica nos nanocompósitos não afetou significativamente a  $T_g$  da matriz polimérica. Já o pico da temperatura de fusão ( $T_m$ ) da matriz nos compósitos ocorreu a uma temperatura um pouco menor que a da PA6 pura. Segundo os autores, isto pode estar relacionado a uma pequena redução no tamanho dos cristalitos quando a argila organofílica foi adicionada ao polímero, formando o nanocompósito. Por outro lado, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) aumentou para todos os compósitos em relação à PA6 pura. A presença de carga mineral no compósito pode ter, portanto, função de agente nucleante. Além disso, constatou-se que houve maior taxa de cristalização que o polímero puro.

A temperatura de decomposição dos nanocompósitos foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA), apresentadas também na Tabela 3.1. Pode-se observar que os nanocompósitos apresentaram menor estabilidade térmica que o polímero puro. Eles atribuíram esse fato à degradação do tratamento da montmorilonita com alquilamônio quaternário.

Tabela 3.1 – Propriedades térmicas dos compósitos de PA6 com diferentes reforços [22].

Compósitos de poliamida	Reforço (%m.)	$T_g^a$ (°C)	$T_m^b$ (°C)	$T_c^c$ (°C)	$T_d^d$ (°C)
Nylon 6	0	53.1	221	165	420.3
N6/fibra de vidro	5	53.8	218	180	406.5
N6/montmorilonita	5	53.7	215	182	426.5
N6/argila organofílica	5 <sup>e</sup>	50.8	217	178	411.7

<sup>a</sup> A partir do segundo aquecimento numa taxa de varredura de 20° C/min usando método do ponto médio.

<sup>b</sup> Temperatura de fusão a partir do segundo aquecimento no DSC a 20° C/min.

<sup>c</sup> Temperatura de cristalização medida no resfriamento a 20° C/min.

<sup>d</sup> Temperatura de decomposição determinada por TGA (5% de perda de massa no final da varredura: 20° C/min e atmosfera de N<sub>2</sub>).

<sup>e</sup> Conteúdo real de mineral foi de 3,16% em peso.

Os autores comprovaram que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos com argila organofílica (mostradas nos gráficos das Figura 3.2(a) e (b) e resumidas na Tabela 3.2) foram aumentadas significativamente

com pequeno decréscimo de ductilidade, apresentando maiores valores de propriedades mecânicas que compósitos preparados com 5% em massa de fibra de vidro [22].

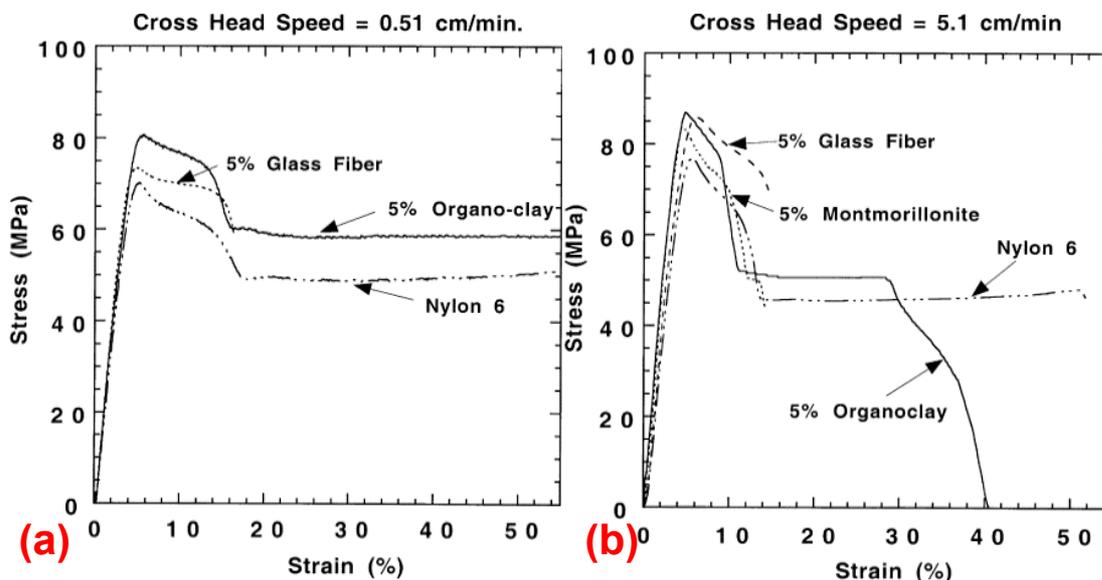


Figura 3.2 – Curvas tensão-deformação para a PA6 e seus compósitos com os diversos reforços na proporção em peso de 95/05 com velocidades da travessa da máquina de ensaios de tração em (a) 0,51 cm/min e (b) 5,1 cm/min [22].

Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos de poliamida 6 [22].

Compósitos de poliamida	Conteúdo mineral (%)	Resistência ao impacto Izod (J/m)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência no escoamento (MPa)	Deformação na ruptura (%)	
					Velocidade de carga 0,51 cm/min	Velocidade de carga 5,08 cm/min
Nylon 6	0	38 ± 4	2,66 ± 0,2	64,2 ± 0,8	200 ± 30	40 ± 8
N6/fibra de vidro	5	53 ± 8	3,26 ± 0,1	72,6 ± 0,8	18 ± 1,3	14 ± 4
N6/montmorillonita	5	40 ± 2	3,01 ± 0,1	75,4 ± 0,3	22 ± 6,0	14 ± 3
N6/argila organofílica	3,16	38 ± 3	3,66 ± 0,1	83,4 ± 0,7	126 ± 25	38 ± 19
N6/argila organofílica/fibra de vidro	8	44 ± 3	4,82 ± 0,1	95,0 ± 0,9	8 ± 0,5	7 ± 4

Meng et al. [30] modificaram e funcionalizaram a superfície de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) com ácido ( $H_2SO_4/HNO_3$ ) e etilenodiamina, respectivamente, que foram utilizados para preparar nanocompósitos com matriz de poliamida 6. As propriedades mecânicas e a cristalização da poliamida 6 foram investigadas, comparativamente, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica (DMA),

ensaio de tração e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Observou-se que a funcionalização dos nanotubos com diamina resultou em uma melhor dispersão e adesão interfacial mais forte que aqueles modificados com ácido e os não modificados.

A incorporação dos nanotubos funcionalizados com diamina e modificados com ácido à matriz polimérica melhorou, significativamente, o módulo de armazenamento, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), o limite de escoamento e o módulo de elasticidade. Além disso, a eficiência de reforço do compósito com nanotubos funcionalizados com diamina foi maior que daquele com nanotubos modificados com ácido, também atribuído à melhor dispersão e adesão interfacial mais forte entre os nanotubos modificados com diamina e a matriz PA6. Os nanotubos modificados agiram como agentes nucleantes heterogêneos para a poliamida, resultando em um aumento da temperatura de cristalização e grau de cristalinidade. Em comparação com os nanotubos modificados com ácido, aqueles que foram funcionalizados com diamina apresentaram temperatura de cristalização superior, devido à sua melhor dispersão; e menor grau de cristalinidade, por apresentar menor mobilidade devido à interação mais forte entre diamina e a PA6 [30].

Por outro lado, Zhang et al. [31] modificaram superficialmente nanopartículas de sílica com 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) e depois funcionalizaram essas nanopartículas com anidrido succínico para lhes conferir caráter ácido (Figura 3.3). Posteriormente, prepararam nanocompósitos de PA6 com os dois tipos de nanopartículas por polimerização *in situ*. Neste caso, as nanopartículas funcionalizadas com ácido apresentaram melhores propriedades mecânicas que aquelas modificadas com APTMS, mas segundo os autores, isso se deve ao fato de a funcionalização com ácido ter sido feita sobre as nanopartículas já modificadas com APTMS, pois isso conferiu, às nanopartículas funcionalizadas, tamanhos de cadeia maiores que das nanopartículas modificadas. Portanto, mais cadeias de PA6 teriam sido enxertadas à superfície.

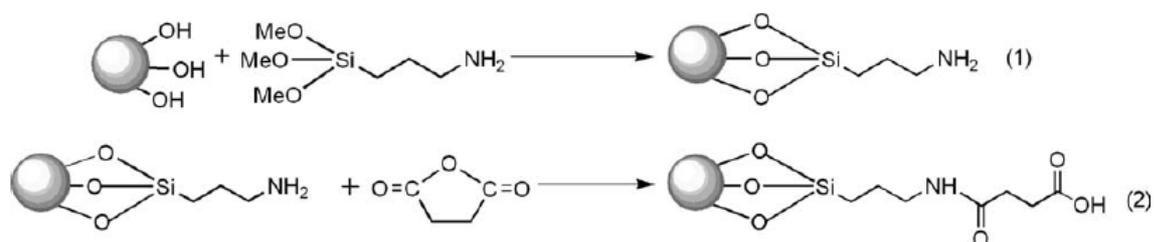


Figura 3.3 – Processo de síntese das nanopartículas de sílica modificada e funcionalizada [31].

### 3.2 Compósitos reforçados com nano-SiO<sub>2</sub>

Barna et al. [32] funcionalizaram nanopartículas de sílica utilizando o 3-aminopropiltrimetoxissilano (Figura 3.4) e prepararam nanocompósitos com matriz polimérica de poliuretano (PU) para serem usados como revestimento transparente para peças poliméricas, proporcionando-lhes melhor resistência ao risco. O objetivo de usar esse agente silano foi devido à presença do grupo funcional amina que, segundo os autores, permitiria fazer ligações cruzadas com a matriz polimérica.

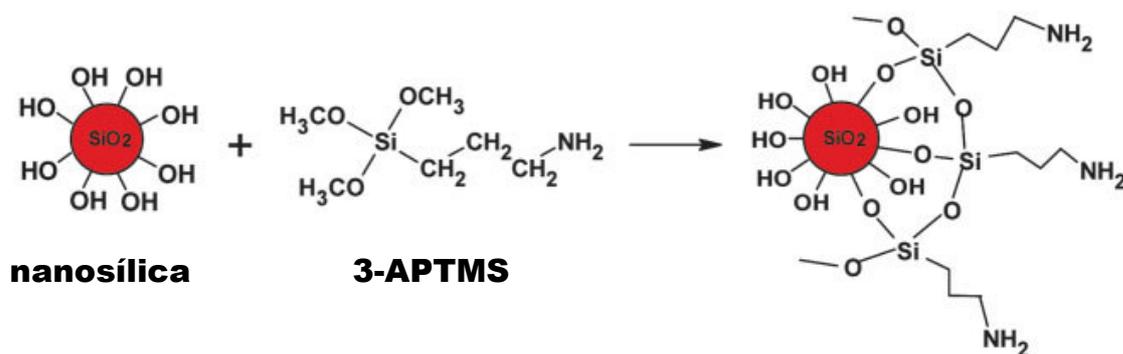
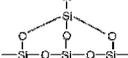
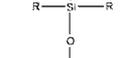


Figura 3.4 – Imagem idealizada da funcionalização da superfície da partícula de sílica pelo APTMS. Adaptado de [32].

A fim de elucidar a estrutura do invólucro enxertado na superfície das partículas, Barna fez medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido de <sup>29</sup>Si e constatou que a funcionalização ocorreu e que estruturas bi e tridentadas de silanos se formaram na superfície da sílica, conforme mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Sinais de CP MAS RMN  $^{29}\text{Si}$  do  $\text{SiO}_2$  não-tratado e do  $\text{SiO}_2$  com superfície modificada [32].

	Siloxano ( $Q^4$ )	Silanóis livres ( $Q^3$ )	Silanóis geminais ( $Q^2$ )	Estrutura tridentada ( $T^3$ )	Estrutura bidentada ( $T^2$ )	Estrutura monodentada ( $T^1$ )	Estrutura monodentada ( $T^1$ )
$\delta_{\text{Si}}$ em ppm	- 120 a - 110	- 100	- 90	- 70 a - 60	- 55	- 50 a - 45	+ 15
Estrutura							
EMPA $\text{SiO}_2$ (1)	++	+++	++	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
EMPA $\text{SiO}_2$ (TMCS) (2)	++	+++	+	n.s.	n.s.	n.s.	+
EMPA $\text{SiO}_2$ (DMOCS) (3)	++	+++	+	n.s.	n.s.	n.s.	++
EMPA $\text{SiO}_2$ (APTS) (4)	+++	+++	n.s.	+++	++	n.s.	n.s.

n.s., nenhum sinal; +, sinal fraco; ++, sinal médio; +++, sinal forte.

O verniz contendo a sílica tratada com APTMS foi o que apresentou melhor resultado de transmissão de luz, medida em comparação com o vidro que apresentou 100% de transmissão do espectro. Segundo eles, este comportamento pode ser devido à alta hidrofobicidade das partículas modificadas superficialmente em comparação com o poliuretano, que é relativamente hidrofílico. Isso faria as partículas se comportarem como uma fase separada, o que piora o desempenho da transmissão [32].

Li, Yu e Guo [33] trataram superficialmente a nanosílica com os seguintes compostos silanos:  $\gamma$ -aminopropil-trietoxissilano (APS) e  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPS). Depois, prepararam compósitos de PA6 com a nano- $\text{SiO}_2$  através de polimerização *in situ*, observaram que houve ligação química, ao invés de apenas interação física, entre o polímero e os agentes silanos. O tratamento com APS introduziu grupos amina capazes de reagir com grupos carboxilas terminais do PA6 e também promoveram aminólise dos grupos amida do polímero. Já o grupo epóxi da sílica tratada com GPS pôde reagir tanto com os grupos  $\text{NH}_2$ , quanto com os  $\text{COOH}$ . Essa afirmação foi baseada nas análises de FT-IR e termogravimetria (TGA) das nanopartículas isoladas do compósito através de extração com ácido fórmico.

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), mostrada na Figura 3.5, mostra que o pico da curva de  $\tan\delta$ , correspondente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), devido ao movimento das cadeias moleculares mais longas da região amorfa, não se alterou para o compósito contendo sílica não modificada em comparação com a PA6 pura. Por outro lado, a adição de sílica tratada com os compostos silanos resultou na mudança da  $T_g$  para temperaturas mais baixas.

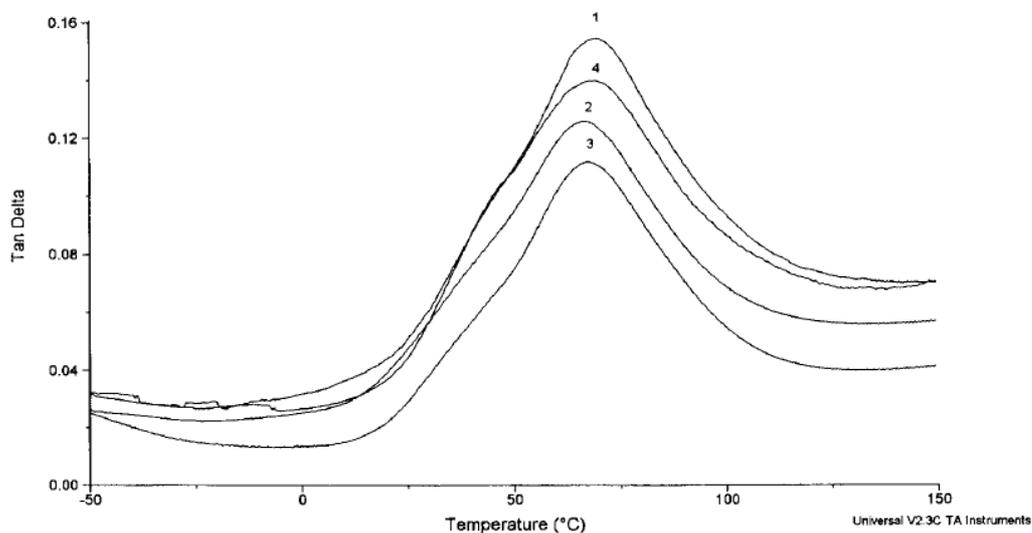


Figura 3.5 – Espectro dinâmico-mecânico do PA6 e seus compósitos, sendo: (1) PA6 pura; (2) PA6 + (sílica-NH<sub>2</sub>); (3) PA6 + (sílica-epóxi); e (4) PA6 + sílica não-modificada [33].

Com relação às propriedades mecânicas, geralmente a adição de partículas rígidas a uma matriz termoplástica resulta no aumento da resistência à tração, do módulo elástico e da estabilidade dimensional ao custo de perda de tenacidade. Como pode ser observado na Tabela 3.4, esse foi o resultado obtido para o compósito com a sílica não modificada (amostra 4): sua resistência à tração foi maior que a da PA6 pura (amostra 1), enquanto o alongamento sob tração e a resistência ao impacto diminuíram drasticamente, significando uma deterioração na tenacidade do material.

Por outro lado, os compósitos com nanopartículas modificadas com agentes silanos APS (amostra 2) e GPS (amostra 3) apresentaram um ligeiro decréscimo na resistência à tração, comparados àquele com sílica não

modificada, porém ainda foi maior que o PA6 pura. O alongamento sob tração e resistência ao impacto desses compósitos aumentou significativamente em comparação ao compósito com sílica não modificada e ainda mais do que a PA6 pura [33].

Tabela 3.4 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PA6 e SiO<sub>2</sub> [33].

Número de série*	Resistência à tração (MPa)	Alongamento sob tração (%)	Energia de impacto (kJ/m <sup>2</sup> )**
1	66,7	277,5	131,6
2	71,9	307,2	154,3
3	71,0	303,6	165,5
4	74,5	57,4	66,2

\* Os números das amostras 1, 2, 3 e 4 estão em acordo com os da legenda da Figura 3.5.

\*\* A energia de impacto foi medida por um método não padronizado e apenas com finalidade comparativa.

Lee et al. [34] prepararam e caracterizaram nanopartículas de sílica funcionalizadas com os seguintes compostos organosilanos: metiltrietoxissilano (MTES), viniltrimetoxissilano (VTMS), 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-APTMS) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (3-MPTMS). Aquelas que foram funcionalizadas com APMTS e MPTMS apresentaram-se hidrofílicas devido à presença dos grupos amina e mercapto, respectivamente. Isto foi constatado pela medida da característica hidrofílica das partículas através da sua molhabilidade (Figura 3.6), sendo que as nanopartículas modificadas com esses dois compostos apresentaram os maiores valores, como pode ser visto na figura seguinte.

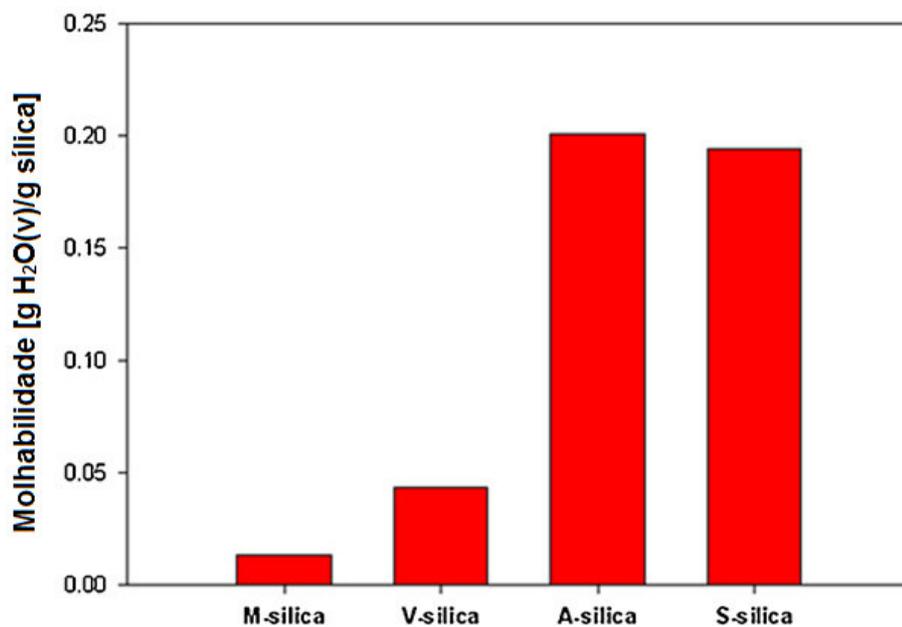


Figura 3.6 – Molhabilidade (peso de água absorvida/peso de sílica) das partículas de sílica funcionalizadas (M – MTES; V – VTMS; A – APTMS; S – MPTMS). Adaptado de [34].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Poliamida 6 (PA6)

A poliamida utilizada foi do tipo (*grade*) para injeção, comercializada pela empresa Nalchem Plastics e fabricada pela Royal DSM. Este é um homopolímero com baixa viscosidade na temperatura de fusão, o que é útil, principalmente, para a moldagem por injeção. Suas principais características são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades da poliamida 6.

PROPRIEDADE	NORMA	VALOR
Resistência ao impacto Izod com entalhe a 23°C <sup>a</sup>	ASTM D256	70 J/m
Resistência à tração no escoamento a 23°C <sup>b</sup>	ISO 527	65,8 MPa
Módulo de flexão a 23°C <sup>a</sup>	ASTM D790	2.800 MPa
Temperatura de deflexão térmica (HDT) <sup>a</sup>	ASTM D648 (@1,82 MPa)	70°C
Temperatura de fusão <sup>b</sup>	ISO 3146	218°C

<sup>a</sup> Dados do catálogo da Nalchem.

<sup>b</sup> Dados do certificado de análise fornecido pela empresa Nalchem.

#### 4.1.2 Nanosílica

A nanosílica com nome comercial Aerosil®200 da fabricante Evonik Degussa, foi escolhida para compostagem com a poliamida6. Trata-se de uma sílica amorfa de alta pureza com porcentagem em peso igual ou superior a 99,8% de SiO<sub>2</sub>, apresentando área superficial específica de contato de 200 ± 25 m<sup>2</sup>/g e tamanho médio de partícula de 12 nm.

De acordo com o fornecedor, um grama de Aerosil® com área superficial específica de 200 m<sup>2</sup>/g contém aproximadamente 1 mmol de grupos silanóis.

Esta informação é importante no cálculo do organosilano enxertado na superfície do óxido.

Sabe-se que a incorporação de nanopartículas como reforço nos polímeros influenciam as propriedades do nanocompósito até uma determinada quantidade, a partir da qual ocorre uma inversão no comportamento da propriedade avaliada [35]. Assim, serão preparados nanocompósitos contendo 1, 2 e 4% em massa de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, com e sem tratamento superficial.

#### 4.1.3 Agente silano

As superfícies das nanopartículas foram modificadas com o agente silano 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-APTMS) da Sigma-Aldrich, mostrado na Figura 4.1, com o objetivo de melhorar a dispersão e distribuição da nanosílica, garantindo adesão interfacial entre o reforço e a matriz polimérica.

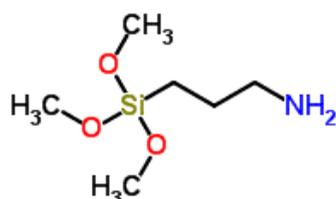


Figura 4.1 – Estrutura química do agente silano 3-APTMS [36].

Não foram adicionados reagentes para alterar o pH do meio no processo de modificação da sílica, resultando num pH próximo ao neutro. Apesar de isso resultar numa reação de hidrólise e condensação lenta, foi dado tempo necessário para que a modificação ocorresse, visto que esse procedimento já foi comprovado ser eficiente em trabalhos anteriores.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Modificação superficial das nanopartículas com agente silano

O procedimento de modificação superficial da nanosílica consistiu nas seguintes etapas:

1. Secagem da sílica sob vácuo;
2. Mistura da sílica com metil isobutil cetona (*methylisobutylketone* – 99,5%) em banho de ultrassom;
3. Adição do 3-aminopropiltrimetoxissilano (*3-aminopropyl-trimethoxysilane* – 97%);
4. Refluxo por 24 horas;
5. Separação dos nano-óxidos dos solventes através de centrifugação por 3 vezes, retirando o líquido sobrenadante;
6. Secagem por 48 horas em temperatura ambiente, seguida de secagem por 4 horas em estufa à vácuo;
7. Separação dos aglomerados no almofariz e em moinho de bolas planetário.

O objetivo da modificação foi fazer com que o agente silano 3-aminopropiltrimetoxissilano ligasse à superfície da nanosílica, como mostra a Figura 4.2.

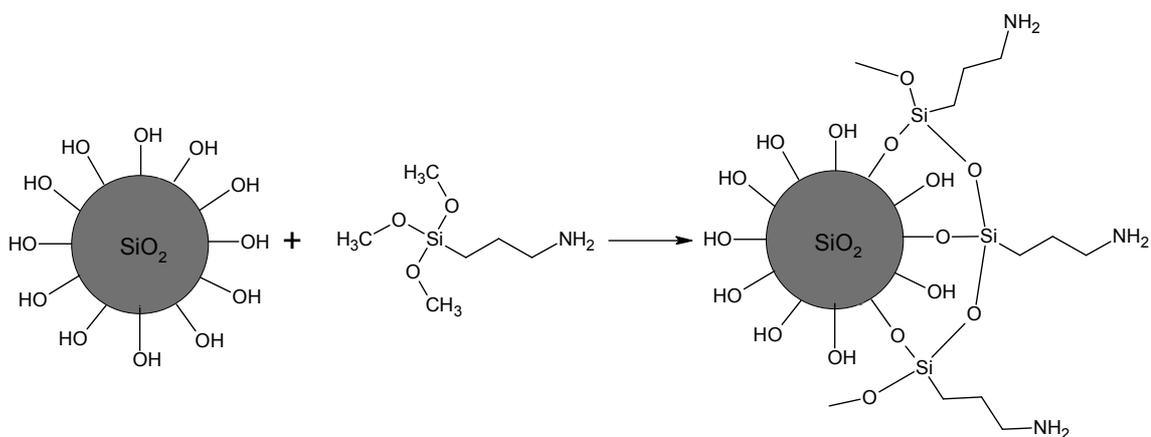


Figura 4.2 – Representação do processo de modificação superficial da nanosílica pelo agente silano 3-APTMS.

#### **4.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)**

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectroscopia vibracional no infravermelho são ferramentas utilizadas na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas [37].

O objetivo da modificação superficial da nanopartícula é promover boa adesão interfacial entre esta e a matriz polimérica, portanto deve-se garantir que o agente silano esteja enxertado na superfície da nanosílica, possibilitando a interação física ou química entre o radical do agente de acoplamento e o polímero. Para tanto, as nanopartículas não modificadas e as modificadas superficialmente pelo agente silano, foram avaliadas por ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido do  $^{29}\text{Si}$  utilizando um equipamento da marca Bruker, modelo ADVANCE III de 9,4 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio).

Além do ensaio de RMN, também foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) como análise complementar à anterior. Para tanto, foi utilizado um equipamento da marca Thermo, modelo Nicolet 4700. Os espectros foram obtidos com 32 repetições, leitura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e resolução igual a 4  $\text{cm}^{-1}$ . A amostra para a análise de FT-IR foi preparada por incorporação em brometo de potássio (KBr).

Ambas as análises mencionadas foram feitas comparando-se os espectros das nanopartículas sem modificação superficial com aquelas modificadas pelo agente silano. Assim, o surgimento ou desaparecimento de picos nos espectros analisados indicaram a presença ou ausência, respectivamente, de ligações na nanopartícula. Além disso, o aumento ou diminuição dos picos no espectro de RMN foram indicativos do aumento ou redução, respectivamente, de uma dada ligação química na partícula analisada.

### 4.2.3 Estudo de reometria de torque para definição dos parâmetros de processamento

#### 4.2.3.1 Processamento da poliamida 6 pura no reômetro de torque para definição dos parâmetros

Primeiramente, foi realizado estudo para definição dos parâmetros a serem utilizados no processamento dos nanocompósitos no reômetro de torque modular modelo HAAKE PolyLab QC fabricado pela Thermo Scientific. Assim, a poliamida 6 pura foi processada no reômetro de torque variando-se em dois níveis os seguintes parâmetros: tempo de permanência do polímero no interior da câmara (3 e 6 minutos); velocidade de rotação dos rotores (75 e 150 RPM) e volume aparente de enchimento da câmara (65 e 80%). A temperatura de processamento foi de 250°C para todos os experimentos e foi utilizado o rotor tipo *roller*.

Com esse objetivo, foi elaborado um planejamento de experimentos com os parâmetros citados anteriormente e foram feitas combinações das condições utilizando o *software* Minitab 17, resultando na sequência experimental apresentada na Tabela 4.2. Nesta tabela, para cada parâmetro o número 1 refere-se ao menor valor e o número 2 ao maior valor de cada uma das grandezas, conforme descrito anteriormente.

Tabela 4.2 – Planejamento de experimentos para três parâmetros em dois níveis.

Ordem padrão	Ordem experimental	Tempo	Velocidade de rotação dos rotores	Volume aparente de enchimento da câmara
6	1	T2	RPM1	V2
2	2	T2	RPM1	V1
4	3	T2	RPM2	V1
1	4	T1	RPM1	V1
7	5	T1	RPM2	V2
8	6	T2	RPM2	V2
5	7	T1	RPM1	V2
3	8	T1	RPM2	V1

Após o processamento da PA6 pura nas condições citadas, foram feitas análises de viscosidade de soluções diluídas e reometria capilar no material

resultante. O objetivo dessas análises foi indicar qual combinação de variáveis de processamento resultou na menor degradação do material, para então essa condição ser utilizada no processamento contínuo dos nanocompósitos.

#### 4.2.3.2 Viscosidade de soluções diluídas

A viscosidade de uma solução polimérica está relacionada com o tamanho e a extensão das moléculas em um determinado solvente. Esta relação torna possível determinar a massa molar a partir da viscosidade de soluções macromolares diluídas [12]. Assim, este método pode fornecer informações sobre a degradação da cadeia polimérica [38]. Entretanto, este método não é absoluto, pois a viscosidade depende de uma série de outras propriedades molares além da massa.

As medidas são feitas pela comparação entre o tempo de escoamento requerido para que um dado volume de solução polimérica passe através de um tubo capilar e o tempo requerido para o escoamento do solvente puro. Assim, a partir de várias medidas de tempo para as soluções poliméricas a diferentes concentrações, podem-se definir as viscosidades reduzida, inerente e intrínseca de acordo com a Tabela 4.3 [12].

Tabela 4.3 – Definições de tipo de viscosidade e suas respectivas relações. Adaptado de [12].

Nome	Equação
------	---------

<b>Viscosidade relativa</b>	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$
<b>Viscosidade específica</b>	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0}$
<b>Viscosidade reduzida</b>	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
<b>Viscosidade inerente</b>	$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_r}{c}$
<b>Viscosidade intrínseca</b>	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_r}{c} \right)$

onde:  $\eta$  – viscosidade medida;

$\eta_0$  – viscosidade do solvente puro;

$t$  – tempo medido de eluição da solução de amostra diluída no solvente;

$t_0$  – tempo medido de eluição do solvente puro;

$c$  – concentração em massa da solução da amostra diluída no solvente em  $\text{g/cm}^3$ .

Essa propriedade foi avaliada apenas na poliamida 6 sem reforço antes e após o processamento no reômetro de torque e na extrusora de rosca dupla, a fim de avaliar a degradação do polímero. Para essas medidas, foi utilizado um viscosímetro Ubbelohde tomando-se a média aritmética de três medidas. A temperatura do ensaio foi mantida em  $25^\circ\text{C}$  e foi utilizado o solvente m-Cresol da Sigma Aldrich. Este ensaio foi realizado em triplicata para cada amostra.

#### 4.2.3.3 Reometria capilar

A reometria capilar foi feita nas amostras de PA6 pura processadas no reômetro de torque, com a finalidade de avaliar, comparativamente, o grau de degradação do polímero através de sua viscosidade. Por meio de gráficos em escala logarítmica dupla foi possível obter os valores do índice de consistência (K) e do índice de fluxo (n) do material após processamento, o que pode fornecer informações sobre a degradação do polímero.

O reômetro capilar utilizado foi da marca Göttfert, modelo Rheograph 25. A análise da poliamida 6 pura, sem processamento, foi realizada nas temperaturas entre 230 e 260°C, com taxas de cisalhamento aparente entre 100 s<sup>-1</sup> e 10.000 s<sup>-1</sup>. Já para a poliamida 6 após ser processada no reômetro de torque e na extrusora de rosca dupla, estas análises foram feitas apenas para a temperatura de 250°C, utilizando a mesma faixa de taxa de cisalhamento.

Foi necessário aplicar a correção de Rabinowitsch (Equação 4.1) aos valores de taxa de cisalhamento aparente, devido ao fato dos polímeros fundidos apresentarem um perfil de fluxo não Newtoniano e para compensar o desvio do comportamento Newtoniano (n=1).

$$\dot{\gamma}_c = \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \dot{\gamma}_a \quad (4.1)$$

onde:  $\dot{\gamma}_c$  corresponde à taxa de cisalhamento corrigida e  $\dot{\gamma}_a$  à taxa de cisalhamento aparente.

Considerou-se que a viscosidade ( $\eta$ ) da poliamida 6 apresenta comportamento de um fluido que segue a Lei das potências (Equação 4.2):

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.2)$$

onde:  $\eta$  é a viscosidade aparente;

$\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento;

K é a consistência do fluido.

A equação 4.3 foi utilizada para avaliar os valores da consistência do fluido (K) e do índice de potência (n), através da construção de gráficos em escala logarítmica dupla com os valores da taxa de cisalhamento *versus* a tensão de cisalhamento. A partir desses gráficos os valores de K e n foram obtidos por regressão linear.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \Leftrightarrow \log \tau = \log K + n \cdot \log \dot{\gamma} \quad (4.3)$$

onde:  $\tau$  = taxa de cisalhamento;

$K$  = consistência do fluido;

$\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento;

$n$  = índice de potência.

#### 4.2.4 Processamento dos nanocompósitos no reômetro de torque

Com base nos resultados dos ensaios de viscosidade de soluções diluídas e reometria capilar, foram definidas as condições para processamento no reômetro de torque dos nanocompósitos com nanosílica não modificada e modificada superficialmente.

Após funcionalização do óxido, este foi adicionado à matriz polimérica (PA6) para obtenção dos nanocompósitos num reômetro de torque modular modelo HAAKE PolyLab QC fabricado pela Thermo Scientific. O óxido foi adicionado à matriz polimérica em três formulações, com base na concentração em massa. As formulações foram de 1, 2 e 4% em massa de óxido e foram feitas tanto com o óxido funcionalizado quanto com o não funcionalizado, para servirem como base de comparação, totalizando assim sete formulações, incluindo a poliamida sem a adição de reforço. Os nanocompósitos foram processados no reômetro de torque com temperatura de 250°C, sendo a mistura processada durante 6 minutos com velocidade de rotação do rotor de 150 RPM e 80% de volume aparente de enchimento da câmara do reômetro, conforme estudo prévio para definição dos parâmetros de processamento no reômetro de torque.

Em seguida, os nanocompósitos foram moldados por compressão em temperatura de 250°C e pressão de aproximadamente 300 kgf/cm<sup>2</sup> obtendo-se placas, as quais foram posteriormente usinadas para obtenção dos corpos de prova para ensaios mecânicos de tração e análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os materiais foram secos previamente ao processamento. Os pellets de PA6 foram secos em estufa na temperatura de 80°C por 8h e depois foram mantidos em estufa à vácuo na temperatura de 60°C por 4h. Já a nanosílica foi seca apenas em estufa à vácuo na temperatura de 60°C durante 6h.

#### 4.2.5 Ensaio mecânicos de tração

O ensaio de tração é uma das principais formas de avaliação das propriedades mecânicas de curta duração, com solicitação estática dos nanocompósitos poliméricos.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ISO 527-1:2012 – “*Determination of tensile properties – Part 1: General principles*” em máquina universal de ensaios modelo 5569 da Instron acoplada a um computador com *software* para tratamentos dos dados do ensaio. A velocidade do ensaio foi de 10,0 mm/min, sendo usada uma célula de carga foi de 5.000 N, com corpos de prova Tipo 1BA de acordo com a norma ISO 527. Os testes foram realizados em pelo menos 5 corpos de prova para cada composição e o valor médio das propriedades foi registrado junto com o desvio padrão para garantir uma dispersão confiável dos resultados.

A tensão sob tração expressa em megapascal (MPa), foi calculada de acordo com a equação 4.4 e a deformação de acordo com a equação 4.5.

$$\sigma = \frac{F}{(h.W)} \quad (4.4)$$

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (4.5)$$

onde: F é a força aplicada (em Newton);

W é a largura da seção útil do corpo de prova (em mm);

h é a espessura do corpo de prova (em mm);

L<sub>f</sub> é o comprimento final do corpo de prova (em mm);

$L_0$  é a distância entre garras, ou comprimento inicial do corpo de prova (em mm).

Com isso, analisando a curva tensão vs deformação pode-se determinar:

- *Tensão de ruptura*: é a carga aplicada ao corpo de prova imediatamente antes da ruptura dividida pela área da secção transversal inicial do mesmo;
- *Alongamento na ruptura*: é a diferença entre comprimento do corpo de prova no momento da fratura e o comprimento original, dividido pelo comprimento original, vezes 100% (valor dado em porcentagem);
- *Resistência à tração*: é a carga máxima aplicada ao corpo de prova dividida pela área transversal inicial do mesmo;
- *Módulo de elasticidade*: é a razão entre a diferença de dois valores de tensão e a diferença dos respectivos valores de deformação destes dois pontos escolhidos. Estes pontos devem obrigatoriamente pertencer à porção linear inicial da curva tensão vs deformação [39].

Este ensaio foi realizado tanto nos nanocompósitos após o processamento no reômetro de torque e moldados por compressão, quanto nos nanocompósitos que foram obtidos em extrusora de rosca dupla e moldados por injeção.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração, flexão e resistência ao impacto Izod foram analisados utilizando a ferramenta estatística conhecida por critério de Chauvenet. Este critério obedece à equação 4.6 e exclui os valores que estejam possivelmente fora da distribuição normal dos resultados. Os dados excluídos são aqueles que cumprem a desigualdade [40].

$$|X_i - \bar{X}| > K_{(n)} \cdot S \quad (4.6)$$

onde:  $X_i$  = valor medido;

$\bar{X}$  = média das medidas;

$K_n$  = coeficiente de Chauvenet (Tabela 4.4);

$S$  = desvio padrão;

n = número de leituras.

Tabela 4.4 – Coeficientes de Chauvenet ( $K_n$ ). Adaptado de [40].

n	$K_{(n)}$	n	$K_{(n)}$	n	$K_{(n)}$	n	$K_{(n)}$	n	$K_{(n)}$	n	$K_{(n)}$
2	1,15	5	1,65	8	1,86	15	2,13	30	2,4	100	2,81
3	1,35	6	1,65	9	1,92	20	2,24	40	2,48	300	3,14
4	1,54	7	1,80	10	1,96	25	2,33	50	2,57	500	3,29

#### 4.2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das técnicas mais importantes para caracterização e identificação de polímeros. Através dela podem-se estudar as transições térmicas dos materiais poliméricos, como: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ); temperatura de fusão ( $T_m$ ); temperatura de cristalização ( $T_k$ ), temperatura de oxidação, reações de cura, etc. [37].

Este ensaio foi realizado tanto nos nanocompósitos obtidos no processamento em reômetro de torque, quanto nos nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla, com o objetivo de determinar a influência que a introdução da nanosílica (não modificada e modificada superficialmente) na matriz de PA6 pode causar nas transições térmicas e no grau de cristalinidade do nanocompósito, visto que a presença do reforço pode alterar ambas.

As curvas DSC foram obtidas utilizando suporte de amostra de alumínio tampado. A amostra foi aquecida de 0°C até 260°C a uma razão de aquecimento de 20°C/min. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura de 0°C a uma taxa de 20°C/min e novamente aquecida até 260°C. Todas as etapas foram realizadas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio ( $N_2$ ) com vazão de gás de 50 mL/min. Os valores de temperatura de fusão e vítrea apresentados nas tabelas referem-se àqueles obtidos nas curvas de segundo aquecimento.

A cristalinidade dos nanocompósitos foi avaliada de acordo com a equação 4.7:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{(1-\phi)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (4.7)$$

onde:  $\Delta H_c$  = entalpia aparente de cristalização da amostra;

$\Delta H_m^0$  = valor extrapolado da entalpia correspondente à fusão da PA6

100% cristalina, cujo valor usado foi 190 J/g [30];

$\phi$  = fração em massa de nanosílica nos compósitos.

#### 4.2.6 Preparação das composições em extrusora de rosca dupla

Os nanocompósitos foram extrudados utilizando-se uma extrusora de dupla rosca co-rotacional modelo MP19 da B&P Process Equipment and Systems, com rosca de 19 mm de diâmetro, relação L/D igual a 25 e o perfil de rosca mostrado na Figura 4.3.

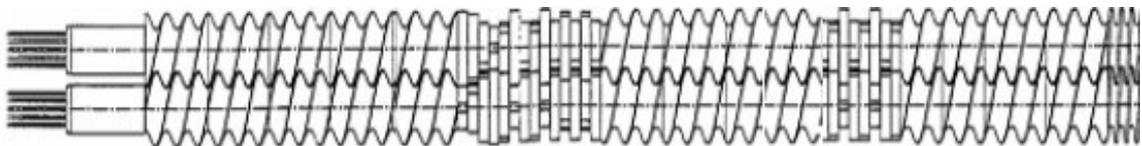


Figura 4.3 – Perfil de rosca utilizado para preparação dos nanocompósitos de poliamida 6 e nano-SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente.

Esta extrusora possui perfil modular, podendo-se alterar sua configuração. O perfil de rosca utilizado para extrusão foi composto por:

- 4 blocos de condução de 28,5mm;
- 2 blocos de condução de 19mm;
- 4 blocos de malaxagem à 30°;
- 2 blocos de malaxagem à 60°;
- 8 blocos de malaxagem à 90°;
- 4 blocos de condução de 19mm;
- 8 blocos de malaxagem à 60°;
- 4 blocos de condução de 28,5mm;
- 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.

Para este processamento, as composições foram preparadas para obtenção de 1kg de compósito. Desse 1kg foram utilizados 1, 2 e 4% em massa de nanosílica não modificada ou modificada, mais 10% em massa de PA6 fina (moída criogenicamente no moinho de martelos) e o restante de poliamida 6 em pellets, como adquirido do fabricante (amostras AM01, AM02, AM03, AM04, AM05 e AM06). Também foi processada uma amostra (AM00) sem reforço, apenas com 90% de PA6 grossa e 10% de PA6 fina. No total foram obtidas 13 formulações, que estão apresentadas na Tabela 4.5.

Duas composições (amostras AM11 e AM12) foram processadas com 1 %m de nano-SiO<sub>2</sub> sem modificação e modificada superficialmente, respectivamente, sendo o restante da composição formada por 100% de poliamida 6 fina. As amostras AM07, AM08, AM09 e AM10 também foram processadas com 10% de PA6 fina e 1% de nanosílica não modificada e modificada superficialmente, mas alterando-se os parâmetros de extrusão em relação aos citados anteriormente, a fim de investigar a influência nas propriedades finais dos nanocompósitos. As amostras AM07 e AM09 foram extrudadas alterando-se a velocidade de rotação das roscas de 200 RPM para 400 RPM; e para as amostras AM08 e AM10 alterou-se a taxa de alimentação de 1,8kg/h para 0,9kg/h, para se observar a influência do preenchimento da rosca, mas que durante o processamento destas amostras verificou-se também que isto causou variação no tempo de residência do nanocompósito dentro do barril da extrusora.

Tabela 4.5 – Identificação das amostras processadas na extrusora, apresentando sua composição de poliamida grossa e fina, assim como o conteúdo de reforço e a presença ou não de modificação superficial.

Identificação	Composição da PA6*	Teor de SiO <sub>2</sub>	Velocidade das roscas	Taxa de alimentação
	(%G-%F)	(% m)	(RPM)	(kg/h)
AM 00	90-10	0	200	1,80
AM 01	90-10	1	200	1,80
AM 02	90-10	2	200	1,80
AM 03	90-10	4	200	1,80
AM 04	90-10	1 (mod.)	200	1,80
AM 05	90-10	2 (mod.)	200	1,80
AM 06	90-10	4 (mod.)	200	1,80
AM 07	90-10	1	400	1,80
AM 08	90-10	1	200	0,90
AM 09	90-10	1 (mod.)	400	1,80
AM 10	90-10	1 (mod.)	200	0,90
AM 11	0-100	1	200	1,80
AM 12	0-100	1 (mod.)	200	1,80

\*Composição da PA6 na alimentação da extrusora, onde:

%G: Porcentagem de grânulos com cerca de 2,00 mm;

%F: Porcentagem de partículas micronizadas criogenicamente.

Beatrice [41] propôs o cálculo das taxas de cisalhamento máxima e mínima, devido ao fluxo de arraste, de acordo com as equações 4.8 e 4.9, respectivamente.

$$\dot{Y}_{\max} = \frac{\pi \cdot D \cdot N}{h_{\min, \text{malaxagem}}} \quad (4.8)$$

$$\dot{Y}_{\min} = \frac{\pi \cdot D \cdot N}{h_{\max, \text{transporte}}} \quad (4.9)$$

onde: D é o diâmetro da rosca;

N é o número de rotações por segundo da rosca;

$h_{\max, \text{transporte}}$  é a altura máxima do filete nos elementos de transporte (altura entre o fundo do canal e a parede interna do barril, considerando o cosseno do ângulo da rosca que é de 20°);

$h_{\min, \text{malaxagem}}$  é a altura mínima disponível para o fluxo de polímero nos blocos de malaxagem, considerando assim o máximo cisalhamento.

Os valores obtidos para as taxas de cisalhamento para cada condição de velocidade de rotação do parafuso são:

- Para 200 RPM:

$$\dot{\gamma}_{\max} = 1330 \text{ s}^{-1}; \dot{\gamma}_{\min} = 60 \text{ s}^{-1}.$$

- Para 400 RPM:

$$\dot{\gamma}_{\max} = 2660 \text{ s}^{-1}; \dot{\gamma}_{\min} = 120 \text{ s}^{-1}.$$

Estes cálculos consideram que o material fundido flui entre os blocos de malaxagem devido apenas à diferença de pressão, independentemente do ângulo que exista entre eles. No entanto, sabe-se que a espessura dos blocos de malaxagem e o ângulo formado entre eles, além da pressão, irão modificar o nível de cisalhamento. Nota-se que as duas condições de processo adotadas impõem ao fluxo um aumento na taxa de cisalhamento máxima de aproximadamente 50%.

O perfil de temperatura utilizado foi 225°C/225°C/230°C/230°C/230°C. E a temperatura do fundido foi de 245°C. A taxa de alimentação foi variada de acordo com a amostra entre 1,8 kg/h e de 0,9 kg/h, como comentado anteriormente. O torque da máquina variou entre 30 e 50%. Após o processamento, os materiais foram granulados para posterior moldagem por injeção.

#### **4.2.7 Moldagem dos corpos de prova por injeção**

Após a extrusão, granulação das composições e secagem dos grânulos a 80°C, por pelo menos 12 horas em estufa com circulação de ar, foram preparados os corpos de prova através de moldagem por injeção para ensaios mecânicos de tração e flexão, conforme as normas ISO 527 e ASTM D790, respectivamente. A partir destes corpos de prova também foram preparadas amostras para os ensaios de resistência ao impacto Izod, HDT e DMTA,

conforme ASTM D256 (método A), ASTM D648 e ASTM D4065. A moldagem por injeção foi realizada numa injetora automática da Wittmann Battenfeld modelo Plus 35-75 Unilog B2 do tipo rosca recíproca, com diâmetro de rosca de 25 mm mantendo os parâmetros de injeção constantes. As condições de processamento estão apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros de processamento dos nanocompósitos em injetora.

<b>Temperatura na zona de alimentação</b>	240°C
<b>Temperatura do canhão</b>	230°C
<b>Temperatura do bico de injeção</b>	220°C
<b>Temperatura do molde</b>	70°C
<b>Velocidade da rosca</b>	12 mm/min
<b>Velocidade de injeção</b>	63 cm <sup>3</sup> /min
<b>Dosagem</b>	29 cm <sup>3</sup>
<b>Contrapressão</b>	25 Bar
<b>Pressão de injeção</b>	1500 Bar
<b>Pressão de compactação</b>	320 Bar
<b>Tempo de injeção</b>	1,2 s
<b>Tempo de empacotamento</b>	12 s
<b>Tempo de resfriamento</b>	10 s

#### 4.2.8 Ensaio mecânicos sob flexão

Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D790:10 – “*Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*” em uma máquina universal de ensaios modelo 5569 da INSTRON, a temperatura ambiente, operando com célula de carga de 5000 N. O ensaio foi realizado a 0,1 mm/mm/min, conforme sugere a norma.

Estes ensaios foram realizados em 5 corpos de prova, previamente acondicionados por 96h a  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  e  $(50 \pm 5)\%$  de umidade antes dos ensaios. A carga foi aplicada em três pontos, sendo que o carregamento

máximo ocorre exatamente na metade da distância entre os dois apoios fixos (*span*). As dimensões nominais dos corpos de prova utilizados neste ensaio foram as seguintes: largura de 12,70 mm e espessura de 3,20 mm. Os corpos de prova com esta espessura exigem que a distância entre os dois apoios fixos (*span*) seja igual a 50 mm, conforme a equação 4.10:

$$L = (16 \pm 1)\bar{h} \quad (4.10)$$

onde: L é a distância entre dois apoios fixos e  $\bar{h}$  é a espessura média dos corpos de prova utilizado.

A tensão em flexão expressa em megapascal (MPa), foi calculada de acordo com a equação 4.11:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4.11)$$

onde: F é a força aplicada (em Newton);

L é a distância entre os apoios fixos, (em mm);

b é a largura dos corpos de prova (em mm) e

h é a espessura dos corpos de prova (em mm).

A deformação em flexão pode ser calculada para qualquer deflexão usando a equação 4.12.

$$\varepsilon_f = \frac{6Dh}{L^2} \quad (4.12)$$

onde:  $\varepsilon_f$  deformação em flexão;

D máxima deflexão no centro da barra;

h espessura do corpo de prova;

L distância entre os dois apoios fixos (*span*).

Para o cálculo do módulo em flexão inicialmente deve-se determinar as deformações individuais  $s_1$  e  $s_2$ , que correspondem à flecha na região linear inicial da curva tensão vs deformação. Os valores de  $s_1$  e  $s_2$  são calculados de acordo com a equação 4.13.

$$s_i = \frac{\varepsilon_{fi} L^2}{6h} \quad (i=1,2) \quad (4.13)$$

sendo:  $s_i$  a deflexão individual;

$\varepsilon_{fi}$  os valores individuais da deformação;

$L$  é a distância entre apoios;

$h$  é a espessura do corpo de prova.

Desta forma o módulo em flexão pode ser determinado de acordo com a equação 4.14:

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (4.14)$$

onde:  $\sigma_{f1}$  e  $\sigma_{f2}$  são as tensões medidas nos pontos de deflexão  $s_1$  e  $s_2$ , respectivamente [42].

Os testes foram realizados em 5 corpos de prova para cada composição e o valor médio das propriedades foi registrado junto com o desvio padrão para garantir uma dispersão confiável dos resultados.

#### 4.2.9 Resistência ao impacto Izod

A maioria dos materiais poliméricos é caracterizada mecanicamente para observar seu comportamento quando utilizado em aplicações estruturais. Como os materiais poliméricos apresentam um comportamento mecânico muito sensível à taxa de deformação, devido à sua natureza viscoelástica, então esse ensaio visa observar a resposta do material a este tipo de situação, mostrando

seu comportamento mecânico sob impacto. A habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso numa determinada aplicação [37].

Os ensaios de resistência ao impacto Izod das amostras foram realizados de acordo com a norma ASTM D256:10– “*Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*” (método A) na temperatura de 23°C em uma máquina de impacto modelo Impactor da Ceast em pelo menos 10 corpos de prova por composição, que foram entalhados em uma entalhadeira rotativa. O tratamento estatístico dos resultados será o mesmo realizado para os valores das propriedades de tração e flexão.

Para este ensaio podem ocorrer quatro tipos de falha decorrentes do impacto, classificadas da seguinte maneira:

- C: quando ocorre quebra completa do corpo-de-prova;
- H: quando ocorre quebra incompleta do corpo-de-prova sendo que as duas partes permanecem unidas por uma fibra muito fina como uma dobradiça;
- P: quando ocorre quebra incompleta que não se enquadra na definição H;
- NB: quando não ocorre quebra do corpo-de-prova.

A resistência ao impacto  $a_{cN}$  pode ser calculada em J/m ou kJ/m<sup>2</sup>. O valor de  $a_{cN}$  em J/m é calculado através da equação 4.15 e em kJ/m<sup>2</sup> através da equação 4.16:

$$a_{cN} = \frac{E_C}{h} \times 10^3 \text{ (J/m)} \quad (4.15)$$

onde:  $E_C$  é a energia real absorvida (em Joules);

$h$  é a espessura do corpo de prova (em mm).

$$a_{cN} = \frac{E_C}{h \cdot b_N} \times 10^3 \text{ (kJ/m}^2\text{)} \quad (4.16)$$

onde:  $E_C$  é a energia real absorvida (em Joules);

$h$  é a espessura do corpo de prova (em mm);

$b_N$  é a largura total do corpo de prova menos a largura do entalhe (em mm) [43].

#### 4.2.10 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) mede a resposta de um material a uma deformação oscilatória como função da temperatura. A aplicação desses ensaios será determinar as transições térmicas, assim como compreender os efeitos de modificação química e do processamento sobre a estrutura dos nanocompósitos poliméricos.

Este ensaio será realizado com o objetivo de medir os módulos elástico ( $E'$ ) e de dissipação viscosa ( $E''$ ), assim como o amortecimento mecânico ( $\tan\delta$ ) – equação 4.17. Através da avaliação do gráfico de  $\tan\delta$  em função da temperatura, espera-se obter informações relativas à interface entre a nanopartícula e a matriz. Quanto menor o pico no gráfico de  $\tan\delta$ , menor é a dissipação da sollicitação mecânica e, portanto, a interface se torna mais eficiente na transferência da sollicitação mecânica ao reforço, que é mais resistente [44].

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.17)$$

onde:  $E''$  = módulo de perda;

$E'$  = módulo de armazenamento.

Através desta técnica espera-se obter informações a respeito da interface reforço-matriz e rigidez das cadeias poliméricas, além da eficácia do tratamento superficial das nanopartículas.

As análises foram realizadas utilizando-se um analisador dinâmico-mecânico da TA Instruments, modelo DMA 800. Os corpos de prova utilizados foram os mesmos injetados para o ensaio mecânico de flexão, com dimensões

nominais de 12,70 de largura por 3,20 mm, mas foram usinados para ficarem com a metade do comprimento destes, dentro do especificado pela norma ASTM D4065:12 “*Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures*”. A solicitação foi realizada por flexão em geometria biengastada (garra *dual cantilever*), com frequência de 1 Hz. Todos os nanocompósitos obtidos pelo processamento por extrusão seguido de injeção foram analisados por essa técnica, na faixa de temperatura de -50 a 150°C e deformação de 0,1%.

#### **4.2.11 Análise termogravimétrica (TGA)**

A termogravimetria é definida como uma técnica termo analítica na qual a variação da massa de uma substância é medida em função da temperatura e tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [37].

Assim, o objetivo desta análise foi avaliar a estabilidade térmica dos constituintes das composições, o percentual de carga dos compósitos e o conteúdo de agente silano ligado às nanopartículas de sílica modificadas.

As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas em função da temperatura (DTG) foram obtidas em um analisador térmico TGA Q500 (TA Instruments), utilizando razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e suporte de amostra de alumina. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (23°C) até 830°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com vazão de gás de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

#### **4.2.12 Temperatura de distorção térmica (HDT)**

O ensaio de temperatura de distorção térmica (HDT) é um importante teste prático para se determinar a temperatura de amolecimento de um polímero. Para polímeros não carregados o ensaio de HDT, geralmente, registra uma temperatura um pouco acima da temperatura de transição vítrea

( $T_g$ ), ou em condições de fusão, logo abaixo da temperatura de desaparecimento completo da cristalinidade. Porém, se o polímero contém reforço, que aumenta seu módulo de elasticidade, a temperatura registrada será ligeiramente aumentada [45].

A Temperatura de Distorção Térmica – HDT para cada uma das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D648:07 – “*Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position*” e o equipamento utilizado nos ensaios foi um HDT-Vicat 4 U da Karg. Este ensaio foi realizado em dois corpos de prova para cada amostra e o resultado foi dado pela média aritmética dos valores da temperatura medida.

O ensaio consiste em submeter uma barra de seção transversal retangular a um esforço de flexão sob três pontos (dois pontos de apoio e uma carga no centro – Figura 4.4) [46].

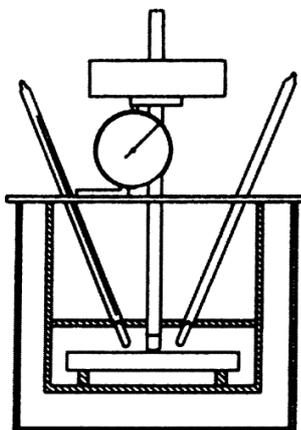


Figura 4.4 – Esquema do ensaio de HDT segundo a norma ASTM D648 [46].

A carga é aplicada de modo que a tensão na superfície externa atinja 1,82 MPa ou 0,455 MPa. As amostras são imersas sob carga em um meio de transferência de calor, neste caso, o meio de transferência de calor empregado foi o óleo de silicone, aquecido continuamente na razão de 120°C/min. Os corpos de prova foram ensaiados nas condições de 1,82 MPa utilizando *span* de 100mm. A temperatura em que o corpo de prova atingir uma deflexão padrão de 0,25 mm é a HDT.

Para se determinar a força que deve ser aplicada aos corpos de prova, de modo que a tensão na fibra externa atinja o valor desejado, é usada a equação 4.18 para a geometria de ensaio *edgewise* (Figura 4.5) [46].

$$F = \frac{2 \cdot \sigma \cdot b \cdot h^2}{3 \cdot L} \quad (4.18)$$

onde:  $\sigma$  é a máxima tensão na superfície do corpo de prova em MPa;

$b$  é a largura em milímetros do corpo de prova;

$h$  é a espessura em milímetros do corpo de prova;

$L$  é o *span* em milímetros (distância entre os apoios do corpo de prova)

[46].

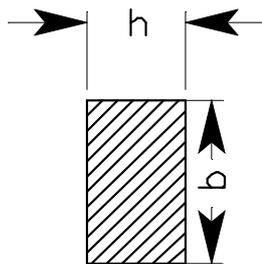


Figura 4.5 – Geometria *edgewise* para o ensaio de HDT [46].

#### 4.2.13 Caracterização microestrutural

##### 4.2.13.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microscópicas foram realizadas com o objetivo de observar as características morfológicas encontradas (tipo de interface, presença ou não de aglomerados, assim como a dispersão e distribuição dos reforços), associando-as aos resultados obtidos nas análises mecânicas e termomecânicas dos diferentes compósitos preparados.

As amostras foram obtidas a partir da parte central dos corpos de provas injetados para ensaio mecânico de flexão à partir de um entalhe próximo ao seu centro e imersas em nitrogênio líquido à aproximadamente  $-195^{\circ}\text{C}$  durante

5 minutos. Em seguida, as amostras foram rapidamente removidas do nitrogênio e fraturadas na região do entalhe. A superfície analisada corresponde ao plano normal à direção de preenchimento da cavidade do molde de injeção do corpo de prova.

Foi utilizada a fratura criogênica para evitar escoamento da matriz polimérica, que pode alterar a estrutura do nanocompósito após seu processamento.

Pelo fato de o polímero utilizado não ser condutor, sua superfície fica carregada eletricamente, em consequência do acúmulo de elétrons do feixe eletrônico primário do MEV, alterando a emissão de elétrons secundários e prejudicando as imagens obtidas. Para reduzir este efeito, as amostras foram fixadas com uma fita de carbono num suporte metálico utilizado neste microscópio. As superfícies de análise das amostras foram revestidas com uma camada de material condutor por deposição de ouro (Au) em vácuo a alta temperatura, a fim de reduzir os efeitos térmicos do feixe eletrônico sobre o polímero, principalmente em altas resoluções de imagem, que causam aumentos de temperatura [47].



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

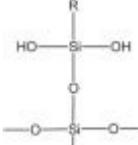
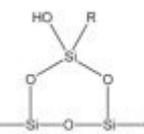
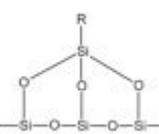
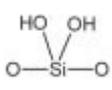
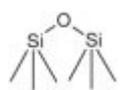
### 5.1 Caracterização da nanosílica após modificação superficial

#### 5.1.1 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido do $^{29}\text{Si}$

Após a execução do procedimento descrito no item 4.2.1 para modificação superficial da nanosílica, através da funcionalização pelo agente silano 3-APTMS, foram feitas análises de RMN para identificar a presença de ligações que caracterizassem a funcionalização da nanosílica. Na Figura 5.1 a e b são apresentados os espectros de RMN no estado sólido do  $^{29}\text{Si}$  para a nanosílica pura, ou seja, antes de proceder a modificação superficial, e para a nanosílica após a sua funcionalização com o agente silano 3-APTMS, respectivamente.

As regiões de deslocamento químico  $\delta_{\text{Si}}$  no espectro de ressonância para o elemento  $^{29}\text{Si}$  e as possíveis estruturas químicas associadas a elas são resumidas na Tabela 5.1 [32,48]. São possíveis de ocorrer três tipos de ancoramentos entre o agente silano e a superfície da sílica, quando os silanóis dessa superfície reagem com o grupo funcional do silanotrifuncional. As possíveis estruturas a serem formadas são a mono, bi ou tridentada, que podem ser resultado da reação de um, dois e três grupos funcionais da molécula do agente silano com os silanóis na superfície da sílica, respectivamente.

Tabela 5.1 – Deslocamentos químicos das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  modificadas com 3-APTMS sob análise de RMN. Adaptado de [32,48].

Estrutura monodentada ( $T^1$ )	Estrutura bidentada ( $T^2$ )	Estrutura tridentada ( $T^3$ )	Silanóis geminais ( $Q^2$ )	Silanóis livres ( $Q^3$ )	Siloxano ( $Q^4$ )
-50...-45 ppm	-60...-55 ppm	-70...-65 ppm	-90 ppm	-100 ppm	-110...-120 ppm
					

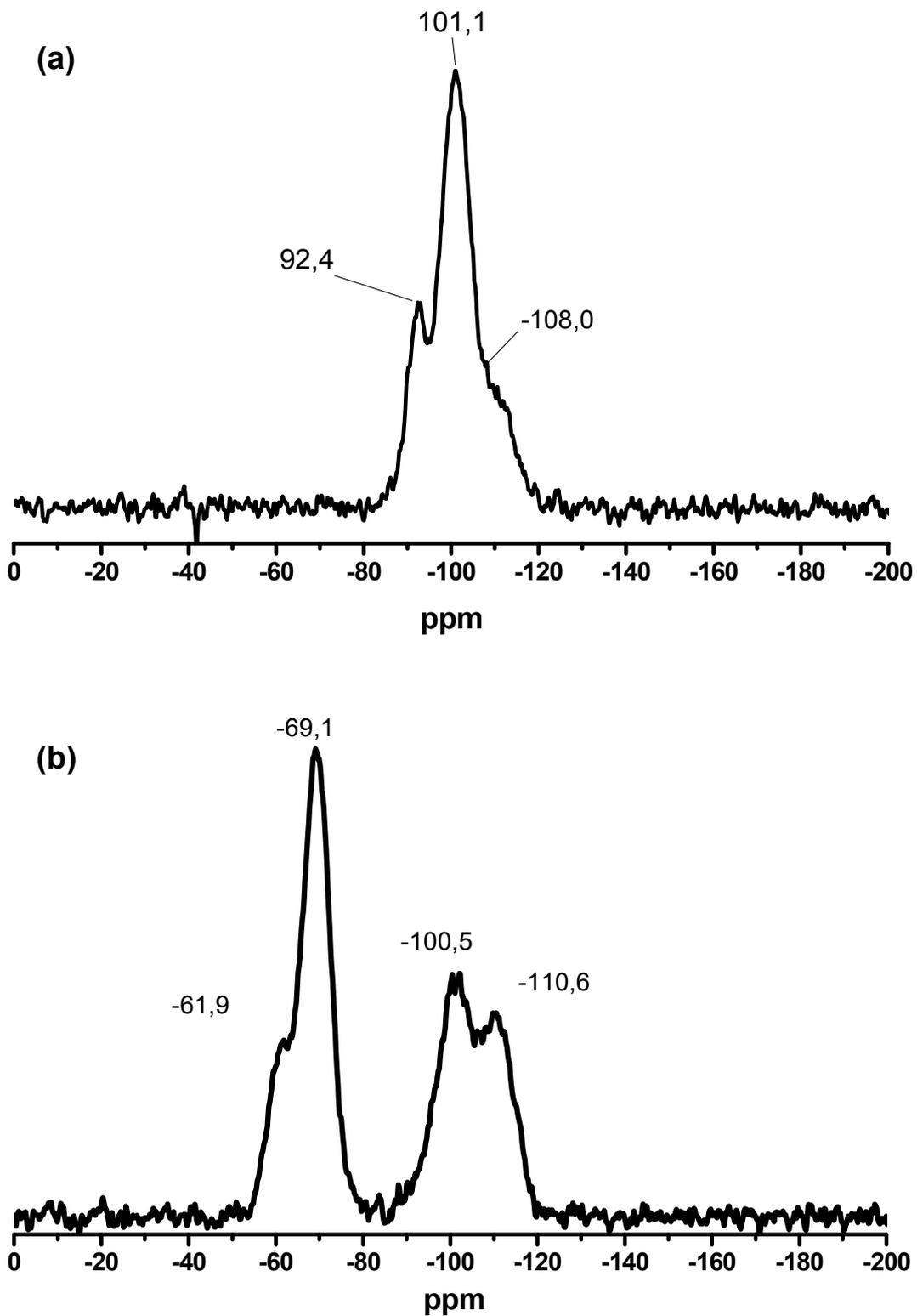


Figura 5.1 – Espectro de ressonância magnética no estado sólido do  $^{29}\text{Si}$  para as partículas de nanosílica (a) não modificadas e (b) modificadas.

O espectro de RMN da sílica não modificada (Figura 5.1.a) mostra três sinais a  $-92,4$  ( $Q^2$ ),  $-101,1$  ( $Q^3$ ) e  $-108,0$  ( $Q^4$ ) ppm, os quais são atribuídos a silanóis geminais, silanóis livres e siloxanos, respectivamente. Já o espectro da sílica modificada (Figura 5.1.b), mostra que a funcionalização da superfície da nanosílica pelo agente silano 3-APTMS resultou na redução das intensidades dos sinais referentes aos grupamentos de silanóis geminais e de silanóis livres, em comparação com o sinal referente aos grupos siloxanos. Nota-se que o pico atribuído aos silanóis geminais desaparece do espectro em maior medida que a redução do pico referente aos silanóis livres. Além disso, há o aparecimento de outros dois sinais a  $-61,9$  ( $T^2$ ) e  $-69,1$  ( $T^3$ ), que são característicos do aparecimento de estruturas de silano bi e tridentadas, respectivamente. Estes picos observados no intervalo de  $-50$  a  $-80$  ppm mostram que a superfície da nanosílica foi modificada, sendo estes sinais atribuídos às diferentes estruturas de silano, como apresentadas na Tabela 5.1. Tais resultados estão em concordância com outros estudos [32,48].

Portanto, através dos resultados apresentados, obtidos pela técnica de ressonância magnética (RMN), pode-se verificar que ocorreu a modificação química superficial da nanosílica por meio da funcionalização pelo agente silano 3-APTMS.

### **5.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)**

Esta técnica foi utilizada como complementar à análise de ressonância magnética. Assim, procedeu-se a subtração dos espectros no infravermelho das nanopartículas de  $SiO_2$  não modificadas e modificadas superficialmente com o agente silano 3-APTMS.

Assumindo a reação simplificada entre a sílica e o 3-APTMS (mostrada na Figura 4.2) é possível observar que quando a funcionalização ocorre, há a introdução de um grupo amina ( $-NH_2$ ) e um grupo alquila ( $-C_3H_6$ ), que não estavam presentes na superfície da sílica antes do procedimento de modificação.

A Figura 5.2 representa a subtração de espectros de FT-IR da  $\text{SiO}_2$  não modificada e modificada com 3-APTMS, onde é possível verificar o pico de absorção a  $1558\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração de flexão da ligação N–H [2]. Também os picos a  $2944\text{ cm}^{-1}$  e  $2838\text{ cm}^{-1}$ , que são associados à vibração de alongamento assimétrica e simétrica do grupo metileno (C–H), respectivamente. E os picos a  $1489\text{ cm}^{-1}$  e a  $1385\text{ cm}^{-1}$ , característicos das ligações Si–O–C e O–Si, respectivamente [49]. De acordo com Xanthos [5], o agente silano fisicamente absorvido pelo óxido é facilmente removível por lavagem com solvente. Assim, uma vez que o resíduo (não reagido) e o APTMS absorvidos fisicamente foram extraídos por lavagem com etanol, então se pode garantir que não há presença de agente silano no óxido analisado e conclui-se que a nanosílica foi recoberta com sucesso pelo agente de acoplamento 3-APTMS.

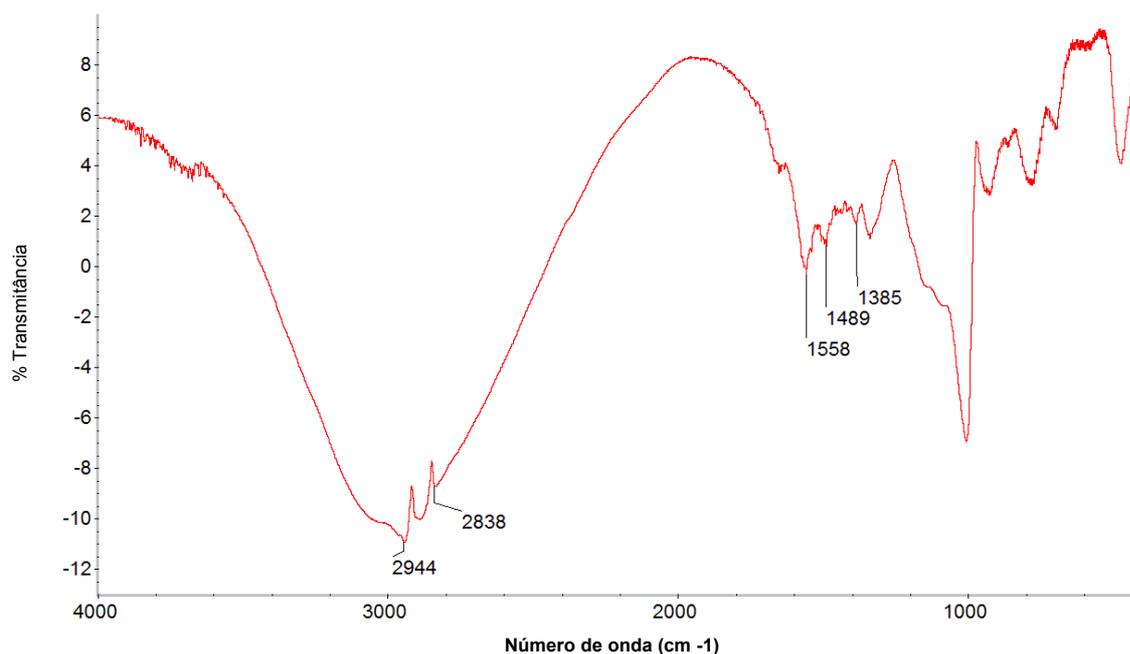


Figura 5.2 – Subtração dos espectros de FT-IR das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  não modificadas e modificadas com 3-APTMS.

Portanto, diante dos resultados apresentados para espectroscopia de ressonância magnética e de infravermelho, concluímos que a superfície da nanosílica foi enxertada pelo agente silano 3-aminopropiltrimetoxisilano. Além

disso, pode-se observar que o procedimento utilizado para modificação do óxido foi eficiente, formando estruturas bi e tridentadas na superfície da nanosílica.

## 5.2 Caracterização térmica da poliamida 6

Antes do processamento da PA6, foi realizada a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para obter as transições térmicas presentes neste polímero, a fim de orientar na decisão da temperatura a ser utilizada nos processamentos com este material.

Na Figura 5.3 são apresentadas as curvas de DSC da PA6 conforme recebida do fornecedor. As transições térmicas deste polímero estão resumidas na Tabela 5.2.

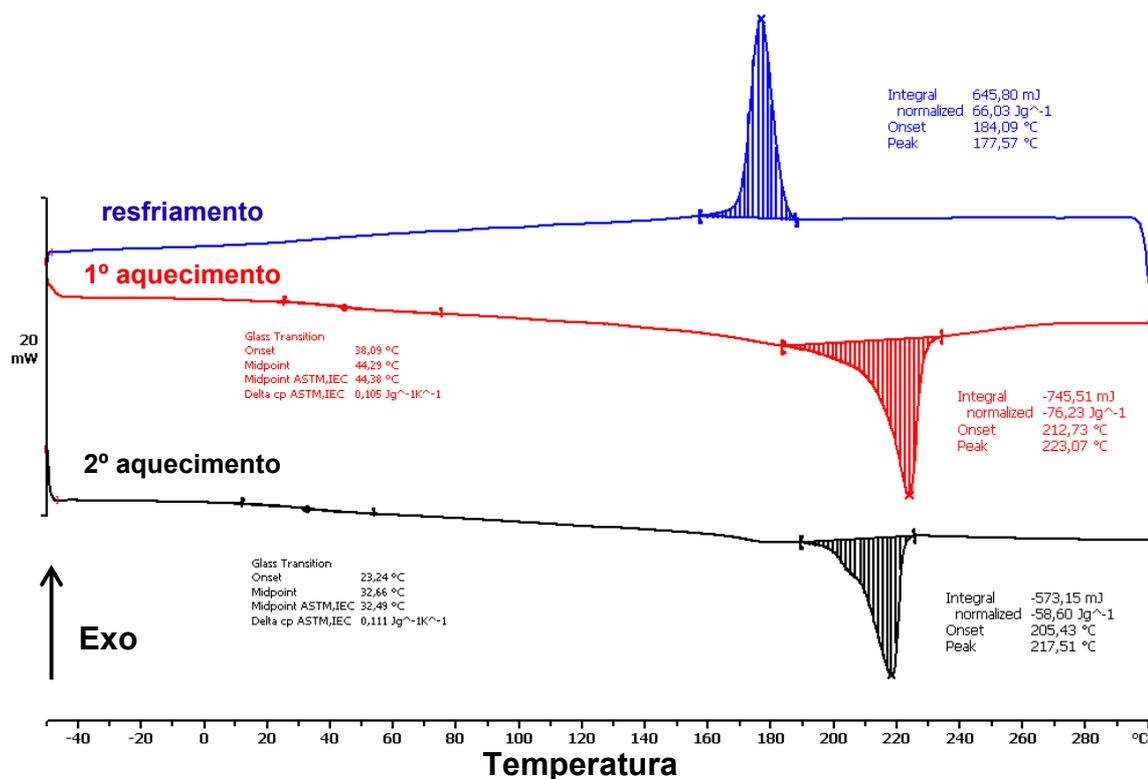


Figura 5.3 – Curvas de DSC da PA6 pura como recebida do fornecedor.

Tabela 5.2 – Transições térmicas da PA6.

Amostra	1º aquecimento			2º aquecimento			Resfriamento	
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
<b>PA6</b>	44,4	223,1	-76,23	32,5	217,5	-58,60	177,6	66,03

Com base na análise de DSC, foi definida a temperatura utilizada nos processamentos com este polímero, sendo seu valor de 250°C. Esta temperatura foi definida aumentando-se, em aproximadamente 30°C, o valor obtido para a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) da PA6, que foi de 223°C, a fim de garantir sua fusão completa nos equipamentos de processamento.

### 5.3 Estudo para determinação das condições de processamento dos nanocompósitos no reômetro de torque

A preparação dos nanocompósitos foi feita primeiramente em reômetro de torque. Para isso foi necessário estabelecer previamente os parâmetros a serem utilizados na obtenção dos nanocompósitos. Assim, processou-se a poliamida 6 pura no reômetro de torque variando-se em dois níveis os parâmetros analisados, que foram: tempo de permanência do polímero no interior da câmara (3 e 6 minutos); velocidade de rotação dos rotores (75 e 150 RPM) e volume aparente de enchimento da câmara (65 e 80%). A temperatura de processamento foi mantida em 250°C em todos os experimentos, conforme discutido anteriormente.

Abaixo são apresentados os gráficos da reometria de torque para todos os processamentos da poliamida 6 pura, sendo na Figura 5.4 o gráfico cujo tempo de residência na câmara foi T1 = 3min. e na Figura 5.5 o gráfico com tempo de residência de T2 = 6min.

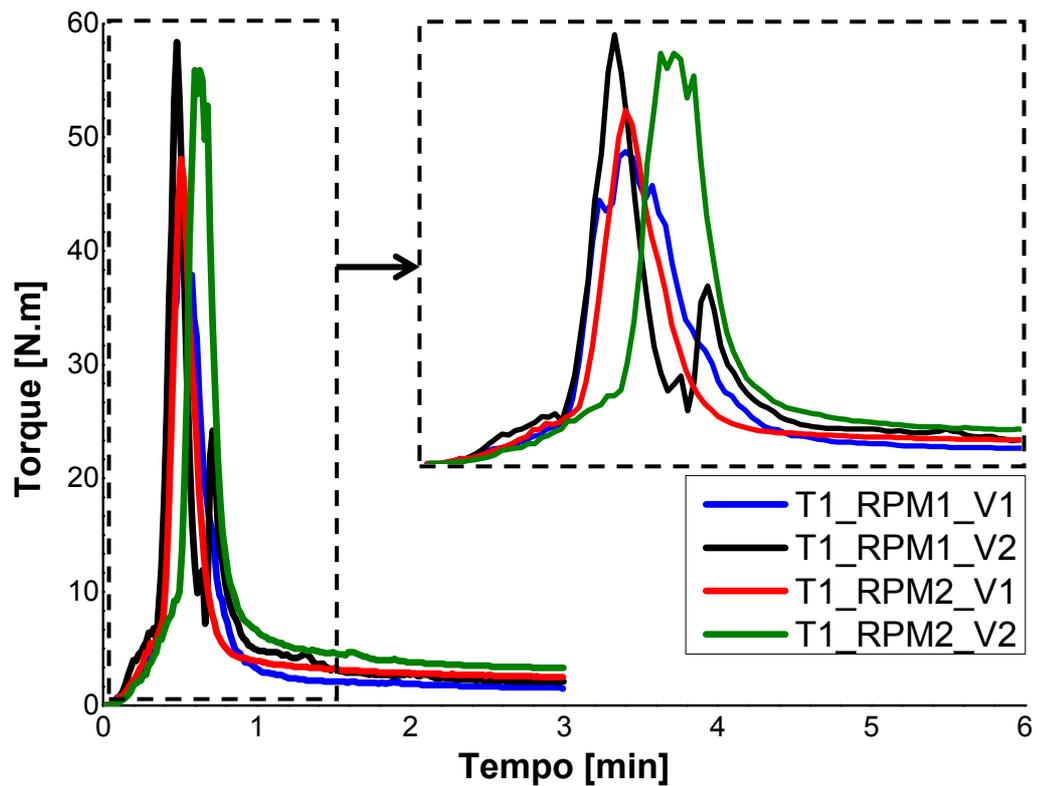


Figura 5.4 – Gráfico de reometria de torque da PA6 pura processada no misturador interno com tempo de residência na câmara T1 = 3min.

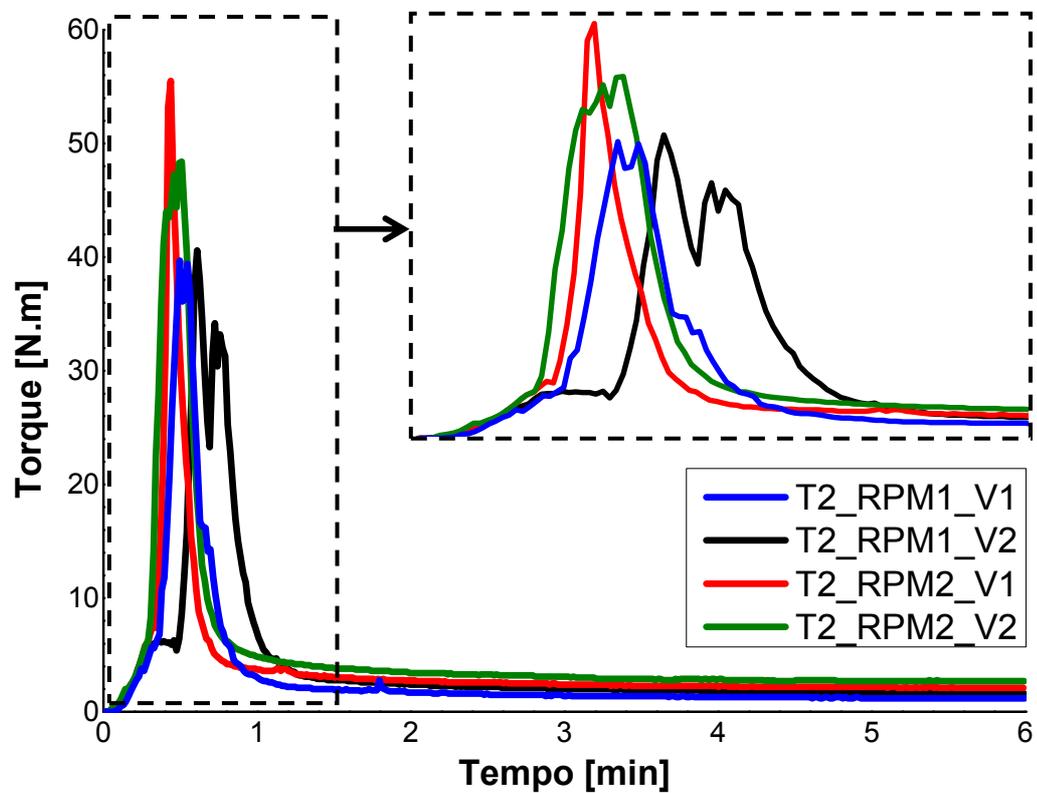


Figura 5.5 – Gráfico de reometria de torque da PA6 pura processada no misturador interno com tempo de residência na câmara T2 = 6min.

Para todas as misturas observa-se a presença de um pico, relacionado à adição da poliamida 6 na câmara, e a subsequente queda na viscosidade devido à fusão polímero. Após a fusão e homogeneização do fundido polimérico, o torque tende a estabilizar num valor constante, chamado de torque de equilíbrio ( $T_{eq}$ ). Os valores do torque de equilíbrio para todas as condições de processamento, após 2 minutos de mistura, encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Torque de equilíbrio ( $T_{eq}$ ) após 2 min. de mistura.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{eq}</math> (N.m)</b>
<b>T1_RPM1_V1</b>	1,9
<b>T1_RPM1_V2</b>	2,7
<b>T1_RPM2_V1</b>	2,8
<b>T1_RPM2_V2</b>	3,8
<b>T2_RPM1_V1</b>	1,7
<b>T2_RPM1_V2</b>	2,4
<b>T2_RPM2_V1</b>	2,7
<b>T2_RPM2_V2</b>	3,4

Analisando a forma das curvas, que mostram o comportamento do polímero fundido, parece que não houve reações de degradação da matriz polimérica nas condições utilizadas, isto porque não se observou decaimento das curvas de torque após o equilíbrio. Além disso, analisando ambos os gráficos no tempo de mistura de dois minutos, isto é, depois de alcançado o torque de equilíbrio, pode-se observar que as variáveis de processamento têm a mesma influência no torque para ambos os tempos de mistura. Isto pode ser um indicador de que se alcançou um adequado controle do processo de mistura. Observa-se, por exemplo, que independentemente do tempo de mistura no reômetro, os maiores valores de  $T_{eq}$  ocorreram para as amostras T1\_RPM2\_V2 e T2\_RPM2\_V2, indicando que o maior volume de preenchimento da câmara do reômetro e a maior velocidade de rotação dos rotores fizeram com que fosse consumida mais energia para misturar a PA6. O inverso também é observado com as amostras T1\_RPM1\_V1 e T2\_RPM1\_V1. Isto está de acordo com o esperado, pois quanto maior o volume de polímero dentro da câmara e também da velocidade dos rotores, maior deve ser a

energia gasta nos rotores do reômetro de torque. Com isso, verifica-se que o equipamento é bastante preciso no controle das variáveis de processo e do processamento.

Não foi possível determinar diretamente pelas curvas de torque, a partir dos gráficos apresentados, a viscosidade do polímero, porque as amostras foram submetidas a diferentes condições de processamento. No entanto, é possível observar pela comparação dos gráficos, para ambos os tempos de mistura, que a poliamida processada com maior volume aparente de enchimento da câmara e maior velocidade de rotação dos rotores (RPM2\_V2) apresentou o maior valor de torque final, enquanto o menor valor final de torque foi observado para o menor volume de enchimento da câmara e menor velocidade de rotação dos rotores (RPM1\_V1). Vale salientar que a taxa de cisalhamento neste tipo de misturador interno é baixa, e mesmo um aumento em duas vezes no valor da velocidade de rotação não causou aumento suficiente no torque para se notar uma redução significativa na viscosidade do polímero.

De acordo com a literatura, Cheng et al. [50] propuseram que o torque de um polímero fundido no misturador interno é função exponencial do volume aparente de preenchimento da câmara do reômetro de torque, ou seja, quanto maior o volume de preenchimento, maior o torque de equilíbrio. Estes resultados estão de acordo com os apresentados na Tabela 5.3.

Após o processamento, a poliamida foi analisada através dos ensaios de viscosidade de soluções diluídas, para determinação da viscosidade inerente, e reometria capilar, para avaliação do índice de comportamento de fluxo e do índice de consistência.

### **5.3.1 Avaliação da degradação por viscosidade de soluções diluídas**

Os valores da viscosidade inerente (calculada de acordo com a equação apresentada na Tabela 4.3) e o desvio padrão da medida para as amostras de PA6 pura processadas no reômetro de torque nas condições citadas no item anterior são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Viscosidade inerente da poliamida 6 pura e das amostras processadas em diferentes condições no reômetro de torque.

<b>Amostra</b>	<b><math>\eta_{in}</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>PA6 pura</b>	122,81	0,72
<b>T1_RPM1_V1</b>	112,54	0,55
<b>T1_RPM1_V2</b>	118,27	0,56
<b>T1_RPM2_V1</b>	116,52	3,26
<b>T1_RPM2_V2</b>	116,80	3,31
<b>T2_RPM1_V1</b>	114,29	1,56
<b>T2_RPM1_V2</b>	118,76	0,20
<b>T2_RPM2_V1</b>	111,91	2,20
<b>T2_RPM2_V2</b>	119,58	1,42

De acordo com os resultados apresentados, pode-se verificar que as condições T1\_RPM1\_V2, T1\_RPM2\_V2, T2\_RPM1\_V2 e T2\_RPM2\_V2 foram as quatro amostras que resultaram em maior viscosidade inerente, ou seja, possivelmente menor degradação da poliamida 6. Como pode ser observado, isso ocorreu para as amostras com maior volume aparente de preenchimento da câmara (V2). Uma possível explicação para maior viscosidade nas amostras que preencheram o maior volume da câmara é que, com maior volume de polímero fundido, existiria menor possibilidade do material ficar estagnado nas paredes e nos rotores do reômetro que estão em temperatura elevada (250°C), o que poderia levar a degradação da PA6. Ou seja, com maior volume de material haveria troca mais frequente do material em contato com as paredes e rotores do reômetro. Estes resultados demonstram que as curvas de torque não permitiram avaliar a degradação durante o processamento, mostrando que, neste caso, a reometria de torque não seria ferramenta ideal para avaliar a degradação da PA6.

Assim, foi feita análise de variância dos dados obtidos para verificar os principais efeitos de cada parâmetro de processamento na viscosidade inerente. Para tanto, foi utilizado o software Minitab17 e o gráfico obtido para os principais efeitos é mostrado na Figura 5.6.

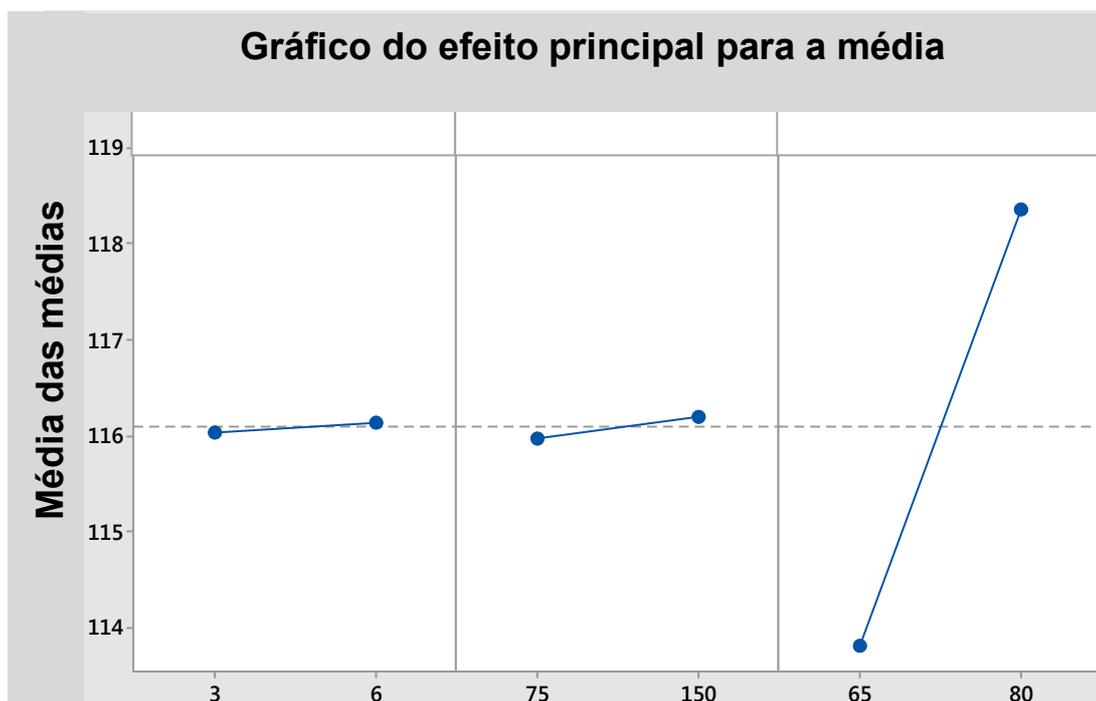


Figura 5.6 – Gráfico do efeito principal dos parâmetros de processamento no reômetro de torque sobre a viscosidade inerente da poliamida 6 pura.

A porcentagem de contribuição de cada parâmetro na propriedade analisada (viscosidade inerente) foi determinada de acordo com a equação 5.1 [51]. Os valores para a porcentagem de contribuição são apresentados na Tabela 5.5.

$$C_{\%} = \frac{SS_i}{SS_{total}} \times 100\% \quad (5.1)$$

onde:  $SS_i$  é a soma dos quadrados dos valores para um parâmetro e  $SS_{total}$  é a soma dos quadrados total.

Tabela 5.5 – Porcentagem de contribuição dos parâmetros avaliados no processamento no reômetro de torque sobre o a viscosidade inerente da poliamida 6.

<b>Parâmetro</b>	<b>SS<sub>i</sub></b>	<b>C%</b>
<b>Tempo de residência do polímero na câmara</b>	0,0210	0,036
<b>Velocidade de rotação dos rotores</b>	0,1128	0,195
<b>Volume aparente de enchimento de polímero na câmara</b>	41,1778	70,915
<b>Erro</b>	16,7533	28,853
<b>SS<sub>total</sub></b>	58,0650	-

A partir da Tabela 5.5 é possível observar que o volume aparente de enchimento de polímero na câmara é o parâmetro que tem maior efeito sobre a viscosidade inerente. O parâmetro com segunda maior contribuição foi a velocidade de rotação dos rotores e o parâmetro que menor influência exerceu sobre a viscosidade inerente do polímero foi o tempo de residência do polímero na câmara de mistura. Era esperado que o maior tempo de residência dentro do reômetro pudesse ser a variável de maior influência sobre a degradação e viscosidade da PA6, pois o polímero permanece por mais tempo sob efeito da temperatura. Isto, no entanto, não ocorreu e os resultados desta análise indicam que a maior mistura do polímero dentro do reômetro, resultado do maior volume de enchimento e da rotação dos rotores, tem influência muito mais relevante. Isto pode ter ocorrido porque como a câmara do reômetro está com maior volume de material, a troca de posições do material dentro da câmara é maior e ocorreria com maior facilidade do que a câmara com menos material, que poderia se estagnar em determinados pontos da câmara, causando degradação térmica.

### 5.3.2 Reometria capilar

Com o objetivo de se observar o comportamento do polímero após o processamento no reômetro de torque, também foi realizado ensaio de reometria capilar na poliamida 6.

As curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento são mostradas na Figura 5.7 para a poliamida 6 pura processada nas condições definidas no item 4.2.3.1.

Também, como discutido anteriormente, os valores da consistência do fluido ( $K$ ) e do índice de potência ( $n$ ) foram obtidos por regressão linear dos gráficos em escala logarítmica da taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.6.

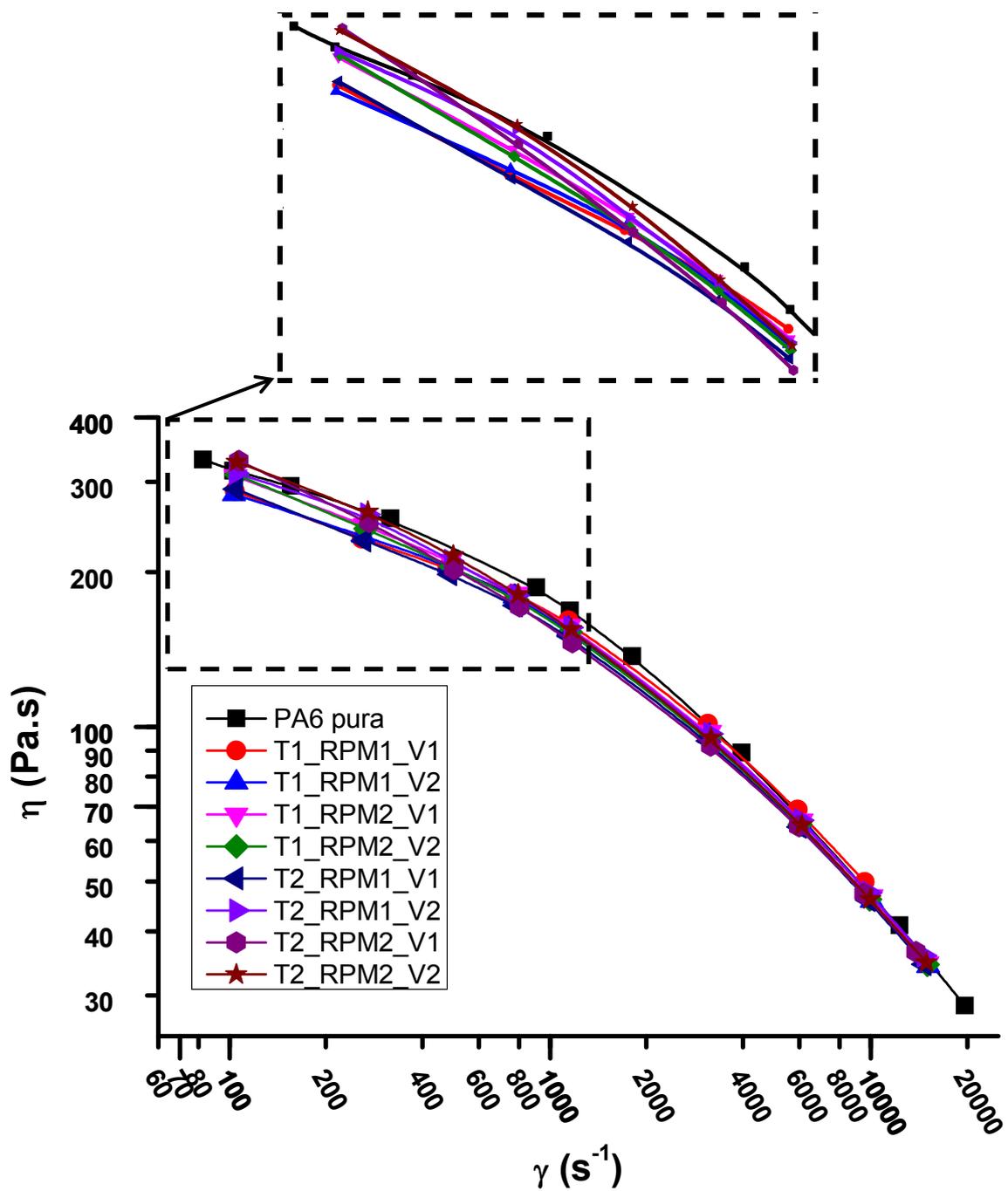


Figura 5.7 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a poliamida 6 pura processada no reômetro de torque variando-se os parâmetros de processamento.

Tabela 5.6 – Valores de índice de potência e consistência para todas as amostras de poliamida 6 pura processadas no reômetro de torque.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de potência[n]</b>	<b>Consistência (Pa.s<sup>n</sup>)</b>
PA6 pura	0,546	3341
T1_RPM1_V1	0,614	2064
T1_RPM1_V2	0,565	2759
T1_RPM2_V1	0,555	3074
T1_RPM2_V2	0,552	3081
T2_RPM1_V1	0,564	2736
T2_RPM1_V2	0,552	3162
T2_RPM2_V1	0,544	3283
T2_RPM2_V2	0,537	3536

Avaliando os resultados de reometria capilar por meio da consistência das diferentes amostras, observa-se que a condição de processamento que resultou em maior viscosidade e, portanto, em menor degradação do polímero foi a T2\_RPM2\_V2, isto é, tempo de 6 minutos de permanência do polímero na câmara, rotação de 150 RPM dos rotores e volume aparente de 80% de enchimento da câmara. Esta foi também a condição de maior viscosidade inerente. A condição T1\_RPM1\_V1 foi aquela que apresentou a menor consistência e, possivelmente, a maior degradação da PA6, condição esta que também apresentou um dos menores valores de viscosidade inerente. Apesar dos extremos de viscosidade inerente e consistência coincidirem com as mesmas condições de processamento da PA6, é difícil fazer uma correlação direta entre os dois ensaios, devido ao princípio de cada um deles, e da quantidade de cada material envolvido no ensaio. Enquanto na viscosidade inerente utiliza-se 0,145 g, na reometria capilar utiliza-se cerca de 20-25 gramas.

Assim, em função dos resultados obtidos pelas avaliações da influência das condições de processamento, por meio das medidas de viscosidade inerente e reometria capilar, foi escolhida a condição com tempo de 6 minutos, velocidade de rotação dos rotores de 150 RPM e 80% de volume aparente de enchimento da câmara do reômetro para o processamento dos nanocompósitos de poliamida 6 com nanosílica não modificada e modificada superficialmente com agente silano 3-APTMS. Tal condição foi escolhida por

ter resultado em menor degradação do polímero após seu processamento, como discutido nos itens anteriores.

#### 5.4 Avaliação dos nanocompósitos obtidos em reômetro de torque

Após a definição das condições de processamento no reômetro de torque, os nanocompósitos com 1, 2 e 4 %m. de sílica não modificada e modificada superficialmente pelo agente silano 3-aminopropiltrimetoxisilano foram obtidos para avaliação das propriedades térmicas e mecânicas.

Os valores das taxas de cisalhamento, máxima e mínima às quais o polímero foi submetido no rotor direito, são dados pelas equações 2.1 e 2.2 [24], respectivamente, resultando nos seguintes valores:

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{2 \cdot r_1 \cdot \pi \cdot n_{12}}{y_1} = 204,2 \text{ s}^{-1}$$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{2 \cdot r_2 \cdot \pi \cdot n_{12}}{y_2} = 20,1 \text{ s}^{-1}$$

onde:  $r_1 = 18,2 \text{ mm}$ ;

$r_2 = 11,0 \text{ mm}$ ;

$y_2 = 8,6 \text{ mm}$ ;

$y_1 = 1,4 \text{ mm}$ ;

$n_{12} = n_{11}/60 [\text{s}^{-1}] = 2,5 \text{ s}^{-1}$ .

Esses valores são para o rotor direito, que gira na velocidade de rotação configurada pelo software da máquina (150 rpm). Já o rotor esquerdo, como dito anteriormente, gira numa razão de 2/3 da velocidade de rotação do rotor direito. Tem-se então que as taxas de cisalhamento máximas e mínimas no rotor esquerdo são:

$$\dot{\gamma}_3 = \frac{2 \cdot r_1 \cdot \pi \cdot n_{21}}{y_1} = 136,1 \text{ s}^{-1}$$

$$\dot{\gamma}_4 = \frac{2 \cdot r_2 \cdot \pi \cdot n_{21}}{y_2} = 13,4 \text{ s}^{-1}$$

onde:  $n_{21} = 0,66 \cdot n_{11}$ .

#### 5.4.1 Avaliação do grau de cristalinidade e das propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque

A massa polimérica fundida, obtida no reômetro de torque foi moldada por compressão para obtenção de placas para posterior usinagem dos corpos de prova para tração. Após a obtenção desses corpos de prova, uma fração deles foi analisada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para se observar possíveis alterações nas propriedades térmicas devido à adição do reforço, podendo isto ser um indicativo da interação interfacial entre o reforço e o polímero, assim como das condições de processo a que eles foram submetidos. Além disso, o grau de cristalinidade também foi avaliado, uma vez que a incorporação de reforço pode alterar essa característica e levar a uma mudança nas propriedades mecânicas de tração [30,52]. As propriedades térmicas obtidas no DSC estão resumidas na Tabela 5.7 para todos os compósitos obtidos no reômetro de torque.

Tabela 5.7 – Propriedades térmicas da poliamida 6 e dos nanocompósitos após processamento no reômetro de torque.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)
PA6	217,5	177,6	66,03	34,75
PA6 + 1%SiO <sub>2</sub> (unmod)	218,2	185,4	65,28	34,70
PA6 + 1%SiO <sub>2</sub> (mod)	219,5	183,2	64,54	34,31
PA6 + 2%SiO <sub>2</sub> (unmod)	218,2	184,3	66,51	35,72
PA6 + 2%SiO <sub>2</sub> (mod)	219,7	183,0	65,81	35,34
PA6 + 4%SiO <sub>2</sub> (unmod)	219,5	183,5	63,74	34,95
PA6 + 4%SiO <sub>2</sub> (mod)	219,4	182,6	62,84	34,45

A cristalinidade dos nanocompósitos foi avaliada conforme descrito anteriormente no item 4.2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Pelos dados apresentados na Tabela 5.7 é possível verificar que houve um ligeiro aumento da temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos nanocompósitos, em comparação com a matriz de poliamida 6. Ademais, para os nanocompósitos com 1 e 2 %m. de reforço o aumento na  $T_m$  foi maior para aqueles compósitos com nanosílica modificada superficialmente, em comparação com os nanocompósitos com nanosílica não modificada. Esta alteração não foi perceptível para os nanocompósitos com 4 %m. de reforço. Isto também foi observado no trabalho de Meng et al. [30].

Já para a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), o efeito foi mais significativo e houve aumento da  $T_c$  com a incorporação de nanosílica para todos os nanocompósitos. De acordo com Meng et al. [30] tal fato se deve ao nanoreforço atuar como um agente nucleante heterogêneo para a fase cristalina nos nanocompósitos. Contrariamente ao que foi obtido no trabalho de Meng et al. [30], que se assemelha a este por ter utilizado um modificador superficial para nanotubos de carbono com um grupamento amina em sua extremidade, no presente trabalho o aumento da  $T_c$  foi maior para os nanocompósitos com nanosílica não modificada em comparação com os nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente. Possivelmente, isto ocorreu devido ao baixo cisalhamento imposto ao nanocompósito quando processado no reômetro de torque, assim como à baixa dispersão do reforço na matriz de PA6.

A entalpia de fusão e conseqüentemente o grau de cristalinidade não foram influenciados intensamente pela adição do nanoreforço à matriz polimérica, porém existiu uma ligeira tendência de aumento na cristalinidade nos compósitos com nanopartículas não modificadas.

Como será visto a seguir, isto pode justificar a pequena alteração das propriedades mecânicas sob tração entre os nanocompósitos processados no reômetro de torque, cujos corpos de prova foram obtidos por moldagem por compressão, visto que o maior grau de cristalinidade para um dado polímero geralmente implica em propriedades mecânicas maiores [30].

### 5.4.2 Ensaio mecânicos de tração

Os gráficos obtidos para os ensaios de tração dos nanocompósitos, após processamento no reômetro de torque, são apresentados no APÊNDICE A e as propriedades obtidas nestes ensaios encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Propriedades mecânicas de tração dos nanocompósitos processados no reômetro de torque.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PA6 + 1%SiO <sub>2</sub>	3,18 ± 0,39	64,1 ± 1,8	69,0 ± 1,8	16,7 ± 3,2
PA6 + 1%SiO <sub>2</sub> (mod)	3,47 ± 0,30	50,7 ± 2,3	50,8 ± 2,3	1,7 ± 0,2
PA6 + 2%SiO <sub>2</sub>	2,90 ± 0,09	59,4 ± 2,7	59,4 ± 2,7	2,9 ± 0,4
PA6 + 2%SiO <sub>2</sub> (mod)	2,93 ± 0,17	61,4 ± 1,5	61,5 ± 1,5	3,3 ± 0,3
PA6 + 4%SiO <sub>2</sub>	3,18 ± 0,23	51,2 ± 2,3	51,4 ± 2,3	2,0 ± 0,1
PA6 + 4%SiO <sub>2</sub> (mod)	3,00 ± 0,17	43,4 ± 7,1	43,5 ± 7,0	1,8 ± 0,4

#### 5.4.2.1 Módulo de elasticidade (E)

O gráfico da Figura 5.8 apresenta o módulo elástico sob tração da matriz de PA6 e dos nanocompósitos de PA6/SiO<sub>2</sub>. A introdução de nanosílica (fase de alta rigidez) na matriz de poliamida 6 (fase de baixa rigidez) resulta num aumento do módulo elástico em relação à matriz polimérica pura. Isto ocorre devido à substituição parcial de uma fase de baixa rigidez (PA6) por outra de alta rigidez (SiO<sub>2</sub>) e imobilização das cadeias poliméricas na interface polímero-carga [47].

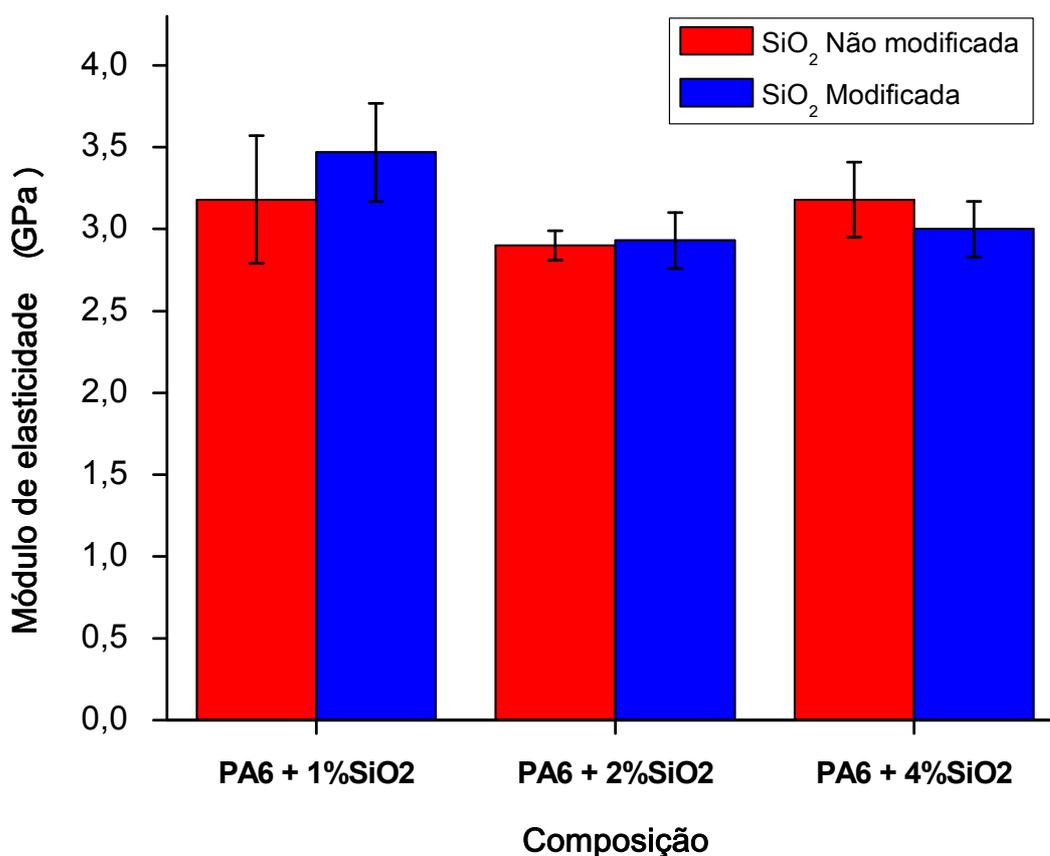


Figura 5.8 – Módulo de elasticidade da PA6 e dos nanocompósitos processados no reômetro de torque com sílica não modificada e modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS.

O módulo dos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada superficialmente apresentaram valores de 3,18 GPa, 2,90 GPa e 3,18 GPa para frações em massa de reforço de 1, 2 e 4 m%, respectivamente. No caso dos nanocompósitos com nanosílica modificada superficialmente foram obtidos valores de 3,47 GPa, 2,93 GPa e 3,00 GPa para as frações mássicas de reforço de 1, 2 e 4 %m., respectivamente.

Comparando-se as composições com nanosílica não modificada e modificada, não foi possível comprovar melhora significativa do módulo de elasticidade, em função da modificação superficial da nanosílica. Apesar dos desvios padrões coincidirem, há um aumento do valor médio do módulo elástico para os nanocompósitos com nanosílica modificada superficialmente, em comparação com os nanocompósitos com nanosílica não modificada para as composições com 1 e 2 %m. Já para o caso em que há 4% de nanosílica a

situação se inverte, sendo que o valor do módulo de elasticidade é maior para o compósito com nanosílica não modificada superficialmente em relação ao compósito com nanosílica modificada superficialmente. Isto pode ter ocorrido devido à presença de aglomerados do nanoreforço, que tendem a aumentar em quantidade e tamanho conforme aumenta o teor de reforço no compósito, diminuindo assim a relação área/volume e, portanto, a eficiência do reforço [30].

Analisando-se comparativamente todas as formulações, pode-se observar na Figura 5.8 que o maior valor para o módulo de elasticidade é alcançado para o nanocompósito com 1 %m. de SiO<sub>2</sub> modificada superficialmente. Com isso, pode-se verificar que percentuais da ordem de 1 %m. de nanosílica são suficientes para aumentar o valor médio do módulo elástico da PA6 pura.

#### **5.4.2.2 Resistência à tração**

A Figura 5.9 apresenta os valores da resistência à tração dos nanocompósitos de PA6/SiO<sub>2</sub> preparados no reômetro de torque e moldados por compressão. No caso dos nanocompósitos com SiO<sub>2</sub> não modificado superficialmente, o valor da resistência à tração reduz com aumento do teor de reforço. Enquanto no caso dos nanocompósitos em que o reforço foi modificado superficialmente, essa propriedade tem uma redução do seu valor para os nanocompósitos com 1 e 4 %m. e um aumento para o nanocompósito com 2 %m. de reforço.

Além disso, comparando-se os valores da propriedade para os nanocompósitos com mesmo conteúdo de reforço, pode-se observar que aqueles reforçados com nanosílica não modificada apresentaram maiores valores de resistência à tração para 1 e 4 %m de reforço, mas essa situação se inverte para o nanocompósito com 2 %m de nano-SiO<sub>2</sub>.

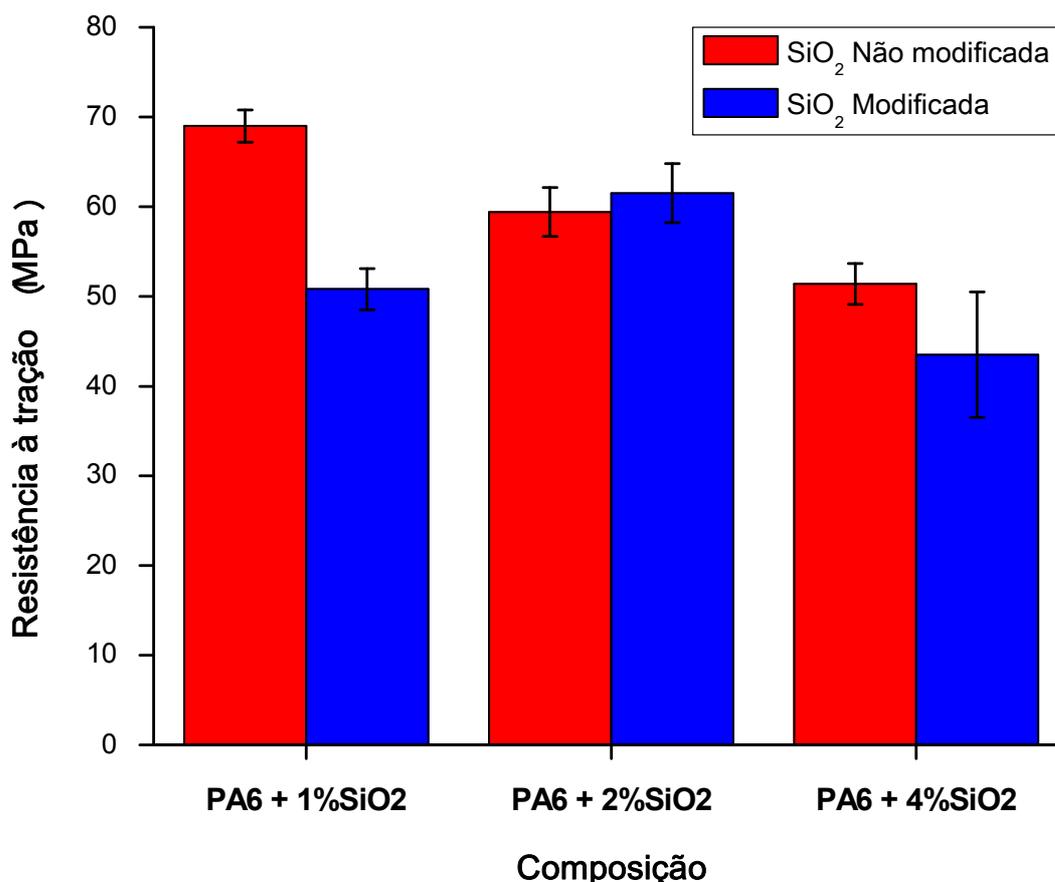


Figura 5.9 – Resistência à tração da PA6 e dos nanocompósitos processados no reômetro de torque com sílica não modificada e modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS.

Esperava-se que a adição de nanosílica resultasse em aumento do valor de resistência à tração para os nanocompósitos, conforme observado em outros trabalhos [2,22,30]. Os resultados podem estar em desacordo com o esperado devido à forma de processamento para obtenção dos nanocompósitos ter sido a mistura em batelada no reômetro de torque, que é um misturador interno com baixa capacidade de mistura. Este equipamento, como discutido anteriormente, não tem, por exemplo, a mesma capacidade de cisalhamento de uma extrusora de rosca dupla, que se acentua ainda mais nas condições utilizadas para obtenção destes nanocompósitos. Portanto, provavelmente não houve quebra eficiente dos aglomerados e o reforço não dispersou adequadamente na matriz polimérica, fatores que podem ter resultado na depreciação dessa propriedade. Também era esperado que os nanocompósitos com SiO<sub>2</sub> superficialmente modificado pudessem ter aumento

da resistência à tração em relação aos não modificados, no entanto esta influência não foi observada em todos os compósitos, possivelmente devido à presença de aglomerados de nanopartículas.

Ainda assim, a cristalinidade, como foi observada pelos resultados de DSC, não apresentou influência nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, visto que a incorporação do nanoreforço não alterou substancialmente o grau de cristalinidade. Como não houve variação dessa propriedade entre as composições preparadas, também não houve aumento das propriedades mecânicas, uma vez que uma depende diretamente da outra [12,30].

#### **5.4.2.3 Deformação na ruptura**

O gráfico na Figura 5.10 mostra o efeito da variação do teor de nanosilica e da funcionalização de sua superfície sob a deformação na ruptura em ensaio de tração. Observa-se o baixo valor apresentado pelos nanocompósitos para essa propriedade com a introdução do nanoreforço na matriz polimérica.

O baixo valor dessa propriedade para todos os nanocompósitos pode ser explicado pelo fato que quando o grau de adesão interfacial polímero-reforço é baixo, a presença de aglomerados gera um efeito concentrador de tensão, resultando em desacoplamento interfacial e formação de microtrincas, causando a redução da deformação até a ruptura do material.

Como pode ser observado na Figura 5.10, a introdução da nanosilica gerou uma queda acentuada da deformação na ruptura, sendo que a tendência de diminuição dessa propriedade continua conforme se aumenta o teor nominal de nanoreforço. Comparativamente, não se observa uma tendência para esta propriedade entre os nanocompósitos com reforço não modificado e modificado. No entanto, pode-se observar que o nanocompósito com 1 %m de SiO<sub>2</sub> não modificado apresentou o maior valor de deformação na ruptura entre os nanocompósitos.

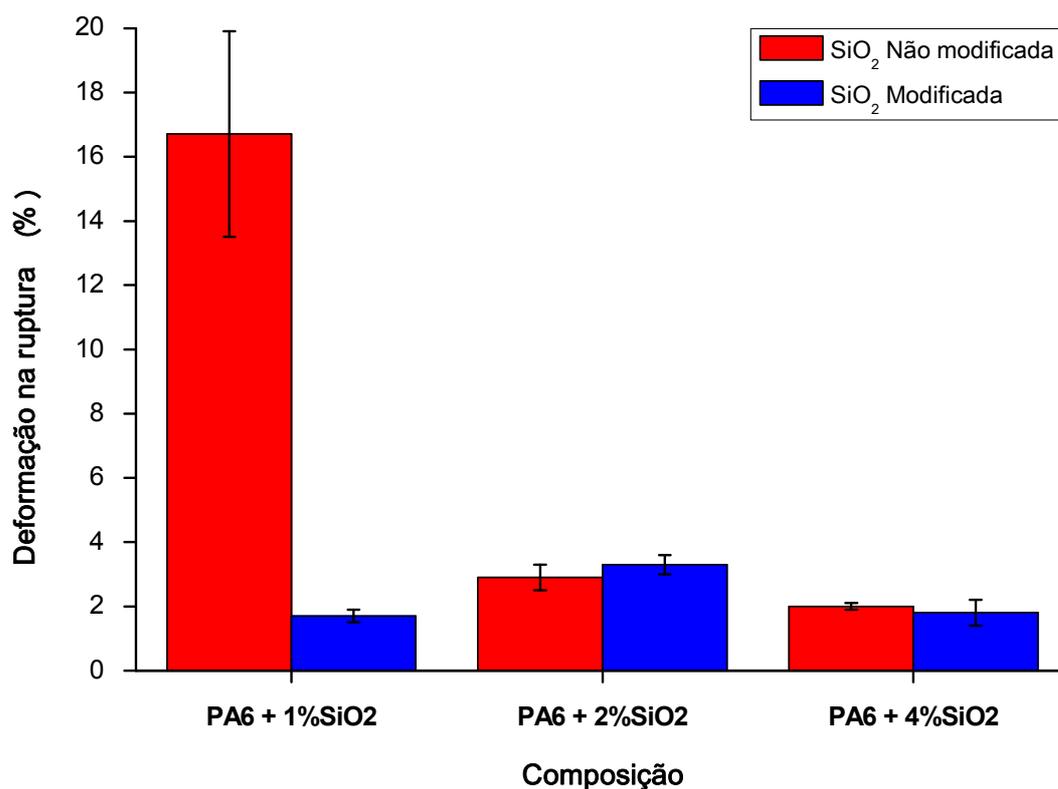


Figura 5.10 – Deformação na ruptura dos nanocompósitos processados no reômetro de torque com 1, 2 e 4% m. de nanosílica sem modificação e modificada superficialmente pelo agente silano.

Alguns estudos [2,33,53,54] reportam que a introdução de nanosílica modificada superficialmente com agente silano com terminação química amina (-NH<sub>2</sub>), como é o caso do presente trabalho, acarreta aumento na deformação na ruptura dos nanocompósitos. Isto é explicado pelos autores pelo fato de a modificação superficial gerar melhor dispersão do reforço e melhores interações interfaciais entre o agente silano e a matriz polimérica.

O fato dos nanocompósitos preparados no reômetro de torque terem apresentado comportamento diferente do reportado na literatura, pode ser atribuído, possivelmente, à forma de obtenção dos nanocompósitos. Neste trabalho foi utilizado o reômetro de torque para misturar o polímero com a quantidade nominal de nanoreforço, enquanto nos trabalhos citados os nanocompósitos foram obtidos por polimerização *in situ* e moldados por injeção [33,53,54]. Em outro trabalho, foi feita polimerização *in situ* e processamento em extrusora de rosca dupla, seguido de moldagem por injeção [2]. Nestes

estudos, os processamentos podem ter levado a maiores cisalhamentos e, conseqüentemente, melhor dispersão dos nanoreforços comparativamente ao presente trabalho, onde a mistura foi preparada no reômetro de torque, e os corpos de prova foram obtidos por moldagem por compressão.

Portanto, a introdução de nanoreforços à matriz de PA6, quando processada em reômetro de torque, gera o efeito redutor observado para as propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura, propriedades essas que são medidas em níveis de deformação maiores do que o módulo de elasticidade, que apresentou melhor efeito com a introdução da nanosílica.

### **5.5 Avaliação dos nanocompósitos obtidos por processamento em extrusora de rosca dupla**

Após o processamento e avaliação dos nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, eles foram também processados em extrusora de rosca dupla, e na sequência os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção. Nesta etapa também foram obtidos nanocompósitos com teores de reforço em massa de 1, 2 e 4 %m., tanto com a nanosílica não modificada superficialmente, quanto com a nanosílica modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS. Nanocompósitos com 1 %m. de nanopartículas também foram submetidos à diferentes condições de processamento e forma física de alimentação na extrusora, ou seja, a PA6 foi alimentada na forma de grânulos e pó.

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios propostos para avaliação desses nanocompósitos.

## 5.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

### 5.5.1.1 Resultados de TGA dos nanocompósitos extrudados com diferentes teores de reforço

As curvas de variação de massa em função da temperatura da PA6 pura extrudada (AM00), assim como dos nanocompósitos de PA6 e nano-SiO<sub>2</sub> não modificadas (AM01, AM02 e AM03) e modificadas superficialmente (AM04, AM05 e AM06), também extrudados, estão apresentadas na Figura 5.11.

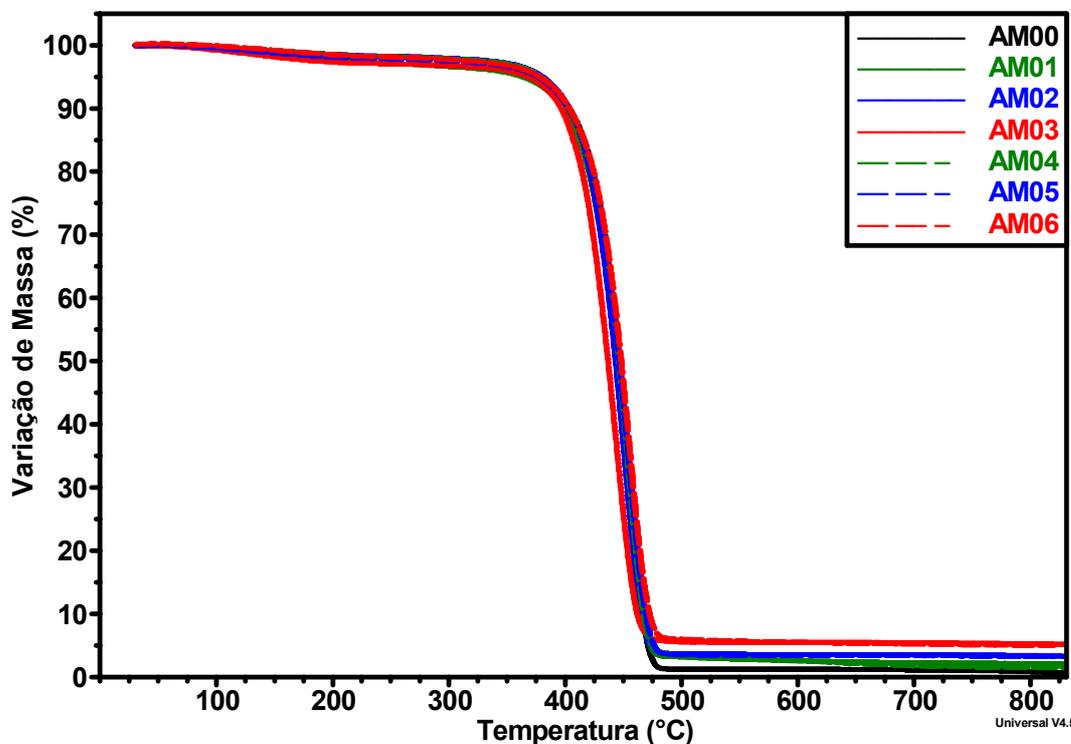


Figura 5.11 – Análise termogravimétrica dos nanocompósitos extrudados.

Na Figura 5.12 encontram-se as curvas da derivada da variação de massa (DTG) em função da temperatura para a PA6 pura (AM00), assim como dos nanocompósitos de PA6 e nano-SiO<sub>2</sub> não modificadas (AM01, AM02 e AM03) e modificadas superficialmente (AM04, AM05 e AM06).

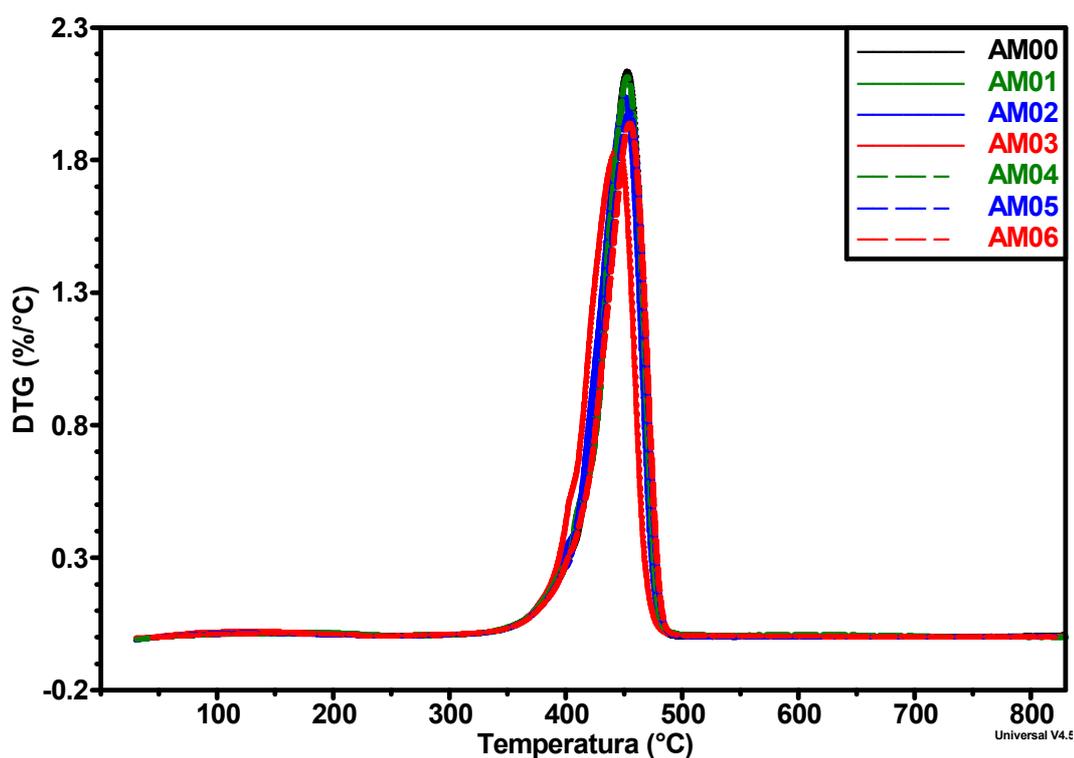


Figura 5.12 – Curvas de DTG dos nanocompósitos extrudados.

Pode-se observar que a incorporação dos nanoreforços tem pouca influência no comportamento de decomposição dos nanocompósitos, quando comparado ao comportamento da PA6. Entre 80 e 250°C, verifica-se uma pequena perda de massa (entre 2 e 3,5%, dependendo da amostra) relacionada com a eliminação da umidade absorvida pela PA6. A decomposição do polímero ocorre entre 330 e 500°C, com o pico da temperatura de perda de massa ocorrendo entre 445 e 455°C, dependendo do nanocompósito. Entre 550 e 850°C não é observada variação da perda de massa.

Os valores de perda de massa, da temperatura de pico de perda de massa (medida através das curvas de DTG) e de resíduos após o ensaio até 850°C resultantes desta análise para os nanocompósitos preparados em extrusora encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores obtidos pela análise termogravimétrica da poliamida 6 e dos nanocompósitos extrudados com diferentes teores de reforço.

Amostra	Perda de massa (%)	Pico de temperatura (°C)	Resíduos (%)	Conteúdo de reforço (%)
AM00 (0% SiO <sub>2</sub> )	99,31	452,74	0,634	-
AM01 (1% SiO <sub>2</sub> )	97,81	450,83	2,115	1,481
AM02 (2% SiO <sub>2</sub> )	96,54	450,46	3,309	2,675
AM03 (4% SiO <sub>2</sub> )	94,72	444,93	5,177	4,543
AM04 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	98,37	452,55	1,598	0,964
AM05 (2% SiO <sub>2</sub> mod)	96,64	455,68	3,260	2,626
AM06 (4% SiO <sub>2</sub> mod)	95,16	455,78	4,849	4,215
AM11 (1% SiO <sub>2</sub> )	97,13	445,72	2,793	2,159
AM12 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	97,64	451,87	2,313	1,679

O conteúdo de reforço de cada nanocompósito, apresentado na Tabela 5.9, foi obtido descontando-se o valor do resíduo de cada amostra do resíduo da amostra AM00, que é o valor do resíduo resultante da queima da PA6 pura. Pode-se constatar que a quantidade de resíduos após a queima do polímero, ou seja, a porcentagem em massa de reforço para cada composição preparada ficou bem próxima da composição nominal. Supõe-se que o valor obtido por esta técnica não foi idêntico ao valor nominal de conteúdo de reforço devido:

- Aos 10% a mais de reforço pesado para preparação dos nanocompósitos a fim de compensar as perdas no processamento;
- À diferença de densidade aparente entre a nanosílica (baixíssima densidade aparente, aproximadamente 0,03 g/cm<sup>3</sup>) e o polímero (maior densidade), o que provavelmente levou, em alguns momentos, a uma separação entre os componentes na alimentação da extrusora, o que foi constatado visualmente durante o processamento;
- À quantidade de material analisado por esta técnica ser muito pequena, da ordem de 10mg, em comparação com a quantidade de nanocompósito obtida.

É possível observar pelo gráfico da Figura 5.13 que os nanocompósitos obtidos com nanosílica não modificada (AM01, AM02 e AM03) apresentaram

redução média (0,42%, 0,50% e 1,73%, respectivamente) no valor da temperatura do pico de decomposição do polímero (eixo das abscissas), quando comparados com a amostra de PA6 (AM00). Além disso, pode-se verificar que à medida que aumentou a quantidade em massa do nanoreforço, mais baixa foi a temperatura de decomposição. Tais resultados podem ser explicados devido à baixa interação entre o reforço e a matriz polimérica, apresentando apenas interações do tipo forças de *van der Waals*.

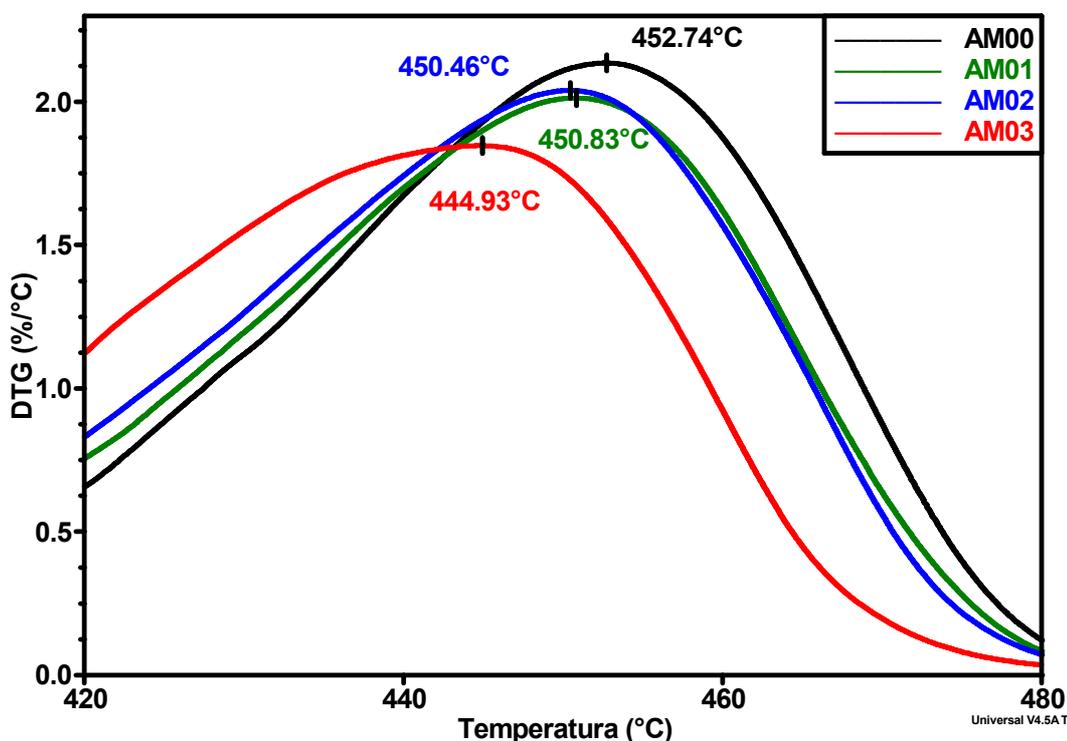


Figura 5.13 – Derivada da curva de TGA para as amostras reforçadas com nanosílica não modificada.

Por outro lado, o gráfico da Figura 5.14 mostra que os nanocompósitos obtidos com nanosílica modificada pelo agente silano 3-APTMS (AM05 e AM06) apresentaram aumento (0,65% e 0,67%, respectivamente) no valor de temperatura de decomposição da matriz polimérica (eixo das abscissas), também em comparação com a amostra de PA6 pura (AM00). O que pode ser um indicativo da maior interação entre o polímero e o reforço, devido à modificação superficial da nanosílica [2,30]. A exceção ocorreu para a amostra

AM04, que apresentou uma redução pouco significativa (0,04%) da temperatura do pico de decomposição em relação à amostra AM00.

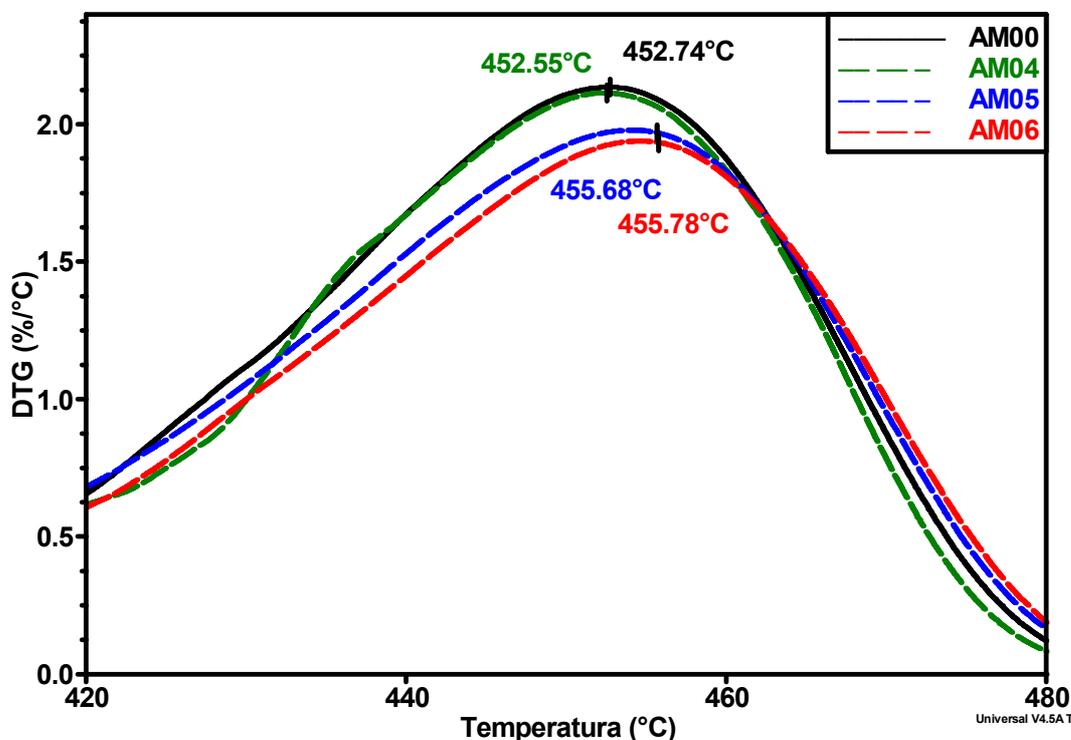


Figura 5.14–Derivada da curva de TGA para as amostras reforçadas com nanossílica modificada superficialmente pelo 3-APTMS.

As amostras AM11 e AM12, que foram obtidas com 99 %m de PA6 fina (moída criogenicamente), e 1 %m de SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada, respectivamente, apresentaram redução (1,53% e 0,17%) na temperatura do pico de decomposição do polímero. Essa redução na temperatura de decomposição da amostra AM11 é maior em comparação com a redução da amostra AM01 (0,42%), que foi obtida com grânulos em vez de pó, como mostra a Figura 5.15. Isto possivelmente se deu pelo fato da degradação da AM11 ter sido maior que da AM01, devido à maior área superficial dos grânulos finos, o que pode ter levado ao maior contato com o barril e rosca da extrusora. Isso também pode ser observado pela temperatura do pico de decomposição da amostra AM12, visto que essa também apresentou redução no valor da temperatura de decomposição, diferentemente da amostra AM04, como observado na Figura 5.16.

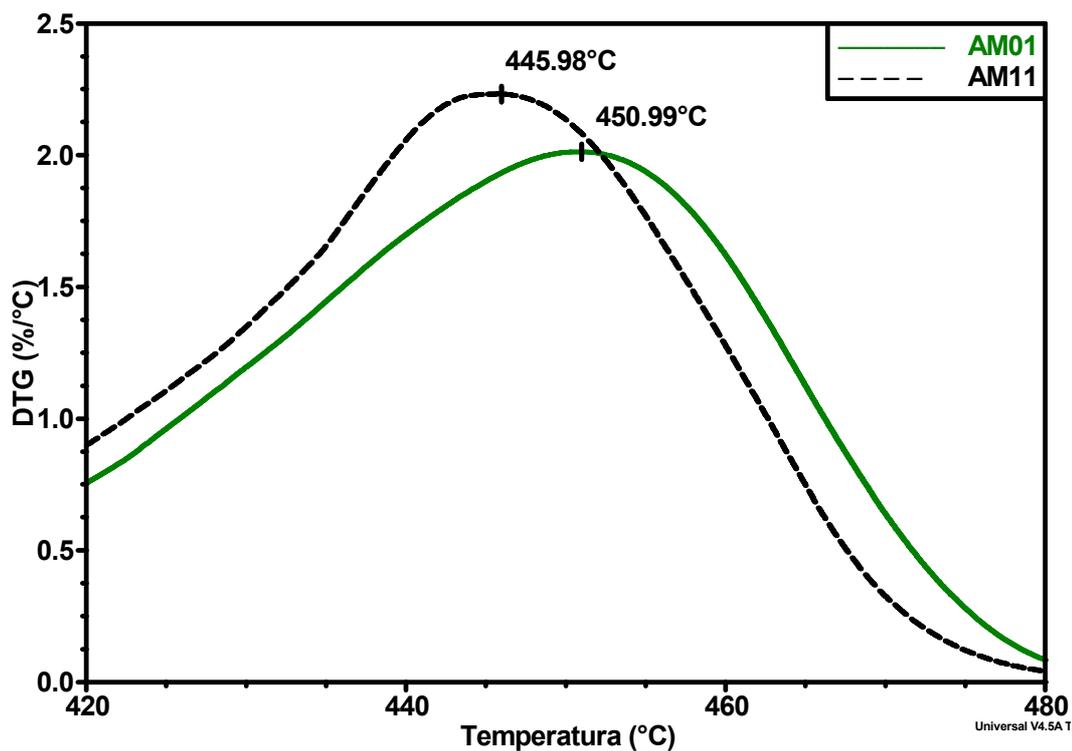


Figura 5.15 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM01 e AM11 extrudadas.

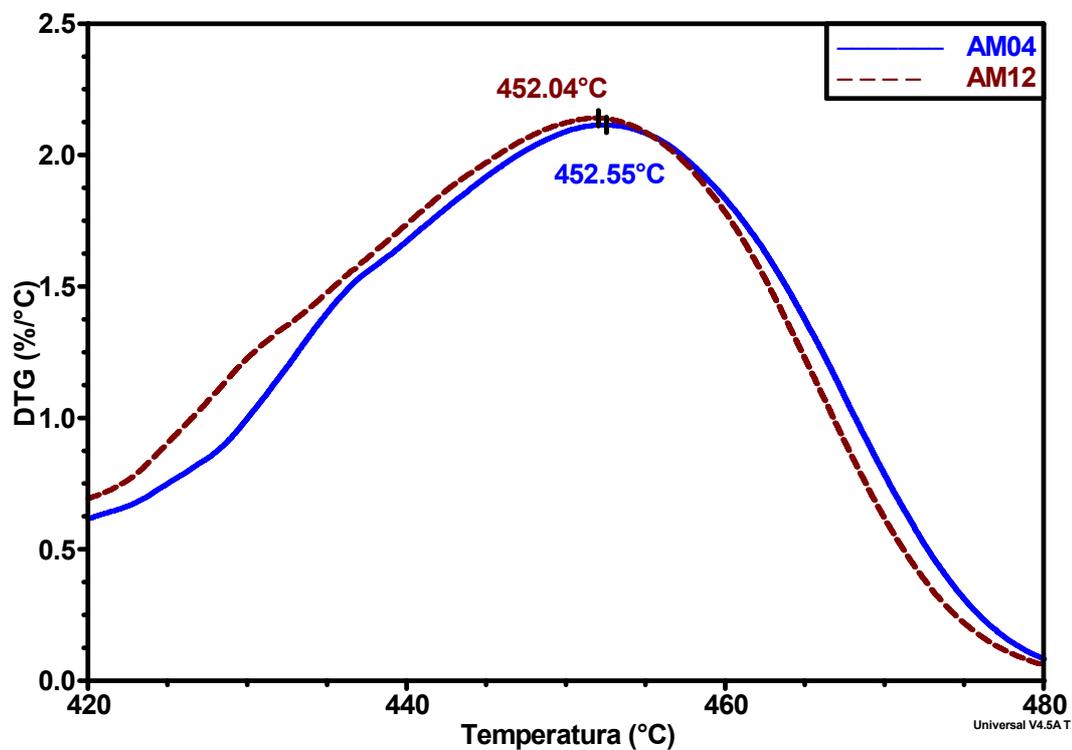


Figura 5.16 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM04 e AM12 extrudadas.

Além do que foi discutido, também é possível observar pela Tabela 5.9, que a amostra AM11 possui o dobro de reforço, quando comparada com a amostra AM01. Isto pode explicar o fato de a redução da temperatura do pico de decomposição ser maior para a AM11 em comparação com as amostras com mesmo teor de nanoreforço não modificado.

#### 5.5.1.2 Resultados de TGA dos nanocompósitos extrudados com mesmo teor de reforço e diferentes condições de processamento

A Tabela 5.10 apresenta os valores de perda de massa, da temperatura de pico de perda de massa (medida através das curvas de DTG) e de resíduos após o ensaio até 850°C resultantes desta análise para as amostras AM07, AM08, AM09 e AM10 preparadas com mesmo teor de reforço e diferentes parâmetros de processamento em extrusora. Com relação a estas amostras, podem-se comparar os resultados obtidos para as amostras AM07, AM08, AM09 e AM10, com as amostras AM01 e AM04, verificando a influência da velocidade de rotação das roscas e da taxa de alimentação sobre o comportamento térmico obtido no ensaio de TGA.

Tabela 5.10 – Valores obtidos pela análise termogravimétrica da poliamida 6 e dos nanocompósitos extrudados com mesmo teor de reforço e diferentes condições de processamento.

Amostra	Perda de massa (%)	Pico de temperatura (°C)	Resíduos (%)	Conteúdo de reforço (%)
AM00 (PA6 pura / 200RPM / 1,8kg/h)	99,31	452,66	0,634	-
AM07 (1% SiO <sub>2</sub> / 400RPM / 1,8kg/h)	97,26	449,34	2,638	2,004
AM08 (1% SiO <sub>2</sub> / 200RPM / 0,9 kg/h)	97,95	452,61	1,941	1,307
AM09(1% SiO <sub>2</sub> mod / 400RPM / 1,8kg/h)	97,75	451,16	2,221	1,587
AM10 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 200RPM / 0,9 kg/h)	97,86	453,09	2,091	1,457

É possível observar pela Tabela 5.10 e pela Figura 5.17 que a amostra AM07, que foi processada com maior velocidade de rotação da rosca e

reforçada com 1 %m. de nanosílica não modificada pelo agente silano, apresentou uma redução na temperatura do pico de decomposição maior que a amostra AM01, a qual foi processada nas condições normais de extrusão. A amostra AM09 também apresentou uma redução na temperatura do pico de decomposição em comparação com a amostra AM04, sendo que ambas têm a mesma composição, mas a AM09 foi processada com maior velocidade de rotação das roscas. Tal fato pode ser devido à maior degradação das amostras AM07 e AM09, processadas com o dobro da velocidade de rotação das roscas, em comparação com as amostras processadas nas condições normais. Isto resultou numa taxa de cisalhamento duas vezes maior, como descrito no item 4.2.6, portanto, pode ter havido maior degradação das macromoléculas poliméricas, o que resultou em menor temperatura de decomposição.

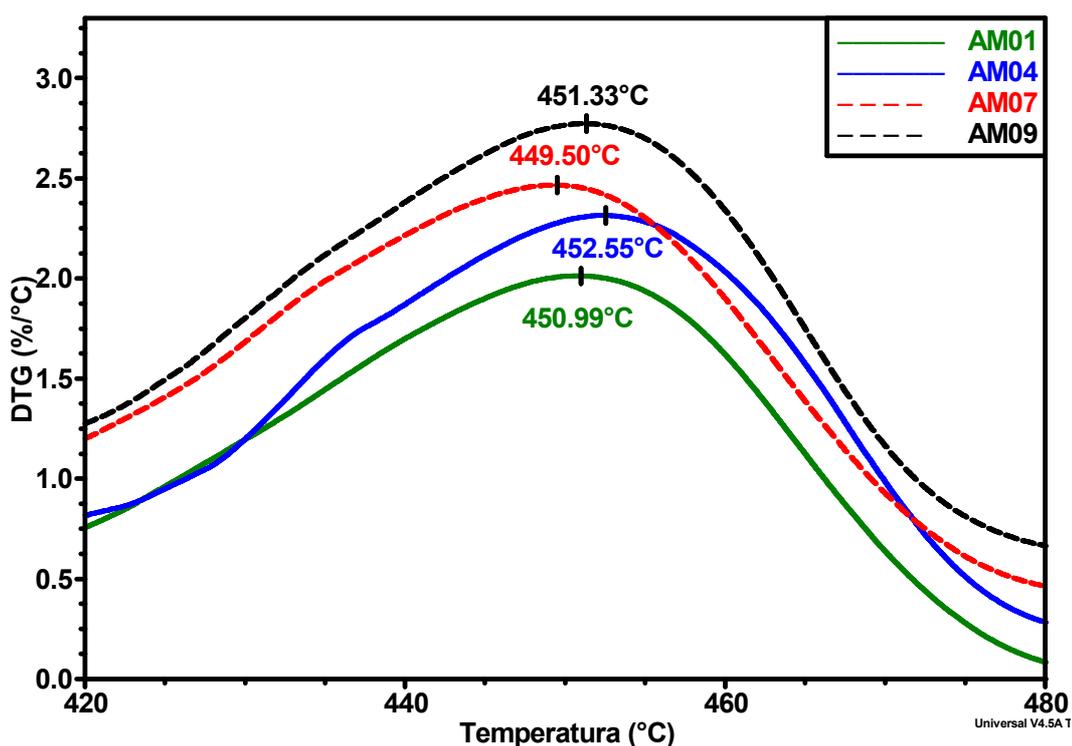


Figura 5.17 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM01, AM04, AM07 e AM09, extrudadas com diferentes velocidades de rotação das roscas.

Já para as amostras AM08 e AM10, foi feita alteração no parâmetro taxa de alimentação do polímero na extrusora, sendo essas amostras comparáveis

em composição às amostras AM01 e AM04, respectivamente. Para as amostras AM08 e AM10, diferentemente do que ocorreu para as amostras AM07 e AM09, houve aumento da temperatura de decomposição em comparação com as amostras AM01 e AM04, como observado na Figura 5.18. Isto pode ser devido à melhor distribuição e dispersão do reforço na matriz polimérica, visto que com menor taxa de alimentação da extrusora observou-se que houve maior tempo de residência do compósito no barril, como relatado por Dennis et al. [27]. Além disso, como explicado anteriormente, observa-se que a temperatura de decomposição da AM10, que possui reforço modificado superficialmente, é maior que da AM08, na qual o reforço não foi modificado.

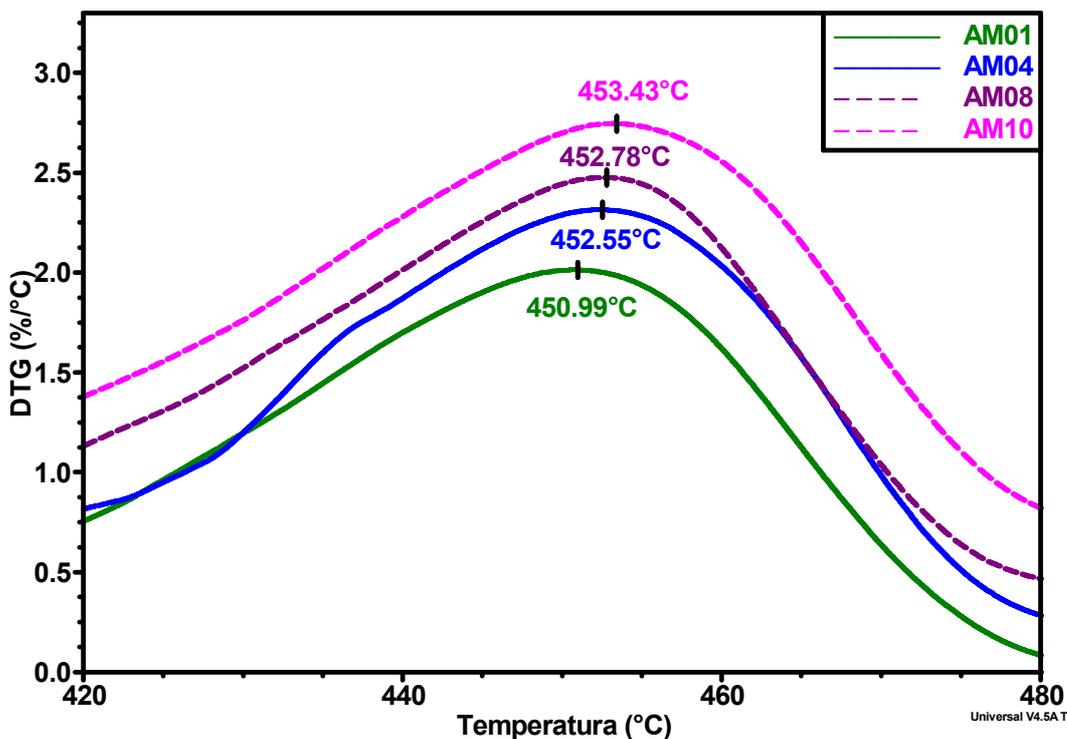


Figura 5.18 – Gráfico DTG comparativo da temperatura de pico de decomposição das amostras AM01, AM04, AM08 e AM10, extrudadas com diferentes taxas de alimentação.

### 5.5.2 Reometria capilar dos nanocompósitos extrudados

As amostras de PA6 pura (AM00) e os nanocompósitos com diferentes teores de nanosilica (1, 2 e 4 %m.) não modificada (AM01, AM02 e AM03) e modificada (AM04, AM05 e AM06) foram submetidas à análise por reometria capilar utilizando-se os grânulos obtidos após o processo de extrusão. Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência da introdução da nanosilica na matriz polimérica de poliamida 6, assim como os efeitos da presença do agente silano 3-APTMS na superfície desse reforço nos nanocompósitos obtidos.

A Figura 5.19 apresenta as curvas de viscosidade corrigida, através da correção de Rabinowitsch, em função da taxa de cisalhamento, na faixa de  $70 \text{ s}^{-1}$  a  $10.000 \text{ s}^{-1}$ , para as composições citadas anteriormente. Pode-se observar que essas composições apresentam comportamento de fluido pseudoplástico ( $n < 1$ ), indicando que para todo o intervalo de taxas de cisalhamento utilizado há redução da viscosidade do fundido conforme se aumenta a taxa de cisalhamento sobre o fluido [23].

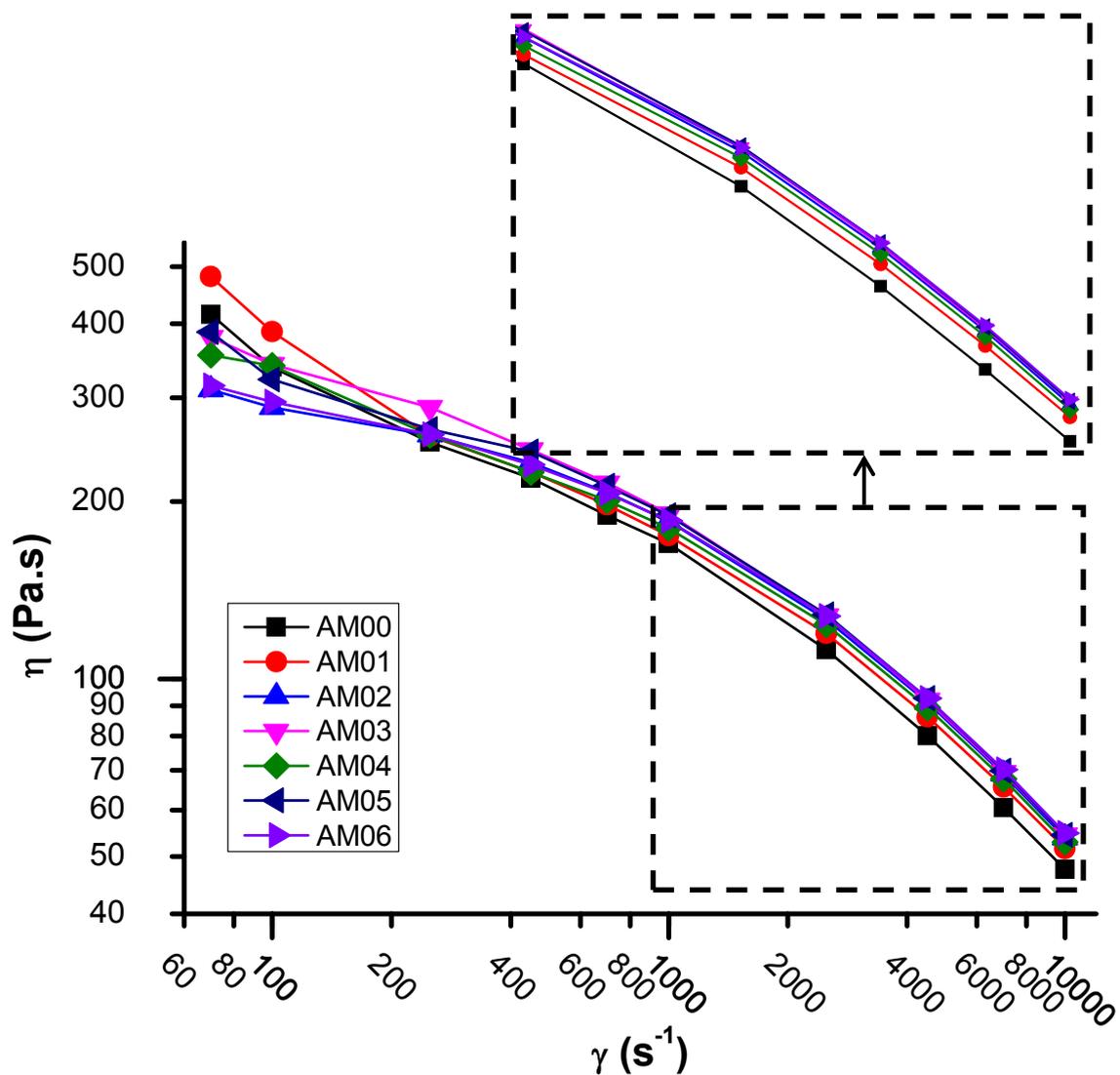


Figura 5.19 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras após processamento em extrusora de rosca dupla.

É possível verificar nas curvas da Figura 5.19, a partir da taxa de cisalhamento de  $250 \text{ s}^{-1}$ , que há um pequeno aumento da viscosidade dos nanocompósitos conforme se aumenta o teor de reforço na matriz, como era esperado.

### 5.5.3 Avaliação do comportamento térmico e cristalinidade dos nanocompósitos extrudados

O estudo do comportamento térmico mediante análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado para os nanocompósitos de PA6 reforçados com nanosílica não modificada e modificada superficialmente nas composições citadas anteriormente, assim como nos nanocompósitos com mesma composição de reforço, mas submetidos a diferentes condições de processamento na extrusora de rosca dupla. Os gráficos referentes a essas análises encontram-se no APÊNDICE C e o resumo dos resultados obtidos, encontram-se na Tabela 5.11.

Tabela 5.11– Propriedades térmicas obtidas por ensaio de DSC dos nanocompósitos.

	SiO <sub>2</sub> (%m)	Comp. PA6 (%G-%F)	Tx. Alim. (kg/h)	Vel. Ros. (rpm)	T <sub>g</sub> (°C)*	T <sub>m</sub> (°C)*	T <sub>c</sub> (°C)*	ΔH <sub>c</sub> (J/g)*	X <sub>c</sub> (%)
<b>AM00</b>	0	90-10	1,8	200	-	213,85	-	-	-
<b>AM01</b>	1	90-10	1,8	200	-	216,12	185,88	65,98	35,25
<b>AM02</b>	2	90-10	1,8	200	56,58	223,81	184,27	65,12	35,22
<b>AM03</b>	4	90-10	1,8	200	53,39	223,03	183,84	65,29	36,00
<b>AM04</b>	1 (mod)	90-10	1,8	200	54,21	217,47	182,90	64,80	34,44
<b>AM05</b>	2 (mod)	90-10	1,8	200	53,43	224,61	183,38	66,17	35,77
<b>AM06</b>	4 (mod)	90-10	1,8	200	52,85	223,09	183,44	66,37	36,47
<b>AM07</b>	1	90-10	1,8	400	52,28	215,81	184,57	67,03	36,00
<b>AM08</b>	1	90-10	0,9	200	51,87	228,54	183,77	64,95	34,64
<b>AM09</b>	1 (mod)	90-10	1,8	400	50,41	215,16	182,22	65,39	34,97
<b>AM10</b>	1 (mod)	90-10	0,9	200	50,44	216,45	184,81	64,79	34,60
<b>AM11</b>	1	0-100	1,8	200	50,66	215,82	182,92	63,71	34,27
<b>AM12</b>	1 (mod)	0-100	1,8	200	53,17	224,06	183,67	68,09	36,45

\* Dados obtidos no segundo aquecimento.

O cálculo do valor da cristalinidade foi feito conforme descrito anteriormente. Neste caso, foram utilizados para a fração em massa de nanosílica, os valores obtidos nos ensaios de TGA e apresentados na Tabela 5.9 e na Tabela 5.10.

Analisando os valores de  $T_m$  apresentados na Tabela 5.11, obtidos no segundo aquecimento, evidencia-se que a introdução de nanoreforço à matriz polimérica resultou em ligeiro aumento da temperatura de fusão. Isto pode ter ocorrido porque as nanopartículas podem ter atuado com agente nucleante para a cristalização da PA6 e, portanto, aumentado sua temperatura de fusão. Também pode-se verificar, comparando-se os nanocompósitos com reforço não modificado com aqueles em que o reforço foi modificado superficialmente com mesmo conteúdo de reforço, que a  $T_m$  dos modificados foi maior que dos não modificados. Neste caso, pode ter ocorrido uma maior interação entre matriz e reforço modificado superficialmente. Isto na forma de ligações secundárias tipo ligações de hidrogênio, que podem ter restringido ainda mais a movimentação das cadeias e, conseqüentemente, aumentando o valor da temperatura de fusão dos nanocompósitos. Também é possível verificar que a incorporação de nanoreforço gerou um pequeno aumento progressivo na  $T_m$ , quando se acrescenta 1 e 2 %m. de nanosílica, mas para a adição de 4 %m. não há grandes alterações.

#### **5.5.4 Propriedades mecânicas em ensaio de tração**

##### **5.5.4.1 Resultados de tração dos nanocompósitos extrudados com diferentes teores de reforço**

Neste item são discutidos os resultados dos ensaios de tração obtidos para a amostra AM00, correspondente à poliamida 6 pura processada na extrusora de rosca dupla e injetada, assim como as amostras AM01 (1 %m.  $\text{SiO}_2$  não modificada), AM02 (2 %m.  $\text{SiO}_2$  não modificada), AM03 (4 %m.  $\text{SiO}_2$  não modificada), AM04 (1 %m.  $\text{SiO}_2$  modificada), AM05 (2 %m.  $\text{SiO}_2$  modificada) e AM06 (4 %m.  $\text{SiO}_2$  modificada), conforme descrito na Tabela 4.5. Estas amostras se distinguem pela quantidade de reforço e pela presença ou não do agente silano na superfície da nanosílica.

Além das amostras mencionadas acima, também são discutidos neste item os resultados de tração das amostras AM11 e AM12, as quais foram

processadas com 1 %m. de nanosilica não modificada e modificada superficialmente, mas que se distinguem das amostras AM01 e AM04 por terem sido preparadas com 99% de PA6 moída criogenicamente.

As propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para estas amostras são mostradas na Tabela 5.12. Os gráficos obtidos para estes ensaios estão no APÊNDICE D.

Tabela 5.12 – Propriedades mecânicas sob tração medidas para as amostras processadas em extrusora de rosca dupla e posteriormente injetadas.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
AM00 (0% SiO <sub>2</sub> )	1,11 ± 0,18	41,2 ± 1,1	71,0 ± 4,8	300 ± 18
AM01 (1% SiO <sub>2</sub> )	1,33 ± 0,20	40,7 ± 0,6	59,2 ± 5,5	244 ± 11
AM02 (2% SiO <sub>2</sub> )	1,45 ± 0,45	43,2 ± 0,8	63,2 ± 9,4	262 ± 43
AM03 (4% SiO <sub>2</sub> )	1,28 ± 0,19	43,4 ± 1,0	69,3 ± 2,9	292 ± 11
AM04 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	1,15 ± 0,25	44,2 ± 0,1	63,5 ± 3,1	268 ± 13
AM05 (2% SiO <sub>2</sub> mod)	1,42 ± 0,17	44,0 ± 0,7	58,2 ± 1,4	258 ± 18
AM06 (4% SiO <sub>2</sub> mod)	1,81 ± 0,24	44,8 ± 0,7	55,8 ± 1,9	212 ± 16
AM11 (1% SiO <sub>2</sub> – 99% PA6 fina)	2,48 ± 0,23	48,7 ± 1,6	60,9 ± 3,2	258 ± 41
AM12 (1% SiO <sub>2</sub> mod – 99% PA6 fina)	2,57 ± 0,15	49,3 ± 1,8	58,5 ± 0,8	218 ± 15

### Módulo de elasticidade (E)

Os valores dos módulos de elasticidade obtidos sob tração para as amostras citadas anteriormente são apresentados no gráfico da Figura 5.20. Observa-se que a adição do nanoreforço aumentou o módulo de elasticidade dos nanocompósitos em comparação com a matriz polimérica, independentemente da nanosilica ter sido ou não modificada superficialmente. Como dito anteriormente, isto ocorreu devido à substituição parcial de uma fase de baixa rigidez (PA6) por outra de alta rigidez (nano-SiO<sub>2</sub>) [47].

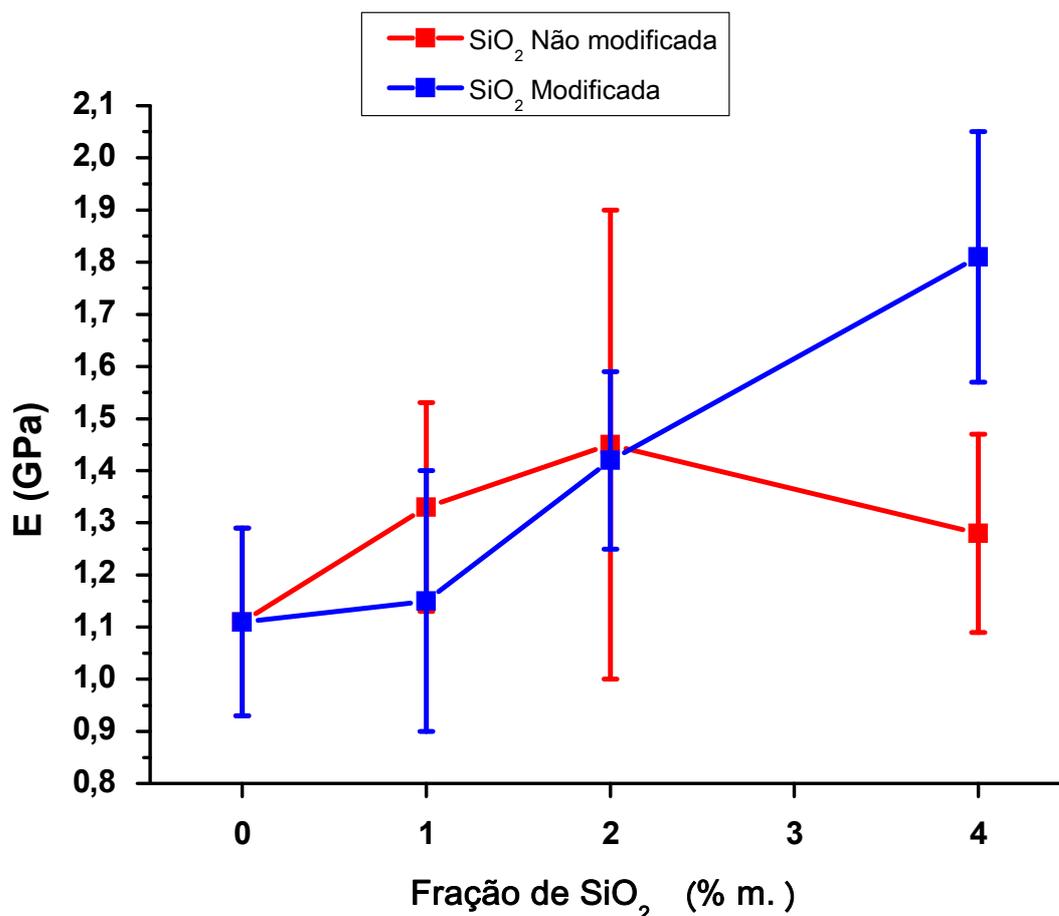


Figura 5.20 – Módulo elástico sob tração dos nanocompósitos em função da fração em massa de nanosílica não modificada e modificada superficialmente.

É possível observar que os módulos para os nanocompósitos reforçados com a sílica não modificada superficialmente com composição nominal em massa de 1 %m. (1,33 GPa) e 2 %m. (1,45 GPa) apresentaram um aumento de 20% e 31% no módulo, respectivamente, em comparação com a matriz de PA6 (1,11 GPa). Já o nanocompósito com fração nominal de reforço não modificado de 4 %m. (1,28 GPa), apresentou um aumento no módulo de apenas 15%. Este fato, como explicado para os nanocompósitos obtidos no reômetro de torque, pode estar relacionado à aglomeração da nanosílica quando há aumento da sua concentração, devido à ausência de tratamento superficial. Ou ainda a uma possível inversão na tendência das curvas com a incorporação de 4 %m. ou mais de SiO<sub>2</sub>, como é comum de ocorrer em nanocompósitos.

Por outro lado, comparando-se os valores médios dos módulos de elasticidade para as mesmas concentrações e observando o efeito do

tratamento superficial da nanosilica, há uma redução dessa propriedade para os compósitos com 1 e 2 %m. de reforço. Porém, para a amostra com 4 %m. de nanosilica modificada superficialmente (1,81 GPa) o aumento de 63% no valor médio do módulo de elasticidade é significativo em relação à matriz polimérica pura. Isto poderia ser devido ao fato que o módulo de elasticidade é determinado em baixos níveis de deformação, então a qualidade da dispersão do reforço seria mais importante que a adesão interfacial, porque as tensões térmicas interfaciais causadas pela diferença dos coeficientes de contração térmica da matriz e do reforço no resfriamento, após o processamento, contribuem para transferência de tensão da matriz para o reforço [47,53]. Além disso, o módulo elástico é influenciado principalmente pela substituição de uma fração volumétrica da matriz termoplástica por outro componente de maior módulo elástico [18]. Deste modo, o menor valor do módulo apresentado pela composição com 4 %m. de nano-SiO<sub>2</sub> não modificada, comparativamente às amostras com 1 e 2 %m. de nanosilica não modificada, possivelmente ocorreu devido à presença de aglomerados, que tendem a aumentar com o incremento do teor de reforço incorporado à matriz e diminuem a relação área/volume da nanosilica reduzindo, conseqüentemente, a eficiência de reforço [19].

Comparando-se os resultados do módulo de elasticidade dos nanocompósitos processados em reômetro de torque (Tabela 5.8), com dos nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla (Tabela 5.12) vê-se que os valores obtidos no reômetro de torque foram mais elevados. Possivelmente, isto pode ser devido à maior degradação da PA6 no processamento em extrusora de rosca dupla, visto que a taxa de cisalhamento neste equipamento é muito maior que a imposta pelo processamento no reômetro de torque.

A Figura 5.21 mostra os resultados obtidos para as amostras AM11 e AM12, as quais foram processadas na extrusora de rosca dupla com 99 %m. de PA6 moída criogenicamente e 1 %m. de nanosilica sem modificação e modificada superficialmente, em comparação com as amostras AM01 e AM04, que possuem o mesmo teor de reforço, mas que têm fração em massa de

poliamida composta por 90% na forma de pellets e 10% moída criogenicamente.

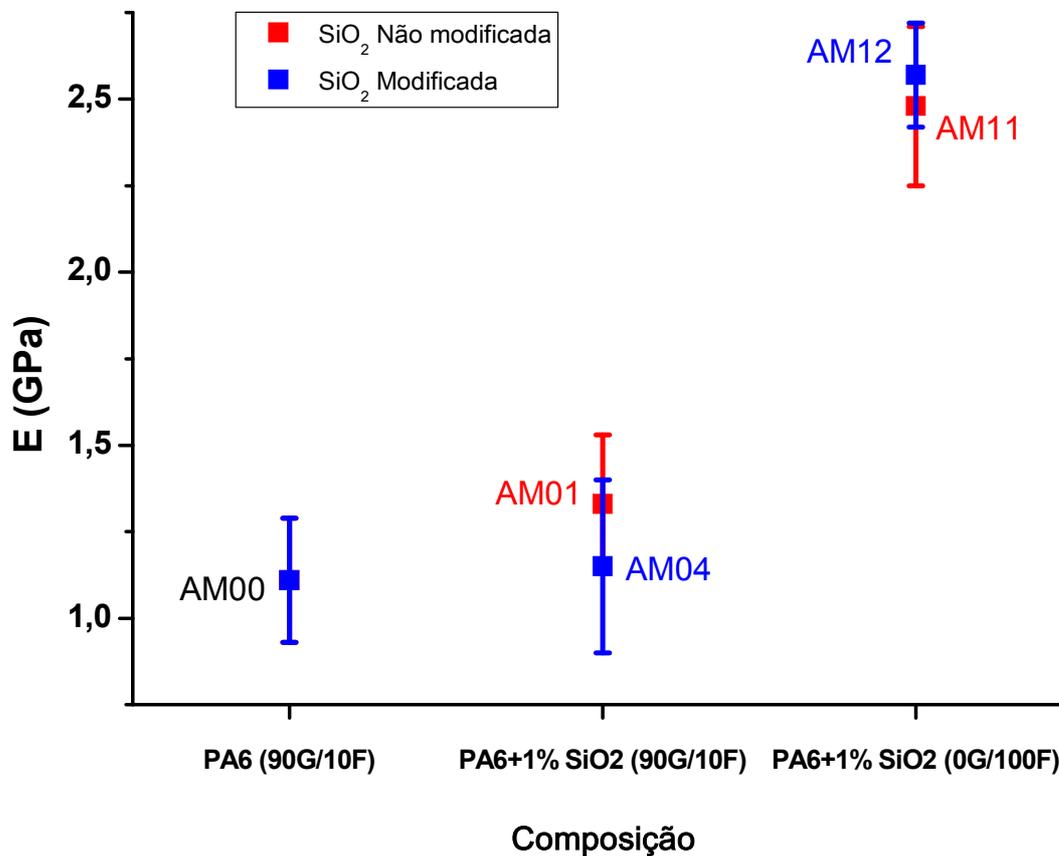


Figura 5.21 – Comparação dos valores de módulo elástico da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de poliamida 6 em pellets e moída criogenicamente.

Observa-se que as amostras AM11 (2,48 GPa) e AM12 (2,57 GPa) apresentaram incremento de 123 e 131%, respectivamente, nessa propriedade, em comparação com a AM00. Além disso, o valor do módulo elástico para essas amostras foi superior a todos os obtidos para os nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla. Como visto pela análise de TGA (Tabela 5.9), a amostra AM11 possui uma quantidade de reforço maior que a amostra AM01, AM04 e AM12. Sua quantidade de reforço é comparável à da amostra AM02, cujo teor nominal é de 2 %m. de nanosílica não modificada. No entanto, o módulo de elasticidade da AM11 foi superior ao da amostra AM02, que tem praticamente o mesmo conteúdo de reforço. Portanto, vê-se que não

só a quantidade de reforço influenciou essa propriedade, como também o processamento. Possivelmente, a maior área de contato da PA6 moída criogenicamente auxiliou na mistura e dispersão do reforço, assim como possibilitou maior reatividade do agente silano às cadeias do polímero para a amostra AM12, em que o reforço foi modificado superficialmente.

### **Resistência à tração (RT)**

A Figura 5.22, apresenta a resistência à tração (RT) dos nanocompósitos de PA6/nano-SiO<sub>2</sub> em função da fração em massa do reforço e da presença ou não da modificação superficial com agente silano. Um material compósito quando está submetido a uma tensão de tração, por exemplo, tem a força transferida para o reforço por meio da interface, sendo essa partícula de reforço a receptora da força de tração.

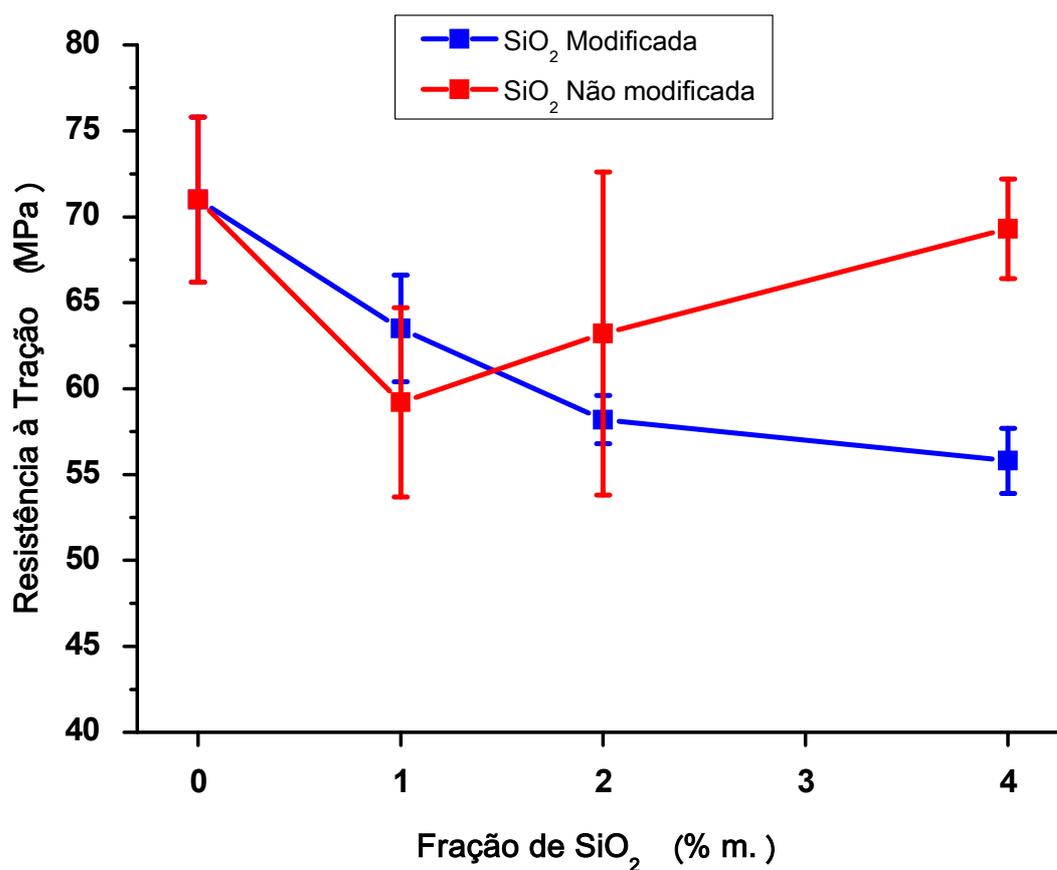


Figura 5.22 – Resistência à tração dos nanocompósitos em função da fração em massa de nanosílica não modificada e modificada superficialmente.

Pode-se observar que a adição de 1 %m. de SiO<sub>2</sub> não modificado à matriz polimérica gerou um decréscimo de aproximadamente 16% nessa propriedade, em comparação com a PA6 pura (AM00), e aumentos da fração de reforço geram menor decréscimo à ela, sendo de 11% e 1,4% a redução da RT para os nanocompósitos com 2 e 4 %m., respectivamente. Já a adição de 1 %m. do nanoreforço modificado superficialmente gerou menor redução na resistência à tração, de 10,6% em comparação com a PA6 pura, e o subsequente acréscimo da nanosílica modificada continuou a reduzir os valores dessa propriedade, resultando em 18% e 21,4% de decréscimo para os nanocompósitos com 2 e 4 %m., respectivamente, também em comparação à matriz polimérica pura. Estes resultados não estão em concordância com outros trabalhos encontrados na literatura[33,53,54], o que possivelmente se deve ao fato de nos trabalhos mencionados os nanocompósitos terem sido preparados via polimerização *in situ*.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos são dependentes da dispersão do reforço e da adesão interfacial entre ele e a matriz polimérica [30]. Assim, sabendo que os reforços apresentaram alto grau de aglomeração (como poderá ser observado nas imagens de MEV) e que os reforços não modificados possuem fraca adesão interfacial com o polímero, pode-se justificar a redução encontrada na resistência à tração, porque os agregados atuam como micro defeitos no nanocompósito.

Esperava-se que a modificação superficial do nanoreforço e a adição de maiores teores à matriz polimérica resultassem em incremento da RT, o que não foi observado.

Comparando-se os resultados de resistência à tração dos nanocompósitos processados em reômetro de torque (misturador interno) (Tabela 5.8), com dos nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla (Tabela 5.12) vê-se que os valores dos obtidos na reometria de torque foram maiores. Isto possivelmente se deve à maior degradação da PA6 no processamento em extrusora de rosca dupla, visto que a taxa de cisalhamento neste equipamento é muito maior que a imposta pelo processamento no reômetro de torque.

A Figura 5.23 compara os valores de resistência à tração para a PA6 pura, assim como os nanocompósitos com 1 %m. de nanosílica não modificada e modificada superficialmente.

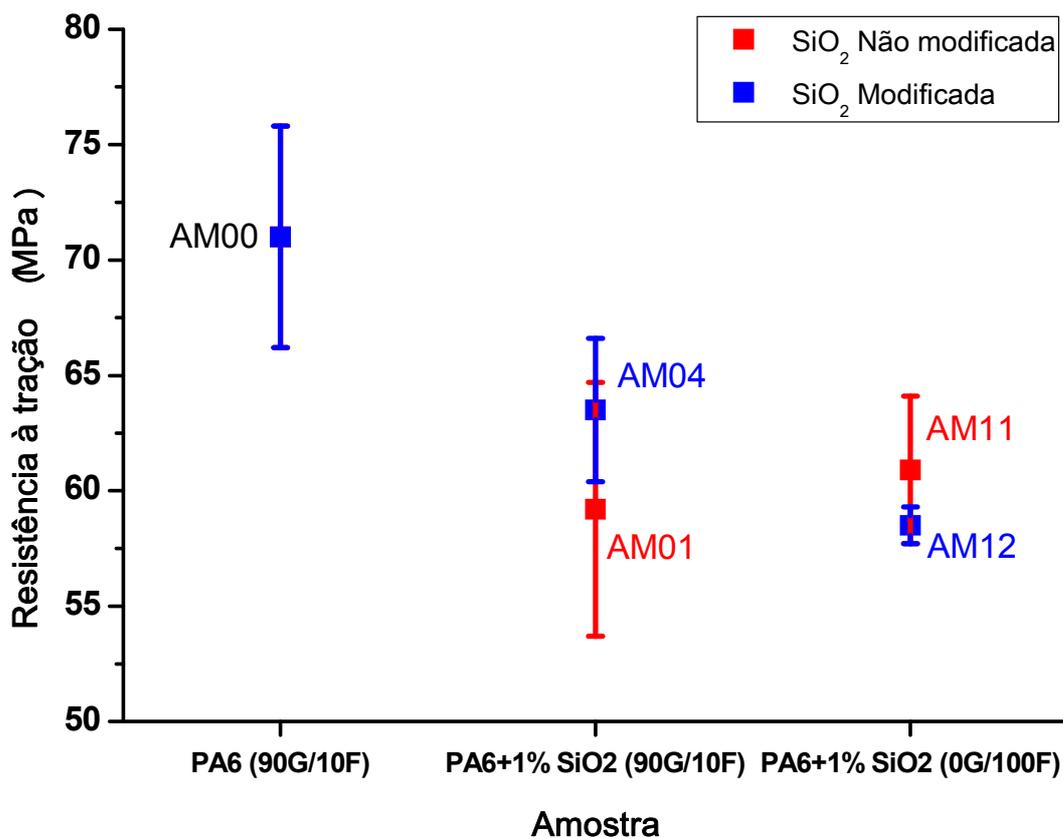


Figura 5.23 – Comparação dos valores de resistência à tração da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de poliamida 6 em pellets e moída criogenicamente.

Vê-se, neste caso, que os nanocompósitos apresentaram menores valores de RT que a PA6 pura. Comparando-se os resultados das amostras AM01 com AM 11 e AM04 com AM12, verifica-se que a substituição da PA6 em pellets por PA6 fina resultou em diminuição da resistência à tração.

Já na comparação dos valores dessa propriedade entre as amostras AM11 e AM12, era esperado que o valor apresentado pela AM11 fosse maior que o obtido pela amostra AM12, visto que a resistência à tração é influenciada pelo grau de adesão interfacial entre o reforço e a matriz, como discutido anteriormente. No entanto, o contrário ocorreu, possivelmente, devido à AM11 ter apresentado maior quantidade de reforço que a AM12, como pode-se verificar pelos resultados de TG (Tabela 5.9).

## Deformação na ruptura

A Figura 5.24 apresenta os valores de deformação na ruptura sob tração dos nanocompósitos processados em extrusora, como função da fração em massa de nano-SiO<sub>2</sub> e da presença ou não de modificação superficial da nanosílica. A curva mostra uma tendência de queda dessa propriedade para todos os nanocompósitos. No entanto, para o nanoreforço sem modificação superficial, a deformação na ruptura apresenta seu menor valor para a fração de 1 %m. e esse valor tende a aumentar a medida que se introduz maior quantidade de nanosílica. Já para o caso dos nanocompósitos reforçados com nano-SiO<sub>2</sub> modificado superficialmente, ocorre tendência contínua de queda da propriedade conforme se aumentou a fração em massa de nanoreforço.

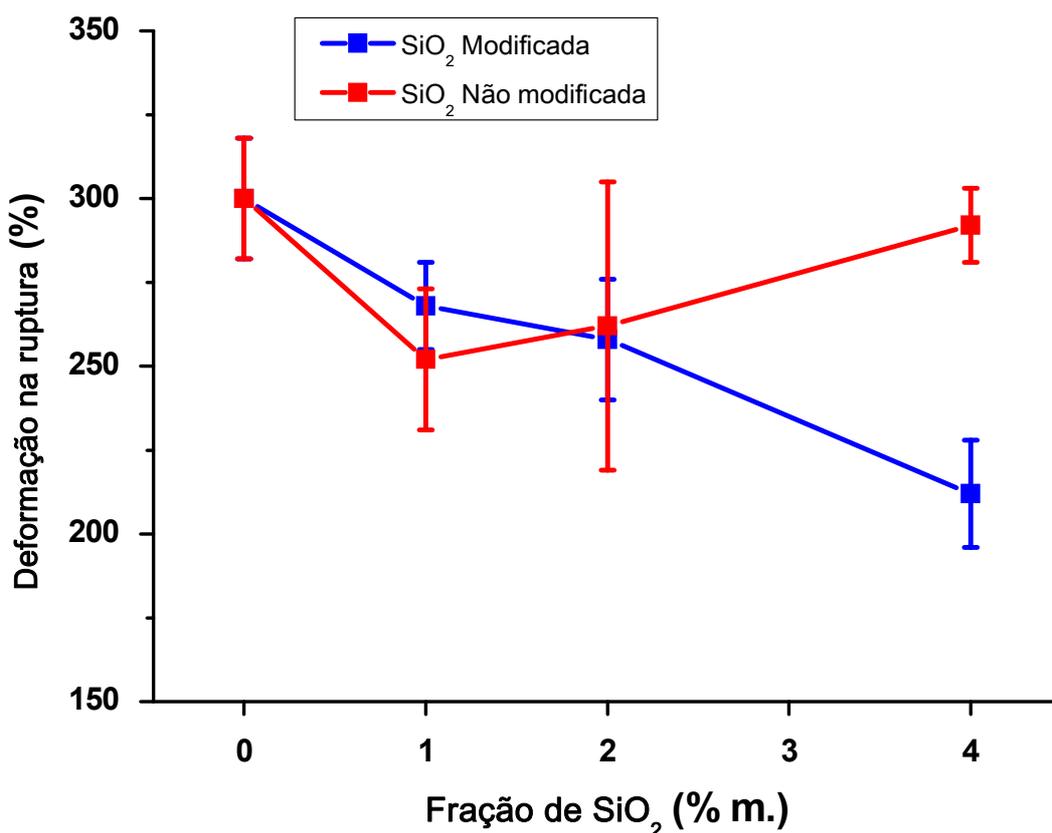


Figura 5.24– Deformação na ruptura dos nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla em função da fração em massa de nano-SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente.

A deformação na ruptura dos nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca dupla foi menor que a da PA6 pura devido, provavelmente, à introdução de nanopartículas mais rígidas e também de aglomerados formados. Além disso, a introdução do nanoreforço modificado poder ter restringido o movimento das cadeias de PA6, resultando no decréscimo dessa propriedade [30].

Do mesmo modo como foi explicado para a propriedade de resistência à tração, a presença dos nanoreforços não modificados na matriz polimérica, pelo fato de estarem aglomerados, desempenham um efeito concentrador de tensão, o que contribui para o desacoplamento interfacial que leva à formação de microtrincas, resultando na baixa deformação até a ruptura do nanocompósito. Também é possível observar para os nanocompósitos com nanoreforço modificado superficialmente, que o desvio padrão dos valores dessa propriedade é menor em relação ao apresentado pela matriz de PA6 e pelos nanocompósitos com nanosílica não modificada. Isto pode ser atribuído ao fato dos nanoreforços modificados terem apresentado melhor dispersão na matriz polimérica, porém, conforme se aumentou o teor de nanosílica, aumentou também a presença dos defeitos na matriz polimérica.

Era esperado que a deformação na ruptura dos nanocompósitos com nanoreforço modificado superficialmente fosse maior que daqueles com nanoreforço não modificado. Isto porque a presença do agente silano tenderia a uniformizar a dispersão, possibilitando a reação das nanopartículas com a matriz de PA6. No entanto, tal fato não ocorreu, possivelmente devido à dispersão das nanopartículas não ter sido boa e uniforme, pois a probabilidade de reação do nanoreforço modificado pelo 3-APTMS com a matriz de PA6 seria facilitada pela presença do agente silano. Portanto, a taxa de cisalhamento pode ter sido insuficiente para quebra dos aglomerados. Esta maior aglomeração de nanopartículas pode estar relacionada ao fato da modificação química ter sido realizada em meio líquido e isto fez com que se obtivesse mais aglomerados do que com a sílica não modificada.

A Figura 5.25 apresenta os valores de deformação na ruptura da PA6 pura e dos nanocompósitos com 1 %m de nanosílica não modificada (AM01 e

AM11) e modificada superficialmente (AM04 e AM12), sendo as amostras AM01 e AM04 preparadas com 90% de PA6 grossa (em pellets) e 10% fina (moída criogenicamente), e as amostras AM11 e AM12, preparadas com 100% de PA6 fina. O gráfico mostra que a substituição da PA6 em pellets pela PA6 moída reduziu a deformação na ruptura dos nanocompósitos.

Como discutido anteriormente, o baixo grau de adesão interfacial entre polímero e reforço, no caso dos nanocompósitos com nanosílica não modificada, resulta na presença de aglomerados que geram maior efeito concentrador de tensão, contribuindo para o desacoplamento interfacial e formação de microtrincas, que reduzem a deformação na ruptura do material. No entanto, isto não ocorreu para a amostra AM11, mas é possível observar, neste caso, que o desvio padrão dos valores de deformação na ruptura é muito maior em comparação aos apresentados pelas amostras AM00, AM01, AM04 e AM12. Isto se deve à dispersão do nanoreforço na matriz polimérica ter sido baixa, assim como pela presença de aglomerados das nanopartículas.

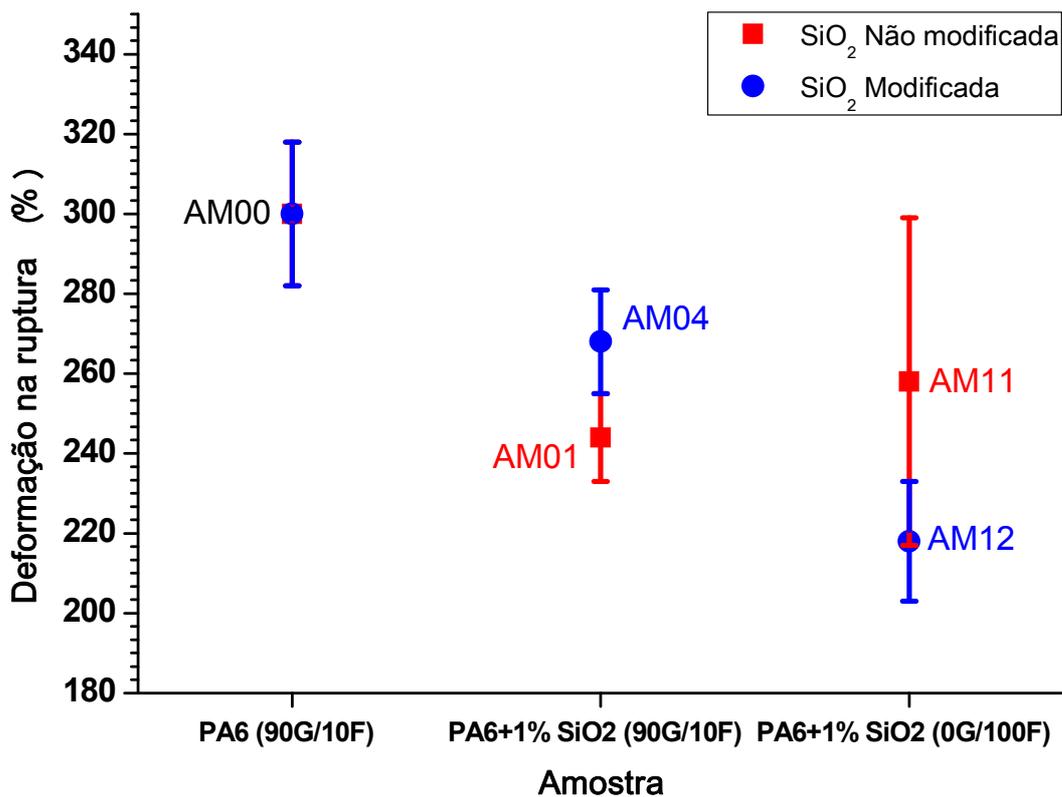


Figura 5.25 – Comparação dos valores de deformação na ruptura da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de poliamida 6 em pellets e moída criogenicamente.

#### 5.5.4.2 Resultados de tração dos nanocompósitos extrudados com mesmo teor de reforço e diferentes condições de processamento

Neste item são discutidos os resultados para os ensaios de tração das amostras AM07, AM08, AM09 e AM10, que correspondem aos nanocompósitos de PA6 com 1% de SiO<sub>2</sub>, não modificado e modificado, processados na extrusora de rosca dupla com variação de velocidade de rotação da rosca e da taxa de alimentação, conforme mostra a Tabela 5.13, e posteriormente moldadas por injeção.

Tabela 5.13 – Propriedades mecânicas sob tração das amostras processadas na extrusora de rosca dupla com alteração na velocidade de rotação e taxa de alimentação.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
AM00 (0% SiO <sub>2</sub> )	1,11 ± 0,18	41,2 ± 1,1	71,0 ± 4,8	300 ± 18
AM07 (1% SiO <sub>2</sub> / 400RPM / 1,8kg/h)	1,44 ± 0,24	43,8 ± 0,5	58,5 ± 8,7	236 ± 44
AM08 (1% SiO <sub>2</sub> / 200RPM / 0,9 kg/h)	1,53 ± 0,23	43,2 ± 0,3	75,8 ± 2,0	320 ± 11
AM09(1% SiO <sub>2</sub> mod / 400RPM / 1,8kg/h)	1,19 ± 0,14	43,4 ± 0,4	62,8 ± 2,1	266 ± 9
AM10 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 200RPM / 0,9 kg/h)	1,25 ± 0,08	44,0 ± 0,2	58,4 ± 3,4	246 ± 17

### Módulo de elasticidade (E)

Os valores dos módulos elásticos sob tração para as amostras AM07, AM08, AM09 e AM10 encontram-se no gráfico da Figura 5.26, e também as amostras AM01 e AM04, que seriam as referências para as demais, uma vez que foram processadas nas condições normais de extrusão. Através da análise deste gráfico, algumas observações foram feitas e são discutidas a seguir.

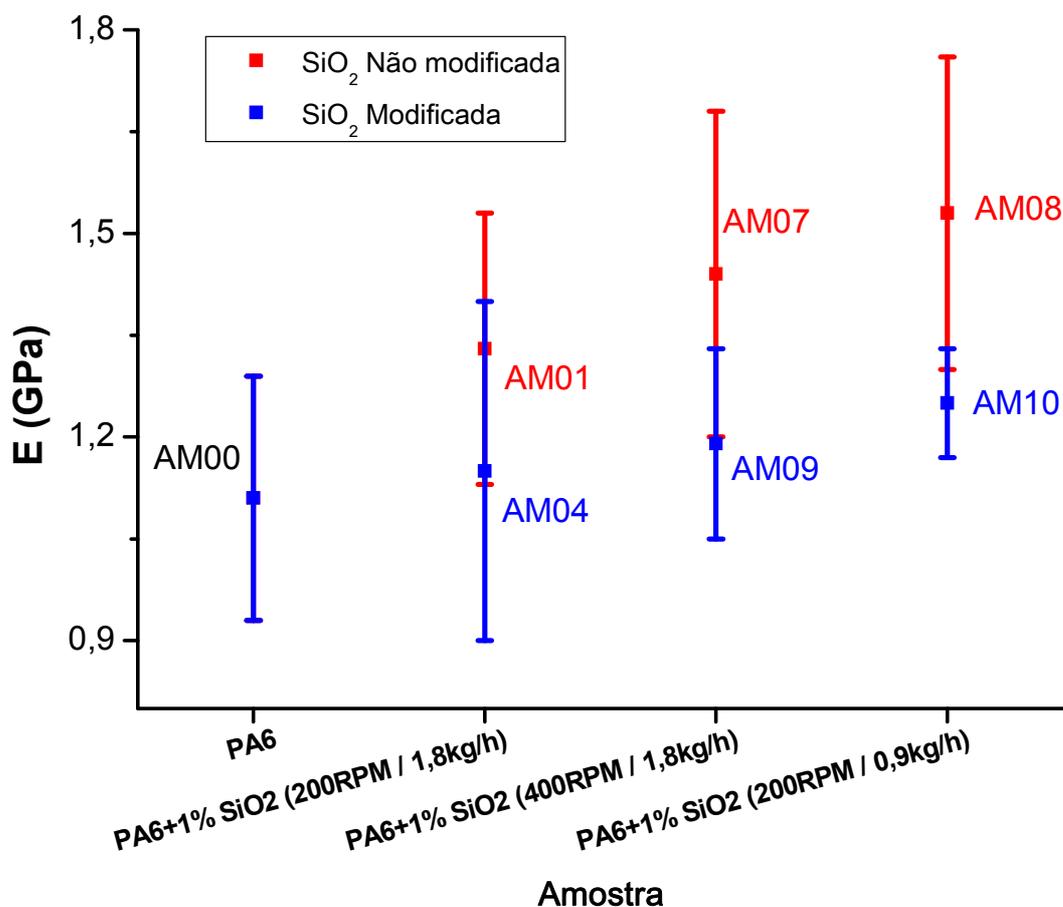


Figura 5.26 – Valores de módulo elástico sob tração das amostras de PA6 com 1% de SiO<sub>2</sub> não modificado e modificado processados na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.

Pode-se verificar que as amostras com nanoreforço não modificado (AM01, AM07 e AM08) apresentam valores de módulo elástico superiores aos daquelas com nanoreforço modificado (AM04, AM09 e AM10) para a mesma quantidade de SiO<sub>2</sub> adicionada à matriz de PA6. Como discutido anteriormente para o módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes composições de reforço, isto pode possivelmente ser devido às nanopartículas não terem desaglomerado durante o processamento na extrusora, uma vez que elas foram modificadas em meio úmido, o que aglomera as nanopartículas após a secagem. Outro fato é que a nanosilica modificada apresenta ligações de dipolo mais fortes, como ligações de hidrogênio, visto que possuem uma terminação amina em sua superfície. Isto não ocorreu com as nanopartículas não modificadas.

Também é possível observar, comparando-se as amostras AM01 e AM04 com as amostras AM07 e AM09, que o aumento da velocidade de rotação das roscas da extrusora durante o processamento resultou em aumento no valor médio dos módulos de elasticidade. A AM07 teve um incremento de 8,3% em comparação com a AM01, e a AM09 teve aumento de 3,5% comparada à AM04. Isto indica que a maior velocidade de rotação das roscas, que proporcionou maiores taxas de cisalhamento durante o processamento, como visto pelas equações 4.4 e 4.5, podem ter levado a maior quebra dos aglomerados e em maior interação entre reforço e a matriz polimérica, resultando em maior módulo, que é medido em baixas taxas de deformação.

Para as amostras AM08 e AM10 observa-se que a redução da taxa de alimentação da extrusora resultou em maiores valores de módulo elástico, comparativamente às AM01 e AM04, respectivamente. Para a AM08, houve aumento de 15% nessa propriedade em comparação à AM01, e para a AM10 o aumento foi de 8,7% comparativamente à AM04. Portanto, a redução da taxa de alimentação do polímero teve um efeito positivo para aumentar o módulo de Young, o qual foi ainda maior do que o aumento obtido pela variação da velocidade de rotação das roscas.

Foi possível observar, durante o processamento dos materiais na extrusora, que aquelas amostras obtidas com menor taxa de alimentação tiveram maior tempo de residência no barril da extrusora. Portanto, o reforço ficou mais tempo sendo misturado ao polímero neste caso, em que foi utilizada menor taxa de alimentação da extrusora, o que pode ter resultado em maior quebra dos aglomerados, tanto no caso da nanosílica não modificada como no caso da modificada superficialmente.

### **Resistência à tração (RT)**

A Figura 5.27 apresenta a resistência à tração (RT) dos nanocompósitos com 1 %m de nano-SiO<sub>2</sub>, não modificada e modificada, processadas na

extrusora de rosca dupla com variação da velocidade de rotação das roscas (AM07 e AM09) e da taxa de alimentação (AM08 e AM10).

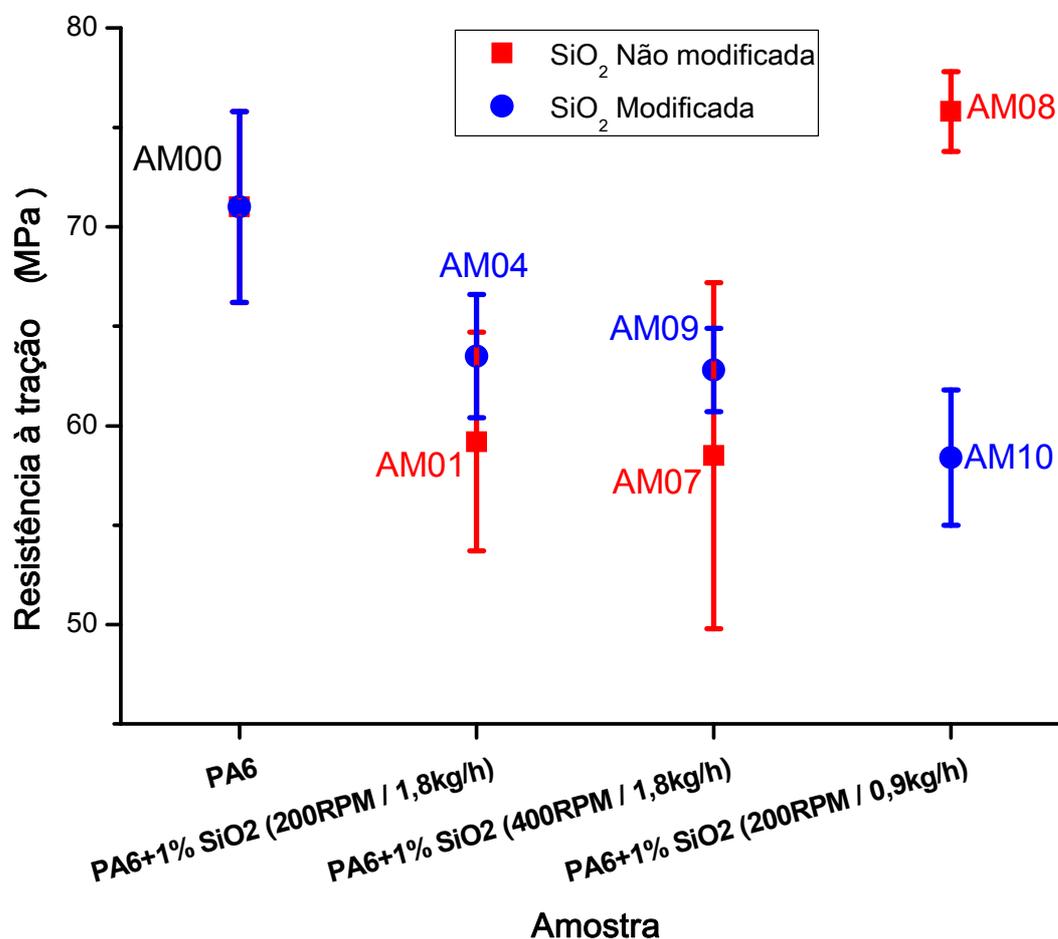


Figura 5.27 – Valores de resistência à tração das amostras de PA6 com 1% de SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada processadas na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.

A partir do gráfico apresentado é possível observar que, em relação à PA6 pura, a RT dos nanocompósitos AM01, AM04, AM07, AM09 e AM10 foi menor e verifica-se ainda que os nanocompósitos com reforço modificado superficialmente apresentaram maiores valores de RT. Isto pode ter ocorrido porque nanosílica modificada tende a apresentar um maior grau de adesão interfacial com a PA6, o que permite a eficiente transferência de tensão da matriz de PA6 para as nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Por outro lado, a amostra AM08, cujo nanoreforço não foi modificado superficialmente, e que foi

processada em extrusora de rosca dupla com menor taxa de alimentação, apresentou o maior valor de resistência à tração.

Também se observa, comparando os valores de resistência à tração das amostras AM01 e AM04 com AM07 e AM09, que o aumento da velocidade de rotação no processamento resultou em diminuição dessa propriedade. Já a redução da taxa de alimentação mostrou dois efeitos distintos: para a amostra com nanoreforço modificado superficialmente (AM10) resultou em maior redução da RT em comparação com as amostras AM04; e para a amostra com nanoreforço não modificado superficialmente (AM08) o efeito foi inverso, apresentando essa amostra o maior valor de resistência à tração dentre todos os nanocompósitos preparados.

De acordo com Dennis et al. [27], tanto o tratamento químico superficial, quanto o processamento, afetam a dispersão do nanoreforço e verificaram que o aumento do tempo de residência na extrusora melhora a dispersão. Por outro lado, segundo os autores, uma intensidade excessiva de cisalhamento aparentemente resulta em má dispersão do nanoreforço.

### **Deformação na ruptura**

Na Figura 5.28 são apresentados os resultados de deformação na ruptura sob tração dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de nanosílica, não modificada e modificada superficialmente, obtidos em diferentes condições de processo. As amostras AM01 e AM04 servem como referência para as demais, que foram processadas com maior velocidade de rotação das roscas, que são as amostras AM07 e AM09, e com as amostras obtidas com menores taxas de alimentação, que foram as amostras AM08 e AM10.

É possível observar pelo gráfico que as amostras com nanoreforço não modificado apresentaram menores valores de deformação na ruptura, em comparação com as amostras com nanoreforço modificado, exceto para o caso da amostra AM08, que apresentou o maior valor dessa propriedade entre todos os nanocompósitos, o que pode possivelmente ser atribuído à alteração na taxa de alimentação durante o processamento em extrusora de rosca dupla.

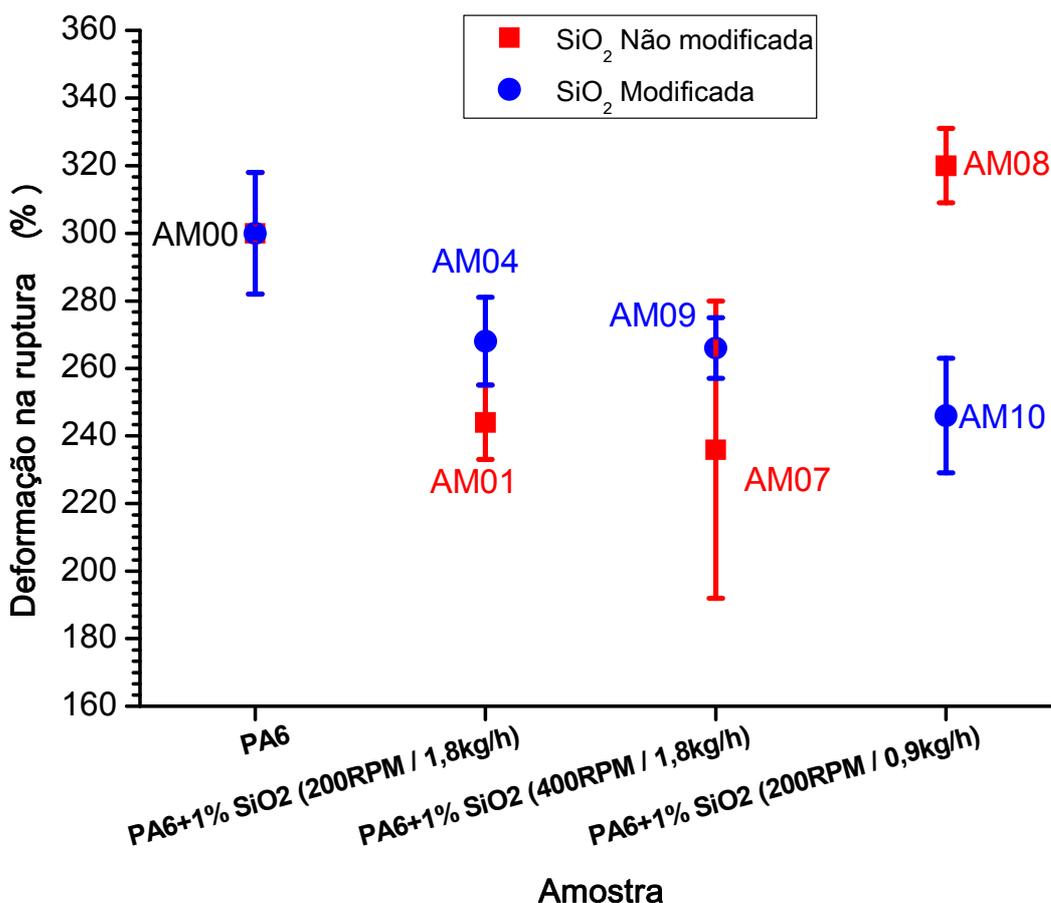


Figura 5.28 – Valores de deformação na ruptura das amostras de PA6 com 1% de SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada processados na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação

Verifica-se para as amostras com nanoreforço modificado, que a alteração dos parâmetros de extrusão (velocidade de rotação das roscas e taxa de alimentação) reduziu o valor da deformação na ruptura, comparando-se com a amostra AM04, a qual foi extrudada nas condições nominais definidas. O aumento da velocidade de rotação da rosca (AM09) resultou em diminuição da deformação na ruptura do nanocompósito, mas o desvio padrão foi reduzido, indicando que podem ter ocorrido melhor distribuição e dispersão do nanoreforço. A redução da taxa de alimentação (AM10) diminuiu ainda mais a deformação na ruptura, o que pode ser atribuído a uma possível degradação do polímero durante o processamento, visto que foi observado aumento no tempo de residência do polímero dentro da extrusora.

Para as amostras com nanoreforço não modificado, o aumento da velocidade de rotação das roscas da extrusora (AM07) também resultou em diminuição da deformação na ruptura, porém o desvio padrão neste caso foi bem maior, o que se deve à má dispersão do reforço e presença de aglomerados. Ou seja, a taxa de cisalhamento não foi suficiente para dispersar e distribuir o nanoreforço nessas amostras. Por outro lado, a redução na taxa de alimentação (AM08) proporcionou um aumento significativo na deformação na ruptura do nanocompósito.

#### **5.5.5 Propriedades mecânicas em ensaio de flexão**

As propriedades mecânicas obtidas no ensaio de flexão para os nanocompósitos preparados em extrusora de rosca dupla, e posteriormente moldados por injeção são mostradas na Tabela 5.14. Nesta Tabela pode-se observar a influência do teor de nanopartículas, da modificação química superficial, da influência das variáveis de processo como velocidade de rotação das roscas e taxa de alimentação, além da forma das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (grânulos e pó). Os gráficos obtidos para estes ensaios são apresentados no APÊNDICE E, nos quais a deformação máxima foi de 5%, de acordo com a norma ASTM D790.

Tabela 5.14 – Propriedades mecânicas em ensaio de flexão dos nanocompósitos processados em extrusora e injetados.

Amostra	Módulo em Flexão (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)
AM00 (0% SiO <sub>2</sub> )	2,14 ± 0,03	79,56 ± 1,07
AM01 (1% SiO <sub>2</sub> )	2,42 ± 0,14	88,64 ± 3,12
AM02 (2% SiO <sub>2</sub> )	2,42 ± 0,06	89,85 ± 1,59
AM03 (4% SiO <sub>2</sub> )	2,21 ± 0,40	81,97 ± 11,52
AM04 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	2,09 ± 0,03	77,87 ± 0,91
AM05 (2% SiO <sub>2</sub> mod)	1,99 ± 0,10	71,70 ± 3,95
AM06 (4% SiO <sub>2</sub> mod)	2,13 ± 0,42	77,68 ± 13,15
AM07 (1% SiO <sub>2</sub> / 400RPM / 1,8kg/h)	1,90 ± 0,10	70,47 ± 3,43
AM08 (1% SiO <sub>2</sub> / 200RPM / 0,9 kg/h)	1,69 ± 0,14	63,77 ± 3,39
AM09 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 400RPM / 1,8kg/h)	1,66 ± 0,53	62,49 ± 1,68
AM10 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 200RPM / 0,9 kg/h)	1,70 ± 0,03	64,60 ± 1,29
AM11 (1% SiO <sub>2</sub> )	2,07 ± 0,59	75,58 ± 1,30
AM12 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	2,00 ± 0,08	73,66 ± 1,96

#### 5.5.5.1 Resultados de flexão dos nanocompósitos extrudados com diferentes teores de reforço

##### Módulo elástico em flexão

A Figura 5.29 apresenta os valores de módulo de elasticidade em flexão da matriz de poliamida 6 e dos nanocompósitos de PA6/SiO<sub>2</sub>, sem funcionalização e funcionalizados superficialmente, em função da fração em massa do nanoreforço incorporado. É possível observar no caso da incorporação de reforço não modificado superficialmente, que houve aumento do módulo em 13%, comparativamente à PA6 pura, para adições de 1 e 2 %m. de nanoreforço. Já para o caso de 4 %m. de nanosílica a propriedade apresentou uma queda, apresentando um aumento de apenas 3,3% em comparação à matriz pura.

Por outro lado, no caso dos nanocompósitos reforçados com nano-SiO<sub>2</sub> modificada superficialmente, o módulo em flexão apresentou tendência de queda de 2,3 e 7% em comparação com a PA6 pura para incorporações de 1 e

2 %m de nanoreforço, respectivamente. Com a adição de 4 %m. da nanosílica, houve uma tendência de aumento dessa propriedade em comparação com as amostras com menor conteúdo de reforço, mesmo assim o módulo apresentou uma queda de 0,5% em comparação ao valor apresentado pela matriz pura.

O comportamento do módulo elástico sob flexão dos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada foi similar ao comportamento do módulo elástico sob tração, apresentado na Figura 5.20. Nestes casos, assim como comentado para o módulo sob tração, a substituição parcial de uma fração da matriz polimérica por uma fase com maior rigidez gera efeito de enrijecimento, resultando em aumento do módulo de elasticidade.

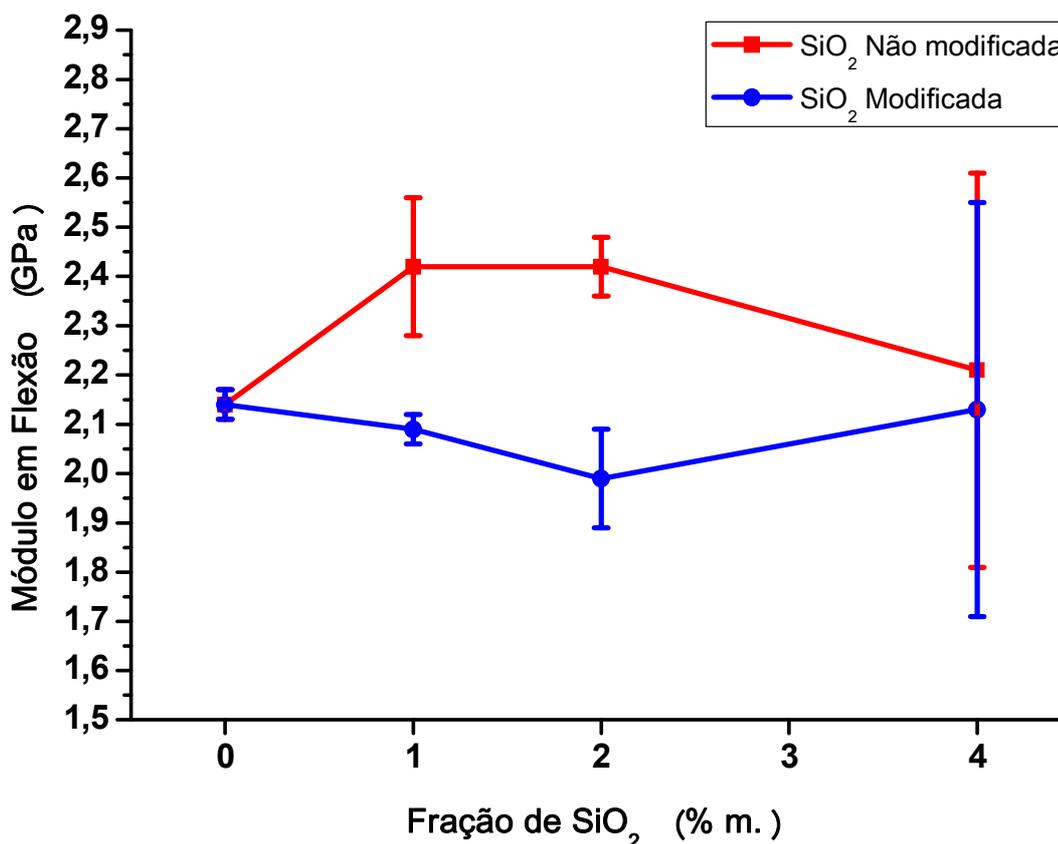


Figura 5.29 – Módulo elástico sob flexão dos nanocompósitos de PA6 com nanosílica não modificada e modificada superficialmente em função da fração em massa do reforço.

Já para os nanocompósitos com reforço modificado superficialmente, o comportamento do módulo em flexão foi o oposto ao do módulo de Young.

Enquanto o módulo sob tração apresentou tendência de aumento com o incremento da fração em massa de nanosílica, o módulo sob flexão apresentou tendência de queda com a incorporação de maiores quantidades de reforço, sendo que todos os valores foram inferiores ao da matriz de PA6 pura.

Cabe observar ainda, o alto valor do desvio padrão apresentado pelos nanocompósitos com 4 %m. de teor de nanosílica, o que pode estar relacionado ao aumento da quantidade de aglomerados, que é incrementada pela adição de maiores quantidades de reforço.

Os valores do módulo elástico em ensaio de flexão obtidos para os nanocompósitos preparados com diferentes frações de PA6 grossa (em grânulos) e fina (moída) são apresentados na Figura 5.30. Neste gráfico são comparados os valores do módulo da matriz polimérica pura aos valores das amostras preparadas com 90 %m de PA6 grossa e 10% de PA6 fina (AM01 e AM04) e aquelas obtidas com 100 %m de PA6 fina (AM11 e AM12). Os nanocompósitos têm mesma composição de reforço (1 %m.) e foram obtidos com nanosílica não modificada e modificada superficialmente.

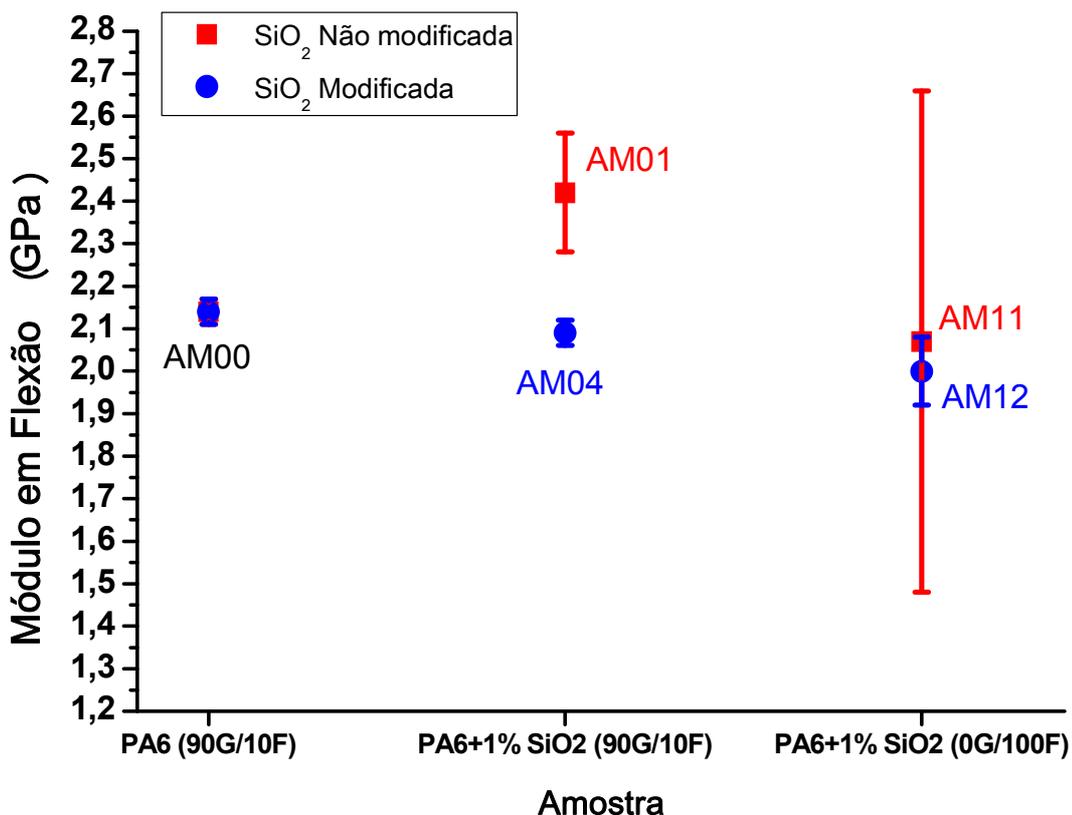


Figura 5.30 – Comparação dos valores de módulo em flexão da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de polímero em pellets e moída criogenicamente.

Observa-se que a substituição da PA6 grossa por fina resultou em tendência de queda para a propriedade discutida, comparando-se as amostras AM11 e AM12 com AM01 e AM04, respectivamente. Além disso, o valor do módulo sob flexão para os nanocompósitos que foram preparados apenas com PA6 fina, foi inferior ao da matriz pura (AM00), portanto, a substituição dos grânulos do polímero por polímero moído resultou em perda desta propriedade. Cabe ainda ressaltar que a AM11 apresentou no ensaio de TGA uma quantidade de nanoreforço superior à nominal e maior que da amostra AM11, possivelmente foi por isso que o desvio padrão das medidas dessa amostra foi maior, devido à presença de mais aglomerados concentradores de tensão. Também pode ter sido por isso que o valor do módulo em flexão da AM11 foi superior ao da AM12, visto que a substituição do polímero por uma fase mais rígida resulta em maiores valores de módulo.

## **Resistência à flexão**

Analisando a Figura 5.31, em que são apresentados os dados de resistência à flexão dos nanocompósitos de PA6 e nano-SiO<sub>2</sub>, é possível notar que a introdução da nanosílica na matriz polimérica teve dois tipos de efeito, dependendo se o nanoreforço foi ou não modificado superficialmente.

Para os nanocompósitos com nanosílica não modificada, verifica-se que a resistência à flexão aumentou de 11,4% e 12,9% para adições de 1 e 2 %m. de SiO<sub>2</sub>, respectivamente, em comparação com o valor apresentado pela matriz polimérica pura. O aumento subsequente da quantidade de nanoreforço não modificado para 4 %m. resultou num aumento de apenas 3% para essa propriedade, também em comparação com a PA6 pura.

Os nanocompósitos com reforço modificado, por outro lado, apresentaram comportamento inverso. Com a adição de 1 e 2 %m. houve queda da propriedade de 2,1% e 9,9%, respectivamente, em comparação com o valor apresentado pelo polímero puro. O aumento da quantidade de nanoreforço modificado para 4 %m. resultou em aumento da resistência à flexão em comparação com as amostras com menor conteúdo de reforço, mas, ainda assim, a propriedade teve um valor 2,4% inferior ao apresentado pela PA6 pura.

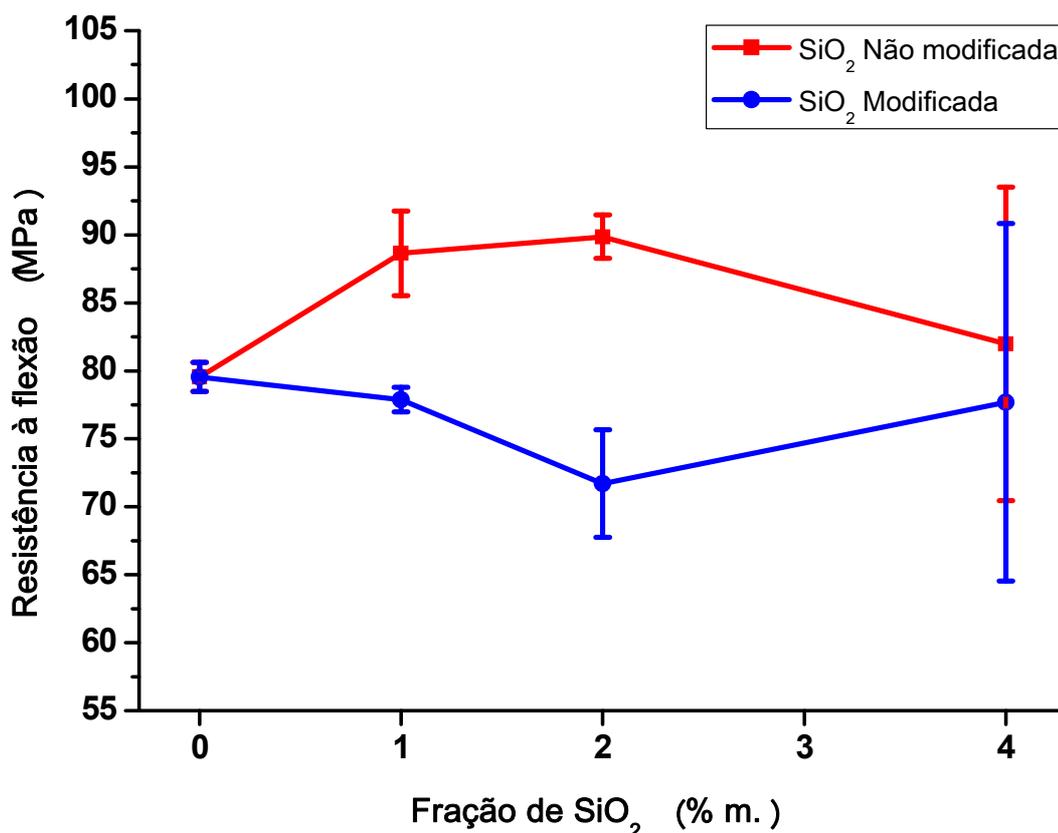


Figura 5.31 – Resistência à flexão dos nanocompósitos de PA6 com nanosilica não modificada e modificada superficialmente em função da fração em massa do reforço.

O fato de os nanocompósitos com nanoreforço não modificado terem apresentado maiores valores de resistência à flexão pode ser um indicativo de que estes tenham maior grau de interação com a matriz polimérica do que os modificados superficialmente. No entanto, era esperado que o comportamento para esta propriedade fosse o contrário, ou seja, os nanocompósitos com nanoreforço modificado superficialmente deveriam apresentar maiores valores da propriedade em comparação com os nanocompósitos com nanosilica não modificada. Isto porque o agente silano introduzido na superfície do nanoreforço modificado apresenta grupos amina em sua superfície, que deveriam ter interações mais fortes com a matriz, como reações químicas ou físicas do tipo ligação de hidrogênio. Tal fato pode ter ocorrido devido à baixa dispersão dos nanoreforços modificados, mantendo-os ligados entre si e formando aglomerados maiores e com forte interação, sendo que o valor de resistência atingido por estes nanocompósitos foi o necessário para separar os

aglomerados, por isso os valores atingidos foram inferiores ao da própria matriz. Por outro lado, os nanocompósitos com nanosílica não modificada podem ter dispersado melhor na matriz polimérica e apresentaram algum grau de interação com o polímero, porém trata-se de uma interação fraca com baixo nível de adesão interfacial, explicando o porquê do aumento na resistência à flexão não ter sido alto.

Também é possível verificar pelo gráfico que o desvio padrão apresentado pelos nanocompósitos com 4 %m. de nanosílica não modificada e modificada foi bem superior ao apresentado pelas outras amostras, o que pode ser devido à maior presença de aglomerados conforme se aumentou a quantidade de nanosílica.

A Figura 5.32 apresenta as curvas de resistência à flexão para os nanocompósitos preparados com diferentes composições de PA6 grossa (em grânulos) e fina (moída). Nos nanocompósitos AM01 e AM04 foi utilizada a proporção de 90% de PA6 grossa e 10% de PA6 fina, enquanto nas amostras AM11 e AM12 foi utilizada apenas PA6 fina, sendo nestes casos utilizado 1% de nano-SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente para reforço do polímero.

Verifica-se para ambos os casos de nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada e modificada superficialmente, que a substituição da PA6 grossa por PA6 fina gerou queda na resistência à flexão, mesmo apresentando a AM11 uma quantidade de reforço maior que a AM01. Assim como ocorreu para a propriedade de resistência à tração, a resistência à flexão sofreu uma queda devido à substituição da PA6 grossa por fina. Tal fato pode ter se dado pela maior degradação do polímero moído, visto que a maior área de contato apresentada pode ter gerado maior degradação térmica da matriz.

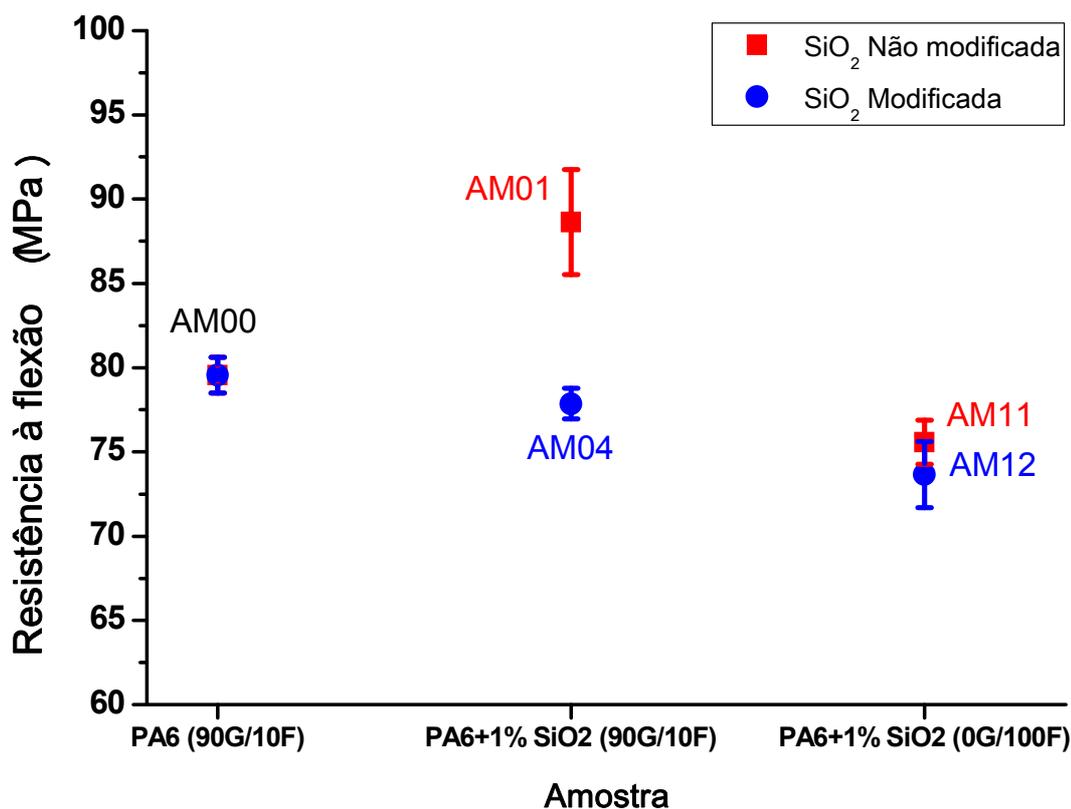


Figura 5.32 – Comparação dos valores de resistência à flexão da PA6 e dos nanocompósitos obtidos com diferentes frações de polímero em pellets e moído criogenicamente.

#### 5.5.5.2 Resultados de flexão dos nanocompósitos extrudados com mesmo teor de reforço e diferentes condições de processamento

##### Módulo elástico em flexão

Na Figura 5.33 são apresentados os valores de módulo elástico obtido em ensaio de flexão dos nanocompósitos preparados com 1 %m. de nanosilica não modificada e modificada superficialmente e que foram processados em extrusora de rosca dupla com alteração da velocidade de rotação das roscas (amostras AM07 e AM09) e da taxa de alimentação (amostras AM08 e AM10). Como forma de comparação, são também apresentados os valores dessa propriedade para a PA6 pura (AM00) e para as amostras processadas na extrusora nas condições inicialmente definidas de velocidade de rotação das roscas e da taxa de alimentação (amostras AM01 e AM04).

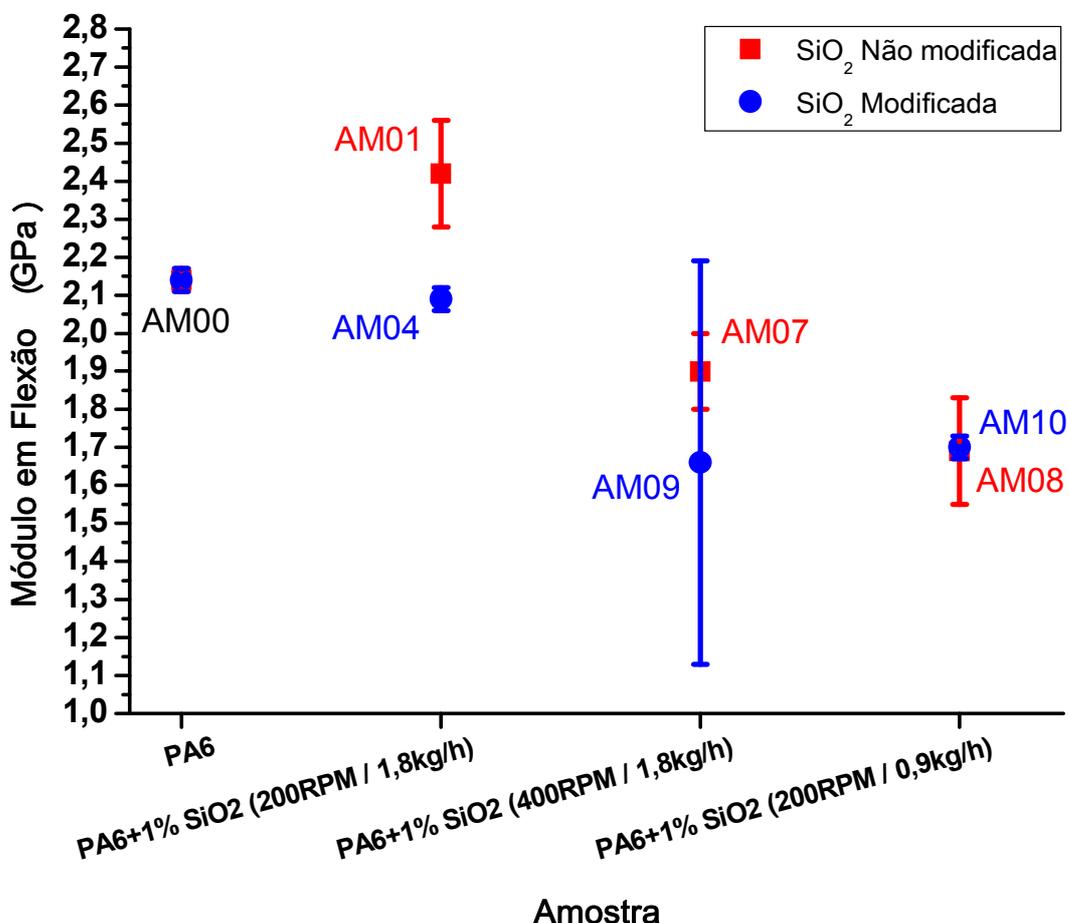


Figura 5.33 – Módulo sob flexão das amostras de PA6 com 1% de SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada processados na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.

Comparando-se os valores de módulo obtidos pelas amostras AM07, AM08, AM09 e AM10 com as amostras AM01 e AM04, é possível observar que a alteração dos parâmetros de processamento não teve efeito positivo sobre o módulo em flexão. Tanto os nanocompósitos com reforço não modificado quanto aqueles em que o reforço foi modificado superficialmente apresentaram menores valores de módulo que os processados nas condições normais. Ou seja, o aumento da velocidade de rotação das roscas, assim como a redução da taxa de alimentação, fez esta propriedade apresentar queda no seu valor.

Mas, comparando-se os resultados apenas das amostras processadas com alterações dos parâmetros, pode-se verificar que a diminuição da taxa de alimentação tem um pequeno efeito positivo para os nanocompósitos com

reforço modificado superficialmente (AM10), em comparação com o nanocompósito cujo parâmetro de processamento modificado foi a velocidade de rotação das roscas (AM09). Cabe ainda ressaltar a diferença no desvio padrão das medidas apresentadas por essas duas amostras. Enquanto a AM09 apresentou um valor grande de desvio padrão, a AM10 apresentou um valor bem menor, o que está relacionado à melhor dispersão dos nanoreforços no segundo caso. Portanto, a diminuição da taxa de alimentação teve um efeito positivo na dispersão dos aglomerados de nanosílica modificada, possivelmente devido ao maior tempo de residência do polímero no barril da extrusora durante o processamento.

Já para o caso dos nanocompósitos com nanoreforço não modificado foi observado comportamento inverso. A redução na taxa de alimentação (AM08) teve um efeito de decréscimo no módulo sob flexão em comparação com a amostra em que foi alterada a velocidade de rotação das roscas (AM07). Este comportamento foi inverso ao apresentado pelo módulo elástico sob tração. Apesar do apresentado anteriormente para o módulo de Young, em que a maior velocidade de rotação das roscas pode ter ajudado na quebra dos aglomerados e degradação das cadeias poliméricas e que a diminuição da taxa de alimentação pode ter melhorado o efeito dispersivo do nanoreforço, neste caso do módulo sob flexão estes efeitos tiveram um resultado inverso, resultando em maior módulo para as amostras processadas com maior velocidade de rotação das roscas.

### **Resistência à flexão**

Os resultados de resistência à flexão dos mesmos nanocompósitos extrudados com 1 %m. de nanosílica e diferentes condições de processamento são apresentados na Figura 5.34. É possível notar um comportamento similar ao apresentado nos resultados de módulo sob flexão. Isto é, a alteração dos parâmetros de processamento gerou queda nesta propriedade, comparando-se os resultados das amostras AM07, AM08, AM09 e AM10 aos apresentados pelas amostras processadas nas condições normais.

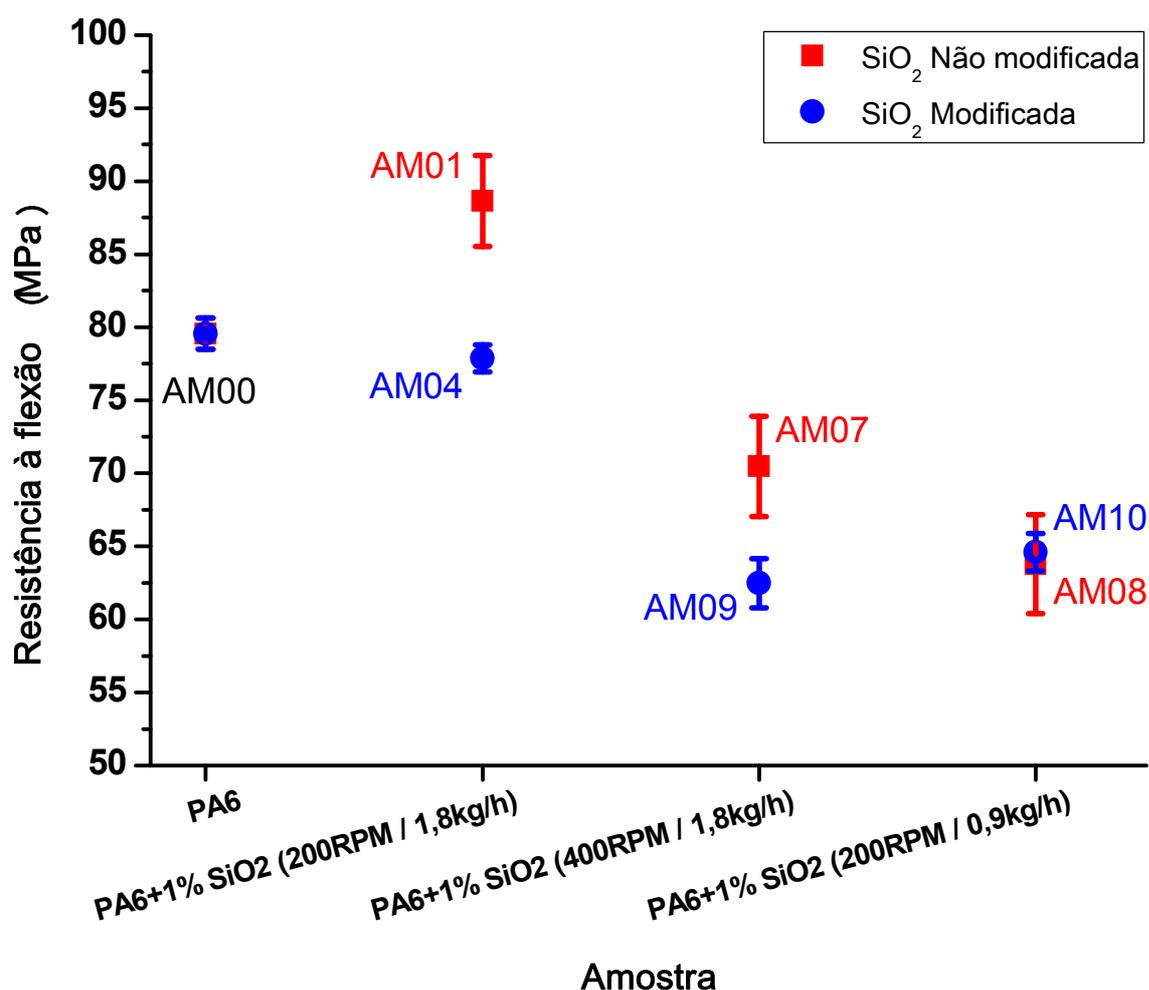


Figura 5.34 – Resistência à flexão das amostras de PA6 com 1% de SiO<sub>2</sub> não modificado e modificado superficialmente, processadas na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.

Para os nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente, o aumento da velocidade de rotação das roscas resultou numa queda acentuada da resistência à tração, assim como a redução na taxa de alimentação, mas de forma menos intensa. Este efeito também foi observado com os nanocompósitos obtidos com nanoreforço não modificado.

Em todos os casos dos nanocompósitos com alterações de parâmetro de processamento na extrusão é possível observar que a resistência à tração atingida foi inferior à da própria matriz polimérica pura (AM00). Isto indica que durante a solicitação mecânica não foi atingida a tensão de escoamento da matriz, mas sim uma tensão inferior que pode ser da interface polímero-reforço ou da ligação de hidrogênio existente entre as terminações amina na superfície

das nanopartículas de sílica modificadas. Os nanoreforços não modificados também apresentam ligações intermoleculares de menor intensidade com a matriz polimérica, sendo que o nanocompósito falha numa resistência inferior à da matriz nestes casos devido à fraca interação na interface entre reforço e matriz.

#### **5.5.6 Resistência ao impacto Izod**

A Tabela 5.15 apresenta os valores obtidos para a propriedade de resistência ao impacto Izod das composições ensaiadas. São apresentados os valores de todos os nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla, tanto com diferentes frações de nanosílica não modificada e modificada superficialmente, como dos nanocompósitos processados com diferentes condições de velocidade de rotação das roscas e de taxa de alimentação. Após a extrusão os nanocompósitos foram processados por injeção na forma de corpos de prova para este tipo de ensaio e entalhados com tamanho padrão e raio de cume de 0,25mm.

Tabela 5.15 – Resistência ao impacto Izod para todas as composições processadas na extrusora de rosca dupla.

Amostra	Resistência ao impacto (Izod entalhado)	
	J/m	kJ/m <sup>2</sup>
AM00 (0% SiO <sub>2</sub> )	136,7 ± 2,3	13,5 ± 0,2
AM01 (1% SiO <sub>2</sub> )	150,6 ± 6,7	14,8 ± 0,7
AM02 (2% SiO <sub>2</sub> )	106,1 ± 24,9	10,4 ± 2,5
AM03 (4% SiO <sub>2</sub> )	76,0 ± 8,0	7,5 ± 0,8
AM04 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	84,4 ± 11,1	8,3 ± 1,1
AM05 (2% SiO <sub>2</sub> mod)	68,2 ± 16,1	6,7 ± 1,6
AM06 (4% SiO <sub>2</sub> mod)	70,6 ± 12,4	7,0 ± 1,2
AM07 (1% SiO <sub>2</sub> / 400RPM / 1,8kg/h)	84,4 ± 4,6	8,3 ± 0,5
AM08 (1% SiO <sub>2</sub> / 200RPM / 0,9 kg/h)	91,0 ± 5,1	9,0 ± 0,5
AM09 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 400RPM / 1,8kg/h)	83,3 ± 4,3	8,2 ± 0,4
AM10 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 200RPM / 0,9 kg/h)	80,3 ± 5,9	7,9 ± 0,6
AM11 (1% SiO <sub>2</sub> )	69,6± 10,8	6,9± 1,1
AM12 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	68,3± 8,5	6,7± 0,8

#### 5.5.6.1 Resistência ao impacto dos nanocompósitos com diferentes teores de reforço

A Figura 5.35 apresenta o gráfico de resistência ao impacto Izod da PA6 pura e dos nanocompósitos em função da fração em massa de nanosílica incorporada à matriz polimérica.

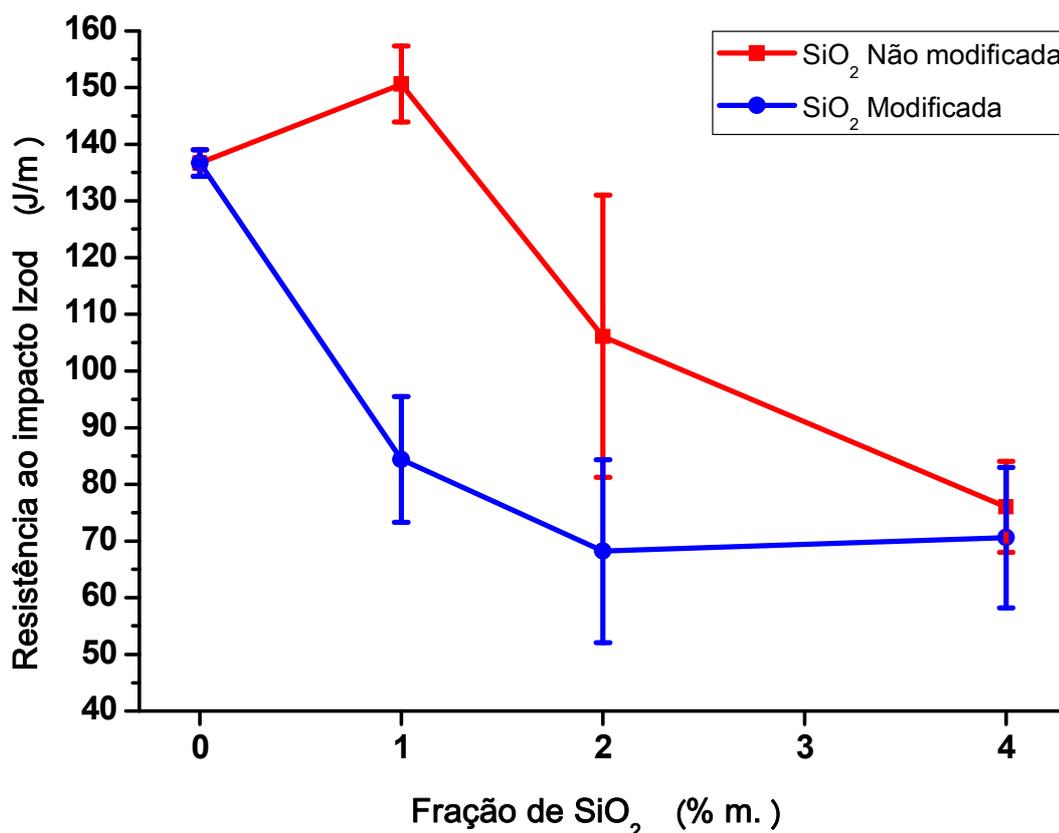


Figura 5.35 – Resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos de PA6 e nanosilica em função do teor de reforço incorporado à matriz polimérica.

A partir deste gráfico pode-se observar que a introdução de nanoreforço, não modificado e modificado superficialmente, na matriz polimérica, resultou num decréscimo da propriedade de resistência ao impacto, em comparação com o valor obtido para a PA6 pura, exceto para a composição com 1 %m. de SiO<sub>2</sub> não modificada.

O acréscimo na propriedade de resistência ao impacto pode ser atribuído a possível dissipação de energia gerada no desacoplamento das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> com a matriz de PA6 (os quais possuem baixa adesão interfacial), o que retarda o crescimento das trincas. Porém, no caso das nanopartículas não estarem adequadamente distribuídas e dispersas na matriz, os aglomerados de nanoreforço podem agir como concentradores de tensão, o que explica a diminuição dos valores desta propriedade para os nanocompósitos conforme se aumentou o teor de nanosilica, visto que o

aumento da concentração do reforço aumenta a probabilidade de formação e o tamanho dos aglomerados [47].

Por outro lado, esperava-se que a modificação superficial da nanosílica gerasse aumento na resistência ao impacto Izod, em comparação com os nanocompósitos preparados com nanosílica não modificada, conforme os estudos da literatura indicam [2,33,53]. Isto porque a modificação superficial permite a reação do grupo funcional amina do 3-APTMS com os grupos carboxilas terminais das cadeias de PA6 promovendo uma melhor interação interfacial entre eles. Além disso, aumenta a compatibilidade entre a camada superficial das nanopartículas modificadas e a matriz polimérica, resultando numa maior deformação plástica da PA6 próximo à superfície da nanosílica [2]. No entanto, isto pode ter ocorrido, possivelmente porque as nanopartículas modificadas não dispersaram corretamente na matriz polimérica formando agregados de SiO<sub>2</sub> com a superfície contendo um grupo funcional amina, sendo que os aglomerados foram mantidos devido à ligação intermolecular entre os nanoreforços modificados, sendo mais difíceis de serem desfeitos durante os processamentos. Isto não ocorreria para as nanopartículas não modificadas, porque as ligações intermoleculares nelas são bem mais fracas que no caso das nanopartículas modificadas, podendo os agregados serem desfeitos durante os processamentos em extrusora de rosca dupla e injetora.

Na Figura 5.36 são apresentados os valores de resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos com 1 %m. de reforço, e preparados com diferentes proporções de polímero grosso (em grânulos) e o fino que foi moído criogenicamente.

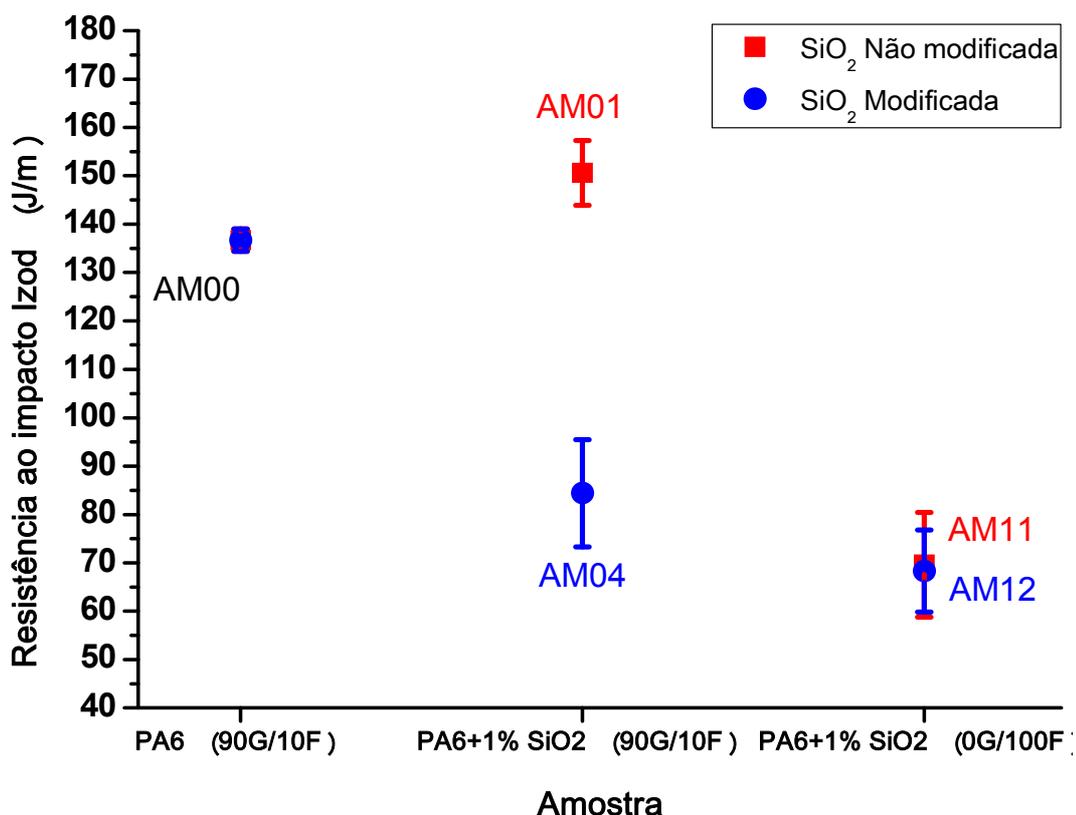


Figura 5.36 – Resistência ao impacto Izod da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de SiO<sub>2</sub> preparados com diferentes frações de polímero grosso, na forma de pellets, e fino, que foi moído criogenicamente.

Pode-se observar para o caso da resistência ao impacto Izod, que a substituição da fração grossa de polímero em grânulos, durante o processamento em extrusora de rosca dupla, resultou em queda da propriedade tanto para os nanocompósitos com nanosílica não modificada, quanto para os com nanosílica modificada superficialmente. Isto pode estar relacionado à maior degradação da matriz polimérica devido ao processo de moagem, que implicou em fusão rápida da PA6, devido à maior superfície de contato dos grãos finos com o barril da extrusora e entre as partículas do pó. Sendo assim, maior degradação resultaria em menores comprimentos de cadeia e menor massa molar do polímero o que, de acordo com Fornes et al. [56], resulta em menores valores de resistência ao impacto Izod.

### 5.5.6.2 Resistência ao impacto dos nanocompósitos com mesmo teor de reforço e extrudados com diferentes condições de processamento

Na Figura 5.37 é mostrado como a velocidade de rotação das roscas e a taxa de alimentação durante o processamento na extrusora influenciam na resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos com 1 %m. de nanosílica, não modificada e modificada superficialmente por agente silano.

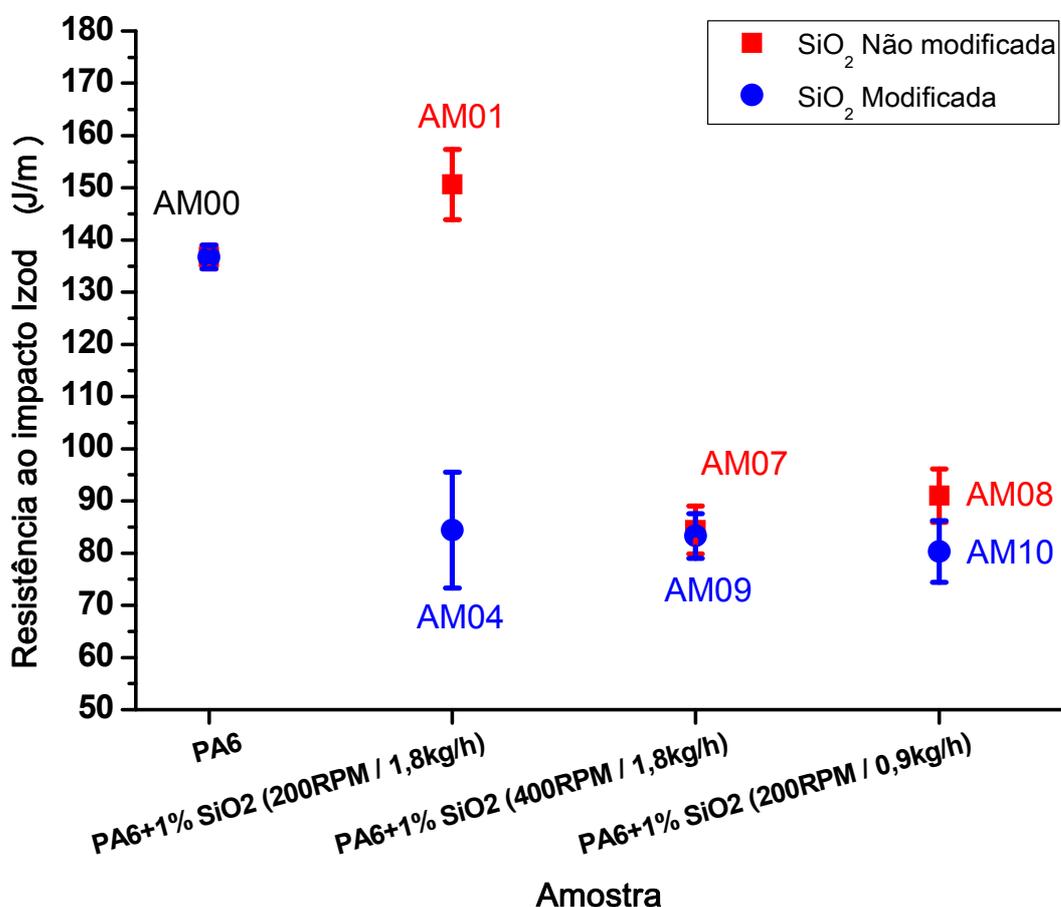


Figura 5.37 – Resistência ao impacto Izod das amostras de PA6 com 1% de SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente, processadas na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.

Neste caso, como foi explicado também para as amostras preparadas com diferentes frações de polímero fino e grosso, verifica-se que o aumento da velocidade de rotação das roscas gerou maior cisalhamento sobre o material,

resultando em maior degradação e, portanto, menor massa molecular, que prejudica a resistência à tração dos nanocompósitos. Do mesmo modo, a diminuição da taxa de alimentação, por ter implicado em maior tempo de residência do polímero dentro do barril da extrusora, também resultou em degradação da matriz, levando ao mesmo efeito depreciativo desta propriedade.

### 5.5.7 Temperatura de distorção térmica (HDT)

A temperatura de distorção térmica (HDT) indica qual a temperatura máxima de uso de um polímero e de seus compósitos, predizendo seu comportamento em altas temperaturas [45,57]. A Tabela 5.16 apresenta os valores de HDT para todos os nanocompósitos processados em extrusora de rosca dupla com diferentes frações de nanosilica não modificada e modificada superficialmente, assim como os nanocompósitos que foram processados em extrusora de rosca dupla com diferentes condições de velocidade de rotação das roscas e taxa de alimentação, sendo que todos foram posteriormente injetados na forma de corpos de prova padrão para este ensaio.

Tabela 5.16 – Valores de temperatura de distorção térmica (HDT) das amostras processadas em extrusora de rosca dupla e posteriormente injetadas.

Amostra	HDT (°C)
AM00 (0% SiO <sub>2</sub> )	49,5 ± 1,1
AM01 (1% SiO <sub>2</sub> )	50,6 ± 1,4
AM02 (2% SiO <sub>2</sub> )	51,3 ± 1,2
AM03 (4% SiO <sub>2</sub> )	52,1 ± 0,1
AM04 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	52,2 ± 1,4
AM05 (2% SiO <sub>2</sub> mod)	50,4 ± 1,4
AM06 (4% SiO <sub>2</sub> mod)	51,2 ± 1,3
AM07 (1% SiO <sub>2</sub> / 400RPM / 1,8kg/h)	51,3 ± 1,3
AM08 (1% SiO <sub>2</sub> / 200RPM / 0,9 kg/h)	53,3 ± 1,0
AM09 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 400RPM / 1,8kg/h)	50,8 ± 0,1
AM10 (1% SiO <sub>2</sub> mod / 200RPM / 0,9 kg/h)	50,5 ± 1,3
AM11 (1% SiO <sub>2</sub> )	51,8 ± 1,8
AM12 (1% SiO <sub>2</sub> mod)	52,1 ± 1,6

### 5.5.7.1 HDT dos nanocompósitos com diferentes teores de reforço

A Figura 5.38 mostra os valores de HDT em função da fração em massa de nanosílica não modificada e modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS.

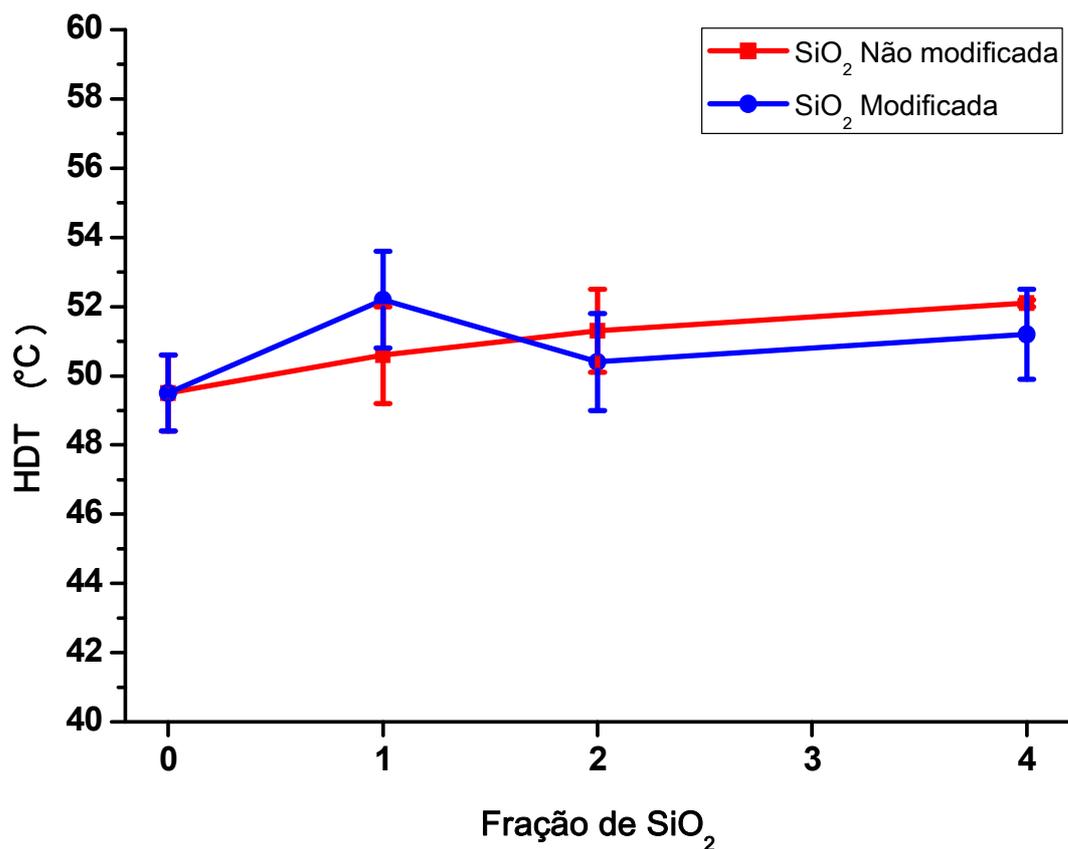


Figura 5.38 – HDT em função da fração em massa de nano-SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente.

É possível observar um pequeno aumento dessa propriedade para os nanocompósitos reforçados tanto com a nanosílica não modificada, quanto com a modificada superficialmente, em comparação com a PA6 pura. De acordo com Weon e Sue [57], o aumento da propriedade HDT está diretamente ligada à razão de aspecto do reforço, portanto, como a nanosílica possui razão de aspecto próxima da unidade, este comportamento era esperado. O pequeno aumento observado nestes casos é devido ao efeito de enrijecimento

ocasionado pela substituição de uma fração da matriz polimérica pela nanosílica (termicamente mais estável).

O grau de adesão entre a PA6 e a nano-SiO<sub>2</sub> também é um fator que influencia no aumento da temperatura de distorção térmica. Desta forma, os nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente com agente silano deveriam apresentar maiores valores para essa propriedade em comparação com os nanocompósitos em que o reforço não foi modificado. No entanto, este fato só foi observado para a composição com 1 %m. de SiO<sub>2</sub>. Possivelmente, o mesmo não ocorreu para as outras composições devido ao efeito de aglomeração dos nanoreforços modificados pela presença do grupo amina em sua superfície, visto que este grupamento tem uma força de atração mais forte que os grupos presentes na superfície da nanosílica não modificada. Este efeito de aglomeração do nanoreforço é maior conforme se aumenta a fração em massa incorporada à matriz polimérica.

Este efeito também é possível de ser observado na Figura 5.39, em que todos os nanocompósitos, contendo 1 %m. de nanosílica não modificada e modificada superficialmente, apresentaram valores de HDT muito próximos. Observa-se apenas um pequeno aumento desta propriedade para a amostra AM11, que se diferencia da amostra AM01 na proporção de polímero grosso e fino utilizado. A amostra AM11 foi preparada com a parte polimérica formada por 100% de polímero fino e o aumento na temperatura de distorção térmica pode ter ocorrido devido a um maior grau de mistura e adesão entre polímero e reforço, visto que a matriz polimérica na forma moída apresenta maior área de contato, possibilitando a formação da ligação entre as duas partes.

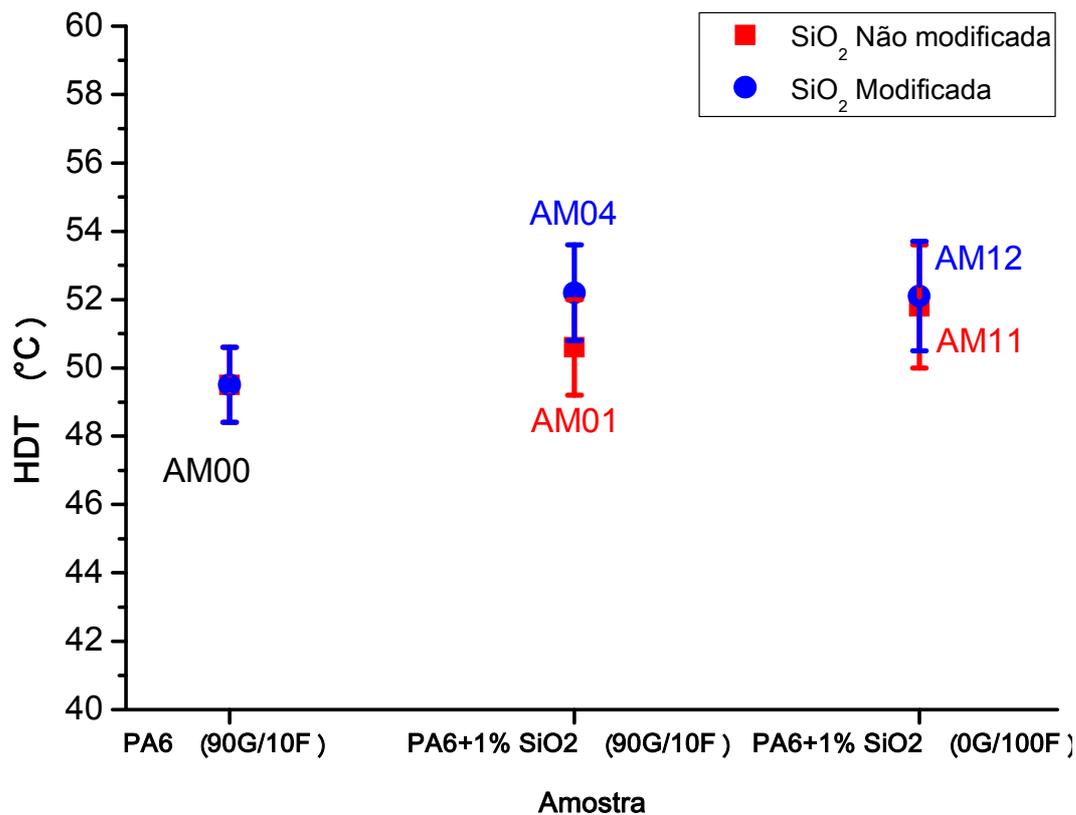


Figura 5.39 – HDT da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de SiO<sub>2</sub> e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente.

### 5.5.7.2 HDT dos nanocompósitos com mesmo teor de reforço e processados com diferentes parâmetros na extrusora

A Figura 5.40 apresenta as curvas de HDT dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de nano-SiO<sub>2</sub>, não modificado e modificado superficialmente, em função dos parâmetros de processamento na extrusora de rosca dupla. Em comparação com as amostras AM01 e AM04, que foram preparadas nas condições inicialmente definidas de velocidade de rotação das roscas e taxa de alimentação, as amostras AM07 e AM09 foram processadas aumentando-se a velocidade de rotação das roscas, e as amostras AM08 e AM10 foram processadas diminuindo-se a taxa de alimentação.

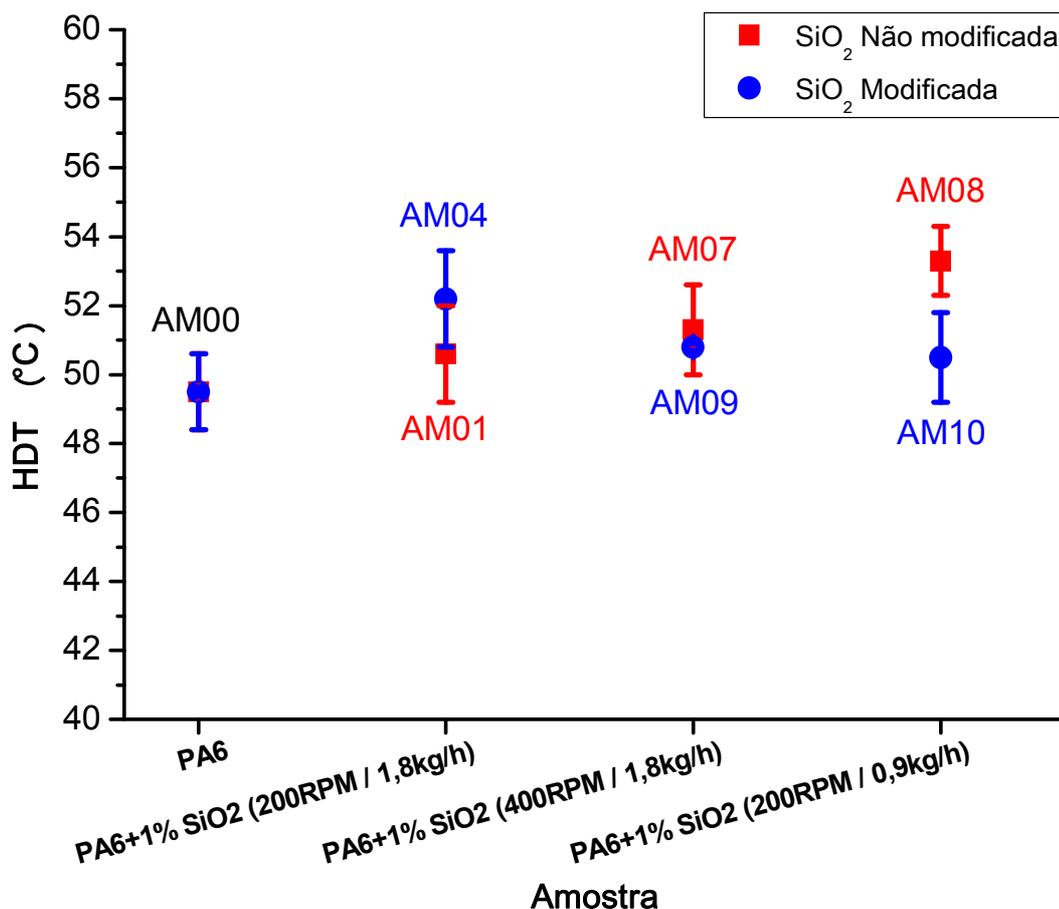


Figura 5.40 – HDT das amostras de PA6 reforçadas com 1% m. de SiO<sub>2</sub>, não modificada e modificada superficialmente, processadas na extrusora com variação da velocidade de rotação e da taxa de alimentação.

Como discutido anteriormente, o grau de adesão interfacial é um dos fatores que influencia no comportamento da propriedade de HDT, sendo assim, as amostras cujo reforço foi modificado superficialmente deveriam apresentar maiores valores de temperatura de distorção térmica. Mas como pode ser visto no gráfico, isto ocorreu apenas para as amostras processadas nas condições normais de velocidade de rotação das roscas e de taxa de alimentação, apesar da variação dos valores não ter sido de no máximo 2°C, portanto, pouco significativa.

Ainda assim, pode-se observar que no caso dos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada superficialmente, tanto o aumento da velocidade de rotação das roscas (AM07), quanto a diminuição da taxa de alimentação (AM09), tiveram efeito de incremento sobre o valor de HDT, sendo

que a amostra AM08 foi a que apresentou maior valor para essa propriedade dentre todos os nanocompósitos preparados na extrusora. Isto pode ser um indicativo de que as alterações dos parâmetros de extrusão permitiram uma melhor dispersão e distribuição da nanosilica na matriz polimérica. Também pode-se dizer que a diminuição da taxa de alimentação tem um efeito de incremento sobre a temperatura de distorção térmica, maior que o aumento da velocidade de rotação das roscas.

Já para o caso dos nanocompósitos em que foram incorporadas nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  modificadas superficialmente, as alterações dos parâmetros de processamento tiveram efeito negativo sobre a temperatura de distorção térmica, em comparação com a amostra processada com os parâmetros padronizados (AM04).

Foi possível observar que a temperatura de distorção térmica dos nanocompósitos ficou bem próxima à temperatura de transição vítrea da fase amorfa da matriz de PA6.

### **5.5.8 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)**

A análise térmica dinâmico-mecânica correlaciona as propriedades macroscópicas dos materiais com relaxações moleculares associadas a mudanças de conformação e deformações microscópicas geradas pelos rearranjos moleculares [58]. Esta técnica foi utilizada como uma análise complementar às análises de caracterização mecânica de curta duração, para verificar as características da interface reforço-matriz.

#### **5.5.8.1 Resultados de DMTA dos nanocompósitos com diferentes teores de reforço**

##### **Módulo de armazenamento ( $E'$ )**

A Figura 5.41 apresenta as curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para a PA6 pura e os nanocompósitos obtidos com este

polímero e reforçados com diferentes frações de nano-SiO<sub>2</sub> não modificado, medidos após processamento na extrusora e injetados na forma dos corpos de prova padrão para este ensaio.

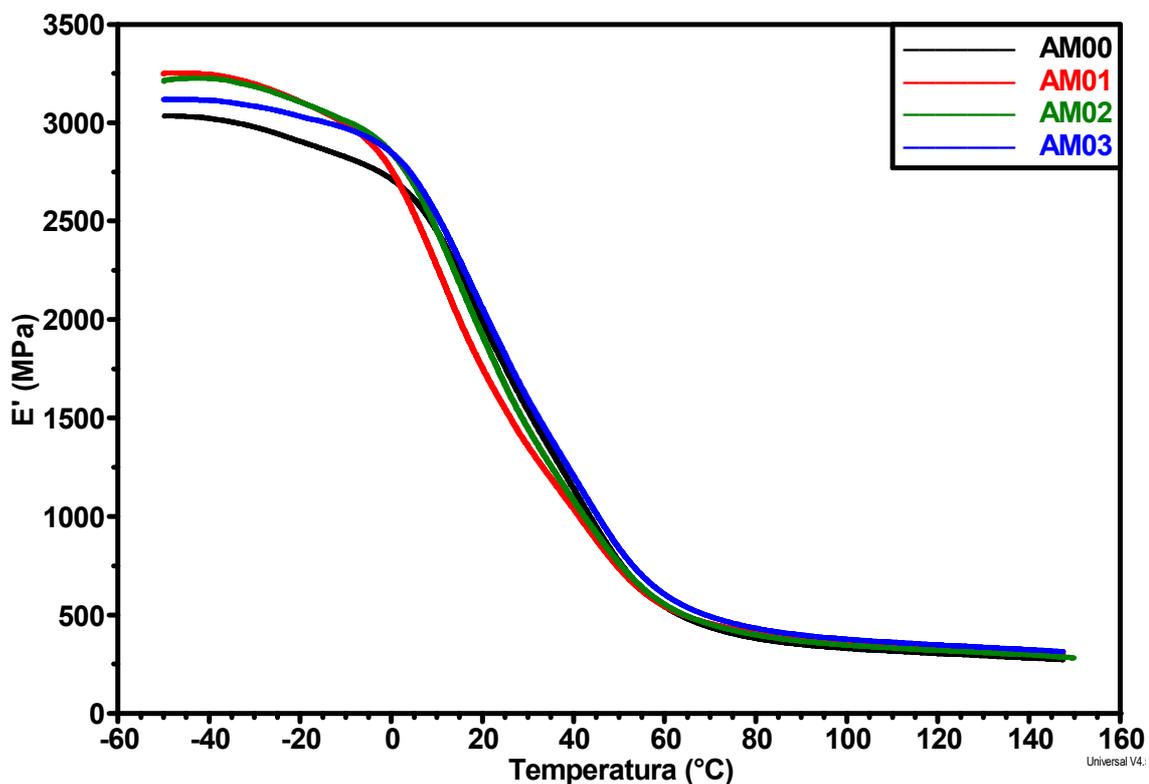


Figura 5.41 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO<sub>2</sub> não modificado.

Pode-se observar que há uma tendência de aumento do módulo de armazenamento com a introdução de maiores frações de nanosilica não modificada à matriz polimérica, sendo este aumento mais significativo em temperaturas inferiores a 0°C. Em temperaturas acima de 80°C o valor do módulo  $E'$  tende a convergir para todos os nanocompósitos. Como descrito anteriormente, durante o resfriamento dos corpos de provados nanocompósitos no processo de injeção, são criadas tensões térmicas interfaciais, ocorridas pela diferença de contração térmica entre a matriz e o nanoreforço, permitindo o ancoramento mecânico entre os componentes e, por isso, produzem um efeito de enrijecimento da matriz em solicitações mecânicas realizadas em baixos níveis de deformação, ou em temperaturas nas quais essas tensões

térmicas interfaciais são mantidas. Por isso, em baixas temperaturas, o acréscimo desta propriedade com o incremento de nanoreforço é maior que em altas temperaturas, em que o efeito de enrijecimento deve-se à substituição de uma fração do polímero por reforço, que é mais rígido. Quando as tensões térmicas interfaciais não estão mais presentes (acima de aproximadamente 80°C), não há mais o efeito de enrijecimento pela introdução da nanosílica.

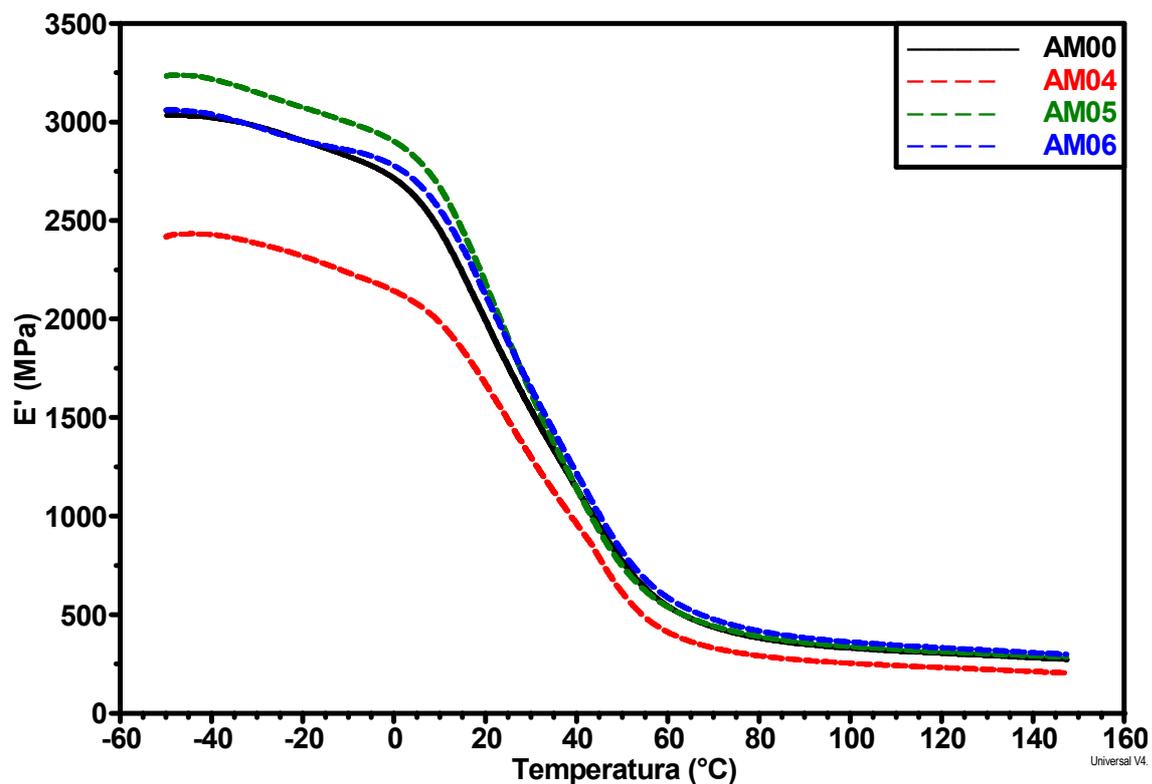


Figura 5.42 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com  $\text{SiO}_2$  modificado superficialmente.

No caso dos nanocompósitos de PA6 reforçados com nanosílica modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS, como mostra a Figura 5.42, verifica-se que o efeito de aumento do módulo de armazenamento ocorreu apenas para as composições com 2 e 4 %m. de nanoreforço adicionado, ao longo de todo o intervalo de temperatura do ensaio. Já a composição com 1 %m. de nanosílica apresentou um comportamento inverso, sendo o valor de  $E'$  menor que o da matriz de PA6 pura. Era esperado que

todas as composições em que o nanoreforço incorporado à matriz polimérica foi modificado superficialmente apresentassem maiores valores de  $E'$  em comparação com o polímero puro e em comparação com os mesmos teores de nanoreforço não modificado, visto que a dispersão e a interação química entre a nanosílica e a PA6 deveriam ser maiores pela presença do grupo amina na superfície dos nanoreforços modificados. No entanto, isto não ocorreu para a amostra reforçada com 1 %m. de nanosílica e para as outras composições o aumento do módulo de armazenamento não foi tão significativo ao longo do intervalo de temperaturas do ensaio. Tal fato pode estar relacionado à menor quantidade de reforço presente na amostra AM04, como foi visto na análise termogravimétrica (TGA).

Pavlidou e Paspapirides [3] verificaram que, no caso de nanocompósitos, o módulo de armazenamento aumenta conforme melhora a dispersão e a afinidade do nanoreforço com o polímero. Este aumento é geralmente maior acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e se deve à formação de uma rede tridimensional das nanopartículas interligadas, reforçando o material por meio da percolação mecânica. Acima da  $T_g$ , quando os materiais deixam o estado vítreo e tornam-se maleáveis, o efeito de reforço das partículas torna-se mais proeminente, devido ao movimento restrito das cadeias poliméricas. Além do exposto, pode-se verificar na Figura 5.41 e na Figura 5.42, que os valores do módulo de armazenamento entre 0°C e 60°C para as amostras reforçadas com 1 %m de SiO<sub>2</sub> não modificada e modificada superficialmente são inferiores aos valores obtidos para a matriz de PA6 pura.

A Figura 5.43 apresenta o comportamento do módulo  $E'$  para os nanocompósitos de PA6 e nano-SiO<sub>2</sub>, não modificado e modificado superficialmente, preparados com diferentes frações de polímero grosso e finamente moído. Nas amostras AM11 e AM12, como descrito anteriormente, foi utilizado, descontando a porcentagem em massa de nanoreforço, 100% de PA6 moída, enquanto nas amostras AM01 e AM04 foi utilizada a proporção de 90% de polímero grosso e 10% de fino.

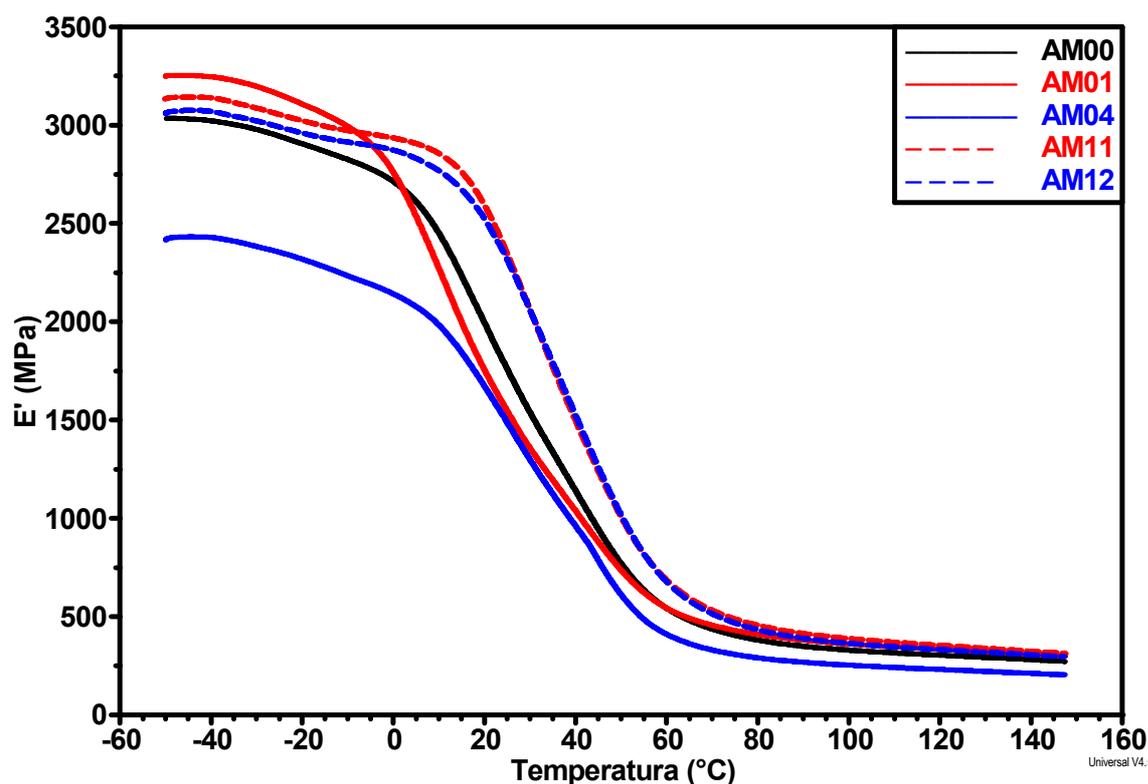


Figura 5.43 – Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para a PA6 e os nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente.

É possível observar no intervalo entre  $0^\circ\text{C}$  até  $80^\circ\text{C}$  que os nanocompósitos preparados com 100% de PA6 fina (AM11 e AM12) apresentaram maiores valores de módulo de armazenamento, sendo isto um indicativo de que houve boa dispersão dos nanoreforços na matriz. Por outro lado, verifica-se diferença nos valores do módulo de armazenamento entre os nanocompósitos com 100 %m de PA6 fina reforçados com nanosílica, não modificada e modificada superficialmente, apenas em temperaturas inferiores a  $25^\circ\text{C}$ , apresentando o nanocompósito com reforço não modificado (AM11) valores de  $E'$  maiores que o nanocompósito com reforço modificado (AM12). Além disso, o valor do módulo de armazenamento destes nanocompósitos foi superior ao da PA6 pura, em temperaturas acima das quais as tensões térmicas interfaciais se anulam, devido às interações entre o reforço e a matriz polimérica, que, como pode ser visto no gráfico, são maiores nos nanocompósitos preparados com 100 %m de PA6 moída (AM11 e AM12), em

comparação com as amostras em que foi utilizada 90% de PA6 grossa e 10% de PA6 fina (AM01 e AM04).

Ainda neste gráfico, é possível observar que a amostra AM04, a qual deveria apresentar maiores valores de  $E'$  em comparação com a amostra AM01 devido à presença do agente silano na superfície do nanoreforço, teve comportamento contrário, sendo os valores do módulo de armazenamento inferiores ao da própria matriz.

### **Módulo de perda ( $E''$ )**

O módulo de perda representa a energia dissipada pela componente viscosa por ciclo de deformação na forma de calor e que pode ser atribuída ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações [59]. A Figura 5.44 apresenta o valor do módulo de perda ( $E''$ ) da matriz de PA6 e dos nanocompósitos reforçados com diferentes composições de nanosilica não modificada.

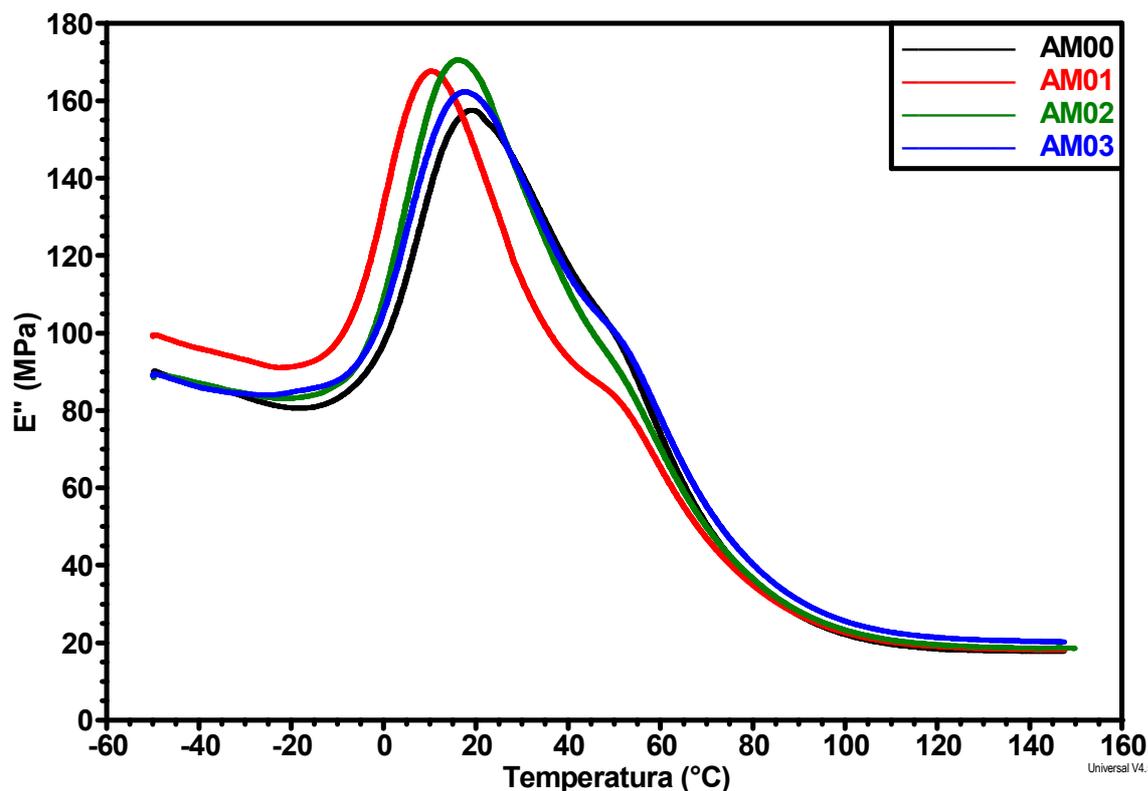


Figura 5.44 – Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com  $\text{SiO}_2$  não modificado.

É possível observar neste gráfico dois picos para a PA6 pura e para os nanocompósitos desse polímero reforçados com nanosílica não modificada superficialmente. Há um pico de maior intensidade na faixa de temperatura entre  $10^\circ\text{C}$  e  $20^\circ\text{C}$  que se soma a outro pico observado em torno da temperatura de  $55^\circ\text{C}$ , sendo este último relacionado à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da poliamida 6 [14]. Também pode ser observado que o módulo de perda dos nanocompósitos é maior que o da PA6 pura até aproximadamente a temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , indicando que a dissipação de energia dos nanocompósitos foi maior em comparação à da PA6 pura.

Na Figura 5.45 são apresentados os valores do módulo de perda em função da temperatura dos nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS. Neste caso, diferentemente do que foi observado para os nanocompósitos em que o reforço não foi modificado, pode-se observar que a composição com 1 %m. de nanosílica modificada apresentou um comportamento inverso do que era

esperado, sendo o valor do módulo de perda inferior ao da matriz pura em todo o intervalo de temperaturas do ensaio.

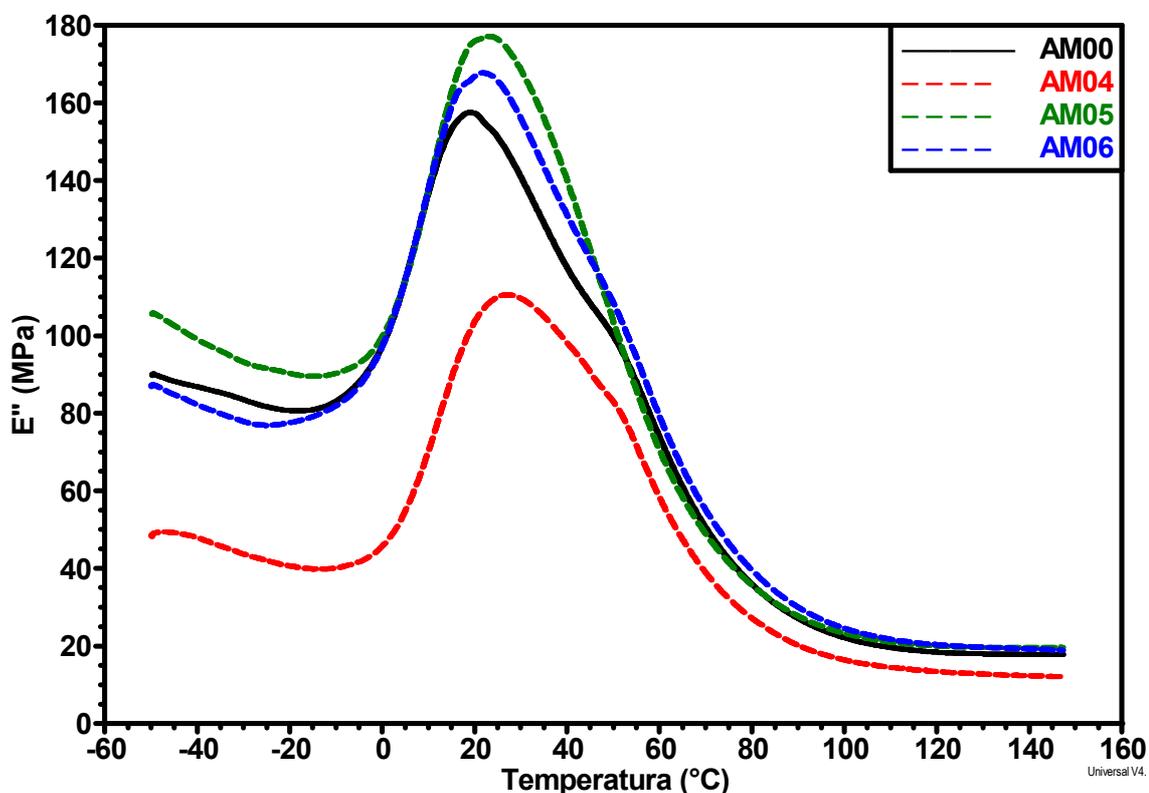


Figura 5.45 – Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com  $\text{SiO}_2$  modificado superficialmente.

Comparando os gráficos, observa-se que o valor máximo no pico de  $E''$  para a amostra com 1 %m. foi menor que o da PA6 pura, no caso das nanopartículas modificadas superficialmente, e maior, no caso das nanopartículas não modificadas, devido à redução da mobilidade das cadeias do polímero. Isto é um indicativo da reação de funcionalização ocorrida na nanopartícula modificada. No entanto, isto não ocorreu para todas as amostras com diferentes frações de nanoreforço modificado superficialmente, contrariamente ao que era esperado, o que possivelmente está relacionado à baixa dispersão das nanopartículas que não desaglomeraram durante os processamentos.

Cabe ainda ressaltar que os valores de módulo de perda na faixa de temperaturas entre 20°C e 50°C dos nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente, excluindo a composição com 1 %m. de SiO<sub>2</sub>, foram maiores que os valores apresentados pelos nanocompósitos em que foi incorporada a nanosílica não modificada. Este aumento na dissipação de energia pode ser devido à maior área superficial das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, o que gera maior área interfacial entre o reforço e a matriz para transferência da sollicitação mecânica.

A Figura 5.46 mostra a variação de E'' em função da temperatura para os nanocompósitos de PA6 reforçados com 1 %m. de SiO<sub>2</sub>, não modificado e modificado superficialmente, preparados com diferentes frações de polímero grosso e moído criogenicamente. As amostras AM11 e AM12 foram obtidas com 100% de PA6 moída e as amostras AM01 e AM04 foram preparadas com 90% de polímero em pellets e 10% de fino. É possível notar que o comportamento do módulo de perda das amostras com 100% de polímero moído foi superior ao das amostras com 10% de polímero fino e 90% grosso. Isto pode ser um indicativo da melhor dispersão dos reforços quando se utilizou 100% de polímero fino. Além disso, observa-se que no intervalo de temperatura entre 20°C e 40°C, aproximadamente, o módulo E'' da amostra com reforço não modificado (AM11) foi um pouco superior ao da amostra reforçada com nanosílica modificada superficialmente (AM12). Fora deste intervalo de temperaturas a dissipação de energia da amostra reforçada com SiO<sub>2</sub> modificado superficialmente foi superior ao da amostra com nanoreforço não modificado, sendo este um indicativo de que a modificação superficial promoveu melhor adesão entre o reforço e a matriz polimérica.

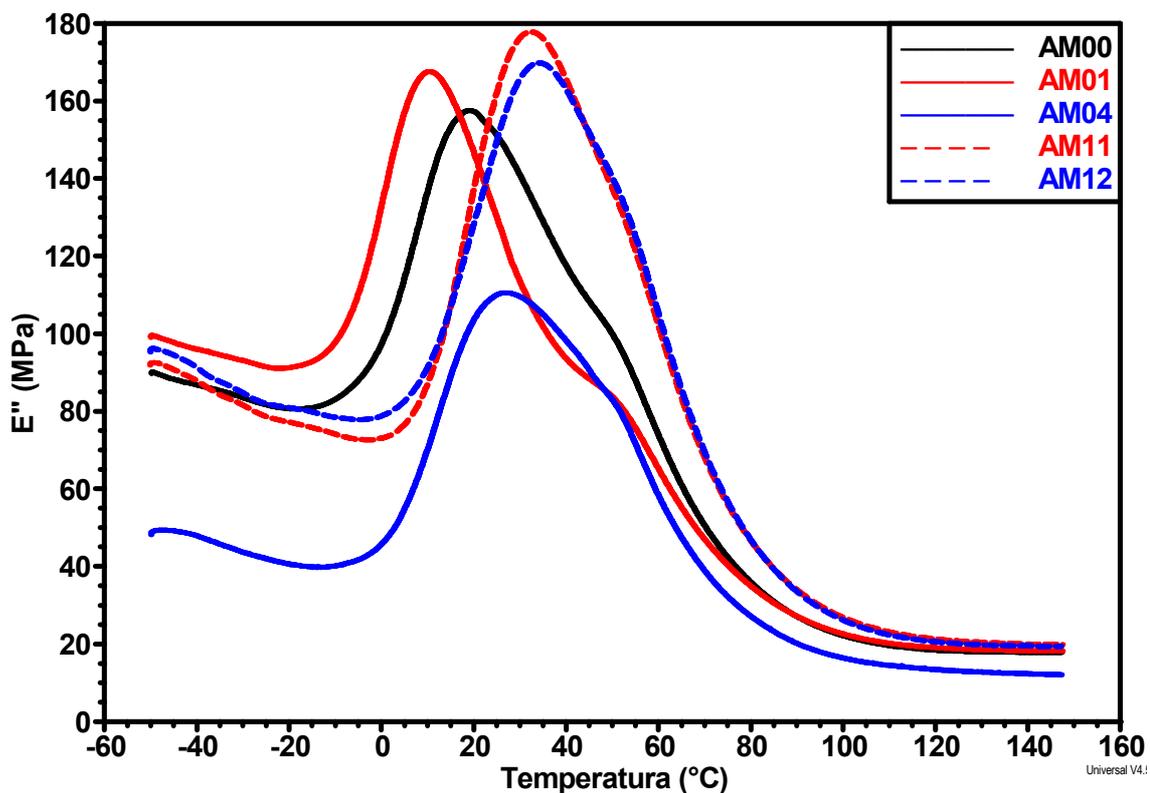


Figura 5.46 – Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para a PA6 e os nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente.

### Tangente de perda ( $\tan\delta$ )

O ângulo de fase, também conhecida como  $\tan\delta$  ou tangente de perda, pode ser calculado como a razão entre os valores de  $E''$  e de  $E'$ . A tangente de perda expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica em calor [59].

A Figura 5.47 mostra o efeito da adição de nanoreforço não modificado na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero, representada pela posição do pico de  $\tan\delta$ . Apesar de existir pouca diferença na  $T_g$  entre as composições, verifica-se que há um pequeno aumento nessa temperatura com o incremento da quantidade de nanoreforço adicionado à matriz, sendo o maior valor da temperatura de transição vítrea foi apresentada pelo nanocompósito com maior teor de reforço incorporado à matriz. O único comportamento diferente foi o da amostra com 2 %m. de nano- $\text{SiO}_2$  não modificado (AM02), que deveria ter

apresentado uma  $T_g$  entre os valores das amostras AM01 e AM03, porém ainda assim os valores foram todos muito próximos

Além disso, o valor do pico de  $\tan\delta$  é um indicativo da adesão interfacial entre a matriz e o reforço, indicando que quanto maior for o valor da tangente de perda, mais pobre é a adesão interfacial [60], visto que quanto mais fraca a adesão entre os componentes do compósito, maior a tendência dele dissipar a energia do que os que têm boa adesão interfacial. Portanto, os nanocompósitos reforçados com nanosilica não modificada apresentaram boa adesão interfacial, visto que o valor de  $\tan\delta$  foi menor que o da matriz polimérica pura.

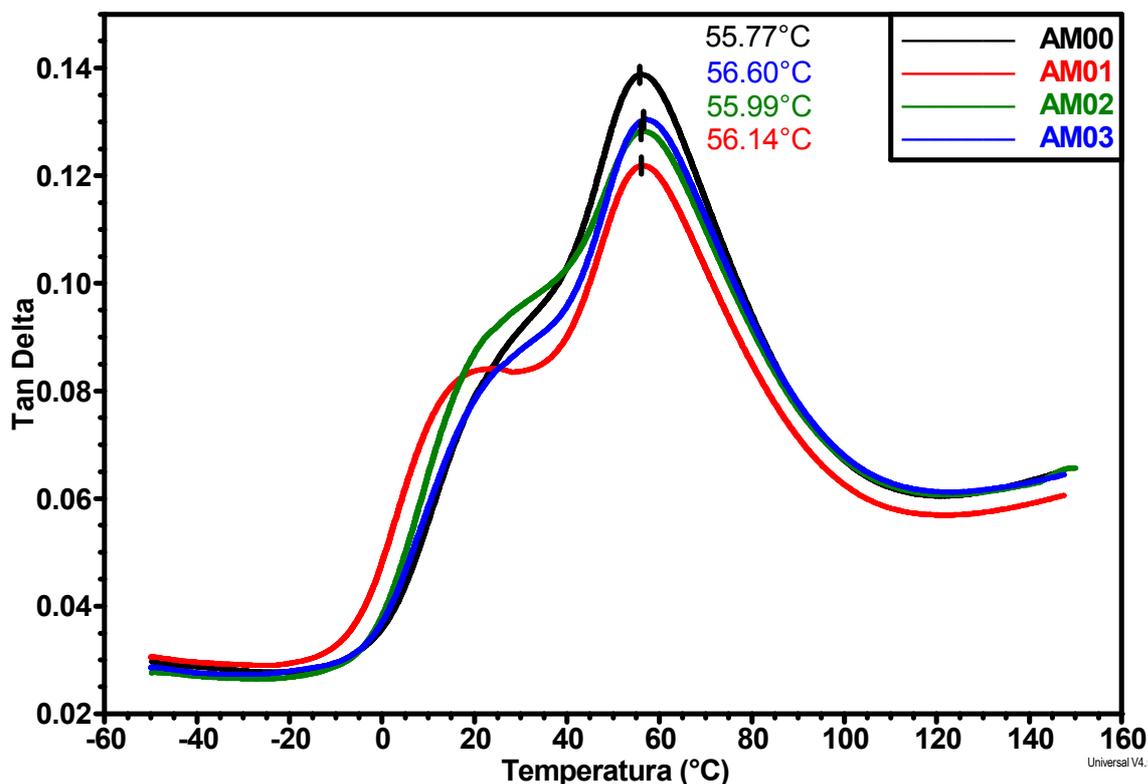


Figura 5.47 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com  $\text{SiO}_2$  não modificado.

Já a Figura 5.48 mostra o comportamento da  $T_g$  para os nanocompósitos reforçados com  $\text{SiO}_2$  modificado superficialmente pelo agente silano. Neste caso, observa-se que a temperatura de transição vítrea destes nanocompósitos foi inferior à da PA6 pura. Como reportado em outro estudo [33], isto pode ser

devido à existência de uma camada flexível na interface entre o nanoreforço e a matriz, em função dos segmentos do agente silano nas nanopartículas, o que leva à diminuição do impedimento do movimento da cadeia principal da PA6 na região próxima à interface, resultando na diminuição da  $T_g$  dos nanocompósitos.

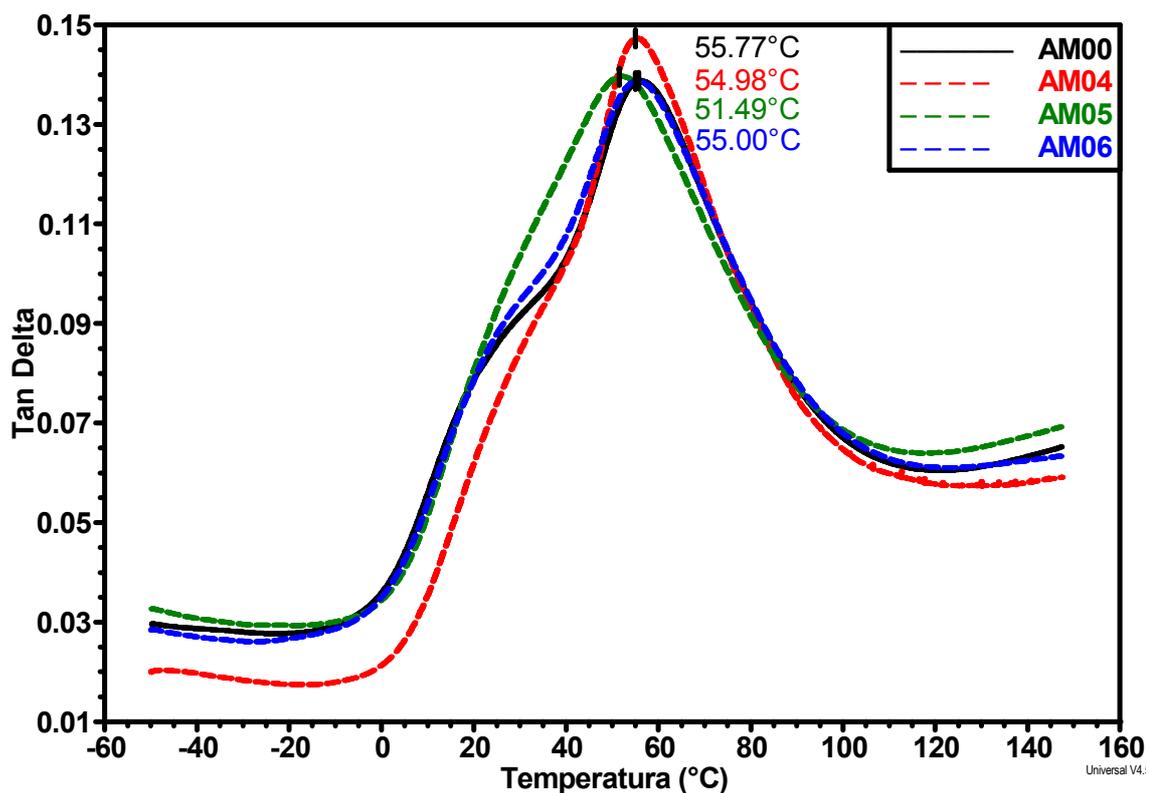


Figura 5.48 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) em função da temperatura para a matriz PA6 e os nanocompósitos de PA6 reforçados com  $\text{SiO}_2$  modificado superficialmente.

Por outro lado, esperava-se que os valores de  $\tan\delta$  dos nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada fossem menores que aqueles apresentados pelos nanocompósitos com reforço não modificado, visto que quanto maior o valor da tangente de perda, mais fraca é a adesão interfacial entre reforço e matriz, e quanto menor a adesão maior é a tendência do compósito dissipar energia. Portanto, devido à presença do agente silano na superfície das nanopartículas nos nanocompósitos com reforço modificado,

esperava-se uma melhor adesão interfacial que resultaria em menores valores de  $\tan\delta$ , o que não ocorreu.

Na Figura 5.49 é apresentado o comportamento de  $\tan\delta$  em função da temperatura dos nanocompósitos de PA6 com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$ , não modificado e modificado superficialmente, preparados com diferentes frações de polímero em pellets (grosso) e moído criogenicamente (fino).

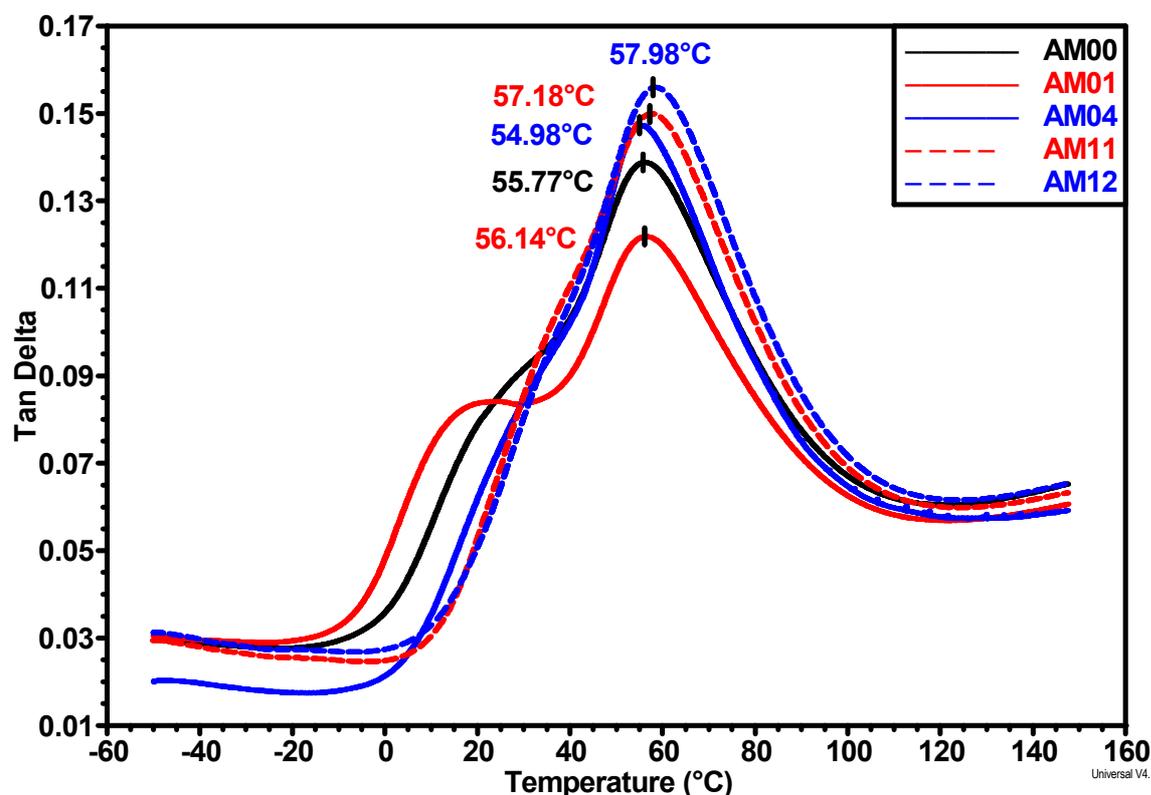


Figura 5.49 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) em função da temperatura para a PA6 e os nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  e obtidos com diferentes frações de polímero na forma de pellets e moído criogenicamente.

Pode-se notar neste gráfico que o comportamento dos nanocompósitos preparados com PA6 100% fina foi diferente do apresentado pelos nanocompósitos preparados com apenas 10% de PA6 fina. É possível observar que o primeiro pico presente em torno de 20°C a 30°C, praticamente desaparece nos nanocompósitos preparados com 100% de polímero moído.

Também se observa que o valor da tangente de perda é superior nestes nanocompósitos (AM11 e AM12) em comparação com as amostras obtidas na

forma tradicional (AM01 e AM04). Como dito anteriormente, isto é um indicativo de que houve pobre adesão interfacial entre o nanoreforço e a matriz polimérica, para o caso destes nanocompósitos. Este comportamento também é observado quando se analisa os valores de  $T_g$ , obtidos pelo pico do gráfico da tangente de perda em função da temperatura, onde verifica-se que os nanocompósitos em que foi utilizado 100% de poliamida fina apresentaram maiores valores de temperatura de transição vítrea que os nanocompósitos em que foi utilizada a proporção de 90% de PA6 grossa e 10% de PA6 fina.

#### **5.5.8.2 Resultados de DMTA dos nanocompósitos com mesmo teor de reforço e processados com diferentes parâmetros na extrusora**

A seguir, são discutidos os resultados da análise térmica dinâmico-mecânica dos nanocompósitos de PA6 reforçados com 1 %m. de nanosilica não modificada e modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS, mas que se distinguem pela forma que foram processados na extrusora de rosca dupla, em que foram feitas variação da velocidade de rotação das roscas (amostras AM07 e AM09) e da taxa de alimentação (AM08 e AM10). Como comparação, as amostras AM01 e AM04 têm a mesma quantidade de reforço não modificado e modificado superficialmente e foram processadas nos parâmetros normais definidos de velocidade de rotação das roscas e de taxa de alimentação.

#### **Módulo de armazenamento ( $E'$ )**

Os gráficos da Figura 5.50 e da Figura 5.51 mostram o comportamento do módulo de armazenamento em função da temperatura das amostras processadas na extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação e a metade da taxa de alimentação, respectivamente, em comparação com as amostras preparadas nas condições inicialmente definidas destes parâmetros.

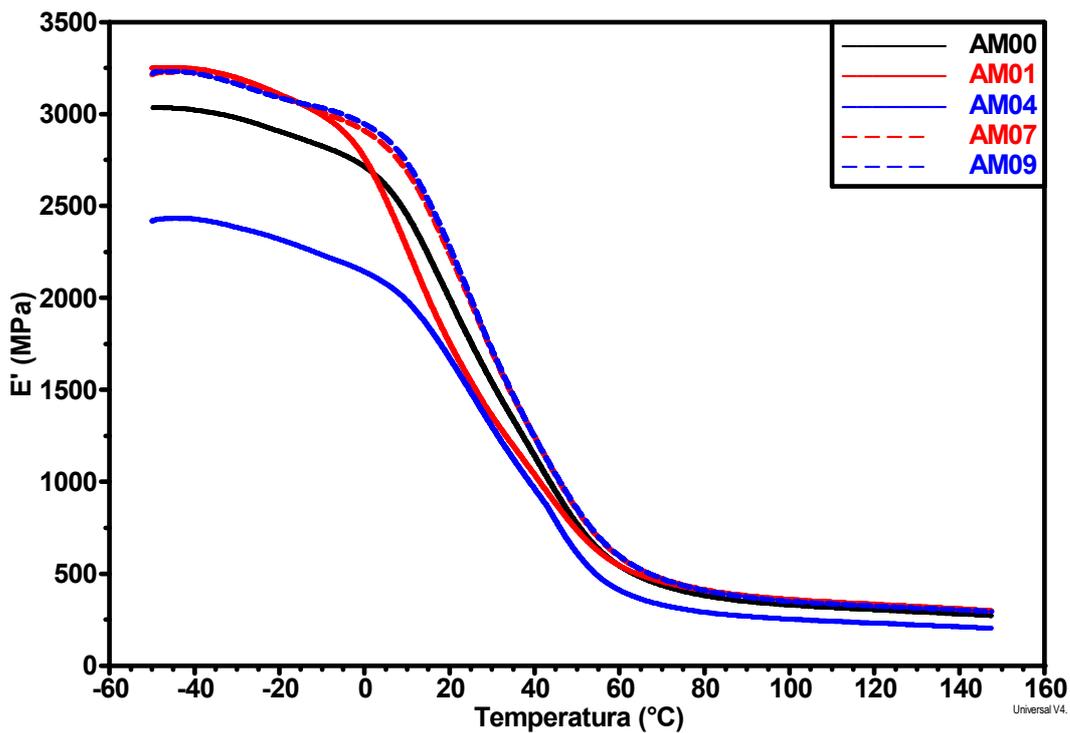


Figura 5.50 – Módulo de armazenamento (E') da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de SiO<sub>2</sub> processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com o dobro da velocidade de rotação das roscas.

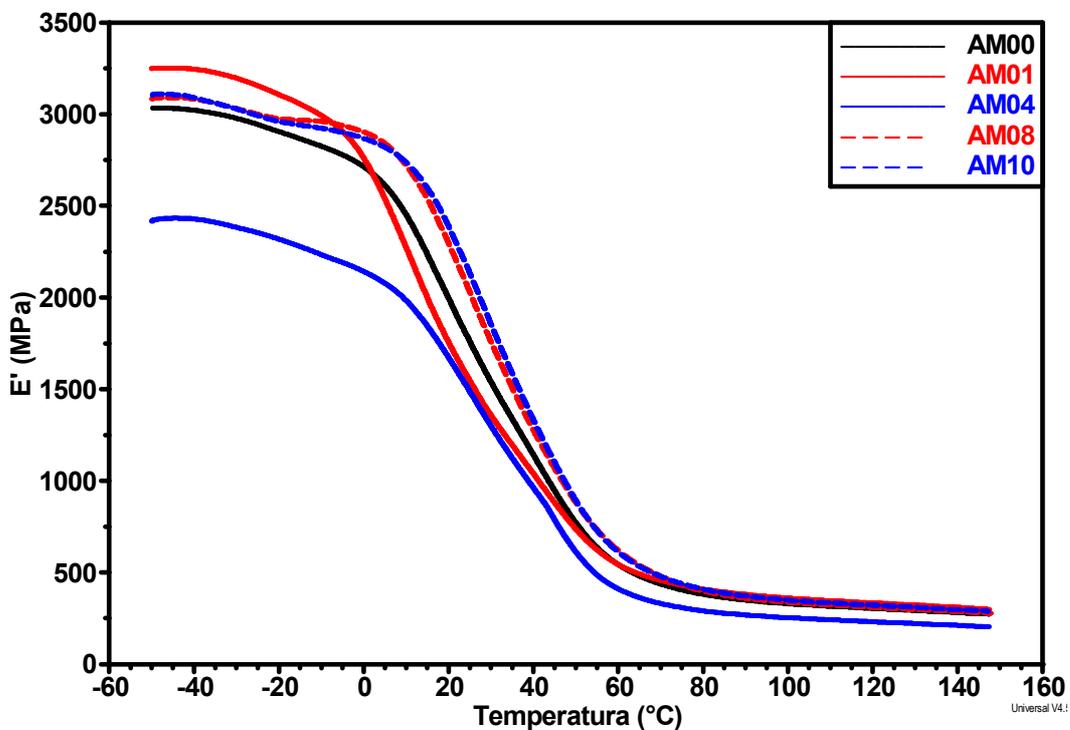


Figura 5.51 – Módulo de armazenamento (E') da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de SiO<sub>2</sub> processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com a metade da taxa de alimentação.

Comparando os resultados apresentados, pode-se observar que a alteração nos parâmetros de processamento, tanto o aumento da velocidade de rotação das roscas, quanto a diminuição da taxa de alimentação, resultaram em aumento do módulo  $E'$  na faixa de temperaturas entre 0 e 70°C, em comparação com as amostras preparadas nas condições normais. Isto pode significar que as alterações destes parâmetros têm a mesma influência sobre os nanocompósitos no que diz respeito à melhor dispersão dos nanoreforços levando a um melhoramento desta propriedade.

Por outro lado, verifica-se que não houve mudança significativa do módulo de armazenamento, quando comparados a mudança dos parâmetros de processamento velocidade de rotação das roscas (AM07 e AM09) com a taxa de alimentação (AM08 e AM10), como pode ser observado na Figura 5.52.

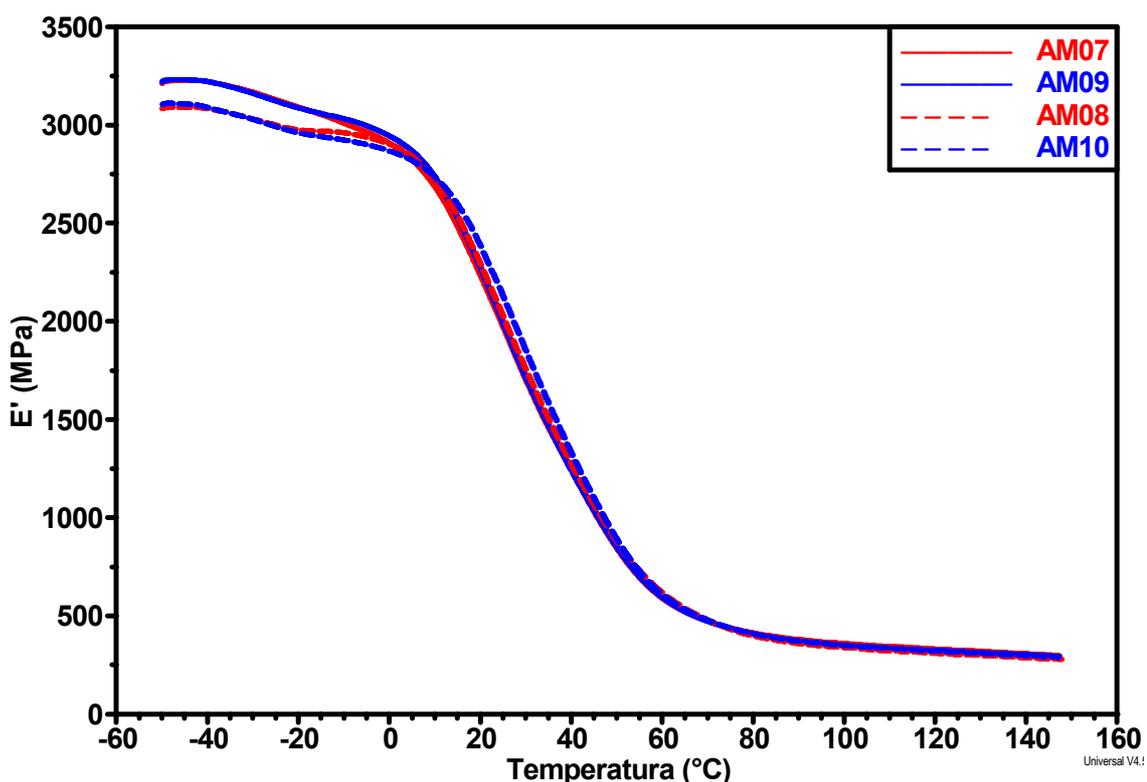


Figura 5.52 – Comparativo do módulo  $E'$  das amostras processadas em extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação das roscas e a metade da taxa de alimentação em relação às condições normais.

### Módulo de perda ( $E''$ )

Na Figura 5.53 e na Figura 5.54 são apresentados os gráficos do módulo de perda em função da temperatura para as amostras reforçadas com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$ , não modificada e modificada superficialmente, processadas em extrusora de rosca dupla com maior velocidade de rotação das roscas e com menor taxa de alimentação, respectivamente, e como comparação são apresentados também o comportamento da poliamida 6 pura e das amostras processadas nas condições normais definidas para a velocidade das roscas e para a taxa de alimentação (amostras AM01 e AM04).

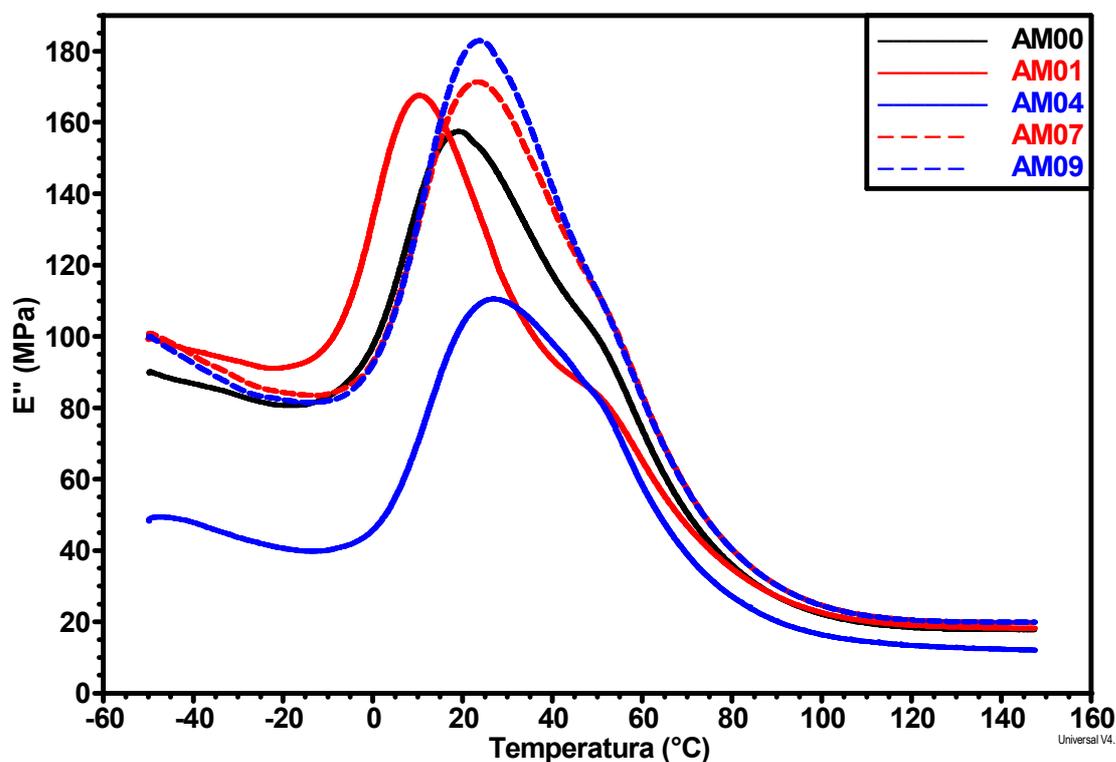


Figura 5.53 – Módulo de perda ( $E''$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com o dobro da velocidade de rotação das roscas.

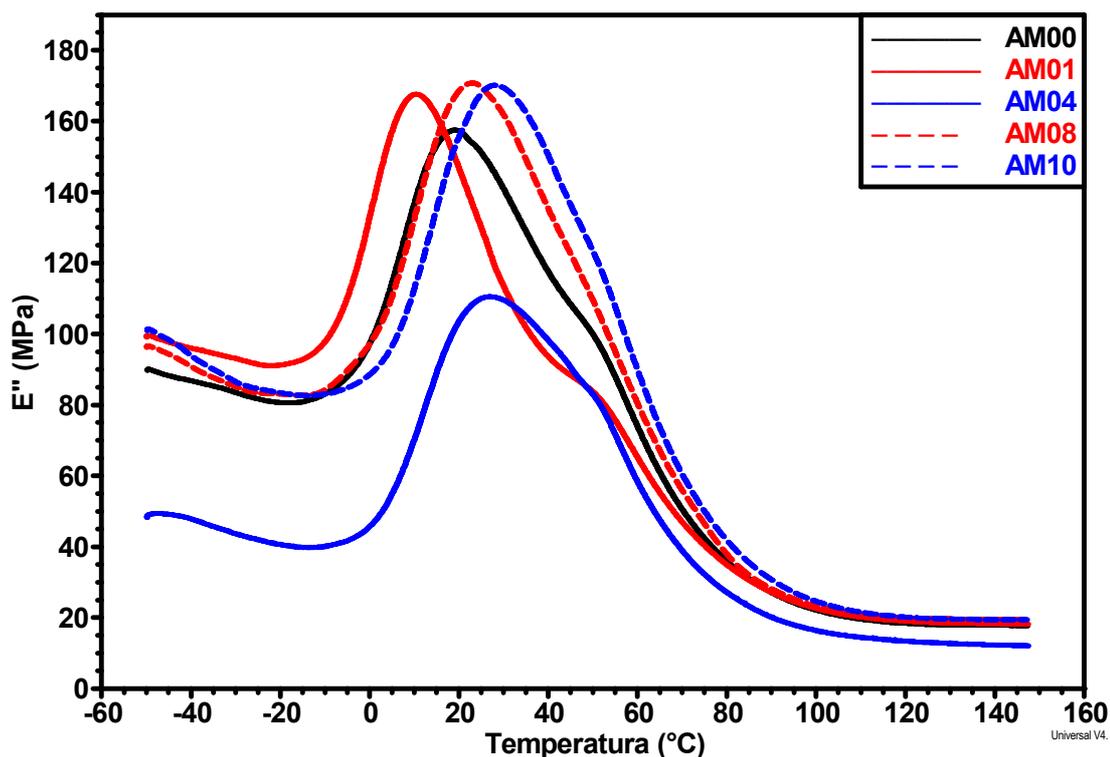


Figura 5.54 – Módulo de perda ( $E''$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com a metade da taxa de alimentação.

Verifica-se nestes gráficos que ocorreu um deslocamento do primeiro pico de  $E''$  para maiores valores de temperatura em comparação com a amostra processada por extrusão nas condições padronizadas. Isto pode ser resultado da melhor dispersão dos nanoreforços e, por conseguinte, maior afinidade entre o reforço e a matriz polimérica.

Por outro lado, pode-se observar no caso dos nanocompósitos em que foram incorporados nanoreforços modificados superficialmente pelo agente silano, que o aumento da velocidade de rotação das roscas e a diminuição da taxa de alimentação resultaram em aumento dos valores do módulo de perda ao longo de toda a faixa de temperaturas do ensaio.

Adicionalmente, verifica-se que o aumento da velocidade de rotação das roscas teve efeito um pouco mais pronunciado sobre o pico de  $E''$  do que a redução da taxa de alimentação, como pode ser visto na Figura 5.55, indicando que o aumento da rotação pode ter dispersado melhor os aglomerados de

nanoreforços, visto que o aumento na dissipação de energia se deve à maior área interfacial entre o reforço e a matriz.

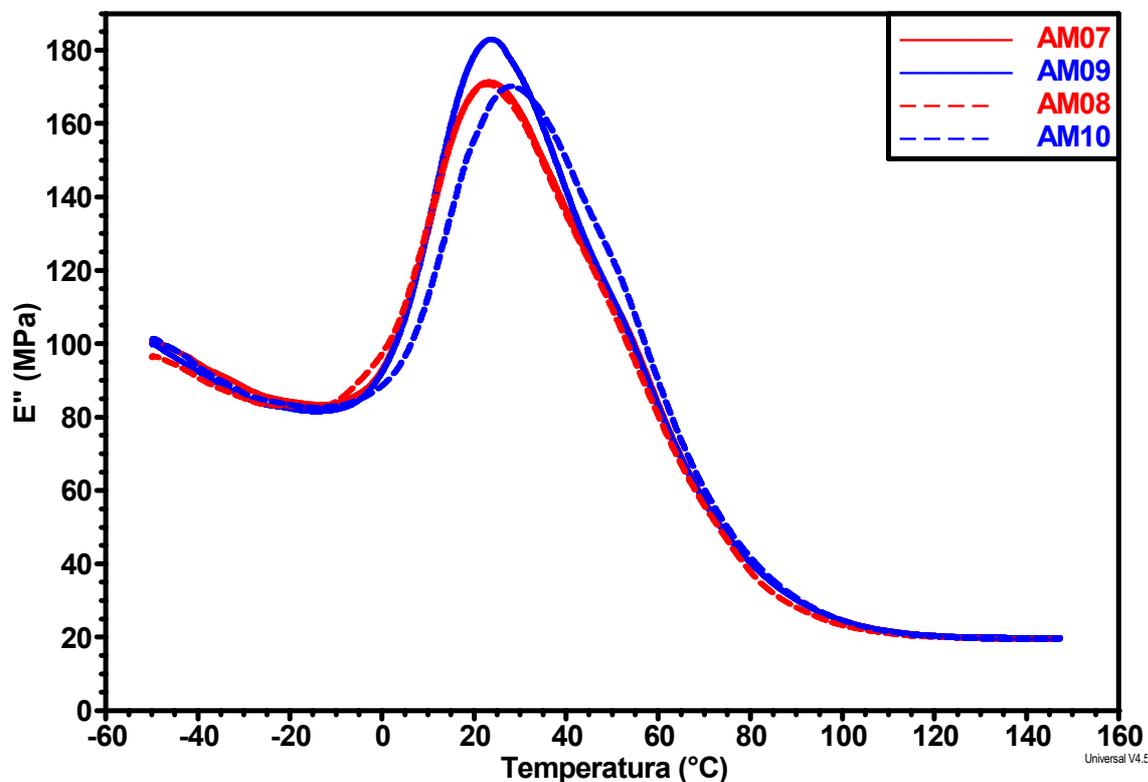


Figura 5.55 – Comparativo do módulo  $E''$  das amostras processadas em extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação das roscas e a metade da taxa de alimentação em relação às condições normais.

### Tangente de perda ( $\tan\delta$ )

As curvas de  $\tan\delta$  em função da temperatura para a matriz de poliamida 6 e para os nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla, com variação da velocidade de rotação das roscas (Figura 5.56) e da taxa de alimentação (Figura 5.57), são apresentadas e comparadas com as curvas dos nanocompósitos processados nas condições padronizadas para estes parâmetros (amostras AM01 e AM04). A posição do pico máximo presente nestes gráficos corresponde à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos em temperaturas em torno de 55°C.

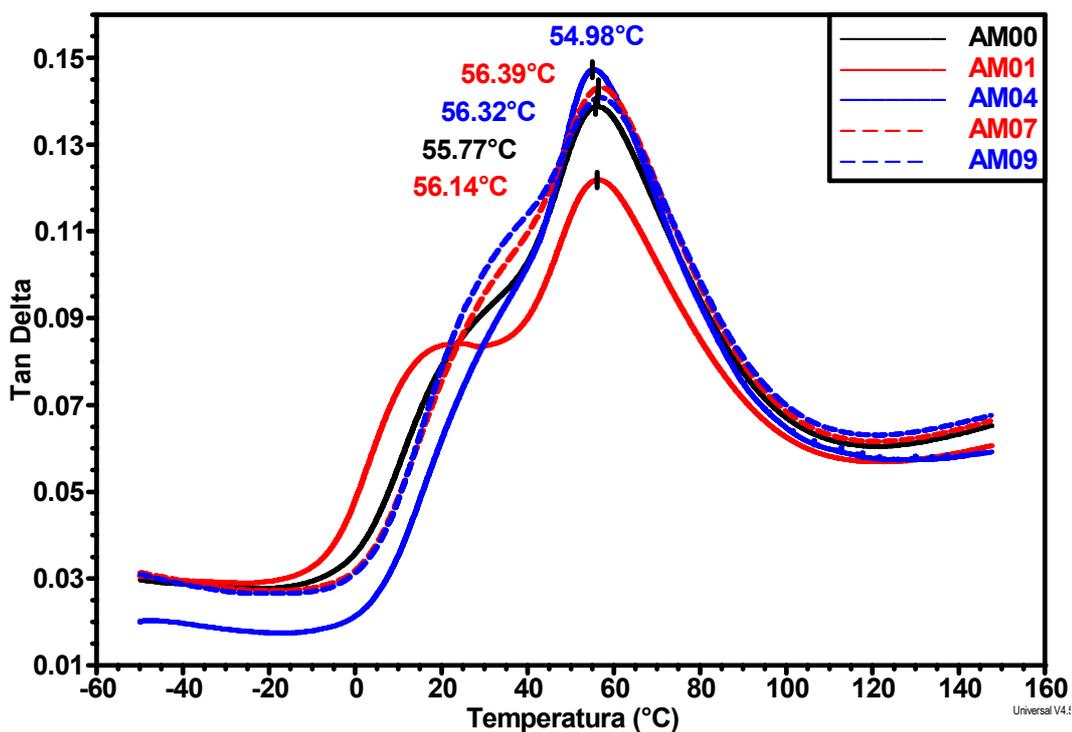


Figura 5.56 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com o dobro da velocidade de rotação das roscas.

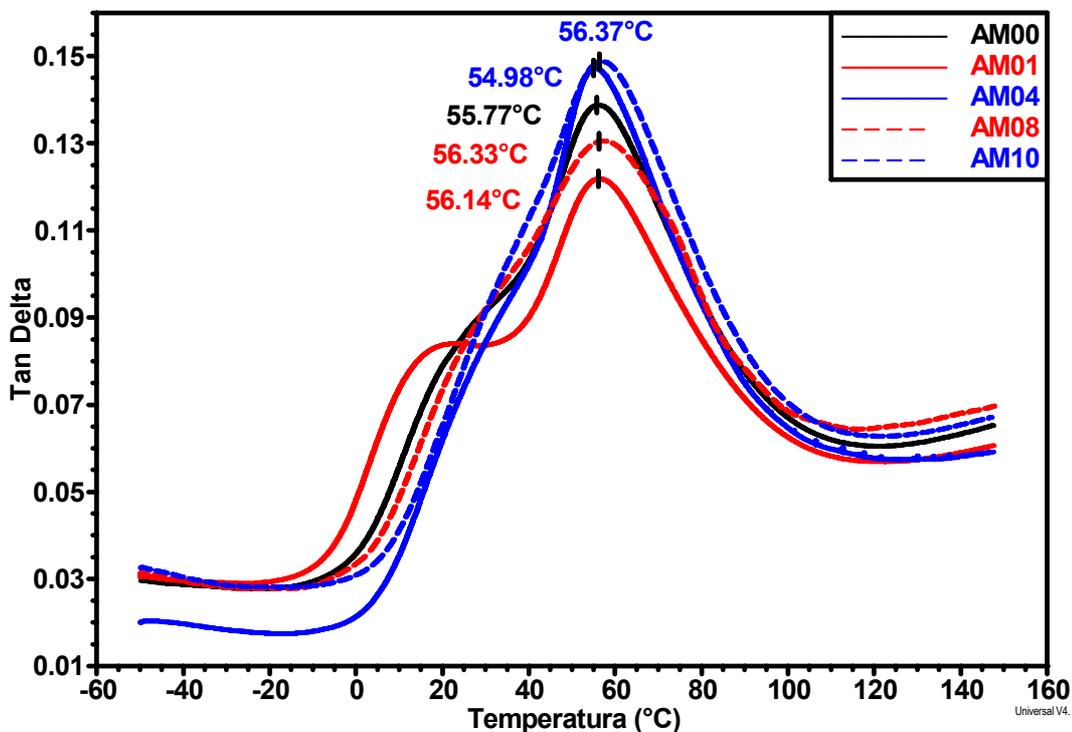


Figura 5.57 – Tangente de perda ( $\tan\delta$ ) da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de  $\text{SiO}_2$  processados em extrusora de rosca dupla sob condições normais e com a metade da taxa de alimentação.

Com relação à  $T_g$  dos nanocompósitos nos dois gráficos, tanto dos reforçados com nanosílica não modificada, quanto com nanosílica modificada superficialmente, não se verificou diferenças significativas em seu valor quando alteradas a velocidade de rotação das roscas e a taxa de alimentação no processamento em extrusora de rosca dupla em comparação com as amostras processadas nas condições iniciais definidas para estes parâmetros.

Por outro lado, observa-se uma mudança nos valores da tangente de perda dos nanocompósitos, principalmente daqueles reforçados com nanosílica não modificada. Verifica-se que os valores máximos de  $\tan\delta$  das amostras com reforço não modificado processadas com alteração dos parâmetros de extrusão (AM07 e AM08) foram maiores que da amostra processada nas condições normais (AM01). O aumento de  $\tan\delta$  é um claro indicativo da redução no grau da interação interfacial polímero-reforço, o que era de se esperar nos nanocompósitos reforçados com  $\text{SiO}_2$  não modificado. A diferença em comparação com a amostra AM01 pode ser devida à melhor dispersão e quebra dos aglomerados quando se aumentou a velocidade de rotação das roscas ou quando se diminuiu a taxa de alimentação dos componentes no processamento em extrusora de rosca dupla. Comparando-se os valores de  $\tan\delta$  da amostra processada com maior velocidade de rotação das roscas com a amostra processada com menor taxa de alimentação (Figura 5.58), pode-se verificar que a diminuição da taxa de alimentação resulta em menores valores de  $\tan\delta$ . Assim, para o caso dos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada superficialmente, os resultados levam a acreditar que a redução da taxa de alimentação dos componentes na extrusora resulta em melhor dispersão do reforço e quebra dos aglomerados.

Já os nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente pelo agente silano (AM09 e AM10) apresentaram diferenças no valor da tangente de perda em comparação com a amostra processada nas condições normais (AM04). Pode-se observar que a amostra processada com maior velocidade de rotação das roscas (AM09) apresentou menor valor de  $\tan\delta$  que a amostra processada nas condições normais (AM04), e que a amostra processada com menor taxa de alimentação da extrusora (AM10),

como mostra a Figura 5.58, o que pode estar relacionado, no caso de menor taxa de alimentação, ao maior tempo de residência do polímero e do reforço no barril da extrusora que pode ter resultado em degradação do agente silano enxertado na superfície da sílica. Portanto, o aumento da velocidade de rotação das roscas foi eficiente para quebra dos aglomerados de reforço, melhorando sua dispersão e aumentando a interação interfacial entre o reforço e o polímero. Dessa forma, para os nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente, pode-se concluir que o aumento da velocidade de rotação das roscas no processamento em extrusora de rosca dupla acarretou em melhor dispersão do reforço, em maior quebra dos aglomerados e, por conseguinte, em maior possibilidade de interação entre o polímero e o reforço.

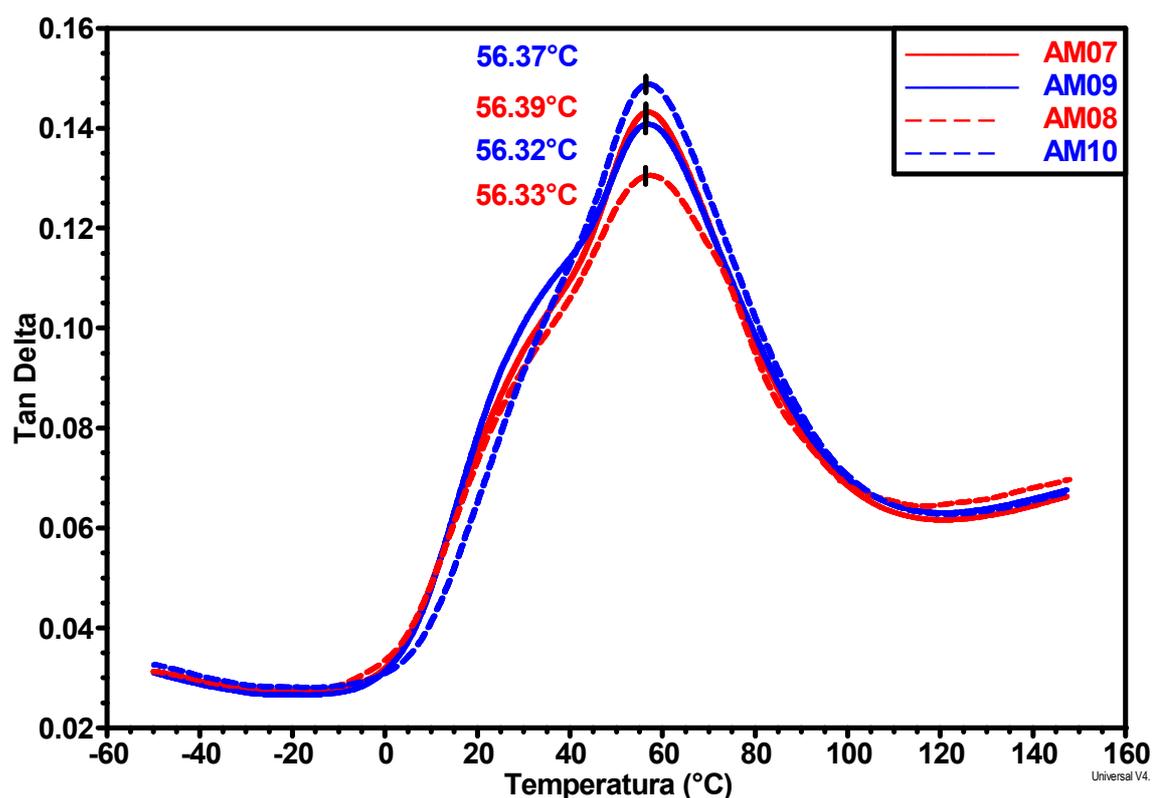


Figura 5.58 – Comparativo de  $\tan\delta$  das amostras processadas em extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação das roscas e a metade da taxa de alimentação em relação às condições normais.

### **5.5.9 Caracterização estrutural por microscopia eletrônica de varredura**

Neste item são apresentadas as análises morfológicas das superfícies fraturadas criogenicamente dos nanocompósitos, com o objetivo de correlacionar a microestrutura apresentada com os resultados obtidos das propriedades mecânicas. Serão destacados o tamanho dos aglomerados apresentados pelos nanocompósitos e a sua dispersão a matriz polimérica.

#### **5.5.9.1 MEV dos nanocompósitos com diferentes teores de reforço**

A Figura 5.59 apresenta as micrografias dos nanocompósitos que contêm nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  não modificadas e na Figura 5.60 são mostradas as micrografias dos nanocompósitos reforçados com  $\text{SiO}_2$  modificada superficialmente. Pode-se observar que os nanocompósitos com nanosílica não modificada mostraram melhor distribuição das nanopartículas que os nanocompósitos com nanosílica modificada superficialmente. Verifica-se, no caso dos nanocompósitos com nano- $\text{SiO}_2$  modificada, uma maior quantidade de aglomerados de nanopartículas. Além disso, aumentando-se o teor de reforço incorporado à matriz polimérica, aumenta-se também a presença de aglomerados.

Como comentado anteriormente, a modificação superficial do óxido pelo agente silano 3-APTMS teve como objetivo melhorar a interface entre o reforço e a matriz para aumento da adesão superficial entre a PA6 e as nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . No entanto, além de contribuir para melhorar a interface e permitir melhor interação entre o agente silano e a matriz polimérica, era esperado que a modificação superficial resultasse em melhor distribuição e dispersão das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , fato que não foi constatado, como mostram as imagens.

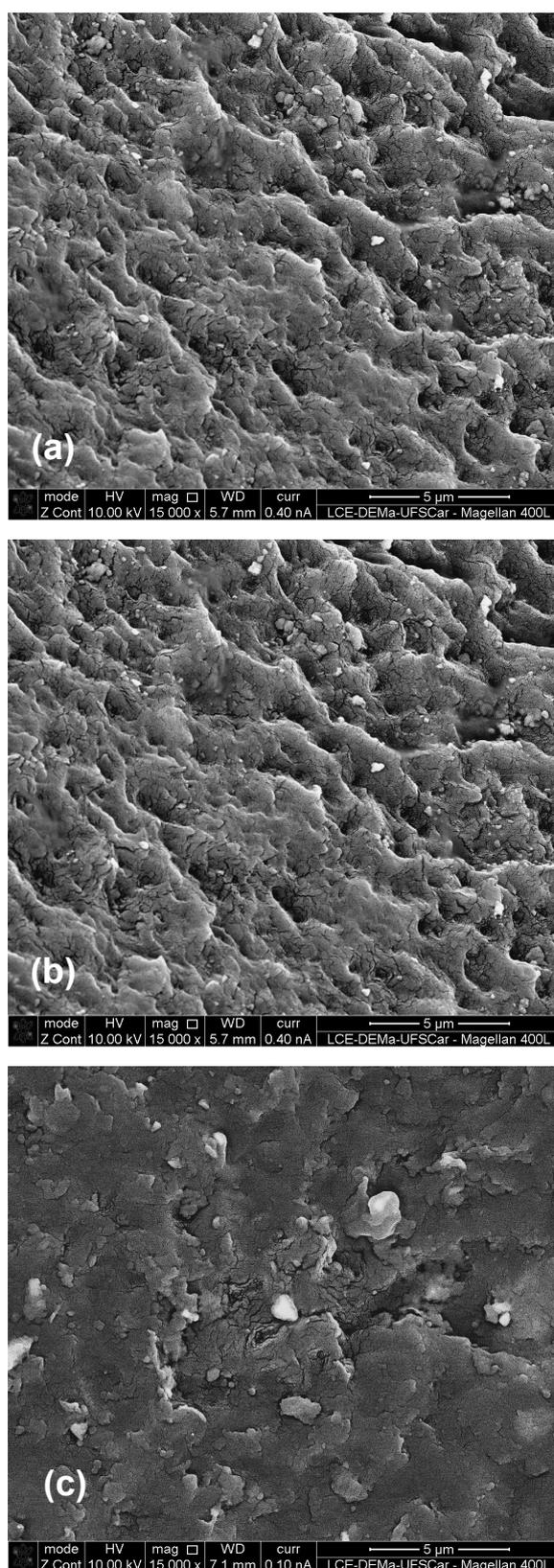


Figura 5.59 – Micrografias de MEV dos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM01); (b) 2 %m. (AM02) e (c) 4 %m. (AM03) com aumento de 15.000x.

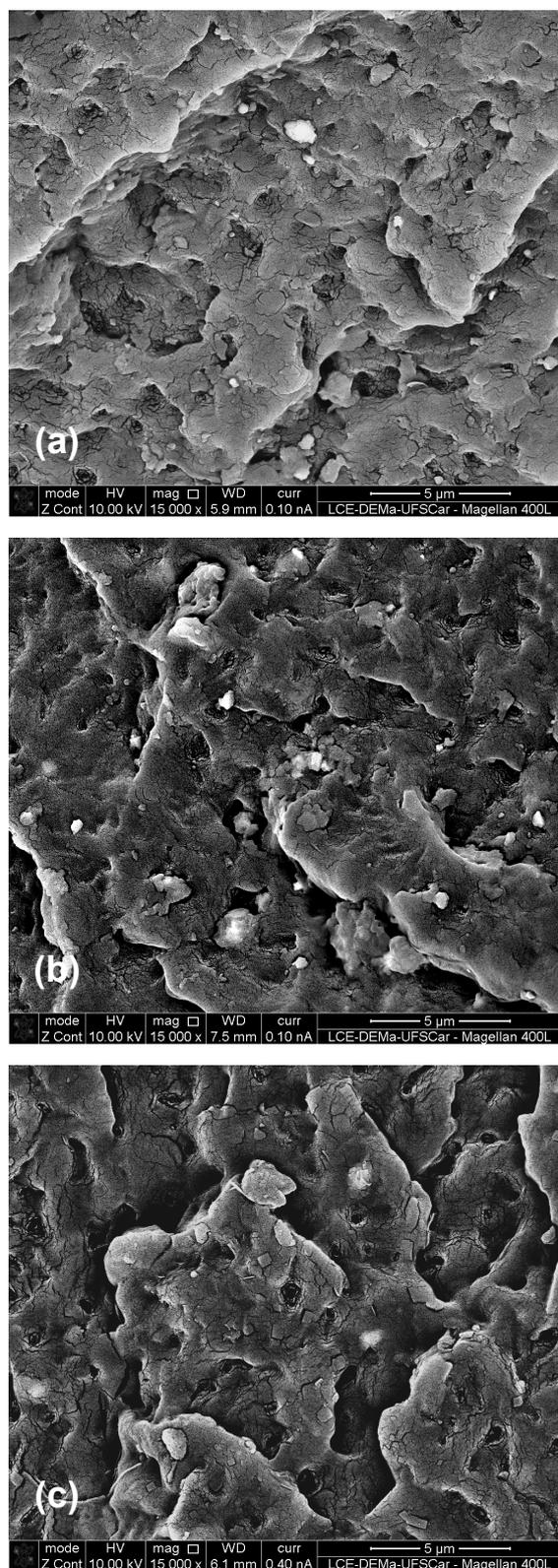


Figura 5.60 – Micrografias de MEV dos nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM04); (b) 2 %m. (AM05) e (c) 4 %m. (AM06) com aumento de 15.000x.

A Figura 5.61 apresenta as imagens obtidas em MEV dos nanocompósitos identificados como AM11 e AM12 preparados com 1 %m. de nanosílica, não modificada e modificada superficialmente, respectivamente, e nos quais o restante da massa referente ao polímero foi de 100% de PA6 moída criogenicamente, em comparação com as amostras discutidas anteriormente cuja constituição de PA6 foi de 90% grossa na forma de pellets e 10% fina moída criogenicamente.

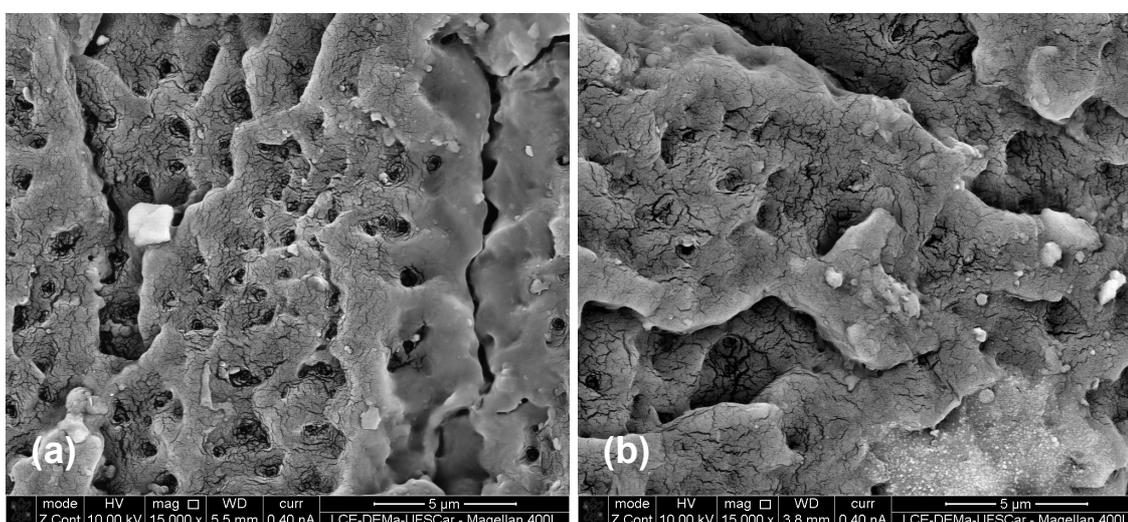


Figura 5.61 – Micrografias de MEV dos nanocompósitos preparados com a fração de polímero de 100% moído e reforçados com 1 %m. de nanosílica (a) não modificada (AM11) e (b) modificada superficialmente (AM12) com aumento de 15.000x.

A seguir estão a Figura 5.62 e a Figura 5.63 em que são apresentadas as imagens de MEV das amostras reforçadas com nanosílica não modificada e modificada superficialmente, respectivamente. Como citado anteriormente, as figuras mostram o tamanho de algumas partículas presentes nestes nanocompósitos.

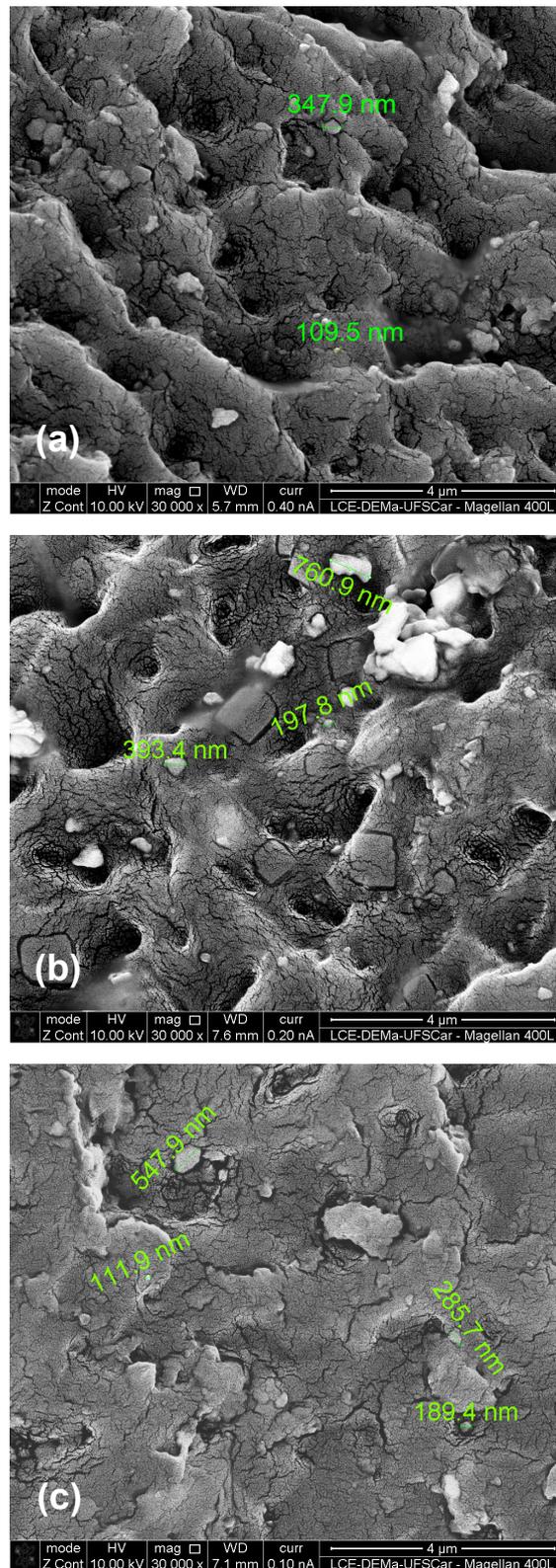


Figura 5.62 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões das partículas dispersas nos nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM01); (b) 2 %m. (AM02) e (c) 4 %m. (AM03) com aumento de 15.000x.

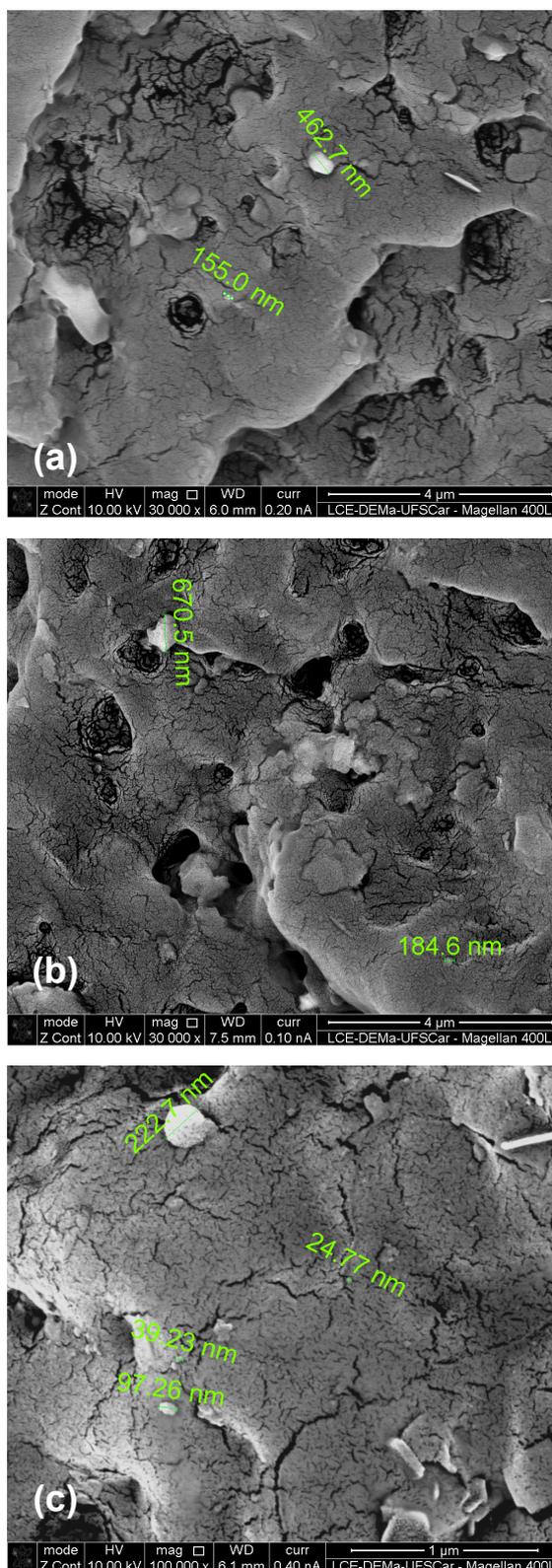


Figura 5.63 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões das partículas dispersas nos nanocompósitos reforçados com nanosílica modificada superficialmente com fração nominal em massa de: (a) 1 %m. (AM04); (b) 2 %m. (AM05) e (c) 4 %m. (AM06) com aumento de 15.000x.

A Figura 5.64 mostra as imagens de MEV das amostras reforçadas com nanosílica não modificada (a) e modificada superficialmente (b) nas quais o polímero utilizado em seu processamento foi 100% moído, amostras AM11 e AM12, respectivamente.

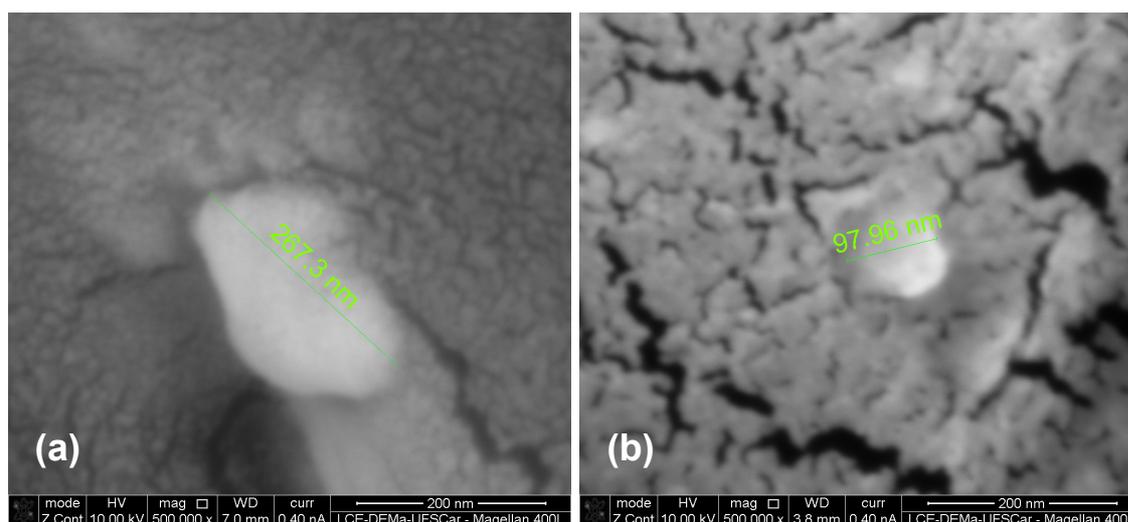


Figura 5.64 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões de algumas partículas dos mesmos nanocompósitos descritos anteriormente (a) AM11 e (b) AM12 com aumento de 500.000x.

Observa-se que tanto as amostras com nanopartículas não modificadas, quanto aquelas com nanopartículas modificadas, apresentaram reforços dispersos na matriz polimérica em dimensão nanométrica, indicando assim que o processamento e a modificação superficial da nanosílica possibilitaram a obtenção de nanocompósitos com ambos os tipos de nanoreforço (não modificado e modificado). Também é possível verificar que, no caso dos nanocompósitos com nanoreforços não modificados, as dimensões das partículas foram maiores que aquelas dos nanocompósitos com nanoreforços modificados superficialmente. Tal fato evidencia que os nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada apresentaram aglomerados maiores em comparação com os nanocompósitos reforçados com sílica modificada superficialmente.

### **5.5.9.2 MEV dos nanocompósitos com mesmo teor de reforço e processados com diferentes parâmetros na extrusora**

A seguir são apresentadas as micrografias obtidas no MEV dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de SiO<sub>2</sub>, não modificada e modificada superficialmente, e que foram processados em extrusora de rosca dupla com o dobro da velocidade de rotação das roscas (AM07 e AM09) e com metade da taxa de alimentação (AM08 e AM10) em comparação com as amostras com mesmo conteúdo de reforço, mas processadas com os parâmetros inicialmente definidos de extrusão (AM01 e AM04).

A Figura 5.65 mostra as imagens de MEV em que se pode notar, comparativamente às imagens das amostras processadas nas condições iniciais de extrusão, que o aumento da velocidade de rotação das roscas foi mais eficiente na quebra dos aglomerados e dispersão da nanosílica modificada superficialmente, o que não é possível de se observar na amostra com nanosílica não modificada.

A redução da taxa de alimentação também teve resultados melhores para as amostras reforçadas com nanosílica modificada superficialmente. A amostra com nanosílica não modificada apresentou pior dispersão e tamanhos maiores de aglomerados do que a amostra AM01, processada com maior taxa de alimentação.

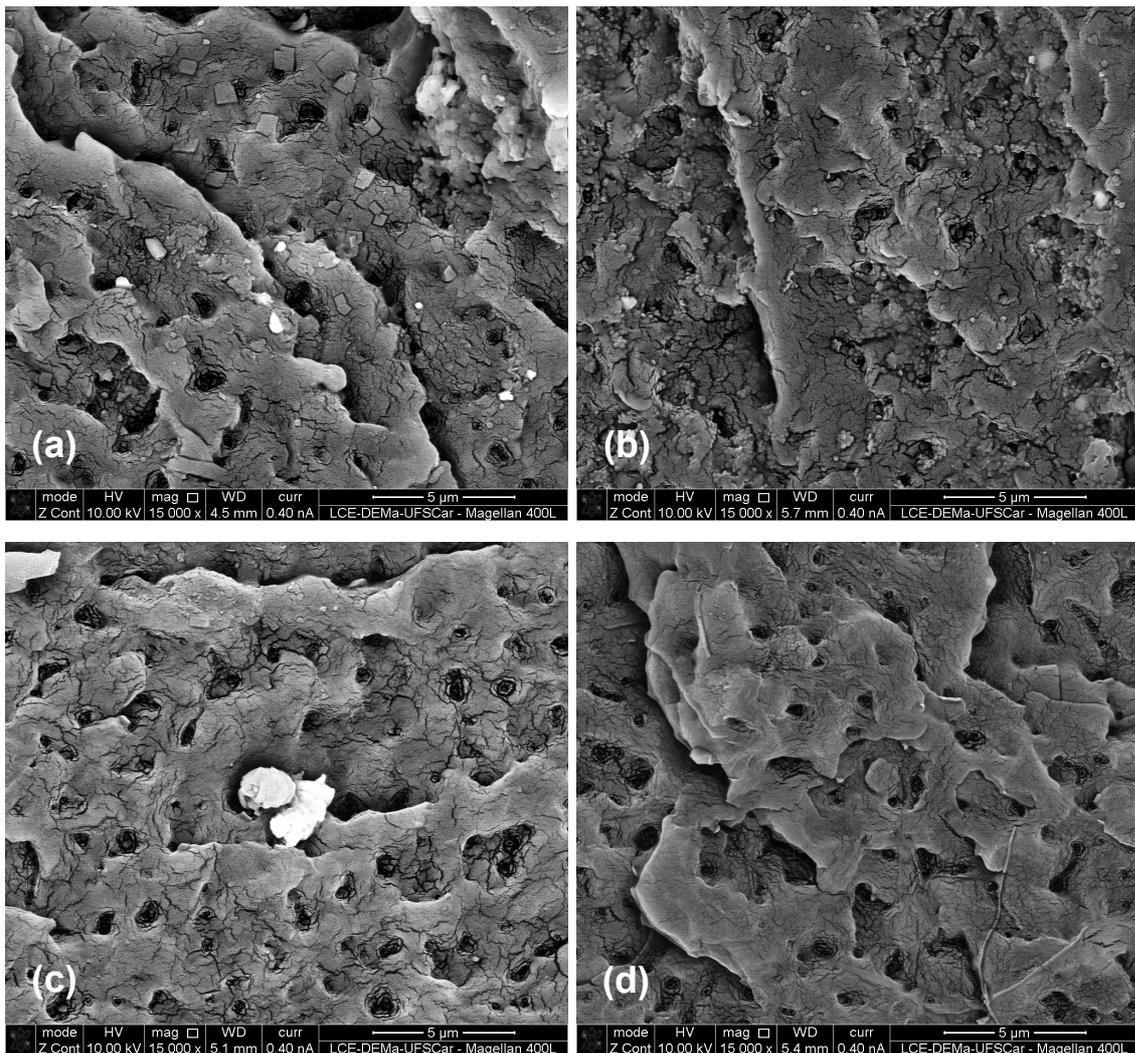


Figura 5.65 – Micrografias dos nanocompósitos reforçados com 1 %m. de nanosilica (a) não modificada (AM07) e (b) modificada superficialmente (AM09) extrudadas com maior velocidade de rotação das roscas; (c) não modificada (AM08) e (d) modificada superficialmente (AM10) extrudadas com menor taxa de alimentação, todas com aumento de 15.000x.

A seguir a Figura 5.66 apresentada as imagens de MEV das mesmas amostras descritas acima. Mais uma vez é possível observar o tamanho de algumas partículas presentes nestes nanocompósitos.

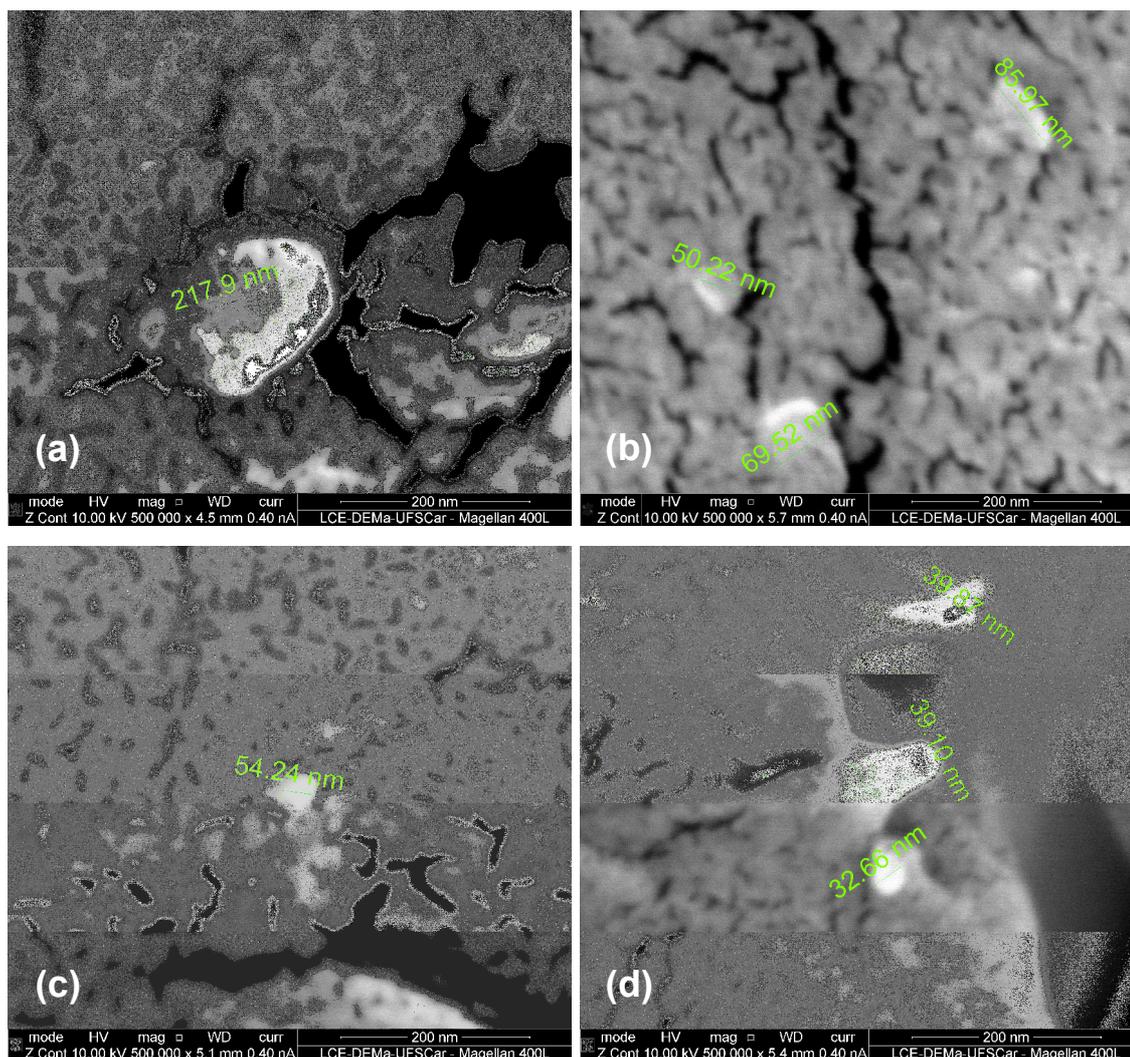


Figura 5.66 – Micrografias de MEV mostrando as dimensões das partículas dispersas nos nanocompósitos descritos anteriormente (a) AM07; (b) AM09; (c) AM08 e (d) AM10 com aumento de 500.000x.

Nas imagens acima podemos constatar que os nanocompósitos preparados com menor taxa de alimentação na extrusora (AM08 e AM10) apresentaram partículas com tamanhos menores do que os nanocompósitos preparados com maior velocidade de rotação das roscas (AM07 e AM09). Ademais, verifica-se, também, na comparação entre os nanocompósitos reforçados com nanosílica não modificada (AM07 e AM08) e aqueles com nanosílica modificada superficialmente, estes apresentam menores tamanhos de partículas.



## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste estudo, foi possível concluir que:

- O procedimento de modificação superficial da nanosílica com o agente silano 3-APTMS se mostrou eficiente, recobrando a superfície do reforço e formando uma camada na qual as cadeias do agente silano se interligaram apresentando estrutura bi e tridentada;

- O estudo da influência dos parâmetros de processamento do reômetro de torque mostrou que o parâmetro volume aparente de enchimento de polímero na câmara é o que tem maior influência sobre a viscosidade inerente do polímero, seguido dos parâmetros velocidade de rotação dos rotores e tempo de residência do polímero na câmara em grau de influência sobre a viscosidade inerente do polímero;

- Dos nanocompósitos preparados no reômetro de torque, os reforçados com 1 %m. de nanosílica não modificada apresentaram as melhores propriedades mecânicas de módulo elástico, resistência à tração e deformação na ruptura em ensaio de tração, enquanto os com 1 %m. de nanosílica modificada apresentaram as melhores propriedades mecânicas de módulo elástico em ensaio de tração. Isto se deveu, possivelmente, à boa dispersão e menores aglomerados nestes nanocompósitos, garantindo melhores interações químicas e físicas entre reforço e matriz. Por outro lado, o aumento do teor de reforço incorporado ao polímero aumentou o tamanho dos aglomerados, depreciando as propriedades mecânicas destes nanocompósitos;

- A alteração dos parâmetros de processamento na extrusora de rosca dupla (aumento da velocidade de rotação das roscas e redução da taxa de alimentação do polímero) tiveram influência sobre as propriedades dos nanocompósitos. A amostra reforçada com 1 %m. de nanosílica não modificada e processada com redução na taxa de alimentação foi aquela que apresentou maiores valores de resistência à tração, deformação na ruptura e temperatura de distorção térmica dentre todos os nanocompósitos preparados. Isto pode ser um indicativo de que a redução na taxa de alimentação gera um efeito de

distribuição e de dispersão do nanoreforço, comparativamente ao aumento da velocidade de rotação das roscas;

- A mudança na proporção de polímero grosso e fino alimentado na extrusora de rosca dupla para preparação dos nanocompósitos com 1 %m. de SiO<sub>2</sub>, de 90 %m. de PA6 grossa e 10 %m. de fina para 100 %m. de PA6 fina, reforçados com teve influência sobre as propriedades mecânicas sob tração. A amostra cuja composição polimérica foi de 100 %m. de PA6 fina e reforçada com nanosílica modificada superficialmente pelo agente silano 3-APTMS apresentou os maiores valores de módulo de elasticidade e de tensão no escoamento. Isto possivelmente se deveu à maior área de contato da PA6 moída criogenicamente, que auxiliou na mistura e dispersão do nanoreforço, assim como permitiu maior reatividade do agente silano com as cadeias poliméricas;

- De acordo com as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode-se constatar que as partículas presentes nos materiais compósitos preparados apresentaram dimensões nanométricas, confirmando que foram obtidos nanocompósitos neste trabalho.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base no estudo feito e resultados alcançados, sugerimos os seguintes trabalhos futuros como possíveis melhorias do processo a fim de tornar viável o emprego dos nanocompósitos desta dissertação:

- Melhorar o processo descrito neste trabalho ou estudar outro processo de modificação química da nanosílica pelo 3-APTMS, por exemplo, através do controle do pH do meio de modificação;
- Utilizar outros métodos para desaglomeração das nanopartículas após a modificação química superficial, como por exemplo, moinho de bolas;
- Processar os nanocompósitos em extrusora com maior cisalhamento ou maior tempo de residência para avaliar se há maior quebra dos aglomerados e assim, possivelmente, obter-se nanocompósitos com melhores propriedades;
- Avaliar a resistência ao desgaste dos nanocompósitos de PA6 reforçados com SiO<sub>2</sub>, não modificado e modificado superficialmente pelo agente silano 3-APTMS (já iniciado);
- Estudar nanocompósitos com outro tipo de reforço de alta razão de aspecto ou a obtenção de compósitos híbridos para melhoria das propriedades mecânicas ou de resistência ao desgaste;
- Baseado em citações da literatura sobre a possível degradação do agente silano em temperaturas elevadas, recomenda-se a análise da degradação do agente silano com a temperatura, assim como a análise do reforço extraído dos nanocompósitos por meio de técnica de DSC e RMN;
- Avaliar os nanocompósitos por reometria em regime oscilatório em baixas frequências, que pode fornecer um bom indicativo da dispersão das cargas.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. 2. ed. New York: John Wiley, 2006.
- [2] LI, D. et al. Correlation between interfacial interactions and mechanical properties of PA-6 doped with surface-capped nano-silica. **Applied Surface Science**, 255, 2009. 7871-7877.
- [3] PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, 33, 2008. 1119-1198.
- [4] CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [5] XANTHOS, M. **Functional Fillers for Plastics**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [6] JEON, I. Y.; BAEK, J. B. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. **Materials**, 3, 2010. 3654-3674.
- [7] BLOOR, D. et al. **The encyclopedia of advanced materials**. Oxford: Pergamon, v. 1, 1994.
- [8] KOO, J. H. **Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications**. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [9] PARK, C. I. et al. The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. **Polymer**, 42, n. 17, 2001. 7465-7475.
- [10] BRYDSON, J. **Plastics Materials**. 7. ed. Eastbourne: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [11] AHARONI, S. M. **N-nylons: their synthesis, structure and properties**. Chichester: John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [12] CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para técnicos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2004.
- [13] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behaviour of nylon 6

- nanocomposites. **Polymer**, 44, n. 14, 2003. 3945-3961.
- [14] CARONE JUNIOR, E. et al. In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. **Polymer**, 41, n. 15, 2000. 5929-5935.
- [15] MALLICK, P. K. **Composites engineering handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., 1997.
- [16] MCGRUM, N. G.; BUCKEY, P.; BUCKNALL, C. B. **Principles of Polymer Engineering**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1997.
- [17] WU, S. **Polymer Interface and Adhesion**. New York: Marcel Dekker Inc., 1982.
- [18] CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 2012.
- [19] SOUSA, J. A.; HAGE, E. **TECNOLOGIA DE PLÁSTICOS: COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS**. São Carlos: UFSCar/Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), 2009. 257 p. Apostila.
- [20] JANCAR, J. Engineered interphases in polypropylene composites. In: KARIAN, H. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. New York: Marcel Dekker Inc., 2003.
- [21] VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface: (Studies in Surface Science and Catalysis; v. 93)**. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [22] CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, 42, n. 3, 2001. 1083-1094.
- [23] BRETAS, R. E.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2010.
- [24] SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2. ed. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 1998.
- [25] SOBRE os rotores utilizados no reômetro de torque HAAKE. **Site da Brabender CWB**. Disponível em:

- <[http://www.cwbrabender.com/Type\\_Six\\_Mixer.html](http://www.cwbrabender.com/Type_Six_Mixer.html)>. Acesso em: 07 mar. 2014.
- [26] SOUSA, J. A.; HAGE, E. **APERFEIÇOAMENTO EM TECNOLOGIA DE PLÁSTICOS: EXTRUSÃO DE TERMOPLÁSTICOS**. São Carlos: UFSCar/Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), 2010. Apostila.
- [27] DENNIS, H. R. et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, 42, n. 23, 2001. 9513-9522.
- [28] PELTOLA, P. et al. Effect of Rotational Speed of Twin Screw Extruder on the Microstructure and Rheological and Mechanical Properties of Nanoclay-Reinforced Polypropylene Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, 46, n. 8, 2006. 995-1000.
- [29] RONG, M. Z. et al. Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub>/PP composites in relation to percolation mechanism. **Polymer**, 42, n. 7, 2001. 3301-3304.
- [30] MENG, H. et al. Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6. **Polymer**, 49, n. 2, 2008. 610-620.
- [31] ZHANG, L. et al. Preparation and Properties of Nylon 6/Carboxylic Silica Nanocomposites via In Situ Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, 122, 2011. 1316-1324.
- [32] BARNA, E. et al. Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. **Composites: Part A**, 36, 2005. 473-480.
- [33] LI, Y.; YU, J.; GUO, Z. The Influence of Silane Treatment on Nylon-6/nano-SiO<sub>2</sub> In Situ Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, 84, 2002. 827-834.
- [34] LEE, C. H. et al. Preparation and characterization of surface modified silica nanoparticles with organo-silane compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 384, 2011. 318-322.
- [35] WETZEL, B. et al. Impact and Wear Resistance of Polymer

Nanocomposites at Low Filler Content. **Polymer Engineering and Science**, 42, n. 9, 2002. 1919-1927.

- [36] **Site da Chemispider.** Disponível em: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.75578.html>. Acesso em: 09 abr. 2014.
- [37] CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2007.
- [38] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D789-07:** Standard Test Methods for Determination of Solution Viscosities of Polyamide (PA). West Conshohocken: ASTM International, 2007. 7 p.
- [39] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 527-1: 2012:** Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles. Genebra: ISO, 2012. 23 p.
- [40] LINK, W. **Tópicos avançados da metrologia mecânica:** confiabilidade metrológica e suas aplicações na metrologia. 1. ed. São Paulo: Mitutoyo Sul América Ltda., 2000. 263 p.
- [41] BEATRICE, C. A. G. et al. Rheological, Mechanical, Optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 116, n. 6, 2010. 3581-3592.
- [42] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D790-10:** Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken: ASTM International, 2010. 11 p.
- [43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D256-10:** Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken: ASTM International, 2010. 20 p.
- [44] RAHMAN, N. A. et al. Polypropylene/glass fiber/nanoclay hybrid composites: morphological, thermal, dynamic mechanical and impact behaviors. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 31, n. 18,

2012. 1247-1257.
- [45] SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2006.
- [46] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D648-07**: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. West Conshohocken: ASTM International, 2007. 13 p.
- [47] ARROYAVE, G. J. P. **Influência da nanoargila (O-MMT) nas propriedades mecânicas de polipropileno reforçado com fibra de vidro**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 215. 2014.
- [48] BAUER, F. et al. Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 201, n. 18, 2000. 2654-2659.
- [49] SABZI, M. et al. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. **Progress in Organic Coatings**, 65, n. 2, 2009. 222-228.
- [50] CHENG, B. et al. Evaluation of rheological parameters of polymer melts in torque rheometers. **Polymer Testing**, 20, 2001. 811-818.
- [51] MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Engineering Statistics**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2011. 298-437 p.
- [52] SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6 / argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 111. 2006.
- [53] LI, Y.; YU, J.; GUO, Z. The influence of interphase on nylon-6/nano-SiO<sub>2</sub> composite materials obtained from in situ polymerization. **Polymer International**, 52, 2003. 981-986.

- [54] OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. A New Conception on the Toughness of Nylon 6/Silica Nanocomposite Prepared via In Situ Polymerization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 36, 1998. 789-795.
- [55] TON-THAT, M. et al. Polyolefin Nanocomposites: Formulation and Development. **Polymer Engineering and Science**, 44, n. 7, 2004. 1212-1219.
- [56] FORNES, T. D. et al. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, 42, 2001. 9929-9940.
- [57] WEON, J. -I.; SUE, H. -J. Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite. **Polymer**, 46, 2005. 6325-6334.
- [58] PÉREZ, M. A. et al. Polypropylene/Clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 55, n. 4, 2010. 440-444.
- [59] MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, 31, n. 2, 2008. 384-393.
- [60] DONG, S.; GAUVIN, R. Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials. **Polymer Composites**, 14, n. 5, 1993. 414-420.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A – Propriedades mecânicas medidas sob tração para os nanocompósitos obtidos em reômetro de torque.

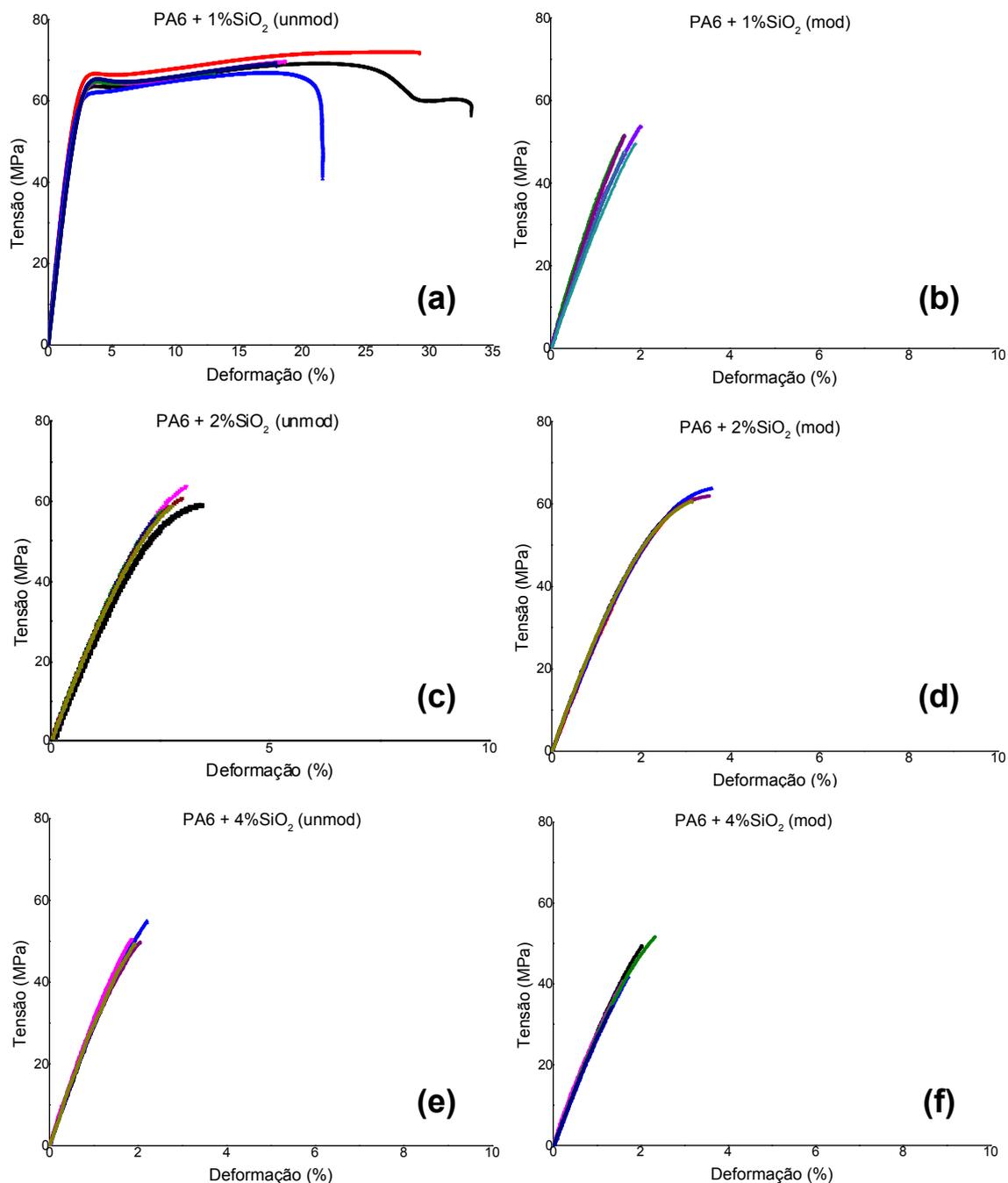


Figura 8.1 – Gráficos dos ensaios de tração dos nanocompósitos processados no reômetro de torque e moldados por compressão (a) PA6 + 1%SiO<sub>2</sub> (unmod), (b) PA6 + 1%SiO<sub>2</sub> (mod), (c) PA6 + 2%SiO<sub>2</sub> (unmod), (d) PA6 + 2%SiO<sub>2</sub> (mod), (e) PA6 + 4%SiO<sub>2</sub> (unmod), (f) PA6 + 4%SiO<sub>2</sub> (mod).



## APÊNDICE B – Gráficos da análise termogravimétrica (TGA).

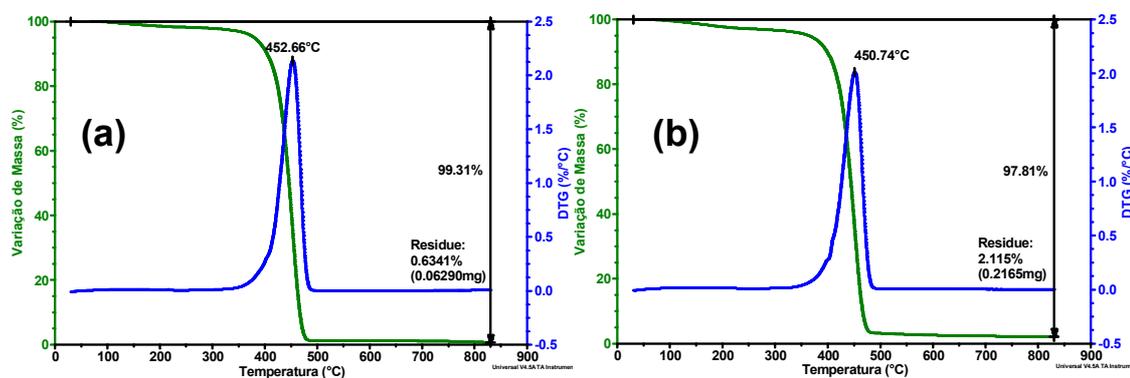


Figura 8.2 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM00e (b) AM01.

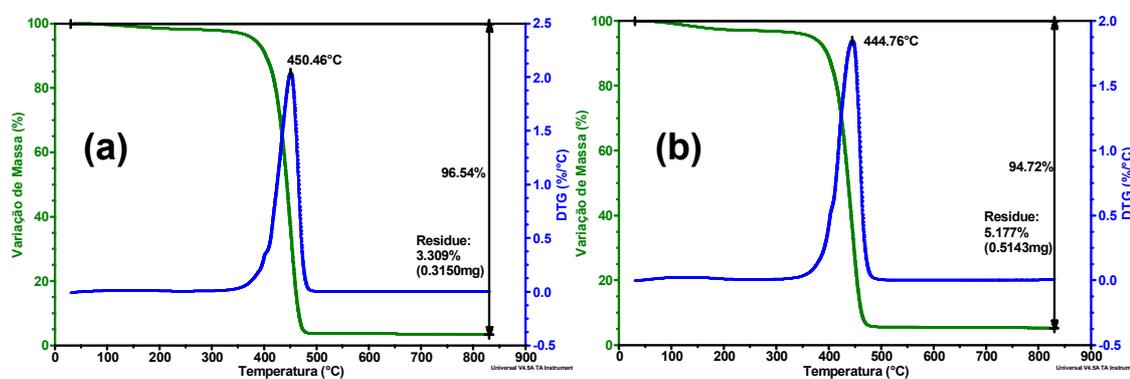


Figura 8.3 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM02 e (b) AM03.

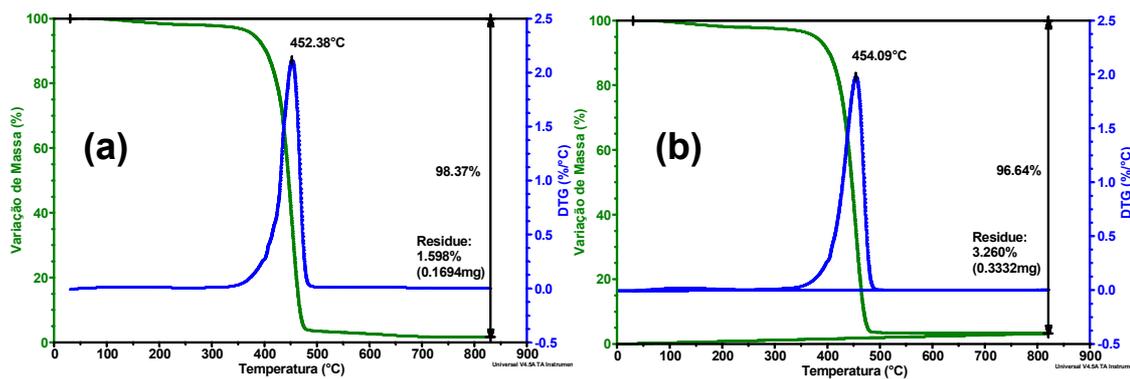


Figura 8.4 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM04 e (b) AM05.

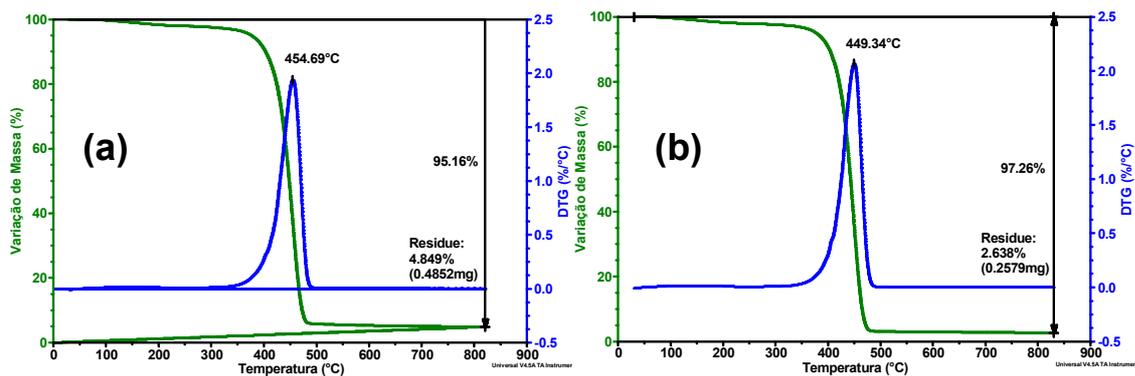


Figura 8.5 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM06 e (b) AM07.

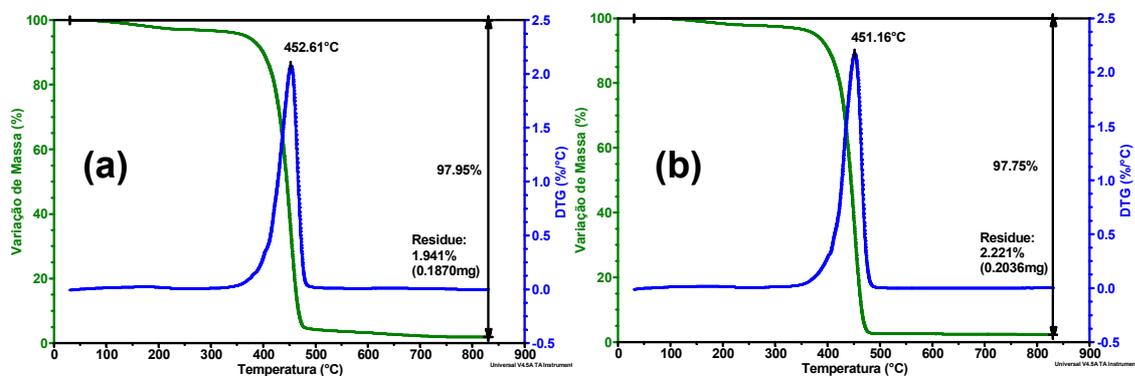


Figura 8.6 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM08 e (b) AM09.

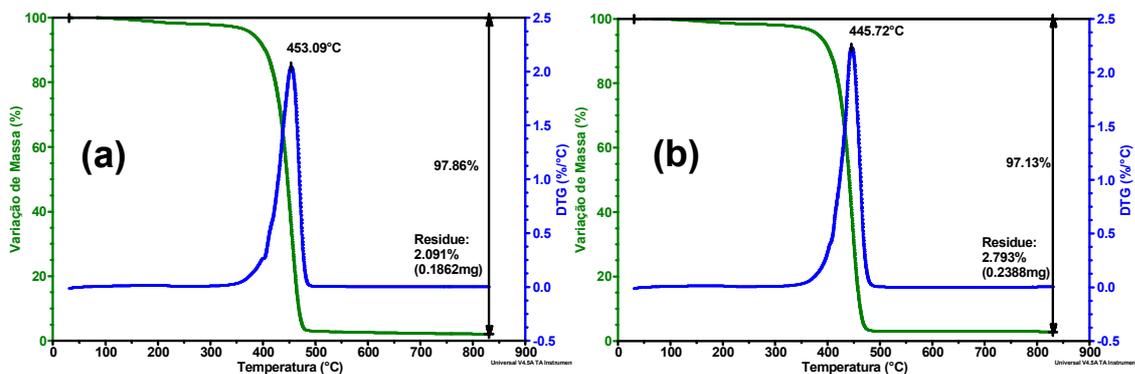


Figura 8.7 – Curvas de TG e DTG das amostras (a) AM10 e (b) AM11.

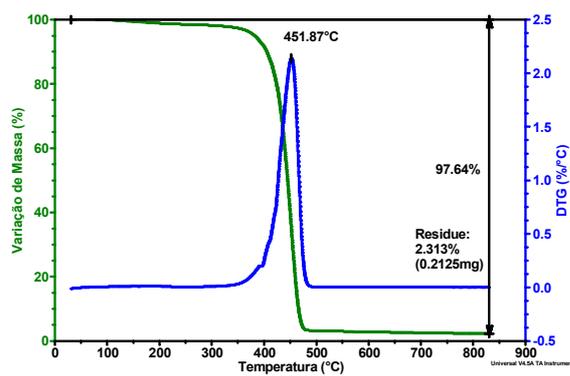


Figura 8.8 – Curvas de TG e DTG da amostra AM12.



**APÊNDICE C – Termogramas de DSC dos nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca dupla e injetados.**

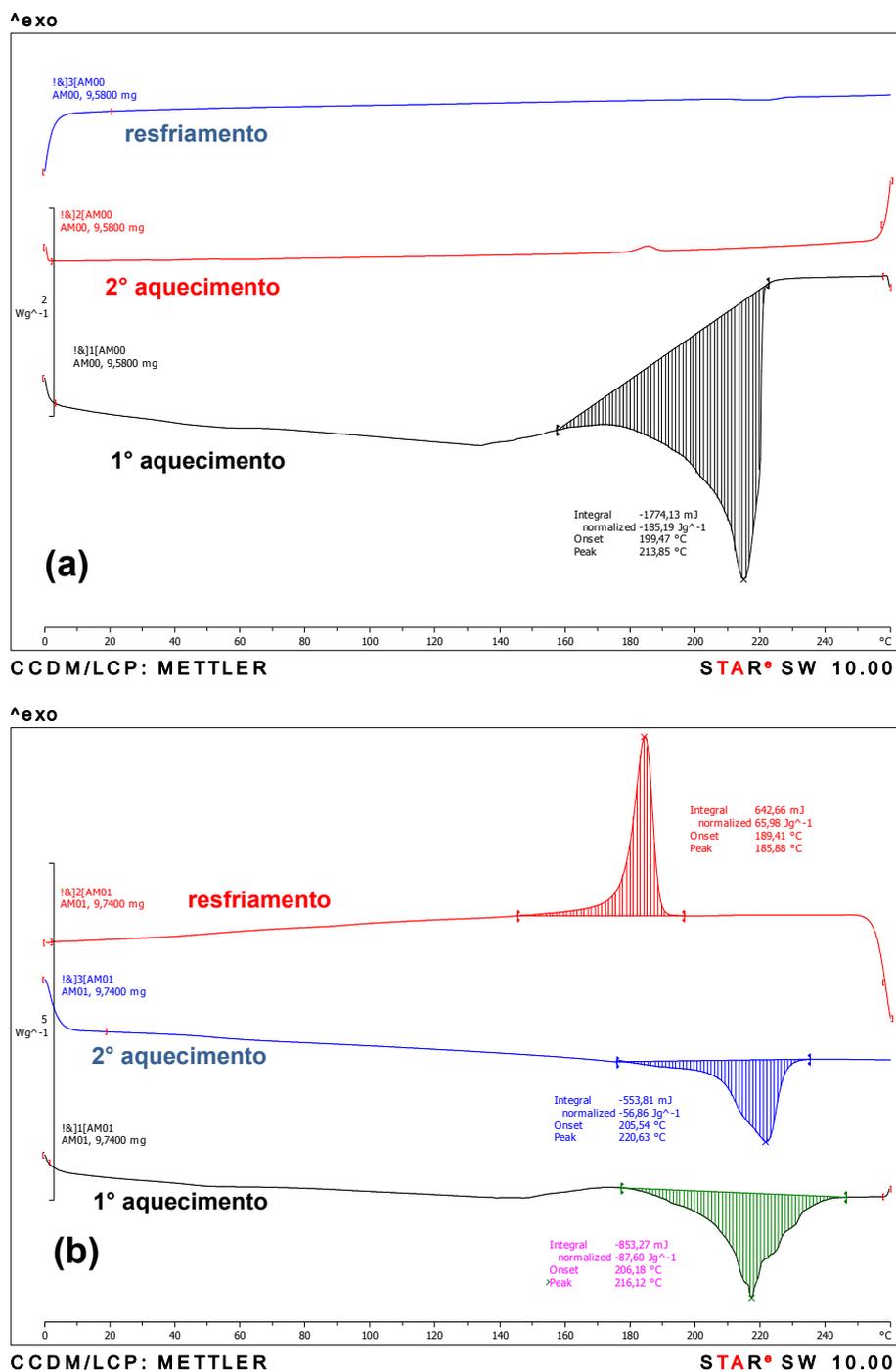


Figura 8.9 – DSC das amostras (a) AM00 e (b) AM01.

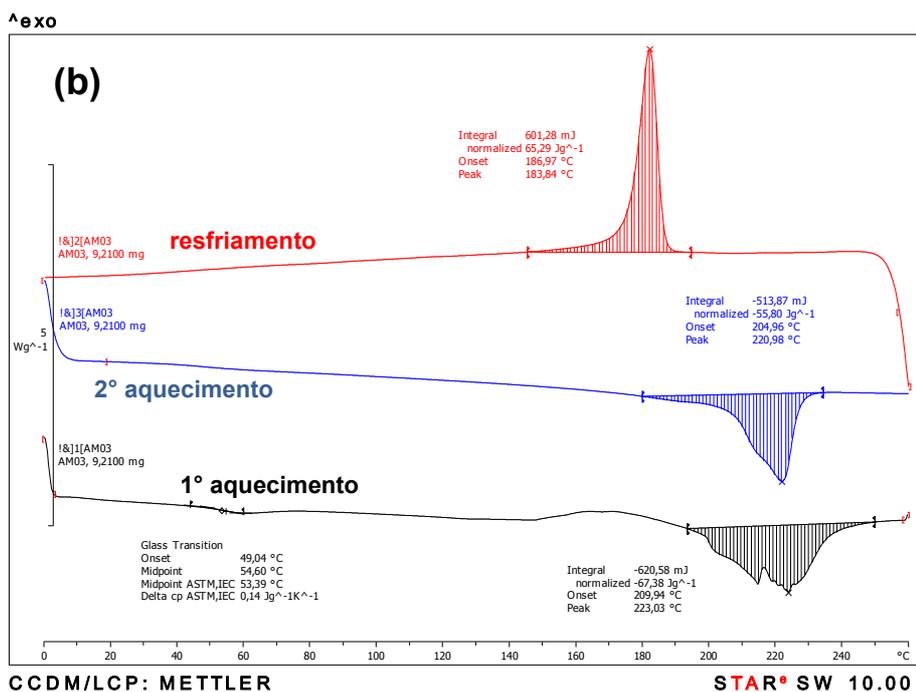
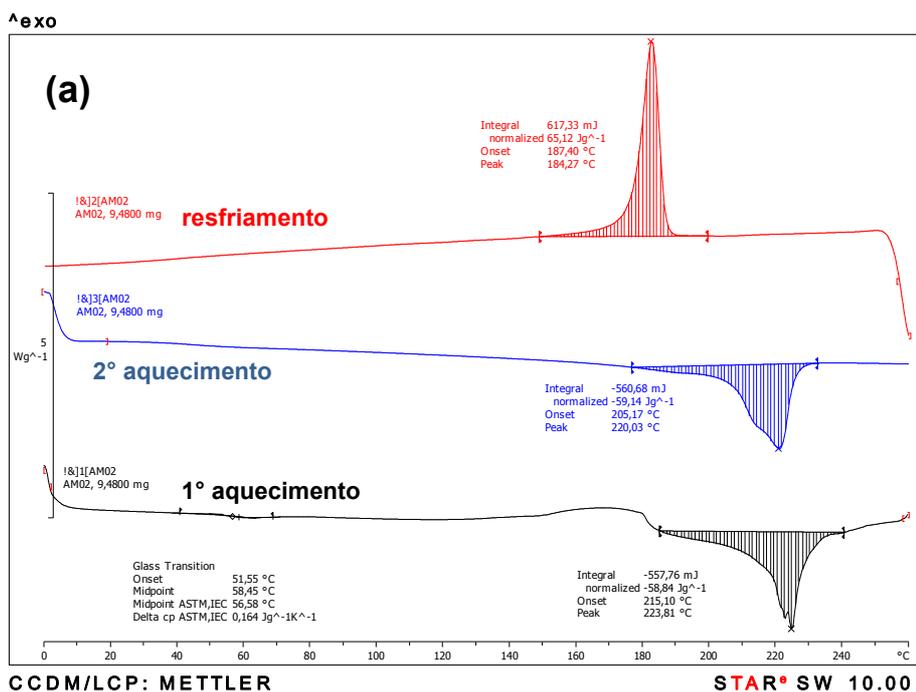


Figura 8.10 – DSC das amostras (a) AM02 e (b) AM03.

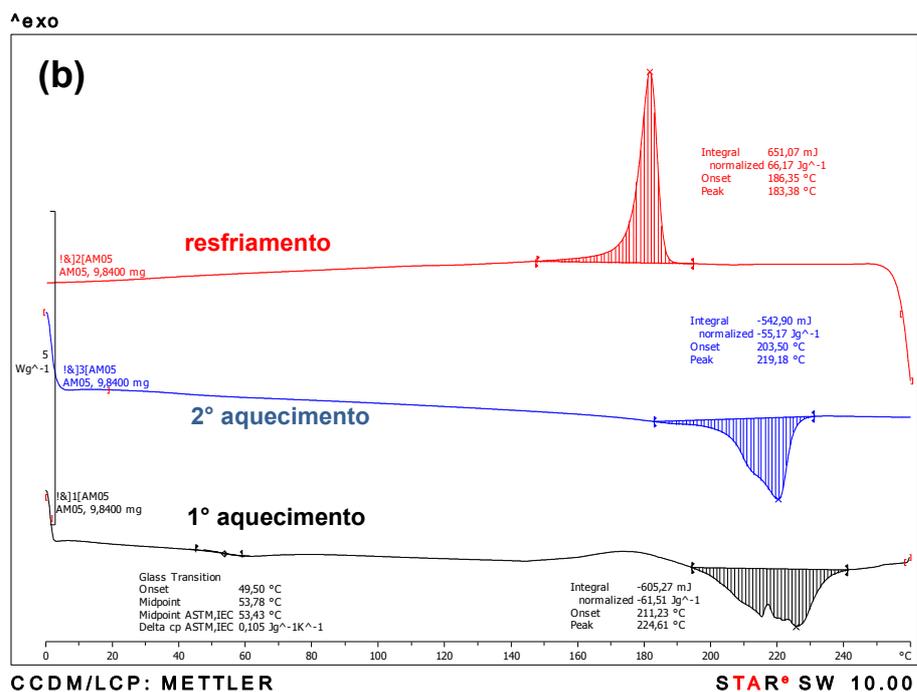
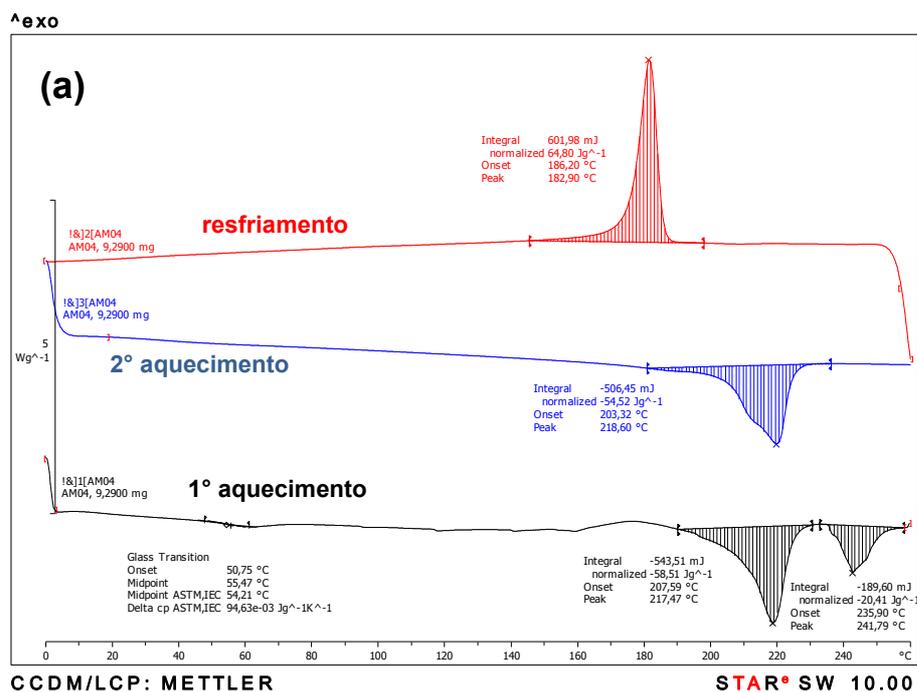


Figura 8.11 – DSC das amostras (a) AM04 e (b) AM05.

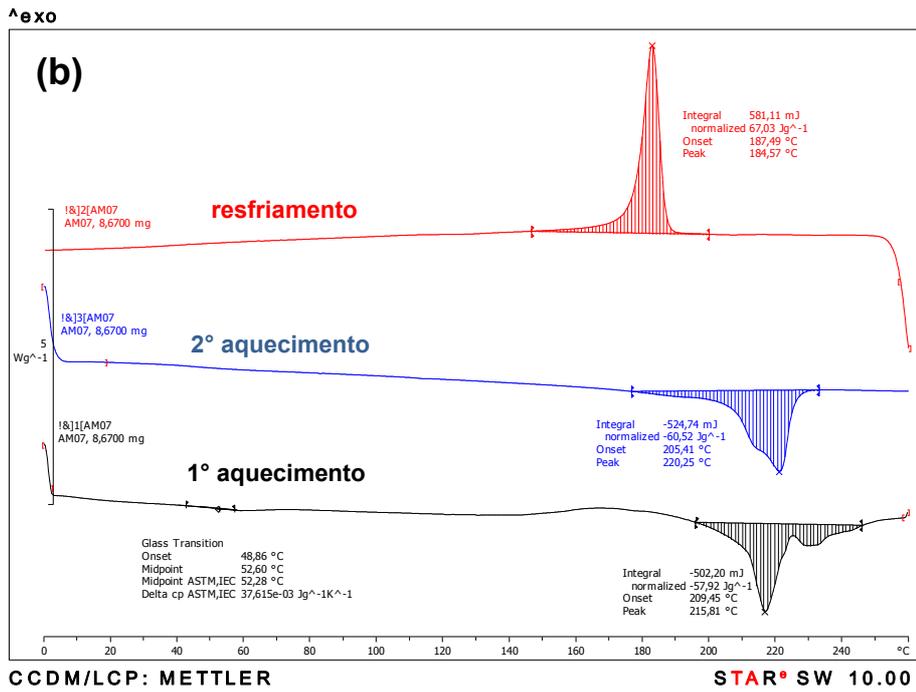
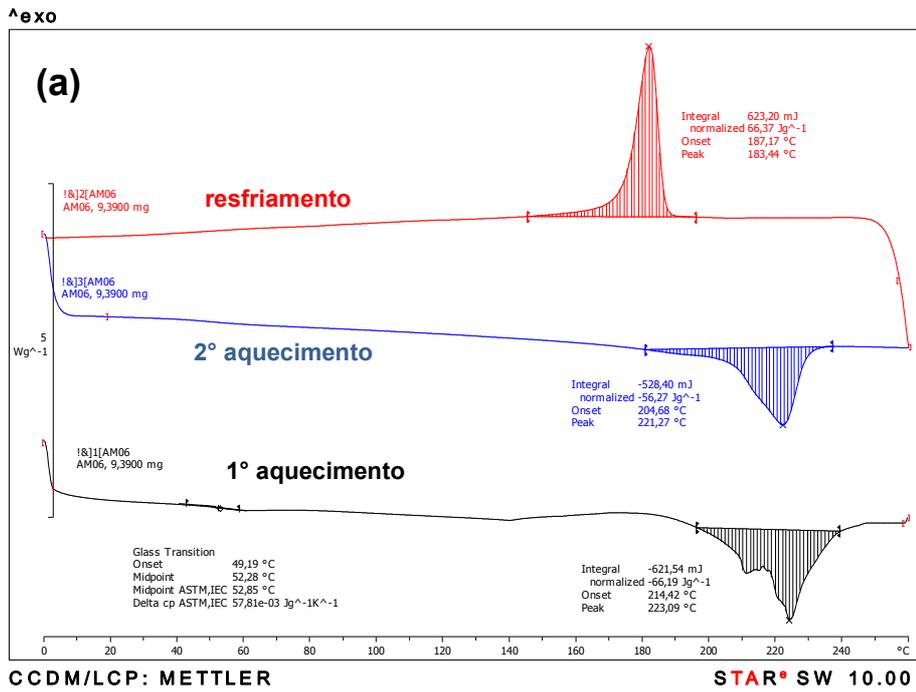


Figura 8.12 – DSC das amostras (a) AM06 e (b) AM07.

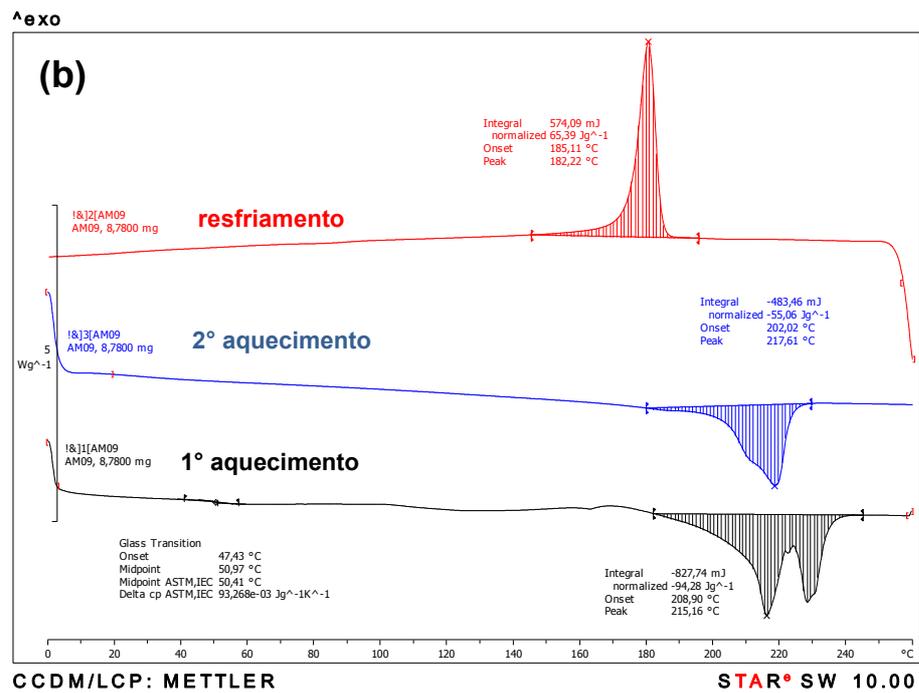
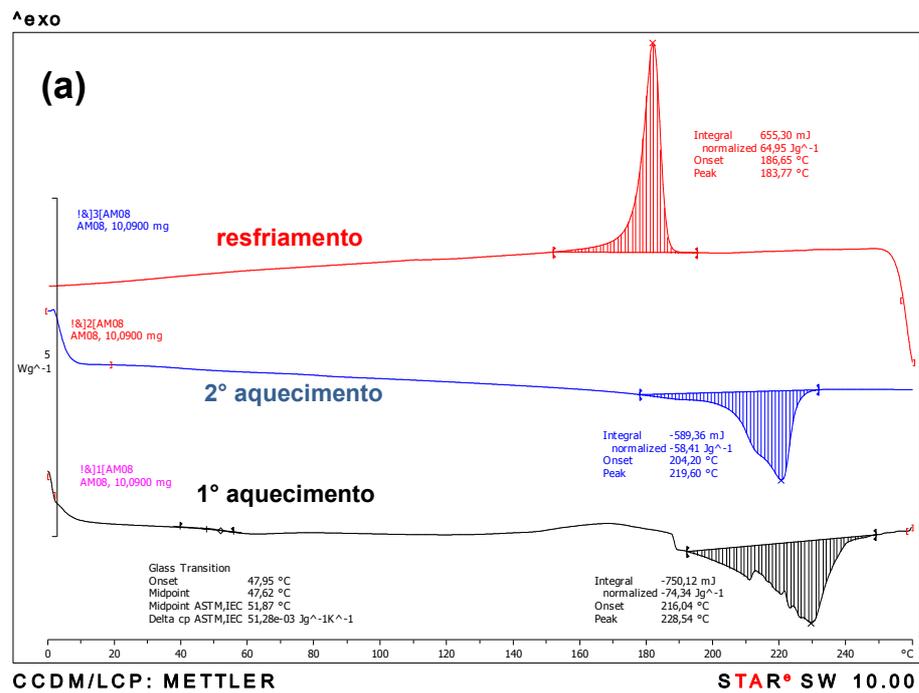


Figura 8.13 – DSC das amostras (a) AM08 e (b) AM09.

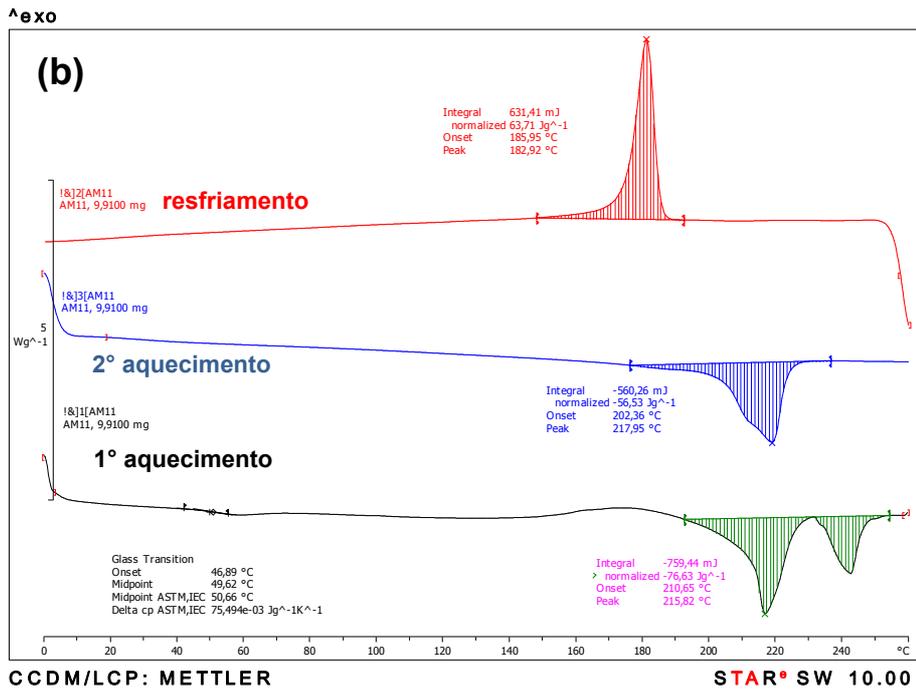
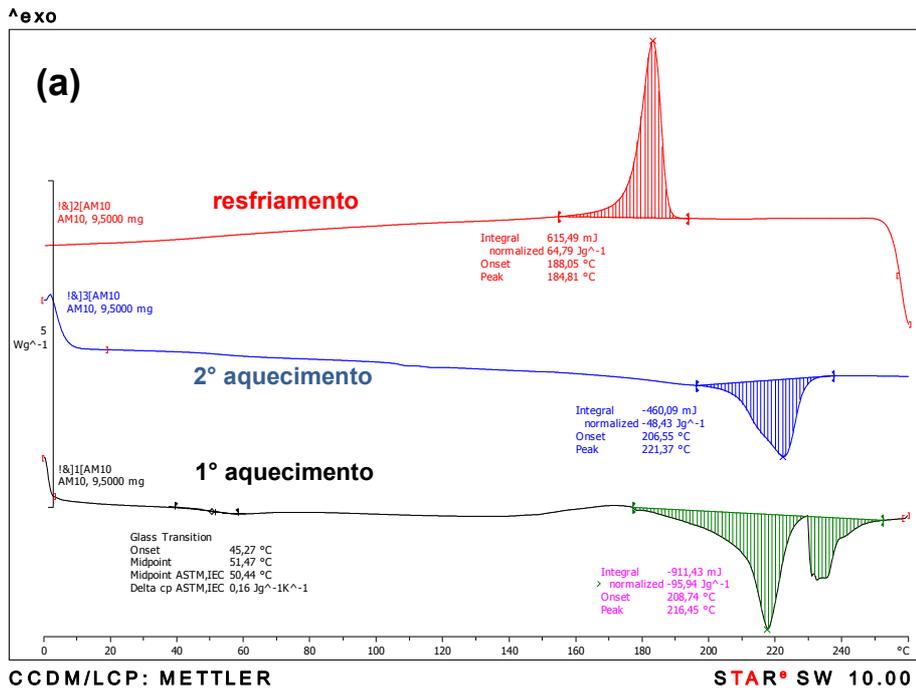


Figura 8.14 – DSC das amostras (a) AM10 e (b) AM11.

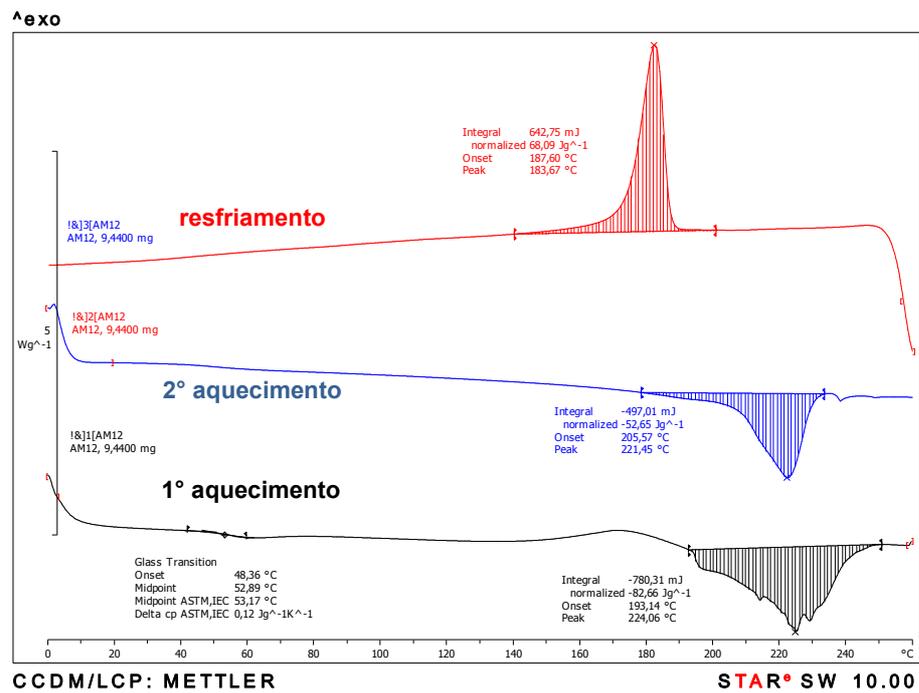


Figura 8.15 – DSC da amostra AM12.



**APÊNDICE D – Propriedades mecânicas medidas sob tração para os nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca dupla e injetados.**

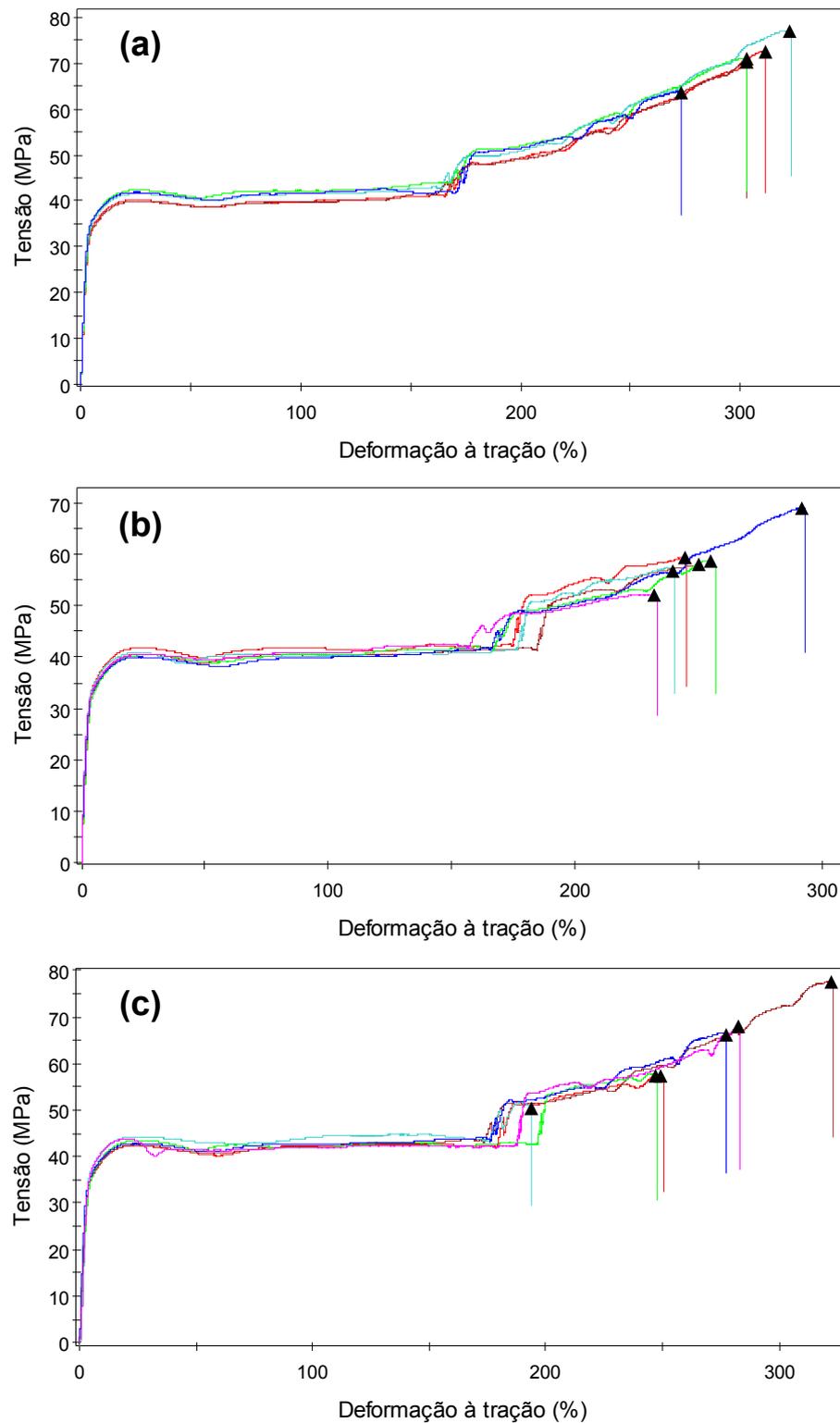


Figura 8.16 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM00, (b) AM01 e (c) AM02.

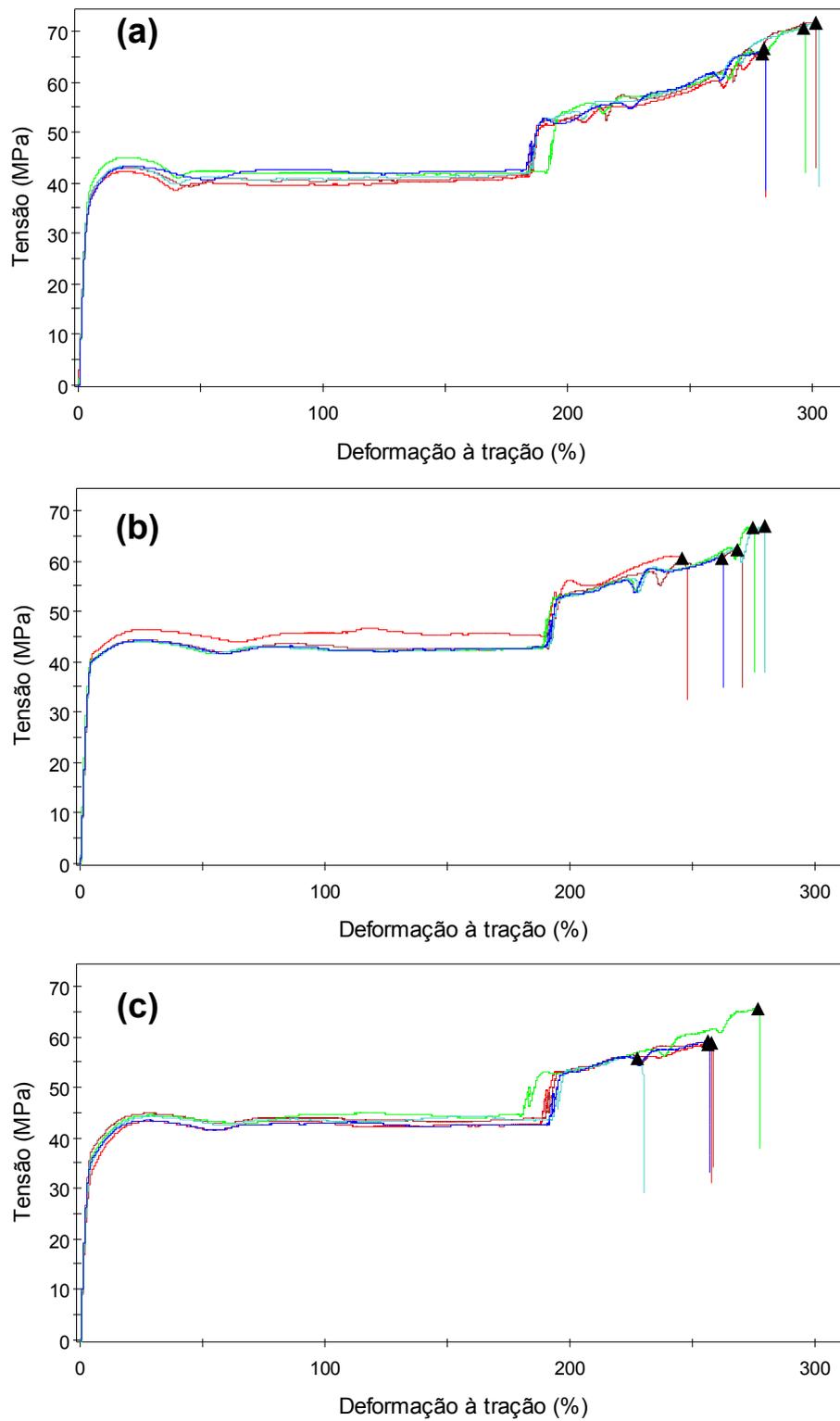


Figura 8.17 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM03, (b) AM04 e (c) AM05.

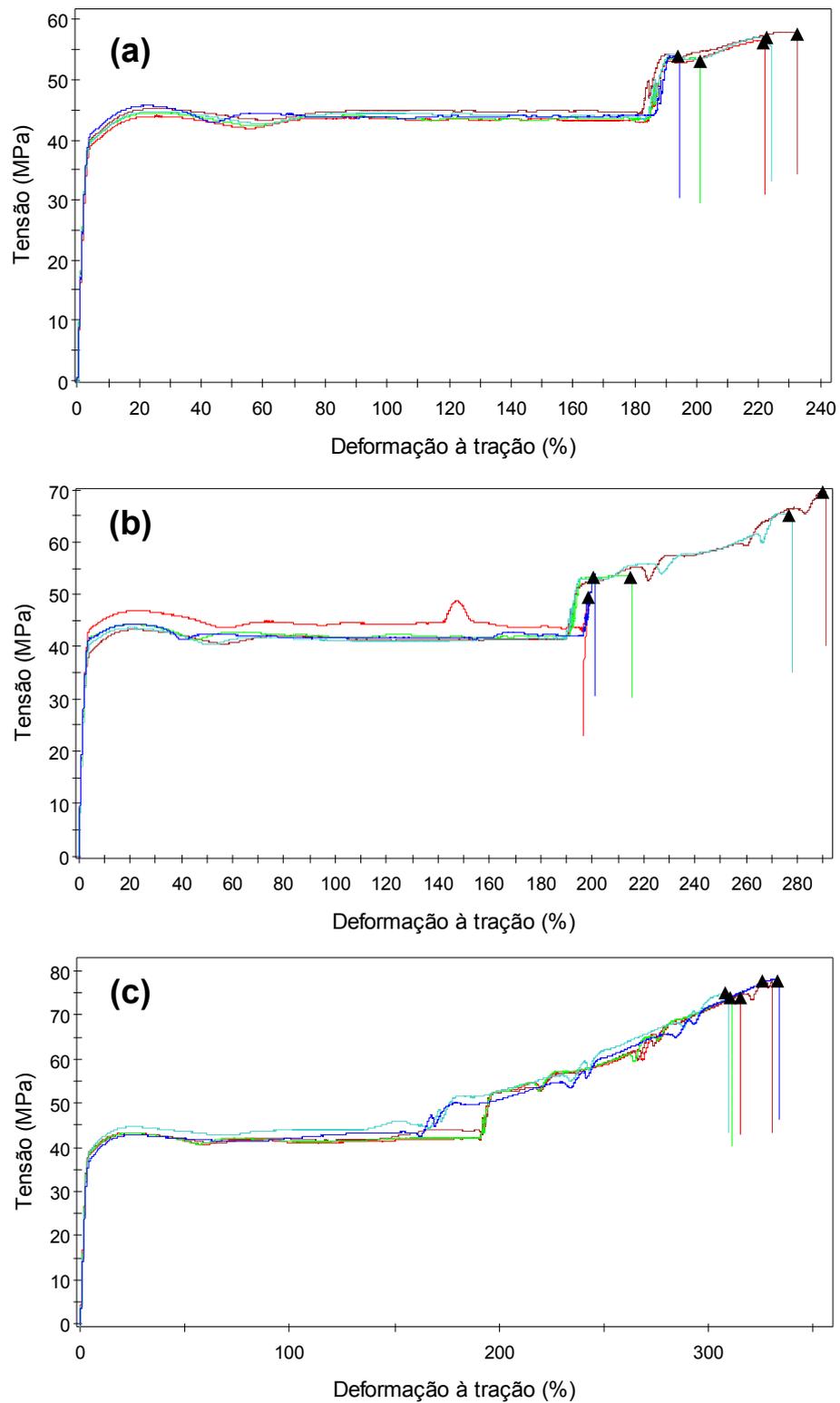


Figura 8.18 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM06, (b) AM07 e (c) AM08.

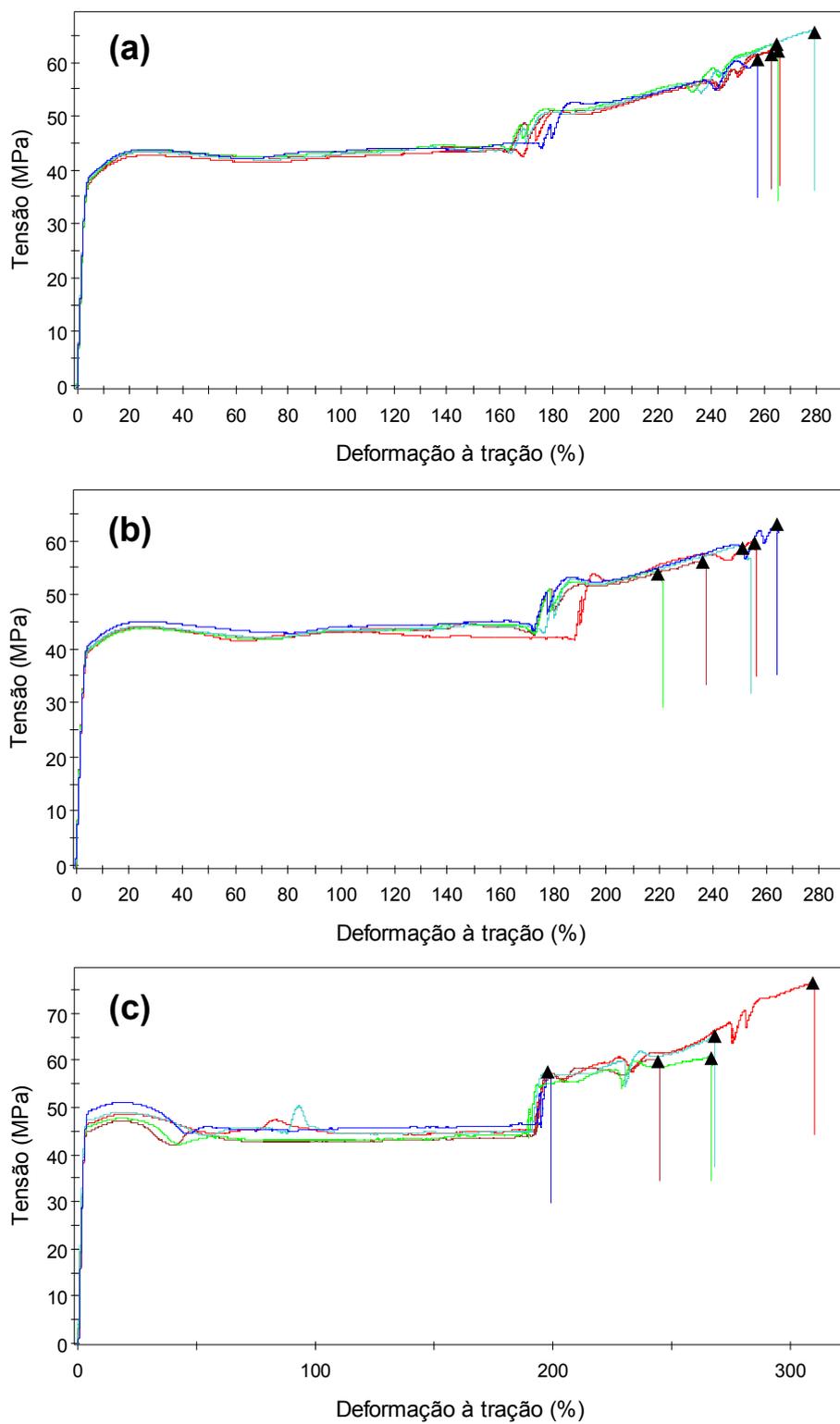


Figura 8.19 – Gráficos de tensão versus deformação das amostras (a) AM09, (b) AM10 e (c) AM11.

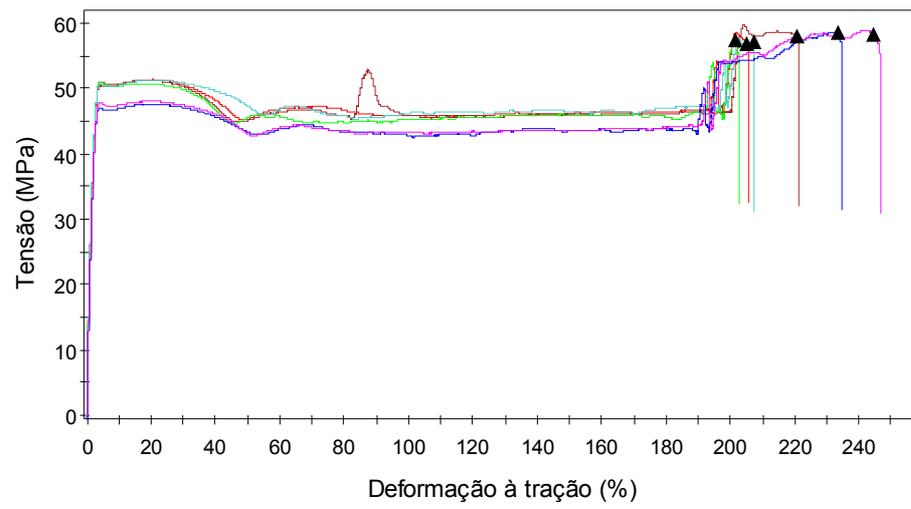


Figura 8.20 – Gráfico de tensão versus deformação da amostra AM12.



**APÊNDICE E – Propriedades mecânicas sob flexão para os nanocompósitos obtidos em extrusora de rosca dupla e injetados.**

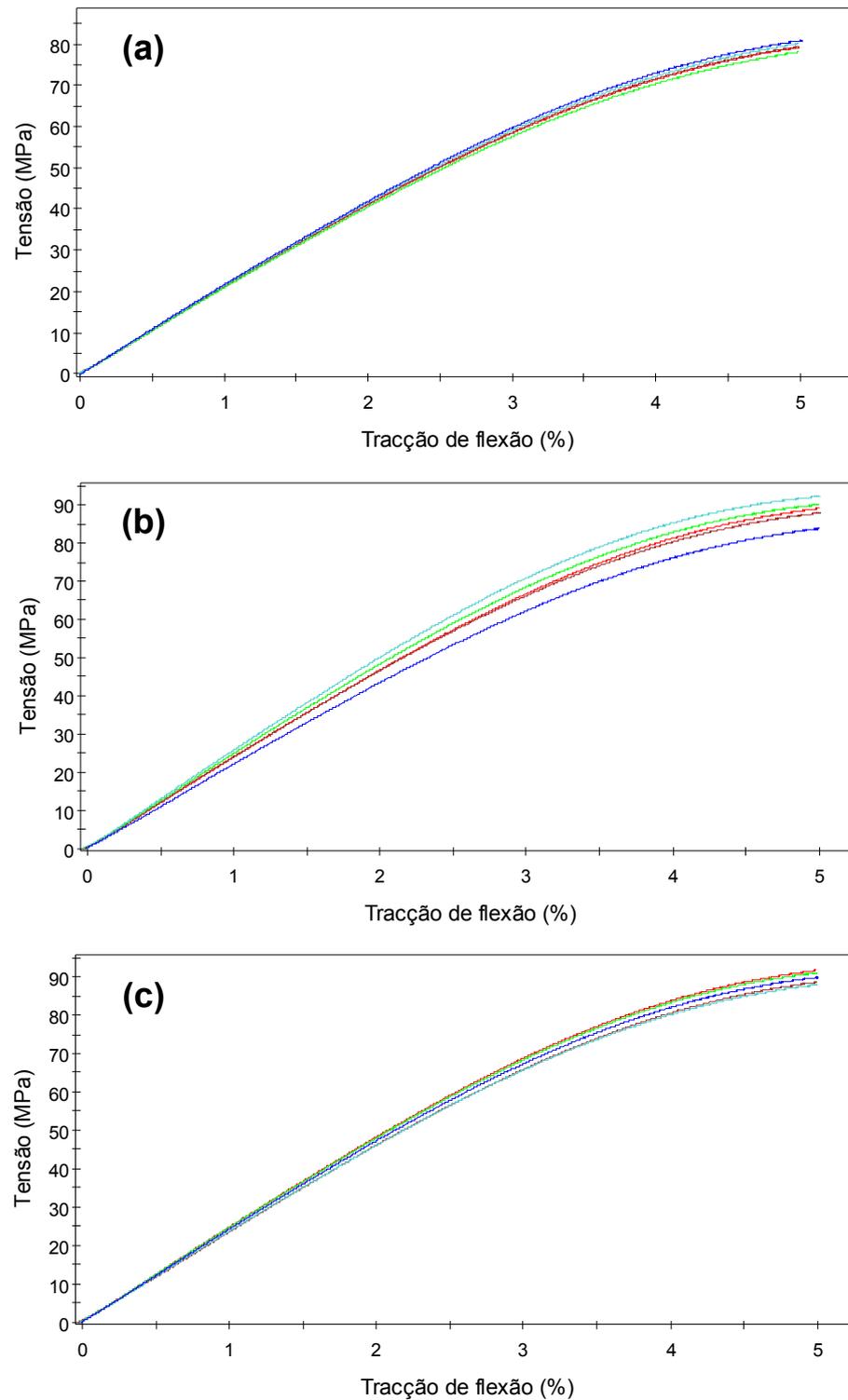


Figura 8.21 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM00, (b) AM01 e (c) AM02.

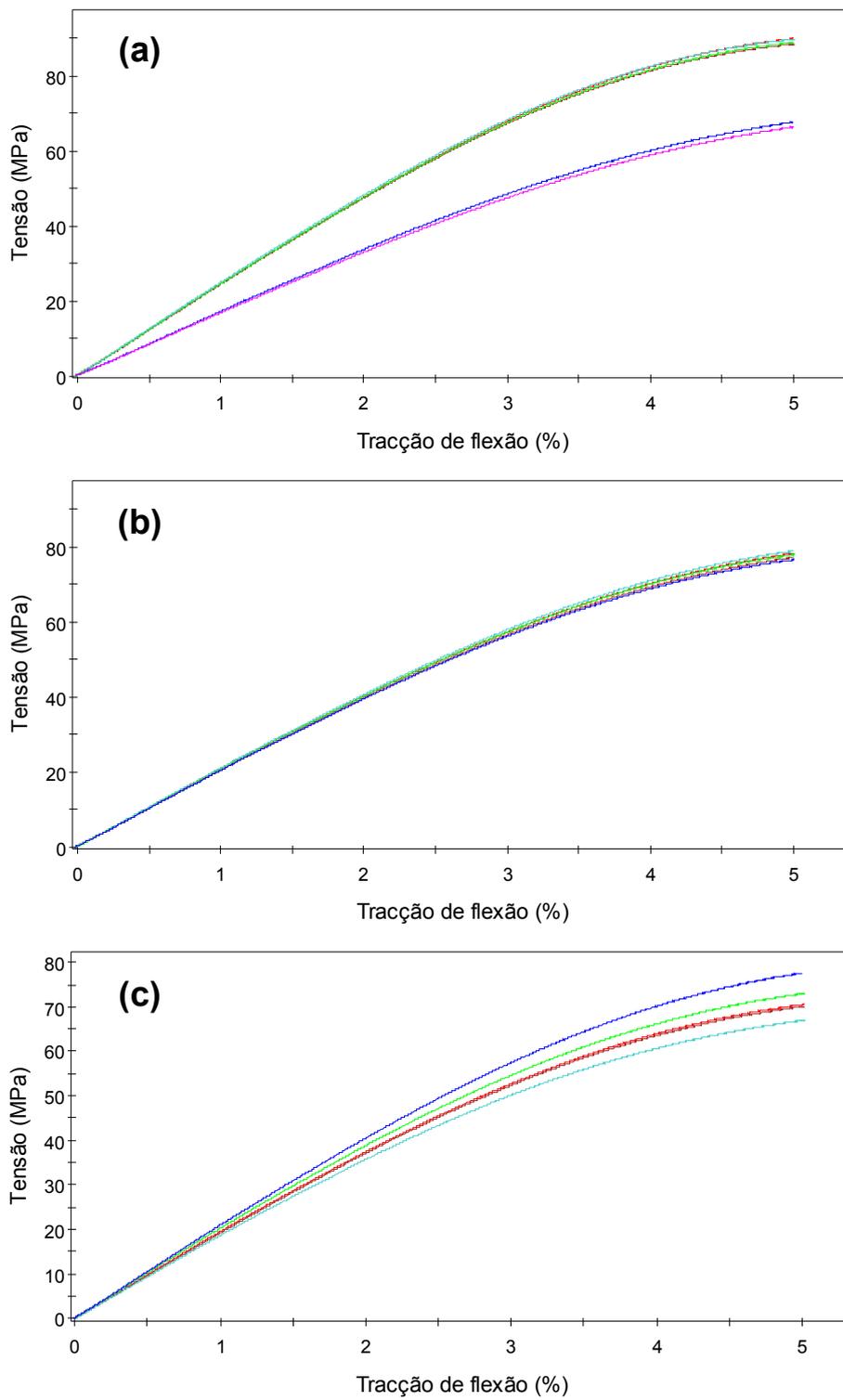


Figura 8.22 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM03, (b) AM04 e (c) AM05.

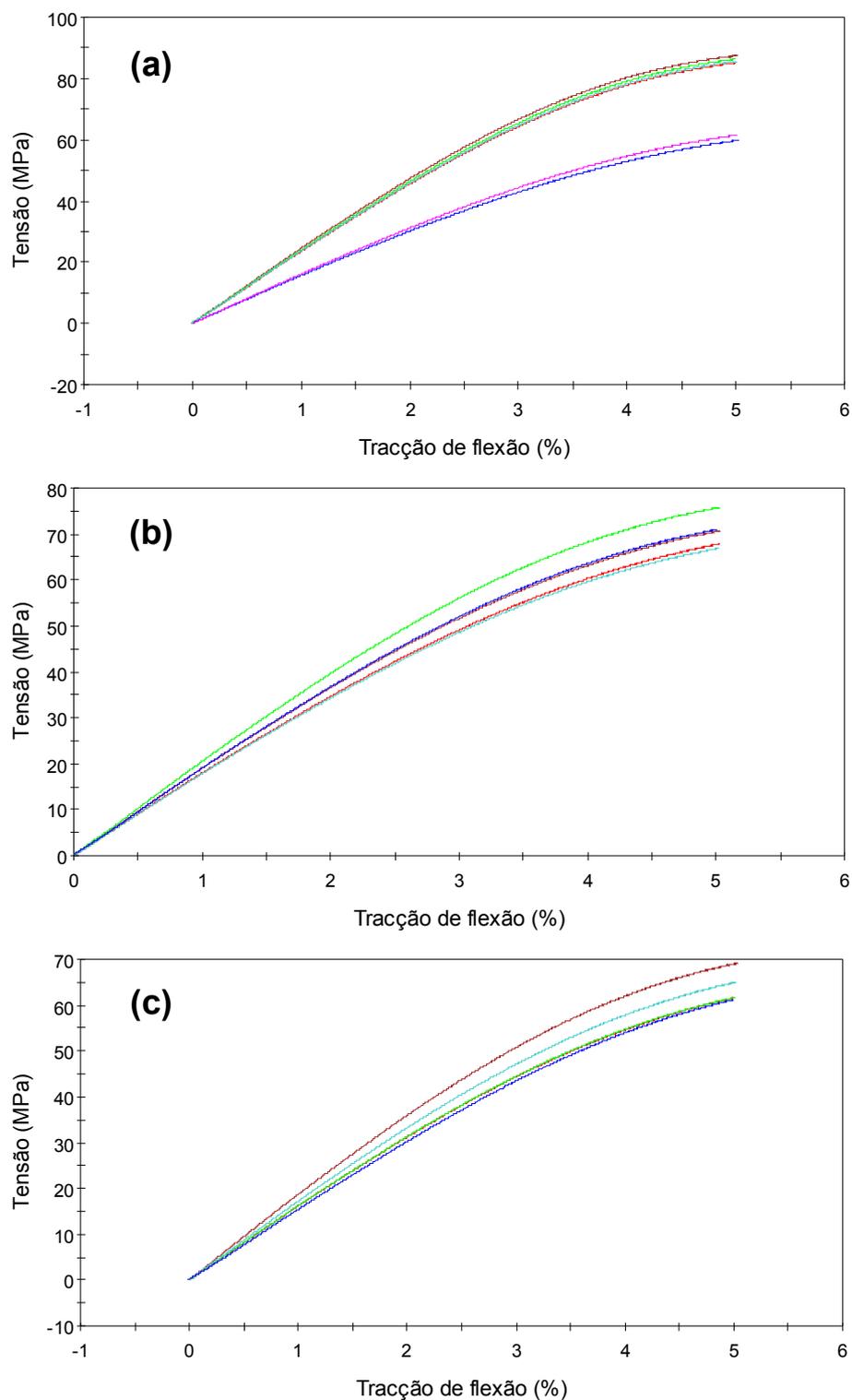


Figura 8.23 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM06, (b) AM07 e (c) AM08.

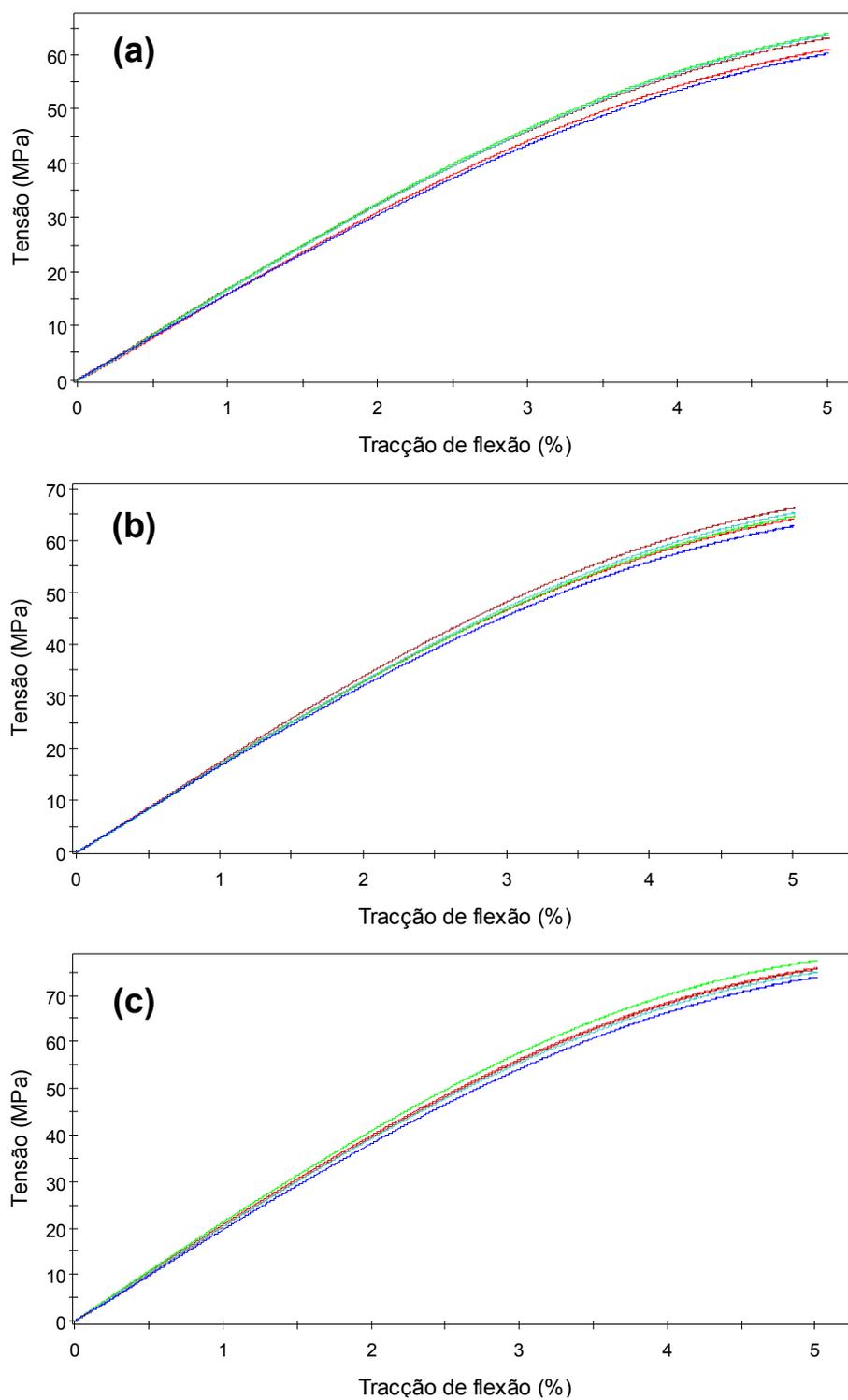


Figura 8.24 – Gráficos de flexão das amostras (a) AM09, (b) AM10 e (c) AM11.

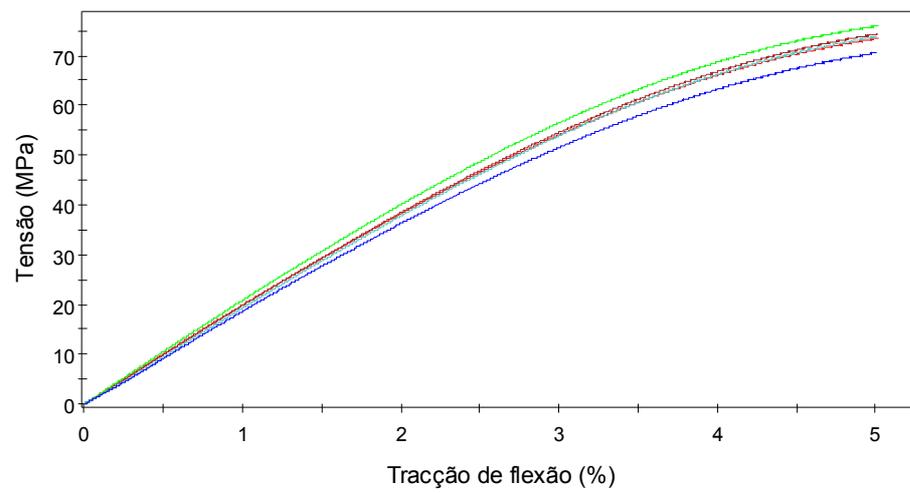


Figura 8.25 – Gráfico de flexão da amostra AM12.