

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM
MONTMORILONITAS E XISTO

TESE DE DOUTORADO

Laura Berasain Gonella

Porto Alegre

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM
MONTMORILONITAS E XISTO**

Laura Berasain Gonella

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Doutor
em Ciências dos Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Co-orientador:

Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo

O presente trabalho foi realizado entre Junho de 2001 e Dezembro de 2006, no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação da Profa. Dra. Raquel S. Mauler e a co-orientação do Prof. Dr. Ricardo M. Papaléo.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **Doutor em Ciências dos Materiais** e aprovada na sua forma final pelos orientadores e pela Banca Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa

Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Agradecimentos

- À Profa. Dra. Raquel S. Mauler pela grande orientação, amizade, incentivo e confiança demonstrada na minha capacidade durante o período de doutorado.
- Ao Prof. Dr. Ricardo M. Papaléo, pela valiosa co-orientação deste trabalho, apoio e incentivo sempre demonstrado.
- Aos professores membros da banca examinadora: Dr. Ronilson V. Barbosa, Dr. Israel J. R. Baumvol, Dr. Cesar L. Petzhold, Dr. Sérgio R. Teixeira, por sua atenção, disposição e contribuição.
- Aos meus pais, Juan Manuel e Alma pelo grande incentivo, confiança e amor durante todo esse período. Aos meus irmãos, Ismael e Juan Pablo pelo apoio e pela amizade.
- A todos os colegas e aos amigos do Laboratório K-212, pela amizade, apoio, companheirismo e incentivo, muito importantes durante todo este período.
- Agradeço a todos os professores e os funcionários do Instituto de Química pelo apoio e excelente convívio.
- A todos os professores e alunos da UCS pelo incentivo e apoio durante o término da tese.
- À Braskem e a amiga Dra. Adriane Simanke pelas análises de microscopia óptica com luz polariza das minhas amostras.
- Ao Instituto de Física, Prof. Papaléo e Doutorando Rafael Leal pelas análises de microscopia de força atômica.
- À Capes, pela concessão da bolsa de doutorado.
- Ao PADCT, FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.

Trabalhos Apresentados em Congressos

Os resultados parciais deste trabalho foram apresentados em:

- International Union of Pure and Applied Chemistry - World Polymer Congress Macro - 2006 (41th International Symposium on Macromolecules), realizado no Rio de Janeiro - Brasil/2006. Apresentação do trabalho: "Influence of clay on the crystallization of polyamide 6 nanocomposites";
- 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado em Águas de Lindóia - SP - Brasil/2005. Apresentação do trabalho: "Cinética de Cristalização não isotérmica dos nanocompósitos de poliamida 6";
- X International Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado - RS - Brasil/2005. Apresentação do trabalho: "Crystallization kinetics of Polyamide 6 nanocomposites";
- X International Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado - RS - Brasil/2005. Apresentação do trabalho: "Mechanical properties behavior of Polyamide 6/Polypropylene nanocomposites";
- 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, realizado em Porto Alegre - RS - Brasil/2004. Apresentação do trabalho: "Avaliação das propriedades mecânicas e morfológicas dos nanocompósitos de nylon 6";
- The Polymer Processing Society 2004 - Americas Regional Meeting, realizado em Florianópolis - SC - Brasil/2004. Apresentação do trabalho: "Effect of type of the melt processing on the exfoliation on organoclay and pyrolysed oil shale in the polyamide 6 nanocomposites";
- IX Simpósio Latinoamericano de Polímeros e VII Congresso Iberoamericano de Polímeros, realizado em Valência - Espanha/2004. Apresentação do trabalho: "Nylon 6 nanocomposites of the pyrolysed oil shale";
- International Union of Pure and Applied Chemistry - World Polymer Congress Macro 2004 (40th International Symposium on Macromolecules), realizado em Paris - França/2004. Apresentação do trabalho: "Crystalline and mechanical behavior of polyamide 6 nanocomposites".

Lista de Abreviaturas e Símbolos

CaCO₃: Carbonato de Cálcio

CEC: Capacidade de troca catiônica

DMCA: Dimetil acetamida

DRX: Difração de Raios X

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

E: Módulo de elasticidade

EDS: Sistema de dispersão em energia

EVA: Copolímero de etileno acetato de vinila (EVA)

G: Taxa de cristalização

HDPE: Polietileno de alta densidade

m: expoente de Ozawa

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MFA: Microscopia de Força Atômica

MMT- (EtOH)₂ M₁T₁N⁺: Montmorilonita modificada organicamente (Cloisite ® 30B)

MMT- M₂ (HT)₂ N⁺: Montmorilonita modificada organicamente (Cloisite ® 15A)

MMT: Montmorilonita

MMTNa⁺: Montmorilonita Natural

n: expoente de Avrami

PA6: Poliamida 6

PET: Poli(etileno tereftalato)

T₀: Temperatura inicial de cristalização

$t_{1/2}$: Tempo necessário para a cristalização de 50% da amostra

T_c : Temperatura de cristalização

t_c : Tempo total de cristalização

T_e : Temperatura final de cristalização

T_f : Temperatura final de cristalização

T_g : Temperatura de transição vítrea

T_m : Temperatura de fusão

VA: Acetato de vinila

X_t : Cristalinidade relativa

X_c : Grau de cristalinidade

X_t : Xisto retornado

X_{t_q} : Xisto retornado queimado

ΔE : Energia de ativação

ΔH_m : Entalpia de fusão

ϕ : Velocidade de resfriamento

\overline{M}_n : Peso molecular numérico médio

σ : Tensão no ponto de ruptura

Resumo

Neste trabalho foi realizada uma avaliação das propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) utilizando a montmorilonita natural (MMTNa⁺), as MMT modificadas organicamente (MMT-M₂(HT)₂N⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺), o xisto retortado (Xt) e o xisto retortado queimado (Xt_q). Os nanocompósitos foram obtidos em câmara de mistura e alguns processamentos foram feitos em extrusora de duplo parafuso. Os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), de microscopia eletrônica de transmissão (MET), de microscopia de força atômica (MFA), de ensaios mecânicos por tração e de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Os nanocompósitos preparados com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e Xt apresentaram dispersão homogênea na matriz da poliamida 6, resultando em materiais com melhor desempenho mecânico. Através da DRX, observou-se que as argilas promoveram mudança na estrutura cristalina da poliamida, com o favorecimento da formação da fase γ . Com relação ao efeito nucleante das argilas na cristalização da poliamida, a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ obteve o melhor desempenho como agente de nucleação. As análises de DSC corroboram os resultados de DRX, pois foi observada a inversão de fases de α para γ nos nanocompósitos. A partir, destes resultados foram preparados nanocompósitos, variando o teor de 2 a 15 %g de argila para analisar o efeito da sua concentração nos materiais. Os resultados demonstraram que o aumento do teor de MMTNa⁺, de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e de Xt resultou no decréscimo das propriedades mecânicas e provocou alterações na morfologia e na distribuição das partículas na poliamida. Tanto na DRX quanto no DSC, notou-se que para todos os teores de argila houve o favorecimento da formação da fase cristalina γ na poliamida. Foi realizado um tratamento térmico na poliamida 6 e nos nanocompósitos PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, PA6/MMTNa⁺ e PA6/Xt, com a proporção de 95/5 %g. Quando as amostras foram submetidas a temperatura de cristalização baixa, a formação da fase γ é induzida, e à temperatura de cristalização alta predominou a formação do arranjo cristalino α . No intervalo de temperatura de 150 a 180°C, as amostras apresentaram as duas formas cristalinas simultaneamente. A cinética de cristalização não-isotérmica da poliamida 6 e dos nanocompósitos com PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, PA6/MMTNa⁺ e PA6/Xt, nas proporções de 98/2%g e de 95/5 %g, foi avaliada pelos modelos cinéticos, como Avrami, Ozawa e combinação de Avrami-Ozawa. Somente o modelo cinético da combinação Avrami-Ozawa representa o processo de cristalização para os nanocompósitos com a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e o Xt. Porém este modelo não pode descrever a cinética para o nanocompósito preparado com MMTNa⁺. Observou-se que para alcançar uma mesma cristalinidade relativa, os nanocompósitos preparados com Xt necessitam de uma velocidade de resfriamento menor do que a poliamida pura. Este comportamento indica que as partículas de argila geram mais sítios de nucleação na matriz polimérica, acelerando a cristalização da poliamida.

Os nanocompósitos também foram obtidos com 5 % g de MMTNa⁺ e de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ em extrusora de duplo parafuso utilizando poliamidas com pesos moleculares diferentes. Através de DRX e de DSC, observou-se que as poliamidas apresentam diferenças estruturais, pois a PA6 sem processar com peso molecular menor cristaliza em maior proporção na fase γ e a PA6 sem processar com peso molecular maior cristaliza preferencialmente no arranjo α . Os resultados sugerem que o peso molecular da poliamida não afeta as propriedades morfológicas nos nanocompósitos. Observou-se também que os nanocompósitos ^{Viii} cristalizam preferencialmente em γ . A adição das argilas não ocasionou aumento na tensão na ruptura quando foi utilizado a poliamida com peso molecular alto, somente aumentando os valores de módulo elástico.

Abstract

In this work, an assessment of the morphological, mechanical, and thermal properties of polyamide 6 nanocomposites (PA 6) was carried out using natural montmorillonite (MMTNa⁺), organically modified MMT (MMT-M₂(HT)₂N⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺), pyrolyzed oil shale (Xt), and burned pyrolyzed oil shale (Xt_q). The nanocomposites were obtained in a mixing chamber, and some other processing were carried out in a twin screw extruder. Nanocomposites were characterized by means of X-ray diffraction (DRX), transmission electronic microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), mechanical tests and differential scanning calorimetry (DSC).

The nanocomposites prepared with MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ and Xt showed homogeneous dispersion in the matrix of polyamide 6, generating materials with a better mechanical performance. With the DRX, it was observed that clays produced change in the crystalline structure of the polyamide, favoring the development of the γ phase. As for the nucleating effect of clays on polyamide crystallization, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ had the best performance as a nucleating agent. DSC analyses confirmed the DRX results, since an inversion of phases from α to γ was observed in the nanocomposites. These results served as a basis for the preparation of nanocomposites with clay content varying from 2 to 15 %wt to analyze the effect of clay concentration on materials. Results showed that an increase in the content of MMTNa⁺, of MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, and of Xt caused a decrease in mechanical properties and caused alterations in the morphology and in the distribution of the particles into polyamide. In both DRX and DSC it was noticed that, for every amount of clay content, the formation of the γ crystalline phase in the polyamide was favored. A thermal treatment in polyamide 6 and in the PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, PA6/MMTNa⁺, and PA6/Xt nanocomposites was carried out in the proportion of 95/5 %wt. When the samples were subjected to a low crystallization temperature, the formation of the γ phase was induced; when they were under high crystallization temperatures, the α crystalline arrangement prevailed. In the temperature interval between 150 and 180°C, the samples presented the two different crystalline forms simultaneously. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6 and of nanocomposites containing PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, PA6/MMTNa⁺, and PA6/Xt, in proportions of 98/2 %wt and of 95/5 %wt, was evaluated through the use of kinetic models, such as Avrami, Ozawa, and the combination Avrami-Ozawa. Only the combined Avrami-Ozawa kinetic model could represent the crystallization process of nanocomposites containing MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ and Xt. However, this model cannot describe the kinetics of nanocomposites prepared with MMTNa⁺. It was verified that, in order for the same relative crystallinity to be obtained, nanocomposites prepared with Xt need lower cooling speed than pure polyamide. This behavior indicates that clay particles create more nucleation sites in the polymeric matrix, accelerating polyamide crystallization.

Nanocomposites were also obtained with 5 %wt MMTNa⁺ and MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ in a twin screw extruder using polyamides of different molecular weight values. Through DRX and DSC, it was observed that these polyamides have differences in structure, because unprocessed PA6 of lower molecular weight crystallizes proportionally more in the γ phase, whereas unprocessed PA6 of higher molecular weight crystallizes preferably in the α arrangement. Results suggest that the polyamide's molecular weight does not affect nanocomposites' morphological properties. It was also verified that nanocomposites crystallize preferably in γ . The addition of clays did not affect an increase in tension when a polyamide of high molecular weight was used, only increasing module values.

Sumário

Trabalhos apresentados em Congresso.....	v
Lista de abreviaturas e símbolos.....	vi
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
Sumário.....	x
Índice de equações.....	xiii
Índice de figuras.....	xiv
Índice de tabelas.....	xxiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Poliamidas.....	2
1.2. Montmorilonita.....	8
1.3. Xisto retornado e Xisto retornado queimado.....	10
1.4. Compósitos poliméricos.....	12
1.5. Nanocompósitos poliméricos.....	14
1.5.1. Processos de obtenção de nanocompósitos.....	17
1.5.2. Morfologia dos nanocompósitos.....	19
1.5.3. Técnicas de caracterização dos nanocompósitos.....	20
1.5.3.1 Difração de raios-X.....	20
1.5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão.....	24
1.5.3.3 Microscopia de força atômica.....	25
1.5.4. Processo de cristalização não-isotérmica dos nanocompósitos com polímeros semicristalinos.....	29
1.5.5. Nanocompósitos de poliamida 6.....	31
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	36
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	38
3.1. Materiais.....	38
3.1.1. Polímeros.....	38

3.1.2.	Argilas.....	39
3.2.	Equipamentos	41
3.3.	Nanocompósitos de poliamida 6.....	41
3.3.1.	Processamento em câmara de mistura.....	41
3.3.2.	Processamento em extrusora de duplo parafuso.....	42
3.3.2.1.	Obtenção dos nanocompósitos de poliamida 6.....	42
3.3.3.	Caracterização dos nanocompósitos.....	42
3.3.3.1.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	42
3.3.3.2.	Difração de raios-X (DRX).....	43
3.3.3.3.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
3.3.3.4.	Microscopia de força atômica (MFA).....	45
3.3.3.5.	Ensaio mecânicos de tração.....	45
3.3.3.6.	Microscopia óptica de luz polarizada.....	46
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		47
4.1.	Caracterização das montmorilonitas, do xisto e do xisto queimado.....	47
4.1.1.	Análise da composição química.....	47
4.1.2.	Análise da estrutura e da morfologia.....	49
4.2.	Nanocompósitos de poliamida 6.....	52
4.2.1.	Nanocompósitos de poliamida 6 obtidos na câmara de mistura.....	52
4.2.1.1	Efeito do tipo de argila na microestrutura dos nanocompósitos de poliamida 6.....	53
4.2.1.1.1.	Análise morfológica.....	53
4.2.1.1.2.	Propriedades mecânicas.....	59
4.2.1.1.3.	Análise das formas cristalinas da poliamida 6.....	61
4.2.1.2	Efeito da concentração da argila nas propriedades dos nanocompósitos de poliamida 6.....	66
4.2.1.2.1	Análise morfológica.....	66
4.2.1.2.2	Propriedades mecânicas.....	75
4.2.1.2.3	Análise da concentração de argila nas formas cristalinas da poliamida 6.....	77
4.2.1.3	Avaliação das formas cristalinas da PA6.....	82
4.2.1.4	Cinética de cristalização da PA6 e dos nanocompósitos.....	86

4.2.2	Nanocompósitos de PA6 preparados em extrusora.....	104
4.2.2.1	Nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol.....	104
4.2.2.1.1	Análise da estrutura dos nanocompósitos.....	104
4.2.2.1.2	Propriedades mecânicas.....	106
4.2.2.1.3	Análise das formas cristalinas da PA6.....	107
4.2.2.2	Efeito do peso molecular da PA6 nas propriedades dos nanocompósitos.....	112
4.2.2.2.1	Análise da estrutura dos nanocompósitos.....	112
4.2.2.2.2	Propriedades mecânicas.....	113
4.2.2.2.3	Efeito do PM na análise das formas cristalinas das poliamidas 6.....	114
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....		120
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		123

Índice de Equações

Equação 1: Peso molecular numérico médio das poliamidas.....	38
Equação 2: Grau de cristalinidade.....	42
Equação 3: Lei de Bragg.....	44
Equação 4: Tempo total de cristalização.....	65
Equação 5: Energia de ativação.....	95
Equação 6: Relação da cristalinidade relativa em função do tempo.....	97
Equação 7: Rearranjo da relação da cristalinidade relativa em função do tempo.....	97
Equação 8: Adaptação do Z_c para processo de cristalização não isotérmico.....	97
Equação 9: Grau de cristalinidade relativa em função da velocidade de resfriamento.....	100
Equação 10: Rearranjo da relação do grau de cristalinidade relativa em função da velocidade de resfriamento.....	100
Equação 11: Relação do tempo em função da temperatura.....	101
Equação 12: Da combinação Avrami-Ozawa.....	101

Índice de Figuras

Figura 1. Termogramas de aquecimento das amostras de poliamida 6 tratadas nas isotermas 230°C, permanecendo durante (a) 30, (b) 60, (c) 120 e (d) 240 minutos.....	5
Figura 2. Difração de raios-X das poliamidas 6 tratadas nas isotermas 60, 160 e 200°C.....	6
Figura 3. Esquema das pontes de hidrogênio formado pelas formas cristalinas α e γ da poliamida 6. As pontes de hidrogênio entre as cadeias da poliamida são representadas pelas linhas tracejadas.....	7
Figura 4. Difratoograma de poliamida 6 e a deconvolução picos de reflexão dos arranjos cristalinos α , γ e do halo amorfo.....	8
Figura 5. Desenho esquemático da estrutura em camadas da montmorilonita.....	9
Figura 6. Estrutura da montmorilonita natural.....	9
Figura 7. Jazida da extração do xisto betuminoso em São Mateus do Sul no estado do Paraná.....	10
Figura 8. Imagem da rocha xisto betuminoso na mina localizada em São Mateus do Sul no estado do Paraná.....	11
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura do compósito HDPE/xisto retornado na proporção de 95/5% em massa com partículas com distribuição de tamanhos médios de 83 μm (aumento de 30.000 x).....	13
Figura 10. Estrutura da MMT modificada organicamente.....	15
Figura 11. Imagem de MET do nanocompósito de poliamida 6 com MMT- $\text{M}_2(\text{HT})_2$ modificada com 125 meq/100g argila.....	16
Figura 12. Esquema do nanocompósito do poliestireno (PS) com silicato modificado com octadecil-amônio preparado a partir do método de intercalação por polimerização <i>in situ</i> (a) e a microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito de PS.....	18

Figura 13. Esquema da preparação do nanocompósito em extrusora, obtendo nanocompósitos com morfologia esfoliada (a) e intercalada (b).....	18
Figura 14. Morfologias esquemáticas dos tipos de nanocompósitos em função da dispersão da carga de aluminossilicatos com o polímero: (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.....	20
Figura 15. Mecanismo de emissão de raios-X característico por átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia.....	21
Figura 16. Processo de difração numa rede cristalina.....	22
Figura 17. Difração de raios-X da montmorilonita modificada e dos nanocompósitos de poliéster com 1, 2,5, 5 e 10% em massa de montmorilonita modificada organicamente.....	23
Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos de poliéster com (a) 2,5% e (b) 10% em massa de montmorilonita modificada organicamente.....	23
Figura 19. Microscópio eletrônico de transmissão convencional e seus principais componentes para operar no modo de difração e imagem.....	24
Figura 20. Esquema de funcionamento do microscópio de varredura de força atômica.....	25
Figura 21. Mapas de forças entre a amostra e a ponta em função da distância, caracterizando os diferentes modos de trabalho do microscópio de força atômica.....	25
Figura 22. Curva de força mostrando a aproximação e o afastamento entre a haste e a amostra.....	27
Figura 23. Difração de raios-X da montmorilonita modificada e dos nanocompósitos da poliamida 6 com 0,08; 0,1; 0,2; 0,3 phr de montmorilonita modificada organicamente.....	28
Figura 24. Imagem da fase da microscopia de força atômica do nanocompósito de poliamida 6 com montmorilonita modificada organicamente.....	29

Figura 25. Imagem de microscopia óptica da poli(ϵ -caprolactama).....	30
Figura 26. Propriedade de barreira em nanocompósitos.....	34
Figura 27. Espectro de EDS para a $MMTNa^+$	48
Figura 28. Espectro de EDS para a $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$	48
Figura 29. Espectro de EDS para o Xt	49
Figura 30. Espectro de EDS para o Xt_q	49
Figura 31. Difratogramas de raios-X das argilas $MMT-M_2(HT)_2N^+$, $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$ e $MMTNa^+$	50
Figura 32. Sobreposição dos difratogramas de raios-X do xisto e do xisto queimado.....	51
Figura 33. Micrografias das argilas $MMTNa^+$ (a), $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$ (b), Xt (c) e Xt_q (d)...	52
Figura 34. Imagem de MFA topográfica (a) e de imagem (b) da PA6. Os tons de cinza cobrem variações de altura entre 0 a 138nm e de fase entre -14 a 27°	54
Figura 35. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da argila, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de $MMTNa^+$ (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de $MMTNa^+$	55
Figura 36. Sobreposição dos difratogramas de raios-X do xisto queimado, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de Xt_q (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de Xt_q	56
Figura 37. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$ (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$	57
Figura 38. Sobreposição dos difratogramas de raios-X do xisto, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de Xt (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de Xt	58

Figura 39. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺ , da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺ (a) e micrografia de MET do nanocompósito com 5 %g de MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺ (b).....	59
Figura 40. Tensão na ruptura para a PA6 e para os nanocompósitos com 5 %g de MMTNa ⁺ , de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ , de MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺ , de Xt e de Xt _q	60
Figura 41. Módulo elástico para a PA6 e para os nanocompósitos com 5 %g de MMTNa ⁺ , de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ , de MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺ , de Xt e de Xt _q	61
Figura 42. Difratograma da PA6 processada.....	62
Figura 43. Termograma de aquecimento da PA6.....	63
Figura 44. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5 % g de MMTNa ⁺ , MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ , MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺ , Xt e Xt _q	63
Figura 45. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5 % g de MMTNa ⁺ , MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ , MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺ , Xt e Xt _q	64
Figura 46. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da MMTNa ⁺ e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10% g de MMTNa ⁺	66
Figura 47. Imagens de MET dos nanocompósitos de PA6 com 2 %g de MMTNa ⁺ (a) e com 5 %g de MMTNa ⁺ (b) e as imagens de MFA dos nanocompósitos com 10 %g de MMTNa ⁺ (c) e (d).....	67
Figura 48. Histograma do tamanho horizontal (a) e vertical (b) das partículas de MMTNa ⁺ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 2 %g de MMTNa ⁺ e dos tamanhos horizontal (c) e vertical (d) das partículas de MMTNa ⁺ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de poliamida 6 preparado com 5 %g de MMTNa ⁺	69

Figura 49. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da argila MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15% g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	70
Figura 50. Micrografia de MET dos nanocompósitos de PA6 com (a) 2 %g e (b) 5 %g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	70
Figura 51. Histograma do tamanho horizontal (a) e vertical (b) das partículas de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 2 %g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ e dos tamanhos horizontal (c) e vertical (d) das partículas de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 5 %g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	71
Figura 52. Sobreposição dos difratogramas de raios-X dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15 %g de Xt.....	72
Figura 53. Imagens de MET dos nanocompósitos da PA6 com 2 % g de Xt (a), 5 % g de Xt (b) e imagens de MFA dos nanocompósitos com 10%g de Xt (c) e (d).....	73
Figura 54. Histograma do tamanho horizontal (a) e vertical (b) das partículas de Xt analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 2 %g de Xt e dos tamanhos horizontal (c) e vertical (d) das partículas de Xt analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 5 %g de Xt.....	74
Figura 55. O efeito da incorporação em massa da argila MMTNa ⁺ na tensão na ruptura (a) e no módulo elástico (b) dos nanocompósitos preparados com MMTNa ⁺	76
Figura 56. O efeito da incorporação em massa da argila MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ na tensão na ruptura (a) e no módulo elástico (b) dos nanocompósitos preparados com MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	76
Figura 57. O efeito da incorporação em massa da argila Xt na tensão na ruptura (a) e no módulo elástico (b) dos nanocompósitos preparados com Xt.....	77

Figura 58. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da PA6 processada e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10% g de MMTNa ⁺	78
Figura 59. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15% g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	78
Figura 60. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15% g de Xt.....	79
Figura 61. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15 % g de Xt.....	79
Figura 62. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10 % g de MMTNa ⁺	80
Figura 63. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15 % g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	80
Figura 64. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 tratada nas isotermas a 135, 150, 170, 180 e 210°C.....	82
Figura 65. Sobreposição dos termogramas de aquecimento do nanocompósito preparado com 5 %g da argila MMTNa ⁺ para as isotermas nas temperaturas 135, 150, 170, 180 e 210°C.....	83
Figura 66. Sobreposição dos termogramas de aquecimento do nanocompósito preparado com 5 %g da argila MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ para as isotermas nas temperaturas 135, 150, 170, 180 e 210°C.....	84
Figura 67. Sobreposição dos termogramas de aquecimento do nanocompósito com 5 %g de Xt para as isotermas nas temperaturas 135, 150, 170, 180 e 210°C.....	84
Figura 68. Imagens obtidas por microscopia óptica com aumento de 200x para a PA6 (a), para o nanocompósito com 5 %g de MMTNa ⁺ (b), para o nanocompósito com 5 %g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ (c) e para o nanocompósito com 5 %g de Xt (d).....	86

Figura 69. Sobreposição dos termogramas de resfriamento nas velocidades de resfriamento ϕ de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 °C/min) para a PA6 processada (a), e dos nanocompósitos PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).....88

Figura 70. Sobreposição das cristalinidades relativas versus temperatura a diferentes velocidades de resfriamento ϕ 1, 2, 4, 6, 8 e 10 °C/min) para a PA6 processada (a), e dos nanocompósitos PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).....91

Figura 71. Sobreposição das cristalinidades relativas versus tempo a diferentes velocidades de resfriamento ϕ 1, 2, 4, 6, 8 e 10 °C/min) para a PA6 processada (a), e dos nanocompósitos PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).....93

Figura 72. Relação de Kissinger para PA6 (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).....96

Figura 73. Curvas de $\ln[-\ln(1-X(t))]$ versus $\ln t$ para ϕ 1, 2, 4, 6, 8 e 10 °C/min para a PA6 processada (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).....98

Figura 74. Sobreposições das curvas de $\ln[-\ln(1-C(T))]$ versus $\ln \phi$ para a PA6 processada (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (c) e PA6/Xt (98/2 %g) (d).....100

Figura 75. Sobreposição das curvas de $\ln \phi$ versus $\ln t$ para a PA6 processada (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/Xt (98/2 %g) (e) e PA6/Xt (95/5 %g) (f).....103

Figura 76. Sobreposição dos DRX da MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15 %g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	105
Figura 77. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da MMTNa ⁺ e do nanocompósito com 5 %g de MMTNa ⁺	106
Figura 78. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15% g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	107
Figura 79. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15% g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	108
Figura 80. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e do nanocompósito com 5 % g de MMTNa ⁺	109
Figura 81. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5 % g de MMTNa ⁺	109
Figura 82. Sobreposição dos termogramas de resfriamento da PA6 granulada e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15% g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	111
Figura 83. Sobreposição dos termogramas de resfriamento da PA6 granulada e do nanocompósito com 5 % g de MMTNa ⁺	111
Figura 84. Sobreposição dos DRX da argila MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ (a), dos nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol (b) e com $\bar{M}_n = 45800$ g/mol, com 5 % g de MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	112
Figura 85. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da argila MMTNa ⁺ (a), dos nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol (b) e com $\bar{M}_n = 45800$ g/mol, com 5 % g de MMTNa ⁺	113
Figura 86. Sobreposição dos difratogramas da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) sem processar (a), da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) processada (b), da PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) sem processar (c) e da PA6 processada ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (d).....	115

Figura 87. Sobreposição dos termogramas de aquecimento para a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (a) e para a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (b).....115

Figura 88. Sobreposição dos difratogramas da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) processada (a), do PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (b), da PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) processada (c) e do PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (d).....116

Figura 89. Sobreposição dos termogramas de aquecimento para a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (a), a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (b), os nanocompósitos com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) com 5 % g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (c) e com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) com 5 % g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (d).....117

Figura 90. Sobreposição dos difratogramas da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) processada (a), do PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (b), da PA6 processada ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (c) ,e do PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (d).....118

Figura 91. Sobreposição dos termogramas de aquecimento para a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (a), a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (b), os nanocompósitos com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) com 5 % g de MMTNa⁺ (c) e com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) com 5 % g de MMTNa⁺ (d).....119

Índice de Tabelas

Tabela 1: Caracterização das PA6 quanto aos grupos terminais e ao peso molecular numérico médio.....	39
Tabela 2: Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6.....	60
Tabela 3: Comportamento térmico da PA6 e dos nanocompósitos de poliamida 6.....	65
Tabela 4: Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.....	75
Tabela 5: Comportamento térmico dos nanocompósitos de PA6 com diferentes concentrações de argila.....	81
Tabela 6: Dados cinéticos da PA6 e dos nanocompósitos preparados com as montmorilonitas durante o processo de cristalização não-isotérmico.....	89
Tabela 7: Dados cinéticos da PA6 e dos nanocompósitos preparados com xisto durante o processo de cristalização não-isotérmico.....	90
Tabela 8: Energia de ativação (ΔE) e o coeficiente de correlação (r) para a cinética de cristalização não-isotérmica da PA6 e dos nanocompósitos.....	95
Tabela 9: Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmico da PA6 e dos nanocompósitos.....	98
Tabela 10: Valores de $F(T)$ e de a para cristalização não isotérmica da PA6 e dos PA6/argilas.....	101
Tabela 11: Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6 obtidos em extrusora.....	106
Tabela 12: Comportamento térmico dos nanocompósitos de PA6 obtidos em extrusora.....	110

Tabela 13: Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6 com pesos moleculares diferentes.....	114
Tabela 14: Comportamento térmico dos nanocompósitos de poliamida 6 preparados com MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺ e MMTNa ⁺	117

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As poliamidas são plásticos de engenharia amplamente utilizadas comercialmente devido a sua alta flexibilidade, resistência térmica e química. No entanto, elas apresentam desvantagens como absorção de umidade e fluidez a frio, fazendo com que não possuam boa estabilidade dimensional. Em vista disso, a adição de cargas é uma alternativa para contornar essas limitações [1-3]. Usualmente, compósitos industriais de poliamidas são reforçados com 30 a 40 g% de cargas, como por exemplo fibras e micro-esferas de vidro e talco, com o objetivo de obter produtos com melhores propriedades mecânicas e outras, comparadas com o material de partida [2]. Estes materiais são utilizados em uma ampla gama de aplicação, tais como cabos de panela, cursores e caixas de chaves elétricas entre outros [2,4]. Entretanto, os compósitos tradicionais apresentam defeitos, que conduzem à fratura, porque não há uma boa dispersão das partículas das fibras [5]. Recentemente, uma alternativa tecnológica para superar as limitações dos compósitos poliméricos é o desenvolvimento de nanocompósitos, onde a carga reforçante apresenta uma das suas dimensões na escala nanométrica [6,7]. Há diversos estudos desenvolvidos com nanocompósitos de resinas termoplásticas ou termofixas com cargas minerais nanométricas, como mica, sílicas e argilas. A carga mineral mais utilizada para a preparação de nanocompósitos é a argila montmorilonita (MMT). Ela apresenta na sua estrutura várias camadas de aluminossilicatos empilhadas, onde a espessura de cada camada é de aproximadamente 1 nm e o comprimento na faixa de 30 nm a alguns micrometros. Normalmente, a MMT é tratada com algum modificador orgânico, como por exemplo sais de amônio quaternário, devido à falta de afinidade química entre a argila inorgânica e o polímero orgânico. A estrutura em camadas da montmorilonita tem alta razão de aspecto (razão entre o comprimento e a espessura de cada camada), que resulta em área superficial

grande, permitindo maior interação com o polímero e a adição de menor quantidade de carga (< 5 % em massa) em relação às cargas convencionais (faixa de 20 a 40 % em massa) [7-10]. Os nanocompósitos apresentam menor densidade em decorrência da adição de menor concentração de carga, e têm iguais ou melhores propriedades mecânicas, térmicas e de barreira comparados aos compósitos convencionais [11-15]. As propriedades finais dos materiais dependem da composição química e da concentração da carga, da interação entre a fase da matriz e da carga, do método de preparação do nanocompósito e da dispersão da carga na matriz polimérica [9,10,16,17].

Outro tipo de carga mineral que pode ser utilizada como reforço na matriz polimérica é o xisto retornado. Este minério é um rejeito industrial do processo de refino do xisto betuminoso da Petrobrás de São Mateus do Sul – PR- Brasil. Este mineral apresenta na sua estrutura uma mistura orgânica e inorgânica (silicatos) [18,19], que a composição é similar a da montmorilonita modificada organicamente. Esta particularidade torna-o uma escolha viável como carga reforçante, considerando o alto custo da montmorilonita modificada quimicamente.

Com o intuito de melhorar as propriedades da poliamida e aumentar o campo de aplicação dessas, foi desenvolvido neste trabalho um estudo com o objetivo de preparar nanocompósitos de poliamida 6 com diversas argilas: a montmorilonita natural (MMTNa⁺), as MMT modificadas organicamente (MMT-M₂(HT)₂N⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺), o xisto retornado (Xt) e o xisto retornado queimado (Xt_q). O trabalho também teve o propósito de estudar a viabilidade do uso de cargas, como o xisto retornado e o xisto retornado queimado, na matriz da poliamida, como alternativa ao desenvolvimento de um novo produto com propriedades similares a da argila montmorilonita e com custo mais baixo, aproveitando um material que é um subproduto do xisto betuminoso da planta industrial petroquímica, e que é descartado no meio ambiente.

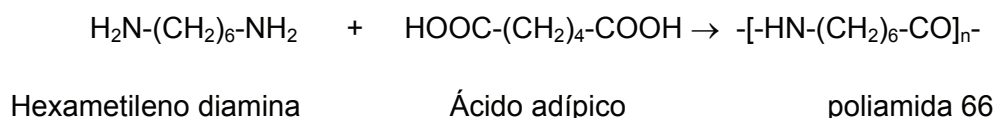
Na seção seguinte é apresentada a revisão bibliográfica sobre os tópicos mais importantes para o desenvolvimento do trabalho.

1.1 Poliamidas

As poliamidas, também conhecidas pelo nome comercial de nylon, são plásticos de engenharia, devido às suas boas propriedades mecânicas [1,20,21] e são uma das mais importantes fibras sintéticas. Elas apresentam propriedades termoplásticas [1,22,23] e são resistentes a solventes e óleos [1-3,24,25]. As poliamidas alifáticas são identificadas por

números que indicam o número de átomos de carbono dos respectivos monômeros. O nome da poliamida vem seguido de dois números, onde o da direita corresponde ao número de átomos de carbono do diácido e o da esquerda ao número de átomos de carbono na diamina de origem [20,24]. A presença de somente um número indica que a poliamida é formada a partir do aminoácido ou da lactama correspondente, como por exemplo a poliamida 6, $[(\text{CH}_2)_5\text{-CO-NH-}]_n$, proveniente da ϵ - caprolactama [24,26,27].

A obtenção da poliamida 66 pela reação do ácido adípico e da hexametileno diamina é mostrada abaixo [26].



A poliamida contém na sua composição química grupos amida (-CONH-) hidrofílicos, como parte da unidade repetitiva da cadeia principal [21,26,28]. Quanto maior a razão entre os grupos metileno e amida, menor é a absorção de umidade na poliamida [29]. A umidade absorvida afeta a estabilidade dimensional das partes moldáveis e serve como plastificante volátil [29]. Para exemplificar, as poliamidas 6 e 66 absorvem aproximadamente 2,6 % de umidade e a poliamida 11 absorve 0,8 % [29].

As poliamidas apresentam grupos funcionais terminais aminos e/ou carboxílicos que podem reagir com vários substratos. O grupo amino da poliamida reage facilmente com o grupo anidrido e derivados de ácidos carboxílicos [30].

Na década de 1930, o pesquisador Wallace Carothers da Du Pont sintetizou o nylon 66 obtido pela reação entre diácidos e diaminas [20,24,26,27] e depositou a patente em 1935, que foi disponibilizada comercialmente em 1938. O nylon 66 é um polímero semicristalino e apresenta alta resistência à tração, porque possui ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio nos grupos amina e os átomos de oxigênio dos grupos carbonila [20]. Este polímero é usado como uma fibra em cordas e em tapetes.

Carothers pesquisou a síntese do nylon 6, porém arquivou o estudo em favor dos nylons formados por diácidos [20]. Em 1938, P. Schlenk obteve nylon 6 pela polimerização por abertura do anel da caprolactama e este método é utilizado até hoje [20,26,31,32]. Entretanto, a poliamida 6 não foi utilizada como uma resina de moldagem até a década de 1950 [29]. A poliamida 6 pode ser obtida também em extrusora reativa de duplo parafuso,

onde usualmente o monômero utilizado é a caprolactama ou dodecalactama, a reação é iniciada utilizando a água como iniciador ou outro catalisador básico [32].

A utilização da poliamida 6 é usualmente em fibras têxteis e em cordas [24]. As fibras da poliamida 6 e 66 são usadas como filamentos individuais nas cerdas nas escovas de dentes e em equipamentos esportivos. Já, as poliamidas 610 e 11 são utilizadas em material cirúrgico, pois estas apresentam alta flexibilidade e resistência à umidade [24]. As poliamidas são utilizadas como base em aparelhos térmicos, em várias peças automotivas, eletrônicas e elétricas, em engrenagens, em linhas de pescar, em embalagens, em pulseiras de relógio, em fibras de meias e capacetes [2,25].

As poliamidas são polímeros semicristalinos e apresentam três estruturas cristalinas, a α , a γ e a β . De acordo com a literatura [21,33,34], na poliamida 6 é predominante a forma cristalina α e menos do que 3% das formas cristalinas estão no arranjo γ . A forma cristalina β é normalmente formada em amostras resfriadas rapidamente, é uma fase metaestável com graus variáveis de desordem ou defeitos como o empilhamento de cadeias antiparalelas e paralelas e as falhas na formação nas ligações de hidrogênio [35,36]. Os cristais da forma γ fundem em torno de 215 °C e os da forma cristalina α fundem em 225 °C [21,33,37]. A estrutura cristalina da poliamida 6 depende da história térmica, da presença de cargas, das condições de processamento e de cristalização [8]. A temperatura e o tempo de cristalização influenciam a formação dos arranjos cristalinos α e γ . De acordo com a literatura [23,38-40], a cristalização em temperaturas menores do que 130°C gera somente o arranjo cristalino γ , enquanto em temperaturas maiores do que 190°C há apenas a formação cristalina α . Entretanto, ambas as formas cristalinas podem coexistir na poliamida 6, porém a forma cristalina α é mais estável e é predominante em resfriamentos lentos e a altas temperaturas, já a γ é menos estável e é favorecida em resfriamentos rápidos e temperaturas mais baixas [14,23,38-41]. Aumentando a temperatura de cristalização, a forma cristalina γ na poliamida 6 se converte gradualmente na fase cristalina α [42]. Hu e colaboradores [39], analisaram o efeito da temperatura na formação da estrutura cristalina da poliamida 6. As amostras foram submetidas ao tratamento isotérmico na temperatura de 230°C durante 30, 60, 120 e 240 minutos utilizando a técnica de DSC e Difração de Raio-X. As Figuras 1 e 2 mostram o efeito da temperatura de cozimento na formação dos arranjos cristalinos da poliamida 6.

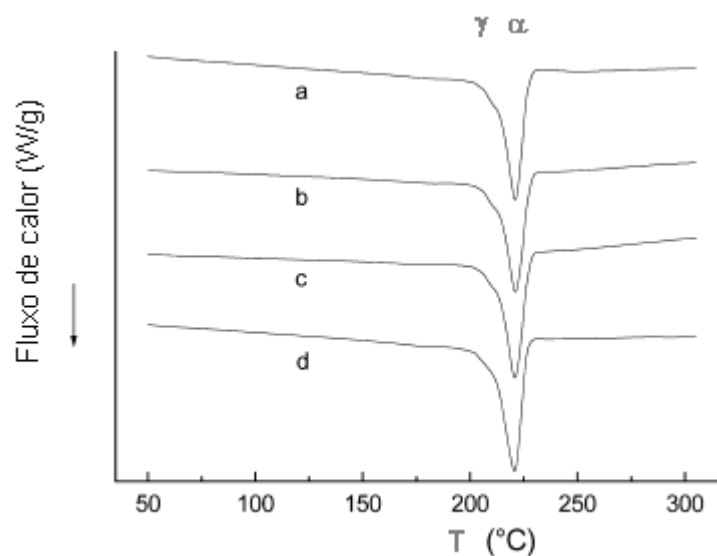


Figura 1. Termogramas de aquecimento das amostras de poliamida 6 tratadas nas isotermas 230°C, permanecendo durante (a) 30, (b) 60, (c) 120 e (d) 240 minutos [39].

Observou-se que todas as amostras de poliamida 6 apresentaram predominância da forma cristalina α . Entretanto, nota-se que a presença de um ombro pequeno, associado à fusão dos cristais do arranjo cristalino γ . Este comportamento pode ser atribuído ao fato que o recozimento no estado fundido necessita de maior ativação térmica, para que ocorra o arranjo entre as moléculas da poliamida em uma conformação de cadeia mais estável, como é o caso da forma cristalina α [39].

Quando a poliamida 6 foi submetida ao tratamento térmico na temperatura de 60°C (Figura 2), houve preferencialmente a formação do arranjo cristalino γ com o pico de reflexão em $2\theta = 21,4^\circ$. No entanto, quando a amostra foi submetida a isoterma de 160°C houve a formação dos dois arranjos cristalinos simultaneamente, α e γ . Na isoterma de 200°C houve o decréscimo da intensidade em γ (001), enquanto a intensidade em α (200) e α (002) aumentaram, mostrando o favorecimento da formação da fase α em temperaturas maiores do que 190°C [42].

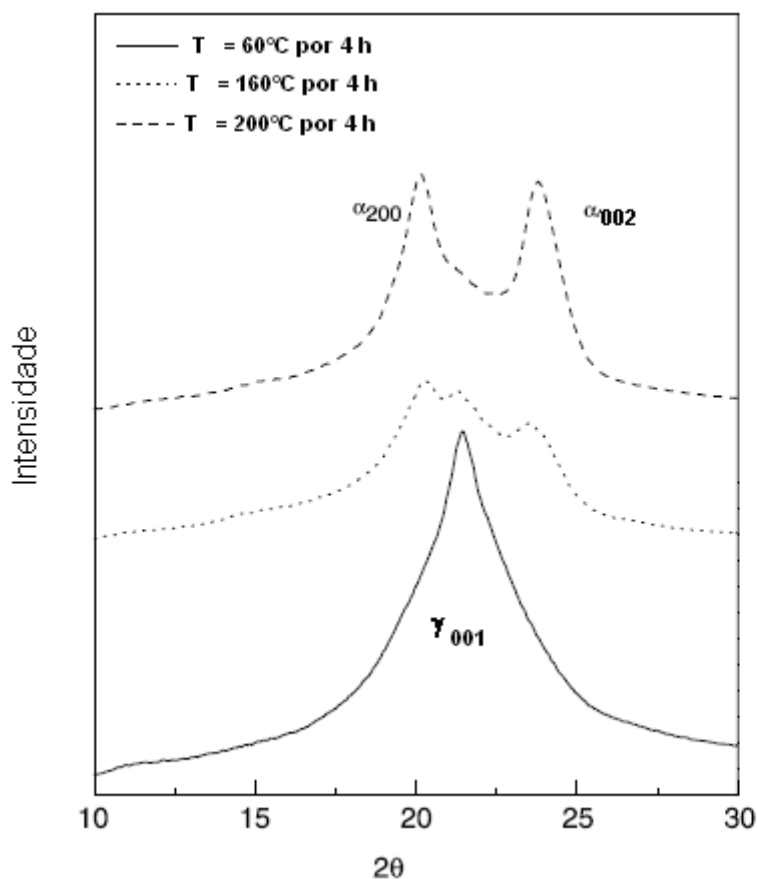


Figura 2. Difração de raios-X das poliamidas 6 tratadas nas isotermas 60, 160 e 200°C [42].

As formas cristalinas da poliamida 6 estão relacionadas pela forma como ocorrem as ligações de hidrogênio intermoleculares. A principal diferença entre as duas formas cristalinas é o empacotamento molecular [14,36]. O arranjo cristalino α tem estrutura monoclinica e é formado por ligações de hidrogênio entre as ligações N-H e a C=O no mesmo plano entre as cadeias anti-paralelas. Esta estrutura vai se repetindo, levando a formação da estrutura cristalina α monoclinica. Já a forma cristalina γ ocorre quando as ligações de hidrogênio se formam entre cadeias paralelas, e para isso o grupo amida desloca-se 60° nos planos zigzag para que ocorra a ligação. Embora a literatura descreva a forma cristalina γ como uma estrutura monoclinica, o empacotamento das cadeias assemelha-se a uma estrutura hexagonal ou ainda pseudo-hexagonal [14,23,34, 38,41,43]. A Figura 3 mostra o esquema do ordenamento molecular das estruturas cristalinas da poliamida 6.

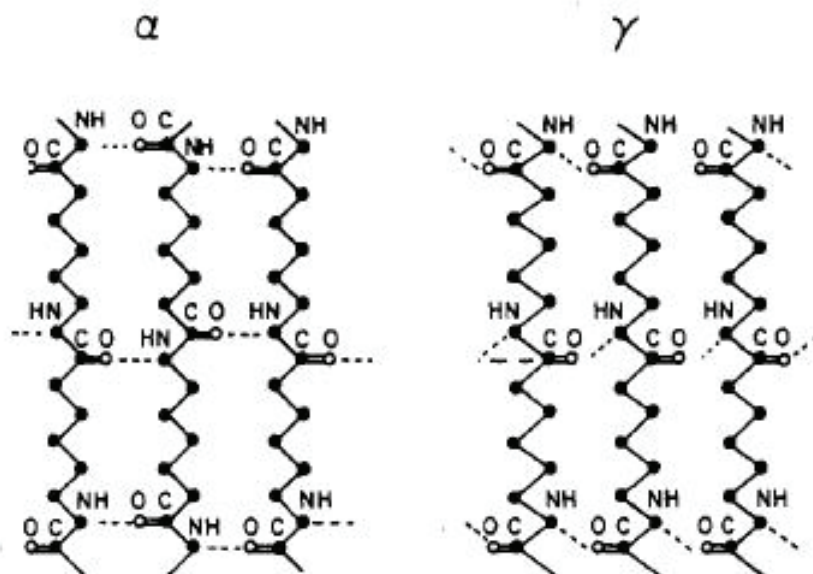


Figura 3. Esquema das ligações de hidrogênio formadas pelas formas cristalinas α e γ da poliamida 6. As ligações de hidrogênio entre as cadeias da poliamida são representadas pelas linhas tracejadas [44].

Através da difração de raios-X (DRX), pode-se detectar em alto ângulo os picos de reflexão característicos da poliamida. A forma cristalina α apresenta dois picos de reflexão em $2\theta = 20^\circ$ (α_1) e $2\theta = 24^\circ$ (α_2) referentes aos planos cristalinos em 200 e 002/202, sendo que o plano 200 corresponde a distância entre as ligações de hidrogênio dos grupos N-H e C=O e o plano 002 corresponde à distância entre as camadas da ligação de hidrogênio. A forma cristalina γ tem um pico em $2\theta = 10,5^\circ$ (γ_1) e $2\theta = 21^\circ$ (γ_2) que correspondem aos planos cristalinos (020) e (001), respectivamente [14,22,45,46]. O arranjo cristalino β é identificado por uma reflexão lateral forte com aproximadamente 0,42 nm e outra reflexão cadeia direcional forte com 0,85 nm. A forma cristalina β não é estável e é facilmente transformada em uma mais estável como a α ou a γ [35,36]. A parte amorfa tem um halo centrado em $2\theta = 20,8^\circ$ [14,22,45,46]. A Figura 4 mostra o difratograma da poliamida 6 e seus principais picos de reflexão referentes aos arranjos cristalinos α , γ e do halo amorfo.

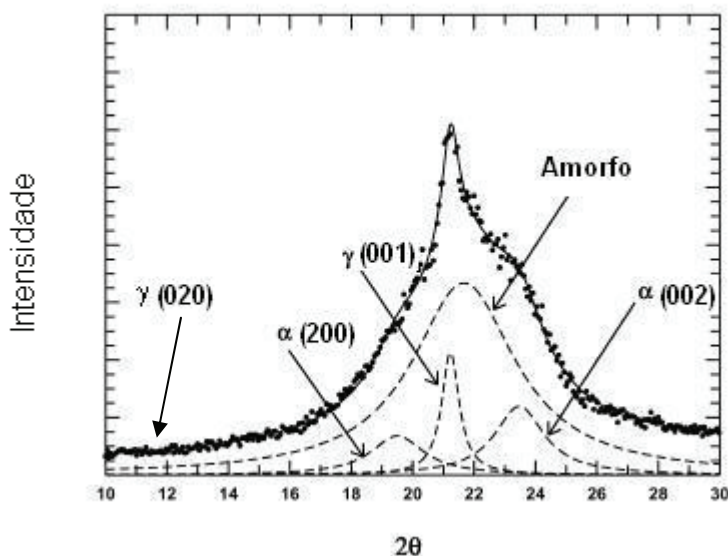


Figura 4. Difratograma da poliamida 6 e a deconvolução picos de reflexão dos arranjos cristalinos α , γ e do halo amorfo [38].

1.2 Montmorilonita

A montmorilonita é a principal componente da rocha bentonita [17,47,48], pertence à classe dos filossilicatos [25] e sua composição química é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M é o cátion (Ca^{2+} ou Na^+) e x é o grau de substituição isomorfa (entre 0,5 e 1,3) [49,50]. A montmorilonita (MMT) possui estrutura cristalina ordenada em camadas e tem características específicas que favorecem a sua utilização como carga reforçante em matrizes poliméricas. Uma das vantagens da sua estrutura é que cada camada possui espessura de aproximadamente 1 nm e a razão de aspecto (a razão entre o comprimento e a espessura de cada folha) é alta. Isto resulta em uma área superficial grande, o que permite maior interação com o polímero e favorece a adição de menor quantidade de carga. Além disso, a capacidade de inchamento com água promove o aumento da distância entre as camadas [49-51]. A Figura 5 mostra um esquema da estrutura da montmorilonita com o ordenamento em camadas.

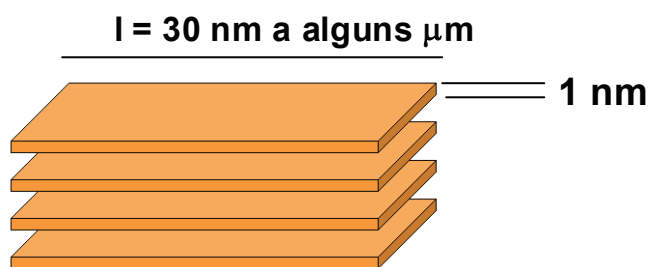


Figura 5. Desenho esquemático da estrutura em camadas da montmorilonita [17].

A sua estrutura cristalina é ordenada em camadas. A camada octaédrica de alumina ou magnésio é intermediária entre as duas camadas tetraédricas de sílica que são melhores visualizadas na Figura 6. A espessura da camada é de 1nm e o comprimento varia de 30 nm até alguns micrômetros, dependendo da estrutura do silicato. O ordenamento das camadas é empilhado, e mantido pelas forças de Van der Waals. O espaço entre as camadas é chamado de galeria. Dentro das camadas, existem substituintes isomorfos que geram cargas negativas entre as galerias e são definidos de acordo com a capacidade de troca catiônica (CEC), que é expressa em meq/100g. Este excesso de carga negativa é balanceado por cátions como Na^+ , Li^+ e outros [50,52].

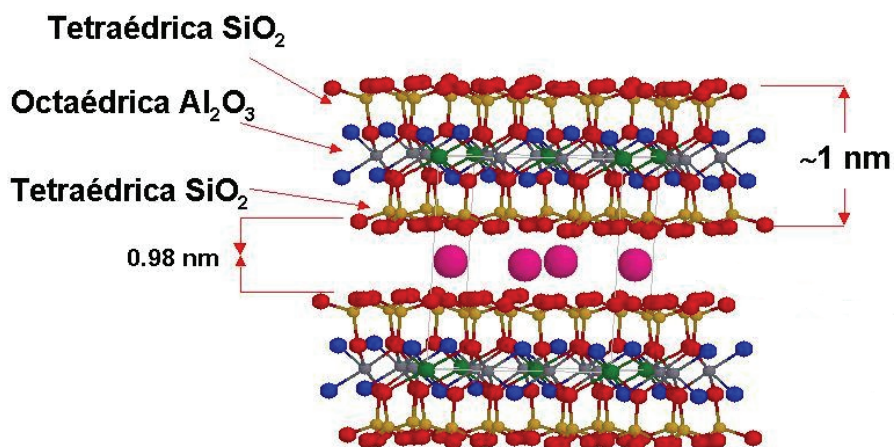


Figura 6. Estrutura da montmorilonita natural [53].

1.3 Xisto retornado e Xisto retornado queimado

Desde 1935, a Petrobrás extrai o xisto betuminoso da jazida de São Mateus do Sul localizado no estado do Paraná. O xisto betuminoso é encontrado em duas camadas, onde a camada superior tem 6,4 metros de espessura e contém 6,4% de teor de óleo e a camada inferior tem 3,2 metros de espessura e 9,1% de teor de óleo. Essa estrutura pode ser mais bem visualizada na Figura 7 [53].

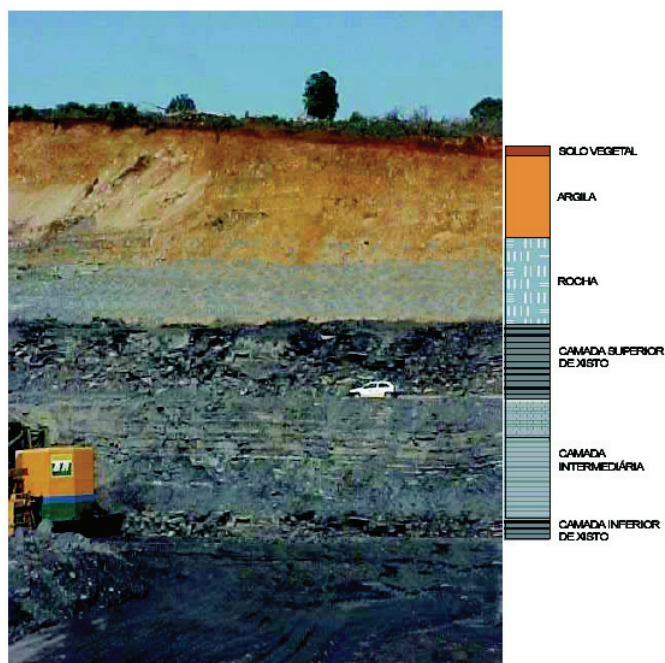


Figura 7. Jazida da extração do xisto betuminoso em São Mateus do Sul no estado do Paraná [54].

O xisto, folheto betuminoso, é uma rocha sedimentar constituída de querogênio, um material orgânico, e de minerais como a biotita, muscovita, clorita, sericita e quartzo (SiO_2) em menor proporção [55-58]. A Figura 8 apresenta a imagem da rocha de xisto betuminoso na mina em São Mateus do Sul no estado do Paraná [54].



Figura 8. Imagem da rocha xisto betuminoso na mina localizada em São Mateus do Sul no estado do Paraná [54].

O processo de refino do xisto betuminoso é a partir da pirólise a 400°C, que transforma o complexo orgânico contido na rocha em óleo e gás, além de produzir muitos subprodutos [19,55,56]. Um dos subprodutos do xisto betuminoso é o xisto retortado. Este mineral tem tonalidade preta e contém baixa concentração de óleo. Devido a essa última característica, sua utilização é inviável e o xisto é devolvido à mina de origem, causando um elevado custo pelo transporte e pelo tratamento ambiental. A aplicação do xisto retortado é como insumo industrial para a produção de cerâmica vermelha, de cimento, de agregados leves e de vidros [55].

O xisto retortado contém uma mistura orgânica e inorgânica, na qual a parte inorgânica é constituída de silicatos [19,55,57]. A estrutura é semelhante à da montmorilonita modificada organicamente, porque apresenta silicatos na parte inorgânica e contém a parte orgânica que facilita a compatibilidade com o polímero. Além disso, a vantagem deste minério em relação à argila modificada é que ele possui essa composição naturalmente, sem ter sido submetido a tratamento com modificador orgânico. Esta característica torna-o mais viável em relação ao alto custo da MMT modificada quimicamente, tornando-se uma alternativa como carga reforçante, porém afetando a transparência no produto final devido à sua coloração escura.

1.4 Compósitos poliméricos

Um compósito polimérico é um material formado por duas fases, uma fase contínua (a matriz polimérica) e uma descontínua formada pelas partículas da carga dispersas na matriz. Essas cargas reforçantes podem ser na forma de pó, de esferas ou de fibras (fibra de vidro, sílica, argila, talco, mica, carbonato de cálcio) [58,59]. A matriz polimérica é o meio onde as cargas estão dispersas e, quando é aplicada uma tensão no material, ela é o meio de transferência da tensão para as cargas [60].

As propriedades finais específicas do compósito dependem de diversos fatores como a interação entre as fases, a geometria (tamanho, distribuição, orientação) das partículas da fase dispersa na matriz e a concentração da carga [60,61]. A interação química favorável entre o polímero e a carga promove boa adesão entre as fases, resultando na melhoria das propriedades mecânicas do compósito. Normalmente, a compatibilização somente é conseguida por meio de pré-tratamento das fibras pela de adição de agentes de acoplamento com a matriz, como por exemplo, alquil silanos, organotitanatos e organozirconatos, que são bifuncionais. Um desses grupos interage com o polímero, enquanto o outro com a superfície da carga [59,62,63].

Alguns exemplos de compósitos poliméricos são os compósitos de poliésteres insaturados com fibra de vidro que fazem parte de um grupo de materiais com ampla aplicação tecnológica e são utilizados em revestimentos de barcos e de piscinas [59]. Cargas, como negro de fumo melhora as propriedades de resistência à tração e de dureza do polímero. Além dessa carga são utilizados carbonatos ou sílicas na formulação dos elastômeros, atuando como carga de reforço da matriz elastomérica e promovendo o aumento da resistência à tração do polímero [59].

No caso das poliamidas, que apresentam desvantagens como a alta absorção de umidade, a baixa estabilidade dimensional e a inflamabilidade [4], a incorporação de cargas na matriz da poliamida é utilizada desde os anos 50, amenizando esses problemas. Usualmente são incorporadas as poliamidas, fibras e micro-esferas de vidro, talco, grafite com 30 a 40 % em massa de carga, com o objetivo de aumentar a sua gama de aplicações e melhorar a estabilidade dimensional, a rigidez, a resistência à tração e ao impacto [2,64]. A incorporação das fibras de vidro torna a peça fosca e com superfície não uniforme, e são utilizados em corpos de ferramentas eletromecânicas portáteis como furadeiras, lixadeiras e serras [2]. No entanto, a adição de micro-esferas de vidro na matriz da poliamida resulta

peças com bom aspecto superficial, porém com perda de resistência à tração e ao impacto [2,4,63,64].

As cargas minerais (mica, carbonatos, sílicas, talco, etc) são alternativas de reforço da poliamida e podem ser incorporadas em até 40% em massa. Estes compósitos têm baixo custo em relação aos compósitos preparados com micro-esferas e apresentam melhor estabilidade dimensional e resistência ao calor comparado com a poliamida pura. Entretanto, a superfície do produto é prejudicada [2].

O xisto retornado é outro tipo de carga reforçante de matrizes poliméricas e a sua utilização tem sido estudada por Barbosa e colaboradores [19]. Foi realizado um estudo para avaliar o efeito da incorporação de xisto retornado em polietileno de alta densidade (PEAD), utilizando de 1 a 20 % em massa da carga com distribuição de partículas com tamanhos médios na faixa de 10 a 125 μm . As propriedades mecânicas dos compósitos mostraram uma dependência com o tamanho médio das partículas onde as propriedades melhoraram com o decréscimo do tamanho delas. Este comportamento foi atribuído à boa dispersão das partículas na matriz e à ótima interação entre a parte orgânica do xisto retornado com o polímero orgânico, favorecendo a adesão entre as fases. Através da análise morfológica, verificou-se uma distribuição homogênea das partículas de xisto, aparentemente recobertas pela matriz de PEAD, o que indicou a alta compatibilidade entre as fases, como pode ser observado na Figura 9. A comparação dos resultados de propriedades mecânicas dos compósitos de PEAD preparados com carbonato de cálcio (CaCO_3) e xisto retornado com 1, 5 e 10 % em massa mostrou que com xisto retornado (tamanhos de partículas de 125, 83 e 10 μm), as propriedades mecânicas foram iguais aos compósitos preparados com carbonato de cálcio [19].

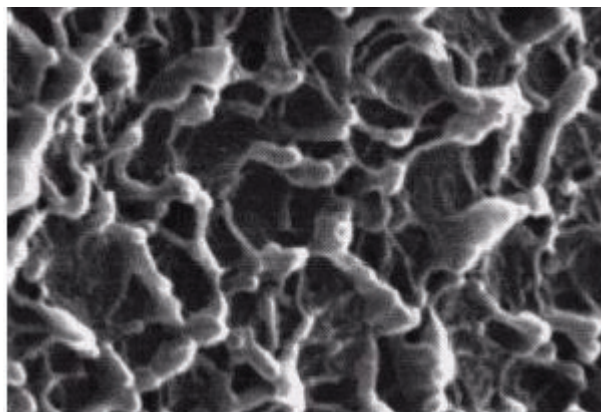


Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura do compósito HDPE/xisto retornado na proporção de 95/5 % em massa com partículas com distribuição de tamanhos médios de 83 μm (aumento de 30000 X) [19].

Em 2002, Barbosa e colaboradores [57] prepararam compósitos com o copolímero (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com o xisto retornado, onde a incorporação da carga foi variada de 1 a 30 % em massa. Os compósitos com distribuição de partículas de tamanhos menores de xisto retornado e com teores de VA maiores no EVA apresentaram melhores propriedades mecânicas. Esse comportamento é atribuído a melhor dispersão na matriz polimérica e ao aumento da polaridade do polímero. O aumento da concentração de xisto favoreceu o decréscimo das propriedades mecânicas. Nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos preparados com EVA com 8 % de VA foi verificado o aumento do módulo elástico, pois o xisto retornado atuou como carga de reforço na matriz polimérica. Entretanto, este comportamento não foi observado para os compósitos preparados com EVA com 18% de VA, indicando que o xisto é um plastificante para esses sistemas.

Recentemente, compósitos poliméricos reforçados com cargas em dimensões nanométricas têm atraído grande interesse industrial e acadêmico, pois superam algumas das limitações dos compósitos tradicionais [5,45,39,65-67]. Este tema será melhor abordado na seção seguinte.

1.5 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de compósitos, onde as partículas da carga que estão dispersas na matriz tem uma das suas dimensões na escala nanométrica. Usualmente, a carga utilizada pode ser argila (MMT), sílica, mica, etc [68-71]. Os nanocompósitos poliméricos termoplásticos reforçados com caulim ou aluminossilicatos são utilizados na indústria automobilística, onde esses produtos são usados em peças do tanque combustível, interiores e exteriores do automóvel [64]. Os nanocompósitos poliméricos também são utilizados na indústria de embalagens (filmes, frascos e recipientes), na indústria de tintas e na indústria aeroespacial (partes do corpo do avião e pintura da superfície externa) [64,66].

Um dos sistemas híbridos mais promissores são os nanocompósitos poliméricos preparados com argilas aluminossilicatos, como a montmorilonita (MMT) [8,66]. O produto final apresenta densidade menor do que os compósitos, porque é utilizada uma menor quantidade de carga. Além disso, os nanocompósitos apresentam excelentes propriedades mecânicas, melhores propriedades de barreira à umidade e a gases, resistência a solventes e baixa inflamabilidade [8,39,45,65,66,70]. No entanto, para facilitar a interação da montmorilonita (um mineral inorgânico) com o polímero é necessária a modificação orgânica da argila de modo a torná-la compatível com a matriz polimérica. Normalmente, os íons de

sódio ou de cátions existentes entre as camadas são substituídos por surfactantes catiônicos, como os sais de amônio quaternário contendo grupos alquila ou alquilfosfônio ou cloreto de N-cetil piridina [72-74]. A modificação orgânica da MMT torna a superfície da argila organofílica, havendo maior interação com o polímero, favorecendo a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica e melhorando as propriedades mecânicas do nanocompósito [49,50,75,76]. Além disso, os grupos alquila do sal de amônio são volumosos, eles aumentam a distância entre as galerias e conseqüentemente, facilitam a difusão do polímero orgânico entre elas. Na Figura 10 é mostrada a estrutura da montmorilonita modificada organicamente com sais de amônio quaternário [49,50].

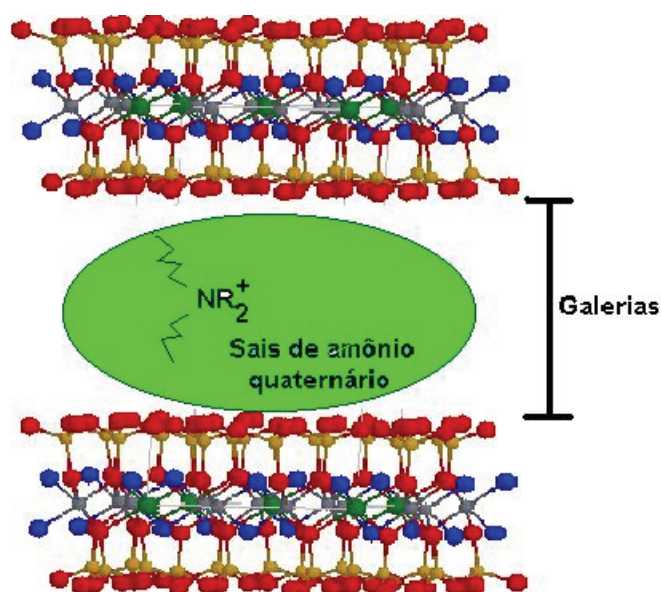


Figura 10. Estrutura da MMT modificada organicamente [53].

A dispersão da argila na matriz polimérica e as propriedades dos nanocompósitos são influenciadas pelo método e condições de preparação, pela estrutura e pela concentração do modificador orgânico na argila, e pela quantidade de argila adicionada [75,77-79].

Para promover melhores propriedades mecânicas no nanocompósito é necessária a afinidade química entre a MMT modificada e o polímero, que leva à adesão entre as fases, e a dispersão homogênea da carga na matriz. Em vista disso, a estrutura e a concentração do modificador orgânico utilizado na MMT afetam a morfologia e as propriedades mecânicas do nanocompósito [36,80,81]. Estudos mostraram que a adição de MMT modificada com sais de amônio com grupos polares nas matrizes de polímeros polares levou à melhor dispersão

das suas camadas, resultando em um melhor desempenho mecânico nos nanocompósitos [80,82,83]. A afinidade química entre os grupos apolares presentes na MMT modificada e as cadeias poliméricas apolares levaram a ótimas propriedades morfológicas e mecânicas nos nanocompósitos [82,83].

O excesso de surfactante utilizado para completar a reação de troca catiônica na modificação da MMT pode também dificultar a dispersão da argila na matriz polimérica, [75,82]. Um exemplo desse comportamento foi descrito na literatura [82] para os nanocompósitos de poliamida 6 com montmorilonitas naturais modificadas com sal de amônio quaternário (MMT-M₂(HT)₂) com concentração de 95 meq/100g argila e 125 meq/100g argila, onde MMT = montmorilonita, M₂ = duas metilas, (HT)₂= dois grupamento graxos hidrogenados. Foi observado que quando utilizado excesso de surfactante, a MMT dispersou em forma de aglomerados de argila na matriz polimérica. A Figura 11 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do nanocompósito de poliamida 6 preparado com MMT-M₂(HT)₂ modificada com 125 meq/100g argila.

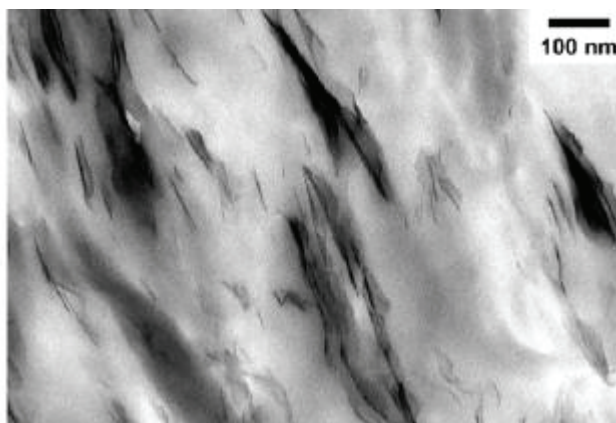


Figura 11. Imagem de MET do nanocompósito de poliamida 6 com MMT-M₂(HT)₂ modificada com 125 meq/100g argila [82].

Para a obtenção destes materiais existem algumas etapas de preparação dos nanocompósitos (que pode ser realizada por técnicas físicas ou químicas) e a etapa da caracterização dos nanocompósitos através da análise morfológica e estrutural, seguido da avaliação de suas propriedades mecânicas [68,84]. Estes aspectos serão discutidos mais detalhadamente nos próximos itens deste capítulo.

1.5.1 Processos de obtenção de nanocompósitos

A preparação de nanocompósitos com matriz de resina plástica ou borracha pode ser realizada pelos seguintes tipos de processo [49]:

- Método de intercalação na polimerização *in situ*: no qual as nanopartículas da argila são dispersas em um monômero e o polímero é formado entre as suas camadas, facilitando a dispersão da carga na matriz polimérica, como pode ser observado na Figura 12 (a). A obtenção de nanocompósitos de nylon 6 [39], de polietileno [68] e de PET [83] pode ser realizada por este método.
- Método de intercalação em solução: a argila é inchada em um solvente com o objetivo de aumentar a distância interplanar das camadas e é dispersa em uma solução do polímero, permitindo que as cadeias poliméricas difundam entre as camadas da argila. Ao evaporar o solvente, o nanocompósito é obtido com estrutura intercalada ou esfoliada. A Toyota desenvolveu nanocompósitos de poliimida com argila utilizando este método. A montmorilonita foi inchada em dimetil acetamida (DMCA) e misturada com o poli(ácido âmico), precursor da polimida. O nanocompósito de poliimida foi obtido após a remoção do solvente [9].
- Método de intercalação no estado fundido: a dispersão das camadas da argila é efetuada no polímero fundido em um misturador sem a presença de solvente (extrusora, câmara de mistura). Alguns exemplos são os nanocompósitos de nylon 12 [85], de poliamida 6 [86], de polipropileno [87] e de poliestireno [88]. O esquema da obtenção do nanocompósito em extrusora pode ser visualizado na Figura 13.

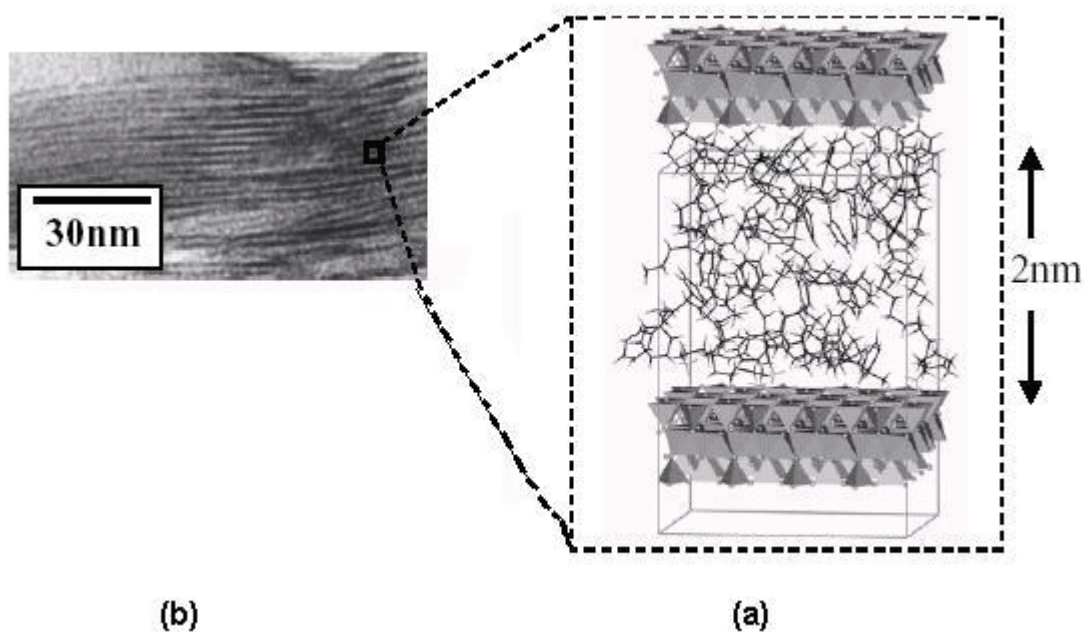


Figura 12. Esquema do nanocompósito do poliestireno (PS) com silicato modificado com octadecil-amônio preparado a partir do método de intercalação por polimerização *in situ* (a) e a microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito de PS [89].

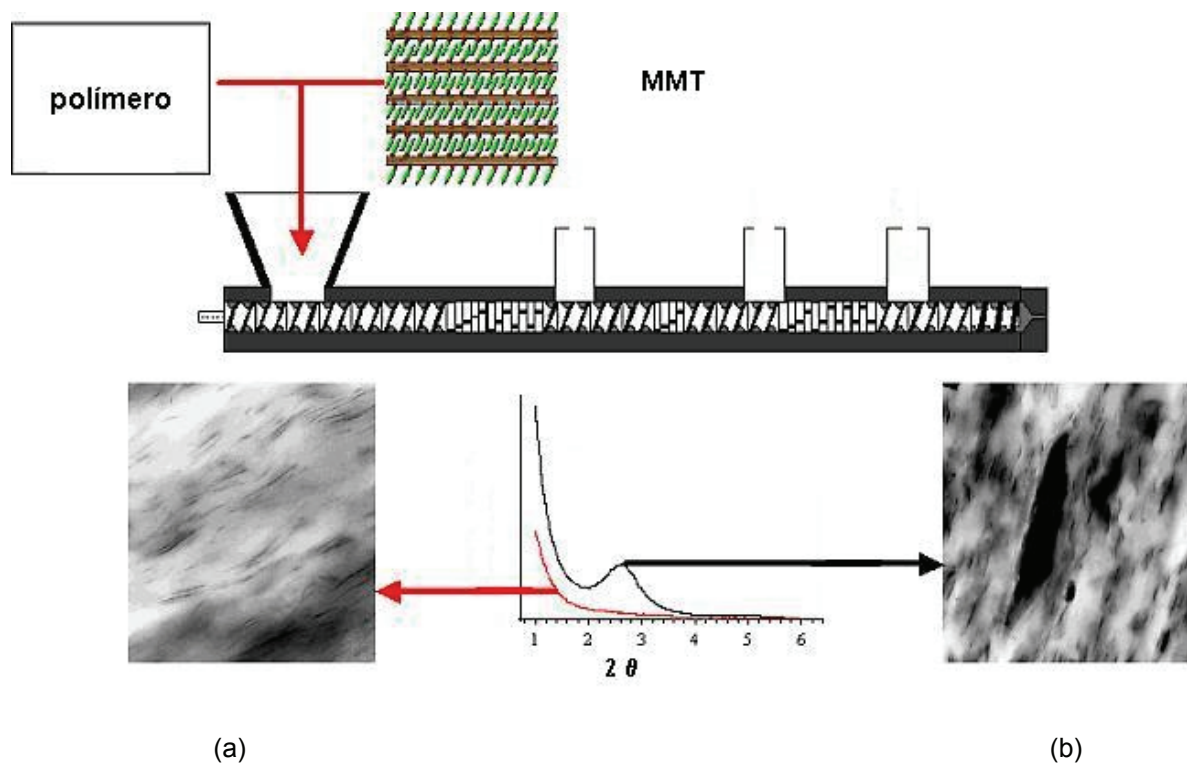


Figura 13. Esquema da preparação do nanocompósito em extrusora, obtendo nanocompósitos com morfologia esfoliada (a) e intercalada (b) [90].

1.5.2 Morfologia dos nanocompósitos

A avaliação da dispersão da carga em escala nanométrica na matriz polimérica é muito importante, pois as propriedades mecânicas e térmicas estão relacionadas fortemente com as morfologias obtidas. A adição da argila em baixa concentração (< 5 g%) na matriz polimérica favorece a sua dispersão. Entretanto, a dispersão da carga depende da composição, da interação interfacial entre a matriz polimérica e a argila e do método de preparação [9,17,49,50]. Três tipos de morfologia de nanocompósitos são possíveis e são ilustradas na Figura 14 [49]:

- Microcompósito: onde há formação de duas fases separadas. A cadeia polimérica não difunde entre as camadas da argila (Figura 14 (a)).
- Nanocompósito intercalado: a cadeia polimérica é intercalada nas camadas da argila, formando uma estrutura de multicamadas bem ordenada, e a distância interplanar (d) entre as camadas é na faixa de 20 - 30 Å [91] (Figura 14 (b)). Esta morfologia intercalada é geralmente formada quando a interação entre o polímero e a superfície da argila é fraca.
- Nanocompósito esfoliado: as folhas dos silicatos são separadas e dispersas completamente na matriz polimérica e apresentam distância entre as camadas na faixa de 80 a 100 Å ou mais [91] (Figura 14 (c)). Estas estruturas esfoliadas são favorecidas quando a interação da argila com o polímero é grande.

Na literatura existem alguns trabalhos que demonstraram que os nanocompósitos apresentam uma mistura de estruturas intercaladas e esfoliadas [7,65,83].

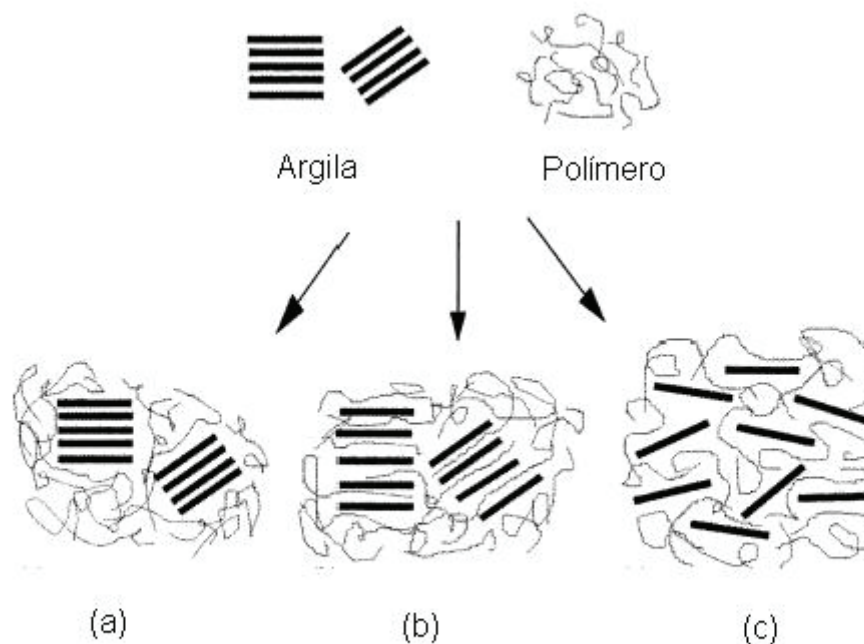


Figura 14. Morfologias esquemáticas dos tipos de nanocompósitos em função da dispersão da carga de aluminossilicatos com o polímero: (a) microcompósito de fases separadas, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [49].

1.5.3 Técnicas de caracterização dos nanocompósitos

A dispersão da argila na matriz polimérica pode ser avaliada pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de força atômica (MFA) [49,50]. É necessária a utilização de várias técnicas na caracterização da morfologia dos nanocompósitos, pois na maioria dos casos, os espectros de difração raios-x dos nanocompósitos não são coerentes com a verdadeira morfologia destes [15,92]. Por esse motivo, é necessária a utilização das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de microscopia de força atômica para avaliar a dispersão das partículas da argila na matriz polimérica.

1.5.3.1 Difração de raios-X

A Difração de raios-X utiliza o espalhamento coerente da radiação X, para estudar o ordenamento dos átomos em um sólido, permitindo a determinação da estrutura e da fração cristalina [93,94].

O feixe de raios-X é obtido através do bombardeamento de elétrons de alta energia, produzidos no tubo, sobre um alvo metálico (fonte). O freamento dos elétrons no alvo provoca a emissão de fótons de radiação X, com uma intensidade e com um comprimento de onda característicos do alvo bombardeado com as linhas características ou camadas eletrônicas. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia, elétrons da camada K próximos ao núcleo, são ejetados, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela saída daquele elétron. Deste modo, um elétron da camada L (de maior energia) ocupará a posição que era do elétron da camada K com a finalidade de preenchê-la, liberando energia na forma de um fóton de radiação X [94,95]. A Figura 15 mostra o mecanismo de emissão de raios-X característico de um átomo.

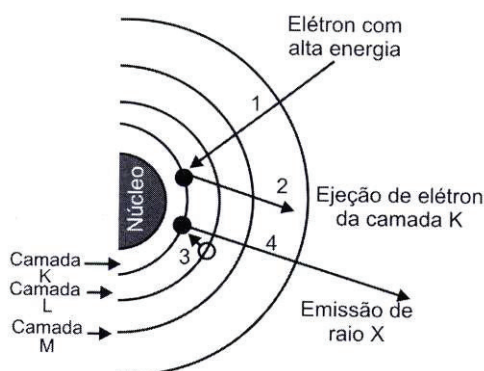


Figura 15. Mecanismo de emissão de raios-X característico de um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia [94].

Na Difração de raios-X são mais utilizadas as linhas K, porque elas têm comprimento de onda longos e são mais fáceis de serem absorvidas. Existem várias linhas de subníveis da linha K. A radiação mais utilizada na difração é a $K\alpha_1$, pois apresenta maior intensidade. Diversas fontes podem ser utilizadas, como por exemplo cobre, molibdênio, cobalto, que geram comprimentos de onda (λ) $K\alpha_1$ diferentes. A fonte de cobre gera comprimento de onda $K\alpha_1$ de 1,541 Å e, usualmente, é utilizada com filtro de níquel. Esta técnica exige que o feixe de radiação seja monocromático. Os cristais de lítio e de cloreto de sódio são os mais utilizados como monocromadores, porque apresentam estrutura bem definida e a sua função é de atuar como uma grade de difração [94].

A Figura 16 mostra o processo de difração de um feixe de raios-X numa rede cristalina. A linha tracejada 1 representa um feixe incidente e as linhas 2 e 3 difrações a diferentes ângulos em função do comprimento de onda do feixe incidente 1. As linhas cheias

representam a difração em função do ângulo de incidência (θ), de difração (2θ) e da diferença de caminho óptico ($n\lambda$) em função da distância interplanar (d) [94].

Uma condição de interferência construtiva do feixe difratado é obtida quando:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen } \theta$$

Esta equação é conhecida como a Lei de Bragg [3,96,97] e permite determinar a distância entre os planos de difração na amostra. No caso dos nanocompósitos d representa a distância entre as camadas de argila.

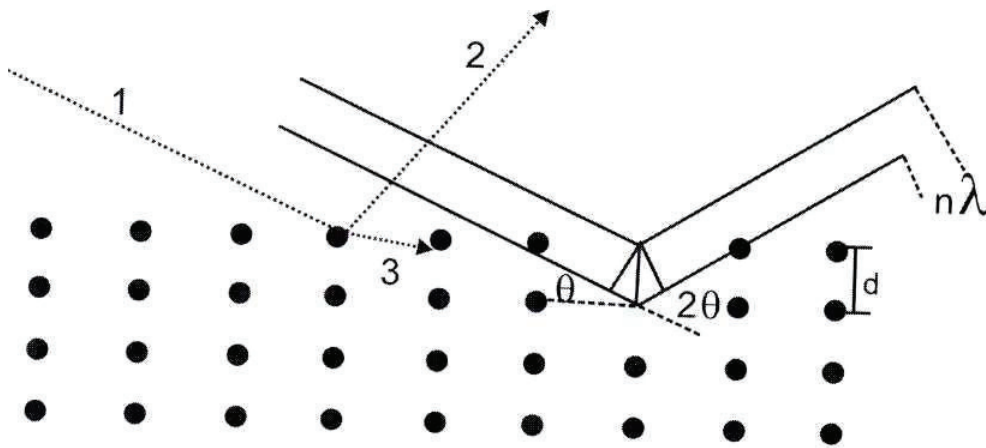


Figura 16. Processo de difração numa rede cristalina [94].

Com o auxílio da difração de raios-X é possível calcular a distância entre as camadas da argila (d) nos nanocompósitos através da presença de um pico de reflexão característico na faixa de $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$ e classificar o tipo de nanocompósito obtido [96]. A intercalação do polímero nas argilas modificadas organicamente é observada através do deslocamento do pico de difração para regiões de baixo ângulo (d menores). Os tipos de nanocompósitos são caracterizados de acordo com o aumento das distâncias interplanares das camadas da argila [49,50]. Em nanocompósitos intercalados, a distância interplanar fica tipicamente entre 2 a 3 nm. Em nanocompósitos esfoliados, a distância (d) varia de 8 a 10 nm ou ocorre a supressão do pico de difração, pois houve a perda do ordenamento das folhas na matriz polimérica.

É importante salientar a necessidade de usar várias técnicas combinadas, pois em muitos casos, os espectros de difração de raios-X dos nanocompósitos não apresentam a verdadeira morfologia destes [15,92]. De acordo com a literatura [15,92] foi observado na Difração de raios-X que os nanocompósitos não apresentaram pico característico da argila em baixo ângulo, que é um indício que as folhas da argila estão dispersas aleatoriamente na matriz polimérica (Figura 17). Entretanto, nas imagens de MET foi verificada que os nanocompósitos apresentaram regiões com folhas dispersas aleatoriamente (esfoliadas) e aglomeradas (intercaladas), como podem ser observadas nas Figuras 18 (a) e (b) [92].

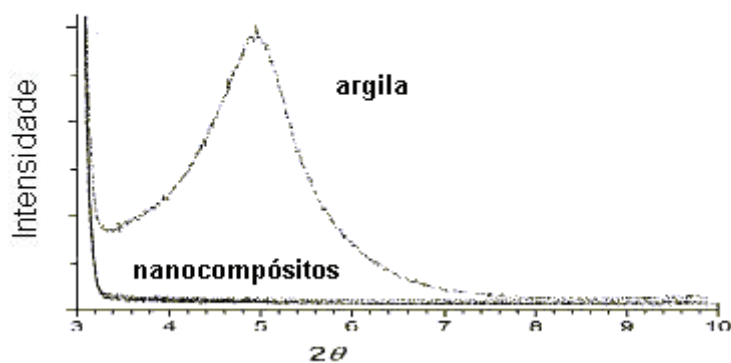


Figura 17. Difração de raios-X da montmorilonita modificada e dos nanocompósitos de poliéster com 1, 2,5, 5 e 10 % em massa de montmorilonita modificada organicamente [15].

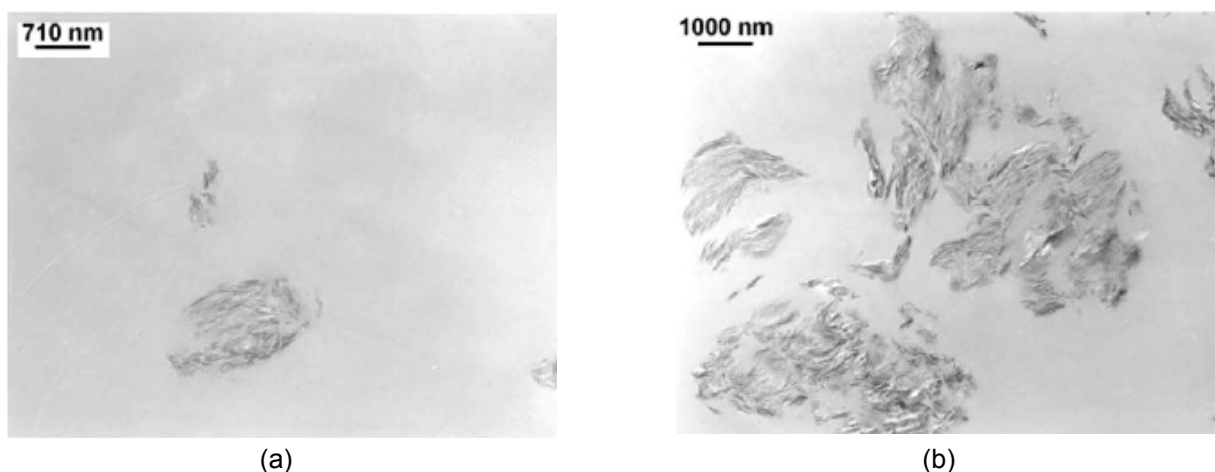


Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos de poliéster com (a) 2,5 % e (b) 10 % em massa de montmorilonita modificada organicamente [92].

A difração de raios-X também permite determinar as estruturas cristalinas do polímero e as alterações nessa estrutura ocasionada pela adição da montmorilonita [94,96]. As modificações nas formas cristalinas são observadas através dos picos de reflexão característicos das formas cristalinas principalmente as α e γ para poliamida 6. A adição da argila afeta essas estruturas e favorece a formação da fase cristalina γ , sugerindo que essa formação ocorre através de um mecanismo de nucleação heterogêneo [21,22,39,45,46,98].

1.5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão pode detectar partículas com dimensões na ordem de 0,1 mm a 0,3 nm. No MET um feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra (com espessura na faixa de 70 a 100 nm) e a parcela de elétrons transmitidos é projetada sobre uma tela fosforescente ou filme fotográfico, onde a imagem pode ser visualizada [99,100]. A Figura 19 mostra um microscópio eletrônico de transmissão convencional e seus principais componentes de operação.

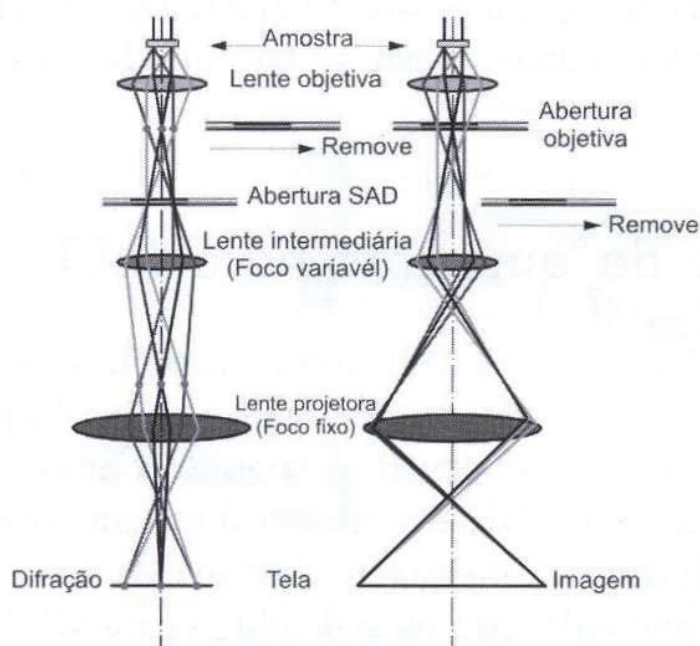


Figura 19. Microscópio eletrônico de transmissão convencional e seus principais componentes para operar no modo de difração e imagem [99].

Através das imagens de MET pode-se obter informações da microestrutura dos materiais, como por exemplo as dimensões e os tipos de estruturas lamelares nos polímeros, a dispersão, a orientação e o tamanho das cargas na matriz (nanocompósitos) [99,100].

1.5.3.3 Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) analisa a superfície da amostra e através dela não é possível obter informações da parte interna do material como na MET. A superfície da amostra deve ser plana, pois o máximo de altura permitida na amostra é de $\approx 10 \mu\text{m}$. O MFA tem resolução lateral na faixa de 0,1 a 1,0 nm e na altura de $\approx 0,01 \text{ nm}$. Este equipamento é constituído de uma haste flexível, que se comporta como uma mola ou um sensor de força e tem aproximadamente 100 a 200 μm de comprimento, e apresenta em sua extremidade uma ponta fina, com diâmetro de mais ou menos 100 Å. A ponta é colocada em contato direto com a amostra, que faz a varredura e o mapeamento da topografia da superfície através de um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, que têm a capacidade de se movimentar nas três direções, xyz, com precisão de angstroms. Emprega-se também um sistema de alinhamento com feixe de *laser*, que incide sobre a ponta e reflete em um sensor de quatro quadrantes, fornecendo informações de localização para o sistema de realimentação e controle durante a varredura, permitindo a obtenção da imagem (Figura 20). As deflexões da haste causam mudanças no ângulo de reflexão do feixe de *laser*, que é detectado por um fotodiodo de segmento múltiplo. A sensibilidade da medida vertical da MFA depende do comprimento da haste, ou seja, para uma mesma deflexão vertical a haste mais curta produz uma deflexão angular menor do que uma haste longa [101,102].

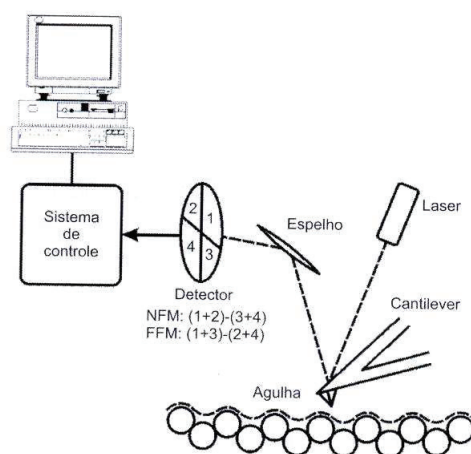


Figura 20. Esquema de funcionamento do microscópio de varredura de força atômica [102].

Durante o processo de varredura, as forças de atração e repulsão podem atuar e variar em função da distância entre a haste e a amostra. As forças de atração podem ser originadas por fatores físicos com a capilaridade e a interação de van der Waals, ou fatores químicos, como a afinidade entre a ponta e a amostra. Já a força de repulsão deve-se principalmente as forças de Pauli (sobreposição dos orbitais). A Figura 21 apresenta um esquema das forças na MFA em algumas de suas formas de varredura [101,102].

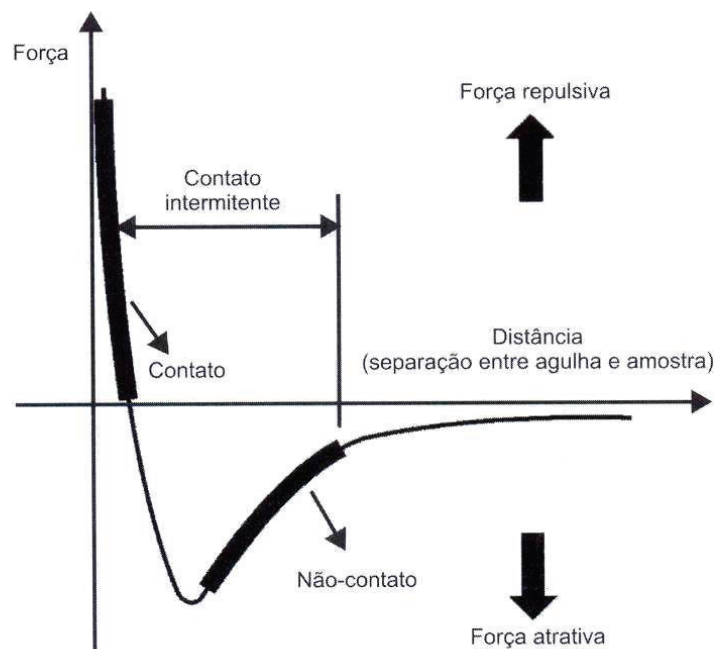


Figura 21. Mapas de forças entre a amostra e a ponta em função da distância, caracterizando os diferentes modos de trabalho do microscópio de força atômica [102].

No microscópio de força atômica é necessário entender o conceito da curva de força que atua no conjunto haste-ponta, enquanto a ponta é aproximada ou afastada da superfície da amostra em um ponto específico, que tem a função de quantificar a interação entre a ponta e a amostra. A Figura 22 mostra a curva de força e apresenta o comportamento do *cantilever* durante a aproximação e o afastamento em relação à amostra. No ponto 1, a haste não está em contato com a amostra e o contato ocorre no ponto 2. Após o contato, quanto mais perto a haste estiver da amostra maior será a força exercida sobre esta, aumentando a deflexão desta (curva 2 – 3). Durante o afastamento, uma força de adesão atua entre a amostra e a haste, mantendo-os em contato, mesmo com o aumento da

separação ponta – amostra (linha 3 – 4). Quando as forças de adesão são vencidas (ponto 4), ocorre a separação abrupta da haste com a amostra [101,102].

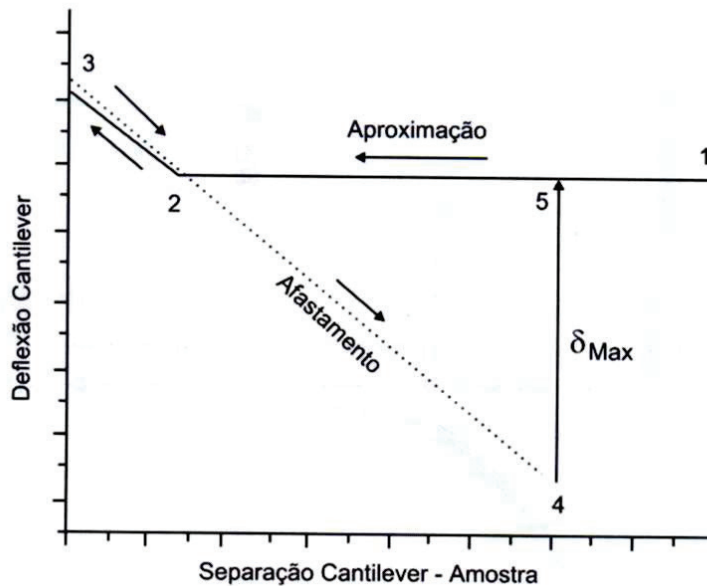


Figura 22. Curva de força mostrando a aproximação e o afastamento entre a haste e a amostra [102].

Há diversos modos de varredura para a obtenção das imagens. No modo de contato, a varredura é feita com a ponta tocando suavemente a amostra e é utilizado um *cantilever* com constante de mola baixa na faixa de 0,02 a 2 N/m. Durante a varredura é mantida constante a força exercida pelo *cantilever* sobre a amostra. Este modo é indicado para amostras rígidas, porque em princípio não danifica a ponta nem a amostra. Entretanto, não é indicado para amostras macias, pois a abrasão das amostras pode ser severa [101,102].

No modo não contato e contato intermitente são utilizados uma haste mais rígida do que no modo de contato, com a constante de mola que varia de 10 a 80 N/m. No modo de contato intermitente, o conjunto haste-ponta é colocado bem próximo à amostra e a ponta vibra em alta frequência, de dezenas a centenas de kiloHertz. A aproximação da haste em relação à amostra resulta no amortecimento desta oscilação, cuja magnitude varia com a topografia. O grau de amortecimento ponto a ponto é utilizado para formar a imagem. Já, no modo não contato, o *cantilever* oscila sem tocar na amostra e as imagens obtidas apresentam menos detalhes do que as obtidas nos modos contato e contato intermitente, porque a ponta varre a amostra mais afastada [101,102].

Algumas das aplicações de MFA em polímeros são no estudo da morfologia da superfície, da conformação das cadeias, da distribuição de fases por topografia ou por diferença dos módulos de elasticidade, nanoindentação, distribuição das partículas de cargas nanométricas na matriz polimérica, entre outras [101,102].

Foram utilizadas as técnicas de DRX e de MFA para a caracterização da morfologia dos nanocompósitos à base de poliamida 6 com montmorilonita modificada organicamente [15]. Através do DRX, não se observa pico de reflexão em baixo ângulo, indicando estrutura com regiões esfoliadas na matriz da poliamida (Figura 23). Contudo, a imagem de microscopia de força atômica do nanocompósito mostrou que havia regiões em que as folhas estavam dispersas em aglomerados e aleatoriamente na matriz da poliamida 6, como pode ser observado na Figura 24.

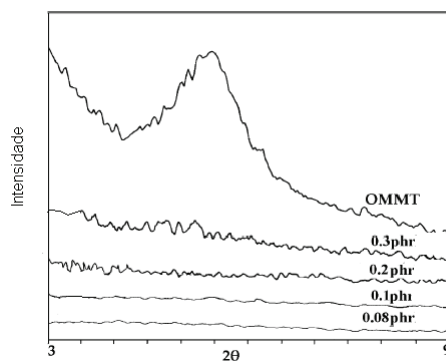


Figura 23. Difração de raios-X da montmorilonita modificada e dos nanocompósitos da poliamida 6 com 0,08; 0,1; 0,2; 0,3 phr de montmorilonita modificada organicamente [15].

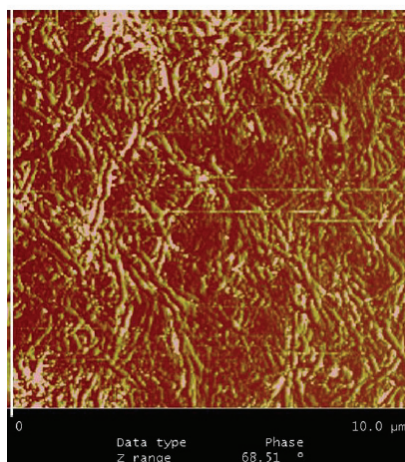


Figura 24. Imagem de fase da microscopia de força atômica do nanocompósito de poliamida 6 com montmorilonita modificada organicamente [15].

1.5.4 Processo de cristalização não-isotérmica dos nanocompósitos com polímeros semicristalinos

Os polímeros semicristalinos (polietileno, polipropileno e poliamida 6) tem na sua estrutura regiões amorfas e cristalinas [103,104]. A parte amorfa depende das condições do processo de cristalização e da composição química do polímero, e a região cristalina depende da história térmica e mecânica [104]. A cristalinidade em polímeros causa opacidade. Para se produzir filmes transparentes, os filmes de polietileno e de polipropileno são resfriados rapidamente no estado fundido com o objetivo de reduzir a cristalinidade, e produzindo filmes com alta transparência. O grau de cristalinidade é aumentado quando o polímero é submetido a resfriamentos lentos e quando as cadeias poliméricas são alinhadas durante a sua produção. O grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas dos polímeros (módulo elástico e resistência à tração). Polímeros com grau de cristalinidade alto são mais resistentes à fratura [103].

As propriedades mecânicas do polímero semicristalino dependem da estrutura cristalina e da morfologia estabilizada durante o processo de solidificação [105,106]. Um importante aspecto do processo de cristalização é o estudo da cinética de cristalização do polímero, que fornece informações para entender a influência entre as condições de processamento, a morfologia desenvolvida no polímero e as propriedades finais do produto. O processamento em extrusão ocorre em condições isotérmicas e não isotérmicas [105-108]. Em vista disso, é importante o estudo do processo de cristalização isotérmico e não isotérmico para obter materiais com propriedades melhoradas [105].

Para avaliar os resultados obtidos da cinética de cristalização do polímero é importante conhecer o crescimento e o tipo dos cristais formados. O processo de cristalização dos polímeros ocorre em duas etapas, a nucleação e o crescimento dos cristais. Existem dois tipos de nucleação, uma delas é a homogênea que pode ocorrer espontaneamente durante o resfriamento rápido no estado fundido ou pode ser induzida pela orientação do alinhamento das cadeias das macromoléculas. O outro tipo de nucleação é a heterogênea, que ocorre na presença de impurezas dispersas na matriz polimérica, que formam núcleos iniciais para o crescimento dos cristais do polímero. O mecanismo de crescimento dos cristais depende da temperatura durante a cristalização do polímero. Os tipos de cristais mais comuns formados em polímeros cristalinos são as esferulitas e são denominadas deste modo, porque a organização supramolecular dos cristais é ordenada radialmente esfericamente. O crescimento das esferulitas, durante o resfriamento do polímero, inicia em núcleos individuais, desenvolvendo radialmente com formato em espiral.

Esta morfologia pode ser observada pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada [109,110]. Para exemplificar e melhor visualizar a estrutura da esferulita foi utilizado a imagem das esferulitas formadas na poli (ϵ -caprolactoma) na Figura 25.

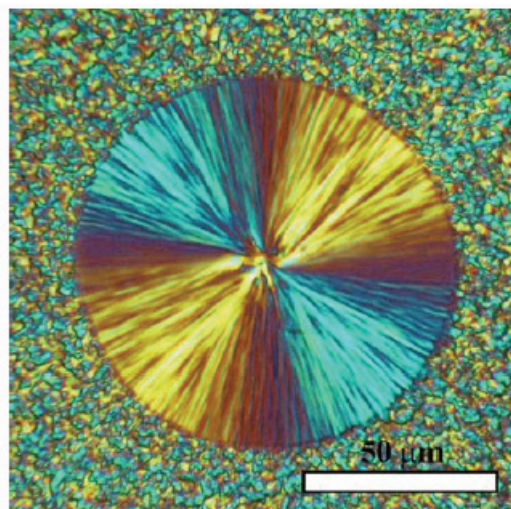


Figura 25. Imagem de microscopia óptica da poli (ϵ -caprolactama) [111].

De acordo com a literatura [110], para polímeros que cristalizam rapidamente não foi observada a formação de esferulitas. Entretanto, há a formação de uma grande quantidade de cristais pequenos e desordenados. Existem fatores limitantes para a formação da esferulita como o peso molecular, a temperatura de cristalização e a estrutura da cadeia [109].

O processo de cristalização do polímero semicristalino no nanocompósito é influenciado pela concentração de argila [82,112], pelo tipo de dispersão da argila (morfologia do nanocompósito) [22,46,98,107,113], pelas perdas de calor nas paredes da extrusora ou câmara de mistura durante o processamento e pela taxa de resfriamento após o processamento [112]. Esses fatores podem alterar a cinética de cristalização da matriz polimérica do nanocompósito, afetando as propriedades mecânicas no produto final. Tendo em vista que na planta industrial o processo de cristalização do polímero é não-isotérmico, as propriedades finais do produto podem ser influenciadas por ele [114-116]. As camadas da argila com dimensões nanométricas servem como um agente nucleante na cristalização do polímero [83]. Em alguns trabalhos foi mostrado que a adição da argila MMT promoveu mudanças na forma e nos tamanhos dos cristais e aumentou a taxa de cristalização do polipropileno [87,117] e do PET [83]. A argila montmorilonita atua como um agente

nucleante na cristalização do polímero, promovendo o aumento da taxa e da temperatura de cristalização [7,38,46,83,118]. Para os nanocompósitos de poliamida 6 foi observado que a concentração de argila e a morfologia do nanocompósito influenciam o processo de cristalização. Com relação à concentração, foi observado que com até 0,5 % em massa de MMT incorporada na matriz da poliamida 6, o tempo necessário para cristalização de 50% da amostra ($t_{1/2}$) foi menor do que na poliamida 6, indicando que o processo de cristalização foi mais rápido [38]. Entretanto, para teores maiores de concentração de MMT, o processo de cristalização foi mais lento, causado pelo excesso de folhas dispersas na matriz, que dificultaram o crescimento dos cristais. No nanocompósito de poliamida 6 com morfologia esfoliada, existem vários sítios de nucleação na superfície das suas camadas, levando a valores de $t_{1/2}$ menores do que na poliamida 6 [38,118].

O processo de cristalização não-isotérmico dos nanocompósitos pode ser avaliado pela técnica de calorimetria diferencial de varredura, utilizando modelos cinéticos, como Avrami, Ozawa e combinação Avrami-Ozawa [116]. Estes modelos serão melhores descritos no Capítulo 4.

1.5.5 Nanocompósitos de poliamida 6

Os nanocompósitos de poliamida 6 preparados a partir da polimerização *in situ* [41,98,115,119-126] foram amplamente estudados. O pioneiro na tecnologia de nanocompósitos utilizando aluminossilicatos foi a Toyota Motor Company na década de 90 [16]. Esta empresa desenvolveu uma patente sobre a formação do nanocompósito de poliamida 6 a partir da polimerização *in situ* da ϵ -caprolactama com 4 %g de montmorilonita. O nanocompósito apresentou melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira em relação ao polímero de partida [49,50,66]. Este produto foi utilizado para confeccionar a capa da correia dentada utilizada comercialmente em carros populares. Outras empresas, como a Bayer e a Nanocor, adotaram também a produção de nanocompósitos de poliamida 6 para aplicações em embalagens e filmes com barreira a gases [69].

A vantagem da obtenção dos nanocompósitos pelo métodos de intercalação na polimerização *in situ* é que as partículas com dimensões nanométricas estão dispersas em um monômero e a formação do polímero ocorre entre as camadas, permitindo a boa dispersão da carga na matriz polimérica. Outro método para a preparação dos nanocompósitos é em solução, onde o polímero é solubilizado e a nanocarga é inchada em um solvente, promovendo o aumento da distância entre elas e facilitando a difusão das cadeias poliméricas entre as folhas da argila. Posteriormente, o solvente é evaporado,

formando o nanocompósito. Estes dois processos facilitam a dispersão da argila na matriz polimérica. Entretanto, o método de intercalação no estado fundido utiliza altas temperaturas para fundir o polímero, podendo promover mecanismos de degradação ou reticulação das cadeias poliméricas, e a dispersão da carga na matriz não é tão eficiente neste processamento como nos outros sistemas citados [10,127]. Desta maneira, deve-se buscar as condições adequadas de processamento para melhorar a dispersabilidade da nanocarga a fim de proporcionar a morfologia adequada para o produto final [69].

A tecnologia de preparação dos nanocompósitos através do processamento reativo no estado fundido está evoluindo devido à sua versatilidade. Para este método podem ser utilizadas câmara de mistura, extrusora de dupla rosca e de monorosca. As vantagens do uso do processamento são o baixo custo, o tempo de reação menor, o processo contínuo e a ausência de solventes. Alguns estudos já foram publicados sobre nanocompósitos de poliamida 6 obtidos via processamento [14,22,38,45,72-75,82,91].

Os parâmetros mais importantes que governam as propriedades mecânicas desses materiais são a morfologia e a distribuição das partículas. Essas características dependem, por sua vez, da interação polímero e argila (estrutura e concentração do modificador orgânico utilizado na argila), da porcentagem da carga adicionada, do peso molecular da matriz polimérica e das condições de processamento (perfil de temperatura, cisalhamento, tempo de residência) [45,46,72-75,82,91].

A limitação da poliamida 6 é a absorção de umidade, que compromete a estabilidade dimensional, atua como plastificante no processamento e diminui as propriedades mecânicas. As poliamidas formam ligações de hidrogênio entre os grupos amida e carbonila, porém a presença de água pode ligar-se aos grupos amida, formando ligações de hidrogênio e aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas. A mobilidade das cadeias favorece a redução na temperatura de transição vítrea (T_g), tornando o material mais amorfo. Estudos verificaram que a presença da MMT na matriz da poliamida 6 promove a formação do arranjo cristalino γ , observado pelo aumento do pico de reflexão em 2θ em 21° e o decréscimo do halo amorfo em 2θ de $20,8^\circ$, que pode ser verificada na análise de difração de raios-X (DRX) [66,98,119,120,124].

Os nanocompósitos preparados com aluminossilicatos obtêm redução da permeabilidade a gases e a líquidos, porque a montmorilonita apresenta área superficial grande em cada camada, dificultando a difusão dos gases através do nanocompósito (Figura 26) [17,69]. A permeabilidade depende da distribuição, do ordenamento e da concentração das partículas da argila na matriz polimérica [124,128]. A difusão de gases e líquidos é dificultada nas regiões cristalinas e com folhas de MMT. A adição de MMT na poliamida promove a formação de maior número de cristais pequenos na matriz, reduzindo

significativamente o volume livre no nanocompósito, dificultando a permeabilidade de gases e de líquidos [11,46,128]. Alguns trabalhos mostraram que, a morfologia esfoliada nos nanocompósitos de PA6 resultam na melhoria nas propriedades de barreira, tais como permeabilidade a gases e a água, comparado com a poliamida [66,98,120]. Um exemplo seriam os preparados com $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ com morfologia esfoliada, que apresentaram 60 % de decréscimo da permeabilidade ao gás hélio [128]. Outro exemplo seria os nanocompósitos preparados com MMT modificada organicamente com morfologia intercalada e esfoliada que apresentaram também alta resistência a permeação dos solventes tolueno e etanol [15]. Outro requisito fundamental em embalagens de alimentos, de medicamentos e de cosméticos é a transparência do material. É de conhecimento que cada camada da montmorilonita tem espessura menor do que o comprimento de onda da luz visível, portanto se há orientação preferencial das folhas, estas não refletem e nem desviam a luz, tornando o produto transparente [69].

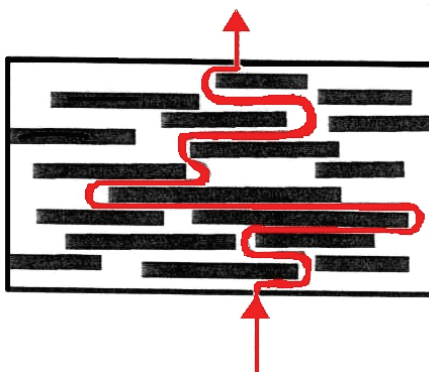


Figura 26. Propriedades de barreira em nanocompósitos [17].

A montmorilonita por apresentar uma área superficial elevada permite maior interação com o polímero, porém a estrutura e a concentração do modificador orgânico utilizado na argila influenciam as propriedades morfológicas e mecânicas. Estudos mostraram que a incorporação de MMT modificada com sais de amônio com grupos polares, compatíveis com a PA6, favoreceram a dispersão das partículas da argila na matriz [75,82,91,124,129], resultando no aumento das propriedades mecânicas do nanocompósito em relação a poliamida [11,55,72]. A adição de MMT modificada com sais de amônio com grupos apolares dificulta a dispersão da argila, devido a falta de afinidade entre a carga e a poliamida, obtendo morfologia com aglomerados de MMT, que produz um produto com propriedades mecânicas pobres [82,91,130]. Foi estudado o efeito do número de grupos graxos hidrogenados (HT) presentes no modificador orgânico utilizado na MMT nas propriedades morfológicas e mecânicas dos nanocompósitos de PA6 com alto peso

molecular. A ausência de grupos graxos hidrogenados no modificador utilizado na MMT fez com que a distância interplanar (d) fosse de 1,36 nm entre suas camadas, o que dificultou a difusão das cadeias poliméricas entre as folhas, formando um nanocompósito com morfologia intercalada e propriedades mecânicas pobres. A adição de um grupo de HT favoreceu uma d de 1,80 nm entre as folhas da MMT, facilitando a passagem das cadeias da poliamida entre estas, que promoveu um grau de esfoliação maior da estrutura do nanocompósito, obtendo valores de módulo elástico e resistência à tração maiores. A MMT modificada com dois grupos de HT apresentou uma d de 2,42 nm, porém os grupos protegeram a superfície das folhas para uma interação com a poliamida, resultando em uma estrutura com aglomerados de argila no nanocompósito e o desempenho mecânico pior comparado aos demais nanocompósitos [131]. A dispersão da argila e as propriedades mecânicas nos nanocompósitos são afetadas pela concentração do modificador orgânico utilizado na montmorilonita, pois o excesso de surfactante dificulta a interação entre a carga e a poliamida e a dispersão da folhas da argila na matriz da poliamida 6, obtendo um material com desempenho mecânico pobre [82].

O teor de MMT e a morfologia nos nanocompósitos influenciam o processo de cristalização em condições não isotérmicas. A morfologia esfoliada nos nanocompósitos de PA6 apresenta um grande número de sítios de nucleação na superfície das camadas, consequentemente facilitam o crescimento dos cristais do polímero e apresentam valor de tempo necessário para cristalização de 50% da amostra ($t_{1/2}$) menor do que a poliamida [38]. A aumento da concentração de argila (valor acima de 0,5 %g) gera grande quantidade de folhas de MMT dispersas na matriz, que pode dificultar o crescimento dos cristais durante o estágio final na cristalização, devido a colisão entre eles, tornando o processo demorado e lento [38]. O excesso de MMT favorece o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, diminuindo a mobilidade destas, que retarda o seu processo de cristalização. Por este motivo, a energia de ativação (ΔE) para estes nanocompósitos são maiores do que para poliamida [115,132], assim com altos teores de MMT na poliamida produzem valores de $t_{1/2}$ maiores, retardando o seu processo de cristalização [38].

A avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica dos nanocompósitos pelo modelo cinético da combinação Avrami-Ozawa demonstrou que para a mesma porcentagem de cristalinidade (X_t), os valores requeridos de velocidade de resfriamento para atingir um certo grau de cristalinidade ($F(T)$) foram menores para os nanocompósitos da PA6 do que para a poliamida, cristalizando mais rapidamente [115,133,134].

O efeito do peso molecular da poliamida 6 influencia as propriedades mecânicas e a dispersão da MMT nos nanocompósitos da PA6. Os nanocompósitos preparados com altos

($M_n=29300$ g/mol) e médios ($M_n=22000$ g/mol) pesos moleculares apresentaram alto grau de esfoliação, resultando em melhores propriedades mecânicas comparado com a poliamida de partida e para as com menor peso molecular ($M_n=16400$ g/mol). Os sistemas com alto peso molecular têm maior viscosidade, que transfere maior tensão para separar as camadas da argila, obtendo maior esfoliação nestes materiais [135].

Os halogênios são utilizados como aditivos retardantes de chama nos polímeros, porém o seu uso é controlado devido a contaminação ambiental. Em vista disso, uma outra alternativa para diminuir a flamabilidade dos polímeros é a adição de nanocargas para a preparação de nanocompósitos com propósito comercial [70,136,137]. A flamabilidade tanto dos nanocompósitos de poliamida 6 esfoliados quanto dos intercalados proporcionam retardamento à chama melhor do que o polímero puro [70,136,137].

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos principais a avaliação do tipo e do teor de argila nos nanocompósitos de poliamida 6 preparados com MMTNa^+ , $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, xisto (Xt) e xisto queimado (Xt_q). Para alcançar os objetivos principais foram determinadas as metas específicas necessárias para a realização destes, e são listados abaixo:

- a) Preparação dos nanocompósitos de poliamida 6 ($\bar{M}_n=18700$ g/mol) com 5 %g de MMTNa^+ , de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, de xisto (Xt) e de xisto queimado (Xt_q) em câmara de mistura;
- b) Avaliação das propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de poliamida 6 com 5 %g de MMTNa^+ , de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, de Xt e de Xt_q em função do tipo de argila utilizada nos nanocompósitos com a finalidade de optar pelas argilas que oferecessem melhor desempenho nestas propriedades para a matriz polimérica;
- c) Obtenção dos nanocompósitos de poliamida 6 com diferentes concentrações de MMTNa^+ , de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ e de Xt em câmara de mistura;
- d) Avaliação das propriedades dos nanocompósitos de poliamida 6 com MMTNa^+ , $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ e Xt em função da concentração em massa de argila nos nanocompósitos;
- e) Avaliação das formas cristalinas predominantes da poliamida 6 e dos seus nanocompósitos com 5 %g de MMTNa^+ , de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ e de Xt utilizando a técnica de DSC seguida da avaliação por microscopia óptica morfologia de cristalização de algumas destas amostras;

- f) Estudo da cristalização da poliamida e dos seus nanocompósitos $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, de MMTNa^+ sob condições não isotérmicas e da cinética de cristalização não isotérmica das amostras utilizando os modelos cinéticos, como Avrami, Ozawa e combinação de Avrami-Ozawa;
- g) Preparação dos nanocompósitos com MMTNa^+ e $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ na extrusora duplo parafuso utilizando duas poliamidas com pesos moleculares diferentes;
- h) Avaliação da dispersão da argila na matriz polimérica, das propriedades mecânicas e térmicas nos nanocompósitos em função do peso molecular da poliamida 6.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção são apresentados os materiais, os métodos de obtenção e de caracterização dos nanocompósitos.

3.1 Materiais

3.1.1 Polímeros

As poliamidas utilizadas neste trabalho foram a Poliamida 6, na forma granulada, produzida pela Companhia De Millus S.A. Ind e Com e comercializada sob o nome de Nylodur e a Poliamida 6 micronizada produzida pela Rhodia Engineering Plastics. Foi adotada a abreviatura para a poliamida 6 de PA6.

O peso molecular numérico médio (\overline{M}_n) das poliamidas foi obtido pelo inverso da média da concentração das moléculas da poliamida que foi determinada através de titulometria.

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\frac{[COOH] + [NH_2]}{2}} \quad (1)$$

onde: [COOH] é a concentração de grupos terminais carboxílicos e [NH₂] é a concentração de grupos terminais aminos da poliamida.

A determinação dos grupos funcionais terminais aminos e carboxílicos da poliamida 6 granulada e micronizada foram obtidas através de titulometria. A

metodologia utilizada para a determinação da concentração dos grupos terminais aminos da poliamida foi sugerida por Maréchal [138]. Aproximadamente 0,3 g da PA 6 foram dissolvidos em 20 mL de m-cresol a 190°C, em seguida esta solução foi titulada com uma solução padrão de HCl 0,01M em metanol/água (75/25 v/v) utilizando como indicador o amarelo de metila. Fez-se a titulação em branco com m-cresol para a correção da amostra titulada.

A concentração dos grupos terminais carboxílicos das duas poliamidas utilizadas neste trabalho foi determinada segundo a metodologia sugerida por Zimmerman [26]. Pesou-se cerca de 3 g de polímero que foram dissolvidas em 75 mL de álcool benzílico a 185°C, após titulou-se com solução padrão de NaOH etanólico 0,1M, utilizando fenoftaleína como indicador. Fez-se a titulação em branco com álcool benzílico para a correção da amostra titulada.

Tabela 1 - Caracterização das PA 6 quanto aos grupos terminais e ao peso molecular numérico médio

Poliamidas	[COOH] mol/g	[NH ₂] mol/g	\bar{M}_n g/mol
Poliamida 6*	$5,54 \times 10^{-5}$	$5,18 \times 10^{-5}$	18700
Poliamida 6 [#]	$7,07 \times 10^{-6}$	$3,66 \times 10^{-5}$	45800

[COOH]: concentração de grupos terminais carboxílicos; [NH₂]: concentração de grupos terminais aminos;
* Procedência da De Millus; [#] Procedência da Rhodia

Os dados da Tabela 1 mostraram que a concentração dos grupos carboxílicos foi maior do que a concentração dos grupos aminos para a PA6 da Rhodia. Já a PA6 da De Millus tem a mesma concentração dos dois grupos funcionais. As análises mostram que a poliamida da Rhodia tem o peso molecular numérico médio aproximadamente 2,5 vezes maior do que o da De Millus.

3.1.2 Argilas

As argilas utilizadas foram: a montmorilonita sódica (MMTNa⁺), as montmorilonitas modificadas organicamente (MMT-M₂(HT)₂N⁺) e (MMT-M₂(HT)₂N⁺). A montmorilonita natural (MMTNa⁺) apresenta distância interplanar (d_{001}) de 1,32 nm, calculada a partir da Lei de Bragg, e foi obtida da Aldrich Chemical Company, Inc. A argila montmorilonita organicamente modificada (MMT-M₂(HT)₂N⁺) comercializada pela

Southern Clay Products sob o nome Cloisite® 15A e apresenta $d_{001} = 3,20$ nm (informado pelo fornecedor), $d_{001} = 3,54$ nm e $d_{001} = 1,31$ nm (calculadas pela Lei de Bragg). Esta é uma montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário (2M2HT) com concentração de 125 meq/100g argila, onde MMT = montmorilonita, M = duas metilas e HT = dois grupamentos graxos hidrogenados. A montmorilonita modificada organicamente (MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺) é comercializada pela Southern Clay Products sob o nome Cloisite® 30 B, com $d_{001} = 1,89$ nm (informado pelo fornecedor) e $d_{001} = 1,89$ nm (calculado). É uma montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário (MT2EtOH) com concentração de 90 meq/100g argila, onde MMT = montmorilonita, M = uma metila, T = um grupamento graxo e EtOH = dois hidróxi etila.

Além dessas argilas, foi utilizado o xisto retornado (Xt) que é uma rocha metamórfica cristalina constituída de uma mistura orgânica e inorgânica, produzido pela Petrobrás de São Mateus do Sul – PR. Nesta unidade, as partículas de Xt foram peneiradas e somente foram utilizadas as que tiveram tamanhos menores que 700 mesh. Outra carga utilizada foi o xisto retornado queimado (Xt_q) na preparação dos nanocompósitos. Este é composto da parte inorgânica obtido através do xisto retornado que foi submetido à temperatura de 500°C durante 3 h (queima em mufla), com o propósito de queimar a parte orgânica existente.

As argilas MMTNa⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, Xt e Xt_q foram preparadas a partir de pó e, posteriormente as superfícies foram recobertas com uma camada de ouro, com o objetivo de analisar as suas morfologias. Foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando tensão de aceleração de 20 kV com aumento de 10000 vezes.

As composições químicas do xisto retornado, do xisto retornado queimado, da montmorilonita natural e da montmorilonita organicamente modificada (MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺) foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com um sistema de dispersão em energia (EDS) acoplado [99]. As amostras foram moldadas na forma de pastilha na prensa hidráulica Graseby, utilizando-se uma pressão de 10 ton. As pastilhas foram recobertas com uma camada de ouro fina com a finalidade de torná-las condutoras e após foram analisadas no microscópio.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho são listados abaixo:

- Câmara de mistura Haake Polylab Systems.
- Extrusora Haake (H25), modelo Rheomex PTW 16/25 de duplo parafuso com $L/D = 25$. O leito da extrusora é formado de cinco zonas de aquecimento com funções distintas: zona de alimentação tem um dosador de sólidos, zona de alimentação secundária formada de um dosador de líquidos, uma zona intermediária de mistura, zona de vácuo e compressão contra a matriz. A matriz é cilíndrica com comprimento de 20 mm e diâmetro de 1 mm.
- Difratorômetro de raios-X Siemens D-500.
- DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments.
- Máquina de Ensaios Universal EMIC, modelo DL 10.000.
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 com EDS incorporado.
- Ultramicrotômo Leica Ultracut UCT.
- Microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1200 Ex II.
- Microscópio de força atômica, modelo Nanoscope IIIa (Digital Instruments).
- Microscópio Óptico Leica modelo DMLM com sistema de aquecimento e resfriamento Linkam TMS 94 e câmara CCD para a aquisição de imagens.
- Prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM.
- Prensa hidráulica Graseby Specac, modelo 15.011.
- Mufla Elektro, modelo 12.

3.3 Nanocompósitos de poliamida 6

3.3.1 Processamento em câmara de mistura

A poliamida 6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol e as argilas MMTNa⁺, MMT-M₂(HT)₂N⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, Xt e Xt_q foram previamente secas em estufa a vácuo na temperatura de 80°C até as amostras atingirem massa constante.

O processamento foi realizado em câmara de mistura, inicialmente aquecida até 240°C e saturada com gás inerte. A velocidade dos rotores foi ajustada em 50 rpm

e o tempo de mistura foi de 5 minutos. Após a mistura, os nanocompósitos foram armazenados sob vácuo para evitar absorção de umidade.

3.3.2 Processamento em extrusora de duplo parafuso

As poliamidas 6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol e com $\bar{M}_n = 45800$ g/mol e as argilas foram previamente secas a 80°C em estufa a vácuo durante três dias. A PA6 foi misturada com argila e com 1 %g de óleo mineral sobre agitação média durante 20 minutos.

3.3.2.1 Obtenção dos nanocompósitos de poliamida 6

A mistura dos “pellets” da PA6 com argila foi adicionada na extrusora através de um dosador, utilizando a velocidade de alimentação de 30 rpm, quando a quantidade de argila foi de 5 %g. Para teores maiores, a alimentação foi manual. Para todas as formulações foi utilizada a velocidade dos parafusos de 100 rpm e o perfil de temperatura de 220/230/230/240/240 °C.

Para a obtenção dos nanocompósitos com a PA6 micronizada, mesmo com 5 %g, foi necessária a alimentação manual devido ao entupimento do dosador. As condições de processamento utilizadas foram velocidade dos parafusos de 100 rpm e perfil de temperatura de 220/230/230/240/240 °C.

3.3.3 Caracterização dos nanocompósitos

As PA6 e os nanocompósitos preparados com as argilas, o xisto retornado e o xisto retornado queimado foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (MFA), microscopia óptica com luz polarizada e ensaios mecânicos de tração.

3.3.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica por calorimetria diferencial de varredura fornece os valores de temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), da entalpia de fusão (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) das amostras. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação [139].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (2)$$

onde: ΔH_m é obtido através da área do pico endotérmico, ΔH_m^0 é entalpia de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em massa da PA6 no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 para a PA6 é de 230 J/g [140].

Os experimentos foram realizados em um equipamento DSC que foi calibrado utilizando-se índio como padrão. Três tipos de análises foram realizados:

- Para a obtenção das temperaturas de fusão e de cristalização e do grau de cristalinidade foram utilizadas em torno de $7,0 \pm 0,3$ mg das PA6 e dos nanocompósitos. Com o objetivo de eliminar a história térmica, a amostra foi submetida, sob atmosfera de nitrogênio, ao aquecimento até 240°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e foi mantida por 5 minutos. Após, a amostra foi resfriada até 30°C na mesma taxa, determinando-se assim, a temperatura de cristalização (T_c) do polímero. O ciclo foi repetido e os valores de T_m e de ΔH_m foram obtidos do pico de fusão.
- Para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica da PA6 e dos nanocompósitos, pesou-se $6,0 \pm 0,3$ mg de amostra e esta foi submetida a um aquecimento de até 240°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio, e foi mantida por 5 minutos nessa temperatura. Após, a amostra foi resfriada até 30°C , utilizando diferentes taxas de resfriamentos (ϕ) (1, 2, 4, 6, 8 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$) para cada amostra, obtendo-se o pico da temperatura de cristalização (T_c).
- Para avaliar as formas cristalinas da poliamida em temperaturas pré-determinadas [88], foi realizado um tratamento térmico na PA6 e nos nanocompósitos. A massa de amostra utilizada foi de $6,0 \pm 0,5$ mg. Primeiramente, a amostra foi submetida ao aquecimento até 240°C em banho de óleo e mantida a essa temperatura por 10 minutos. Em seguida, a amostra foi mantida em um outro banho de óleo com a temperatura da isoterma previamente controlada (150 , 170 , 180 e 210°C) durante 3 horas. Ao término do período, a amostra foi congelada em nitrogênio líquido para evitar a cristalização subsequente. A seguir, a amostra foi submetida ao aquecimento até 240°C na taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a distância interplanar (d) entre as camadas da argila, isto é feito medindo a posição dos picos máximos característicos das argilas, que são detectados a baixo ângulo e através destes foi calculada utilizando-se a lei de Bragg [97]:

$$d = \frac{\lambda.n}{2.\text{sen } \theta} \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação dos raios-X, n é a ordem da difração, θ é o ângulo de difração. A técnica de difração de raios-X também permite a determinação das estruturas cristalinas do polímero [94].

As amostras das argilas foram analisadas na forma de pó e as amostras da PA6 e dos seus nanocompósitos na forma de filmes. Para a obtenção dos filmes, as amostras foram submetidas à moldagem por compressão na temperatura de 240°C em prensa hidráulica Carver. Aproximadamente 2,0 g de amostra foi colocada entre placas de poliéster de 10 cm x 10 cm e após, entre duas placas de alumínio. Este conjunto foi para a prensa durante 15 minutos na temperatura desejada e na pressão atmosférica para a completa fusão do polímero. Após, o conjunto foi submetido a uma pressão de 2lb por 3 min. Dessas placas foram cortados os corpos de prova de 4 cm x 4 cm de largura.

As medidas de difração de raios-X utilizaram radiação de CuK_α com filtro de Ni com comprimento de onda de 1,541 Å. As condições de análise foram de ângulo inicial (2θ) igual a 2° até 30°, passo de 0,05° e tempo por ponto de 2 s.

3.3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol foram preparados por compressão em um molde vazado de dimensões 10 cm de comprimento e 1 cm de largura, na prensa hidráulica, usando 20 ton de pressão na temperatura de 240°C. O material foi cortado na secção vertical, no qual foi utilizada esta face para o ultramicrotomo. Para a obtenção dos cortes da amostra de PA6/MMTNa⁺ (95/5 g%), foi utilizada a câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo e esta foi mantida na temperatura de 0°C. Posteriormente, com o auxílio de lâmina de vidro, obteve-se cortes ultra-finos com espessura de aproximadamente 80 nm, que foram coletados em telas de cobre de 200 mesh. Já as amostras de PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ com 2 e 5

g% de argila, de PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ na proporção de 95/5 g%, de PA6/Xt (95/5 g%) e de PA6/Xt_q (95/5 g%) foram cortadas à temperatura ambiente com lâmina de diamante no ângulo de 35°. Os cortes obtidos tiveram espessura de 80 nm e foram coletados em telas de cobre de 200 mesh. Não foi possível obter cortes dos nanocompósitos preparados em extrusora, porque as amostras não formavam filmes uniformes e tinham aparência esfarelada.

Todas as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão com tensão de aceleração de 80 kV.

3.3.3.4 Microscopia de força atômica (MFA)

As amostras de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol e dos nanocompósitos foram caracterizados por microscopia de força atômica (MFA) no modo de contato intermitente Tapping Mode™ com o objetivo de verificar a dispersão das cargas na matriz polimérica e as topografias das superfícies. Foram utilizados os modos topográfico e fase.

As amostras foram preparadas por compressão em um molde vazado de dimensões 10 cm de comprimento e 1 cm de largura, na prensa hidráulica utilizando 20 ton de pressão na temperatura de 240°C. Após, estas foram trimadas com lâmina de vidro à temperatura ambiente utilizando o ultramicrótomo.

As superfícies das amostras foram limpas com acetona com o objetivo de eliminar contaminantes. Posteriormente, as varreduras foram analisadas com pontas padrão de Si em um scanner E (varredura horizontal de 1 a 15 μm e deslocamento vertical de até 3 μm). A amplitude de oscilação das sondas foi setada com um sinal de aproximadamente 3V.

3.3.3.5 Ensaios mecânicos de tração

As propriedades mecânicas são parâmetros do material que determinam sua resposta quando submetido a um determinado esforço mecânico. As propriedades mecânicas analisadas neste trabalho foram a tensão no ponto de ruptura (σ) e o módulo de elasticidade (E), que é um parâmetro que mede resistência à deformação [141].

Para a confecção dos corpos de prova das amostras foi utilizada a norma ASTM D 882-02. Foi usado um molde formado de uma placa de alumínio vazada de 10 cm x 10 cm, esta foi revestida por duas placas de poliéster e por duas placas finas

de alumínio. Aproximadamente 5,0 g da amostra foram colocados no molde vazado. Este conjunto foi para a prensa durante 15 minutos, na temperatura de 240°C e na pressão atmosférica para a completa fusão do polímero. Posteriormente, o conjunto foi submetido a uma pressão de 20 ton por 2 min e após, foi prensado com 8 lb por 2 min para expulsão de bolhas. A amostra foi retirada e cortada em corpos de prova de 1cm de largura e estes foram mantidos sob vácuo. Estes corpos de prova foram utilizados para os testes mecânicos.

Os testes de tensão versus deformação foram realizados na Máquina de ensaios com célula de carga de 5000 N, sob velocidade de 50 mm/min e à temperatura ambiente, conforme a norma ASTM D 882-02. Os resultados foram obtidos em média de 10 corpos de prova de cada amostra.

3.3.3.6 Microscopia óptica de luz polarizada

Esta técnica é utilizada no estudo da cristalização de polímeros e permite avaliar a forma e a dimensão dos cristais. Quando é acoplado ao microscópio a uma placa aquecida com temperatura controlada é possível a determinação da velocidade de nucleação e de crescimentos dos cristais [142].

As amostras da PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol e dos seus nanocompósitos preparados com 5 %g de MMTNa⁺, de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e de Xt foram analisadas utilizando-se filmes obtidos por prensagem a quente. As análises foram realizadas em um microscópio óptico utilizando-se uma placa de aquecimento. Os filmes foram aquecidos até a temperatura de 250°C e foram mantidos nesta temperatura durante 5 minutos. Em seguida, as amostras foram resfriadas rapidamente a uma taxa de 130°C/min até a temperatura de 210°C. O tempo total de cristalização isotérmica foi de 5 minutos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às argilas, o xisto, o xisto queimado e aos nanocompósitos das poliamidas 6 com as montmorilonitas.

4.1 Caracterização das montmorilonitas, do xisto e do xisto queimado

A análise da composição química qualitativa das argilas $MMTNa^+$, $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$, do xisto (Xt) e do xisto queimado (Xt_q) foram determinadas pelas informações fornecidas pelo fabricante e pela análise de EDS.

4.1.1 Análise da composição química

De acordo com a literatura [49], a montmorilonita é formada na sua maior proporção por alumino-silicatos e tem estrutura química, $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M = cation monovalente, x = grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3) [49,50]. A análise de EDS (Figura 27) mostra que a $MMTNa^+$ apresenta os elementos químicos Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe, O, Na, que é semelhante aos encontrados na literatura [49].

A $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$ é uma montmorilonita modificada organicamente. Esta montmorilonita é semelhante a $MMTNa^+$ [49,50] e o modificador orgânico utilizado é um sal de amônio quaternário que apresenta estrutura química de $(EtOH)_2M_1T_1N^+$ [143], onde M_1 é um metil, T_1 um grupo graxo, $(EtOH)_2$ dois grupos hidróxi etila e N^+

um sal de amônio quaternário. O grupo graxo é uma mistura de cadeias com 65% de segmentos de 18 carbonos, 30% de segmentos de 16 carbonos e 5% de segmentos de 14 carbonos. A análise de EDS (Figura 28) mostra que além dos elementos encontrados na MMTNa^+ , a montmorilonita modificada organicamente possui também carbono proveniente do grupo graxo, que está em grande quantidade no sal de amônio.

O xisto (Xt) é formado por uma mistura inorgânica (composta por silicatos) e orgânica [19]. Com o auxílio da análise da composição química do xisto por EDS (Figura 29), é possível verificar que os componentes são similares aos da montmorilonita sódica, incluindo também Ti, Ni e Cr. A análise do xisto queimado (Xt_q) (Figura 30) mostra a ausência de carbono causada pelo processo de queima, o Xt_q apresenta um conjunto de picos semelhante ao do Xt (Figura 29).

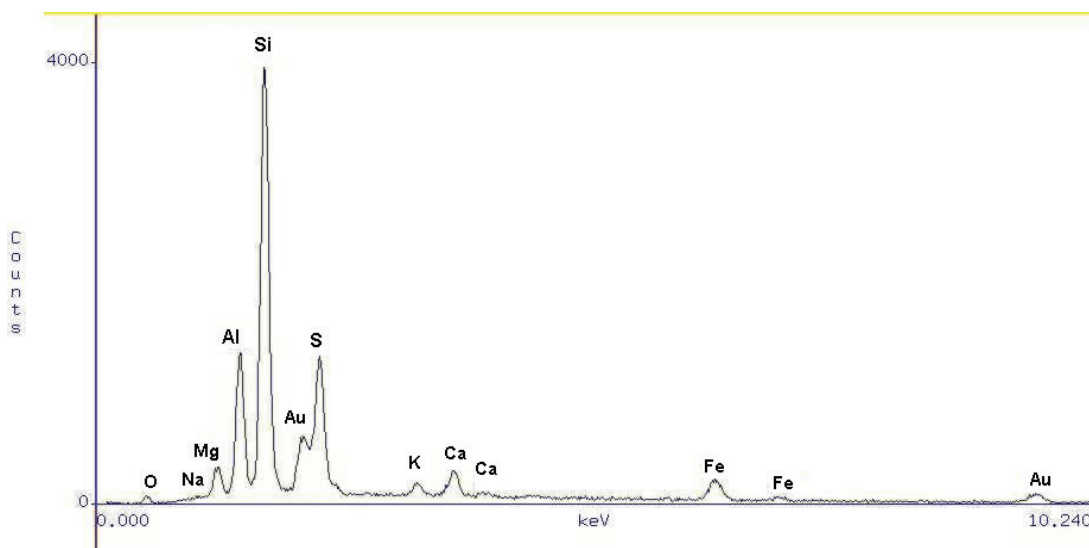


Figura 27. Espectro de EDS para a MMTNa^+

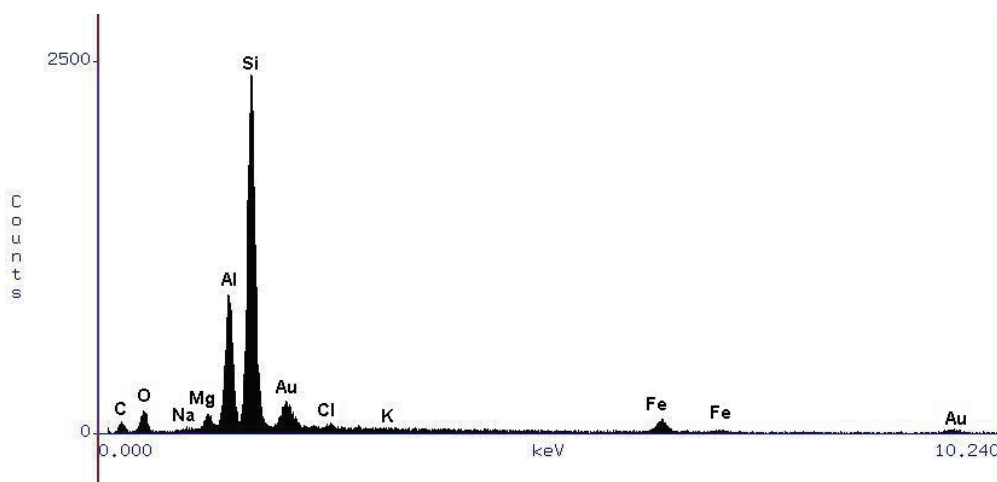


Figura 28. Espectro de EDS para a $\text{MMT-(EtOH)}_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$.

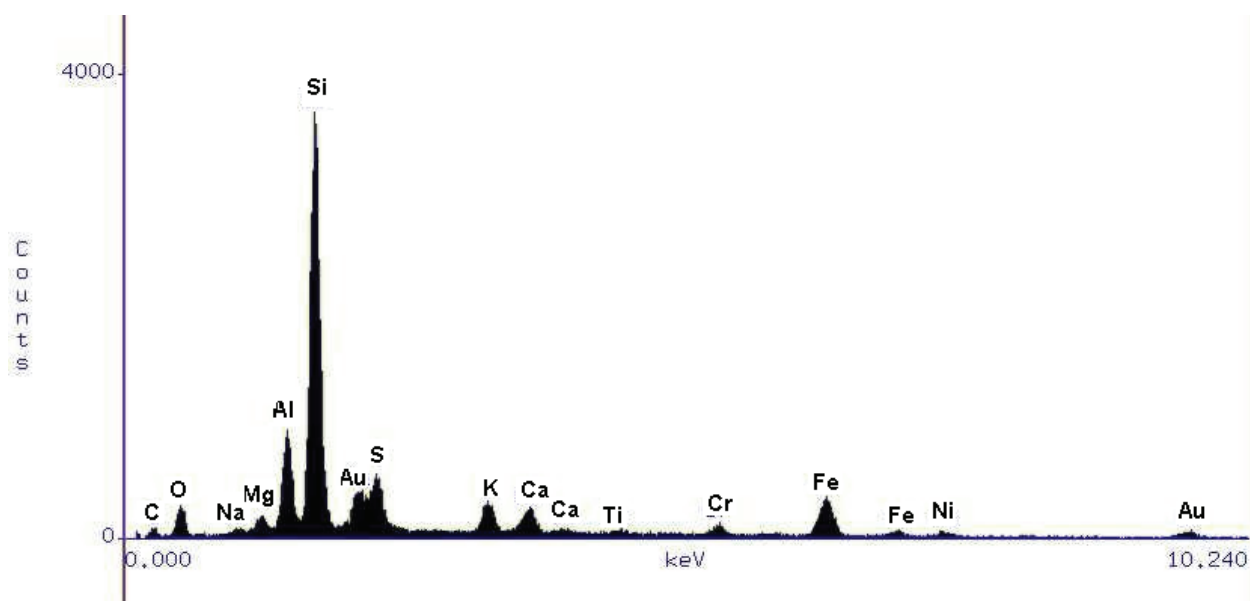


Figura 29. Espectro de EDS para o Xt.

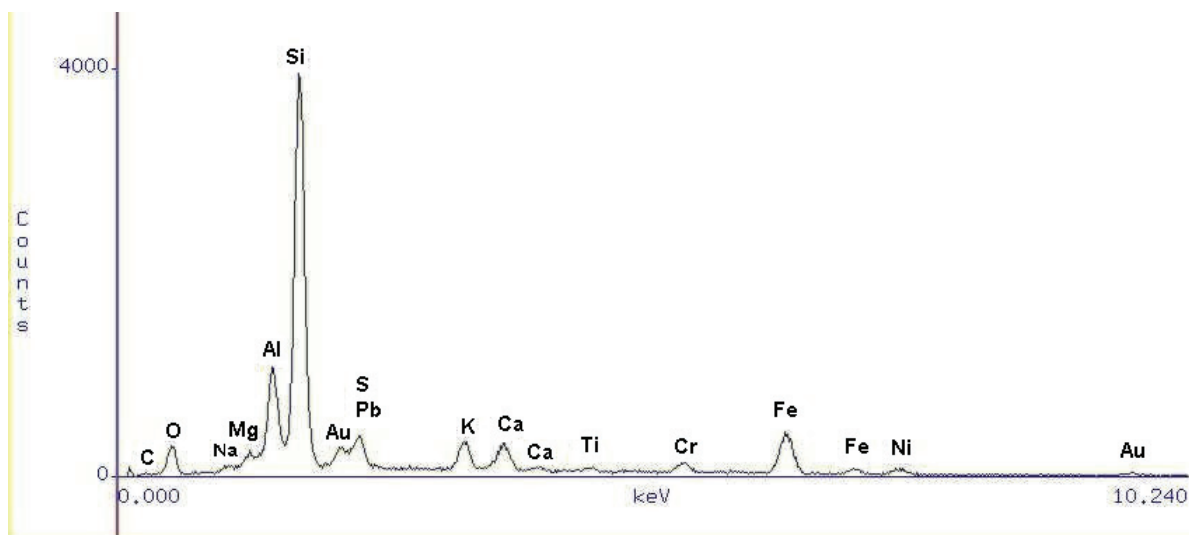


Figura 30. Espectro de EDS para o Xt_q.

4.1.2 Análise da estrutura e da morfologia

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para caracterizar o ordenamento das camadas das argilas nos nanocompósitos, visto que a montmorilonita apresenta reflexão primária (d_{001}), que é relacionada com o empilhamento das camadas da argila [144]. A distância interplanar, d_{001} , pode ser calculada pela posição do pico (2θ) utilizando a Lei de Bragg, de acordo com a equação (3).

Os difratogramas das argilas em pó $\text{MMT-M}_2(\text{HT})_2\text{N}^+$, $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ e MMTNa^+ estão apresentados na Figura 31. O difratograma da argila MMTNa^+ tem um pico alargado em $2\theta = 6,9^\circ$, que corresponde a uma distância interplanar de

$d = 1,32$ nm, calculada pela equação 5. A argila modificada organicamente MMT- $M_2(HT)_2N^+$ tem um pico máximo em $2\theta = 2,75^\circ$ com $d = 3,54$ nm e outro pico máximo também em $2\theta = 6,9^\circ$ ($d = 1,31$ nm). Este pico em $6,9^\circ$ sugere que uma pequena porcentagem do Na^+ não foi substituída pelo sal de amônio quaternário. A MMT- $(EtOH)_2M_1T_1N^+$ apresenta um pico máximo que corresponde a $2\theta = 4,75^\circ$ com distância interplanar de 1,89 nm. As análises de difração de raios-X indicam que, em ambos os casos, os tratamentos com os sais de amônio quaternários nas montmorilonitas (MMT- $M_2(HT)_2N^+$ e MMT- $(EtOH)_2M_1T_1N^+$) foram eficazes, levando a intercalação das camadas da argila, conforme observado pelo aumento da distância interplanar basal.

A argila MMT- $M_2(HT)_2N^+$ tem 125 meq/100 g de modificador orgânico [145] e a argila MMT- $(EtOH)_2M_1T_1N^+$ tem 90 meq/100 g de modificador orgânico [145]. O excesso de modificador orgânico na argila MMT- $M_2(HT)_2N^+$ e os dois grupos graxos hidrogenados volumosos na estrutura do modificador são responsáveis pelo aumento significativo nas distâncias interplanares das suas camadas [82,144].

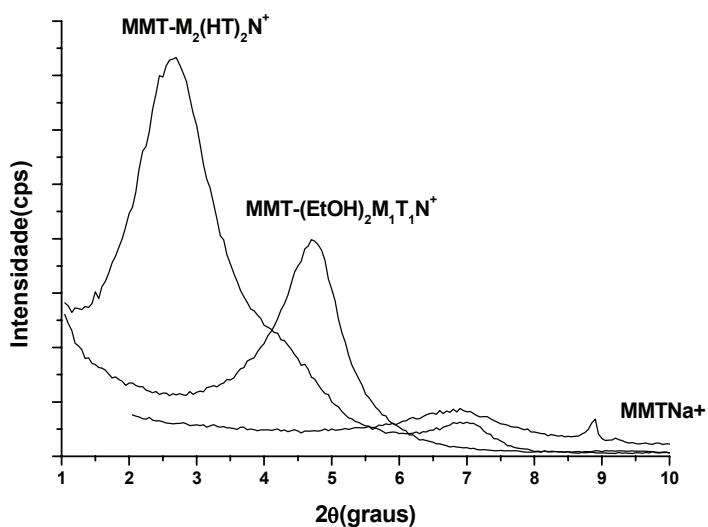


Figura 31. Difratogramas de raios-X das argilas MMT- $M_2(HT)_2N^+$, MMT- $(EtOH)_2M_1T_1N^+$ e MMT Na^+ .

Na Figura 32, é apresentada a sobreposição dos difratogramas de raios-X das argilas em pó, do xisto e do xisto queimado. Observa-se que o xisto tem duas elevações, uma apresenta o máximo em $2\theta = 3,55^\circ$ com $d = 2,54$ nm e a outra tem $2\theta = 8,84^\circ$ com $d = 1,02$ nm. A elevação em $2\theta = 3,55^\circ$ pode ser relacionado à porção da argila que contém compostos orgânicos entre as camadas, o que gera o aumento da distância interplanar entre elas. O xisto queimado apresenta um ombro alargado e

um deslocamento para ângulo menor comparado com a elevação em $2\theta = 3,55^\circ$ observada no xisto. Isto indica que o ordenamento das camadas da argila foi destruído durante a incineração da parte orgânica no xisto queimado.

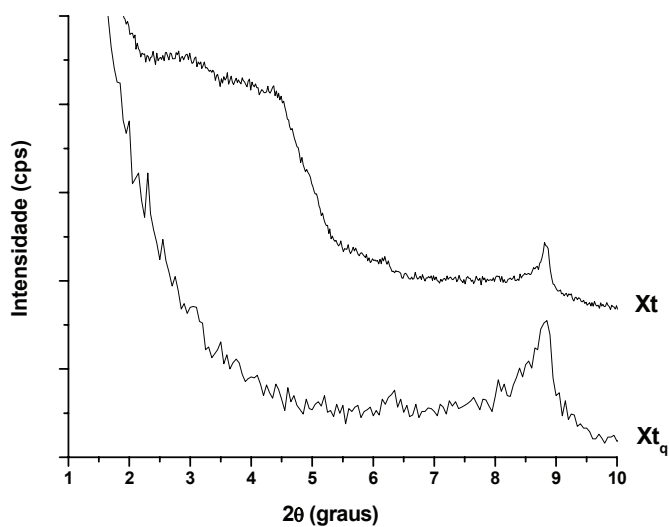


Figura 32. Sobreposição dos difratogramas de raios-X do xisto e do xisto queimado.

As morfologias das argilas em pó MMTNa^+ , $\text{MMT-(EtOH)}_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, Xt e Xt_q foram caracterizadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figuras 33 (a-d) são mostradas micrografias das argilas MMTNa^+ , $\text{MMT-(EtOH)}_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, Xt e Xt_q. Observa-se que todas as argilas têm morfologia de folhas com área superficial grande e com espessura pequena, como indicado na literatura [68].

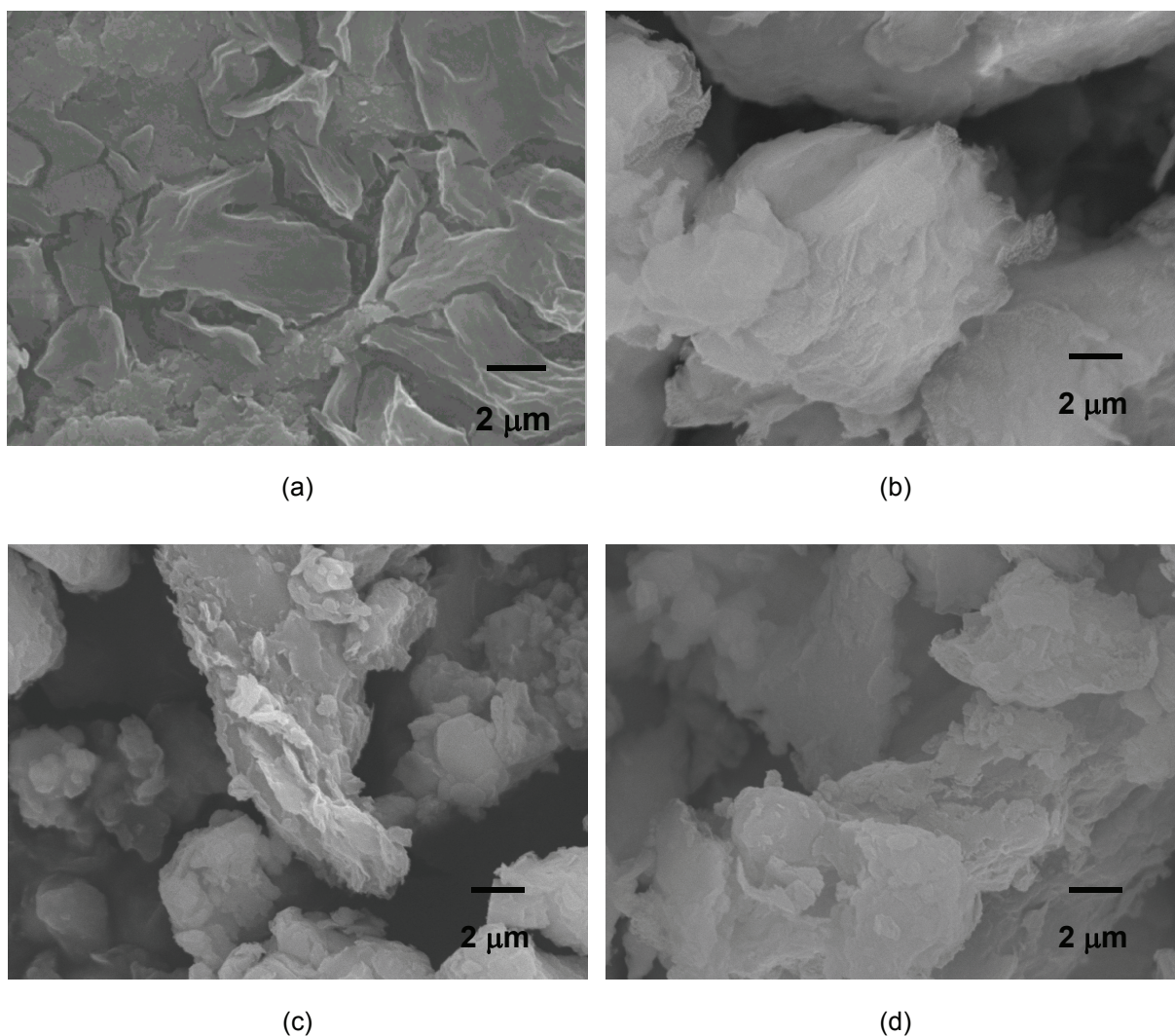


Figura 33. Micrografias das argilas MMTNa⁺ (a), MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (b), Xt (c) e Xt_q (d).

4.2 Nanocompósitos de poliamida 6

Os nanocompósitos de PA6 foram preparados em câmara de mistura e em extrusora. As misturas foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios-X (DRX), de microscopia eletrônica de transmissão (MET), de microscopia de força atômica (MFA), de ensaios mecânicos por tração e de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

4.2.1 Nanocompósitos de poliamida 6 obtidos na câmara de mistura

A ênfase desta etapa do trabalho foi de avaliar o efeito do tipo e da concentração de argila nas propriedades dos nanocompósitos.

4.2.1.1 Efeito do tipo de argila na microestrutura dos nanocompósitos de poliamida 6

Foram obtidos nanocompósitos de PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) com 5 %g das argilas MMTNa⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, MMT-M₂(HT)₂N⁺, Xt e Xt_q.

4.2.1.1.1 Análise morfológica

A estrutura em camadas da argila pode ser observada no DRX pela presença de um pico de reflexão característico na faixa de $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$. A largura do pico indica a presença de uma distribuição de distâncias interplanares entre as folhas. No processo de formação do nanocompósito, a intercalação é caracterizada pelo deslocamento do pico característico da argila para ângulos menores. Já o nanocompósito esfoliado não apresenta reflexão no DRX, devido à ausência do ordenamento das folhas na matriz polimérica. A PA6 não apresenta pico de reflexão nessa região de baixo ângulo.

A dispersão da argila na matriz polimérica foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por microscopia de força atômica (MFA). A técnica de microscopia eletrônica de transmissão analisa a parte interna do polímero, pois o feixe de elétrons ultrapassa o filme da amostra. Na amostra, a matriz polimérica representa a região em claro e as regiões escuras correspondem às folhas da argila. Na MFA foi analisada a imagem topográfica e de contraste de fase, que se origina pela diferença da rigidez das fases, entre outros parâmetros. Esta técnica analisa a superfície da amostra e fornece informações como a segregação das fases poliméricas, porém não é clara para identificar os domínios exatos da argila, como foi visto nas imagens obtidas para alguns nanocompósitos preparados com xisto e xisto queimado. Na literatura, esta técnica não é muito utilizada para avaliar a morfologia de nanocompósitos poliméricos. Em vista disso, buscou-se neste trabalho relacionar as imagens obtidas por MET com MFA. Entretanto, as informações obtidas das imagens de MFA não resultaram muito conclusivas em relação às imagens de MET. As micrografias dos nanocompósitos preparados com MMTNa⁺ obtidas para MET e MFA foram extremamente coerentes e através da MFA verificou-se que estas argilas realmente enrolam e estão dispersas na matriz no formato esférico. A Figura 34 mostra as imagens topográficas (a,c,e) e de contraste de fase (b,d,f) da PA6 obtida pela microscopia de força atômica. Na MFA, foi realizada uma varredura da superfície da PA6 para avaliar a estrutura do polímero. Através da MFA observa-se que a PA6

pura apresenta estrutura fibrosa (Figura 34). A Figura 35 mostra os resultados obtidos para o nanocompósito com 5 g% da MMTNa⁺ para as análises por DRX, MET e MFA.

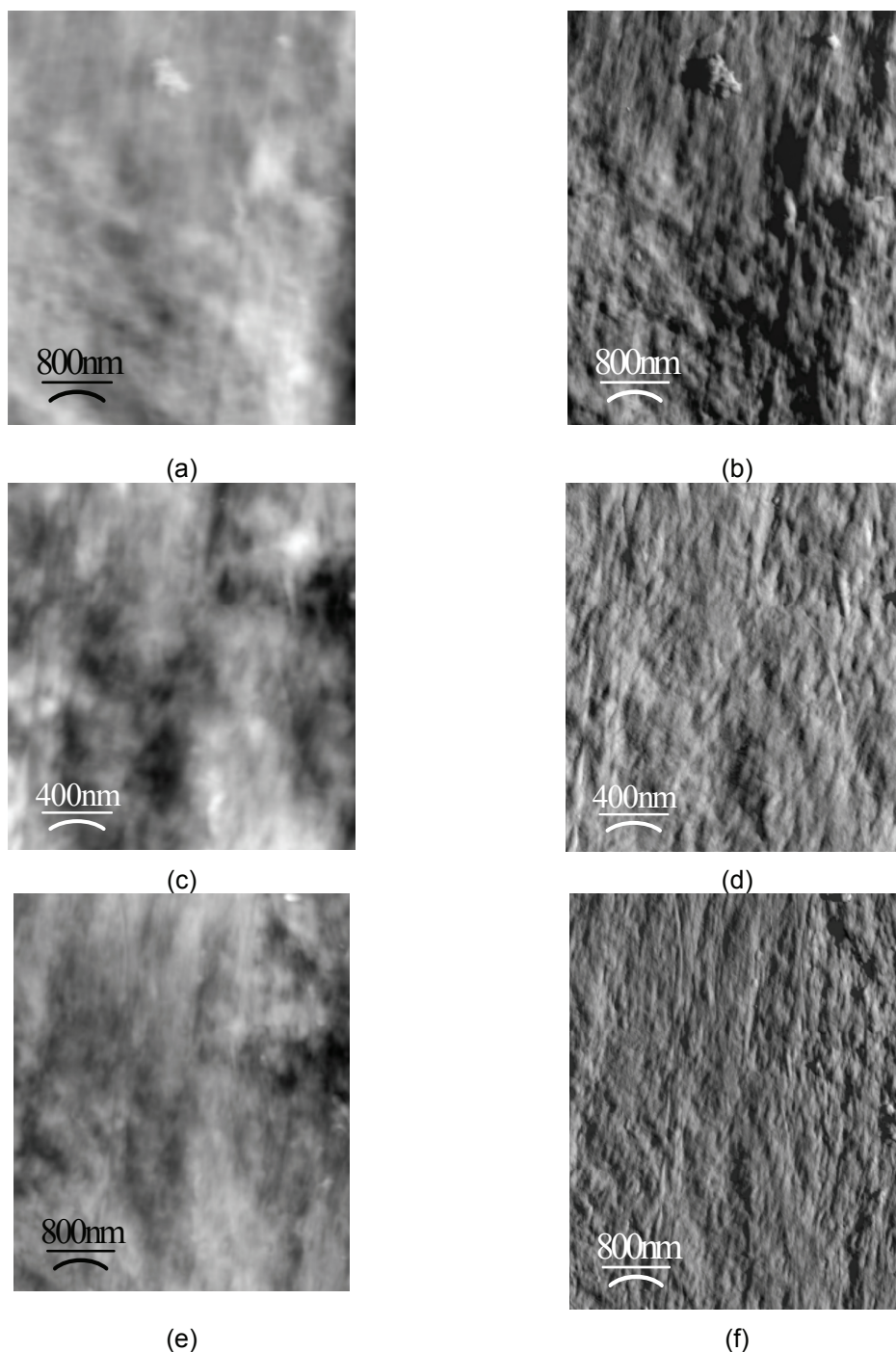


Figura 34. Imagem de MFA topográfica (a), (c), (e) e fase (b), (d), (f) da PA6. Os tons de cinza cobrem variações de altura entre 0 a 138nm e de fase entre -14 a 27° .

O nanocompósito não apresentou o pico característico da argila MMTNa⁺ na difração de raios-X, o que é um indicativo da estrutura esfoliada. Entretanto, as imagens de MET e de MFA (Figuras 35 (b), (c) e (d)) indicam que as folhas da argila estão dispersas em aglomerados na forma de esferas aparentemente, causados pelo enrolamento das folhas finas (regiões escuras na Figura 35 (b)). Tanto no MET como

no MFA, foi observado que a dispersão das partículas da argila não é homogênea na matriz polimérica. Na Figura 35 (d), nota-se em detalhe a estrutura lamelar do polímero e regiões esféricas atribuídas à fase da argila.

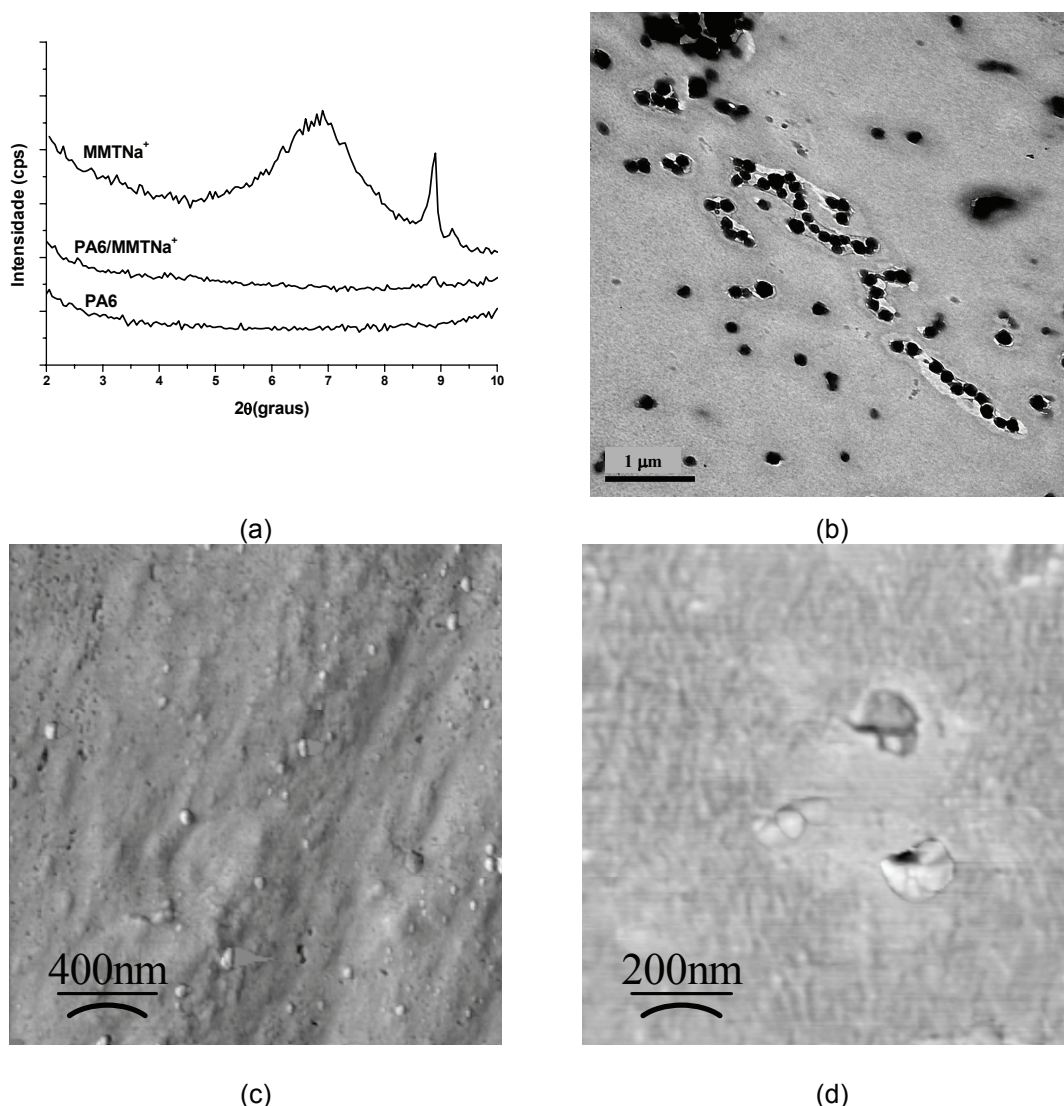


Figura 35. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da argila, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de MMTNa⁺ (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de MMTNa⁺.

A Figura 36 apresenta a sobreposição dos difratogramas de raios-X da poliamida 6, do xisto queimado e do nanocompósito com 5 %g de Xt_q bem como as imagens obtidas por MET e por MFA do nanocompósito com 5 %g de Xt_q. O difratograma (Figura 36 (a)) do nanocompósito com PA6/Xt_q não apresenta o pico de reflexão da estrutura em camadas. A imagem do MET indica morfologia com pequenos aglomerados de xisto queimado dispersos na matriz da poliamida 6. Foi somente analisada a imagem da MET porque, observa-se que através da MFA (Figura 36 (c)) não é possível concluir se a carga foi arrancada durante o processo de polimento da superfície ou se houve a inserção regular da poliamida entre as camadas

do xisto queimado, comprovando a dificuldade de interpretação das imagens obtidas por microscopia de força atômica.

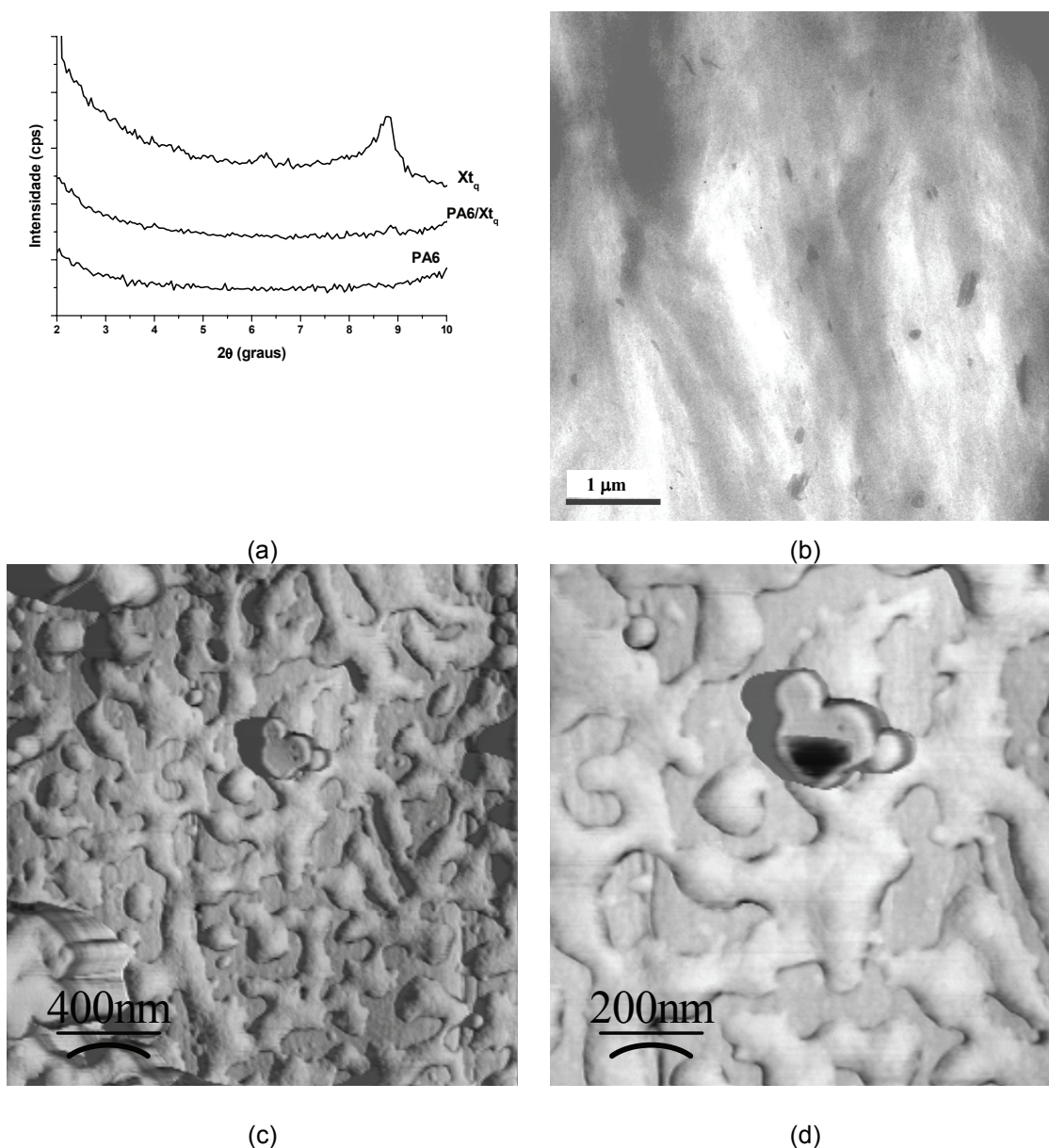
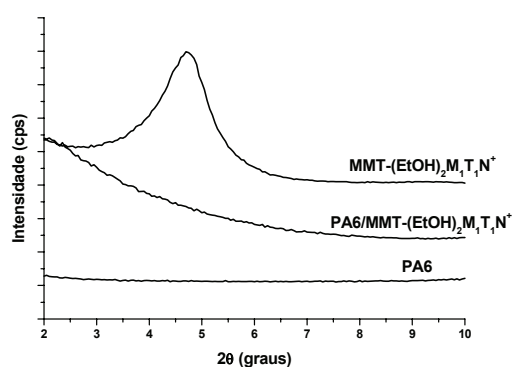


Figura 36. Sobreposição dos difratogramas de raios-X do xisto queimado, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de Xt_q (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de Xt_q.

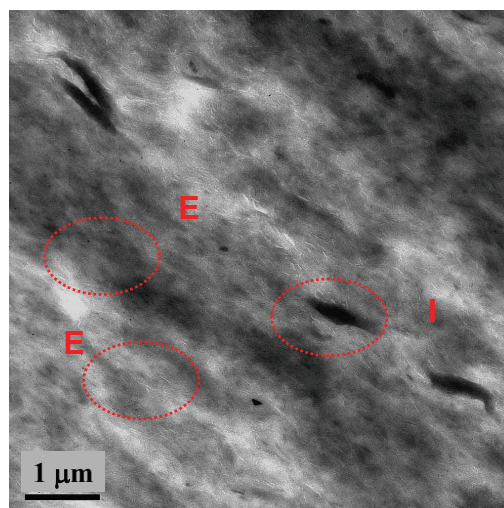
A Figura 37 mostra a sobreposição dos difratogramas e as imagens obtidas no MET e no MFA do nanocompósito com 5 %g da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺. Observa-se no DRX que o nanocompósito com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ apresenta um sinal de difração na faixa 2θ entre 5° a 2°, o que sugere que as folhas estão dispersas aleatoriamente na matriz polimérica [8,82]. No entanto, a imagem de MET mostra que o nanocompósito tem um sistema misto, com regiões esfoliadas (E) e intercaladas (I), que é melhor visualizado na Figura 37 (b) [82]. Nota-se na imagem de MET (Figura 37

(b)), também, a existência de “estrias” brancas. Supõe-se que estas estrias são zonas de argila esfoliada arrancadas durante o polimento da superfície no processo de obtenção do corte na ultramicrotomia. Nas imagens de MFA observam-se regiões alongadas (em tons brancos) e zonas escuras de formato irregular, aparentemente associadas a fase rígida da argila. As argilas (A) são sinalizadas na Figura 37 (c) e (d). Através destes resultados, pode-se supor que as partículas de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ apresentam distribuição de tamanhos variados de partículas, apresentando uma estrutura mista.

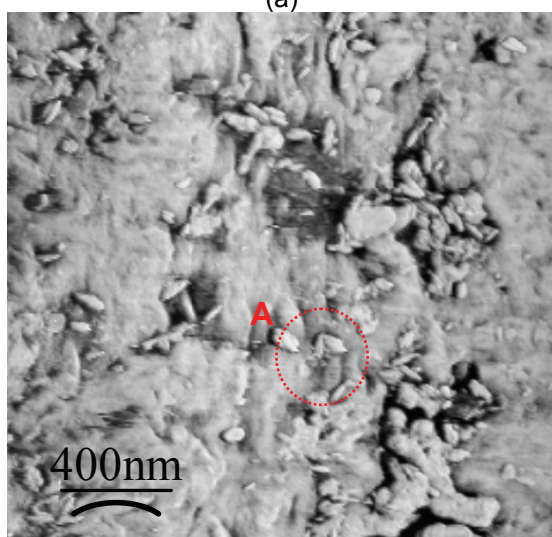
O nanocompósito preparado com Xt também apresentou aglomerados de camadas (Figura 38 (b)). As imagens de microscopia de força atômica (Figuras 38 (c) e (d)) parecem indicar que o xisto encontra-se recoberto por uma camada de polímero.



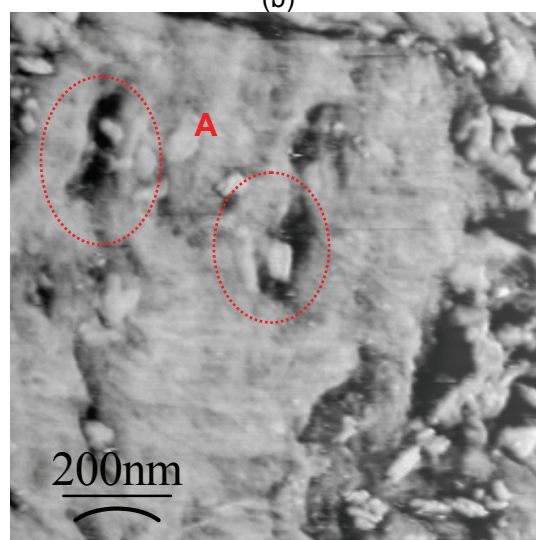
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 37. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$.

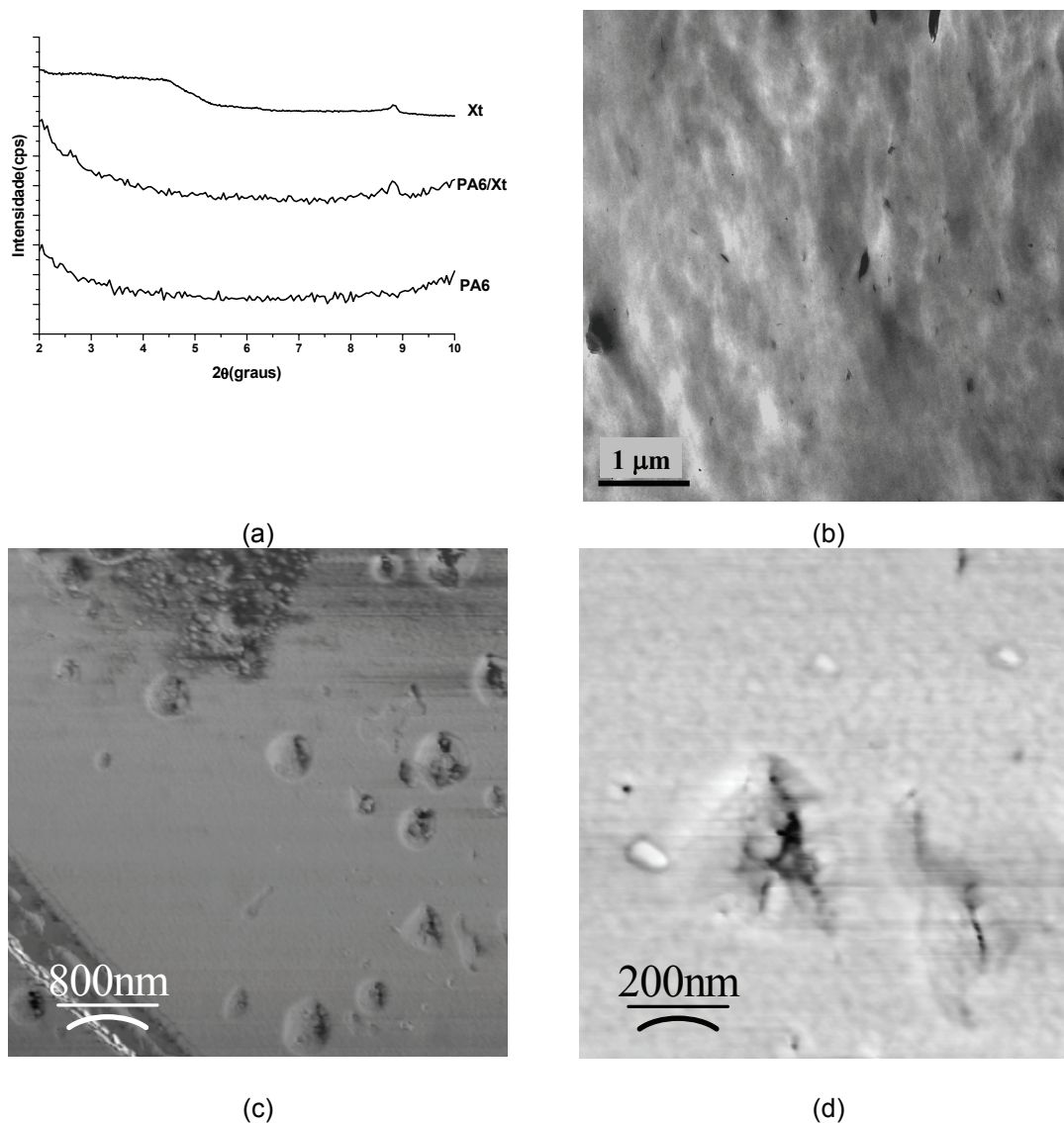


Figura 38. Sobreposição dos difratogramas de raios-X do xisto, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de Xt (a), micrografias de MET (b) e das imagens de MFA (c) e (d) do nanocompósito com 5 %g de Xt.

A Figura 39 (a) mostra os difratogramas de raios-X e a imagem obtida no MET do nanocompósito com 5 %g da $MMT-M_2(HT)_2N^+$ (Figura 39 (b)). No DRX, para o nanocompósito são detectados dois picos, um em $2\theta = 2,63^\circ$ ($d = 3,42$ nm), referente a argila modificada pelo composto orgânico e outro em $2\theta = 5,27^\circ$ ($d = 1,90$ nm), atribuído a intercalação da $MMTNa^+$. A morfologia do nanocompósito com $MMT-M_2(HT)_2N^+$ foi de estrutura mista aparecendo folhas aglomeradas (A), algumas intercaladas (I) e esfoliadas (E). Esta argila modificada apresentou a pior dispersão na matriz da poliamida porque é composta por grupos graxos grandes e apolares que dificultam a interação entre a poliamida e o silicato, e também porque a argila tem excesso de modificador orgânico na sua estrutura [82]. O nanocompósito preparado com a $MMT-(EtOH)_2M_1T_1N^+$ (Figura 37 (b)) tem mais regiões esfoliadas do que o com a $MMT-M_2(HT)_2N^+$ (Figura 39 (b)) [82]. Supõe-se que esse melhor desempenho da

MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ é devido a presença dos dois grupos hidróxi etila que facilitam a difusão da cadeia polimérica entre as galerias da argila, pois têm afinidade química com a poliamida polar.

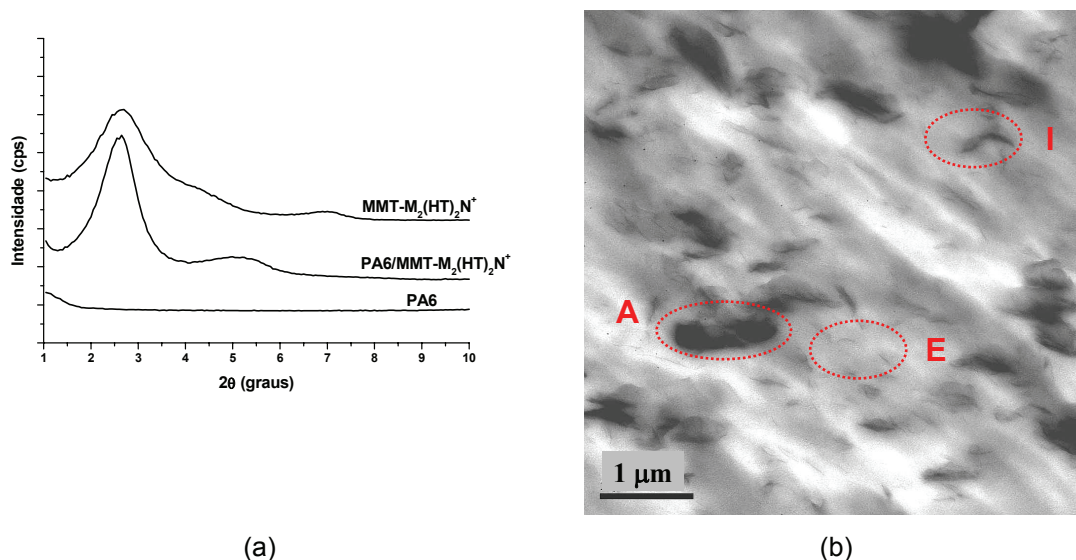


Figura 39. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da MMT-M₂(HT)₂N⁺, da PA6 e do nanocompósito com 5 %g de MMT-M₂(HT)₂N⁺ (a) e micrografia de MET do nanocompósito com 5 %g de MMT-M₂(HT)₂N (b).

4.2.1.1.2 Propriedades mecânicas

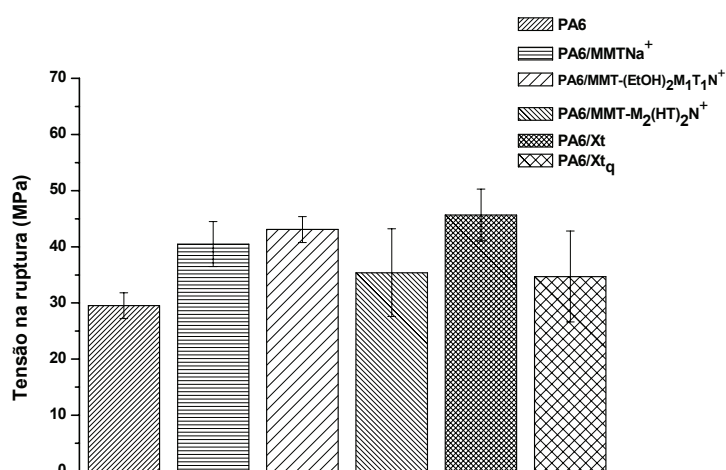
Os fatores que influenciam as propriedades mecânicas das amostras são as condições de preparação e de ensaio, o peso molecular, o grau de cristalinidade e a interações de interface polímero - argila. A argila atua como carga reforçante na matriz da poliamida 6 e a interação entre a carga e a matriz do compósito está centrada nas características da interface entre elas. A principal função da interface é permitir uma transferência eficaz de tensão da matriz para o reforço. A afinidade química entre a carga e a matriz permite que as tensões mecânicas sofridas pelo compósito sejam transferidas com mais eficiência da matriz para a carga, o que conseqüentemente promove melhores propriedades mecânicas ao material [146].

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das medidas do módulo elástico (E) e de tensão na ruptura (σ_r). Os nanocompósitos apresentam propriedades mecânicas melhores do que a PA6 processada. Essa melhoria é atribuída à presença da argila e da boa adesão entre a matriz polimérica e a carga [82].

Tabela 2 - Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de poliamida 6

Amostras	g (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)
PA6 _{processada}	100	29 ± 2	0,9 ± 0,1
PA6/MMTNa ⁺	95/5	40 ± 4	1,3 ± 0,2
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	43 ± 2	1,5 ± 0,2
PA6/MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺	95/5	35 ± 8	1,1 ± 0,3
PA6/Xt	95/5	46 ± 5	1,7 ± 0,1
PA6/Xt _q	95/5	35 ± 8	1,3 ± 0,4

A Figura 40 mostra a comparação da tensão na ruptura para a poliamida 6 processada e para os nanocompósitos. Os nanocompósitos com morfologia mais esfoliada apresentaram os maiores aumentos na tensão na ruptura.

**Figura 40.** Tensão na ruptura para a PA6 e para os nanocompósitos com 5 %g de MMTNa⁺, de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, de MMT-M₂(HT)₂N⁺, de Xt e de Xt_q.

A Figura 41 mostra a comparação do módulo elástico para a PA6 processada e para os nanocompósitos. Os nanocompósitos preparados com MMTNa⁺ e Xt_q apresentaram propriedades mecânicas semelhantes (aumento do módulo de ~ 36%), embora as partículas tenham geometria e tamanho diferentes quando dispersas na matriz polimérica (mostradas na seção 4.2.1.1.1). Através da análise de EDS na seção 4.1.1 foi verificada que a MMTNa⁺ e a Xt_q têm composição similar e tamanho de partículas dispersas pequenas, o que poderia explicar o comportamento similar. A dispersão da MMTNa⁺ na matriz da poliamida não é homogênea, por isso o valor de módulo não é grande.

As amostras PA6/Xt e PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ apresentaram os melhores resultados de módulo com o aumento de 87% e 62% desta propriedade, respectivamente. O Xt e a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ têm componente orgânico entre as suas camadas, como foi visto na seção 4.1.1, e apresentam distribuição das partículas com tamanhos maiores do que o Xt_q e da MMTNa⁺. A melhora nas propriedades mecânicas pode ter sido favorecida pelo aumento da distância entre as camadas, pela compatibilidade com o grupo polar da poliamida 6, que resulta em boa interação na interface e pela boa dispersão das partículas na matriz da PA6.

O nanocompósito preparado com MMT-M₂(HT)₂N⁺ apresentou módulo 23% maior que a PA6 processada, mas inferior aos valores dos demais nanocompósitos. A estrutura da MMT-M₂(HT)₂N⁺ apresenta excesso de modificador orgânico e dois grupos graxos volumosos apolares que dificultam a interação da poliamida 6 com o silicato e, conseqüentemente, a adesão na interface [75,82,91]. Também, observa-se que a dispersão da carga não é homogênea e as partículas apresentam domínios maiores do que as outras argilas na matriz da PA6 (Figura 39 (b)) [75,82,91].

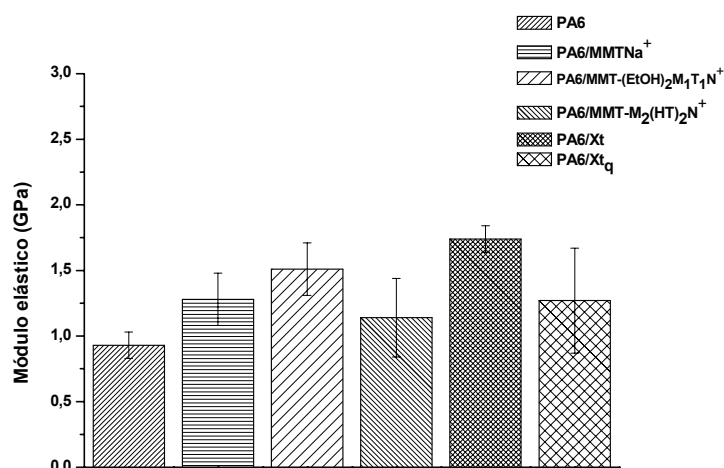


Figura 41. Módulo elástico para a PA6 e para os nanocompósitos com 5 %g de MMTNa⁺, de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, de MMT-M₂(HT)₂N⁺, de Xt e de Xt_q.

4.2.1.1.3 Análise das formas cristalinas da poliamida 6

Nesta etapa do trabalho, foram caracterizadas as formas cristalinas da PA6 com o auxílio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 42 apresenta o espectro de DRX da PA6 processada no intervalo de ângulos 2θ entre 10° até 30°, onde ocorrem as principais difrações dos seus planos cristalinos.

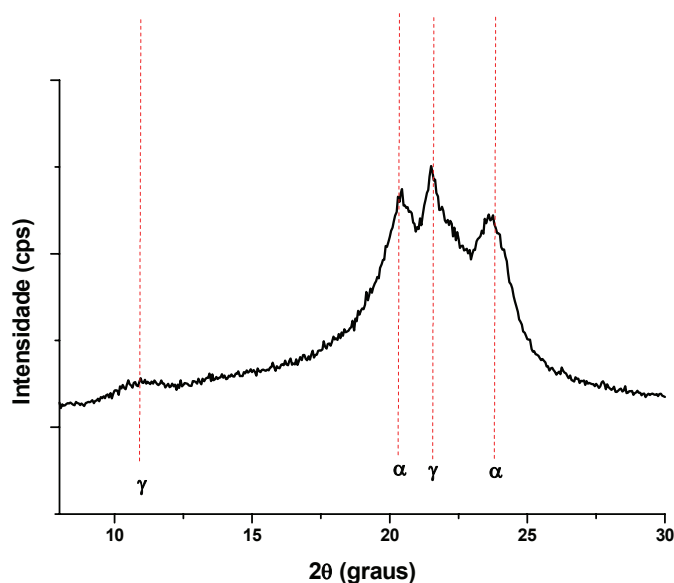


Figura 42. Difratograma da PA6 processada.

A PA6 tem duas reflexões referentes aos planos cristalinos (200) e (002) da fase α em $2\theta = 20^\circ$ e $23,7^\circ$, respectivamente. Na literatura [15,39] também foram encontrados esses planos cristalinos para o mesmo polímero. As reflexões em $10,8^\circ$ e $21,4^\circ$ são atribuídas aos planos cristalinos (020) e (001) da fase γ , coerente com as reflexões encontradas para a poliamida 6 na literatura [15,39]. Observa-se que a fase cristalina predominante na poliamida 6 é a α . A PA6 é um polímero semi-cristalino e o alargamento dos picos indicam a existência de domínios amorfos.

Através do DSC podem-se confirmar estes resultados (Figura 43). A PA6 apresentou esses dois picos de fusão (T_m), um em 213°C que é relativo a fusão dos cristais da forma γ e outro em 219°C que estão associados à forma cristalina α . Através do termograma de fusão, a forma cristalina α aparece como um pico em 220°C e a forma cristalina γ em 212°C [40,65,147].

A Figura 44 mostra a comparação dos espectros de DRX para a PA6 processada e para os nanocompósitos com as argilas MMTNa^+ , $\text{MMT-(EtOH)}_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, $\text{MMT-M}_2(\text{HT})_2\text{N}^+$, Xt e Xt_q .

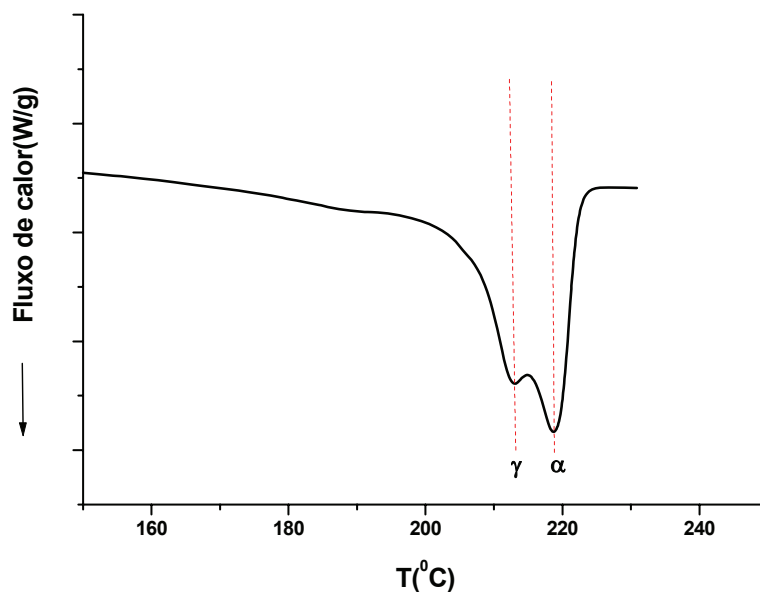


Figura 43. Termograma de aquecimento da PA6.

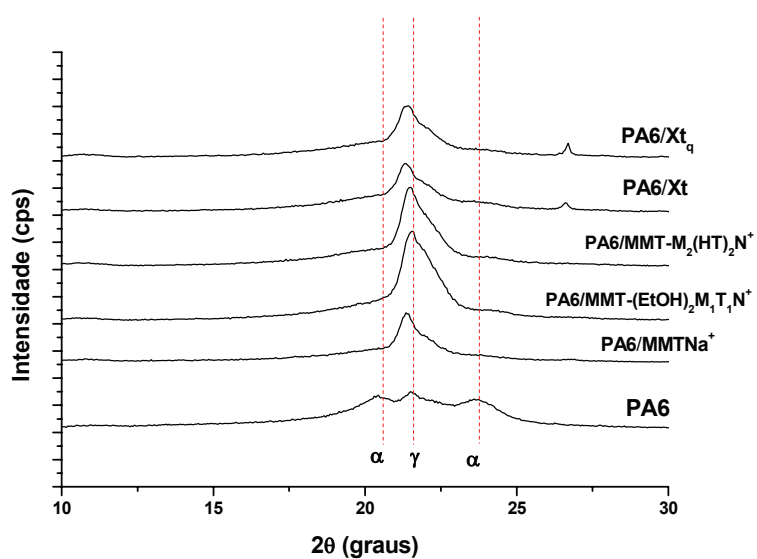


Figura 44. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5 % g de MMTNa^+ , $\text{MMT-(EtOH)}_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, $\text{MMT-M}_2(\text{HT})_2\text{N}^+$, Xt e Xt_q .

Nota-se que a adição de argila na matriz da poliamida promoveu o decréscimo das intensidades em α (100) e α (002), enquanto a intensidade em γ (001) aumentou, observando-se que houve o estreitamento deste pico. Este comportamento foi encontrado também na literatura, indicando que há mudança no arranjo cristalino da PA6 nos nanocompósitos, com o favorecimento da formação da fase γ , devido à presença da argila [8,38,65,144]. As análises de DSC corroboram os resultados de

DRX, pois nota-se a inversão de fases de α para γ nos nanocompósitos. A Figura 45 mostra a sobreposição dos termogramas de aquecimento para a poliamida 6 e de seus nanocompósitos e na Tabela 3 são apresentados as temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e os graus de cristalinidade para a poliamida e para os nanocompósitos.

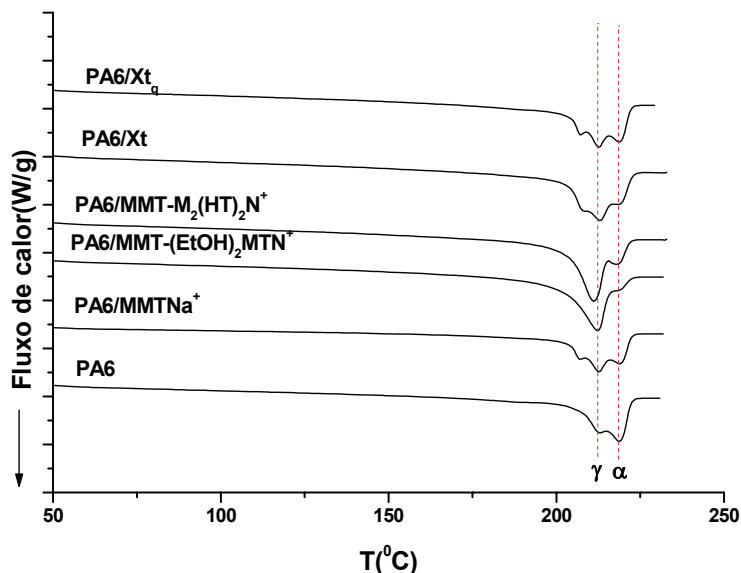


Figura 45. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5 % g de MMTNa^+ , $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, $\text{MMT}-\text{M}_2(\text{HT})_2\text{N}^+$, Xt e Xt_q .

Os nanocompósitos PA6/MMTNa^+ , PA6/Xt e PA6/Xt_q apresentaram três picos, como é mostrado na Figura 45, dois são associados a fusão da forma cristalina γ e outro pico relacionado a fusão da forma cristalina α . De acordo com a literatura [33,37], os cristais do arranjo cristalino γ fundem em temperaturas menores (215°C) e os da forma cristalina α fundem em temperaturas maiores (225°C), por esse motivo o pico de fusão em 207°C foi associado à forma cristalina γ .

O tempo total de cristalização (t_c) foi calculado utilizando o pico de cristalização da amostra e a velocidade de resfriamento (ϕ), em que a amostra foi submetida durante a corrida de DSC. O efeito nucleante da carga na cristalização da PA6 foi avaliado pelos valores de temperatura de cristalização (T_c) e do tempo total de cristalização (t_c) [112]. O aumento da T_c e a diminuição do t_c são indícios característicos da nucleação da cristalização do polímero pela argila.

O tempo total de cristalização (t_c) é calculado pela equação [112]:

$$t_c = \frac{|T_0 - T_e|}{\phi} \quad (4)$$

onde: T_0 é a temperatura inicial de cristalização, T_e é a temperatura final de cristalização e ϕ é a velocidade de resfriamento.

Os nanocompósitos com as argilas MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e MMT-M₂(HT)₂N⁺ apresentaram aumento na T_c , como observado na Tabela 3. A MMT-M₂(HT)₂N⁺ obteve efeito nucleante menor na cristalização da poliamida, pois apresentou aumento no tempo total de cristalização. Supõe-se que este comportamento é devido ao excesso de modificador orgânico e aos grupos graxos volumosos existentes na sua estrutura, que diminuem os sítios de nucleação na cristalização da poliamida. Para os demais nanocompósitos não foi observado aumento na T_c , porém o t_c foi menor para os nanocompósitos preparados com MMTNa⁺ e Xt, e este comportamento foi atribuído à menor área superficial destas argila no nanocompósito. Em relação ao grau de cristalinidade (X_c), pode-se dizer que a presença de argila não afetou significativamente esses valores, tendo em vista que os valores obtidos estão dentro do desvio padrão.

Tabela 3 - Comportamento térmico da PA6 e dos nanocompósitos de poliamida 6

Amostras	g (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	t _c (min)	Xc (%)
PA6 _{processada}	100	213/219	187	0,94	20 ± 5
PA6/MMTNa ⁺	95/5	207/213/219	187	0,91	22 ± 5
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	212/219	197	0,95	25 ± 4
PA6/MMT-M ₂ (HT) ₂ N ⁺	95/5	212/219	191	2,3	24 ± 4
PA6/Xt	95/5	207/213/219	187	0,74	27 ± 5
PA6/Xt _q	95/5	207/213/219	188	1,5	27 ± 5

4.2.1.2 Efeito da concentração da argila nas propriedades dos nanocompósitos de poliamida 6

Os melhores resultados em propriedades mecânicas e efeitos nas propriedades térmicas foram obtidos para os nanocompósitos preparados com as argilas MMTNa⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e Xt. Nesse sentido, é importante avaliar o efeito da concentração dessas argilas nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PA6. Foi utilizado o analisador de imagem para os dois tipos de microscopia com o objetivo de obter o tamanho médio das argilas na matriz da PA6.

Para a preparação dos nanocompósitos com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e Xt foram utilizadas as concentrações com 2, 3, 4, 5, 10 e 15 %g de argila e para os nanocompósitos PA6/MMTNa⁺ foram utilizados 2, 5 e 10 %g de argila.

4.2.1.2.1 Análise morfológica

A Figura 46 apresenta a sobreposição dos espectros de DRX para a montmorilonita sódica e para os nanocompósitos preparados com a MMTNa⁺. As Figuras 47 (a) e (b) mostram as imagens de MET para os PA6/MMTNa⁺ nas proporções 98/2 e 95/5 %g. Já as Figuras 47 (c) e (d) apresentam as imagens de microscopia de força atômica para os nanocompósitos com 10 %g de montmorilonita sódica.

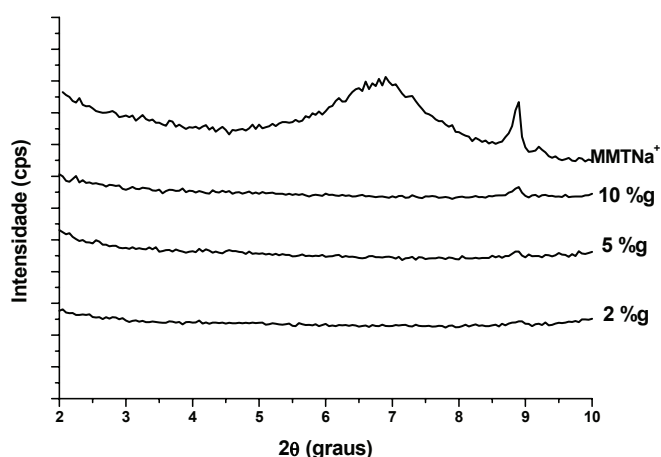


Figura 46. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da MMTNa⁺ e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10% g de MMTNa⁺.

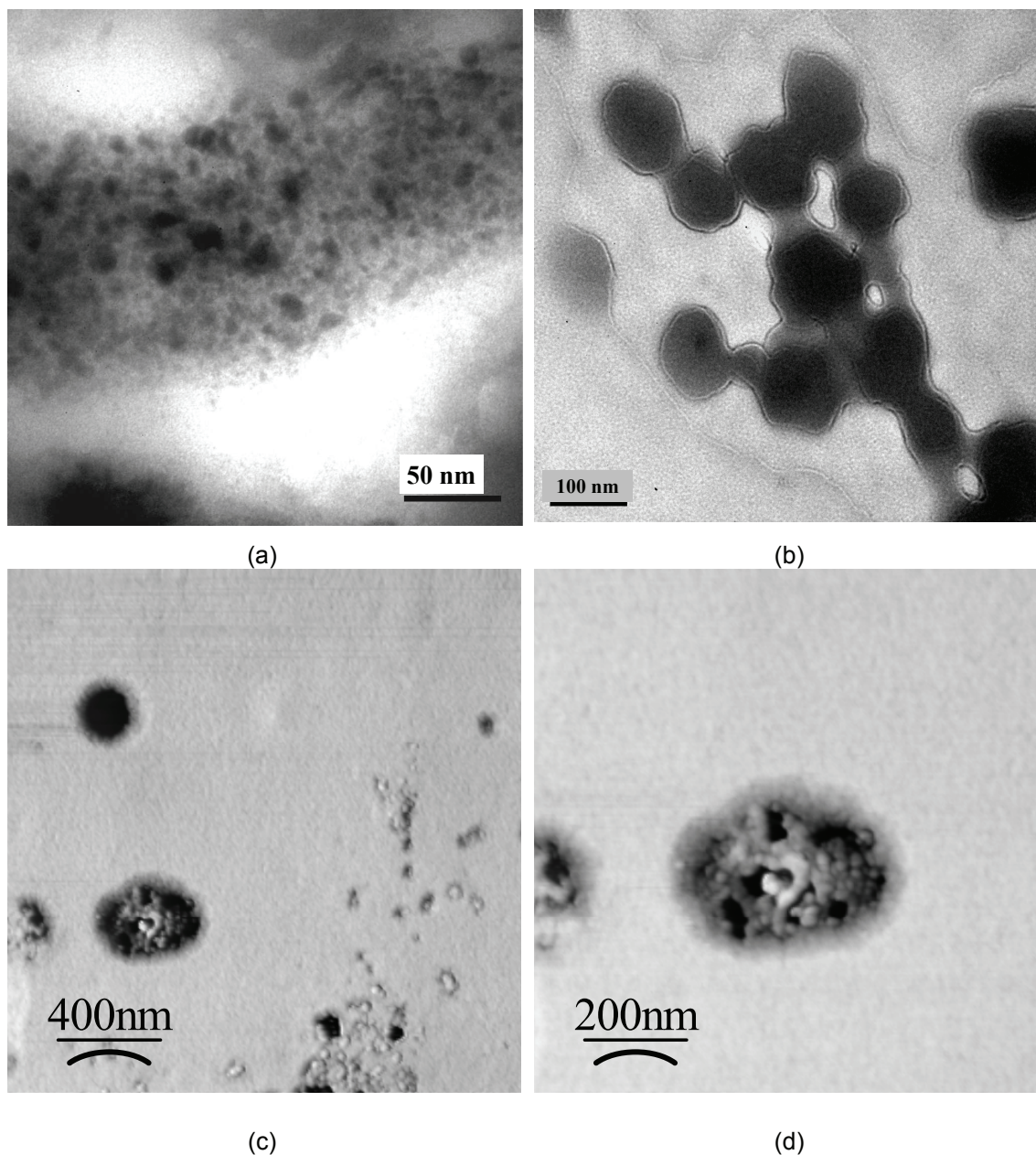


Figura 47. Imagens de MET dos nanocompósitos de PA6 com 2 %g de MMTNa⁺ (a) e com 5 %g de MMTNa⁺ (b) e as imagens de MFA dos nanocompósitos com 10 %g de MMTNa⁺ (c) e (d).

Pode-se notar por meio do DRX, para todas as concentrações da MMTNa⁺ utilizada, que os nanocompósitos não apresentaram pico característico da argila sódica em 2θ máximo igual a $6,9^\circ$ (Figura 46), indicando que os nanocompósitos podem ter a estrutura esfoliada. Através das imagens de MET e de MFA é possível verificar que a argila nos nanocompósitos com MMTNa⁺ (Figuras 47 (a) - (d)) apresenta morfologia esfoliada com geometria esférica e com dimensões nanométricas, como já foi mostrado na sessão anterior. Aparentemente, as folhas da argila enrolaram (Figura 47 (d)), visto que cada folha apresenta alta flexibilidade e espessura de 1 nm [68]. A dispersão espacial das partículas não é uniforme.

A distribuição do tamanho das partículas de argila no nanocompósito preparado com 5 %g de argila sódica foi analisada a partir das imagens de MET e de MFA (Figuras 35 (b) e (c)) da secção 4.2.1.1.1. Para a concentração de 2 %g de argila, a distribuição foi analisada através das imagens de MET e para 10 %g de argila foram analisadas através das imagens de MFA desta secção. Quando foi adicionada 2 %g de MMTNa⁺ no nanocompósito observa-se os diâmetros médios horizontal e vertical foram similares ($\approx 10 - 12$ nm), demonstrando a esfericidade das partículas (Figura 48 (a) e (b)). O tamanho horizontal das partículas no nanocompósito preparado com 5 %g da argila sódica situa-se na faixa de 50 a 150 nm, com menor concentração de partículas com dimensões de 150 a 200 nm (Figura 48 (c)). Na imagem de MFA (Figura 47 (c)) observou-se partículas com dimensões entre 65 ± 18 nm e 37 ± 9 nm para o eixo maior e menor, respectivamente. Através destes resultados, conclui-se que o aumento do teor de argila nos nanocompósitos não afetou a morfologia esférica das partículas da argila sódica. Entretanto, observa-se que o aumento da concentração de MMTNa⁺ na matriz da poliamida resulta em partículas com dimensões maiores.

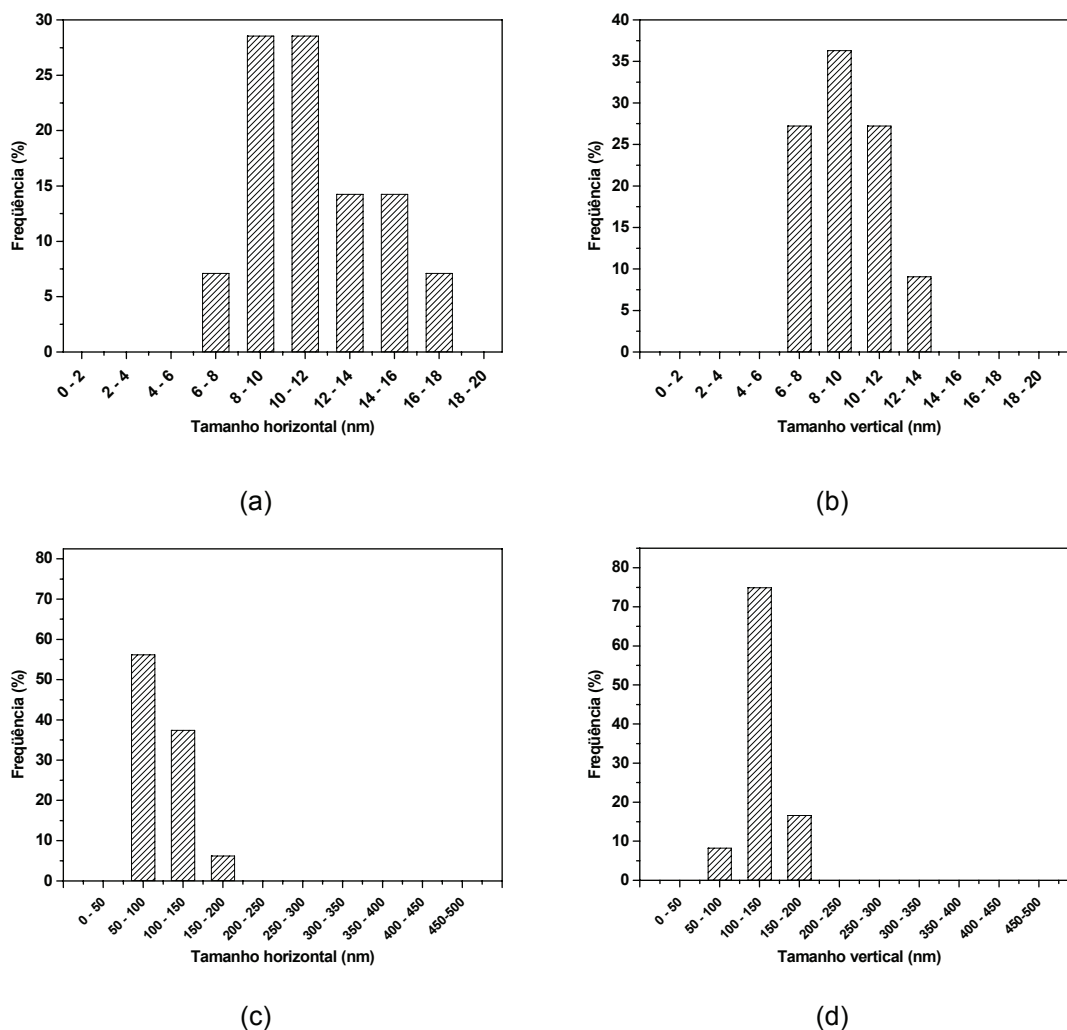


Figura 48. Histograma do tamanho horizontal (a) e vertical (b) das partículas de MMTNa^+ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 2 %g de MMTNa^+ e dos tamanhos horizontal (c) e vertical (d) das partículas de MMTNa^+ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de poliamida 6 preparado com 5 %g de MMTNa^+ .

Através dos difratogramas na Figura 49, observa-se que os nanocompósitos preparados com a concentração de 2 %g $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ não apresentam pico definido, sugerindo uma morfologia esfoliada, verificada na imagem de MET (Figura 50 (a)). Para teores maiores de argila nota-se um sinal de difração a partir de $2\theta = 6^\circ$ até 2° , sugerindo que os nanocompósitos apresentam regiões esfoliadas e intercaladas. Esta estrutura mista é verificada na imagem de MET (Figura 50 (b)) para o nanocompósito com 5 %g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$. Com relação à distribuição das partículas de argila nos nanocompósitos, as micrografias de MET analisadas foram das Figuras 50 (a) e (b) e das imagens de MFA da Figura 37 (c) da secção 4.2.1.1.1. O nanocompósito preparado com 2 % g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ apresentou a maior parte das folhas com comprimento maior do que 500 nm e com tamanhos verticais de 4 a 8 nm. O nanocompósito preparado com 5 %g apresentou a maior quantidade de partículas com 500 nm de tamanho horizontal e com tamanhos verticais nas faixas de

100 - 250 nm (Figuras 51 (c) e (d)). Já na imagem de MFA (Figuras 37 (c)), observou-se que o nanocompósito tem partículas de argila com dimensões de 120 ± 20 nm e 40 ± 12 nm dos eixos maior e menor, respectivamente. A concentração da $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ influenciou na morfologia e na distribuição das partículas no nanocompósito, mostrando que o aumento do teor desta argila favorece a formação de morfologia mista.

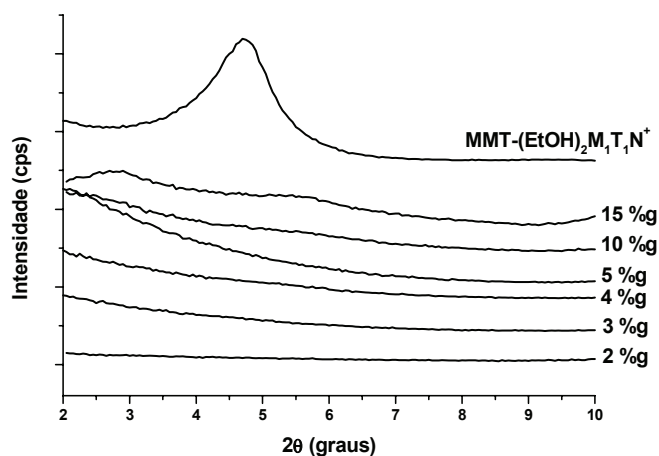


Figura 49. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da argila $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15% g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$.

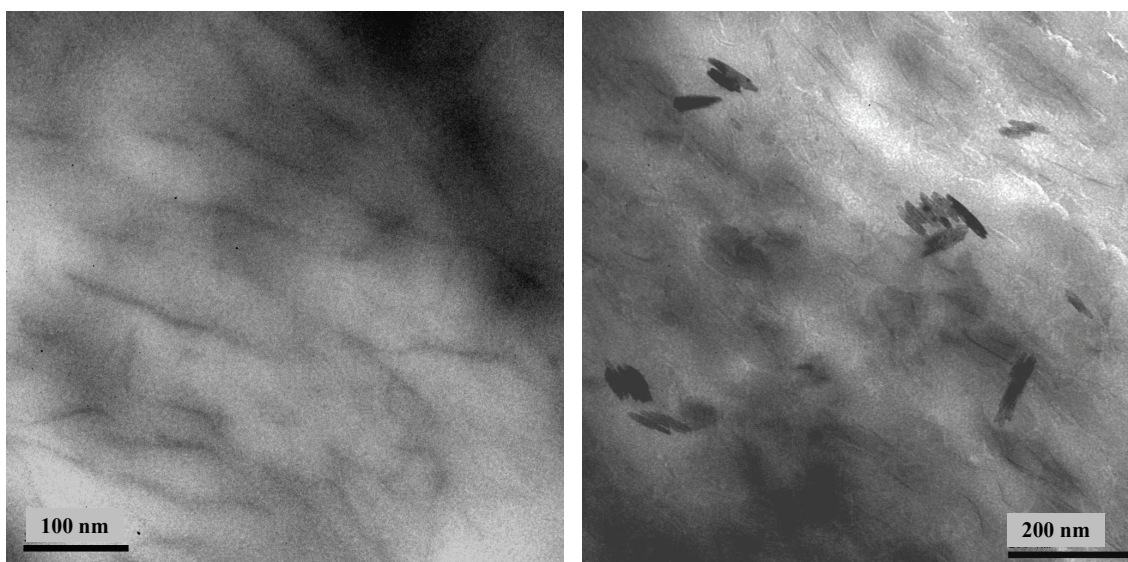


Figura 50. Micrografia de MET dos nanocompósitos de PA6 com (a) 2 %g e (b) 5 %g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$.

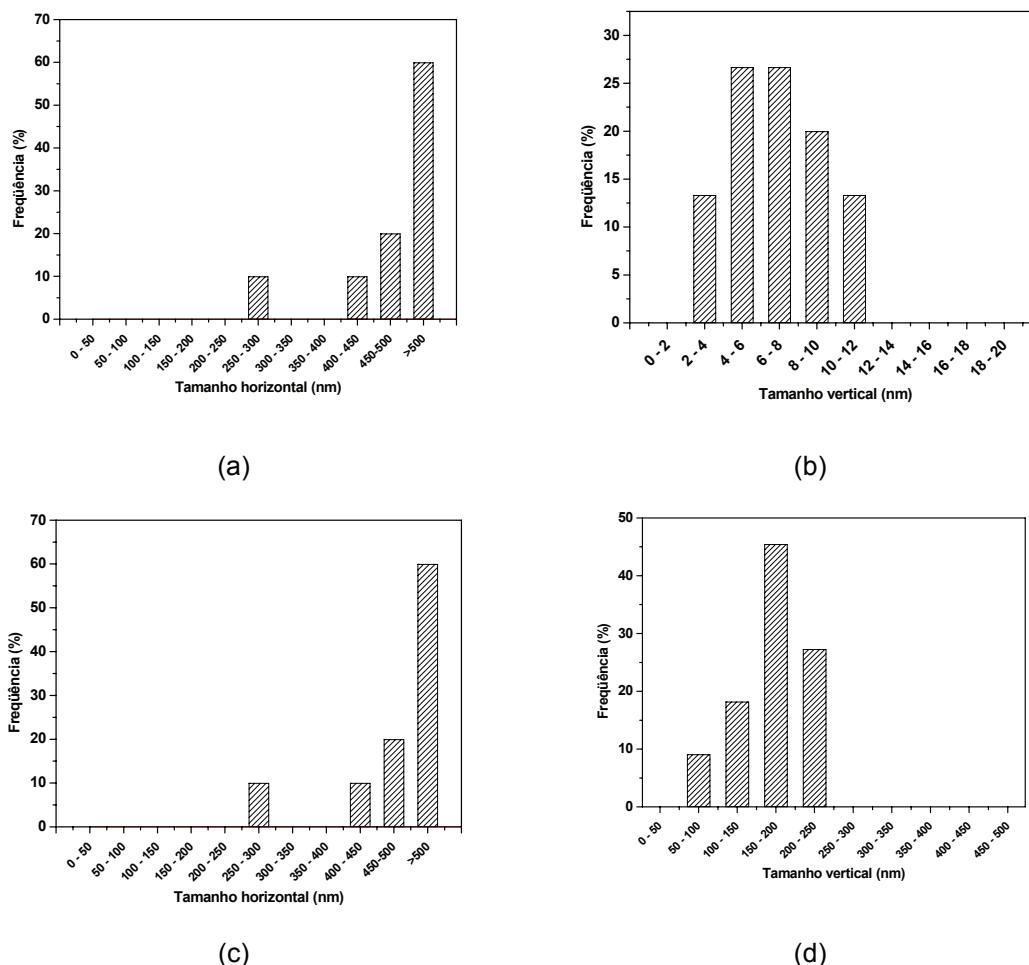


Figura 51. Histograma do tamanho horizontal (a) e vertical (b) das partículas de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 2 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e dos tamanhos horizontal (c) e vertical (d) das partículas de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 5 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

O xisto apresenta um pico original não muito intenso, que é associado ao ordenamento das camadas do xisto. Os nanocompósitos com teores de 2 a 5 %g de xisto não apresentam o pico característico do xisto em $2\theta = 3,55^\circ$ (Figura 52) e as imagens de MET (Figuras 53 (a) e (b)) mostram que os nanocompósitos têm partículas de Xt em formato de folhas com dimensões nanométricas dispersas na matriz. Entretanto, o nanocompósito preparado com 5 %g de Xt obteve melhor dispersão da carga com partículas com tamanhos horizontal e vertical menores do que para 2 %g de carga. Estes resultados podem ser verificados através das Figuras 54 (a) e (b), onde o PA6/Xt (98/2 %g) apresentou maior proporção de partículas com tamanho horizontal na faixa de 400 a 450 nm e outras partículas na faixa de 200 a 300 nm, e tamanhos verticais que variaram de 100 a 200 nm, onde as partículas foram medidas através da Figura 53 (a) ampliada. As folhas no nanocompósito preparado com 5 %g apresentaram dimensões com eixo maior na faixa de 50 a 150 nm e com eixo menor na faixa de 1 a 100 nm (Figuras 54 (c) e (d)). Estes resultados foram obtidos da

imagem de MET (Figura 38 (b) na secção 4.2.1.1.1). Conforme a imagem de MFA deste nanocompósito (Figura 38 (c) na secção 4.2.1.1.1), observou-se que as partículas do xisto tem dimensões semelhantes as encontradas na imagem de MET (Figura 38 (b)).

Os nanocompósitos com teores maiores de Xt (10% e 15% g) apresentam um alargamento no pico característico do xisto no intervalo de 2θ de 4° a 2° e, nota-se também, o aumento da intensidade do pico em $2\theta = 8,84^\circ$, que é associado à estrutura do xisto. Supõe-se que estes nanocompósitos têm partículas intercaladas e micropartículas. A morfologia do nanocompósito preparado com 10 %g de xisto não pode ser verificada pela imagem de MFA (Figura 53 (c)), porque as informações obtidas da imagem não são conclusivas.

Através destas análises, supõe-se que o aumento do teor de xisto até 15 %g promove partículas com menores dimensões e aparentemente, tanto pelas imagens de MET como de MFA, há uma melhora na dispersão do xisto na matriz da PA6.

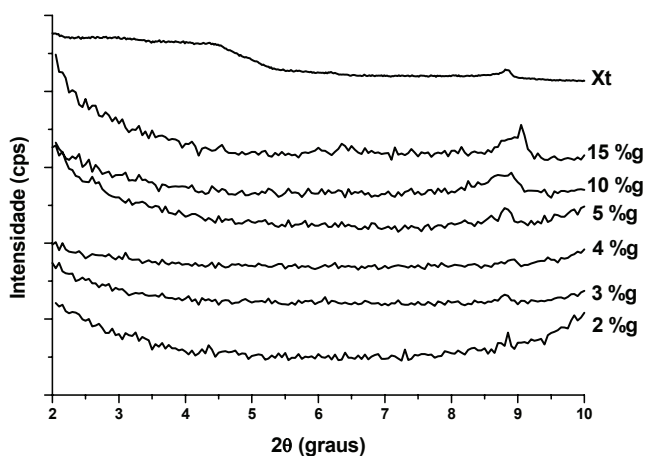


Figura 52. Sobreposição dos difratogramas de raios-X dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15 %g de Xt.

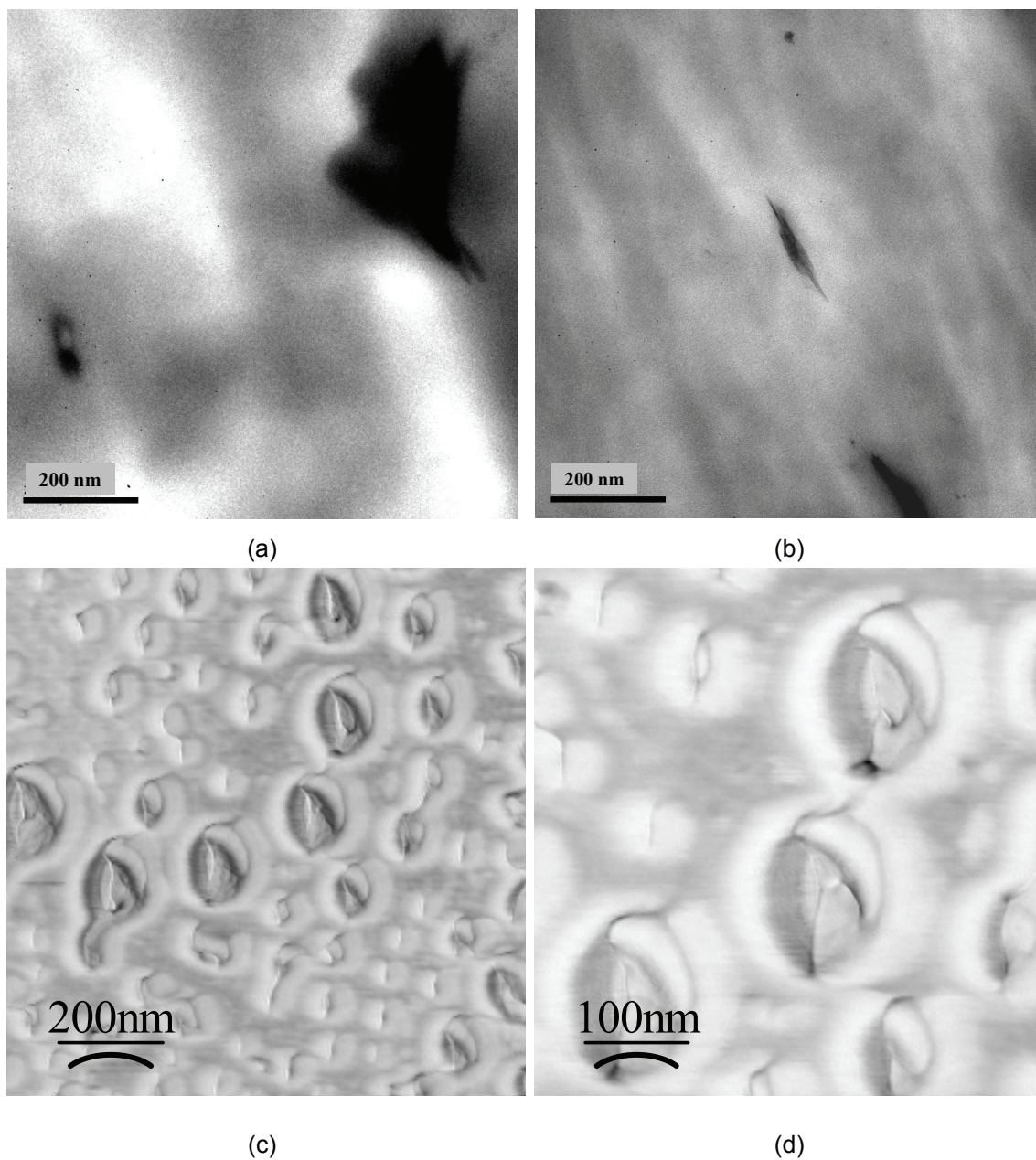
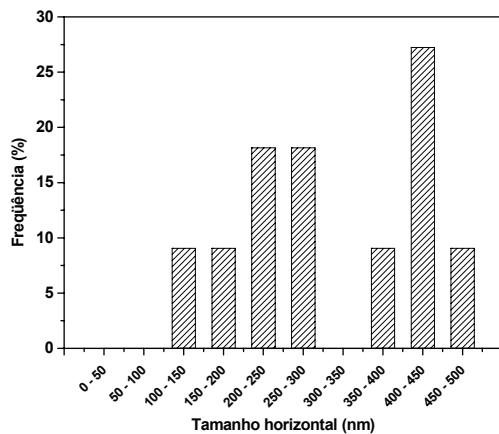
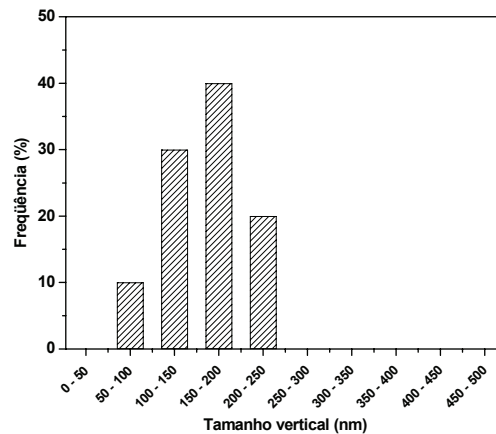


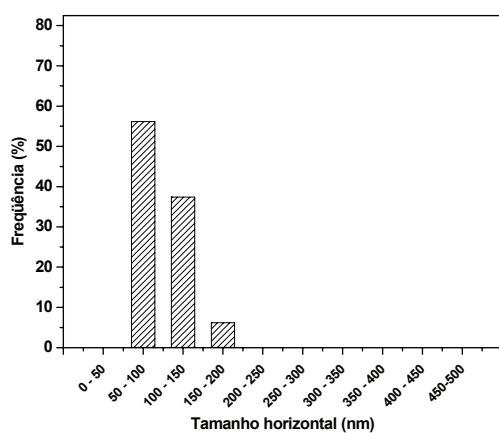
Figura 53. Imagens de MET dos nanocompósitos da PA6 com 2 % g de Xt (a), 5 % g de Xt (b) e imagens de MFA dos nanocompósitos com 10%g de Xt (c) e (d).



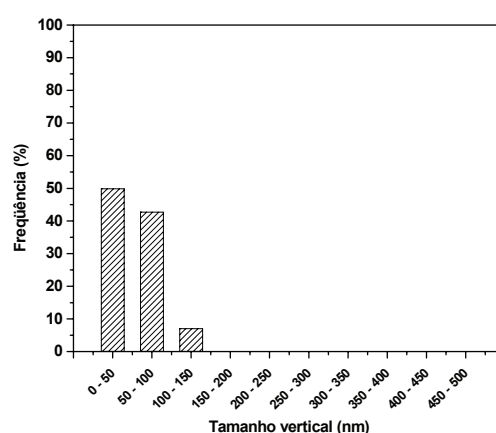
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 54. Histograma do tamanho horizontal (a) e vertical (b) das partículas de Xt analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 2 %g de Xt e dos tamanhos horizontal (c) e vertical (d) das partículas de Xt analisadas a partir da imagem de MET do nanocompósito de PA6 preparado com 5 %g de Xt.

4.2.1.2.2 Propriedades mecânicas

O efeito da concentração da argila nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6 é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos

Amostras	g (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)
PA6 _{processada}	100	29 ± 2	0,9 ± 0,1
PA6/MMTNa ⁺	98/2	46 ± 2	1,1 ± 0,4
PA6/MMTNa ⁺	95/5	40 ± 4	1,3 ± 0,2
PA6/MMTNa ⁺	90/10	34 ± 6	1,4 ± 0,1
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	98/2	32 ± 7	0,5 ± 0,1
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	97/3	35 ± 5	0,8 ± 0,1
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	96/4	37 ± 6	1,2 ± 0,1
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	43 ± 2	1,5 ± 0,2
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	90/10	32 ± 9	1,0 ± 0,1
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	85/15	30 ± 4	1,0 ± 0,2
PA6/Xt	98/2	29 ± 4	0,5 ± 0,1
PA6/Xt	97/3	44 ± 4	1,1 ± 0,2
PA6/Xt	96/4	46 ± 4	1,1 ± 0,1
PA6/Xt	95/5	46 ± 5	1,7 ± 0,1
PA6/Xt	90/10	27 ± 5	0,6 ± 0,1
PA6/Xt	85/15	25 ± 6	0,6 ± 0,1

Os nanocompósitos obtiveram resultados de tensão na ruptura melhores do que a poliamida 6 processada, exceto para os nanocompósitos com 2, 10 e 15 %g de xisto. Conforme a Figura 55 (b), observa-se que o aumento da concentração da MMTNa⁺ nos nanocompósitos provocou o aumento no valor de módulo, este comportamento é atribuído à morfologia esfoliada da carga, melhor visualizado nas Figuras 47 (a) - (d). A adição de 2 %g de MMTNa⁺ aumentou o valor da tensão na ruptura, porém o aumento da quantidade de argila resultou num decréscimo do valor, contudo superiores ainda ao da PA6 (Figura 55 (a)). Este comportamento pode ser atribuído à falta de homogeneidade da distribuição das partículas que formam aglomerados esféricos. Observa-se que a incorporação de 2 %g da MMTNa⁺ na matriz da PA6 fornece os melhores resultados de módulo elástico e de tensão na ruptura para o nanocompósito.

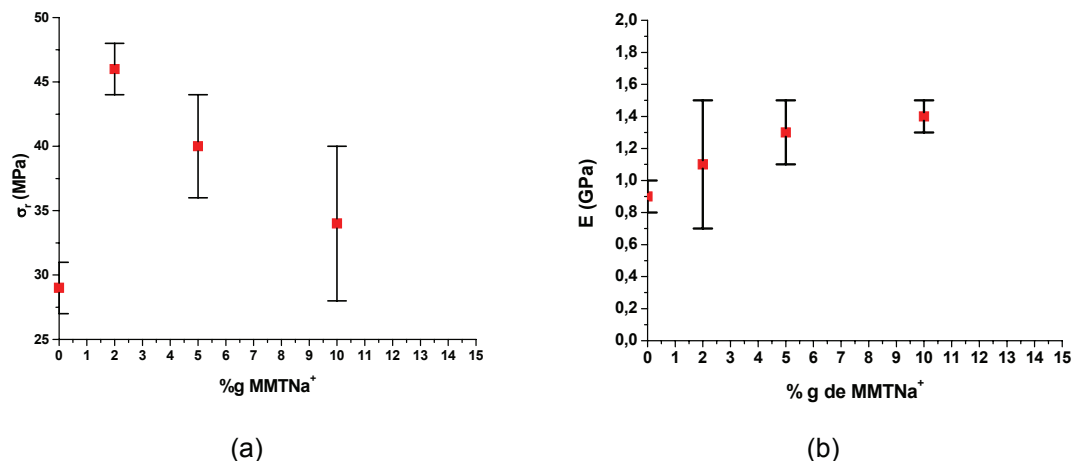


Figura 55. O efeito da incorporação em massa da argila MMTNa⁺ na tensão na ruptura (a) e no módulo elástico (b) dos nanocompósitos preparados com MMTNa⁺.

De acordo com as Figuras 56 e 57, as propriedades mecânicas da PA6 melhoraram até a incorporação de 5 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e de Xt. Este comportamento indica uma boa adesão entre a matriz e a argila, causado pela compatibilidade química entre o componente orgânico das argilas com o grupo polar da PA6, resultando em boa interação na interface. O valor de módulo também aumentou até o teor de 5 %g destas cargas. Acredita-se que a melhor dispersão da carga para o nanocompósito PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) em comparação com o de xisto seja o motivo da manutenção dos valores de módulo em torno de 1,0 GPa para nanocompósitos com concentrações maiores do que 5 %g. Concentrações mais elevadas da argila levam a formação de mais aglomerados que provoca a perda nas propriedades mecânicas.

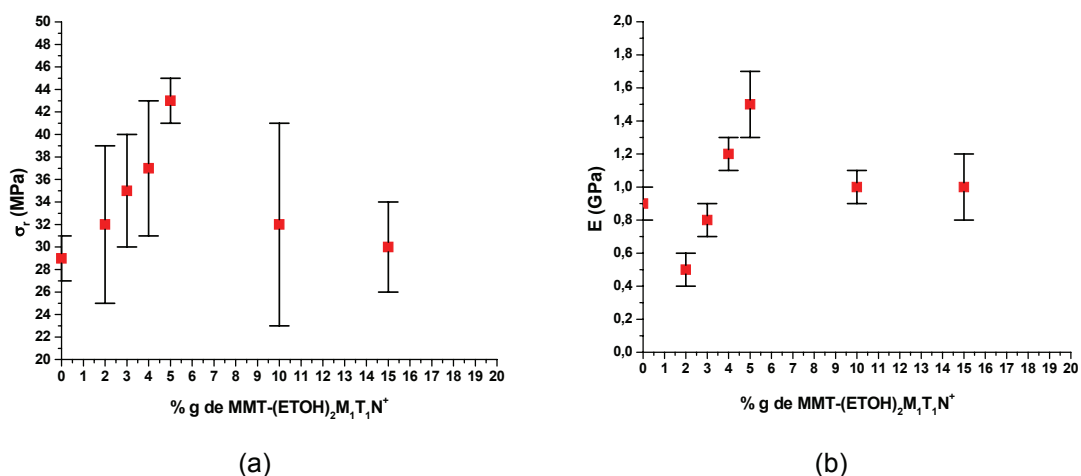


Figura 56. O efeito da incorporação em massa da argila MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ na tensão na ruptura (a) e no módulo elástico (b) dos nanocompósitos preparados com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

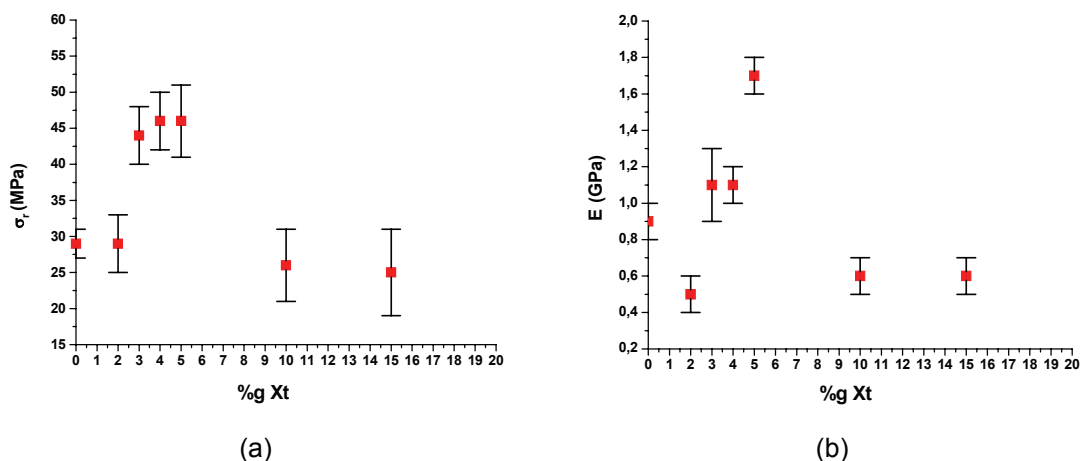


Figura 57. O efeito da incorporação em massa da argila Xt na tensão na ruptura (a) e no módulo elástico (b) dos nanocompósitos preparados com Xt.

4.2.1.2.3 Análise da concentração de argila nas formas cristalinas da poliamida 6

A adição da argila na PA6 modifica a sua estrutura cristalina como foi mostrado anteriormente. Nesse sentido, foi avaliado o efeito da concentração da argila nessas modificações e foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X e de DSC para estudar essas mudanças estruturais.

A Figura 58, mostra a sobreposição dos espectros de DRX da PA6 processada e dos nanocompósitos preparados com MMTNa⁺. Para todas as concentrações de argila foi observado o decréscimo das intensidades dos picos relacionados as formas cristalinas α ($2\theta = 20^\circ$ e $23,7^\circ$) e da fração amorfa, enquanto houve o aumento do pico em $2\theta = 21,4^\circ$, associado ao plano cristalino (001) da fase γ . O mesmo efeito foi observado para os nanocompósitos preparados com a argila modificada organicamente e com o Xt, o que pode ser melhor visualizado nas Figuras 59 e 60. A inversão das formas α para γ na cristalização da poliamida também foi observada na análise térmica na fusão para todos os nanocompósitos preparados com MMTNa⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e Xt (Figuras 61, 62 e 63), sendo menor no nanocompósito com 2 %g de Xt (Figura 61). Além do pico em $2\theta = 21,4^\circ$, nos difratogramas dos nanocompósitos PA6/Xt (98/2 %g) e PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (85/15 %g) houve o aumento também na intensidade do pico em $2\theta = 10,7^\circ$, que é relacionado com a forma γ no plano cristalino (020). Na Figura 60 observa-se que os nanocompósitos com teores de 5 a 15 %g de Xt apresentaram um pico de reflexão em $2\theta = 27^\circ$, que é associado à estrutura do xisto.

A presença da MMT atua como nucleante durante o processo de cristalização da PA6 e promove a formação da fase γ na sua cristalização e a argila influencia o processo de cristalização em todas as concentrações da carga testadas [8,38,65,144].

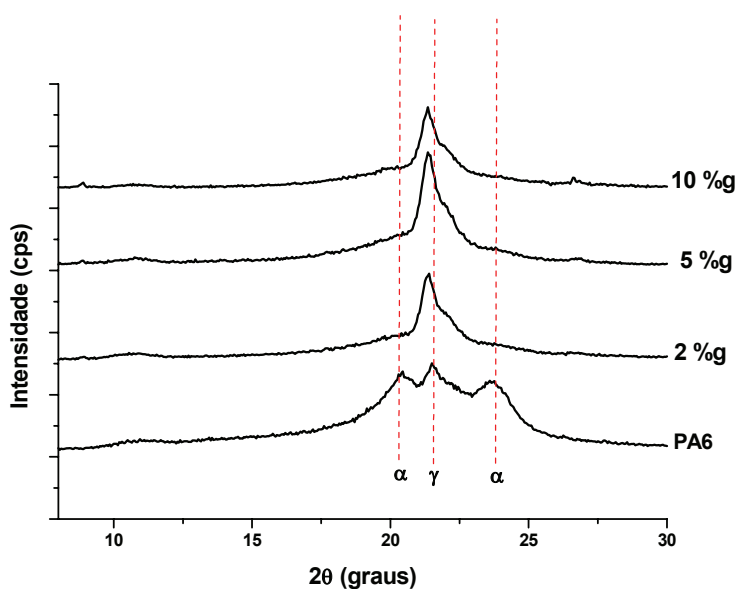


Figura 58. Sobreposição dos difratogramas de raios-X da PA6 processada e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10% g de MMTNa^+ .

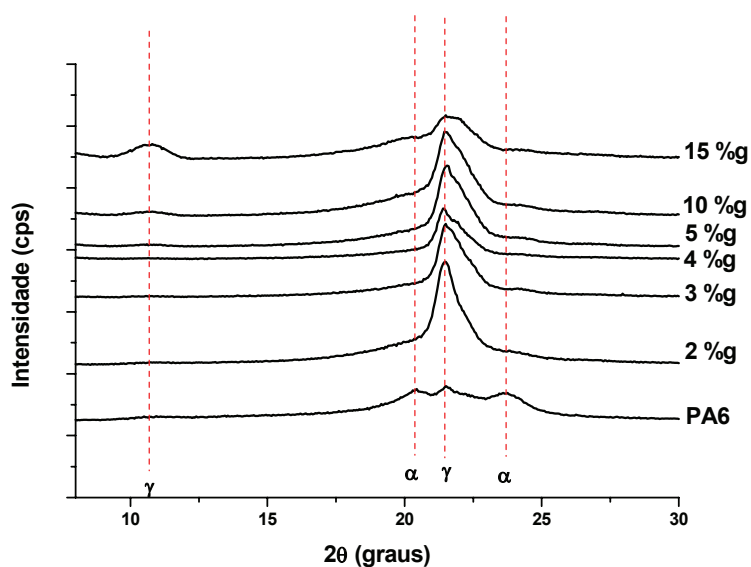


Figura 59. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15% g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$.

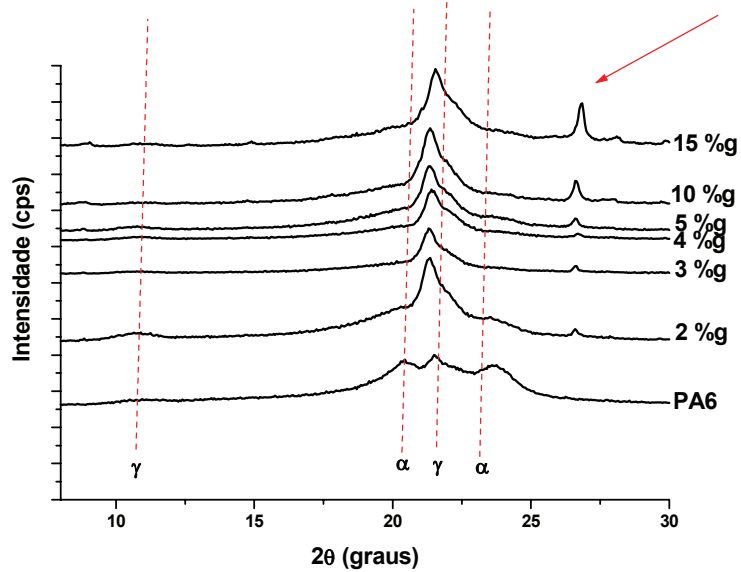


Figura 60. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15% g de Xt.

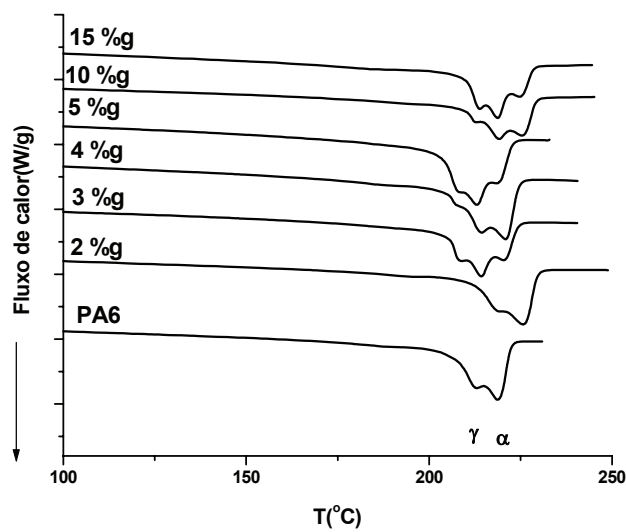


Figura 61. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15 % g de Xt.

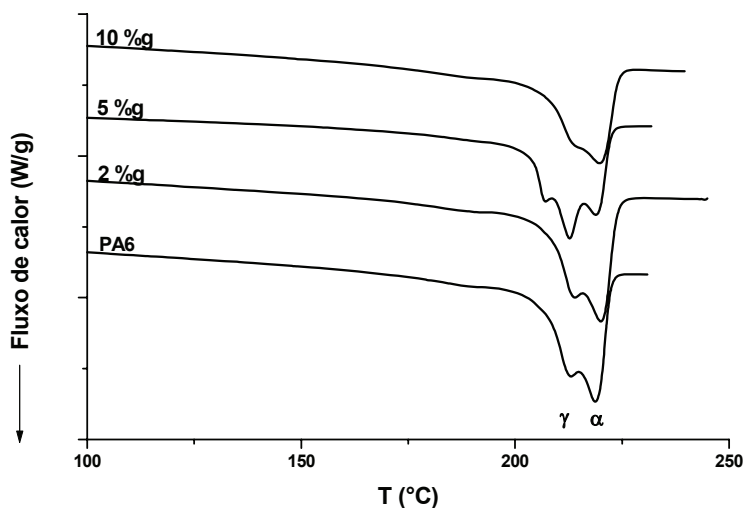


Figura 62. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10 % g de MMTNa^+ .

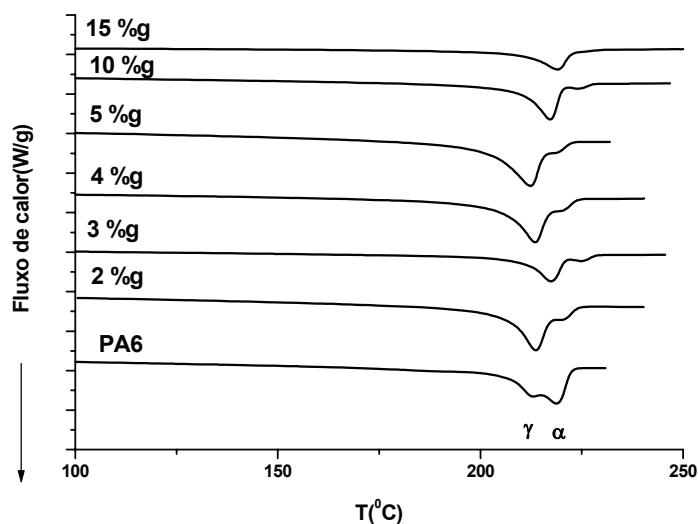


Figura 63. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 e dos nanocompósitos com 2, 3, 4, 5, 10 e 15 % g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$.

Os nanocompósitos PA6/MMTNa^+ (95/5 %g) e PA6/Xt com teores de 3 a 15 %g de argila apresentam um pico de fusão a mais entre 207 a 213°C. Este pico é atribuído a fusão dos cristais γ , pois a análise de difração de raios-X mostra que a forma γ é predominante, como visualizado nas Figuras 61 e 62. Além disso, sabe-se que os cristais da forma γ fundem a temperatura mais baixas do que os cristais da fase α [38].

Tabela 5 - Comportamento térmico dos nanocompósitos de PA6 com diferentes concentrações de argila

Amostras	g (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	t _c *(min)
PA6 _{processada}	100	213(γ)/219(α)	187	20 ± 5	0,94
PA6/MMTNa ⁺	98/2	214(γ)/220(α)	191	27 ± 5	0,71
PA6/MMTNa ⁺	95/5	207(γ)/213(γ)/219(α)	188	22 ± 5	0,91
PA6/MMTNa ⁺	90/10	213(γ)/220(α)	186	18 ± 5	0,82
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	98/2	217(γ)/224(α)	199	20 ± 4	0,71
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	97/3	213(γ)/220(α)	195	22 ± 4	1,14
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	96/4	213(γ)/220(α)	196	26 ± 4	1,06
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	212(γ)/219(α)	197	25 ± 4	0,95
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	90/10	217(γ)/224(α)	199	21 ± 4	0,72
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	85/15	220(γ)	197	12 ± 4	0,60
PA6/Xt	98/2	218(γ)/226(α)	192	24 ± 5	0,73
PA6/Xt	97/3	208(γ)/214(γ)/221(α)	187	25 ± 5	0,60
PA6/Xt	96/4	207(γ)/214(γ)/221(α)	187	26 ± 5	0,52
PA6/Xt	95/5	207(γ)/213(γ)/219(α)	187	27 ± 5	0,74
PA6/Xt	90/10	212(γ)/219(γ)/226(α)	192	24 ± 5	0,62
PA6/Xt	85/15	213(γ)/219(γ)/225(α)	192	21 ± 5	0,60

*t_c é o tempo total de cristalização

O efeito nucleante das argilas foi avaliado pelos resultados do tempo total de cristalização (t_c) e da temperatura de cristalização das amostras. Para o cálculo do t_c foi utilizada a equação 6, que foi descrita na secção 4.2.1.1.3. Observa-se que a adição de 2 %g da MMTNa⁺ reduziu o t_c e houve um aumento na T_c, caracterizando a nucleação. Contudo, o aumento do teor da montmorilonita sódica não provocou esse aumento da T_c e nem o da diminuição do t_c. Para todas as concentrações da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ houve um aumento na T_c e o decréscimo em t_c ocorre com 2 %g e com 10 e 15 %g de argila. Para todos os nanocompósitos preparados com xisto houve o decréscimo do tempo de cristalização da PA6, porém não houve um aumento significativo da T_c. Os resultados mostram que entre todas as argilas, a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ obteve o melhor desempenho como agente de nucleação na cristalização da poliamida.

O grau de cristalinidade (X_c) nos nanocompósitos não foi afetado pela presença da argila. Entretanto, para o nanocompósito preparado com 15 % g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ foi observado que o X_c da PA6 diminuiu. Este comportamento pode ser atribuído a alta concentração de argila, dificultando o crescimento dos cristais da poliamida.

4.2.1.3 Avaliação das formas cristalinas da PA6

Nesta fase do trabalho, foi realizado um tratamento térmico na PA6 e nos seus nanocompósitos preparados com 5 %g de MMTNa⁺, de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e de Xt. O procedimento adotado foi o seguinte: as amostras foram submetidas a várias isotermas em temperaturas pré-determinadas e, posteriormente, estas foram analisadas no DSC na velocidade de aquecimento de 10°C/min com o objetivo de avaliar as formas cristalinas predominantes na amostra. A morfologia de cristalização da poliamida e dos nanocompósitos foi avaliada através de microscopia óptica.

A Figura 64 mostra a sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6.

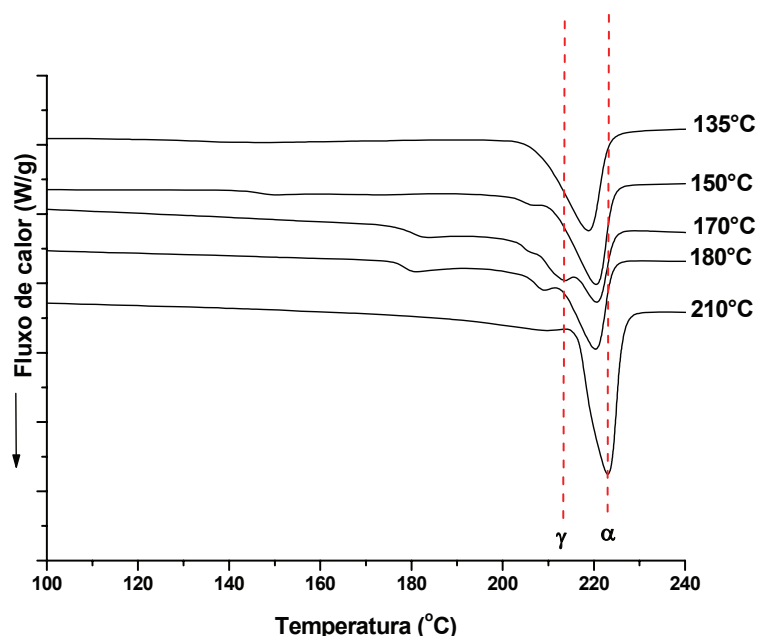


Figura 64. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 tratada nas isotermas a 135, 150, 170, 180 e 210°C.

De acordo com a literatura [40], a temperatura afeta a estrutura cristalina da poliamida 6. Para altas temperaturas (210°C), a poliamida cristaliza predominantemente em α , enquanto a formação do arranjo cristalino γ é favorecido em temperaturas mais baixas (130°C). Também foi observado similar comportamento para a PA6 utilizada neste trabalho, pois quando a PA6 foi submetida ao tratamento térmico na $T_c = 210^\circ\text{C}$ houve preferencialmente a formação do arranjo cristalino α . Quando a amostra foi submetida as temperaturas entre 150°C e 180°C houve a formação das duas formas cristalinas simultaneamente, α e γ . Entretanto, observa-se que na

isoterma de 135°C houve o alargamento do pico de fusão, provavelmente devido a sobreposição do pico de fusão dos cristais da forma γ e do arranjo cristalino α . Diferentemente da literatura [40], o aparecimento da forma cristalina γ aparentemente foi preferencial em temperaturas intermediárias. Os termogramas dos nanocompósitos estão mostrados nas Figuras 65 – 67. Nota-se na Figura 65, que o nanocompósito com 5 %g de MMTNa^+ apresentou um comportamento similar ao da PA6.

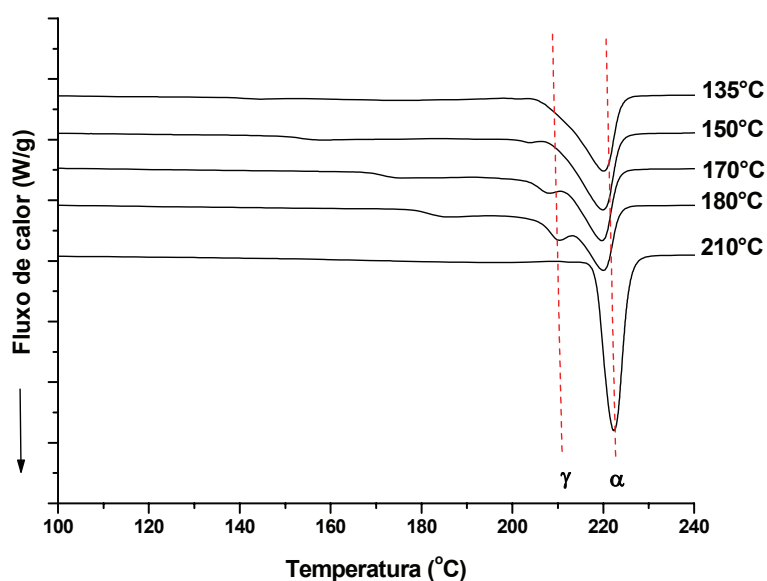


Figura 65. Sobreposição dos termogramas de aquecimento do nanocompósito preparado com 5 %g da argila MMTNa^+ para as isotermas nas temperaturas 135, 150, 170, 180 e 210°C.

Verifica-se que na isoterma de 210°C, o nanocompósito preparado com 5 %g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ apresenta preferencialmente um pico de fusão em 214°C (Figura 66), que é associado a forma cristalina γ . Para as temperaturas entre 135 a 180°C há a formação das duas formas cristalinas com maior formação da α nas temperaturas mais altas e, na temperatura mais baixa (135°C), ocorre a predominância da fase cristalina γ .

O tratamento térmico realizado a 210°C com o nanocompósito preparado com 5 %g de Xt induziu a formação somente da forma cristalina α (Figura 67), que foi verificada pela presença de um pico de fusão em 220°C na corrida de DSC. Quando o PA6/Xt foi submetido às isotermas de 135, 170, 180°C apresentaram os dois arranjos cristalinos concomitantemente. Na temperatura de cristalização a 150°C ocorre a predominância da forma γ e a 135°C a forma α aparenta ser a predominante.

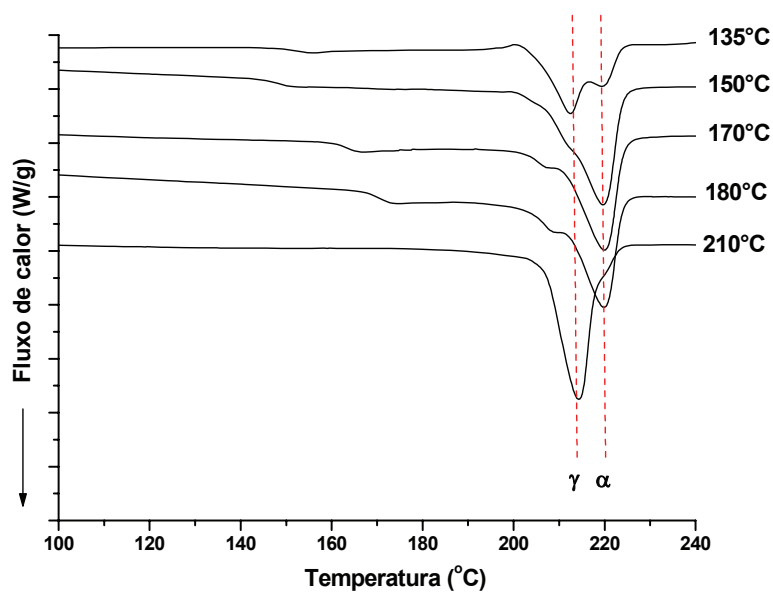


Figura 66. Sobreposição dos termogramas de aquecimento do nanocompósito preparado com 5 %g da argila MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ para as isotermas nas temperaturas 135, 150, 170, 180 e 210°C.

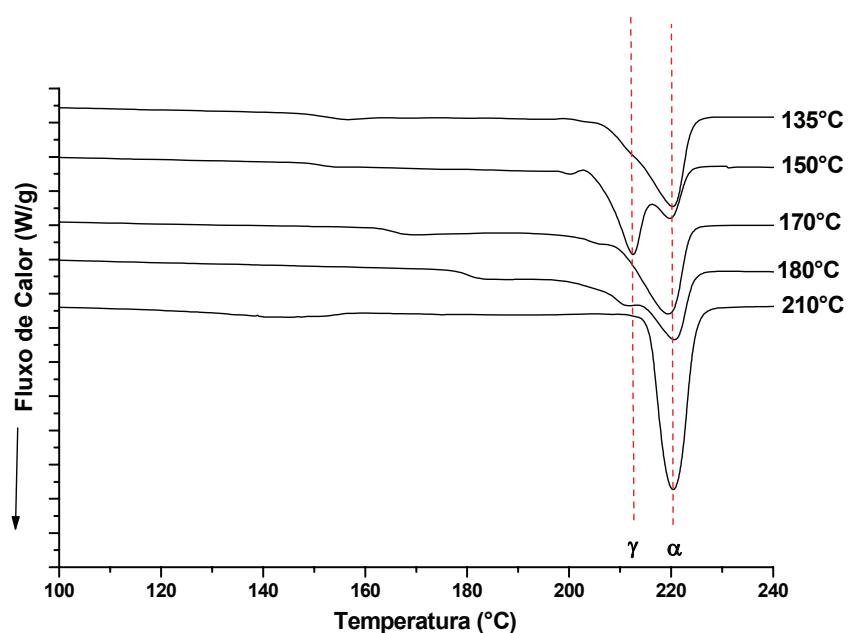


Figura 67. Sobreposição dos termogramas de aquecimento do nanocompósito com 5 %g de Xt para as isotermas nas temperaturas 135, 150, 170, 180 e 210°C.

Diante dos resultados obtidos na análise térmica da PA6 e dos seus nanocompósitos preparados com 5 %g de MMTNa⁺, de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e de Xt,

aparentemente a formação γ é favorecida em uma faixa intermediária de temperatura de cristalização com temperaturas mais baixas e em temperaturas muito altas há a predominância da forma cristalina α . Observou-se que há a coexistência das duas formas cristalinas no intervalo de temperatura de 150 a 180°C. O comportamento visto neste trabalho difere dos resultados descritos na literatura em que a PA6, quando é submetida a temperaturas de cristalização baixas, gera a formação da forma cristalina γ mas está coerente para temperaturas de cristalização altas onde há a indução do arranjo cristalino α [38,40].

As Figuras 68 (a)-(d) apresentam as imagens de microscopia óptica para a PA6 e para os seus nanocompósitos. A formação de um número grande de cristais com tamanhos menores nos nanocompósitos de PA6 preparados com MMT modificada organicamente já foi reportada na literatura [11,46,128]. A formação destes cristais diminui o volume livre no nanocompósito, dificultando a permeabilidade de gases e de líquidos. Nota-se que os nanocompósitos preparados com 5 %g de MMTNa⁺ e de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ obtiveram a formação de cristais com tamanhos maiores do que os observados na cristalização da PA6. Este comportamento pode ter ocorrido, porque as partículas da MMTNa⁺ com geometria esférica estão dispersas em aglomerados, favorecendo a formação de cristais maiores. Como foi visto na secção 4.2.1.1.2 na Figura 50, o nanocompósito preparado com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ tem um sistema misto, supõe-se que as regiões esfoliadas, devido ao maior espaço entre as folhas, promovem o crescimento dos cristais maiores.

Com relação à morfologia do PA6/Xt (95/5 %g), foi observado a formação de cristais maiores do que os da poliamida e dos outros nanocompósitos. Este comportamento pode estar relacionado com a dispersão das partículas de xisto. As partículas de Xt estão dispersas em aglomerados na matriz polimérica (Figura 53 (b) na secção 4.2.1.2.1), há menos sítios de nucleação para a cristalização, formando cristais maiores no polímero. Entretanto, o decréscimo do volume livre nestes nanocompósitos foi confirmado pelo espectros de DRX (Figuras 58, 59 e 60 na secção 4.2.1.2.3), porque foi observado o estreitamento do pico de reflexão da forma cristalina γ da PA6, decorrente da diminuição do halo amorfo.

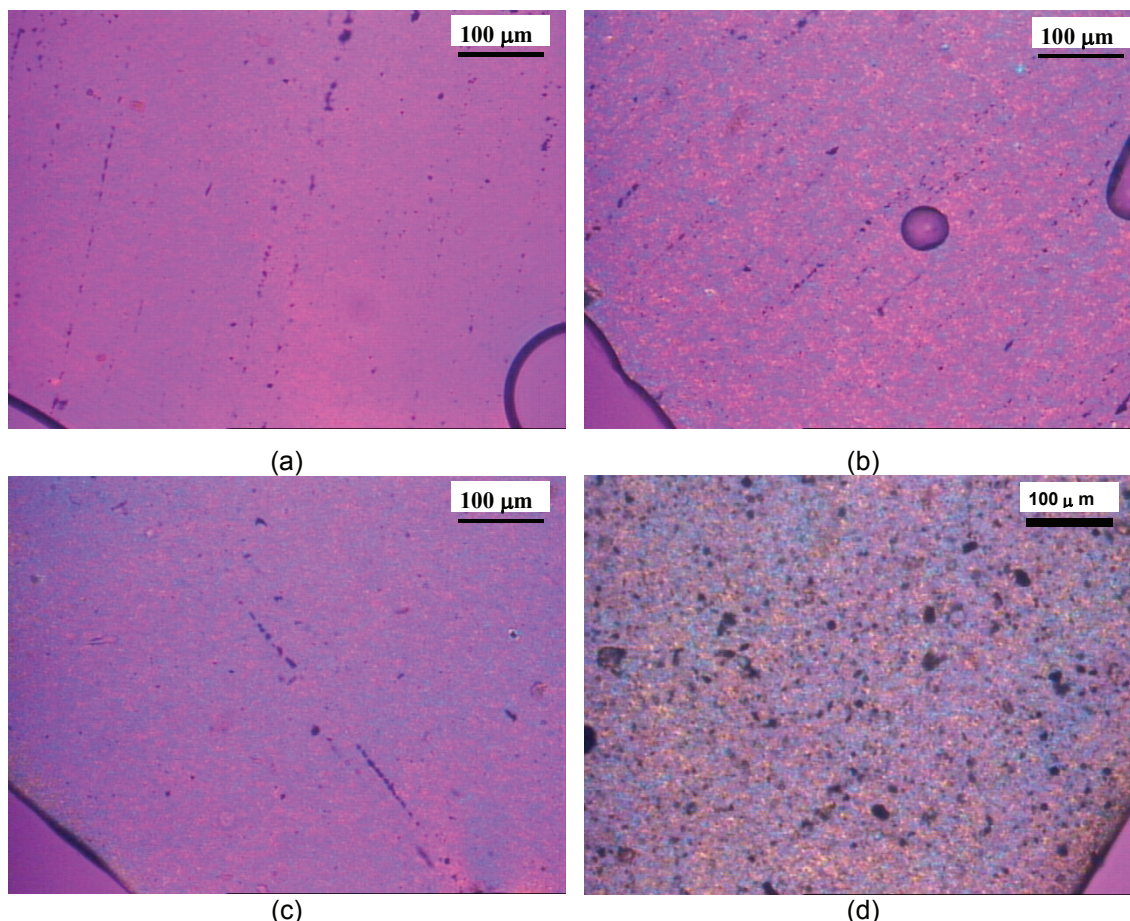


Figura 68. Imagens obtidas por microscopia óptica com aumento de 200x para a PA6 (a), para o nanocompósito com 5 %g de MMTNa^+ (b), para o nanocompósito com 5 %g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ (c) e para o nanocompósito com 5 %g de Xt (d).

4.2.1.4 Cinética de cristalização da PA6 e dos nanocompósitos

A PA6 e os nanocompósitos $\text{PA6/MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$, PA6/MMTNa^+ e PA6/Xt , nas proporções de 98/2%g e de 95/5 %g, foram submetidas ao tratamento térmico em diferentes velocidades de resfriamento, utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A cristalização da PA6 pura e na presença de argila foi investigada sob condições não isotérmicas. A cinética de cristalização não-isotérmica das amostras foi avaliada pelos modelos cinéticos, como Avrami, Ozawa e combinação de Avrami-Ozawa.

A Figura 69 apresenta a sobreposição dos termogramas de resfriamento da PA6 e dos nanocompósitos variando a velocidade de resfriamento de 1 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Através das curvas são determinadas a temperatura do pico que corresponde ao máximo de cristalização (T_c), a temperatura onde inicia a cristalização do polímero (T_o), a temperatura final de cristalização (T_f) e o tempo total para ocorrer à cristalização (t_c). Estes resultados são mostrados nas Tabelas 6 e 7. Observa-se que o processo de cristalização das amostras depende da velocidade de resfriamento e da composição.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados para compósitos de PET e de PP preparados com partículas de carbonato de cálcio com dimensões nanométricas [148,149]. Nota-se na Figura 69 e nas Tabelas 6 e 7 que a T_c , a T_o e a T_f , da PA6 e dos nanocompósitos, decrescem com o aumento da velocidade de resfriamento (ϕ). Este comportamento ocorre porque, as velocidades de resfriamento menores, há mais tempo para superar a barreira de nucleação, assim a cristalização do polímero inicia-se em temperaturas mais altas, enquanto que a taxa de resfriamento maior, a nucleação começa a temperaturas menores. A presença da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ na poliamida promove o aumento da T_o em todas as taxas de resfriamento. O aumento da concentração desta argila na matriz da poliamida (maior quantidade de núcleos ativos) faz com que a sua cristalização inicie antes, também foi observado este comportamento térmico nos compósitos de PET com nanopartículas de carbonato de cálcio e dos nanocompósitos de PE com MMT [133,149]. Para os demais nanocompósitos não foi observado aumento na T_o . O efeito da concentração no início da cristalização da poliamida é maior no caso da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ do que nas outras argilas. Na ϕ de 10°C/min, observa-se que a T_o da poliamida é de 192°C e no PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) é de 204°C, indicando que as partículas da argila são eficazes agentes de nucleação.

O tempo de cristalização total (t_c) é influenciado pela adição da argila na matriz da PA6 e pela taxa de resfriamento (ϕ). O tempo de cristalização total da PA6 e dos nanocompósitos decrescem com o aumento da velocidade de resfriamento (ϕ) (Tabelas 6 e 7), porém os valores dos tempos de cristalização total para os nanocompósitos são maiores do que na PA6. Esses resultados também foram obtidos para nanocompósitos de PA6 com 1,5 %g de grafite esfoliado e para nanocompósitos de poliamida 1212 com MMT [115,150]. Os valores de t_c são maiores para os nanocompósitos, pois as argilas atuam como agentes nucleantes na cristalização da PA6, acelerando o início do seu processo, porém no estágio final do crescimento dos cristais há a colisão destes, dificultando o final do processo de cristalização [115,132,149]. O aumento do teor da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ resultou em valores de tempos de cristalização maiores, indicando que o excesso de camadas de argila dificultou o crescimento dos cristais.

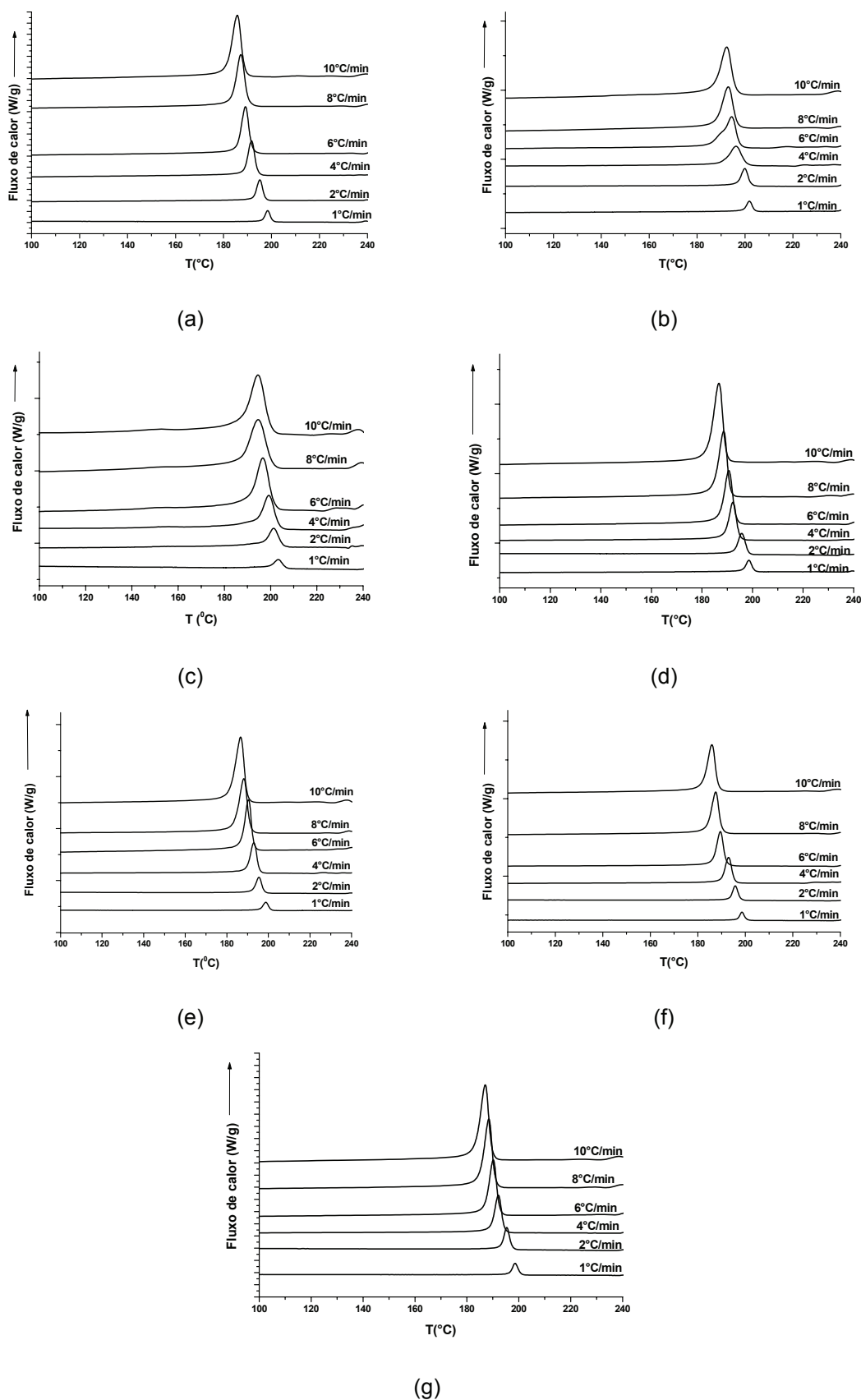


Figura 69. Sobreposição dos termogramas de resfriamento nas velocidades de resfriamento ϕ de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 °C/min para a PA6 processada (a), e dos nanocompósitos PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).

Tabela 6 – Dados cinéticos da PA6 e dos nanocompósitos preparados com as montmorilonitas durante o processo de cristalização não-isotérmico

Parâmetros	ϕ (°C/min)					
	1	2	4	6	8	10
PA6						
T_o (°C)*	202	199	197	195	194	192
T_c (°C)*	195	191	192	189	187	186
T_f (°C)*	193	188	186	183	181	178
ΔT (°C)	9	11	11	12	13	14
t_c (min)	9,0	5,5	2,7	2,0	1,6	1,4
$t_{1/2}$ (min)	3,6	2,3	1,4	1,3	0,9	0,9
G (min ⁻¹)	0,28	0,43	0,71	0,77	1,11	1,11
PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g)						
T_o (°C)*	206	205	203	201	200	199
T_c (°C)*	202	200	196	194	193	192
T_f (°C)*	199	195	189	185	186	184
ΔT (°C)	7	10	14	16	14	15
t_c (min)	7,0	5	3,5	2,7	1,7	1,5
$t_{1/2}$ (min)	7,0	2,8	2,6	1,2	1,1	1,1
G (min ⁻¹)	0,14	0,36	0,38	0,83	0,91	0,91
PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g)						
T_o (°C)*	208	208	206	205	204	204
T_c (°C)*	203	201	199	197	195	194
T_f (°C)*	198	195	192	185	182	182
ΔT (°C)	10	13	14	20	22	22
t_c (min)	10	6,5	3,5	3,3	2,7	2,2
$t_{1/2}$ (min)	11,0	5,8	2,9	1,3	2,0	2,0
G (min ⁻¹)	0,09	0,17	0,34	0,77	0,5	0,5
PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g)						
T_o (°C)*	203	201	198	197	195	193
T_c (°C)*	199	196	192	191	189	188
T_f (°C)*	196	191	187	184	182	177
ΔT (°C)	7	10	11	13	13	16
t_c (min)	7,0	5,0	2,7	2,2	1,6	1,6
$t_{1/2}$ (min)	5,9	2,0	1,3	1,0	0,5	0,7
G (min ⁻¹)	0,17	0,50	0,77	1,00	2,00	1,43
PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g)						
T_o (°C)*	203	200	198	196	194	193
T_c (°C)*	199	195	193	190	188	187
T_f (°C)*	195	191	187	184	180	178
ΔT (°C)	8	9	11	12	14	15
t_c (min)	8,0	4,5	2,7	2,0	1,7	1,5
$t_{1/2}$ (min)	4,1	2,1	1,1	0,7	0,7	0,6
G (min ⁻¹)	0,24	0,48	0,91	1,43	1,43	1,67

*Desvio padrão de $\pm 2^\circ\text{C}$

Tabela 7 – Dados cinéticos dos nanocompósitos preparados com xisto durante o processo de cristalização não-isotérmico

Parâmetros	ϕ (°C/min)					
	1	2	4	6	8	10
PA6/Xt (98/2 %g)						
T_o (°C)*	203	200	198	195	193	191
T_c (°C)*	199	196	193	189	187	186
T_f (°C)*	196	192	188	184	181	179
ΔT (°C)	7	8	10	11	12	12
t_c (min)	7,0	4,0	2,5	1,8	1,5	1,2
t_{1/2} (min)	3,7	2,1	1,2	0,8	0,7	0,9
G (min⁻¹)	0,27	0,48	0,83	1,25	1,43	1,11
PA6/Xt (95/5 %g)						
T_o (°C)*	203	200	197	196	194	193
T_c (°C)*	199	195	192	190	188	187
T_f (°C)*	195	192	187	184	182	180
ΔT (°C)	8	8	10	12	12	13
t_c (min)	8,0	4,0	2,5	2,0	1,5	1,3
t_{1/2} (min)	3,5	2,0	0,8	0,8	0,7	0,6
G (min⁻¹)	0,28	0,50	1,25	1,25	1,43	1,67

*Desvio padrão de $\pm 2^\circ\text{C}$

A cristalinidade relativa (X_t) é obtida através da integração do pico exotérmico durante a varredura do processo de cristalização em função da temperatura ou do tempo. A cristalinidade relativa em função da temperatura [115,116], tanto para a PA6 quanto para os nanocompósitos de argila em diferentes velocidades de resfriamento, é mostrada na Figura 70 (a-g).

Observa-se que as amostras submetidas a velocidades de resfriamento menores cristalizaram em uma menor faixa de temperatura e em um intervalo de tempo maior, conseqüentemente o processo de cristalização é controlado pela nucleação. As velocidades de resfriamento não alteraram os formatos das curvas [115,151].

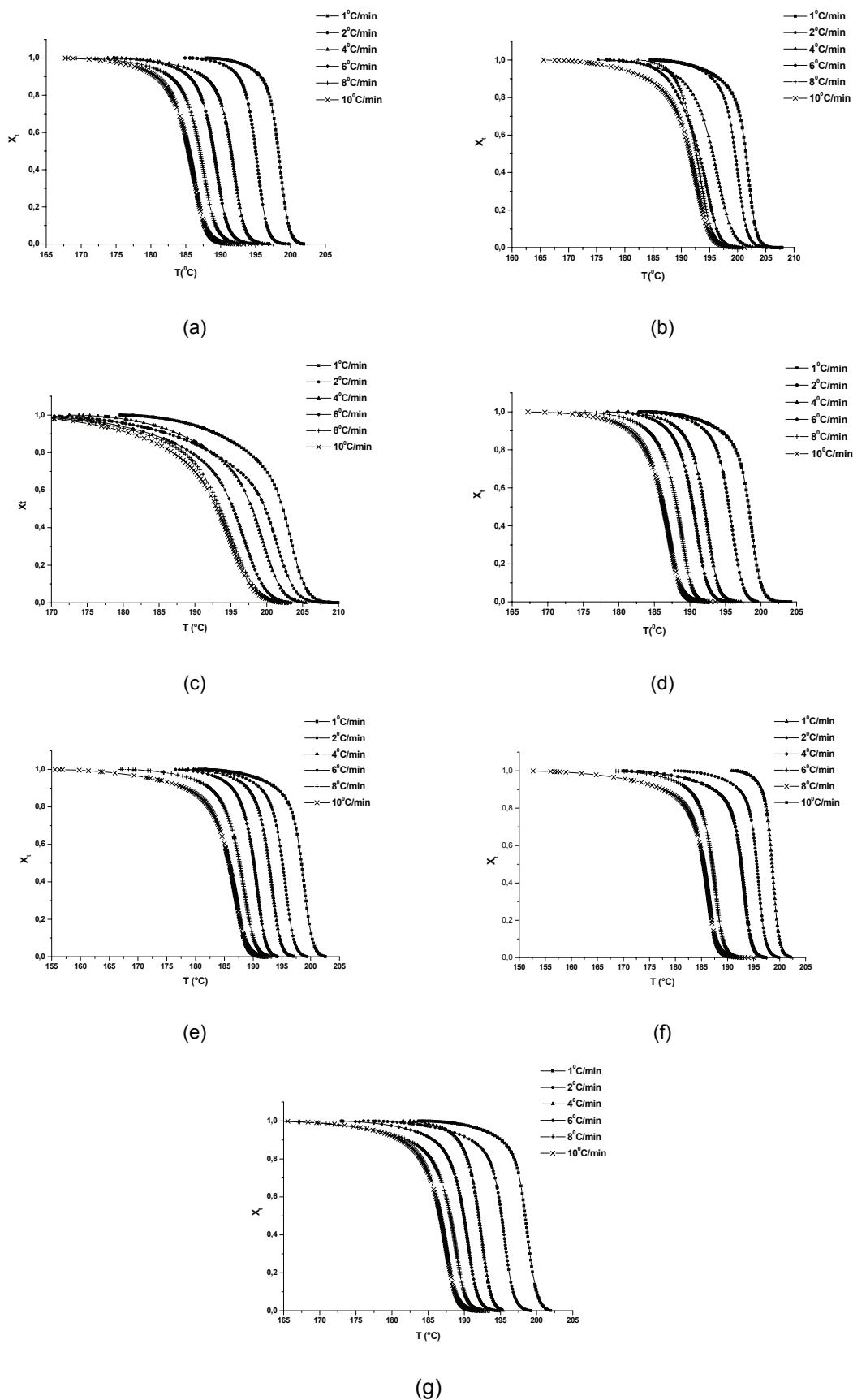


Figura 70. Sobreposição das cristalinidades relativas versus temperatura a diferentes velocidades de resfriamento ϕ 1, 2, 4, 6, 8 e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a PA6 processada (a), e dos nanocompósitos PA6/MMT-(EtOH) $_2$ M $_1$ T $_1$ N $^+$ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH) $_2$ M $_1$ T $_1$ N $^+$ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa $^+$ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa $^+$ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).

As Figuras 71 (a-g) mostram a X_t versus tempo para a PA6 e para os seus nanocompósitos a diferentes velocidades de resfriamento. Nota-se que a poliamida e os nanocompósitos cristalizam rapidamente no estágio primário de cristalização até X_t de 50%, após, na etapa final de cristalização, o processo de cristalização secundária da poliamida torna-se ainda mais lento, causado pelas colisões entre os cristais [115,132,149]. Aliás, esse efeito é maior para altas concentrações de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ nos nanocompósitos.

Através destas curvas, foi obtido o tempo necessário para cristalização de 50% da amostra, $t_{1/2}$ (min), e a taxa de cristalização (G). A taxa de cristalização é calculada pelo inverso de $t_{1/2}$ e estes resultados são mostrados nas Tabelas 6 e 7. Observa-se que a poliamida e os nanocompósitos apresentaram valores de $t_{1/2}$ que decrescem com o aumento da velocidade de resfriamento. Estes resultados são semelhantes aos encontrados no comportamento térmico dos nanocompósitos de PP com MMT [133,134]. Este comportamento será discutido posteriormente, pois será avaliado o tipo, o teor de argila e a morfologia dos nanocompósitos relacionando com os parâmetros cinéticos no processo de cristalização não isotérmica.

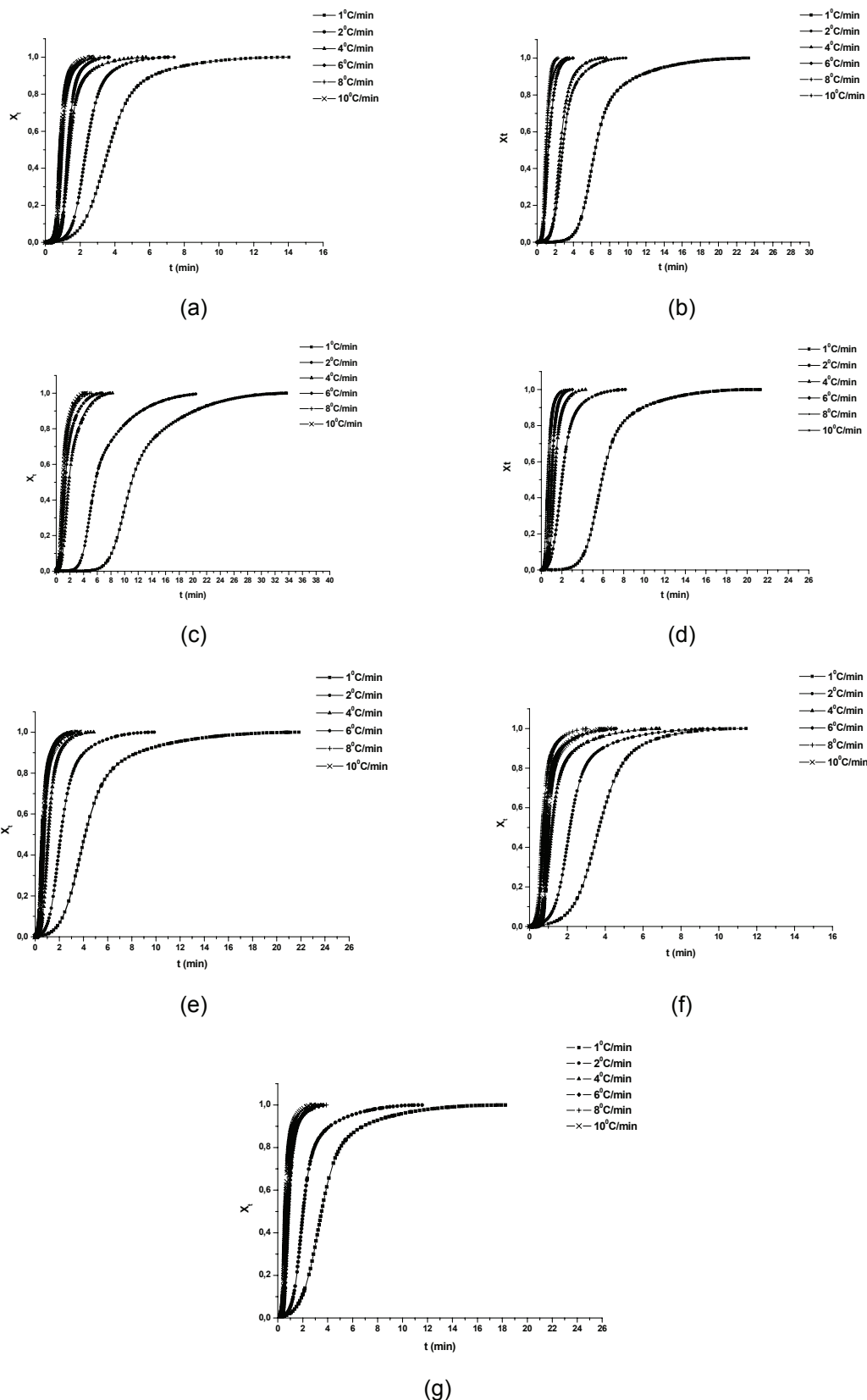


Figura 71. Sobreposição das cristalinidades relativas versus tempo a diferentes velocidades de resfriamento ϕ 1, 2, 4, 6, 8 e 10 °C/min) para a PA6 processada (a), e dos nanocompósitos PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).

Como os nanocompósitos analisados nesta etapa do trabalho apresentam muitas diferenças entre si, foram realizados estudos para avaliar o efeito da morfologia (esfoliada e mista), do tipo e da concentração de argila dos nanocompósitos nos parâmetros cinéticos e na cristalização não-isotérmica da PA6.

➤ **Efeito do tipo e da concentração de argila, e da morfologia nos nanocompósitos no parâmetro $t_{1/2}$**

Os nanocompósitos preparados com 2 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e com 2 e 5 %g de MMTNa⁺ e de Xt apresentaram estrutura esfoliada, como foi mostrado na seção 4.2.1.2.1. Entretanto, o PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ tem morfologia mista na proporção de 95/5 %g, pois apresenta folhas dispersas intercaladas e aleatoriamente na matriz da PA6.

Os valores de $t_{1/2}$ para os nanocompósitos com 2 %g e 5 %g de MMTNa⁺ e de Xt foram menores do que os da PA6 para todas as velocidades de resfriamento (Tabelas 6 e 7), com exceção da velocidade de resfriamento de 1°C/min. Este comportamento indica que a presença das argilas acelera o seu processo de cristalização e o aumento da concentração destas argilas nos nanocompósitos resultou em valores de $t_{1/2}$ menores, porque as partículas são pequenas e em concentrações mais altas produzem mais núcleos para as cadeias da poliamida cristalizar, acelerando o seu processo.

Os nanocompósitos preparados com 2 e 5 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ apresentaram valores de $t_{1/2}$ maiores do que poliamida, conseqüentemente a presença desta argila, mesmo no caso de 2 %g com morfologia esfoliada, retardou o seu processo de cristalização, devido ao excesso de folhas de argila. Entretanto, observou-se que a incorporação destas argilas aumentou a T_0 , indicando que esta argila atua como agente de nucleação eficiente no início da cristalização da PA6.

De acordo com a literatura [38], o excesso de folhas de MMT dispersas na matriz dificultam o crescimento dos cristais. No estágio final da cristalização há a colisão dos cristais, e conseqüentemente, o seu processo é demorado. O nanocompósito preparado com 5 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (morfologia intercalada e esfoliada) obteve valores de $t_{1/2}$ maiores do que o PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (estrutura esfoliada). Em virtude da estrutura esfoliada e da menor concentração de argila no nanocompósito, o crescimento dos cristais não foi dificultado como foi observado para o nanocompósito preparado com 5 %g.

Os nanocompósitos preparados com MMTNa⁺ e Xt, nas mesmas concentrações de argila, apresentaram valores de $t_{1/2}$ menores do que os valores para

PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (Tabelas 6 e 7). Este comportamento pode ter ocorrido, pois as partículas do xisto e da montmorilonita sódica são menores do que as anteriores e portanto, ocupam menor espaço, permitindo o crescimento dos cristais da poliamida.

➤ **Energia de ativação na cristalização não-isotérmica da PA6 e dos nanocompósitos**

Kissinger propôs que a energia de ativação pode ser determinada pela variação da temperatura de cristalização com a velocidade de resfriamento, de acordo com a equação mostrada abaixo [115,150]:

$$\frac{d[\ln \phi / T_p^2]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (5)$$

onde T_p é a temperatura máxima de cristalização no pico, R é a constante dos gases, φ é a velocidade de resfriamento.

Os valores de ΔE e do coeficiente de correlação (r) são obtidos a partir da equação $\ln(\phi / T_p^2)$ versus 1/T_p são mostrados nas Figuras 72 (a-g) e apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Energia de ativação (ΔE) e o coeficiente de correlação (r) para a cinética de cristalização não isotérmica da PA6 e dos nanocompósitos

Amostras	(g%)	ΔE	
		(KJ/mol)	r
PA6	100	273,4	0,970
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	98/2	425,2	0,995
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	428,2	0,984
PA6/MMTNa ⁺	98/2	361,6	0,993
PA6/MMTNa ⁺	95/5	351,1	0,990
PA6/Xt	98/2	324,7	0,988
PA6/Xt	95/5	316,7	0,997

Os valores de energia de ativação para a PA6 é de ΔE = 273,4 KJ/mol e todos os nanocompósitos apresentaram valores maiores do que a poliamida. Para os nanocompósitos preparados com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, este comportamento pode ser explicado pelo efeito de confinamento das folhas das argilas, que diminuem a mobilidade da cadeia polimérica durante o processo de cristalização, necessitando de maior energia de ativação [115,132,150]. Foi observado que o aumento do teor da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ nos nanocompósitos aumentou o valor do ΔE, uma vez que o processo de cristalização da PA6 é influenciado pela concentração e pela morfologia

dos nanocompósitos. O PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) com morfologia esfoliada apresenta maior espaço livre, favorecendo o crescimento dos cristais. No entanto, o PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) tem maior teor de carga e apresenta estrutura com regiões esfoliadas e intercaladas (menor espaço livre), dificultando o crescimento dos cristais da poliamida.

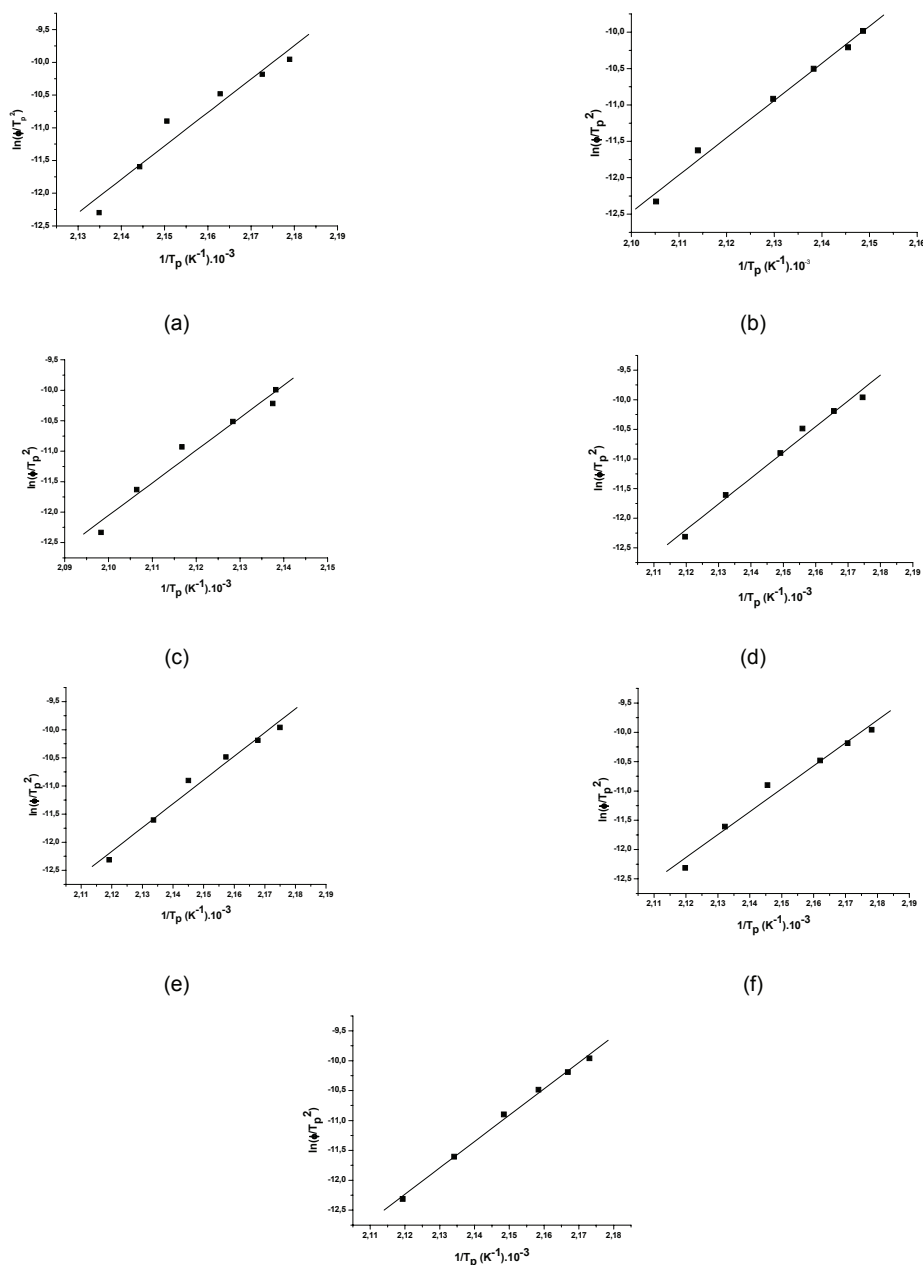


Figura 72. Relação de Kissinger para PA6 (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) (e), PA6/Xt (98/2 %g) (f) e PA6/Xt (95/5 %g) (g).

➤ **Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo cinético de Avrami**

Avrami relaciona a cristalinidade relativa (X_t) em função do tempo pela equação [115]:

$$1 - X(t) = \exp(-Z_t t^n) \quad (6)$$

Onde: $X(t)$ é a fração que cristaliza a um dado tempo t , Z_t é a taxa da constante de Avrami que envolve os parâmetros de nucleação e do crescimento do cristal, n é o expoente de Avrami que depende do tipo de nucleação e o processo de crescimento do cristal, t é o tempo de cristalização. O valor de n varia de 1 a 4 [115].

A Equação (7) pode ser rearranjada como:

$$\ln[-\ln(1-X(t))] = \ln Z_t + n \cdot \ln t \quad (7)$$

Os valores de n e do $\ln Z_t$ podem ser obtidos a partir do gráfico $\ln[-\ln(1-X(t))]$ versus $\ln t$, para cada velocidade de resfriamento.

Para o processo de cristalização não isotérmico, o valor de Z_t não tem o mesmo significado físico do que em uma cristalização isotérmica, porque há a influência da velocidade de resfriamento. A velocidade de resfriamento afeta os parâmetros de nucleação e do crescimento do cristal, pois estes dependem da temperatura [107].

Para o processo de cristalização não isotérmico, Jeziorny adaptou os parâmetros cinéticos para este processo e obteve [115]:

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{\phi} \quad (8)$$

As curvas $\ln [-\ln(1- X(t))]$ versus $\ln t$ para a PA6 e para os nanocompósitos preparados com 2 %g das argilas MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, MMTNa⁺ e Xt são mostradas nas Figuras 73 (a-d). Os valores de n , de Z_t e de Z_c são mostrados na Tabela 9.

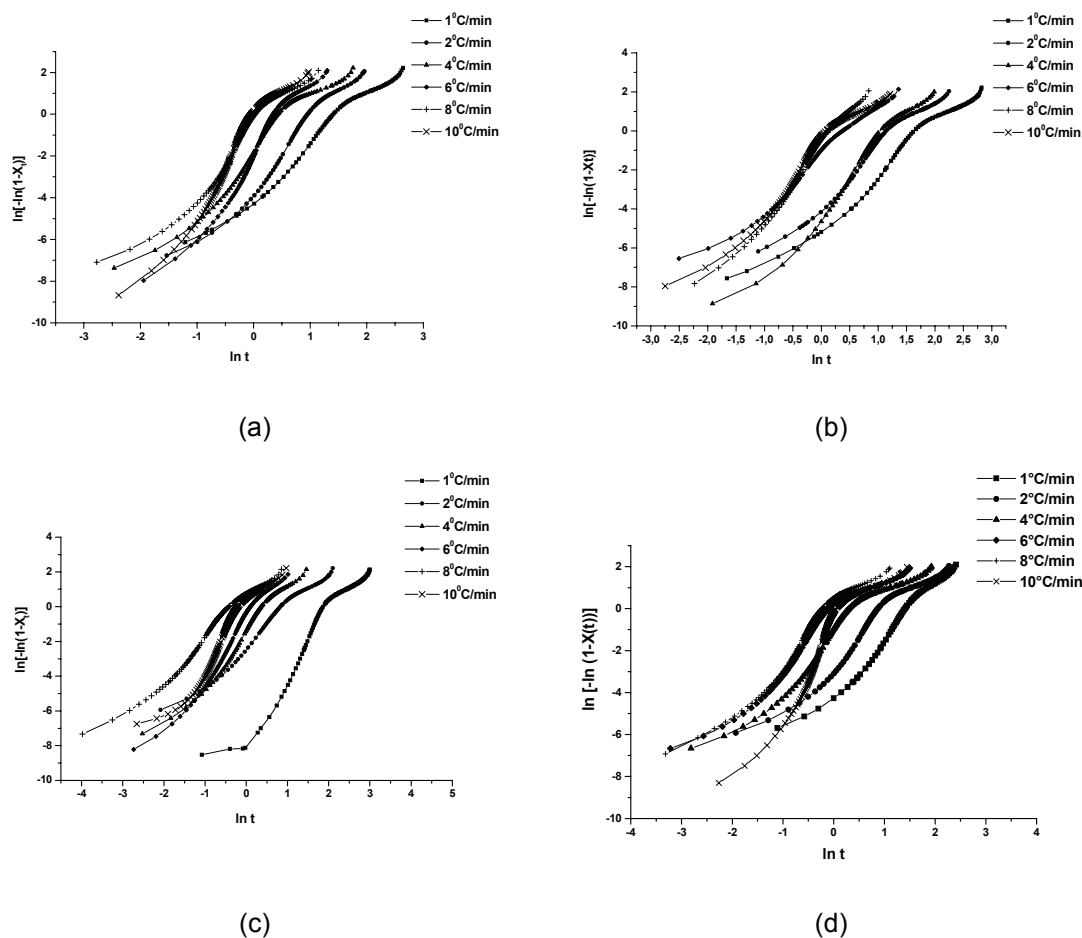


Figura 73. Curvas de $\ln[-\ln(1-X(t))]$ versus $\ln t$ para ϕ 1, 2, 4, 6, 8 e 10 °C/min para a PA6 processada (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (c) e PA6/Xt (98/2 %g) (d).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmico da PA6 e dos nanocompósitos

Parâmetros	ϕ (°C/min)					
	1	2	4	6	8	10
PA6						
<i>n</i>	3,5	4,4	4,3	6,0	4,9	5,4
<i>Z_t</i>	$6,9 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$	0,2	0,1	1,0	1,4
<i>Z_c</i>	$6,9 \times 10^{-3}$	0,1	0,6	0,7	1,0	1,0
<i>r</i>	0,9996	0,9988	0,9976	0,9974	0,9975	0,9951
PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g)						
<i>n</i>	4,2	4,3	5,0	3,9	5,1	5,2
<i>Z_t</i>	$1,2 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-3}$	0,4	0,7	1,0
<i>Z_c</i>	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-2}$	0,3	0,8	1,0	1,0
<i>r</i>	0,9995	0,9999	0,9999	0,9996	0,9998	0,9998
PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g)						
<i>n</i>	4,8	3,9	4,0	4,0	3,3	5,8
<i>Z_t</i>	$9,3 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-2}$	4,1	0,5	4,8	5,0
<i>Z_c</i>	$9,3 \times 10^{-5}$	0,3	1,4	0,9	1,2	1,2
<i>r</i>	0,9974	0,9991	0,9981	0,9980	0,9979	0,9992
PA6/Xt (98/2 %g)						
<i>n</i>	3,9	3,9	3,7	3,7	4,1	6,4
<i>Z_t</i>	$4,3 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$	0,4	1,6	2,9	0,9
<i>Z_c</i>	$4,3 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	0,1	0,3	0,3	0,1
<i>r</i>	0,9998	0,9994	0,9975	0,9973	0,9959	0,9981

Os valores de n para a PA6 variaram de 3,5 a 6,0 e os valores de n para o nanocompósito com 2% g de argila modificada organicamente variaram de 3,9 a 5,2. Houve variação nos valores de n para os nanocompósitos com MMTNa⁺ e Xt. De acordo com a literatura [116], a variação nos valores de n para os nanocompósitos indica que a adição da argila influencia o mecanismo de nucleação e o crescimento da cristalização da PA6 e valores de n maiores do que 4 supõem um mecanismo de cristalização complexo [115]. Também foi verificado que os valores de n e Z_c variam com a velocidade de resfriamento, isto indica que o tipo de nucleação e o crescimento dos cristais dependem da velocidade de resfriamento utilizada no processo de cristalização não isotérmico.

Para as mesmas velocidades de resfriamento, os valores de Z_c foram menores do que na PA6 para o nanocompósito preparado com argila modificada organicamente e apresentaram valores de $t_{1/2}$ e de t_c maiores (Tabela 6). Isto reafirma que a argila dificulta a cristalização da PA6 no estágio final. No entanto, o nanocompósito preparado com MMTNa⁺ apresentou valores de Z_c maiores do que a poliamida (Tabela 9) e de $t_{1/2}$ menores (Tabela 6). Estes resultados estão de acordo com a morfologia esfoliada nos nanocompósitos, porque eles apresentam mais sítios de nucleação e as partículas são menores, uma vez que as argilas estão na forma esférica, o crescimento dos cristais não é dificultado no polímero. Para o nanocompósito preparado com xisto verificaram-se valores de Z_c e de $t_{1/2}$ menores do que a poliamida.

Verifica-se que as curvas apresentam pouca linearidade e os dados obtidos pelo Modelo de Avrami não representaram a cinética de cristalização não-isotérmica da PA6 e dos seus nanocompósitos preparados com MMTNa⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e Xt. Como este modelo não foi satisfatório para os nanocompósitos com 2% g das argilas, os nanocompósitos preparados com 5 %g de MMTNa⁺, MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e Xt não foram avaliados pelo modelo.

➤ **Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo cinético de Ozawa**

O modelo cinético de Ozawa estende a Teoria de Avrami da cristalização isotérmica para cristalização não isotérmica, assumindo que a amostra foi submetida a um resfriamento com velocidade constante. O tempo é a variável na equação de Avrami e na equação de Ozawa a variável é a velocidade de resfriamento. Logo, o

grau de cristalinidade relativa $X(t)$ está em função da velocidade de resfriamento ϕ [107]:

$$1 - X(T) = \exp\left[\frac{-K(T)}{\phi^m}\right] \quad (9)$$

Onde: m é o expoente de Ozawa e $K(T)$ é uma função da velocidade de resfriamento. O expoente de Ozawa depende do tipo de nucleação e do mecanismo do crescimento do cristal. A equação (12) pode ser rearranjada em [107]:

$$\ln [-\ln(1-X(T))] = \ln K(T) - m \cdot \ln \phi \quad (10)$$

Os gráficos de $\ln [-\ln(1-X(T))]$ versus $\ln \phi$ a uma dada temperatura são mostrados nas Figuras 74 (a-e) para a PA6 e para os seus nanocompósitos. Através das curvas obtém-se o m e o $K(T)$.

Observa-se que as curvas da PA6 e dos nanocompósitos não apresentam linearidade. Deste modo, o $K(T)$ não pode ser determinado e os valores de m não são constantes em função da temperatura durante o processo de cristalização não-isotérmica [115]. Dessa forma pode-se dizer que o modelo de Ozawa não representa a cinética de cristalização não isotérmica para a PA6 e para os nanocompósitos com 2 %g das argilas MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺, MMTNa⁺ e Xt. Os nanocompósitos preparados com 5 %g destas argilas não foram avaliados por este modelo.

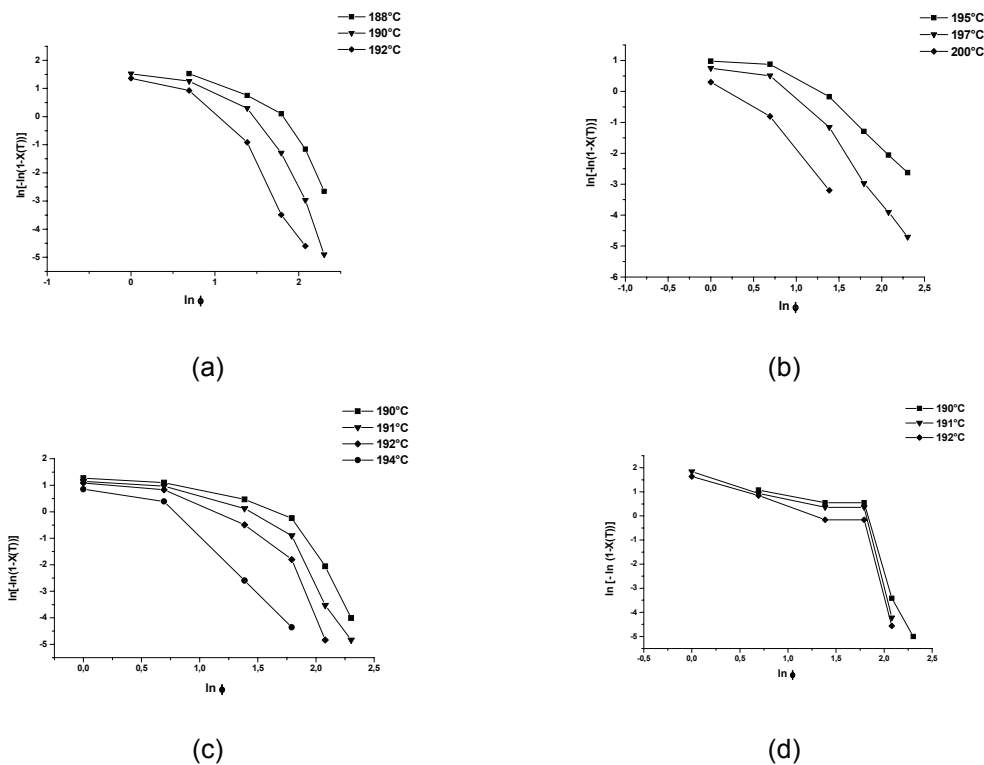


Figura 74. Sobreposições das curvas de $\ln[-\ln(1-C(T))]$ versus $\ln \phi$ para a PA6 processada (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (c) e PA6/Xt (98/2 %g) (d).

➤ **Avaliação da cinética de cristalização não-isotérmica das amostras pelo modelo cinético da combinação Avrami-Ozawa**

Liu e colaboradores [151] combinaram a equação de Avrami e de Ozawa para estudar a cristalização não isotérmica dos nanocompósitos da PA6. Neste caso, a cristalização não isotérmica relaciona o tempo com a temperatura [151]:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\phi} \quad (11)$$

Combinando as equações (11) com a (6) e a (9), a equação para um certo grau de cristalinidade passa a ser:

$$\begin{aligned} \ln Z_t + n \cdot \ln t &= \ln K(T) - m \cdot \ln \phi \\ \ln \phi &= \left(\frac{1}{m}\right) \cdot \ln \left[\frac{K(T)}{Z_t} \right] - \left(\frac{n}{m}\right) \cdot \ln t \\ \ln \phi &= \ln F(T) - a \cdot \ln t \end{aligned} \quad (12)$$

onde,

$$F(T) = \left[\frac{K(T)}{Z_t} \right]^{\frac{1}{m}}, \quad a = \frac{n}{m}$$

Os significados físicos para o parâmetro $F(T)$ é a velocidade de resfriamento necessária para atingir um grau de cristalinidade definido pela unidade de tempo de cristalização, $a = n/m$ é a razão entre o expoente de Avrami (n) e de Ozawa (m).

Os valores de $F(T)$ e de a são obtidos das Figuras 75 (a-f) e são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de $F(T)$ e a para a cristalização não isotérmica da PA6 e dos PA6/argilas

Amostras	(%g)	X_t (%)	$F(T)$	a	r
PA6	100	20	5,6	1,5	0,9858
		40	7,1	1,4	0,9887
		60	8,8	1,6	0,9942
PA6/MMTNa ⁺	98/2	20	3,8	1,0	0,9478
		40	4,5	1,0	0,9622
		60	5,3	0,9	0,9690
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	98/2	20	14,3	1,1	0,9902
		40	15,7	1,1	0,9928
		60	17,6	1,1	0,9927
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	20	16,7	0,8	0,9939
		40	17,4	0,8	0,9919
		60	19,7	0,9	0,9903
PA6/Xt	98/2	20	3,6	1,3	0,9959
		40	4,9	1,3	0,9970
		60	6,1	1,3	0,9979
PA6/Xt	95/5	20	2,9	1,1	0,9865
		40	4,1	1,2	0,9798
		60	4,6	1,2	0,9775

Observa-se que as curvas apresentam linearidade e os valores de coeficiente de correlação (r) são maiores do que 0,97, mostrando que este modelo representa o processo de cristalização não isotérmica da PA6 e dos nanocompósitos preparados com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e xisto. Entretanto, este modelo não descreve a cinética de cristalização não isotérmica para o nanocompósito preparado com MMTNa⁺. Outro modelo que poderia descrever a cinética de cristalização não isotérmica dos nanocompósitos preparados com MMTNa⁺ seria o Modelo de Nakamura [107,114]. No entanto, são necessários os parâmetros cinéticos obtidos no processo isotérmico das amostras para a adaptação ao processo de cristalização não isotérmico [107].

À medida que a cristalinidade relativa (X_t) aumenta, os valores de $F(T)$ aumentaram para todas as amostras, sugerindo que a velocidade de resfriamento requerida é crescente com o aumento do grau de cristalinidade a uma dada unidade de tempo de cristalização.

O efeito da incorporação da MMT na cristalização não isotérmica de PE e de PP foi estudado através deste modelo. Para uma mesma X_t , os valores de $F(T)$ para os nanocompósitos foram menores do que para os polímeros, indicando que a cristalização do polímero é mais rápida [115,133]. Para os nanocompósitos preparados com Xt os valores de $F(T)$ foram menores do que os da PA6, que indica

que este material cristaliza mais rápido do que a PA6. O aumento do teor desta argila levou a valores de $F(T)$ menores ainda. Estes resultados corroboram com os valores de $t_{1/2}$ menores encontrados para esses sistemas, indicando que a adição destas partículas com tamanhos menores e em teores mais altos favorecem mais sítios de nucleação para as cadeias da poliamida cristalizar, acelerando o seu processo de cristalização.

O aumento do teor de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ resultou em valores de velocidade de resfriamento ($F(T)$) maiores do que PA6. Estes resultados confirmam os valores de $t_{1/2}$ maiores e os valores de Z_c (Modelo de Avrami) menores encontrados para estes nanocompósitos. Já o PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) levou a valores de $F(T)$ maiores do que o PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) devido a elevada concentração de argila, que dificulta o crescimento dos cristais.

Os valores de a para todas as amostras foram constantes a diferentes graus de cristalinidade, indicando que os expoentes de Avrami e Ozawa varia similarmente.

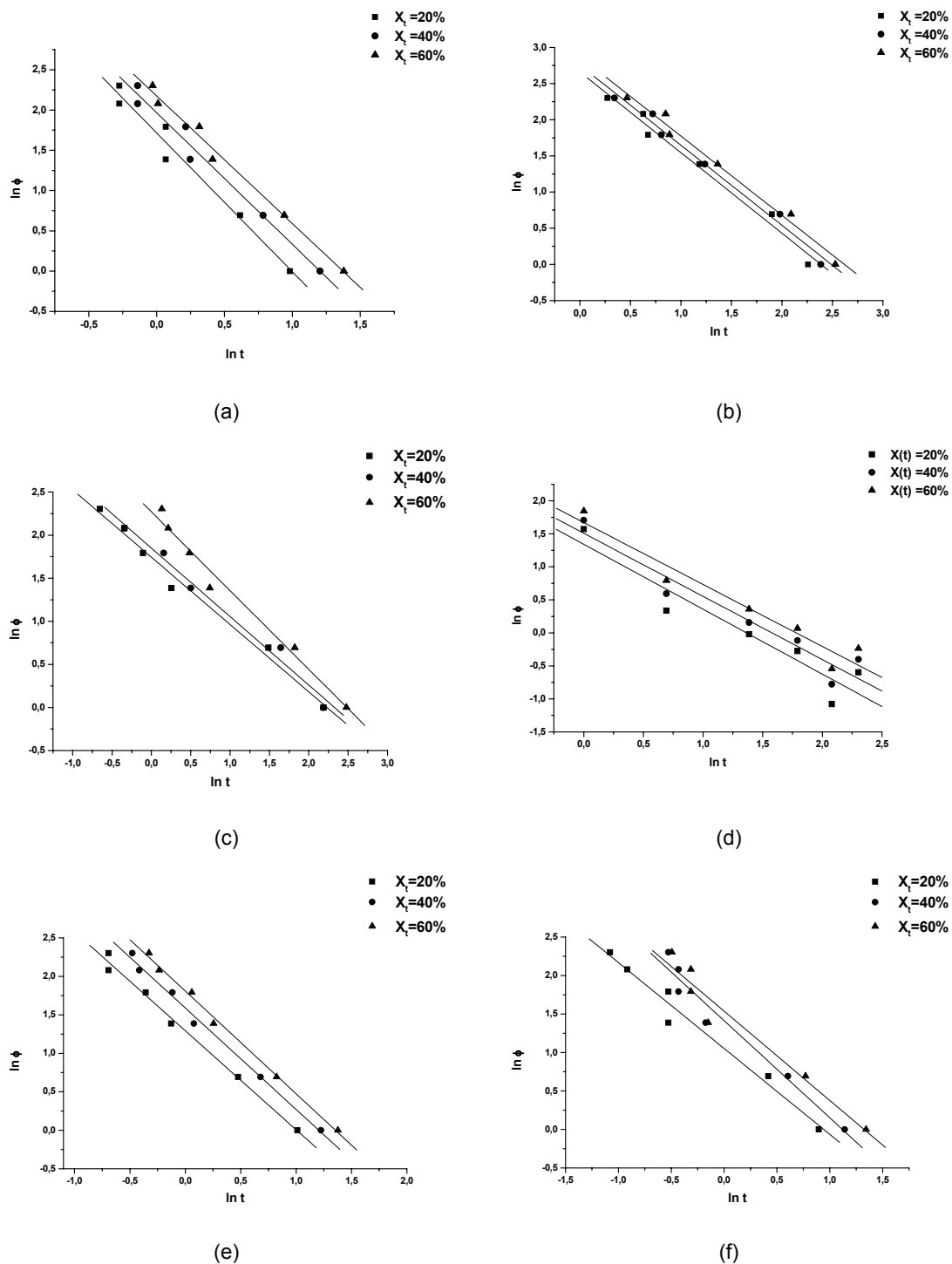


Figura 75. Sobreposição das curvas de $\ln \phi$ versus $\ln t$ para a PA6 processada (a), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (98/2 %g) (b), PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) (c), PA6/MMTNa⁺ (98/2 %g) (d), PA6/Xt (98/2 %g) (e) e PA6/Xt (95/5 %g) (f).

4.2.2 Nanocompósitos de PA6 preparados em extrusora

Todas as preparações dos nanocompósitos foram realizadas na câmara de mistura. Tendo em vista, que todos os processos industriais são realizados em extrusora, injetoras e outros equipamentos, alguns processamentos foram feitos em uma extrusora de duplo parafuso. Até o momento, a PA6 granulada tem sido usada, e essa poliamida possui o peso molecular de 18700 g/mol. Algumas dificuldades foram encontradas com o polímero granulado na homogeneização com a argila para se fazer a sua adição através do dosador da extrusora. Assim, foi buscado como alternativa a utilização de uma PA6 micronizada, que para facilitar a aderência ao polímero e mais ainda a homogeneização foi usado 1 %g de óleo mineral. Contudo, essa poliamida possui um peso molecular maior ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) que a anterior. Não foi possível a obtenção de nanocompósitos com xisto neste processo, porque durante o processamento o valor do torque excedeu ao máximo permitido para o funcionamento do equipamento.

Esta etapa do estudo teve por objetivo verificar os efeitos do processamento na extrusora na formação dos nanocompósitos, avaliando a dispersão da argila na matriz polimérica, as suas propriedades mecânicas e térmicas.

Nas seções posteriores, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a preparação em extrusora. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X, de tensão versus deformação e de calorimetria diferencial por varredura.

4.2.2.1 Nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol

Os nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol foram preparados nas concentrações 5, 10 e 15 %g com a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e 5 %g com a MMTNa⁺ em extrusora de duplo parafuso.

4.2.2.1.1 Análise da estrutura dos nanocompósitos

A dispersão da argila na matriz da PA6 foi caracterizada pela técnica de difração de raios-X. A caracterização da morfologia dos nanocompósitos por microscopia eletrônica de transmissão não foi possível devido à dificuldade em obter cortes ultrafinos. As amostras não formavam filmes uniformes e tinham aparência

esfarelada. Esse comportamento apresentado nos cortes das amostras foi causado provavelmente pela presença do óleo mineral utilizado para homogeneizar a poliamida com a argila. No caso das amostras preparadas em câmara de mistura não foi adicionado o óleo mineral e os filmes ultrafinos foram obtidos. A Figura 76 apresenta a sobreposição dos DRX da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e dos nanocompósitos de PA6 com 5, 10 e 15 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

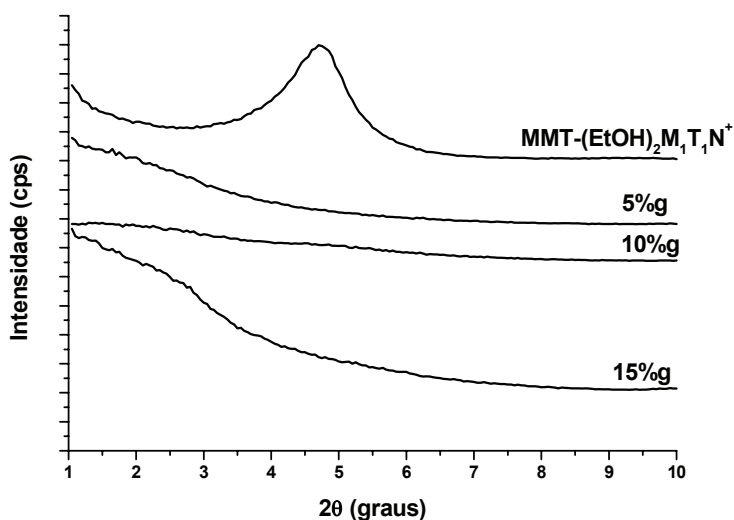


Figura 76. Sobreposição dos DRX da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

Observa-se que os nanocompósitos com 5 e 15 %g de argila apresentam uma pequena elevação do sinal de reflexão em baixo ângulo. Este comportamento sugere que as amostras apresentam um sistema misto, que é formado por regiões com estruturas intercaladas e esfoliadas. No entanto, o nanocompósito com 10 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ não exibe o pico característico da argila, que é um indicativo de morfologia esfoliada. Este mesmo fenômeno foi observado para o PA6/MMTNa⁺ na proporção de 95/5 %g, cujo difratograma é apresentado na Figura 77. Em vista dos resultados obtidos, pode-se supor que o processamento em extrusora de duplo parafuso melhora a esfoliação das folhas da carga na matriz polimérica, porque este apresenta elementos no parafuso, que promovem uma mistura mais eficiente. Esse bom desempenho foi observado na adição de 10 g% de argila modificada organicamente na matriz da PA6, que aparentemente, obteve um nanocompósito com melhor dispersão das camadas da argila, indicando uma estrutura esfoliada.

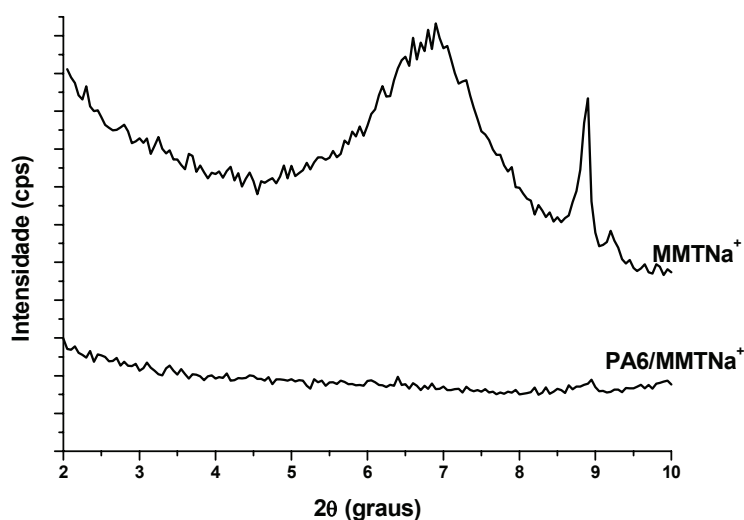


Figura 77. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da MMTNa⁺ e do nanocompósito com 5 %g de MMTNa⁺.

4.2.2.1.2 Propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas da PA6 e dos seus nanocompósitos são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6 obtidos em extrusora

Amostras	g (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)
PA6* _{processada}	100	28 ± 6	0,8 ± 0,1
PA6*/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	35 ± 6	1,2 ± 0,1
PA6*/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	90/10	21 ± 4	1,1 ± 0,1
PA6*/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	85/15	19 ± 3	0,9 ± 0,1
PA6*/MMTNa ⁺	95/5	34 ± 4	1,1 ± 0,1

* PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol

Todos os nanocompósitos de PA6 com 5%g de argila apresentaram melhores propriedades mecânicas do que a PA6 processada. A adição de 5 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ na matriz da PA6 obteve uma melhora de aproximadamente 26% e 40% nas propriedades de tensão na ruptura e de módulo elástico, respectivamente. Semelhante desempenho mecânico foi encontrado para o nanocompósito preparado com MMTNa⁺. Este comportamento pode estar relacionado com a homogeneidade da dispersão da carga na matriz polimérica e a boa adesão interfacial. Já, os nanocompósitos preparados com 10 %g e 15 g% de

MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ apresentaram diminuição na tensão na ruptura, indicando que o excesso de argila prejudica as propriedades.

4.2.2.1.3 Análise das formas cristalinas da PA6

A Figura 78 mostra a sobreposição dos DRX da PA6 antes e após o processamento, e os nanocompósitos preparados com 5, 10 e 15 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

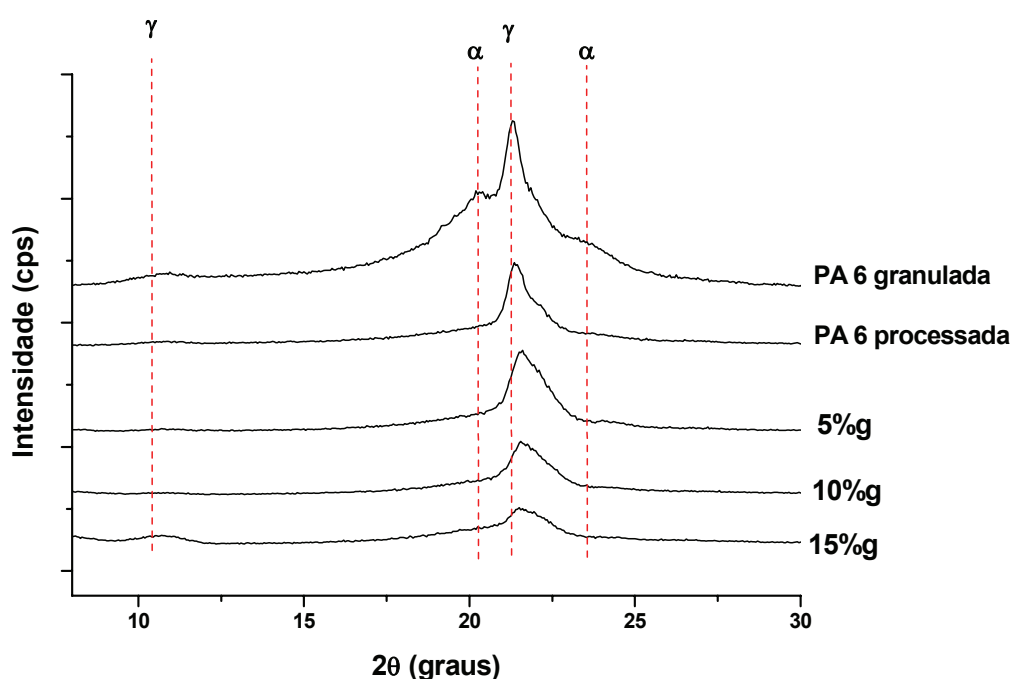


Figura 78. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15% g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

A PA6 sem processar apresenta dois picos de reflexão em 10,40° e 21,48°, que são associados aos planos cristalinos 020 e 001 da fase cristalina γ . Observa-se também duas reflexões relacionadas aos planos cristalinos α 200 e α 002 em $2\theta = 20^\circ$ e $23,7^\circ$, respectivamente, como já mencionado anteriormente. Nota-se que a PA6 processada na extrusora somente apresentou um pico de reflexão em $2\theta = 21,48^\circ$, associado ao arranjo cristalino γ , ao contrário do processamento na câmara de mistura que apresentou quatro picos de reflexão, dois referentes a fase cristalina α e dois relacionados a fase γ , visto na secção 4.2.1.1.3 e na Figura 42. Este comportamento pode ser causado pelo processamento. Para todos os nanocompósitos preparados

com $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ houve a formação da fase cristalina γ . O PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (85/15 %g) apresenta a mesma reflexão ($2\theta = 21,48^\circ$), como também é observado o aparecimento do pico em $2\theta = 10,40^\circ$, que é atribuído a forma cristalina γ . O nanocompósito obtido com a MMTNa^+ apresentou também a predominância da forma cristalina γ (Figura 80). Comportamento similar foi encontrado para os nanocompósitos preparados com estas argilas em câmara de mistura.

Com o auxílio da técnica de DSC ficou evidenciado que a forma γ é predominante nos nanocompósitos preparados com $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$. Nota-se na Figura 79, que o nanocompósito preparado com 5 %g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ apresenta um pico de fusão relativo aos cristais da forma α pequeno e à medida que aumenta a concentração de argila, este pico diminui. Em vista desses resultados, como já foi colocado anteriormente, a argila influencia a formação da fase cristalina γ . O nanocompósito preparado com MMTNa^+ (Figura 81) apresenta três picos de fusão, estes são relacionados a fusão dos cristais γ , porém também é detectado um pico de fusão dos cristais referentes à forma α .

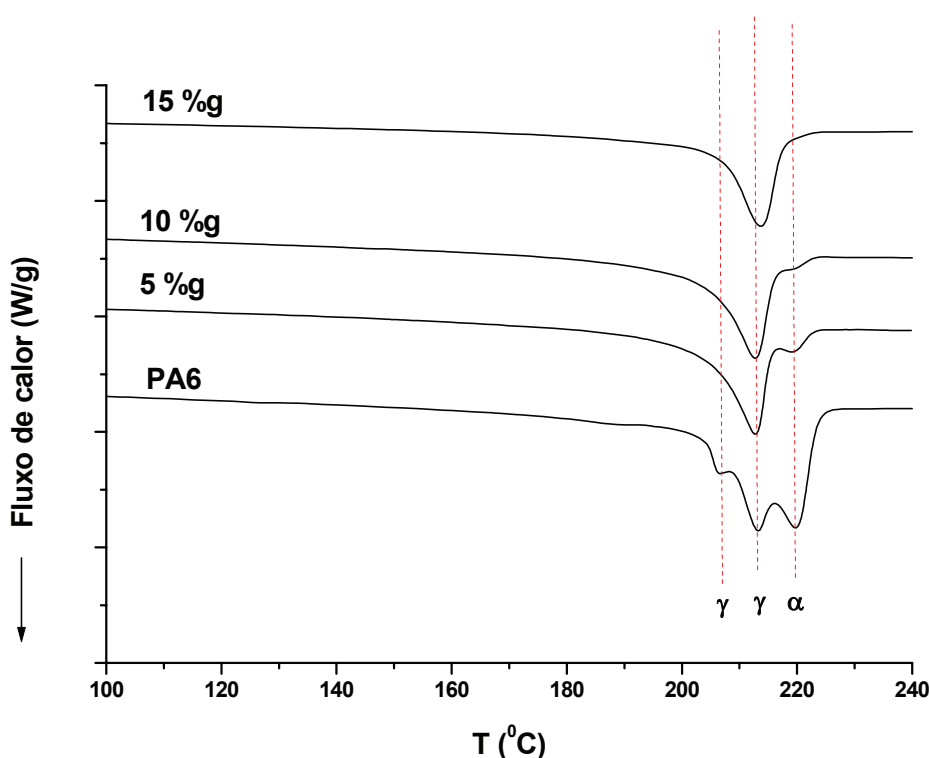


Figura 79. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15% g de $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$.

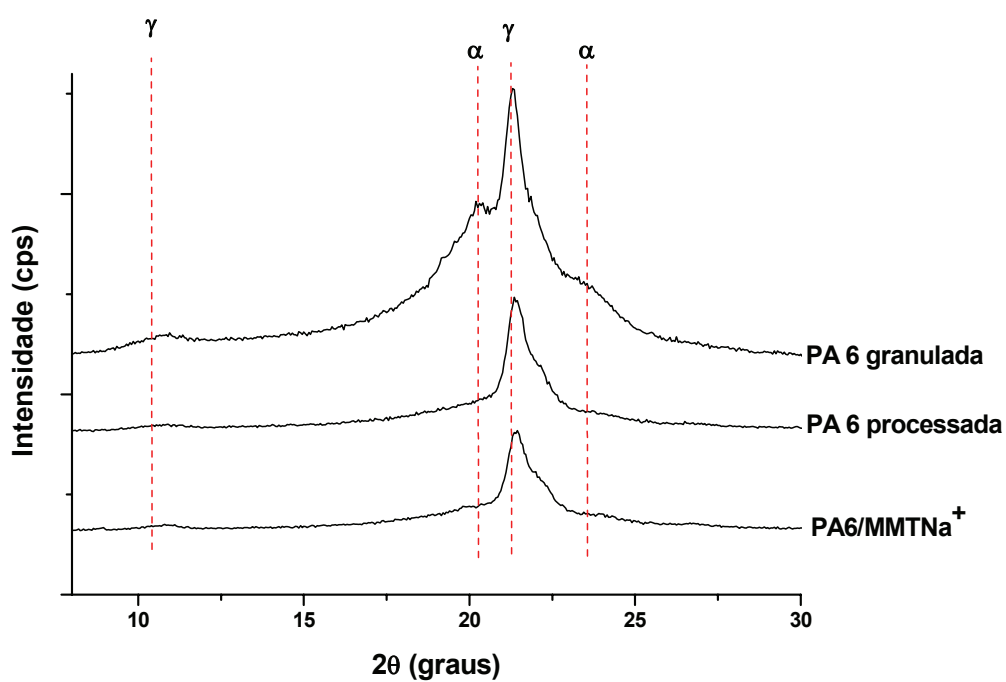


Figura 80. Sobreposição dos difratogramas da PA6 processada e do nanocompósito com 5 % g de MMTNa⁺.

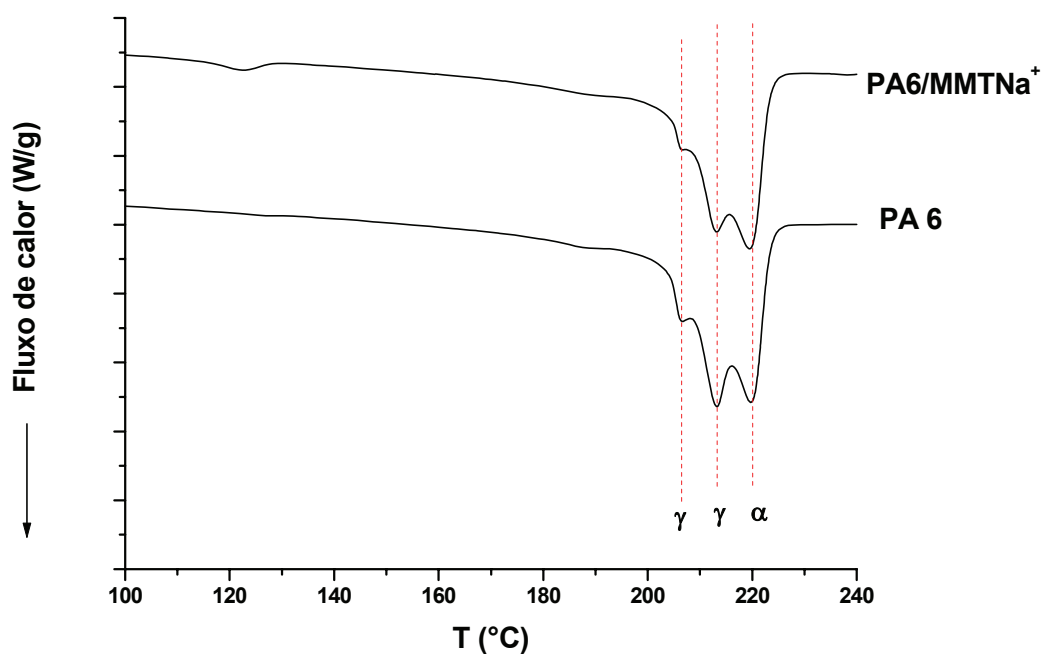


Figura 81. Sobreposição dos termogramas de aquecimento da PA6 processada e dos nanocompósitos com 5 % g de MMTNa⁺.

Tabela 12 - Comportamento térmico dos nanocompósitos de PA6 obtidos em extrusora

Amostras	g (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
PA6* _{processada}	100	206/213/220	186	33 ± 5
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	213/220	197	20 ± 4
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	90/10	213/220	194	23 ± 4
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	85/15	214	190	21 ± 4
PA6/MMTNa ⁺	95/5	123/206/213/220	188	30 ± 5

* PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol

A Figura 82 mostra a sobreposição dos termogramas de resfriamento da PA6 e dos nanocompósitos preparados com 5, 10 e 15 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺. Como já foi comprovado anteriormente, a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ é um agente nucleante eficaz na cristalização da PA6. Este comportamento é verificado pelo aumento significativo da T_c da PA6, que pode ser melhor visualizado na Figura 82. Entretanto, observa-se que o aumento do teor de argila retarda a cristalização da matriz polimérica, uma vez que o excesso de folhas dispersas dificultam o crescimento dos cristais da poliamida [38]. Os nanocompósitos que apresentaram aumento nos valores de T_c obtiveram decréscimo acentuado na cristalinidade (Tabela 12). Provavelmente, este fenômeno está associado ao confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila que dificultam o crescimento dos cristais da poliamida como já foi mostrado para o nanocompósito com 15% g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ obtidos em câmara de mistura. De acordo com a Figura 83, nota-se que o nanocompósito preparado com a MMTNa⁺ não apresentou aumento na T_c da PA6. Este comportamento também foi verificado para o PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) obtido na câmara de mistura. Supõe-se que existem menos sítios de nucleação da matriz polimérica, pois a dispersão das partículas da argila não foi homogênea na matriz polimérica (secção 4.2.1.2.1 e Figuras 47 (a-d)).

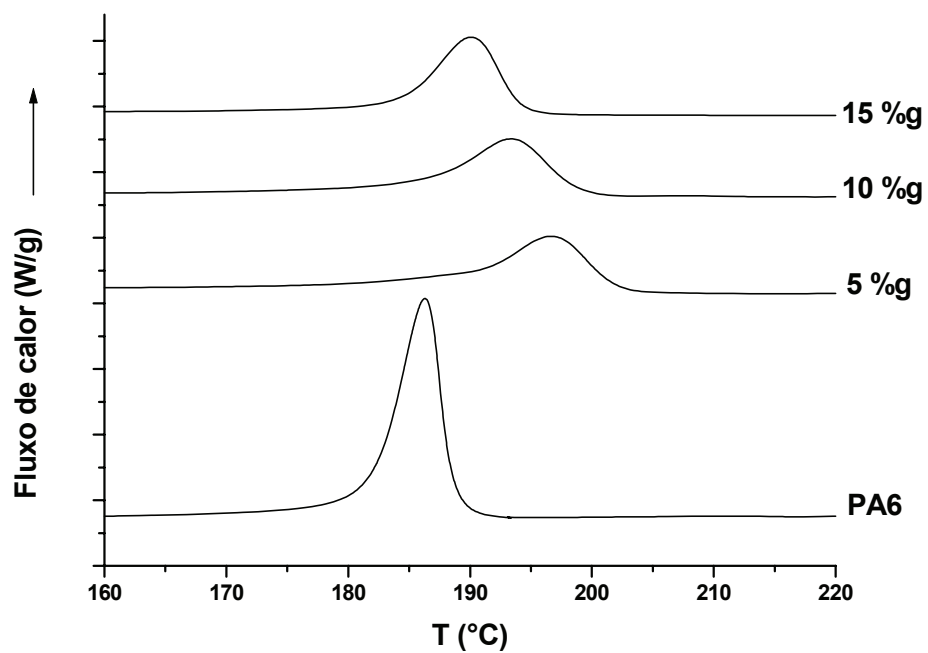


Figura 82. Sobreposição dos termogramas de resfriamento da PA6 granulada e dos nanocompósitos com 5, 10 e 15% g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

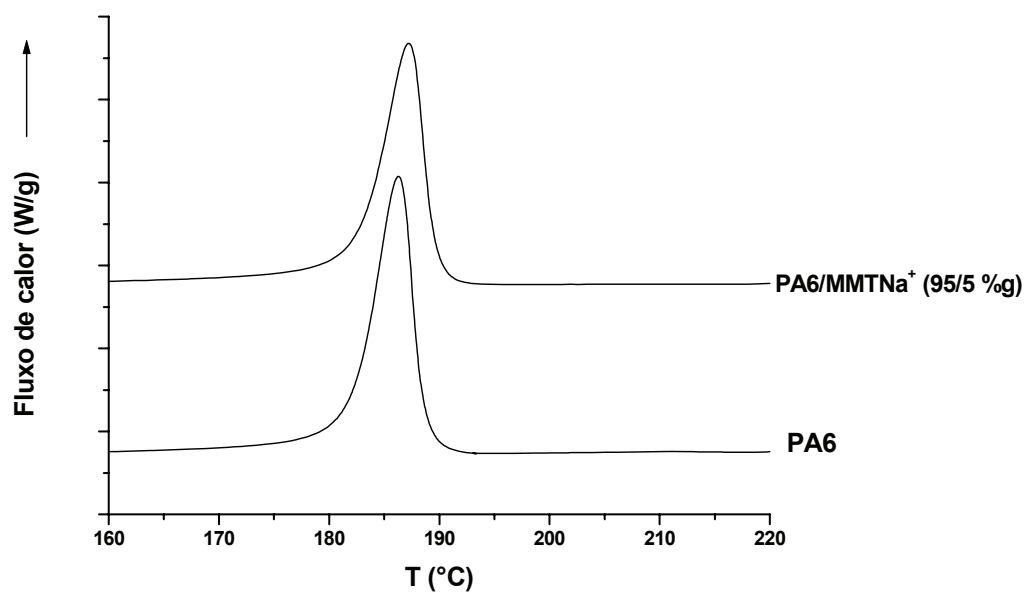


Figura 83. Sobreposição dos termogramas de resfriamento da PA6 granulada e do nanocompósito com 5 % g de MMTNa⁺.

4.2.2.2 Efeito do peso molecular da PA6 nas propriedades dos nanocompósitos

Nesta etapa do trabalho, o objetivo foi avaliar o efeito do peso molecular das poliamidas 6 granulada ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) e micronizada ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos.

4.2.2.2.1 Análise da estrutura dos nanocompósitos

O efeito do peso molecular foi comparado para os nanocompósitos obtidos com os dois tipos de PA6. As Figuras 84 e 85 apresentam os resultados quando foi utilizada a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e a MMTNa⁺. Os resultados sugerem que o peso molecular não modifica a estrutura obtida. Esses resultados contradizem dados da literatura [135], segundo os quais nanocompósitos de PA6 com peso molecular alto apresentam alta viscosidade no estado fundido, transferindo maior tensão para o sistema e provocando a separação das camadas da argila. O baixo peso molecular da PA6 exerce uma menor tensão de cisalhamento nos aglomerados de argila, que pode enviesar as folhas da argila, sendo insuficiente para promover a esfoliação das camadas.

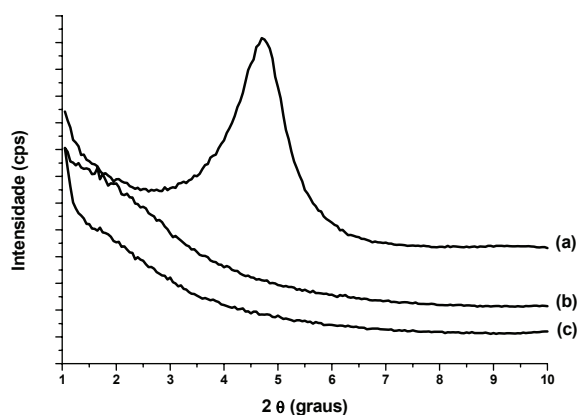


Figura 84. Sobreposição dos DRX da argila MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (a), dos nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol (b) e com $\bar{M}_n = 45800$ g/mol, com 5 % g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺.

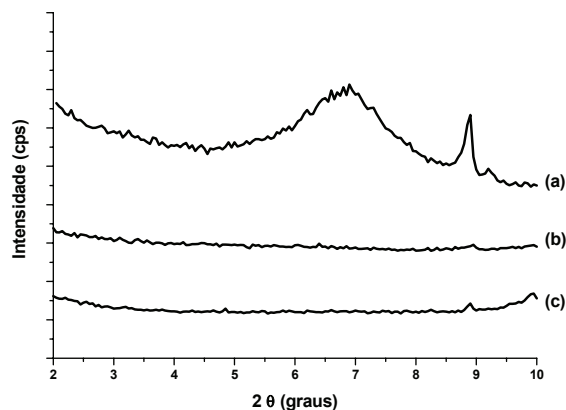


Figura 85. Sobreposição dos difratogramas de difração de raios-X da argila MMTNa⁺ (a), dos nanocompósitos de PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol (b) e com $\bar{M}_n = 45800$ g/mol, com 5 % g de MMTNa⁺.

4.2.2.2 Propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas das poliamidas 6 e dos seus nanocompósitos são apresentados na Tabela 13. A PA6 com $\bar{M}_n = 45800$ g/mol apresentou resultado de tensão na ruptura um pouco maior do que a PA6 com $\bar{M}_n = 18700$ g/mol, devido ao seu peso molecular numérico médio mais elevado. A adição das argilas nas matrizes das poliamidas 6 com PM menor melhoraram os desempenhos mecânicos dos polímeros, indicando que as cargas atuaram como reforço da matriz da PA6. Ambos nanocompósitos apresentaram propriedades mecânicas similares embora, a MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ contem na sua estrutura um grupo polar que favorece a compatibilização com a poliamida e a MMTNa⁺ é uma carga inorgânica, sem afinidade com a matriz da poliamida. Contudo, quando foi utilizada a poliamida com PM maior, não ocorreu aumento nas propriedades de tensão, contradizendo os resultados encontrados na literatura [135]. Os resultados de módulo foram semelhantes ao da poliamida anterior.

Tabela 13 - Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PA6 com pesos moleculares diferentes

Amostras	g (%)	σ_r (MPa)	E (GPa)
PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol)			
PA6 _{processada}	100	35 ± 4	0,9 ± 0,1
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	37 ± 2	1,3 ± 0,1
PA6/MMTNa ⁺	95/5	35 ± 3	1,1 ± 0,1
PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol)			
PA6 _{processada}	100	28 ± 6	0,8 ± 0,1
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	35 ± 6	1,2 ± 0,2
PA6/MMTNa ⁺	95/5	34 ± 4	1,1 ± 0,1

4.2.2.2.3 Efeito do PM na Análise das formas cristalinas das poliamidas 6

A Figura 86 mostra a sobreposição dos DRX das duas poliamidas 6 utilizadas antes e após o processamento. Observa-se que a PA6 com peso molecular menor sem processar apresenta a formação das duas formas cristalinas. Entretanto, a PA6 com $\bar{M}_n = 45800$ g/mol sem processar apresenta dois picos de reflexão dos planos cristalinos α (200) e α (002). Após o processamento, observa-se que a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) apresentou somente um pico de reflexão do plano cristalino γ (001). No entanto, a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) processada apresentou decréscimo da intensidade em α (200), enquanto houve o aumento da intensidade em α (002). Através desta técnica, verifica-se que a estrutura cristalina é distinta para as poliamidas.

Através dos termogramas de aquecimento (Figura 87), nota-se que a PA6 processada com menor peso molecular apresenta três picos de fusão, onde o pico máximo é em 206°C e em 213°C, são associados à fusão dos cristais da forma cristalina γ e em 220°C relativo a fusão dos cristais da forma cristalina α . Entretanto, a PA6 com peso molecular maior apresentou dois picos máximos de fusão em 216°C e em 222°C, relativos a fusão dos cristais dos arranjos α e γ , respectivamente.

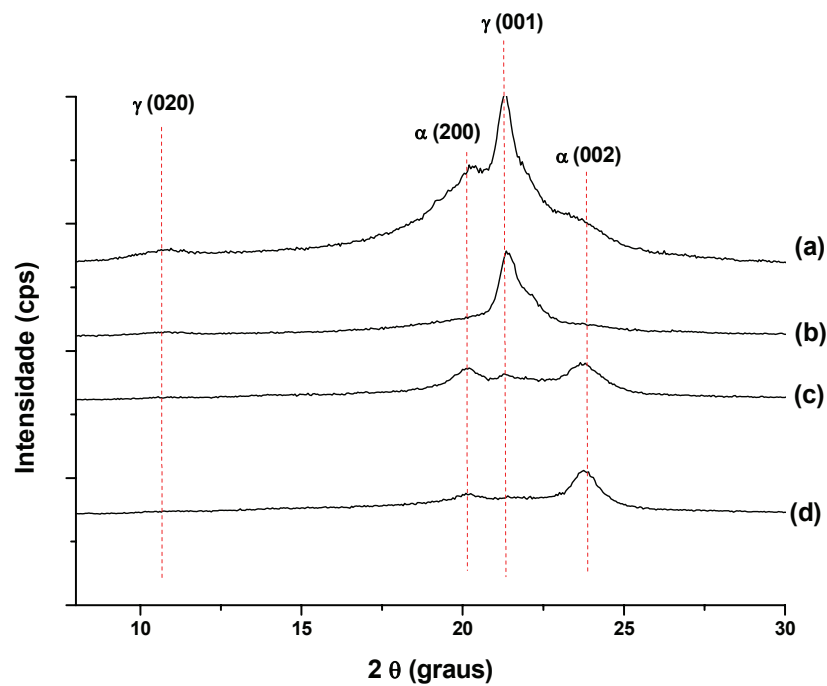


Figura 86. Sobreposição dos difratogramas da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) sem processar (a), da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) processada (b), da PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) sem processar (c) e da PA6 processada ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (d).

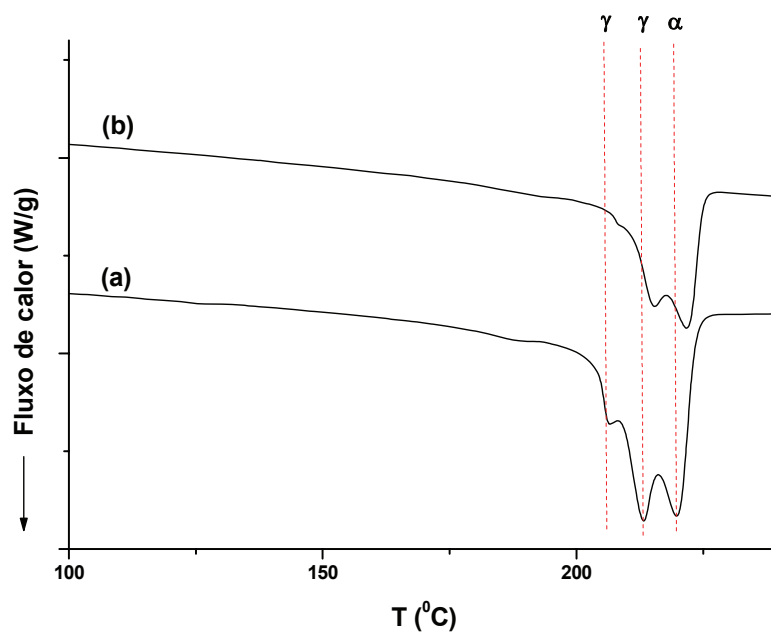


Figura 87. Sobreposição dos termogramas de aquecimento para a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (a) e para a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (b).

A Figura 88 mostra a sobreposição dos DRX das duas poliamidas 6 utilizadas processadas e dos seus nanocompósitos preparados com 5 % g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺. A adição da MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ nas matrizes das poliamidas promoveu a formação do arranjo cristalino γ . Através da técnica de DSC é possível confirmar os resultados obtidos pelo DRX, contudo no nanocompósito é possível observar um pequeno pico em 220°C referente ao arranjo cristalino α , que é melhor visualizado na Figura 89. Pela Figuras de DSC e DRX pode-se observar que apesar das duas poliamidas apresentarem estruturas cristalinas diferentes, após a formação do nanocompósito, as estruturas são praticamente a mesma.

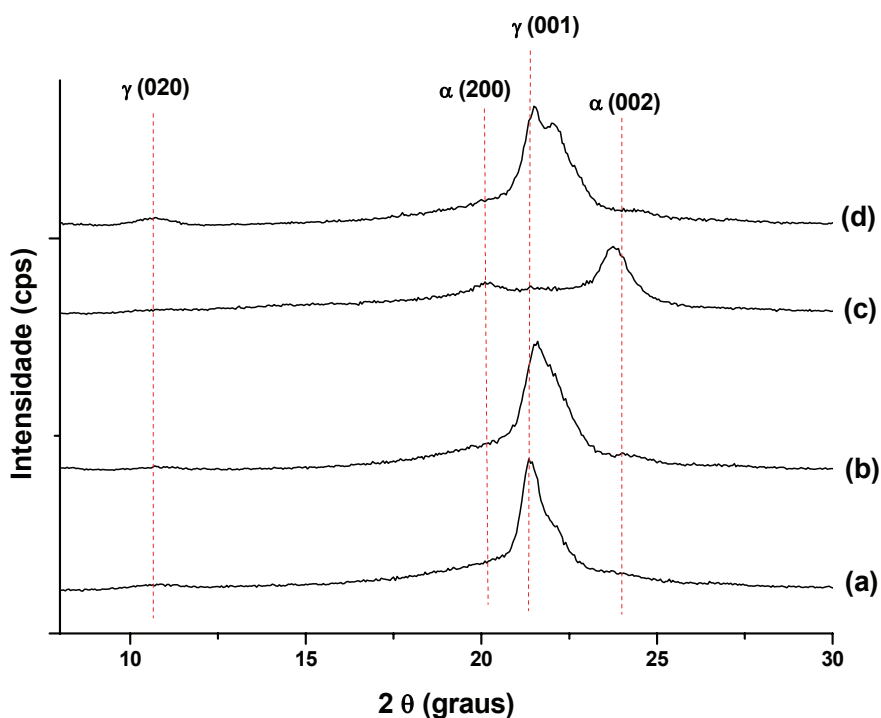


Figura 88. Sobreposição dos difratogramas da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) processada (a), do PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (b), da PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) processada (c) e do PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (d).

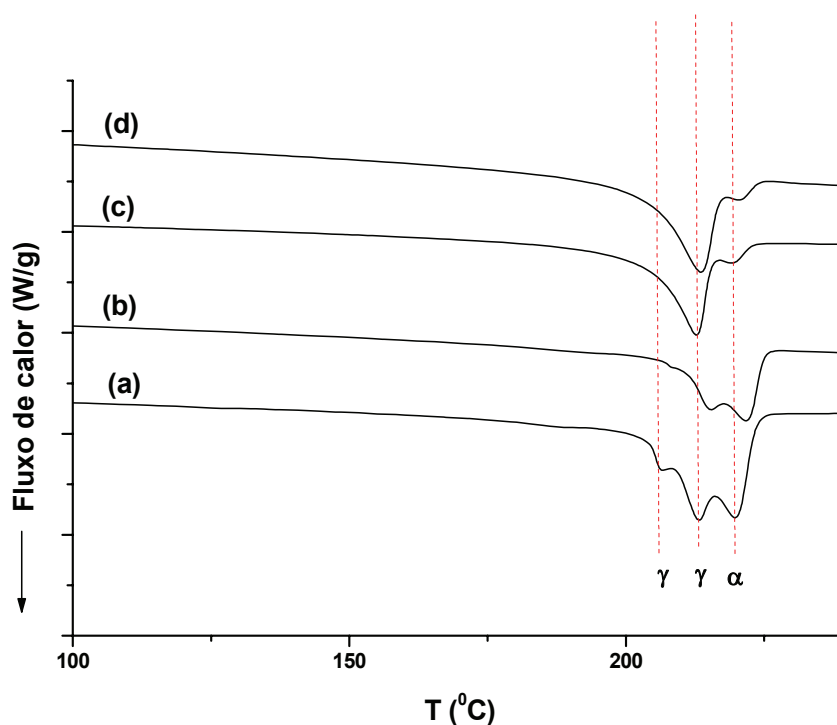


Figura 89. Sobreposição dos termogramas de aquecimento para a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (a), a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (b), os nanocompósitos com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) com 5 % g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (c) e com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) com 5 % g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (d).

Tabela 14 - Comportamento térmico dos nanocompósitos de poliamidas 6 preparados com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ e MMTNa⁺

Amostras	g (%)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol)				
PA6	100	216(γ)/222(α)	190	27 ± 5
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	214(γ)/222(α)	201	24 ± 4
PA6/MMTNa ⁺	95/5	216(γ)/222(α)	189	24 ± 5
PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol)				
PA6	100	206(γ)/213(γ)/220(α)	186	33 ± 5
PA6/MMT-(EtOH) ₂ M ₁ T ₁ N ⁺	95/5	213(γ)/220(α)	197	20 ± 4
PA6/MMTNa ⁺	95/5	123(γ)/206(γ)/213(γ)/220(α)	188	30 ± 5

O nanocompósito preparado com MMTNa⁺ com PA6 com menor peso molecular (Figura 90 (b)) apresenta dois picos de reflexão relacionados aos planos cristalinos, um largo a γ 001 e outro γ 020. Nota-se que no DSC (Figura 91) que este

nanocompósito apresenta três picos de fusão relacionados com a fusão dos cristais da fase cristalina α e γ . No entanto, este apresenta um pico relacionado a fusão dos cristais da forma α que provavelmente no difratograma não tenha sido nítido por estar sobreposto com o pico gama. O nanocompósito de PA6 com maior peso molecular apresentou um decréscimo nas intensidades dos picos dos planos cristalinos α (200) e α (002) e um aumento nas intensidades dos picos em $2\theta = 10,40^\circ$ (γ 020) e um pequeno ombro em $2\theta = 21,59^\circ$ (γ 001). Observa-se também que este último pico apresenta alargamento na sua forma, sugerindo a sobreposição da parte amorfa, que apresenta um halo em 2θ aproximadamente de $21,43^\circ$. Entretanto, não houve decréscimo da cristalinidade destes materiais (Tabela 14). Por meio da análise térmica na Figura 91, a forma cristalina α é predominante neste nanocompósito.

Os nanocompósitos preparados com $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ obtiveram aumento significativo na T_c , como pode ser observado na Tabela 14, e esse aumento está relacionado ao efeito nucleante dessa argila. Contudo os nanocompósitos preparados com MMTNa^+ não apresentaram este comportamento.

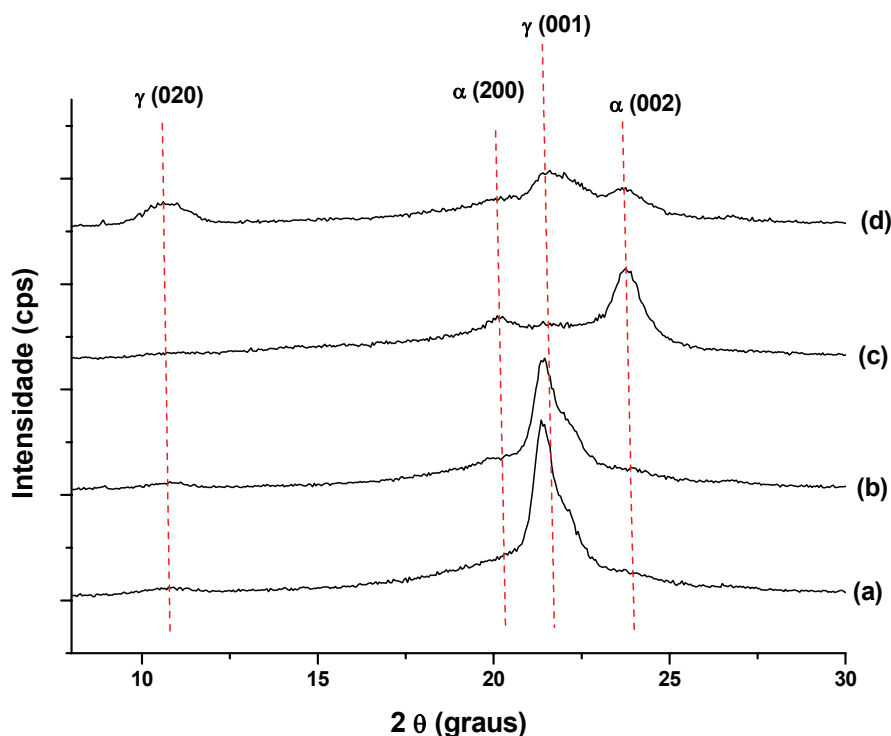
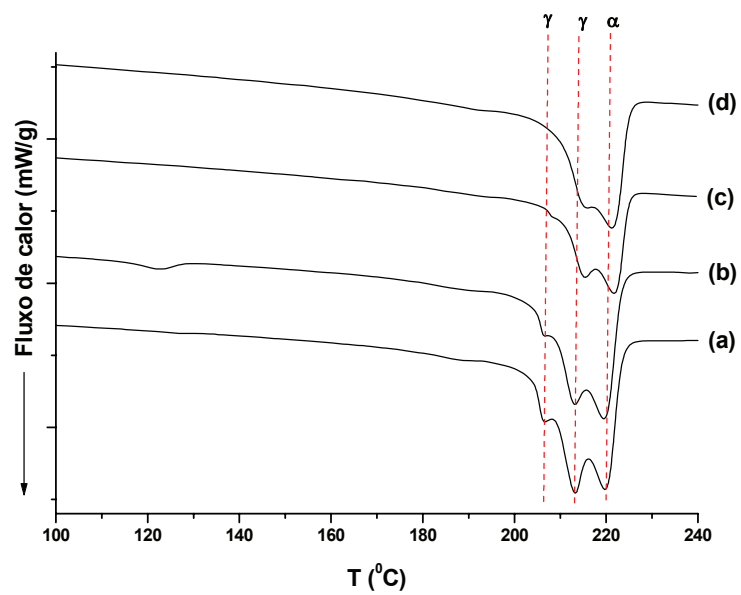


Figura 90. Sobreposição dos difratogramas da PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) processada (a), do PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (b), da PA6 processada ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (c), e do PA6/MMTNa⁺ (95/5 %g) com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (d).



Figura

91. Sobreposição dos termogramas de aquecimento para a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) (a), o nanocompósito com PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) com 5 % g de MMTNa⁺ (b), a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) (c) e o nanocompósito com PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol) com 5 % g de MMTNa⁺ (d).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O desempenho nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos da poliamida 6 está relacionado com a forma como as argilas estão dispersas na matriz. Os nanocompósitos preparados com MMTNa^+ mostraram que as camadas da argila estão dispersas em aglomerados principalmente na forma de esferas e o nanocompósito obtido com o Xt_q apresentou regiões com as partículas esfoliadas e intercaladas, mas com tamanho menores que as da MMT. Estes materiais apresentaram propriedades mecânicas semelhantes, embora as partículas tenham geometrias diferentes quando estão dispersos na matriz da poliamida. Porém, foi verificado na análise de EDS que estas argilas têm composição semelhante, explicando o desempenho mecânico similar. Já o nanocompósito preparado com $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ tem um sistema misto com estruturas esfoliadas e intercaladas e o obtido com o xisto apresentou aglomerados de folhas dispersos na matriz polimérica. Estes nanocompósitos apresentaram os melhores resultados de tensão na ruptura e de módulo elástico em comparação a poliamida e aos outros nanocompósitos. Este ótimo desempenho do xisto e da $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ como cargas de reforço na matriz da poliamida pode ser explicada pela compatibilidade do componente orgânico entre as camadas destas argilas com o grupo polar da poliamida, resultando em boa interação interfacial. Entretanto, o $\text{PA6/MMT-M}_2(\text{HT})_2\text{N}^+$ apresentou domínios de argila aglomerados grandes, levando à pior dispersão das partículas na matriz polimérica. Este comportamento foi causado porque esta argila é composta por grupos graxos grandes e apolares e tem excesso de modificador orgânico na sua estrutura que dificultam a interação com a poliamida, resultando no pior desempenho mecânico em comparação com os outros nanocompósitos. O aumento do teor de MMTNa^+ e da $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ na poliamida

resultou em partículas com dimensões maiores dispersas na matriz, apresentando decréscimo das propriedades mecânicas destes. Entretanto, o acréscimo da concentração de Xt até 5 %g resultou em partículas com dimensões menores e houve uma melhora na dispersão do xisto na matriz. Até 5 %g de Xt adicionado na poliamida, os nanocompósitos apresentaram bom desempenho mecânico.

A avaliação da morfologia de cristalização mostrou que os nanocompósitos preparados com MMTNa^+ e $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ formaram cristais com tamanhos maiores do que os observados na cristalização da poliamida. Este comportamento pode ter ocorrido porque, as partículas da MMTNa^+ são esféricas, e apresentaram dispersão não homogênea, favorecendo a formação de cristais maiores. Através da MET, observou-se que o nanocompósito preparado com $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ apresentou regiões com folhas esfoliadas e intercaladas, supondo que a estrutura esfoliada apresenta maior espaço entre as folhas, favorecendo o crescimento dos cristais maiores. O nanocompósito preparado com Xt apresentou cristais maiores em relação aos outros nanocompósitos e a PA6, pois as partículas de Xt estão dispersas em aglomerados na matriz polimérica, promovendo menos núcleos para a cristalização, favorecendo o crescimento de cristais maiores na poliamida. Observou-se que apesar da formação de cristais maiores do que a poliamida houve o estreitamento do pico de reflexão da forma cristalina γ da poliamida, derivado do decréscimo do halo amorfo. Este comportamento é um indício que a formação destes cristais, diminuiu o volume livre no nanocompósito, dificultando a permeabilidade de gases e de líquidos. A adição destas argilas favoreceram a cristalização na poliamida preferencialmente na forma cristalina γ , indicando que há mudança na arranjo cristalino da PA6, pois foi observada a inversão de fases de α para γ nos nanocompósitos. Além da inversão das fases cristalina, as argilas tiveram um efeito nucleante de cristalização para a poliamida. A $\text{MMT}-(\text{EtOH})_2\text{M}_1\text{T}_1\text{N}^+$ obteve o melhor desempenho como agente de nucleação da poliamida. Entretanto, o aumento da concentração de argila não modificou a estrutura cristalina dos nanocompósitos, pois sempre houve a formação da fase cristalina γ nestes.

A temperatura afeta a estrutura cristalina da poliamida 6 e dos seus nanocompósitos. Observou-se que através do tratamento térmico das amostras que a formação do arranjo γ é favorecido em uma faixa intermediária de temperatura de cristalização de 150 a 180°C, o qual há a coexistência das duas formas cristalinas γ e α , enquanto em temperaturas muito altas há a predominância da forma cristalina α .

A morfologia nos nanocompósitos influencia a cinética de cristalização, porque os nanocompósitos de Xt e de MMTNa^+ que têm partículas menores dispersas na matriz da poliamida, que aceleraram o seu processo de cristalização e o aumento do teor destas,

geram mais sítios de nucleação para as cadeias da PA6 cristalizar, acelerando ainda mais este processo. Através do Modelo cinético da combinação Avrami-Ozawa comprovou-se que estes nanocompósitos cristalizam mais rapidamente do que a PA6. A incorporação e o aumento do teor de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ na matriz da poliamida favorece que a sua cristalização inicie antes em comparação a PA6 para todas as velocidades de resfriamento, indicando que esta argila é um agente de nucleação eficiente. Entretanto, o aumento da concentração desta argila retarda a cristalização no seu estágio final, devido ao excesso de folhas de argila dispersas na matriz, que dificultam o crescimento dos cristais. Através dos resultados, verificou-se que a estrutura esfoliada do nanocompósito preparado com 2 %g de MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ não impediu tanto o crescimento dos cristais da PA6 como a morfologia intercalada e esfoliada do PA6/MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ (95/5 %g), indicando que o teor menor e a morfologia esfoliada deste nanocompósito cristaliza mais rapidamente.

Aparentemente, a morfologia obtida para os nanocompósitos preparados com MMTNa⁺ e MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺ na câmara de mistura e em extrusora de duplo parafuso foram semelhantes, embora a morfologia dos nanocompósitos preparados em extrusora não foram caracterizados pela técnica de MET. Entretanto, os nanocompósitos preparados na câmara de mistura apresentaram melhores propriedades mecânicas. Esse melhor desempenho mecânico pode estar associado a ausência de óleo mineral, que pode ter impedido a interação da argila com a PA6 nos nanocompósitos preparados em extrusora. O tipo de processamento não influenciou na formação do arranjo cristalino, mostrando que a presença da argila é que modifica a estrutura cristalina, que favorece a formação da fase cristalina γ nos nanocompósitos.

O peso molecular nas poliamidas não alterou a estrutura obtida nos nanocompósitos e não houve aumento nas propriedades mecânicas para os nanocompósitos preparados com a PA6 com maior peso molecular em relação aos nanocompósitos com PA6 com menor peso molecular. Apesar das duas poliamidas apresentarem estrutura cristalina diferentes obtiveram a formação da fase cristalina γ nos nanocompósitos preparados com MMT-(EtOH)₂M₁T₁N⁺. Foi observado para os nanocompósitos preparados com MMTNa⁺ a formação do arranjo cristalino γ e α com a PA6 ($\bar{M}_n = 18700$ g/mol) e a PA6 ($\bar{M}_n = 45800$ g/mol), respectivamente.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STEVENS, M. **Polymer Chemistry an Introduction**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1990, p.31-32.
2. GUEDES, B.; FILKAUSKAS, M. E. **O Plástico**. São Paulo: Livros Érica Editora Ltda, 1986, p. 102-105.
3. COWIE, J. M.G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Intertext Books, 1973, p. 15-19.
4. CHEN, Y.; WANG, Q. Preparation, properties and Characterizations of halogen-free nitrogen-phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p. 2003-2013, 2006.
5. SCHADLER, L. S. Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites In: **Nanocomposite Science and Technology**. AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Editora WILEY-VCH, 2003, p. 77-80.
6. VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANELLIS, E. P. Microstructural evolution of melt intercalated polymer - organically modified layered silicates nanocomposites. **Chem. Mater.**, v.8, p.2628-2635, 1996.

7. GOPAKUMAR, T. G.; LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. **Polymer**, v.43, p.5483-5491, 2002.
8. XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposite. **Polymer**, v.46, p.5417-2427, 2005.
9. PINNAVAIA, T.J.; BEALL, G. W. **Polymer – clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2000, p. 104-105.
10. WEON, J-I.; SUE, H-I. Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite, **Polymer**, v.46, p.6325-6334, 2005.
11. PRAMODA, K. P.; LIU, T.; LIU, Z.; HE, C.; SUE, H. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.81, p.47-56, 2003.
12. LI, T.; LIM, K. P.; TJIU, W. C.; PRAMODA, K. P.; CHEN, Z-K. Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v.44, p.3529-3535, 2003.
13. KASHIWAGI, T.; HARRIS, R. H.; ZHANG, X.; BRIBER, R. M.; CIPRIANO, B. H.; RAGHAVAN, S. R.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. **Polymer**, v.45, p.881-891, 2004.
14. XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposite. **Polymer**, v.46, p.5417-2427, 2005.
15. JIANG, T.; WANG, Y-H.; YEH, J-T.; FAN, Z-Q. Study on the solvent permeation resistance properties of nylon 6/clay nanocomposite. **European Polymer Journal**, v.41, p.459-466, 2005.
16. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci.**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
17. ZILG, C.; REICHERT, P. DIETSCH, F.; ENGELHARDT, T.; MÜLHAUPT, R. Pesquisadores desenvolvem nanocompósitos que atuam como cargas com diferentes finalidades. **Plástico Industrial**, fev. 2000, p. 64-75.

18. CENTRO CENPES, disponível em:
http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/portugues/centro_cenpes/tirando_oleo.stm,
acesso em 06/07/2004, 14:00.
19. BARBOSA, R. V.; BAUMHARDT-NETO, R.; MAULER, R. S.; GORGA, C. J. P. Use of pyrolysed oil shale as filler in high density polyethylene. **Polymer Testing**, v. 20, p.357-361, 2001.
20. SEYMOUR, R. **Polymer for Engineering Applications**. ASM International, 1987, p. 65-68.
21. WUNDERLICH, B. **Macromolecular physics: Crystal Structure, Morphology, Defects**. New York: Academic Press, 1973, v.1, p. 131-140.
22. ZHIHUI, Y.; YAJIE, Z.; XIAOMIN, Z.; JINGHUA, Y. Effects of the compatibilizer PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC blends. **Polymer**, v.39, n.3, p.547-551, 1998.
23. ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behaviors of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite nanocomposite. **Materials Letters**, v. 58, p. 802-806, 2004.
24. NICHOLSON, J. W. **The Chemistry of Polymers**. Great Britain: The Royal Society of Chemistry, 1991, p. 13-15.
25. SHREVE, R.N.; BRINK JR, J.A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4.ed. Guanabara, 1997, cap.34, p.515.
26. ZIMMERMANN, J. Polyamides In: **ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering**. 2 ed. New York: John-Wiley, 1985, v. 11, p.315-320.
27. MASCIA, L. **Thermoplastics: materials engineering**, 2. ed., London: Elsevier applied science, p.47.
28. MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**, São Paulo: Edgar Bkucher Ltda, 1991, p. 14-18.
29. SEYMOUR, R. **Polymer for Engineering Applications**. ASM International, 1987, p. 128-131.
30. MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Prog. Polym. Sci.**, v.24, p.81-142, 1999.

31. BOCKHORN, H.; HORNING, A.; HORNING, U.; WEICHMANN, J. Kinetics study on the non-catalysed and catalysed degradation of polyamide 6 with isothermal and dynamic methods. **Thermochimica Acta**, v.337, p.97-110, 1999.
32. MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: Reaction of polymers**, 2. ed. New York: John-Wiley, 1988, v. 14, p.177-178.
33. KHANNA, Y.P. Overview of transition phenomenon in nylon 6. **Macromolecules**. v.25, p.3298-3300,1992.
34. RAMESH, C.; GOWD, E. B. High - temperature x-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ - forms of nylon-6. **Macromolecules**, v.34, p.3308-3313, 2001.
35. ZHAO, Z.; ZHENG, W.; TIAN, H.; YU, W.; HAN, D.; LI, B. Crystallization behaviors of secondarily quenched Nylon 6. **Materials Letters**, v. 61, p. 925-928, 2007.
36. RHEE, S.; WHITE, J. L. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films. **Polymer**, v.43, p.5903-5914, 2002.
37. LA MANTIA, F. P.; MONGIOVI, C. Thermomechanical degradation of compatibilized and uncompatibilized nylon 6/polypropylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v.66, p.337-342, 1999.
38. FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v.44, p.3945-3961, 2003.
39. HU, X.; ZHAO, X. Effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of polymorphic structure of PA6/silicate nanocomposites. **Polymer**, v.45, p.3819-3825, 2004.
40. LIU, T. X.; LIU, Z. H.; MA, K. X.; SHEN, L.; ZENG, K. Y.; HE, C. B. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. **Comp. Sci. Tech.**, v.63, p. 331-337, 2003.
41. LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S. Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites, **Polymer**, v.42, p.1621-1631, 2001.

42. SHEN, L.; PHANG, I. Y.; LIU, T. Nanoindentation studies on polymorphism of nylon 6. LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S. Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites, **Polymer Testing**, v.25, p.249-253, 2006.
43. FERREIRO, V.; PENNEC, Y.; SÉGUÉLA, R.; COULON, G. Shear banding in polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy. **Polymer**, v.41, p.1561-1569, 2000.
44. GALESKI, A.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E. Deconvolution of X-ray Diffraction Data To Elucidate Plastic Deformation Mechanisms in the Uniaxial Extension of Bulk Nylon 6. **Macromolecules**, v.24, p.3945-3952, 1991.
45. WAN, T.; CLIFFORD, M. J.; GAO, F.; BAILEY, A. S.; GREGORY, D. H.; SOMSUNAN, R. Strain amplitude response and the microstructure of PA/clay nanocomposites. **Polymer**, v.46, p.6429-6436, 2005.
46. AVLAR, S.; QIAO, Y. Effects of cooling rate on fracture resistance of nylon 6-silicate nanocomposites. **Composites: Part A**, v.36, p.624-630, 2005.
47. LIU, J.; KOZAKI, T.; HORIUCHI, Y.; SATO, S. Microstructure of montmorillonite/silica mixture and its effects on the diffusion of strontium ions. **Applied Clay Science**, v. 23, p. 89-95, 2003.
48. KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; UFER, K.; MEYER, F. M. Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 145-151, 2002.
49. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.
50. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci.**, v.28, p. 1539-1641, 2003.
51. FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, v.44, p.4993-5013, 2003.

52. ZHU, L.; XANTHOS, M. Effects of Process Conditions and Mixing Protocols on Structure of Extruded Polypropylene Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1891-1899, 2004.
53. MINERAL WEB CHIME PLUG-IN, disponível em: www.minweb.co.uk/sheetsilica/montmorillonite.html, acesso em 21/11/2005, 19:15.
54. SIX – SUPERINTENDÊNCIA DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO 22/09/2005, ARQUIVO EM PDF, download em 06/07/2005, 18:20.
55. CENTRO CENPES, disponível em: http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/portugues/centro_cenpes/tirando_oleo.stm, acessado em 06/07/2004, 14:00.
56. CONHEÇA SIX: TIRANDO ÓLEO DE PEDRA, disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/six/conheca/aproveita.html>, acesso em 21/11/2005, 19:17.
57. BARBOSA, R. V.; BAUMHARDT-NETO, R.; MAULER, R. S.; GORGA, C. J. P., TEDESCO, A. Use of Pyrolysed oil shale as Filler in Poly(ethylene-co-vinyl acetate) with Different Vinyl Acetate Contents. **Journal Applied Polymer Science**, v. 84, p.1544-1555, 2002.
58. SEYMOUR, R. **Polymer for Engineering Applications**. ASM International, 1987, p. 38.
59. NICHOLSON, J. W. **The Chemistry of Polymers**. Great Britain: The Royal Society of Chemistry, 1991, p. 124-127.
60. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 4. ed. John Wiley, 2000, p.371-382.
61. GÜLLÜ, A.; ÖZDEMİR, A.; ÖZDEMİR, E. Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics. **Materials and Design**, v. 27, p. 316-323, 2006.
62. SEYMOUR, R. **Polymer for Engineering Applications**. ASM International, 1987, p. 29.

63. OZKOC, G.; BAYRAM, G.; BAYRAMLI, E. Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach. **Polymer**, v. 45, p. 8957-8966, 2004.
64. ANSARI, D. M.; PRICE, G. J. Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide moulding with chromatographically measured surface energies. **Polymer**, v.45, p. 3663-3670, 2004.
65. HEDICKE, K.; WITTICH, H.; MEHLER, C.; GRUBER, F.; ALTSTÄDT, V. Crystallization behavior of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66 , p. 571-575, 2005.
66. FERMEGLIA, M.; FERRONE, M.; PRICL, S. Computer simulation of nylon 6/organoclay nanocomposites: prediction of the binding energy. **Fluid Phase Equilibria**, v. 212, p. 315-329, 2003.
67. YALCIN, B.; CAKMAK, M. Superstructural hierarchy developed in coupled high shear/high thermal gradient conditions of injection molding in nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 2691-2710, 2004.
68. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; SUN, T.; GARCES, J. M.; JÉRÔME, R. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. **Polymer**, v.43, p.2123-2132, 2002.
69. GARCIA, E. E. C. Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagem. **Informativo CETEA**, v. 15, nº 1, p. 1-5.
70. KANDOLA, B. K. **Fire retardants materials**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p. 204-219, 2001.
71. KATO, M.; USUKI, A. Polymer-Clay Nanocomposites In: **Polymer-Clay Nanocomposites**, Editores: PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W., John Wiley & Sons Ltd, 2000, p. 97-98.
72. MRAVCÁKOVÁ, M.; BOUKERMA, K.; OMASTOVÁ, M.; CHEHIMI, M. M. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. **Materials Science and Engineering C26**, p. 306-313,2006.

73. PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; STUDENTOVÁ, S.; RITZ, M. Study of cetyltrimethylammonium and cetylpyridinium adsorption on montmorillonite. **Journal of Colloids and Interface Science**, v.304, p.29-36, 2006.
74. WANG, H.; DONG, R.; CHU, H.; CHANG, K. LEE, W. Improvements on the synthesis and properties of fluorinated polyamide-clay nanocomposites by using double-swelling agents. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, p.42-51,2005.
75. GARCÍA-LÓPEZ, D.; GOBERNADO-MILTRE, I.; FERNÁNDEZ, J. F.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. **Polymer**, v.46, p.2758-2765, 2005.
76. SCHADLER, L. S. Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites In: **Nanocomposite Science and Technology**. AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Editora WILEY-VCH, 2003, p. 90-93.
77. FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v.45, p.2321-2331, 2004.
78. MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L. Characterization of the Dispersion of Clay in Polyetherimide Nanocomposite. **Macromolecules**, v. 34, p. 2735-2738, 2001.
79. XANTHOS, M. Effects of Process Conditions and Mixing Protocols on Structure of Extruded Polypropylene Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1891-1899, 2004.
80. DASARI, A.; YU, Z.; MAI, Y.; HU, G.; VARLET, J. Clay exfoliation modification on wear of nylon 6 nanocomposites processes by different routes. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2314-2328, 2005.
81. XIONG, J.; ZHENG, Z.; JIANG, H.; YE, S.; WANG, X. Reinforcement of polyurethane composites with na organically modified montmorillonite. **Composites: Part A**, v. 38, p. 132-137, 2007.
82. FORNES, T. D.; YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposites morphology and properties. **Polymer**, v.43, p.5915-5933, 2002.

83. WAN, T.; CHEN, L.; CHUA, Y. C.; LU, X. Crystalline Morphology and Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 1381-1388, 2004.
84. WANG, Z. L. Nanomaterials for Nanoscience and Nanotechnology In: **Characterization of Nanophase Materials**, Editor WANG, Z. L., Wiley-VCH, 2000, p. 6-7.
85. MCNALLY, T.; MURPHY, W. R.; LEW, C. Y.; TURNER, R. J.; BRENNAN, G. P. Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending. **Polymer**, v.44, p.2761-2772, 2003.
86. CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v.42, p.1083-1094, 2001.
87. MAITI, P.; NAM, P. H.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T. The Effect of Crystallization on the Structure and Morphology of Polypropylene/Clay Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v.42, p.1864-1871, 2002.
88. ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; LIRA, H. L.; CARVALHO, L. H.; A'VILA JR., M. M.; PONTES, M. K. G.; ARAÚJO, I. S. The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites. **Materials Science and Engineering B**, v.112, p.175-178, 2004.
89. MANIAS, E.; KUPPA, V. Molecular Simulations of Ultra-Confined Polymers. Polystyrene Intercalated in Layered-Silicates. In: VAIA, R.; KRISHNAMOORTI, R. (Eds). ACS Symposium Series: **Polymer Nanocomposites**, 2002, England, v.804, cap. 15.
90. RIPI, disponível em: <http://www.ripi.ir/en/nanocomposite.asp>, acesso em 13/10/2006, 15:15.
91. DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v.42, p.9513-9522, 2001.

92. BHARADWAJ, R. K.; MEHRABI, A. R.; HAMILTON, C.; TRUJILLO, C.; MURGA, M.; FAN, R.; CHAVIRA, A.; THOMPSON, A. K. Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 3699-3705, 2002.
93. BODOR, G. **Structural Investigation of Polymers**. England: Ellis Horwood, 1991, p. 229-250.
94. BAUMHARDT NETO, R. Raios X. In: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. CANEVAROLO JR., S. V. São Paulo: Artliber, 2004. p. 40-55
95. CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978, p. 1-30.
96. KÄMPF, G. **Characterization of Plastics by Physical Methods**. ??Munich: Hanser Publishers, 1986, p.89-91.
97. COWIE, J. M.G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Intertext Books, 1973, p. 181.
98. LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S.; KRISHNAMOORTI, R. Temperature dependence of polymer crystalline morphology of nylon 6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v.42, p.9975-9985, 2001.
99. CORREA, C. A. Microscopia eletrônica de transmissão In: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. CANEVAROLO JR., S. V. São Paulo: Artliber, 2004, p. 178-199.
100. AZEVEDO, R. B. Microscopia eletrônica In: **NANOTECNOLOGIA, Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C. São Paulo: Artliber, 2006, p. 101-108
101. PAULA HERRMANN JÚNIOR, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; BERNARDES FILHO, R.; FROMMER, J.; CIDADE, G. A. G.; MASCARELLO, P.; WEISSMÜLLER, G. Microscopias de varredura por sonda: aspectos práticos e suas aplicações na nanociência e nanotecnologia In: **NANOTECNOLOGIA, Introdução, preparação e carcterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C. São Paulo: Artliber, 2006. p. 111-135.

102. BERNARDES FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Microscopia de força atômica In **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. CANEVAROLO JR., S. V. São Paulo: Artliber, 2004. p. 201-207.
103. SEYMOUR, R. **Polymer for Engineering Applications**. ASM International, 1987, p. 7-8.
104. BODOR, G. **Structural Investigation of Polymers**. England: Ellis Horwood, 1991, p. 147-177.
105. LIU, M.; ZHAO, Q.; WANG, Y.; ZHANG, C.; MO, Z.; CAO, S. Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212. **Polymer**, v. 44, p. 2537-2545, 2003.
106. PATEL, R. M.; SPRUIELL, J. E. Crystallization Kinetics During Polymer Processing – Analysis of Available Approaches for Process Modeling. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n^o. 10, p. 730-738, 1991.
107. SUPAPHOL, P.; SPRUIELL, J. E. Kinetics of non-isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene: Avrami, Ozawa, and Kissinger approaches. **Polym. Int.**, v. 49, p. 1473-1482, 2000.
108. APIWANTHANAKORN, N.; SUPAPHOL, P.; NITHITANAKUL, M. Non-isothermal melt crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate). **Polymer Testing**, v. 23, p. 817-826, 2004.
109. BODOR, G. **Structural Investigation of Polymers**. England: Ellis Horwood, 1991, p. 214-225.
110. SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. New Jersey: Wiley & Sons, Inc, 2006, p. 260-265.
111. NUÑEZ, E. **Crystallization in molecularly constrained polymer structures**, 2004. Thesis KTH VETENSKAP OCHKONST.
112. JAIN, S.; GOOSSENS, H.; DUIN, M. V.; LEMSTRA, P. Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene. **Polymer**, v.46, p.8805-8818, 2005.

113. XU, J-T.; WANG, Q.; FAN, Z-Q. Non-isothermal crystallization kinetics of exfoliated and intercalated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization. **European Polymer Journal**, v.41, p.3011-3017, 2005.
114. LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 917-950, 1999.
115. WENG, W.; CHEN, G.; WU, D. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foiliated graphite nanocomposites. **Polymer**, v.44, p.8119-8132, 2003.
116. JOSHI, M.; BUTOLA, B. S. Studies on non-isothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites. **Polymer**, v.45, p.4953-4968, 2004.
117. HAMBIR, S.; BULAKH, N.; KODGIRE, P.; KALGAONKAR, R.; JOG, J. P. PP/Clay Nanocomposites: A Study of Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymers Physics**, v. 39, p. 446-450, 2001.
118. HOMMINGA, D. S.; GODERIS, B.; MATHOT, V. B. F.; GROENINCKX, G. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide-6/montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration. **Polymer**, v.47, p. 1630-1639, 2006.
119. OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science and Engineering: C3**, p. 109-115, 1995.
120. MEDELLIN-RODRIGUEZ, F. J.; BURGER, C.; HSIAO, B. S.; CHU, B.; VAIA, R.; PHILLIPS, S. Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization. **Polymer**, v.42, p.9015-9023, 2001.
121. VAIA, R. A.; PRICE, G.; RUTH, P. N.; NGUYEN, H. T.; LICHTENHAN, J. Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 67-92, 1999.
122. YASUE, K.; KATAHIRA, S.; YOSHIKAWA, M.; FUJIMOTO, K. In Situ Polymerization Route to Nylon 6-Clay Nanocomposites In: **Polymer - clay nanocomposites**. PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. New York, p.112-119, 2000.
123. GLOAGUEN, J. M.; LEFEBVRE, J. M. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. **Polymer**, v.42, p. 5841-5847, 2001.

124. GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; POLLET, E.; LEPOITTEVIN, B.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. **Polymer**, v.44, p. 2271-2279, 2003.
125. MITCHELL, C. A.; KRISHNAMOORTI, R. Non-isothermal crystallization of in situ polymerized poly(ϵ -caprolactone) functionalized-SWNT nanocomposites. **Polymer**, v.46, p. 8796-8804, 2005.
126. RIJSWIJK, K. V.; LINDSTEDT, S.; VLASVELD, D. P. N.; BERSEE, H. E. N.; BEUKERS, A. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processing polyamides and nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 25, p. 873-887, 2006.
127. SCHADLER, L. S. Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites In: **Nanocomposite Science and Technology**. AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Editora WILEY-VCH, 2003, p. 100.
128. RANADE, A.; D'SOUZA, N. A.; GNADE, B.; DHARIA, A. Nylon-6 and montmorillonite-layered silicate (MLS) nanocomposites. **Journal of Plastic & Sheeting**, v. 19, p. 271-285, 2003.
129. CHAVARRIA, F.; PAUL, D. R. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. **Polymer**, v.45, p.8501-8515, 2004.
130. FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v.44, p.7545-7556, 2003.
131. FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation. **Macromolecules**, v.37, p.1793-1798, 2004.
132. WU, T.; LIU, C. Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/layered silicate nanocomposites: fabrication, crystallization behavior and properties. **Polymer** v.46, p.5621-5629, 2005.
133. XU, W. B.; ZHAI, H. B.; GUO, H. Y.; ZHOU, Z. F. WHITELEY, N.; PAN, W. P. PE/ORG-MMT NANOCOMPOSITES Non-isothermal crystallization kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 101-112, 2004.

134. XU, W.; LIANG, G.; ZHAI, H.; TANG, S.; HANG, G.; PAN, W. Preparation and crystallization behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocompoiste. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1467-1474, 2003.
135. FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v.42, p.9929-9940, 2001.
136. MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1329-1338, 2003.
137. STEWART, R. Flame retardants. **Plastics Engineering**, v. 59, nº 1, 2003.
138. MARÉCHAL, P.; COPPENS, G.; LEGRAS, R.; DEKONINCK, J. M. Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide anhydride carriers. **J. Polym. Sci.: Part A**, v.33, p.757-763, 1995.
139. PIGLOWSKI, J.; GANCARZ, I.; WLAZLAK, M.; KAMMER, H. W. Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene. **Polymer**, v. 41, p. 6813-68-17, 2000.
140. GONELLA, L. B. **Compatibilização de blendas de polipropileno/nylons**. 2001, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
141. STEVENS, M. **Polymer Chemistry an Introduction**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1990, p.115-117.
142. OLIVEIRA, M. J. Microscopia óptica In: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. CANEVAROLO JR., S. V. São Paulo: Artliber, 2004. p. 157-161.
143. CLOISITE 30B, disponível em: <http://www.nanoclay.com/data/30B.htm>, acessado em 21/11/2005, 19:15.
144. FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v.45, p.2321-2331, 2004.
145. CLOISITE 15A, disponível em: <http://www.nanoclay.com/data/15A.htm>, acessado em 21/11/2005, 19:15.

146. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 4. ed. John Wiley, 2000, p.328-332.
147. KIM, J.; CREASY, T. S. Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 23, p.629-636, 2004.
148. AVELLA, M.; COSCO, S.; DI LORENZO, M. L.; DI PACE, E.; ERRICO, M. E.; GENTILE, G. Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1548-1557, 2006.
149. DI LORENZO, M. L.; ERRICO, M. E.; AVELLA, M. Thermal and morphology characterization of poly(ethylene terephthalate)/ calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 2351-2358, 2002.
150. WU, Z.; AHOUE, C.; ZHU, N. The Nucleating effect of montmorillonite on crystallization of nylon 1212/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 21, p.479-483, 2002.
151. LIU, X.; WU, Q. Non-isothermal behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1383-1389, 2002.