



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de mélanges polystyrene/ polyamide 6 et d'argile montmorillonite

THESE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Marina MAGATON

Date de soutenance : 15 Novembre 2010 à 9h

Composition du jury :

Rapporteurs : Luc AVÉROUS

Ecole Européenne de Chimie, Polymères,
Matériaux de Strasbourg ECPM/LIPHT

Suel Eric VIDOTTI

Professeur à Universidade Federal do
ABC, Brèsil

Examineurs : Guo-Hua HU

Professeur à Nancy-Université - INPL et
membre de l'IUF

Luiz Antonio PESSAN

Professeur à Universidade Federal de São
Carlos, Brèsil

Invités:

Sandrine HOPPE

Chargée de recherche au CNRS

Elias HAGE Jr

Professeur à Universidade Federal de São
Carlos, Brèsil

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
A BASE DE BLENDA POLIESTIRENO/POLIAMIDA6 E ARGILA
ORGANOFÍLICA**

Marina Magaton

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

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan
Co-Orientador: Dr. Guo-Hua Hu
Agência Financiadora: CNPq/CAPES

São Carlos
2010

AGRADECIMENTOS

A meus orientadores, Prof Dr. Luis Antonio Pessan e Prof. Dr. Guo-Hua Hu, pela orientação, sugestões, e pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Engenharia de Materias (DEMA), especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pela possibilidade de realização deste trabalho.

A CAPES e ao CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas.

Aos docentes e funcionários do DEMa/UFSCar e do ENSIC/INPL – Nancy, que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho do DEMa: Amanda, Alcides, Caio, Carlos, Daniel, Fabio, Gabriel, Galia, Kinglston, Leonardo, Michelle, Paulo, Rogério, especialmente Nelson Larocca, bem como aos meus colegas de trabalho no INPL, em Nancy: Cai Liang, Clémence, Georges, Jean-Marie, Leticia, Sara, Thierry, especialmente Anne, Christian, Sandrine e Suel, pela colaboração e amizade.

A Cesar Beatrice, pelo apoio e indispensável ajuda na finalização do trabalho.

Aos técnicos e funcionários da UFSCar e do INPL: Carlinhos, Claudinne, Clement, Helena, Kevin, Lourival, Mario, Vitor, e especialmente: Fernando, Geraldo, Malu e Silmara pela inesgotável paciência.

Aos colaboradores da Universidade de Zhejiang, China, pela ajuda nos ensaios de Microscopia.

A todos os amigos que acompanharam a trajetória deste trabalho. Em especial: Ana, Christian, Dani, Julien, Junior, Miguel, Paola, Sílvia. Obrigada pela paciência, motivação e amizade.

Finalmente, ao amor incondicional daqueles que a gente não escolhe, mas eu tive sorte: minha família.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS.....	i
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Poliestireno.....	5
2.2 Poliamida.....	7
2.3 Copolímero PS-g-PA6.....	10
2.4 Argila.....	12
2.5 Compósitos.....	15
2.6 Nanocompósitos.....	20
2.7 Blendas poliméricas.....	23
2.8 Propriedades reológicas de Nanocompósitos.....	28
2.9 Tensão interfacial através de métodos reológicos.....	35
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 Materiais.....	45
4.2 Preparação dos nanocompósitos.....	48
4.3 Espalhamento de Raios-x a altos ângulos (WAXS).....	50
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	50
4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	51
4.7 Análises termogravimétricas (TG)	
4.8 Caracterização reológica.....	52
4.9 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1 Espalhamento de raios X.....	55
5.2 Análise dos nanocompósitos via MEV.....	70

5.3 Análises dos nanocompósitos via MET.....	90
5.4 Análise térmica das blendas e dos nanocompósitos via DSC	96
5.5 Análise térmica dos nanocompósitos via TG.....	104
5.6 Propriedades Reológicas.....	118
5.7 Análise da tensão interfacial.....	132
5.8 Análise térmica dinâmico- mecânica (DMTA).....	141
6 CONCLUSÕES.....	157
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	161
8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
APÊNDICE A.....	175
RÉSUMÉ	183
ABSTRACT.....	185

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.4.1: Estrutura química dos filossilicatos mais comuns [30].....	13
Tabela 4.1.1: Propriedades gerais do POLYSTYROL 143 NE.....	46
Tabela 4.1.2: Propriedades gerais do ULTRAMID B.....	46
Tabela 4.1.3: Massa molar e composição dos copolímeros utilizados.....	47
Tabela 4.1.4: Massa molar e composição da cadeia principal e das ramificações dos copolímeros utilizados.....	47
Tabela 4.1.5: Características gerais das argilas utilizadas.....	47
Tabela 4.2.1: Composição das amostras preparadas.....	49
Tabela 5.1.1: Índices de cristalinidade das fases da PA6.....	60
Tabela 5.1.2: Índices de cristalinidade das fases da PA6 e total para as blendas.....	61
Tabela 5.1.3: Índices de cristalinidade obtidos via WAXS para as blendas preparadas com argila 20A e 30B.....	69
Tabela 5.2.1: Rv e Rn obtidos via MEV para as blendas PS/PA6 (50/50) com e sem compatibilizantes.....	71
Tabela 5.2.2 Rv e Rn das blendas PS/PA6 (50/50%), na presença das argilas 20A e 30B e dos compatibilizantes.....	78
Tabela 5.2.3: Rv e Rn das blendas PS/PA6 (80/20%), na presença das argilas 20A e 30B e dos compatibilizantes.....	85
Tabela 5.4.1 Resultados das análises de DSC dos materiais utilizados.....	98
Tabela 5.4.2 Resultados das análises de DSC das blendas preparadas. Composição da blenda PS/PA6: 50/50%	101
Tabela 5.4.3 Resultados das análises de DSC das blendas preparadas. Composição da blenda PS/PA6: 80/20%	104
Tabela 5.5.1 Valores obtidos por análise termogravimétrica para as os polímeros utilizados.....	109
Tabela 5.5.2 Valores obtidos por análise termogravimétrica para as blendas preparadas neste trabalho, puras e na presença dos copolímeros PS-g-PA6.....	109

Tabela 5.5.3: Valores obtidos por análise termogravimétrica para as blendas preparadas neste trabalho, puras e na presença dos copolímeros PS-g-PA6 e das Cloisites 20A e 30B. Composição 50/50%	114
Tabela 5.5.4: Valores obtidos por análise termogravimétrica para as blendas preparadas neste trabalho, puras e na presença dos copolímeros PS-g-PA6 e das Cloisites 20A e 30B. Composição 80/20%	116
Tabela 5.6.1: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'', a 230°C.....	118
Tabela 5.6.2: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'', a 220°C.....	121
Tabela 5.6.3: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'', a 230°C. Blenda na composição 50/50%	125
Tabela 5.6.4: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'', a 230°C. Blenda na composição 80/20% , na presença das argilas e dos compatibilizantes.....	126
Tabela 5.6.5: Valores das declividades das curvas de G' e G'', a 230°C. PA6 + Cloisites 20A e 30B ; PS + Cloisites 20A e 30B.....	131
Tabela 5.7.1 Valores calculados da tensão interfacial para a partie dos modelos de Gramespacher e de Palierne para os sistemas na composição 50/50%	134
Tabela 5.7.2 Valores calculados da tensão interfacial partir dos modelos de Gramespacher e de Palierne para os sistemas na composição 80/20%	135
Tabela 5.8.1: Valores das temperaturas de transição vítrea e os respectivos valores de E'' para: PA6, PS, blenda PS/PA6 (50/50%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes.....	143
Tabela 5.8.2: Módulo elástico (E') a várias temperaturas para a PA6, o PS, a blenda PS/PA6 (50/50%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes.....	144
Tabela 5.8.3: Valores de Tg e os respectivos valores de E''. Blendas PS/PA6 (50/50%): pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.....	147

Tabela 5.8.4: Módulo elástico (E') a várias temperaturas. Blendas PS/PA6 (50/50%): pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.....	148
Tabela 5.8.5: Valores das temperaturas de transição vítrea e os respectivos valores de E'' para a PA6, o PS, a blenda PS/PA6 (80/20%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes.....	150
Tabela 5.8.6: Módulo elástico (E') a várias temperaturas para a PA6, o PS, a blenda PS/PA6 (80/20%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes.....	151
Tabela 5.8.7: Valores T_g e os respectivos valores de E'' . Blendas PS/PA6 (80/20%) pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.....	153
Tabela 5.8.8: Módulo elástico (E') a várias temperaturas. Blendas PS/PA6 (80/20%): pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.....	154

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.2.1 – Cadeia polimérica principal da poliamida 66.....	7
Figura 2.2.2: Polimerização do nylon pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama.....	9
Figura 2.3.1: Preparação do PS-co-TMI.....	11
Figura 2.3.2: Preparação do copolímero PS-g-PA6.....	12
Figura 2.4.1: Estrutura da montmorilonita	14
Figura 2.5.1: Cargas do tipo fibra e do tipo placa e os esferóides que as representam.....	19
Figura 2.6.1: Processo de intercalação no estado fundido.....	21
Figura 2.6.2 Tipos de estrutura possíveis em nanocompósitos polímero-argila.....	23
Figura 2.8.1: a) Espectro de relaxação de solução de : (I) polímero amorfo de baixo (II) e de alto (III) pesos moleculares, e com ramificações (IV). B) Influência do peso molecular na relaxação.....	29
Figura 2.8.2: Espectro de relaxação de a) PA6, e de nanocompósitos com b) 2%, c) 3%, d) 4% e e) 5%, em massa, de nanoargila atapulgita, à 260°C.....	30
Figura 2.8.3: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido hipotético a uma dada temperatura.....	31
Figura 2.8.4: Efeito do aumento do número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas.....	35
Figura 2.9.1 Espectro de relaxação a 200°C de uma blenda PP/PS compatibilizada com SBS.....	37
Figura 3.1: Detalhe do cálculo da espessura de uma camada de argila e da espessura de um agregado com várias camadas oriundas de uma montmorilonita organofílica.....	40
Figura 3.2: HDT versus porcentagem de argila.....	41
Figura 3.3: Curva de emulsão para blendas de PP/PS (90/10) compatibilizadas: a) com SBS, b) com SEBS.....	43
Figura 4.1.1 Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite 20A.....	48

Figura 4.1.2 Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite 30B.....	48
Figura 5.1.1: Perfil de espalhamento de raios-x da PA6 e do PS.....	57
Figura 5.1.2: Deconvolução do perfil de espalhamento de raios-X da PA6.....	58
Figura 5.1.3: Curva de WAXS para os polímeros PS e PA6, para a blenda PS/PA6 pura e compatibilizada: a) e b) composição 50/50%; c) e d) composição 80/20%.....	59
Figura 5.1.4: Índices de cristalinidade das blendas obtidos via WAXS em função da composição em massa da PA6 nos copolímeros, para as composições a) 50/50 e b) 80/20; em função da massa molar dos enxertos de PA6 em cada copolímero para as composições c) 50/50 e d) 80/20.....	62
Figura 5.1.5: Curvas de WAXS a) da argila organofílica Cloisite 20A e b) da argila organofílica Cloisite 30B.....	63
Figura 5.1.6: Perfil de espalhamento de raios-x para as blendas PS/PA6 na composição 50/50, com e sem compatibilizantes: a) com argila 20A; b) com argila 30B.....	64
Figura 5.1.7: Perfil de espalhamento de raios-x para as blendas PS/PA6 na composição 80/50 %, com e sem compatibilizantes: a) com argila 20A; b) com argila 30B.....	65
Figura 5.1.8: Curva de WAXS para as blendas PS/PA6 na composição 50/50 %, pura e com argilas: a) e b) 20A; c) e d) 30B, com e sem compatibilizantes.....	67
Figura 5.1.9: Curva de WAXS para as blendas PS/PA6 na composição 80/20%, pura e com argilas a) e b) 20A; c) e d) 30B, com e sem compatibilizantes.....	68
Figura 5.2.1: Micrografias de MEV: a) PS/PA6 (50/50), b) PS/PA6/Cop1, c) PS/PA6/Cop2, d) PS/PA6/Cop3, e) PS/PA6/Cop4 e f) PS/PA6/Cop5.....	70
Figura 5.2.2: Tamanho do raio médio das partículas da fase dispersa na blenda PS/PA6 (50/50%), em função a) da % de PA6 presente em cada copolímero; b) Mn dos enxertos de PA6 em cada copolímero.....	72
Figura 5.2.3: Histogramas de distribuição de tamanho das partículas das blendas PS/PA6, na composição 50/50%, pura e compatibilizadas.....	73

- Figura 5.2.4: Micrografias de MEV. a) PS/PA6/20A, b) PS/PA6/20A/Cop1, c) PS/PA6/20A/Cop2, d) PS/PA6/20A/Cop3, e) PS/PA6/20A/Cop4, f) PS/PA6/20A/Cop5. Composição 50/50.....76
- Figura 5.2.5: Micrografias de MEV. a) PS/PA6/30B, b) PS/PA6/30B/Cop1, c) PS/PA6/30B/Cop2, d) PS/PA6/30B/Cop3, e) PS/PA6/30B/Cop4, f) PS/PA6/30B/Cop5. Composição 50/50.....77
- Figura 5.2.6: Rv e Rn partículas da fase dispersa na blenda PS/PA6 (50/50%) na presença das argilas e dos compatibilizantes, em função a) da % de PA6 presente em cada copolímero; b) Mn dos enxertos de PA6 em cada copolímero.....79
- Figura 5.2.7: Histogramas de distribuição de tamanho das partículas das blendas PS/PA6, na composição 50/50%, compatibilizadas, na presença das Cloisites 20A e 30B.....80
- Figura 5.2.8: Micrografias de MEV para as blendas na composição 80/20%: a) PS/PA6, b) PS/PA6/Cop1, c) PS/PA6/Cop2, d) PS/PA6/Cop3, e) PS/PA6/Cop4, f) PS/PA6/Cop5.....82
- Figura 5.2.9: Micrografias de MEV para as blendas na composição 80/20% na presença da argila 20A. a) PS/PA6/20A, b) PS/PA6/Cop1 + 20A, c) PS/PA6/Cop2 + 20A, d) PS/PA6/Cop3 + 20A, e) PS/PA6/Cop4 + 20A, f) PS/PA6/Cop5 + 20A.....83
- Figura 5.2.10: Micrografias de MEV para as blendas na composição 80/20% na presença da argila 30B e dos compatibilizantes. a) PS/PA6/30B b) PS/PA6/Cop1 + 30B, c) PS/PA6/Cop2 + 30B, d) PS/PA6/Cop3 + 30B, e) PS/PA6/Cop4 + 30B, f) PS/PA6/Cop5 + 30B.....84
- Figura 5.2.11: Histogramas de distribuição de tamanho das partículas das blendas PS/PA6 na composição 80/20%, pura e compatibilizadas, com e sem adição das Cloisites 20A e 30B.....85
- Figura 5.2.12: Tamanho do raio médio das partículas da fase dispersa na blenda PS/PA6 (80/20%) na presença das argilas e dos compatibilizantes, em função a) da % de PA6 presente em cada copolímero; b) Mn dos enxertos de PA6 em cada copolímero.....89

Figura 5.3.1 Micrografia da blenda 50/50 PS/PA6, na presença das argilas a) e b) Cloisite 20A, c) e d) Cloisite 30B	90
Figura 5.3.2 Micrografia da blenda 50/50 PS/PA6, na presença da argila Cloisite 20A, compatibilizadas com: a) e b) copolímero 01; c) e d) com o copolímero 04.....	91
Figura 5.3.3 Micrografia da blenda 50/50 PS/PA6, na presença da argila Cloisite 30B, compatibilizadas com: a) e b) copolímero 01; c) e d) copolímero 02; e) e f) copolímero 04.....	92
Figura 5.3.4 Micrografia da blenda 80/20 PS/PA6: a) e b) na presença da argila Cloisite 20A; c) e d) na presença da Cloisite 30B.....	93
Figura 5.3.5 Micrografia da blenda 80/20 PS/PA6: a), b), c) e d) na presença da Cloisite 30B, compatibilizada com o copolímero 04; e) e f) na presença da Cloisite 30B, compatibilizada com o copolímero 02.....	95
Figura 5.4.1: Termogramas de DSC para amostras de PA6, PS e dos copolímeros estudados: a) primeiro aquecimento; b) resfriamento e c) segundo aquecimento. Taxa de aquecimento/resfriamento: 10°C/min.....	96
Figura 5.4.2: Termogramas de DSC para blendas PS/PA6 na composição 50/50%, com e sem adição dos copolímeros. a) e b) 1° e 2°aquecimentos; c) Resfriamento. Taxas de aquecimento e resfriamento: 10°C/min.....	99
Figura 5.4.3: Termogramas de DSC para blendas PS/PA6 na composição 80/20%, com e sem adição dos copolímeros. a) e b) 1° e 2°aquecimentos; c) Resfriamento. Taxas de aquecimento/resfriamento: 10°C/min.....	102
Figura 5.5.1 Curvas de TGA comparativas para o PS, a PA6 e para os copolímeros PS-g-PA6 utilizados como compatibilizantes. a) Toda a faixa de temperatura. b) Região de 50 a 375°C expandida. C) Região de 375 a 600 °C expandida.....	105
Figura 5.5.2 Curvas de TGA comparativas para o PS, a PA6 e para as blendas PS/PA6, puras e compatibilizadas, na composição 50/50%, em diferentes faixas de temperatura.....	107

Figura 5.5.3 Curvas de TGA comparativas para o PS, a PA6 e para as blendas PS/PA6, puras e compatibilizadas, na composição 80/20%. em diferentes faixas de temperatura.....108

Erreur ! Référence non valide pour un signet.....111

Erreur ! Référence non valide pour un signet.....112

Figura 5.5.6 Curvas de TGA comparativas para as blendas PS/PA6 na composição 50/50% pura e compatibilizadas, na presença das argilas: a) Cloisite 20A e b) Cloisite 30B.....113

Figura 5.5.7 Curvas de TGA comparativas para as blendas PS/PA6 na composição 80/20% pura, na presença das Cloisites a) 20A e b) 30B, com e sem os copolímeros PS-g-PA6.....115

Figura 5.6.1: Curvas de a) G' e G'' em função da frequência de oscilação e b) η em função da taxa de cisalhamento, à 230°C.....119

Figura 5.6.2: Curvas de G' e G'' em função da frequência de oscilação: a) e b) para as blendas na composição 50/50%, c) e d) na composição 80/20%; e η em função da taxa de cisalhamento: e) 50/50% e f) 80/20%.....120

Figura 5.6.3: a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação; c) η em função da taxa de cisalhamento. Blendas 50/50%, pura, com a **Cloisite 20A**, com e sem compatibilizantes, à 230°C.....123

Figura 5.6.4: a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação; c) η em função da taxa de cisalhamento. Blendas 50/50%, pura, com a **Cloisite 30B**, com e sem compatibilizantes, à 230°C.....124

Figura 5.6.5: Blenda 80/20%, pura, com argila Cloisite 20A, com e sem compatibilizantes, à 230°C. a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação. C) η em função da taxa de cisalhamento.....127

Figura 5.6.6: Blenda 80/20%, pura, com argila Cloisite 30B, com e sem compatibilizantes, à 230°C. a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação. C) e d) η em função da taxa de cisalhamento.....128

Figura 5.6.7: G' e G'' para os polímeros puros e na presença das argilas 20A e 30B. a) PA6 + Cloisite 20A; b) PA6 + Cloisite 30B, c) PS + Cloisite 20A e d) PS + Cloisite 30B.....	130
Figura 5.6.8: η em função da taxa de cisalhamento para os polímeros puros e na presença das Cloisites 20A e 30B. a) PA6 e b) PS.....	131
Figura 5.7.1 Viscosidade imaginária em função da frequência de oscilação. Blenda PS/PA6/cop04/MMT20A.....	133
Figura 5.7.2 Curvas comparativas entre G' e G'' obtidos experimentalmente e obtidos pelo modelo de Kerner.....	138
Figura 5.7.3 Contribuição da fase dispersa no módulo elástico e a respectiva curva de Taylor para líquidos newtonianos (pontos cheios).....	139
Figura 5.7.4: Valores da tensão interfacial para as blendas PS/PA6, obtidos a partir dos modelos de Palierne, Gramespacher e Taylor. a) Composição 50/50%; b) Composição 80/20%.....	140
Figura 5.8.1: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico para : PA6, PS, blenda PS/PA6 (50/50 %) pura e compatibilizadas com os cinco copolímeros: a) módulo elástico (E') b) módulo de perda (E'').....	142
Figura 5.8.2: Curva da tangente de perda ($\tan \delta$) dos polímeros PA6 e PS puros, da blenda PS/PA6 na composição 50/50 % pura e compatibilizadas com os cinco copolímeros.....	143
Figura 5.8.3: E' e E'' para as blendas PS/PA6 (50/50%), pura, na presença das argilas e dos copolímeros : a) e c) Cloisite 20A ; b) e d) Cloisite 30B.....	146
Figura 5.8.4: $\tan \delta$ para as blendas PS/PA6 (50/50%), pura, na presença das argilas e dos copolímeros. a) Cloisite 20A e b) Cloisite 30B.....	147
Figura 5.8.5: a) E' e b) E'' para a PA6, o PS, para a blenda PS/PA6 na composição 80/20 %, pura e compatibilizada.....	149
Figura 5.8.6 $\tan \delta$ para a PA6, o PS, para a blenda PS/PA6 na composição 80/20 %, pura e compatibilizada.....	150
Figura 5.8.7: E' e E'' para a blenda PS/PA6 (80/20%), pura, na presença das argilas e dos copolímeros. a) e c): Cloisite 20A; b) e d): Cloisite 30B.....	152
Figura 5.8.8: $\tan \delta$ para a blenda PS/PA6 (80/20%), pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes. a) Cloisite 20A ; b) Cloisite 30B.....	153

SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES

ϕ = fração volumétrica

ω = frequência

η^* = viscosidade complexa em cisalhamento

η'' = viscosidade dinâmica em cisalhamento

η_m = viscosidade newtoniana da matriz

η_d = viscosidade newtoniana da fase dispersa

ϕ_a = fração de fase amorfa

ϕ_f = fração volumétrica da carga

γ = tensão interfacial

ΔH_c = entalpia de cristalização

$\Delta H_{f100\%}$ = entalpia de fusão do material 100% cristalino

ΔH_f = entalpia de fusão

DMTA = análises termo-dinâmico-mecânicas

DRX = difração de raios-X

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DTGA = derivada da curva de TGA

E' = módulo de armazenamento elástico

E'' = módulo de perda

G' = módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' = módulo de perda em cisalhamento

K = razão de viscosidade

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MMT = montmorillonita

PA6 = poliamida 6

PS = poliestireno

T = temperatura

t = tempo

$\tan \delta$ = coeficiente de amortecimento

T_c = temperatura de cristalização durante o resfriamento ($^{\circ}\text{C}$)

T_f = temperatura de fusão cristalina (°C)

T_g = temperatura de transição vítrea (°C)

TGA = análise termogravimétrica

V = volume

WAXS = espalhamento de raios-X a altos ângulos

X_{c1} = índice de cristalinidade relativo calculado com os dados do primeiro aquecimento

X_{c2} = índice de cristalinidade relativo calculado com os dados do segundo aquecimento

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm sido objeto de estudos por parte de pesquisadores e de grande interesse por parte das indústrias devido à sua vasta gama de aplicações, uma vez que apresentam características atrativas, tais como transparência, leveza, facilidade de processamento, possibilidade de moldagem nas mais diferentes formas, resistência à quebra, baixo custo e possibilidade de reciclagem. Tais propriedades fazem dos polímeros materiais competitivos frente aos materiais tradicionais como vidros e metais. Este conjunto de novas aplicações requer, necessariamente, um novo conjunto de propriedades não intrínsecas aos polímeros puros. Desse modo, técnicas de tratamentos químicos e superficiais, fabricação de blendas poliméricas e materiais multicamadas, incorporação de cargas, fibras e aditivos, têm sido utilizados visando adequar as características do material às necessidades da aplicação desejada. Entretanto, paralelamente às melhorias obtidas, algumas desvantagens podem também ocorrer na obtenção destes novos materiais tais como aumento do número de etapas do processo produtivo, incorporação de componentes tóxicos no polímero, diminuição da possibilidade e da facilidade de reciclagem dos resíduos. Portanto, novos processos e tecnologias que visam conferir aos polímeros melhores propriedades, sem apresentar ou minimizando as desvantagens, são continuamente pesquisados.

Os compósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos especiais vêm recebido atenção especial nos meios acadêmico, industrial e estratégico do Brasil e do mundo, devido à suas aplicações em diversas áreas, tais como no setor de elétricos eletrônicos, na indústria automobilística e de embalagens.

O emprego de compósitos reforçados com materiais inorgânicos não apenas pode melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos, mas também pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável [1,2,3]. Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta

quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, o alto teor de reforço mecânico (normalmente entre 20/30% em massa) pode trazer desvantagens em algumas propriedades do compósito, tal como perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disso, a processabilidade do compósito torna-se mais difícil, tal como o alto nível do torque do equipamento de mistura e a maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, com o aumento no teor do reforço [2,3,4].

Com o desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas, um forte crescimento tem sido observado no campo dos nanocompósitos devido à suas propriedades especiais (mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas) [1]. Além destas, os nanocompósitos poliméricos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais mesmo com uma quantidade menor de nanopartícula devido à área de contato maior entre o polímero e a argila.

Os nanocompósitos de polímero e silicato têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos [2,3,5]. Um dos mais promissores sistemas de compósitos seriam os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos consistindo de silicatos. A estrutura em camadas da argila, com alto fator de forma, propicia importantes propriedades de barreira. Propriedades como baixa permeabilidade, melhor resistência química e maior retardância a chama são atribuídas às melhores propriedades de barreira dos nanocompósitos. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica [5, 6].

Em geral, materiais inorgânicos não têm boa interação com polímeros orgânicos, para alcançar boa dispersão, nem adesão adequada. Logo, como solução para este problema, tratamentos prévios de superfícies das argilas com sais quaternários de amônio, são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência. Estes sais permitem reduzir a energia superficial da argila,

melhorando a sua molhabilidade com a matriz polimérica. Isto contribui para o aumento de adesão entre a fase inorgânica e a matriz, facilitando penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila.

Nanocompósitos de nylon 6 / argila foram primeiro desenvolvidos por um grupo de pesquisadores da Toyota [2,8], e estes forneceram o estímulo para subseqüentes pesquisas teóricas e aplicadas ao longo desta última década.

Recentes estudos têm explorado o desenvolvimento de estruturas esfoliadas a partir de argilas organofílicas em diversas matrizes poliméricas incluindo poliamidas, resina epóxi, poliuretanos, poliimidas, borracha nitrílica, poliésteres, polipropileno, entre outros, usando uma variedade de técnicas de processamento [9]. Entretanto, compósitos altamente esfoliados têm sido produzidos em apenas um número limitado de polímeros, tais como, nylon 6, poliestireno, algumas poliimidas e epóxi. Destes, o nylon 6 é o único polímero que permite um composto com argila bem esfoliado que tem sido formado por mais de uma técnica de processamento, isto é, polimerização in situ e intercalação a partir do estado fundido. Esta última é a mais atrativa devido à sua versatilidade e compatibilidade com as infra-estruturas de processamento já existentes, além de ser usada para aplicações comerciais [10].

O principal objetivo deste projeto de pesquisa é o desenvolvimento e estudo de nanocompósitos à base de PS, PA6 e argila montmorillonita, compatibilizados com um copolímero de enxerto, tendo o PS em sua cadeia principal e enxertos de PA6. Com a adição dos copolímeros e da argila, espera-se redução no tamanho das partículas da fase dispersa,

2. FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 Poliestireno

O monômero estireno é um dos compostos aromáticos mais simples e contém um grupo lateral não-saturado, tendo sido isolado pela primeira vez por Neuman, no fim do século XVIII. O trabalho continuou com a extração de estireno de resinas naturais, tais como storax e sangue de dragão (nome exótico para goma vermelha e brilhante que exsuda da fruta de uma espécie de palmeira) e, em 1839, o farmacêutico alemão E. Simon observou que o estireno solidificava durante o armazenamento, ou quando aquecido. O produto foi considerado, a princípio, produto de oxidação, mas a verdadeira natureza da reação (isto é, polimerização) só foi reconhecida em 1845, por Blyth e Hoffman. Em 1866 Berthelot relatou a síntese do estireno pelo processo simples da passagem do benzeno e do etileno por um tubo aquecido ao rubro [11].

Entretanto estireno e poliestireno deveriam permanecer como curiosidade até 1925, quando começou a produção comercial do estireno na Alemanha e nos Estados Unidos. Com o início da 2ª guerra em 1939, verificou-se um subitâneo aumento da demanda de estireno para a fabricação de borrachas de estireno-butadieno. Após a guerra o programa de produção diminuiu, mas aos poucos voltou a subir, sendo hoje um dos maiores do mundo [11].

O poliestireno pode ser preparado industrialmente pelos métodos de polimerização em massa, suspensão, solução e emulsão, sendo os dois primeiros os mais importantes [11, 12].

A polimerização em massa é quando o monômero é polimerizado em um reator apropriado, na presença de catalisador e aditivos especiais. A polimerização em massa para o PS diminuiu quando o mercado evoluiu para produtos residuais mais baixos que o requerido na etapa de desvolatilização. Devido a pequenas quantidades de etil-benzeno presentes no monômero estireno, desvolatilização e reciclagem levam à produção de etil-benzeno qu

efetivamente converte qualquer processo em massa em um processo em solução.

A polimerização em solução é o principal processo para o PS devido a sua alta pureza, baixo teor de monômero residual e baixo custo. O PS cristal é produzido atualmente pelo processo de polimerização em solução por processo contínuo, consistindo de um ou mais reatores (normalmente em série), seguido de remoção completa dos voláteis a altas temperaturas e alto vácuo. O polímero fundido é então resfriado e granulado.

Amplamente praticada no comércio, a polimerização em suspensão do estireno consiste na dissolução do monômero como um hidrocarboneto alifático, o que implica em uma polimerização em fase heterogênea, com a precipitação do polímero à medida que este vai sendo formado.

A polimerização em emulsão ocorre quando o monômero é polimerizado na presença de água e emulsificado por intermédio de agentes especiais. Neste tipo de polimerização as quantidades de emulsificante acabam afetando a transparência e a propriedade de isolamento elétrico.

O PS produzido industrialmente é um termoplástico atático, isto é, produzido via radicais livres, frequentemente chamado de PS cristal, designação referida à sua transparência, e não à sua ordem molecular. O sucesso comercial do PS é enorme devido à sua transparência, ausência de cor, facilidade de fabricação, baixa densidade, excelentes propriedades elétricas e baixo custo.

A temperatura de transição vítrea (T_g) depende da massa molar variando entre 90 e 100°C. Acima da T_g o PS é fluido suficiente para ser facilmente moldado, sua densidade varia entre 1,040 e 1,064 g/cm³. O PS é aplicado principalmente por sua transparência em produtos de embalagens (containers, garrafas, tampas), artigos médicos descartáveis, brinquedos, copos descartáveis, talheres, bobinas de fitas, peças de eletrônica, etc.

A degradação do PS mostra um comportamento intermediário entre despolimerização e cisão de cadeia aleatória, já que a reação de despolimerização estabiliza antes de destruir completamente a cadeia. Estudos

dos produtos de despolimerização térmica mostram que o poliestireno degrada a 40% de estireno e 2,4% de tolueno e outros produtos com massa molar média de 264 entre as temperaturas de 260 e 420°C [13].

2.2 Poliamida

As poliamidas foram os primeiros termoplásticos de engenharia a serem sintetizados e são materiais que podem ser processados via moldagem por injeção ou extrusão, dando origem a produtos que apresentam resistência, dureza, rigidez e durabilidade, requeridas de peças mecânicas [14]. Muitas pessoas contribuíram para a síntese destes importantes termoplásticos, porém entre os mais promissores foi Wallace Hume Carothers, que iniciou seus estudos clássicos na polimerização por condensação, em 1928 na empresa Du Pont, e culminou com a publicação das patentes Nº 2.072.250 e 2.071.251, em 1937. O trabalho de Carothers levou a preparação, em 1935, de uma verdadeira poliamida com alto valor de massa molar a partir de hexametilenodiamina e ácido adípico. O novo produto (PA66) só foi anunciado publicamente em outubro de 1938 [14]. O nome NYLON foi sugerido pela Du Pont para este tipo de polímero, que inclui grupos funcionais polares CONH característicos, regularmente espaçados ao longo das suas moléculas e que proporcionam atrações fortes entre as cadeias, ver Figura 2.2.1.

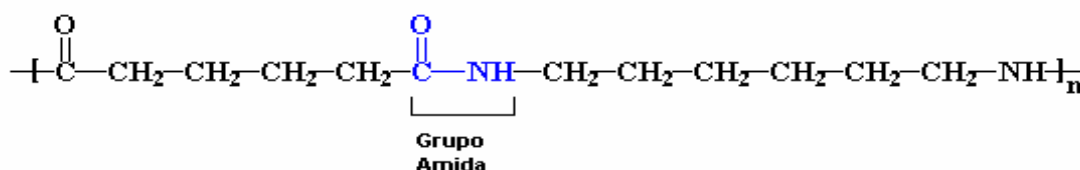


Figura 2.2.1 – Cadeia polimérica principal da poliamida 66 [15].

Os grupos amidas são muito polares e podem gerar ligações de hidrogênio. Por causa disto e por causa da cadeia principal do nylon ser tão regular e simétrica, os nylons são normalmente semicristalinos [14, 15].

As poliamidas, elas possuem uma combinação única de propriedades físicas e químicas que as permite efetuar aplicações especiais. As poliamidas são geralmente produtos com pontos de fusão altos, devido à forte atração intermolecular de suas cadeias, e apresentam baixas solubilidades. Podem se dissolver em ácido fórmico quente, alguns fenóis, e poucos agentes complexos, mas são geralmente insolúveis em solventes comuns, como gasolina, amônia líquida, acetona, benzeno e ácidos orgânicos.

Sendo as unidades simétricas e lineares (nenhum átomo de carbono assimétrico), elas mostram consideráveis cristalinidades quando resfriadas. Se a cadeia for ramificada, tal como ácido β -metil adípico ou β -metilhexametilenodiamina, as poliamidas apresentam pontos de fusão mais baixos e são mais solúveis. A introdução de unidades monoméricas cíclicas na cadeia geralmente aumenta o ponto de fusão de uma poliamida e reduz sua solubilidade [16, 17, 18].

As poliamidas mostram valores de coeficiente de fricção que são significativamente baixos, numa faixa de 0,05 e 0,20. Estes valores mostram uma resistência à abrasão pronunciada que permite aplicações em buchas, engrenagens e assentos. As peças de metais revestidas com nylon combinam propriedades de fricção do nylon com resistência, condutividade térmica e custo reduzido dos metais. Uma bucha de metal que é revestida com nylon mostra maior estabilidade dimensional que o próprio nylon puro [16, 17, 18].

A poliamida 6 apresenta um tipo de cadeia carbônica, com seis átomos dispostos ao longo desta. Este é feito por polimerização de abertura de anel a partir do monômero caprolactama. O monômero de caprolactama é aquecido sob tais condições que o anel se abre e forma um polímero linear, ver Figura 2.2.2 [17].

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

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

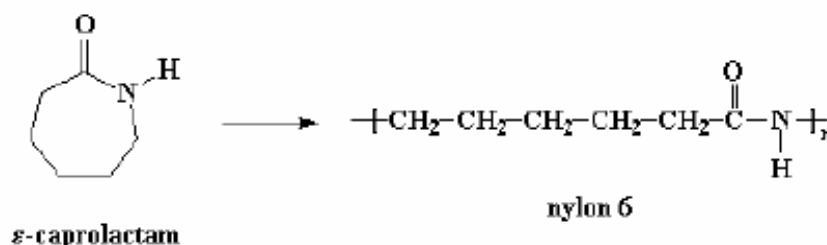


Figura 2.2.2: Polimerização do nylon pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama.

Os solventes mais comuns para a PA6 são: ácido fórmico, ácido acético glacial, fenóis e cresóis. Devido à flexibilidade de sua cadeia, apresenta transição dúctil-frágil, sob testes de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna-a um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos [19]. Além disso, a sua alta polaridade faz com que esta apresente uma melhor interação com as superfícies polares das argilas, por exemplo a montmorilonita, beneficiando a produção de nanocompósitos polímero /argila.

A poliamida 6 é muito empregada em aplicações como: engrenagens, componentes mecânicos de aparelhos domésticos, partes móveis de máquinas, filmes para embalagens de alimentos, material esportivo como raquetes, bases de esqui, rodas de bicicletas. Embora a poliamida 6 seja um polímero atrativo para aplicações de engenharia, alguma de suas características inerentes, de rápida cristalização e alta absorção de umidade favorecem a retração do moldado e a instabilidade dimensional. Por outro lado, o custo relativamente elevado, temperaturas de deflexões térmicas relativamente baixas, na faixa de 55°C , sua sensibilidade à propagação da trinca e sua fragilidade em temperaturas subambientais tornam seu uso restrito a algumas aplicações. A absorção de umidade tem efeito plastificante, reduzindo a resistência à tração, módulo, dureza e causando a deterioração de propriedades elétricas, mas aumentando a resistência ao impacto [19].

O nylon 6 é de muitas maneiras competitivo com o nylon 6.6. Ambos podem ser usados para fibras e para moldagem de pós. Entretanto, o nylon 6 é um material que apresenta um custo relativamente baixo e apresenta melhor tingimento e melhor resistência à abrasão que o nylon 6.6. A cristalinidade do nylon 6 pode ser controlada pelo ajuste da temperatura do molde. Altas temperaturas do molde podem gerar um material rígido, duro e opaco; baixas temperaturas com um resfriamento rápido, podem gerar um material amorfo, flexível e transparente. Em contrapartida, o nylon 6 apresenta uma higroscopicidade muito maior que a do nylon 6,6 [20].

2.3 Copolímero PS-g-PA6

As blendas poliméricas têm sido de grande interesse por parte das indústrias, tanto do ponto de vista fundamental como prático. No entanto, a maioria das blendas poliméricas são imiscíveis e copolímeros em bloco ou enxertados são frequentemente utilizados como compatibilizantes a fim de estabilizar e reduzir o tamanho da fase dispersa [21].

Porém, a obtenção de copolímeros em bloco ou enxertado não é evidente e/ou economicamente viável para fins industriais. A maneira mais comumente utilizada é a síntese de copolímeros através de reações *in situ* entre polímeros pré-formados possuindo grupos funcionais, e a ligação ocorre na interface entre os dois polímeros imiscíveis [22]. Este método dificilmente leva à formação de copolímeros puros quando os polímeros reativos são imiscíveis [23, 24].

A reação por polimerização aniônica da caprolactama (CL) é extremamente complexa, segundo estudos relatados na literatura [23]. O produto final pode ser formado por copolímero puro, por um homopolímero ou uma mistura de ambos. Hu e colaboradores [26] utilizaram diferentes copolímeros de estireno e 3-isopropenil- α , α -dimetilbenzeno isocianato (PS-co-TMI) como catalisadores para a polimerização aniônica da CL, obtendo por extrusão reativa um copolímero com cadeia principal de PP e enxertos de PA6.

Estes copolímeros tem como principal aplicação a compatibilização de blendas PP/PA6.

2.3.1 Mecanismo de formação do copolímero PS-g-PA6

A CL pode ser polymerizada anionicamente acima de 100°C na presença de um catalisador, como NaCL. No entanto, a taxa de polymerização é baixa devido à iniciação lenta é portanto, incompatível com o tempo médio de residência de um processo típico de extrusão. É necessário então um ativador para acelerar a taxa de iniciação e consequentemente a taxa de polymerização. O ativador pode ser um isocianato, um ester, etc. A polymerização das lactamas como a CL na presença de um catalisador e de um ativador é chamada de polymerização aniônica ativada. Se as moléculas do ativador estão ligadas à cadeia polimérica, um copolímero enxertado será formado [23, 24, 26]. A figura 2.3.1 mostra o esquema da síntese do PS-co-TMI através da polymerização do estireno e TMI através de solução de radicais livres [27, 28], e na figura 2.3.2, a preparação do copolímero PS-g-PA6 via copolimerização aninônica da CL no PS-co-TMI.

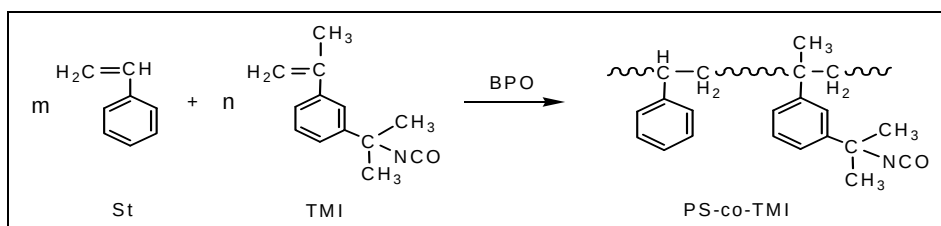


Figura 2.3.1: Preparação do PS-co-TMI

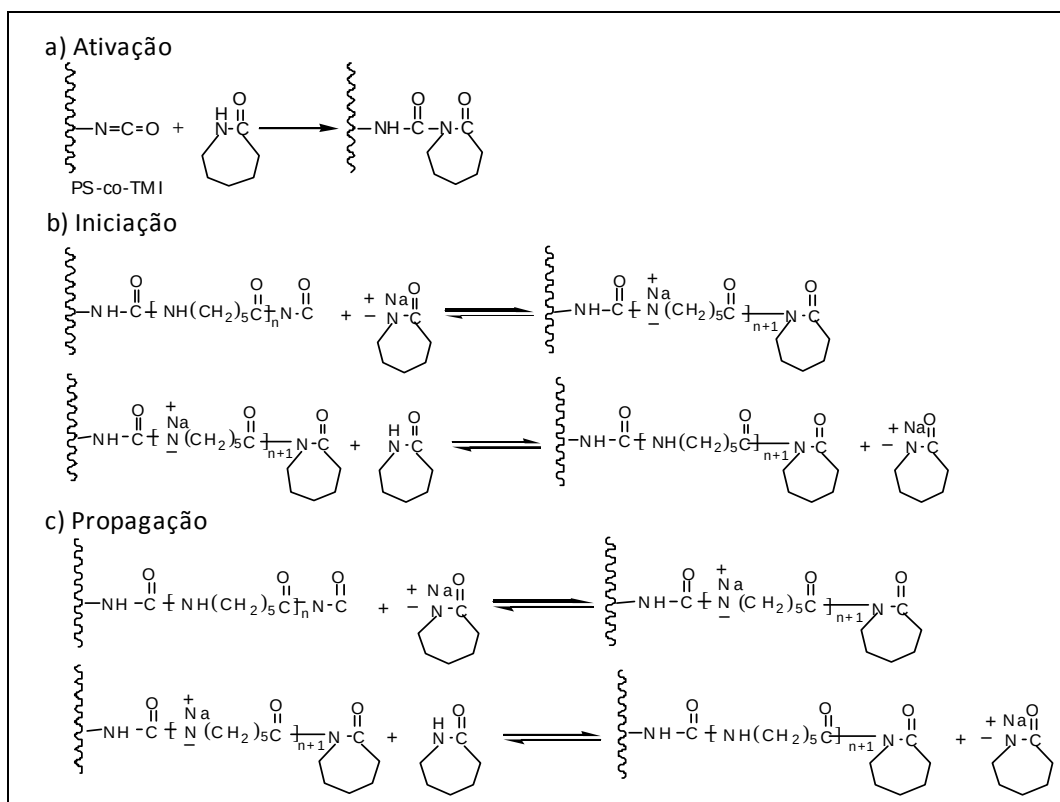


Figura 2.3.2: Preparação do copolímero PS-g-PA6 [24].

2.4 Argila

Argilas são materiais naturais terrosos de granulação fina formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. As diferentes argilas são constituídas por partículas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles [2, 3, 29]. Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e são, por

isso, chamados de filossilicatos. Cada camada é composta por uma ou mais folhas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha tetraedral ligada a uma folha octaedral) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas tetraedrais envolvendo uma folha octaedral). Assim, a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo ao qual pertence o argilomineral [30].

O empilhamento destas camadas é feito através de fracas forças de dipolo ou de van der Waals e leva à existência de galerias entre as camadas. Substituições isomórficas de Si^{4+} para Al^{3+} na rede tetraédrica e de Al^{3+} para Mg^{2+} na camada octaédrica causam um excesso de carga negativa entre as camadas da argila. Estas cargas negativas são contrabalançadas por cátions como Ca^{2+} e Na^{+} que se situam nestas galerias, entre as camadas (Figura 2.4.1) [30]. Dentre os diversos tipos de argilominerais os mais utilizados na produção de nanocompósitos pertencem à família dos filossilicatos. Além da classificação exposta anteriormente, os argilominerais também podem ser divididos quanto a distância interplanar basal, o grau de substituição na camada octaédrica da célula unitária, a possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares e o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos [29]. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caolinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e argilominerais de camadas mistas. As estruturas químicas de alguns deles são apresentadas na Tabela 2.4.1.

Tabela 2.4.1: Estrutura química dos filossilicatos mais comuns [30].

2:1 Filossilicatos	Fórmula geral
Montmorilonita	$\text{Mx}(\text{Al}_4-\text{xMgx})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Fluorohectorita	$\text{Li}_{1.12}(\text{Mg}_{4.88}\text{Li}_{1.12})[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{F}_4$
Saponita	$\text{MxMg}_6(\text{Si}_8-\text{xAlx})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

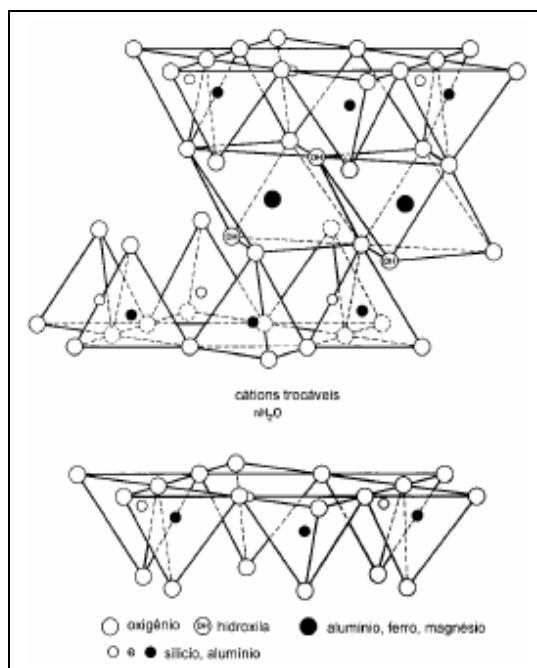


Figura 2.4.1: Estrutura da montmorilonita

Um importante argilomineral do grupo das esmectitas é a montmorilonita, um argilomineral dioctaédrico, onde um em cada seis alumínio octaédricos é substituído por magnésio e é o principal constituinte das bentonitas (argilas formadas principalmente por esmectitas). Sua estrutura está representada na Figura 2.4.1.

De acordo com o tipo de cátion trocável as montmorilonitas podem ser divididas em bentonitas que expandem (aumentam em até vinte vezes o volume da argila seca quando em solução aquosa; nesse caso, o cátion trocável predominante é o sódio) e bentonitas que não expandem (cujo cátion trocável predominante é o cálcio ou o magnésio). Nas bentonitas que expandem, o cátion sódio se hidrata causando adsorção contínua de água e aumentando a distância interplanar basal; nessas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions, inclusive orgânicos. Esta troca iônica possibilita a formação de um complexo organo-montmorilonítico hidrofóbico, tornando-se facilmente disperso em meios orgânicos como borrachas, plásticos e óleos [29]. Esta característica é uma das principais

razões pela qual este argilomineral tem sido o mais utilizado para a produção de nanocompósitos polímero-argila. A quantidade de cátions que podem ser trocados em uma determinada argila é constante e conhecida como “capacidade de troca iônica (ou CEC)”, ela pode ser medida em miliequivalentes por grama (meq/g) ou mais comumente miliequivalentes por 100g (meq/100g). A CEC da montmorilonita varia de 80 a 150 meq/100g [29].

Interações polímero-argila foram muito estudadas durante os anos 60 e 70, mas somente a partir de estudos realizados pelo grupo de pesquisadores da Toyota no início dos anos 90 foi descoberta a possibilidade de se preparar materiais nanoestruturados utilizando polímeros e argilas organofílicas [31].

2.5 Compósitos

Compósitos são materiais que apresentam dois ou mais constituintes distintos, existindo entre eles interfaces bem definidas. Assim sendo são materiais formados por uma fase contínua (matriz) e uma ou mais fases descontínuas (reforços). Geralmente as propriedades mecânicas e morfológicas das três fases distintas encontradas em compósitos: matriz, carga de reforço e interface matriz-reforço, são responsáveis pelas propriedades mecânicas do compósito. [32] As propriedades destes materiais são influenciadas pelas propriedades de seus materiais componentes, sua distribuição e pela interação entre eles.

Desta maneira, as características do reforço como forma geométrica e tamanho, as distribuições de concentração, tamanho e forma, além da orientação destes nos materiais tem influência direta nas propriedades finais do compósito. A interface polímero-reforço é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante seu uso em serviço. As tensões localizadas se concentram normalmente nas interfaces ou próximas a elas e dependendo da natureza das interações na interface estas tensões podem funcionar como um ponto para a falha prematura do material. Portanto a interface deve, necessariamente,

apresentar características físicas e químicas adequadas para promover a transferência de tensões da matriz para o reforço de uma forma eficiente.

A incorporação de materiais de reforço em matrizes poliméricas se faz principalmente com o intuito de aumentar o módulo elástico (rigidez) e a resistência do polímero. Em geral as fibras são mais eficientes que as partículas na melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas.

Normalmente as fibras de diâmetro pequeno proporcionam menor probabilidade de apresentar defeitos e assim sendo uma maior fração da resistência teórica do material pode ser atingida, além disso, seu elevado fator de forma (relação comprimento/ diâmetro) permite que uma grande fração da carga aplicada ao compósito seja transferida para a fibra [32].

O tratamento teórico mais simplificado do reforço em compósitos fibrosos é baseado na simples “Regra de Mistura” onde numa primeira aproximação o módulo longitudinal e a resistência à tração do compósito, na direção paralela às fibras são dados por:

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (2.5.1)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad (2.5.2)$$

onde E_c , E_f e E_m são respectivamente os módulos do compósito, da fibra e da matriz polimérica; σ_c , σ_f são as resistências a tração do compósito e fibra enquanto que σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra e V_f é a fração volumétrica da fibra. As equações anteriores são válidas para fibras longas (ou contínuas) alinhadas na mesma direção do ensaio. Porém na prática as fibras nem sempre estão totalmente alinhadas ou não são necessariamente solicitadas na direção do alinhamento. Introduzindo-se então um fator de alinhamento η as equações se transformam em:

$$E_c = E_f \cdot V_f \eta + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (2.5.3)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f \eta + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad (2.5.4)$$

Quando $\eta=1$ as fibras estão totalmente alinhadas e testadas na direção de alinhamento. Para $\eta<1$ ocorre a redução de E_c e σ_c e o reforço das fibras é menos eficiente. Outros valores de η são estipulados na literatura [32]:

$\eta = 1/6$, fibras totalmente aleatórias

$\eta = 1/3$ fibras aleatórias em um plano

$\eta < 1/6$ fibras alinhadas em uma direção e testadas a um ângulo de 90° em relação ao alinhamento das fibras.

No caso de fibras curtas a tensão é transferida da matriz para a fibra através do efeito de atrito e cisalhamento na interface polímero-fibra, tornando o comprimento real (de transferência) da fibra e a adesão interfacial polímero-fibra fatores de primeira importância. Pode-se verificar que com aumento da relação comprimento/diâmetro da fibra (isto é, o fator de forma) a tensão na região central da fibra curta será igual àquela da fibra contínua, porém existem partes nas extremidades da fibra onde as tensões de tração são inferiores a tensão verificada na fibra contínua. Esta região é chamada de “comprimento ineficaz” da fibra. A tensão de cisalhamento na interface atinge um valor máximo nas extremidades da fibra. A completa transferência de tensão da matriz para a fibra é dada pela equação de Kelly e Tyson:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau_c} \quad (2.5.5)$$

onde σ_f é a tensão na fibra, $(l/d)_c$ = fator de forma crítica e τ_c é a resistência ao cisalhamento na interface polímero-fibra ou a resistência ao cisalhamento da matriz polimérica, onde o menor valor de qualquer uma das duas resistências define o comprimento crítico. Desta forma a equação 2.4.5 pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad (2.5.6)$$

onde l = comprimento real da fibra, l_c = comprimento crítico da fibra.

Diversas equações empíricas foram propostas a fim de prever as propriedades mecânicas de compósitos com fibras. Dentre estas, o modelo de Halpin –Tsai é usado para calcular o reforço (stiffness) de materiais reforçados com fibras curtas de alto módulo. A vantagem deste modelo é a possibilidade de prever as constantes elásticas de compósitos sobre uma vasta faixa de frações volumétricas de carga. Uma expressão geral é dada pela equação abaixo:

$$\frac{p_c}{p_m} = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (2.5.7)$$

A função η é inserida na equação 2.5.7 para satisfazer condições extremas, ou seja, quando a fração volumétrica de fibras é igual a zero $p_c=p_m$ ou no caso contrário onde a fração volumétrica de fibras é igual a unidade e $p_c=p_f$. A função η é dada por:

$$\eta = \frac{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) - 1}{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) + \xi} \quad (2.5.8)$$

onde o parâmetro ξ é um parâmetro que assume diferentes valores conforme a propriedade que está sendo calculada, a geometria e distribuição das fibras e as condições da solicitação do compósito. Entretanto, o modelo de Halpin–Tsai prevê comportamentos similares para cargas com formas diferentes, como fibras cilíndricas e cargas lamelares. O modelo de Mori-Tanaka [33] é um modelo teórico derivado do modelo de inclusão de Eshelby que prevê o campo de tensão elástica em torno de uma partícula esferoidal em uma matriz infinita [34]. Este modelo, ao contrário do de Eshelby, leva em consideração

compósitos não-diluídos formados por esféroídes idênticos que fazem com que a matriz sofra uma tensão diferente daquela que foi aplicada ao compósito.

Tandon e Weng [35] propuseram um modelo para o cálculo do reforço em materiais carregados com partículas esféricas isotrópicas alinhadas em uma matriz isotrópica. Esta teoria é uma combinação das teorias de Mori-Tanaka e Eshelby que utilizando esféroídes do tipo fibra e do tipo placa foram capazes de diferenciar o comportamento de cargas com formato de fibras, esferas e placas como reforço em compósitos.

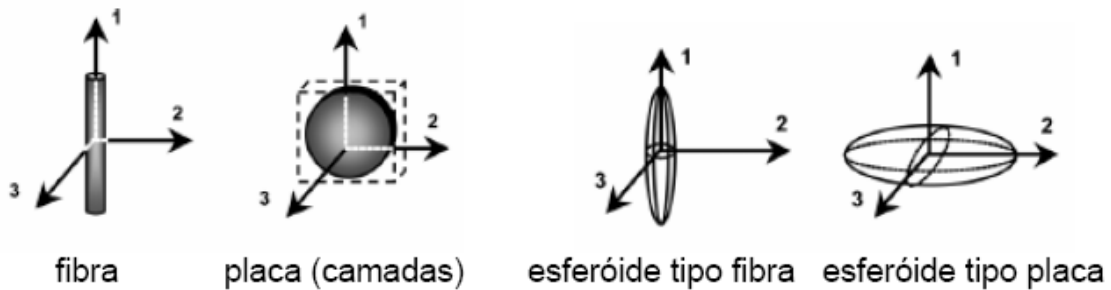


Figura 2.5.1: Cargas do tipo fibra e do tipo placa e os esféroídes que as representam [35].

Os resultados então obtidos para o módulo elástico nas regiões longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}) são:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{A}{A + \phi_f (A_1 + 2\nu_m A_2)} \quad (2.5.9)$$

$$\frac{E_{22}}{E_m} = \frac{2A}{2A + \phi_f [-2\nu_0 A_3 + (1 - \nu_m) A_4 + (1 + \nu_m) A_5 A]} \quad (2.5.10)$$

onde ϕ_f é a fração volumétrica da carga, ν_0 é o coeficiente de Poisson da matriz e A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 e A são funções do tensor de Eshelby e das propriedades da matriz e da carga, especialmente do módulo de Young, da razão de Poisson e da concentração e fator de forma da carga.

Embora estes modelos sejam muito úteis na descrição do comportamento de propriedades mecânicas de compósitos ainda se faz necessário incluir algumas adaptações para que eles sejam usados também para prever o comportamento mecânico de nanocompósitos. Vários fatores são responsáveis pela discrepância entre os modelos usados para compósitos e aqueles cuja interpretação seja adequada para os nanocompósitos. Entre eles pode-se destacar: a morfologia da matriz (muitos reforços apresentam efeito nucleante, modificando não somente a taxa de cristalização da matriz polimérica como também a cristalinidade e o tipo de cristal formado [36], o efeito de confinamento imposto pelas camadas de argila às cadeias da matriz, o fato de as camadas de argila estarem esfoliadas ou intercaladas, o efeito que uma partícula de argila causa em uma outra partícula de argila vizinha (neste caso não podemos considerar o compósito como diluído), a região de interface polímero-argila, o alinhamento aleatório da carga entre outros.

2.6 Nanocompósitos

Em nanocompósitos de polímero-argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente $10\text{\AA}$ de espessura e vários microns de largura e comprimento possuindo, portanto, fator de forma elevadíssimo. A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada por diferentes formas, entre elas: polimerização in situ, intercalação a partir de uma solução e intercalação a partir do estado fundido. Sendo esta última a alternativa tecnológica mais viável uma vez que não é requerido o uso de solvente, e os equipamentos utilizados para tal (extrusoras, etc) são aqueles que já se encontram disponíveis em linhas de produção industrial [2, 3, 30].

Na intercalação a partir do estado fundido, o polímero é misturado à argila organofílica e processado no estado fundido possibilitando a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila. O processo de preparação de nanocompósitos via intercalação no estado fundido foi primeiramente reportado por Vaia e colaboradores em 1993 [39]. Nesta oportunidade os autores

prepararam nanocompósitos através da intercalação direta de poliestireno (PS) em uma montmorilonita modificada com alquilamônio. A estratégia consistiu da mistura do termoplástico, no estado fundido, com a argila organofílica seguida por tratamento térmico acima da T_g do polímero por várias horas. A intercalação foi monitorada por difração de raios-x e mostrou que o pico referente ao plano basal da argila (001) foi sendo deslocado para valores de 2θ menores com o aumento do tempo de tratamento térmico. Fato este que demonstra o aumento da distância interplanar da argila, indicando a ocorrência de intercalação. A Figura 2.6.1 representa o processo de intercalação no estado fundido.

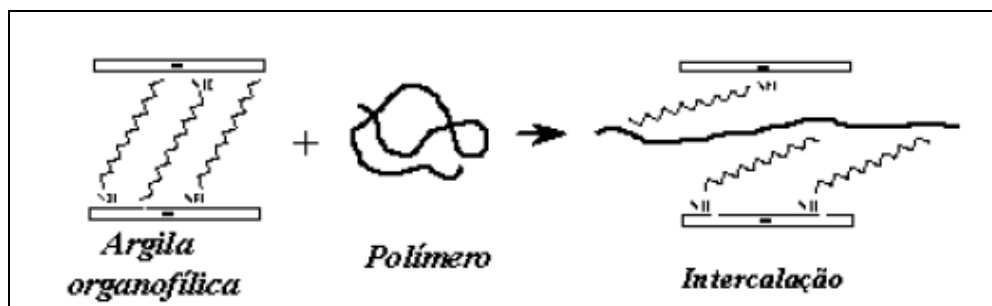


Figura 2.6.1: Processo de intercalação no estado fundido.[3].

Como ilustrado na Figura 2.6.1, as cadeias poliméricas sofrem uma grande perda de entropia conformacional durante o processo de intercalação.

Segundo Vaia e colaboradores [35] a força motriz para o processo de intercalação a partir do fundido é a grande contribuição entálpica das interações polímero/argila durante os processos de mistura e tratamento térmico.

Alguns anos mais tarde, este mesmo grupo de pesquisadores [38] propôs um modelo que explicaria o balanço entre fatores energéticos e entrópicos na intercalação de polímeros no estado fundido entre as camadas da argila organofílica. De acordo com este modelo o impedimento entrópico do confinamento polimérico seria compensado pelo aumento da energia livre conformacional das cadeias do surfactante devido ao afastamento das

camadas de argila. Quando a mudança entrópica total é pequena, pequenas mudanças na energia interna do sistema irão determinar se a intercalação é termodinamicamente possível. A separação eficiente das camadas de argila depende então do estabelecimento de interações favoráveis, polímero-argila organofílica, de modo a superar a barreira entrópica imposta pelo confinamento. Em relação à cinética do processo [39], a formação do nanocompósito é limitada pelo transporte de massa para dentro das partículas primárias de silicato e não pela difusão das cadeias poliméricas dentro das galerias, pois a difusividade das cadeias dentro das galerias é comparável à sua difusividade no fundido. Desta forma a formação do híbrido não requer tempo adicional de processamento além daquele oferecido pelas técnicas convencionais de processamento, como a extrusão.

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (silicato, cátion orgânico, matriz polimérica e compatibilizantes) e do modo de preparação, três diferentes estruturas de nanocompósitos polímero-argila podem ser formadas [3, 30]:

- Compósito convencional: isto ocorre quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de argila, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria de propriedades. Nesse caso não há formação de um nanocompósito verdadeiro.

- Nanocompósito intercalado: a segunda estrutura possível é formada quando poucas cadeias poliméricas intercalam entre as lamelas da argila organofílica aumentando a separação basal da mesma sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por fracas ligações de van der Waals de longo alcance. Nesse caso uma estrutura multicamadas com algum grau de ordem é obtido, na qual as camadas alternadas de polímero e argila possuem distância repetitiva de alguns nanômetros.

- Nanocompósito delaminado ou esfoliado: a terceira estrutura é formada quando a quantidade de cadeias poliméricas intercalando nas galerias da argila é suficiente para aumentar sua distância interplanar a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nessa situação as camadas

passam a se comportar como partículas isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica orientadas aleatoriamente e podem estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais qualquer ordenamento.

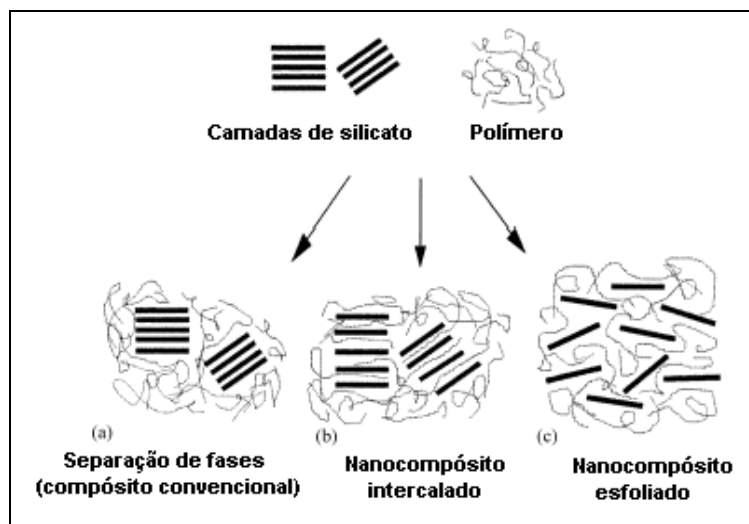


Figura 2.6.2 Tipos de estrutura possíveis em nanocompósitos polímero-argila [3].

2.7 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerado uma blenda, o composto deve ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente [40, 41]. Assim, os conceitos relacionados à teoria de blendas poliméricas podem ser aplicados ao sistema em estudo nesse projeto, uma vez que o teor de PA6 utilizado na produção do nanocompósito é de 50 e 20% em massa.

Existem três métodos principais de obtenção de blendas poliméricas : por solução (onde a mistura dos componentes ocorre através de suas dissoluções em um solvente ou sistema de solventes conveniente, com ou sem aquecimento, seguido da etapa de aquecimento, para evaporação do solvente),

por reticulado polimérico interpenetrante (IPN, obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados interpenetrantes, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles) e por mistura mecânica, onde os polímeros são misturados mecanicamente no estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento), sendo este o principal método de industrial de produção [40,41].

2.7.1 Estado de mistura de blendas poliméricas

Uma blenda polimérica pode ser miscível ou imiscível. A miscibilidade ou grau de interação entre os componentes corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema ; assim, em uma blenda miscível os componentes se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação de fases [41]. Nas blendas imiscíveis são observadas duas ou mais fases.

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

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.7.1.1)$$

Onde ΔG_m é a variação de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura. Para que ocorra qualquer solução entre soluto e solvente a mudança de energia livre tem que ter um valor negativo ($\Delta G_m < 0$) ; neste estado ha formação de blenda miscível. Quando a energia livre de mistura de um sistema polimérico for positiva ($\Delta G_m > 0$), a blenda será imiscível. Além disso, para que o sistema seja imiscível e estável, a seguinte relação deve ser obtida :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.7.1.2)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i. Essa relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases [40, 41, 42].

A escolha de um critério para avaliar miscibilidade em blendas poliméricas normalmente é baseada na medida de alguma propriedade que é característica de cada componente, como por exemplo sua transição vítrea. Quando dois polímeros são misturados em blenda, cada componente tem sua própria transição vítrea, a menos que se verifique mistura em escala molecular. Assim, se uma blenda miscível for formada, ela possuirá uma única T_g , intermediária à dos polímeros individuais. Quando ha mistura de um polímero cristalizável com um polável com um polímero amorfo, um outro critério para miscibilidade pode ser aplicado, através da depressão do ponto de fusão, medido por DSC. Se o sistema for miscível, a temperatura de fusão da blenda será mais baixa do que a do comonente cristalizável puro.

Uma outra classificação, mais tecnológica, pode ser aplicada às blendas poliméricas. Uma blenda é dita compatível quando as propriedades desejadas são alcançadas, independentemente da interação termodinâmica. Dessa forma, mesmo um sistema imiscível pode ser considerado compatível [41, 42].

A morfologia de blendas poliméricas é afetada por diversos fatores (tamanho, forma e teor da fase dispersa, razões de elasticidade e viscosidade entre a fase dispersa e a matriz, presença de modificação interfacial, condições de processamento) ; assim o estudo do comportamento reológico das blendas é uma ferramenta útil de correlação com a morfologia formada, que depende das condições de cisalhamento impostas durante seu processamento [42].

2.7.2 Microreologia de blendas poliméricas

A microrreologia é uma área da reologia que correlaciona os aspectos reológicos de fluxo durante as etapas de mistura ou moldagem com a

morfologia de fases (microestrutura). O objetivo da microrreologia é prever as propriedades reológicas macroscópicas, especialmente a viscosidade e a elasticidade do fundido para um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. A microrreologia é importante para blendas poliméricas devido ao fato de ser uma ferramenta valiosa para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final. O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas imiscíveis é bastante complexo, pois cada componente possui características reológicas próprias, o que gera dificuldade no processamento das blendas [40].

A deformação e quebra da gota de um líquido Newtoniano em um outro líquido Newtoniano foi investigada por Taylor [42], que estendeu pesquisas de Einstein. O autor observou que quando o raio da gota é grande o suficiente ou quando o campo deformacional aplicado é alto, a gota sofre um processo de ruptura. As expressões deduzidas por Taylor em 1934, mostraram que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidades (K) entre a gota dispersa e a matriz e pelo número de capilaridade (Ca). Estes parâmetros são definidos matematicamente pelas seguintes relações:

$$K = \eta_d / \eta_m \quad (2.7.2.1)$$

onde η_d e η_m são as viscosidades da fase dispersa e da matriz, respectivamente, e

$$Ca = (\eta_m \cdot R \cdot \dot{\gamma}) / \gamma \quad (2.7.2.2)$$

onde R é o raio da gota, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e γ a tensão interfacial. O fator $(\eta_m \dot{\gamma})$ corresponde à tensão imposta pelo fluxo cisalhante e a tensão interfacial γ age como resistência à deformação.

Para componentes com que apresentem viscosidades diferentes, se o componente em menor quantidade possuir viscosidade mais baixa ($K < 1$), ele se apresentará como fase dispersa na matriz de maior viscosidade, orientada na direção do fluxo. Caso apresente viscosidade maior que a fase majoritária ($K > 1$), o componente em menor quantidade estará disperso grosseiramente, com partículas de formato tendendo a esférico, indicando maior dificuldade de deformação nesta condição. Para uma dispersão mais adequada das partículas, o valor de K deve aproximar-se a 1. Desta forma, a razão de viscosidades entre os componentes envolvidos determina a extensão da deformação das fases, o que explica as diferenças de orientação dos domínios em função da viscosidade. Quanto maior for o valor de K , maior será o tamanho da fase dispersa em ma blenda imiscível, onde não há compatibilidade química entre seus componentes [43, 44].

A deformação da fase dispersa, em fluxos cisalhantes com regime estacionário, pode ser determinada pelo número de capilaridade, Ca . Existe um valor crítico do número de capilaridade, Ca_{crit} , acima do qual ocorre a quebra das partículas, isto é, a partir do qual a tensão de cisalhamento local é maior que a tensão interfacial. Através do número capilar crítico é possível prever se a deformação resultará em um tamanho de partícula de equilíbrio ou se haverá desintegração em partículas menores. Para tal, calcula-se o valor do número capilar reduzido (Ca^*), dado pela equação:

$$Ca^* = Ca / Ca_{crit} \quad (2.7.2.3)$$

Se Ca^* for menor que 0,1 as gotas não deformam; para valores de Ca^* entre 0,1 e 1, as gotas se deformam mas não quebram; para Ca^* entre 1 e 4, observa-se a deformação das gotas e posterior divisão em duas gotas primárias; quando $Ca^* > 4$, a gota deforma-se em filamentos estáveis [42, 43].

2.8 Propriedades reológicas de Nanocompósitos

O comportamento reológico em nanocompósitos é uma eficiente ferramenta para o entendimento da influência das condições do fluxo em sistemas contendo polímero e nanocargas. Uma vez incorporadas ao polímero, as partículas inorgânicas podem causar diversos efeitos significativos, dependendo de sua dimensão. Quanto mais se aproximarem ao tamanho do raio de giração das cadeias poliméricas, maiores serão os efeitos. Nestes sistemas, a adsorção física nas superfícies lamelares com grandes interações químicas é forte o bastante para ser irreversível, e os polímeros podem adquirir conformações estiradas para simultaneamente serem adsorvidos pelas superfícies de várias lamelas. Os tempos de relaxação serão maiores quanto maior a afinidade entre o polímero e a nanopartícula, pois maior será a imobilidade das cadeias [45, 46].

Assim, as propriedades reológicas de um nanocompósito fornecem informações fundamentais a respeito de sua processabilidade, da relação entre sua estrutura e suas propriedades, do estado de distribuição e dispersão das partículas na matriz polimérica.

A partir do espectro de relaxação de um sistema polimérico é possível observar o efeito do emaranhamento intermolecular e do peso molecular, como mostra a figura 2.8.1. Quanto maior o peso molecular do polímero, mais largo será o espectro de relaxação (maior o intervalo de tempo, maior a quantidade de formas de relaxação) e maiores serão os tempos de relaxação (τ_1) do mesmo [45,47].

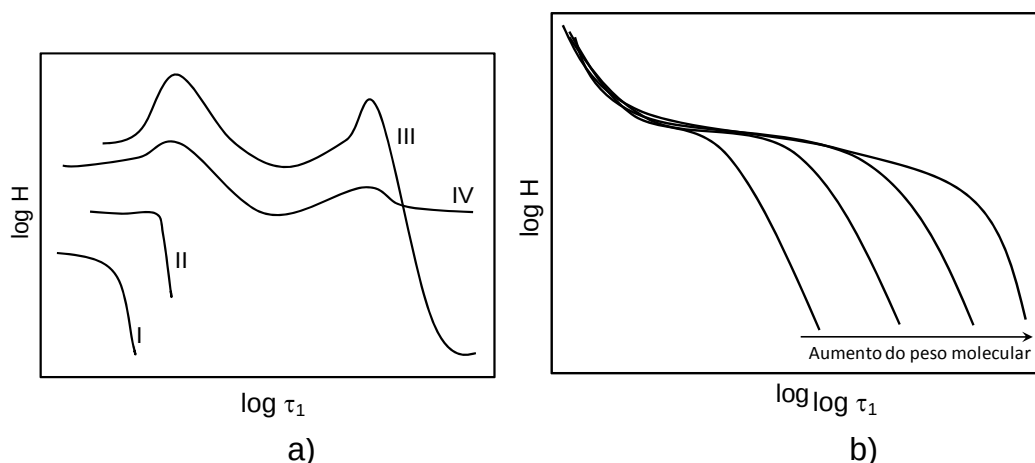


Figura 2.8.1: a) Espectro de relaxação de solução de : (I) polímero amorfo de baixo (II) e de alto (III) pesos moleculares, e com ramificações (IV). B) Influência do peso molecular na relaxação [47].

Dessa forma, combinações da relaxação das macromoléculas e do desemaranhamento entre elas são respostas viscoelásticas de um polímero. Para os nanocompósitos, há ainda a relaxação referente aos pontos de interações entre as cadeias poliméricas e as superfícies das lamelas da nanoargila [46]. A adição de argila à matriz polimérica causa efeitos nítidos no tempo de relaxação das macromoléculas, como ilustra a figura 2.8.2.

A relaxação das tensões é resultado de efeitos causados por movimentos provenientes de alterações térmicas na orientação das cadeias poliméricas [47]. Uma vez que um polímero é submetido a uma tensão mecânica, sofrendo deformações em suas cadeias, a entropia (S) do sistema é reduzida, pois menos conformações são adquiridas pelas moléculas. Assim, a energia livre do sistema (G) aumenta ($\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$). Se a deformação é mantida, a relaxação de tensões ocorrerá como resposta ao movimento das macromoléculas para voltar às suas conformações de equilíbrio (de maior entropia), sendo o excesso de energia livre dissipado como calor.

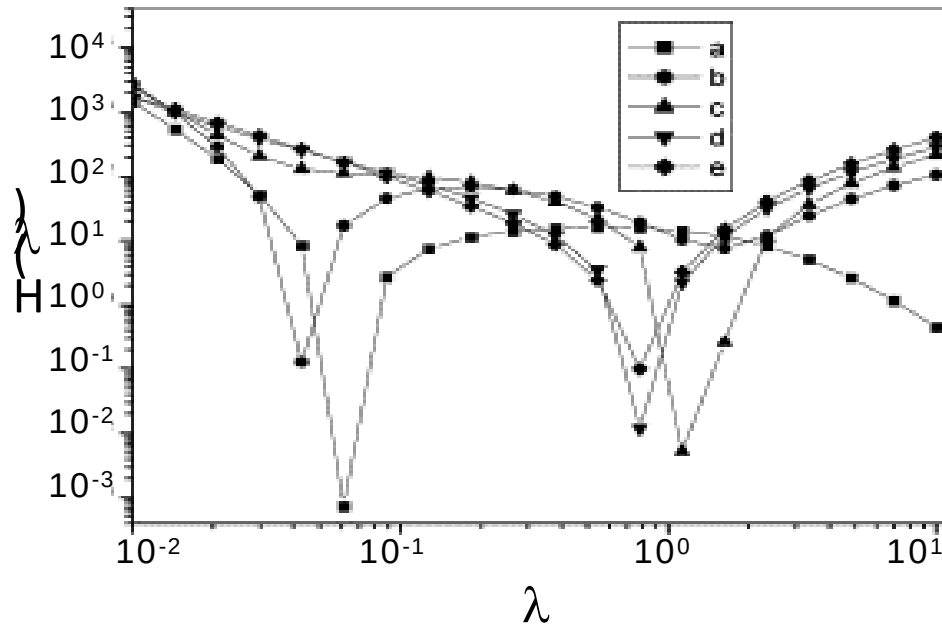


Figura 2.8.2: Espectro de relaxação de a) PA6, e de nanocompósitos com b) 2%, c) 3%, d) 4% e e) 5%, em massa, de nanoargila atapulgita, à 260°C [47].

2.8.1 Propriedades reológicas em regime permanente de cisalhamento

Estas propriedades são obtidas em fluxo de cisalhamento simples, onde a velocidade possui apenas a componente na direção do fluxo. Uma vez submetido a uma dada taxa de cisalhamento, o polímero apresenta resistência ao fluxo, que é indicada pelo parâmetro conhecido como viscosidade em regime permanente de cisalhamento, $\eta(\lambda)$. Como esta propriedade influencia diretamente parâmetros como vazão, queda de pressão e aumento de temperatura, $\eta(\lambda)$ é considerada a principal propriedade reológica em processamento de polímeros [45, 47].

A relação entre a viscosidade de um polímero, a taxa de cisalhamento aplicada (λ_{yx}) e a tensão de cisalhamento (τ_{yx}) pode ser descrita pela equação:

$$\eta(\lambda) = \tau_{yx} / \lambda_{yx} \quad (2.8.1)$$

A curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para a maioria dos polímeros fundidos apresenta duas regiões (Figura 2.8.3). A baixas taxas de

cisalhamento, a região é chamada de platô Newtoniano, onde a viscosidade (η_0) é independente da taxa de cisalhamento. Na outra região, conhecida como região de Lei das Potências, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo descrita pela equação 2.8.2.

$$\eta(\lambda) = m \cdot \lambda^{n-1} \quad (2.8.2)$$

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

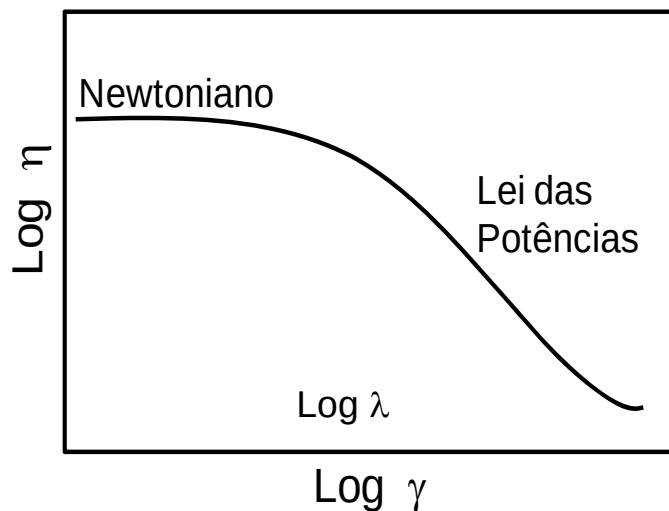


Figura 2.8.3: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido hipotético a uma dada temperatura [45].

Em nanocompósitos, o aumento da fração volumétrica de argila geralmente causa um aumento na região do platô Newtoniano à baixas taxas de cisalhamento, além do surgimento de uma tensão de escoamento (fluido de Bingham) e de um comportamento mais pseudoplástico para maiores taxas de cisalhamento (redução do valor do índice da Lei das Potências). Quanto maior o grau de esfoliação e dispersão das lamelas da argila, maior a redução de n .

2.8.2 Propriedades reológicas em regime oscilatório de cisalhamento

Estas propriedades, também conhecidas como propriedades viscoelásticas lineares, são medidas em regime oscilatório de cisalhamento de pequena amplitude, onde a tensão de cisalhamento varia a uma dada frequência. A fim de que as medidas permaneçam dentro do regime de viscoelasticidade linear, a amplitude da solitação deve ser suficientemente pequena [45, 47].

Em polímeros fundidos, a resposta (tensão ou deformação) à solitação (tensão ou deformação) oscila com a mesma frequência, uma vez que a solitação é de pequena amplitude; porém, defasada em relação à solitação, exibindo assim, um comportamento viscoelástico linear.

A tensão de cisalhamento e a deformação de cisalhamento estão relacionadas pela equação:

$$G^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\lambda_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\lambda_0} \cdot e^{i\delta} = \left(\frac{\tau_0}{\lambda_0} \cdot \cos\delta \right) + i \cdot \left(\frac{\tau_0}{\lambda_0} \cdot \sin\delta \right) = G' + i \cdot G'' \quad (2.8.3)$$

onde G^* é o módulo complexo de armazenamento, G' é o módulo de armazenamento em cisalhamento e G'' , o módulo de perda em cisalhamento. G' está associado à componente em fase com a deformação, isto é, à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo. G'' está associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo. G' e G'' estão relacionados pelo coeficiente de amortecimento, $\tan \delta$, que é dado por:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (2.8.4)$$

A tensão e a taxa de cisalhamento também estão relacionadas pela expressão:

$$\eta^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{\dot{\lambda}_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{\lambda_0 \cdot i} \cdot e^{i\delta} = \left(\frac{\tau_0}{\lambda_0} \cdot \sin\delta \right) - i \cdot \left(\frac{\tau_0}{\lambda_0} \cdot \cos\delta \right) = \eta' - i \cdot \eta'' \quad (2.8.5)$$

onde η' é a viscosidade dinâmica e está associada à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo; η'' é a viscosidade imaginária e está associada à contribuição elástica ou armazenamento de energia em cada ciclo. η' e η'' estão relacionadas pelas seguintes expressões:

$$\eta' = G'' / \omega \quad (2.8.6) \quad \text{e} \quad \eta'' = G' / \omega \quad (2.8.6)$$

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

A viscosidade em regime permanente de cisalhamento, para a maioria dos polímeros fundidos, pode ser relacionada com a viscosidade complexa através da regra de Cox-Merz seguinte relação, quando $\lambda = \omega$ [47]:

$$\eta(\lambda) = |\eta^*| \cdot (\omega) \quad (2.8.7)$$

Esta regra não pode ser aplicada aos nanocompósitos, já que a presença das lamelas da argila têm influência no espectro de relaxação, ou seja, no tempo de resposta das macromoléculas, devido às interações entre as cadeias poliméricas e as superfícies das lamelas. O comportamento viscoelástico de um nanocompósito depende do grau de dispersão de suas nanocargas, que por sua vez está associada à interação com o polímero [48, 49]. Curvas de viscosidade complexa versus frequência de oscilação têm sido empregadas em vários trabalhos nos últimos anos, como ferramenta para o estudo do comportamento pseudoplástico de nanocompósitos, em função do tipo de estrutura obtido.

De maneira geral, a curva do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência (ω) para os nanocompósitos sofrem uma redução de sua declividade a baixas frequências, apesar do princípio de superposição tempo-temperatura não ser aplicado a estes materiais. Em polímeros puros fundidos, a declividade da curva $G'(\omega)$ é igual a 2 na zona terminal (quando $\omega \rightarrow 0$), ou seja, G' é proporcional a ω^2 ; enquanto que a declividade da curva de G'' é igual a 1 (G'' é proporcional a ω^1). A diminuição da declividade destas curvas para os nanocompósitos sugere que a adição de pequenas quantidades de nanocarga muda o comportamento do polímero puro, passando de líquido ao comportamento de um pseudosólido [50].

A Figura 2.8.5 mostra esquematicamente a influência da adição de nanopartículas nas curvas de G' e G'' . No início, pequenas quantidades de nanopartícula não alteram o comportamento de G' e G'' em relação à matriz polimérica. Conforme a quantidade de nanopartícula é aumentada, a declividade de G' começa a reduzir na zona terminal, passando de 2 para 1. Quando a concentração de nanopartículas bem dispersas atinge o limite necessário para a formação de uma rede tridimensional percolada (η^p), G' é alterado, com declividade tendendo a 0 e ocorrendo também um duplo cruzamento com a curva de G'' . Uma vez formada a rede percolada, G' passa a ser sempre maior que G'' , indicando um comportamento mais elástico do nanocompósito, semelhante ao de um sólido (pseudoplástico). Portanto, pode-se afirmar que a resposta de G' e G'' de um nanocompósito dependem tanto do número de partículas por volume como do grau de dispersão das nanopartículas na matriz [50, 51].

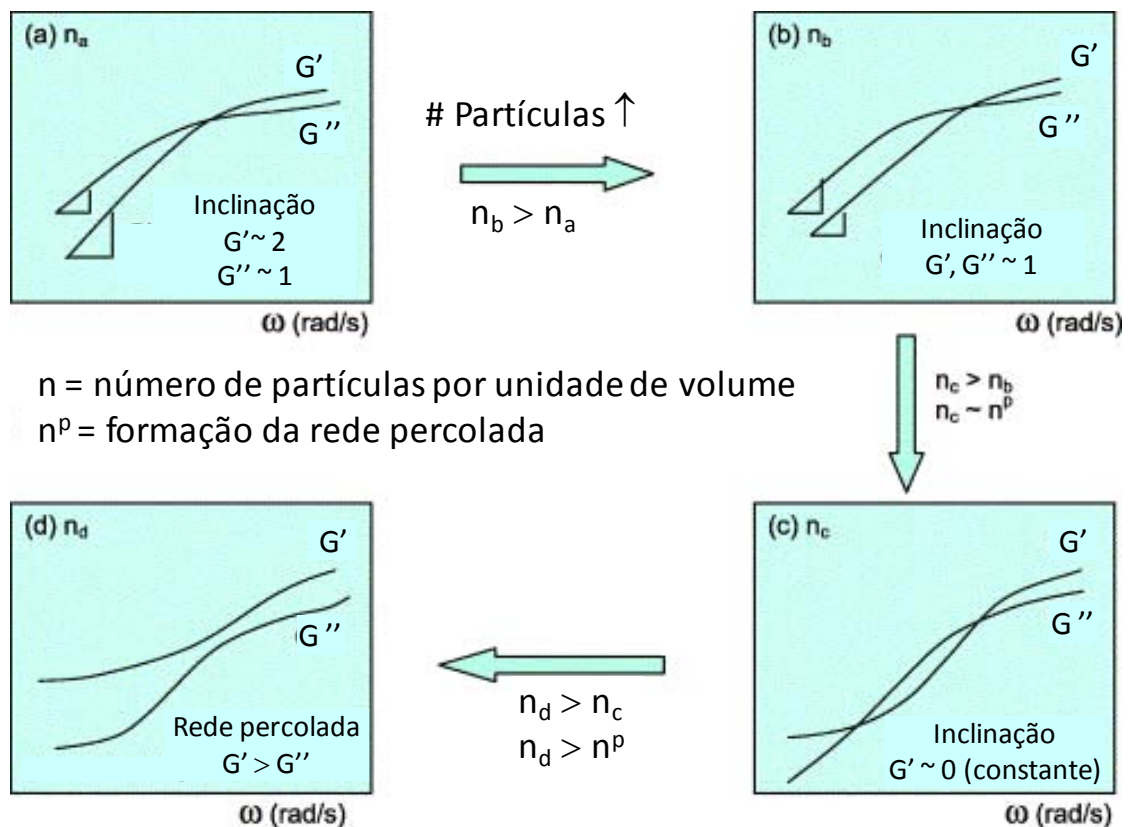


Figura 2.8.4: Efeito do aumento do número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas [50].

2.9 Tensão interfacial através de métodos reológicos

O estudo da tensão interfacial em polímeros fundidos tem crescido ao longo dos últimos anos, dada à grande importância deste parâmetro em diversas aplicações, como misturas poliméricas, recobrimento, compósitos, entre outras. Contudo, devido às características dos polímeros, como a alta viscosidade, o cálculo da tensão interfacial não é uma tarefa evidente. Muitos esforços têm sido dedicados a fim de se compreender o comportamento reológico de misturas binárias de polímeros no regime viscoelástico linear [52, 53, 54, 55, 56]. Modelos encontrados na literatura relacionam a resposta reológica de misturas poliméricas submetidas a cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes com sua morfologia, composição e tensão interfacial.

Desta maneira, é possível inferir a tensão interfacial entre dois polímeros componentes de uma mistura caracterizando-se seu comportamento reológico.

Existem basicamente dois tipos de análises para se determinar a tensão interfacial a partir da resposta reológica de misturas poliméricas. O primeiro consiste na comparação entre o módulo complexo da mistura e modelos de emulsão [53]. O modelo de Palierne é um dos mais utilizados, e ele pode ser representado pela equação seguinte [52, 53, 57]:

$$G_b^* = G_m^* \frac{1 + 3\phi \cdot H(\omega)}{1 - 2\phi \cdot H(\omega)} \quad (2.9.1)$$

onde:

$$H(\omega) = \frac{(4\gamma/R_d)(2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)) + (G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))}{(40\gamma/R_d)(G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)) + (2G_d^*(\omega) - 3G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))} \quad (2.9.2)$$

onde R_d e ϕ correspondem, respectivamente, ao raio da partícula e à fração volumétrica da fase dispersa, enquanto G_b^* , G_m^* , G_d^* , γ e ω são o módulo complexo da blenda, da matriz, da fase dispersa, a tensão interfacial e a frequência de oscilação.

Taylor [58], citado em Elias e colaboradores [59], desenvolveu um modelo para o cálculo de G' de um sistema formado por dois líquidos Newtonianos imiscíveis:

$$G_b' = \frac{\phi \cdot \eta_m^2 \cdot \gamma}{80 \cdot R} \left(\frac{19 \cdot K + 16}{1 + K} \right)^2 \cdot \omega^2 \quad (2.9.3)$$

Neste modelo, G' aumenta com a frequência (ω), mostrando que mesmo dois líquidos Newtonianos podem apresentar elasticidade.

O segundo tipo de análise baseia-se na identificação de um tempo de relaxação da mistura [52, 60, 61]. Um espectro de relaxação típico de uma

mistura entre dois polímeros, que possui morfologia de dispersão de gotas, apresenta normalmente três tempos de relaxação: dois correspondendo à relaxação de cada polímero constituinte da mistura, e um correspondente à relaxação da forma da fase dispersa quando deformada. A figura 2.9.1 mostra um espectro de relaxação típico de uma mistura polimérica.

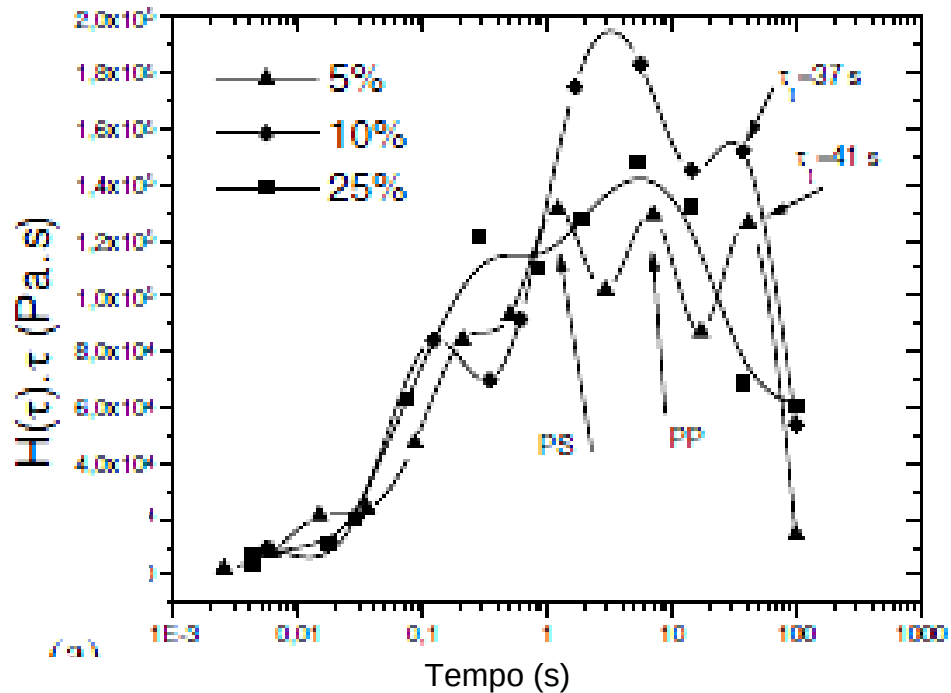


Figura 2.9.1 Espectro de relaxação a 200°C de uma blenda PP/PS compatibilizada com SBS [60].

O tempo de relaxação (τ_1) da fase dispersa quando deformada está relacionado com a tensão interfacial através de diversos modelos matemáticos, sendo o modelo de Palierne [53] e de Gramespacher [61] os mais empregados [52]. Eles estão apresentados a seguir.

$$\tau_1 = \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \frac{\eta_m R}{\gamma} \left(1 + \phi \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right) \quad (2.9.4)$$

$$\tau_1 = \frac{R_v \eta_m}{4\gamma} \frac{(19K+16)(2K+3-2\phi(K-1))}{10(K+1)-2\phi(5K+2)} \quad (2.9.5)$$

As equações 2.9.4 e 2.9.5 descrevem respectivamente o modelo de Gramespacher e de Palierne. Nas equações acima, τ_1 é o tempo de relaxação da fase dispersa, η_m é a viscosidade newtoniana da matriz, R o raio médio das gotas da fase dispersa, ϕ a fração volumétrica da fase dispersa, k é a razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz (η_d/η_m) e γ a tensão interfacial entre os polímeros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As publicações na área de nanocompósitos vêm crescendo consideravelmente nos últimos anos, seja em congressos, seja em periódicos especializados. O principal objetivo destes trabalhos é modificar polímeros através da adição de nanocargas, visando a melhoria nas propriedades térmicas, mecânicas, de permeabilidade e barreira a gases e aromas, inflamabilidade e superfície, em relação a polímeros não modificados.

Alguns estudos tem sido realizados no sentido de interpretar o comportamento de sistemas poliméricos heterogêneos, incluindo compósitos carregados tanto com nano como micro-cargas. Móczó e Pukánsky [62] apresentaram uma revisão de várias publicações na área de compósitos e nanocompósitos. Os autores mostraram que as características destes sistemas dependem principalmente: das propriedades de seus componentes, da composição, da estrutura e das interações interfaciais. Quanto à carga adicionada, os principais parâmetros são: tamanho de partículas, distribuição de tamanho, área superficial específica, e formato das partículas, enquanto que a principal característica da matriz polimérica é sua rigidez.

Sheng e colaboradores [63] propuseram um modelo micro-mecânico para calcular o módulo elástico de nanocompósitos formados tanto por matrizes amorfas como semicristalinas, estudando a dependência das propriedades da matriz e da argila bem como dos parâmetros estruturais da argila. Este modelo prevê maiores aumentos do módulo elástico para nanocompósitos preparados a partir de matrizes elastoméricas quando comparados àqueles obtidos para matrizes vítreas e semicristalinas. No caso de matrizes semicristalinas o modelo leva em conta o efeito da transcristalinidade da matriz, que gera grande anisotropia de propriedades ao redor das camadas de argila. Não foram encontradas grandes diferenças no módulo elástico, entre nanocompósitos esfoliados e os similares intercalados contendo mesma fração mássica de carga. Segundo Sheng e colaboradores [63] isto se dá principalmente porque no nanocompósito real as camadas de

argila que se encontram isoladas normalmente sofrem uma curvatura, o que pode gerar uma queda na eficiência do reforço.

O estudo de Paul e Fornes [64] também utiliza os modelos de Halpin–Tsai e Mori-Tanaka para o modelamento das propriedades de nanocompósitos. Estes autores mostraram que quanto maior o espaçamento entre camadas de um agregado e quanto maior o número de camadas pertencentes a um mesmo agregado menor a eficiência do reforço. Isto seria o resultado da redução do fator de forma e do módulo elástico efetivos da carga. A Figura 3.1 detalha esta diferença.

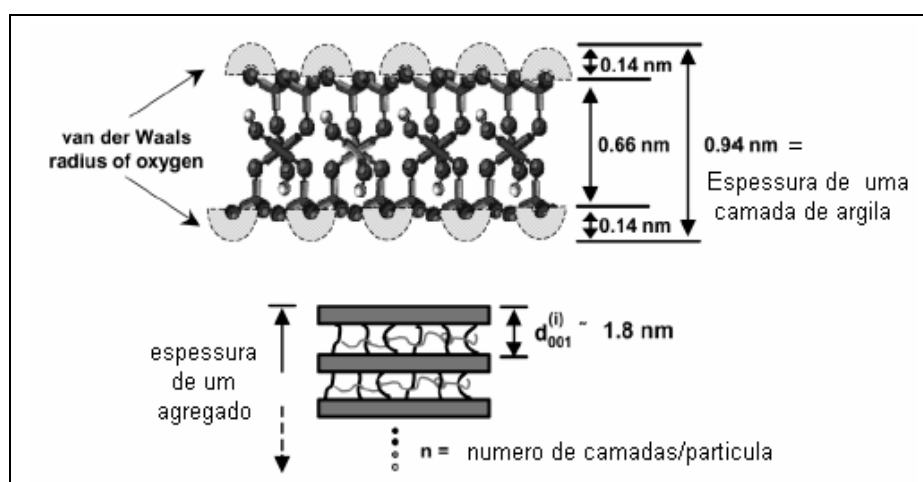


Figura 3.1: Detalhe do cálculo da espessura de uma camada de argila e da espessura de um agregado com várias camadas oriundas de uma montmorilonita organofílica [64].

Paul e Fornes [64] observaram uma boa adequação dos modelos por eles utilizados para descrever as propriedades de HDT dos nanocompósitos em comparação aos valores experimentais obtidos por DMTA e concluíram que as melhores propriedades dos nanocompósitos em relação aos compósitos preparados com fibra de vidro são decorrentes, principalmente, do alto módulo e do elevado fator de forma da carga, e não de possíveis mudanças na matriz polimérica que teriam sido geradas pela presença das camadas de argila. Porém, embora o formato da curva teórica seja muito semelhante ao

experimental, seus valores excedem os experimentais, como se pode observar na Figura 3.2.

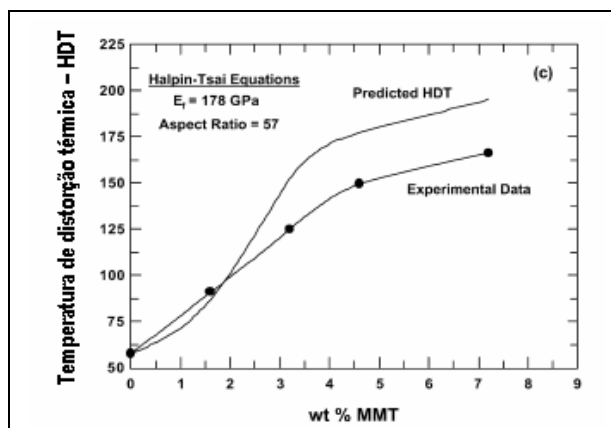


Figura 3.2: HDT versus porcentagem de argila [64].

Esta diferença pode ser entendida uma vez que as equações de Halpin-Tsai descrevem sistemas com alinhamento unidimensionais da carga, porém o fator mais importante pode estar relacionado à morfologia cristalina da matriz, e interações partícula-partícula.

Nanocompósitos de PA6 e boemita foram estudados por Ozdilek e seus colaboradores [65]. Os autores empregaram um novo método de modificação da boemita, e compararam com estudos prévios do mesmo sistema, onde usaram a mesma carga, porém não modificada. A modificação da carga envolveu o uso de um agente de acoplamento de titanato, possibilitando a estabilização da boemita no próprio monômero, onde pode ser diretamente polimerizada. Esta técnica possibilitou o uso das partículas de argilo mineral sem serem previamente dispersas em água, o que evitou os problemas encontrados na utilização da boemita não modificada, referentes à polimerização da PA6 devidos ao conteúdo de água presente. A dispersão homogênea das partículas de boemita modificada na matriz polimérica foi comprovada através de imagens obtidas via MET. Foi também observado que a adição da boemita modificada gerou um aumento gradual do módulo de elasticidade dos nanocompósitos, seguindo o modelo de Halpin-Tsai.

Sun e seus colaboradores [66] estudaram o comportamento de cristalização e fusão em compósitos de PA6 e diferentes nanocargas. Os autores observaram que a adição de nanocargas aumentou a temperatura de cristalização. Também constataram que os nanocompósitos contendo argila montmorilonita apresentaram a fase cristalina γ , sendo que normalmente, em nanocompósitos de PA6, a fase cristalina dominante é a α . Outra análise importante nesse estudo foi a relação entre as propriedades de superfície das nanocargas e os picos de cristalização.

A influência da massa molar na orientação lamelar na superfície de filmes finos de copolímeros dibloco de poliestireno-polibutadieno foi estudada através de Microscopia de Força Atômica por Busch e seus colaboradores [67]. Os autores concluíram que nos casos em que os blocos possuem fraca interação com a superfície do substrato e com o ar, a massa molar é o principal fator na orientação lamelar em filmes finos. Em copolímeros com grandes massas moleculares observou-se uma orientação perpendicular ao substrato, ao passo de que para os copolímeros com baixa massa molecular, as lamelas são orientadas preferencialmente paralelas à superfície.

Macosko e colaboradores [68, 69] compararam diferentes métodos para detectar a presença de cocontinuidade em blendas de PEO e PS: MEV, propriedades reológicas, condutividade elétrica e extração de solvente. Os autores mostraram, através das imagens obtidas por MEV, que a área interfacial atinge um máximo nos limites de cocontinuidade. Dados de reologia evidenciaram que o mesmo ocorre para o módulo elástico. Foi concluído ainda que os métodos extração de solvente e MEV são os mais eficientes para a detecção da região de cocontinuidade.

Demarquette e Macaubas [60] estudaram a morfologia e o comportamento reológico em regime oscilatório de baixa frequência de blendas de PP/PS (90/10) compatibilizadas com copolímero tribloco de SBS e SEBS. Os autores mostraram que é possível inferir a tensão interfacial entre o PP e o PS, em função da quantidade de copolímero adicionada à blenda, a partir de dados de reologia e da morfologia. Foi concluído que a adição de

compatibilizante na fase PS reduziu a tensão interfacial da blenda, seguindo uma curva de emulsão (Figura 3.3).

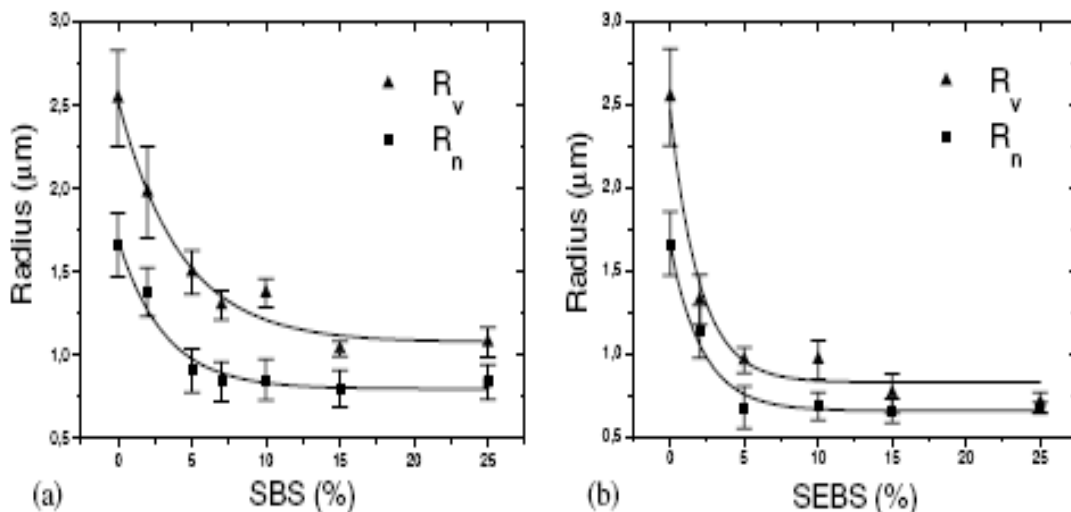


Figura 3.3: Curva de emulsão para blendas de PP/PS (90/10) compatibilizadas: a) com SBS, b) com SEBS [60].

Os autores calcularam a tensão interfacial das blendas envolvidas, através de métodos reológicos, utilizando os modelos de Palierne e de Gramespacher. Foi concluído que os resultados obtidos corroboram com aqueles obtidos através do método da gota pendente. Também concluíram que a adição de compatibilizantes aumenta o tempo de relaxação associado à interface, e provoca uma redução na tensão interfacial.

Hong e seus colaboradores [70] avaliaram o efeito da incorporação de argila organofílica em blendas imiscíveis (PBT/PE) a diferentes composições. Os autores compararam as morfologias obtidas por MET com resultados obtidos através de ensaios reológicos. Eles concluíram que a adição de argila em blendas de polímeros imiscíveis causa uma redução no tamanho da fase dispersa, principalmente se a argila possuir afinidade preferencial com um dos componentes. Neste caso, as blendas resultantes apresentam uma morfologia mais estável, com tamanho de partículas mais homogêneo. Isto se dá porque a presença da argila na interface proporciona estabilidade hidrodinâmica ao sistema, através da supressão da coalescência das gotas da fase dispersa,

além de proporcionar estabilidade térmica às blendas. Também afirmaram que a redução no tamanho das gotas de fase dispersa é controlada pela localização da argila, determinada pela diferença de sua afinidade com cada componente da blenda. Uma vez que a concentração de argila na fase dispersa aumenta, a deformabilidade das gotas é reduzida significativamente. Por outro lado, se a concentração de argila na fase matriz é aumentada, o efeito da redução de partículas melhora à medida que a quantidade de argila aumenta.

O efeito da incorporação de sílica inorgânica na morfologia e nas propriedades viscoelásticas de blendas PP/EVA foi investigado por Elias e seus colaboradores [59]. Os autores utilizaram o método de Kerner para inferir a tensão interfacial dos sistemas. Tal método corresponde ao modelo de Palierne quando a tensão interfacial tende a zero. Assim, é possível desmembrar o modelo de Palierne para obtenção de G^* em duas partes : $G^*_{(Palierne)} = G^*_{(blenda)} + G^*_{(gota)}$. $G^*_{(blenda)}$ corresponde ao G^* do sistema sem qualquer efeito interfacial (G^* de Kerner), enquanto que $G^*_{(gota)}$ corresponde à contribuição dos efeitos interfaciais, principalmente da elasticidade trazida pela deformabilidade das gotas. Nesta relação, apenas o segundo termo depende da tensão interfacial, e pode ser facilmente isolada. O principal objetivo deste método é revelar a contribuição do relaxamento das gotas que depende da tensão interfacial. Os autores concluíram que se a relaxação da gota não está suficientemente separada do relaxamento total da blenda, o método empregado expressa a contribuição da gota no modulo elastico. Sob estas condições, os valores de tensão interfacial são facilmente calculados com boa precisão. Os autores ainda afirmaram que a sílica possui um papel importante no mecanismo de estabilização, através da redução da tensão interfacial; ainda assim, a influência das condições reológicas e da estrutura das fases presentes também deve ser levada em conta para um entendimento completo da morfologia final de tais sistemas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O poliestireno utilizado neste trabalho foi o Polystyrol® 143 NE, e a poliamida, a Ultramid® B, ambos fabricados pela BASF. As propriedades destes polímeros estão listadas nas tabelas 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente.

Foram utilizados como compatibilizantes para os nanocompósitos copolímeros de poliestireno enxertados com poliamida-6 (PS-g-PA6). Estes copolímeros foram sintetizados no departamento *State Key Laboratory of Chemical Engineering*, da Universidade de Zhejiang, China.

Os materiais escolhidos como carga mineral para os nanocompositos estudados foram argilas do tipo montmorilonita, fabricadas pela Southern Clay (Estados Unidos), com os seguintes nomes comerciais: Cloisite®20A e Cloisite®30B.

Estas argilas são naturais, modificadas com um sal de amônio quaternário formado por grupos metila e cadeias carbônicas dihidrogenadas (HT), cuja estrutura é: ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14. A tabela 4.1.3 apresenta as propriedades gerais destas argilas, segundo os fabricantes. As figuras 4.1.1 e 4.1.2 mostram a estrutura dos sais modificadores.

Tabela 4.1.1: Propriedades gerais do POLYSTYROL 143 NE

Propriedade	Norma	Valores
Módulo de elasticidade	ISO 527-1/-2	3600 MPa
Módulo de cisalhamento	ISO 6721-2	1350 MPa
Temperatura de amolecimento Vicat VST/B/50	ISO 306	84°C
Temperatura de amolecimento Vicat VST/A/120	ISSO 306	90°C
Temperatura de processamento, moldagem por injeção		180-280°C
Temperatura de processamento, filme fino		200-240°C
Densidade	ISO 1183	1043 Kg/m ³
Índice de fluidez	ISO 1133	10 cm ³ /10min

Ficha técnica da BASF

Tabela 4.1.2: Propriedades gerais do ULTRAMID B.

Propriedade	Norma	Valores
Módulo de elasticidade	ISO 527-2	9500/6200 MPa
Temperatura de fusão, DSC	ISSO 3146	220°C
Temperatura de fusão, injeção/estrusão		270°C-290°C
Temperatura de fusão, moldagem por injeção		80-90°C
Densidade	ISO 1183	1360 Kg/m ³
Índice de fluidez MVR 275/5	ISO 1133	50 cm ³ /10min

Ficha técnica da BASF

Tabela 4.1.3: Massa molar e composição dos copolímeros utilizados*

Designação experimental	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	PA6 content (%)
Cop1	33.1	62.1	28.8
Cop2	27.3	69.6	23.5
Cop3	24.6	64.6	21.6
Cop4	28.3	72.9	33.1
Cop5	26.8	85.2	13.3

* Valores fornecidos pelos pesquisadores responsáveis pela síntese dos copolímeros.

Tabela 4.1.4: Massa molar e composição da cadeia principal e das ramificações dos copolímeros utilizados.*

Designação experimental	Cadeia principal (PS)		Enxertos de PA6	
	Composição em massa (%)	M _n (kg/mol)	Composição em massa (%)	M _n (kg/mol)
Cop1	71.2	32.0	28.8	3.4
Cop2	76.5	33.9	23.5	1.5
Cop3	86.7	34.3	21.6	0.6
Cop4	66.9	33.9	33.1	2.4
Cop5	78.4	33.9	13.3	0.7

* Valores fornecidos pelos pesquisadores responsáveis pela síntese dos copolímeros.

Tabela 4.1.5: Características gerais das argilas utilizadas.

Argila	Designação experimental	Densidade (g/cm ³)	Modificador orgânico	Concentração de modificador	Espaço basal (por DRX)
Cloisite 20A	MMT20A	1,77	2M2HT ⁽¹⁾	95 meq/100g	d= 24,2Å
Cloisite 30B	MMT30B	1,98	MT2EtOH ⁽²⁾	90 meq/100g	d=18,5 Å

(1) 2M2HT = dimetil, cadeia carbônica dihidrogenada, amônio quaternário. (2) MT2EtOH = metil, cadeia carbônica, bis-2-hidroxietil, amônio quaternário

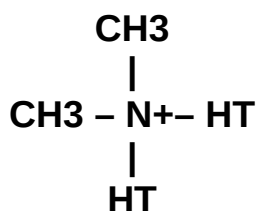


Figura 4.1.1 Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite 20A.

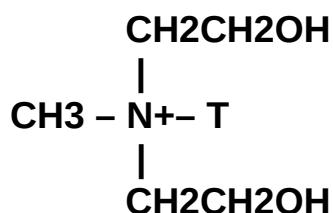


Figura 4.1.2 Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite 30B.

4.2 Preparação dos nanocompósitos

Todos os materiais foram previamente secos em estufa à vácuo, por 48 horas, à 80°C. Para a obtenção dos nanocompósitos foi empregado reômetro de torque Rheomix 600p, da marca HAAKE. Este equipamento possui uma câmara com volume equivalente à 69 cm³, do qual foram utilizados apenas 70% (cerca de 50g de material). As misturas foram preparadas nas seguintes condições : 230°C, tempo de mistura de 10 minutos e rotação de 60 rpm.

Foram preparados 36 sistemas, que diferenciam-se entre si na composição em massa de PS, PA6, PS-g-PA6 e argila. A composição dos sistemas está apresentada na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1: Composição das amostras preparadas

Componente(%)								
PS	PA-6	Cop. 1	Cop. 2	Cop. 3	Cop. 4	Cop. 5	Cloisite 20A	Cloisite 30B
50	50	-	-	-	-	-	-	-
49	49	2	-	-	-	-	-	-
49	49	-	2	-	-	-	-	-
49	49	-	-	2	-	-	-	-
49	49	-	-	-	2	-	-	-
49	49	-	-	-	-	2	-	-
47,5	47,5	-	-	-	-	-	5	-
47,5	47,5	-	-	-	-	-	-	5
46,5	46,5	2	-	-	-	-	5	-
46,5	46,5	-	2	-	-	-	5	-
46,5	46,5	-	-	2	-	-	5	-
46,5	46,5	-	-	-	2	-	5	-
46,5	46,5	-	-	-	-	2	5	-
46,5	46,5	2	-	-	-	-	-	5
46,5	46,5	-	2	-	-	-	-	5
46,5	46,5	-	-	2	-	-	-	5
46,5	46,5	-	-	-	2	-	-	5
46,5	46,5	-	-	-	-	2	-	5
80	20	-	-	-	-	-	-	-
78,4	19,6	2	-	-	-	-	-	-
78,4	19,6	-	2	-	-	-	-	-
78,4	19,6	-	-	2	-	-	-	-
78,4	19,6	-	-	-	2	-	-	-
78,4	19,6	-	-	-	-	2	-	-
76	19	-	-	-	-	-	5	-
76	19	-	-	-	-	-	-	5
74,4	18,6	2	-	-	-	-	5	-
74,4	18,6	-	2	-	-	-	5	-
74,4	18,6	-	-	2	-	-	5	-
74,4	18,6	-	-	-	2	-	5	-
74,4	18,6	-	-	-	-	2	5	-
74,4	18,6	2	-	-	-	-	-	5
74,4	18,6	-	2	-	-	-	-	5
74,4	18,6	-	-	2	-	-	-	5
74,4	18,6	-	-	-	2	-	-	5
74,4	18,6	-	-	-	-	2	-	5

4.3 Espalhamento de Raios-x a altos ângulos (WAXS)

A técnica de WAXS foi utilizada para determinar a separação entre as camadas da argila após a incorporação do polímero, visando identificar o tipo de nanocompósito formado, assim como para analisar as fases cristalinas presentes em cada sistema.

Para a identificação do espaçamento interlamelar foi utilizado um equipamento INEL operado no intervalo de $2\theta=0,5^\circ$ a 50° , a uma velocidade de 10.000s, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, com filtro de grafite, detector curvo com $\phi=190^\circ$, distância do detector de 75mm. Foi utilizada uma tensão de 40kV e corrente de 30mA. A curva de WAXS da argila organofílica foi obtida com a amostra na forma de pó, já no caso dos materiais preparados, as curvas foram obtidas a partir de discos termoprensados.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise da dispersão e tamanho da fase dispersa nos sistemas obtidos. Nesta análise obtêm-se dados com relação à distribuição e tamanho da fase dispersa.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 FEG, de todos os compostos estudados. As superfícies das amostras foram atacadas quimicamente com dimetil benzeno ($C_6H_4(CH_3)_2$) durante 5 minutos a $30^\circ C$ para remover a fase PS. Posteriormente foram recobertas com ouro para a observação em microscópio.

4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica foi utilizada para visualizar a dispersão/intercalação/exfoliação das partículas de argila, seu tamanho e fator

de forma, bem como para identificar o tipo de estrutura dos nanocompósitos. Foram cortadas amostras de ~30nm de espessura na temperatura ambiente, sendo utilizado o ultramicrotomo Reichert Ultracut S50 fabricado pela Leica. As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol 100CX, operado com uma tensão de 100kV.

4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial foi realizada com o objetivo de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_f), de cristalização no aquecimento (T_{cc}) e de cristalização no resfriamento (T_c), bem como os índices de cristalinidade calculados com os resultados do primeiro (X_{c1}) e segundo (X_{c2}) aquecimentos. As análises foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer DSC Pyris 1 nas seguintes condições:

- aquecimento da amostra de 30°C a 250°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min;
- isoterma de 5min à 250°C ;
- resfriamento da amostra até 30°C, com uma taxa de resfriamento de 10°C/min;
- 2º aquecimento até 250°C, com a mesma taxa de aquecimento.

A T_g e a T_{cc} foram obtidas considerando as curvas do 2º aquecimento. O grau de cristalinidade da PA6 e das blendas PS/PA6 foi determinado a partir da curva de resfriamento, calculando-se os valores da entalpia de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f), utilizando-se como referência o valor de entalpia de fusão para a PA6 pura, 191 J/g. Esses valores foram aplicados na seguinte equação:

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%} \cdot \phi_{PA6}} \cdot 100 \quad 4.7.1$$

onde ϕ_{PA} é a fração mássica da PA6 nas misturas.

4.7 Análises termogravimétricas (TG)

Os ensaios de TG foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais preparados. O equipamento utilizado foi o SETSYS Evolution 12 da SETARAM Scientific & Industrial Equipment. Os ensaios foram realizados com os grânulos obtidos após a preparação no HAAKE, nas seguintes condições: 30min a 25°C para estabilização da balança, aquecimento de 25-800°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio. A temperatura de degradação térmica dos materiais (DTGA) foi obtida a partir do pico da 1ª derivada das curvas de % de perda de massa por temperatura. A quantidade de resíduo das misturas foi estimada pela % de perda de massa a 800°C. Levando-se em consideração os valores de perda de massa dos materiais puros na mesma temperatura e assumindo-se que as amostras apresentam a quantidade de argila previamente definida, calculou-se os valores de % de teor de cinzas esperado dos nanocompósitos.

4.8 Caracterização reológica

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro oscilatório SR200 de tensão controlada, na geometria de placas paralelas (d= 25mm e “gap”= 1mm).

Os ensaios foram feitos nas seguintes condições: frequência de varredura entre de 0,01-100rad/s, tensão 40Pa, temperatura de 230°C. Todos os ensaios foram feitos em atmosfera inerte (N₂), com o material na forma de grânulos. Foram determinados os valores de G', G'', viscosidade complexa e viscosidade newtoniana do PS, da PA6, das blendas PS/PA6, PA/PA6/PS-g-PAP e de todos os nanocompósitos obtidos.

4.9 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As medidas de DMTA foram realizadas em um equipamento Rheometric Scientific DMTA IV, com geometria de tração. Foram ensaiados filmes de 6mm de largura com comprimento útil de 8mm e aproximadamente 60 μ m de 60 espessura. A frequência utilizada foi de 1Hz, a deformação de 0,02%, faixa de temperatura de -100 a 130°C e taxa de aquecimento de 3°C/ min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espalhamento de raios X.

O padrão de espalhamento de um polímero amorfo consiste somente de picos amorfos alargados (halos), que entretanto, oferecem muitas informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas no interior do polímero amorfo [71]. A relação de Bragg, escrita como $d = \lambda / 2 \cdot \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação e θ o ângulo de máxima intensidade de espalhamento, pode ser usada como uma boa regra prática para estimar a escala de tamanho d da estrutura responsável pelo espalhamento.

Em polímeros não-cristalinos, o espaçamento médio molecular entre cadeias ($\langle R \rangle$) em ângstrons é calculado a partir do máximo mais intenso, através da equação [69]:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \times \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

A largura a meia altura (HW) da banda de maior intensidade é usada para descrever a distribuição do espaçamento médio molecular entre cadeias [72].

A difração de raios-X encontra aplicação na determinação do grau de cristalinidade do polímero. O difratograma pode ser dividido e ajustado matematicamente em duas partes: uma amorfa e a outra cristalina. A quantificação destas áreas permite avaliar o grau de cristalinidade de um polímero.

Os máximos numa curva de WAXS correspondentes a distâncias menores que 4 Å, surgem indubitavelmente de distâncias intramoleculares, isto é, dos pares de carbono-carbono conectados entre si diretamente ou através de poucas ligações covalentes (vizinhos próximos). Os picos a distâncias

maiores surgem de efeitos inter e intramoleculares. A diferenciação entre picos intermoleculares e intramoleculares pode ser auxiliada pelo estudo de amostra altamente orientada, porque a intensidade de espalhamento dos picos devidos a pares intramoleculares tende a concentrar-se ao longo do meridiano e aqueles devido a pares intermoleculares ao longo do equador [72].

O padrão WAXS de $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ para o poliestireno atático é a soma de, no mínimo, três halos que se sobrepõem. A designação exata dos halos $2\theta \cong 10^\circ$ e $2\theta \cong 19^\circ$ do poliestireno é tema de controvérsias [73]. O período de identidade medido do poliestireno sindiotático é 5,06 Å, enquanto que do poliestireno isotático cristalino é 6,65 Å [74].

A poliamida 6 apresenta estruturas polimórficas que contêm dois tipos cristais estáveis: α -monoclínica e γ -monoclínica (ou pseudo-hexagonal). Alguns estudos também mostraram que uma estrutura desordenada da PA6, a fase β -mesofórmica, pode ser obtida através do resfriamento rápido à partir do fundido [75].

As estruturas polimórficas da PA são resultado dos diferentes arranjos espaciais das ligações de hidrogênio entre o oxigênio do grupo carbonila de uma cadeia molecular e o hidrogênio ligado ao nitrogênio da cadeia vizinha. A fase α consiste em camadas de cadeias ligadas por pontes de hidrogênio empilhadas umas sobre as outras, enquanto que camadas dobradas de unidades de metileno com pontes de hidrogênio entre as camadas, e não dentro das camadas, caracteriza a fase γ . A fase α possui menores pontes de hidrogênio, e por isso é mais estável que a fase γ .

A formação de cristais estáveis pelas moléculas da PA está associada à flexibilidade de suas cadeias. Em poliamidas $2n$, ou seja, que contêm números pares de grupos metileno em sua unidade repetitiva, o empacotamento entre estes grupos determina as estruturas cristalinas da PA6. Para $2n \leq 6$, a fase α é mais estável, enquanto que para $2n \geq 6$, a forma γ na poliamida $2n$ é mais estável.

A Figura 5.1.1 mostra o perfil de espalhamento de raios-x do poliestireno e da poliamida utilizados neste trabalho. O PS apresentou os dois halos

característicos: $2\theta = 10.15$ e 19.4 , correspondentes aos valores encontrados na literatura [75].

Por sua vez o difratograma da PA 6 apresenta os picos característicos nos ângulos 2θ iguais a 20.3 e 23.3 , referentes às células unitárias α -monoclinica, que serão aqui designados por α_1 e α_2 , respectivamente; 21.2 referente à fase γ -hexagonal e $2\theta = 37$, também característico da PA6 [75]. O pico α_1 surge devido às distancias entre as cadeias ligadas por pontes de hidrogênio, enquanto que α_2 é proveniente da separação entre camadas de grupos metileno ligadas por pontes de hidrogênio. Assim, a fase α está associada à configuração trans-planar, enquanto que a fase γ ocorre onde os grupos amida possuem uma configuração espiral [75].

Como se pode observar na PA6 aqui utilizada a fase γ é a dominante, apresentando um pico bem maior que os outros dois referentes à fase α .

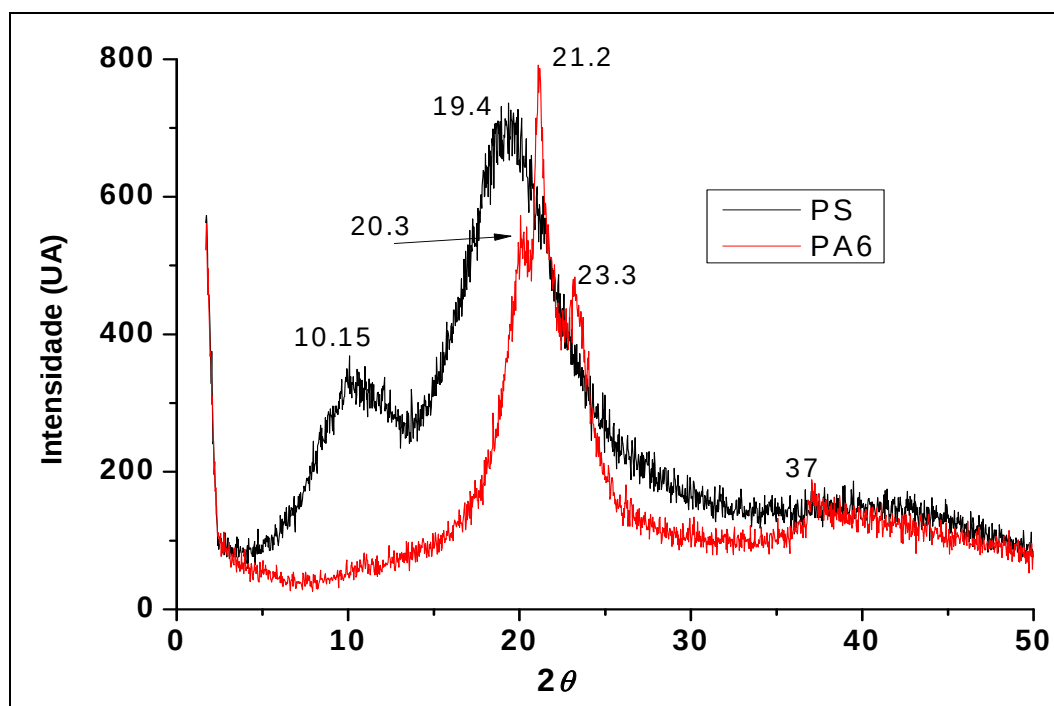


Figura 5.1.1: Perfil de espalhamento de raios-x da PA6 e do PS.

A curva de difração de raios-X da PA6 pode ser decomposta em 4 componentes, através de uma aproximação com curvas gaussianas, seguindo

o método de Gurato e colaboradores [75]. Os três componente referem-se aos picos em $2\theta = 20.3$, 21.2 e 23.3 , que estão associados aos planos $(200)\alpha$, $(200)\gamma$ e $(002)\alpha$, respectivamente, e um halo largo referente à fase β , como mostra a figura 5.1.2.

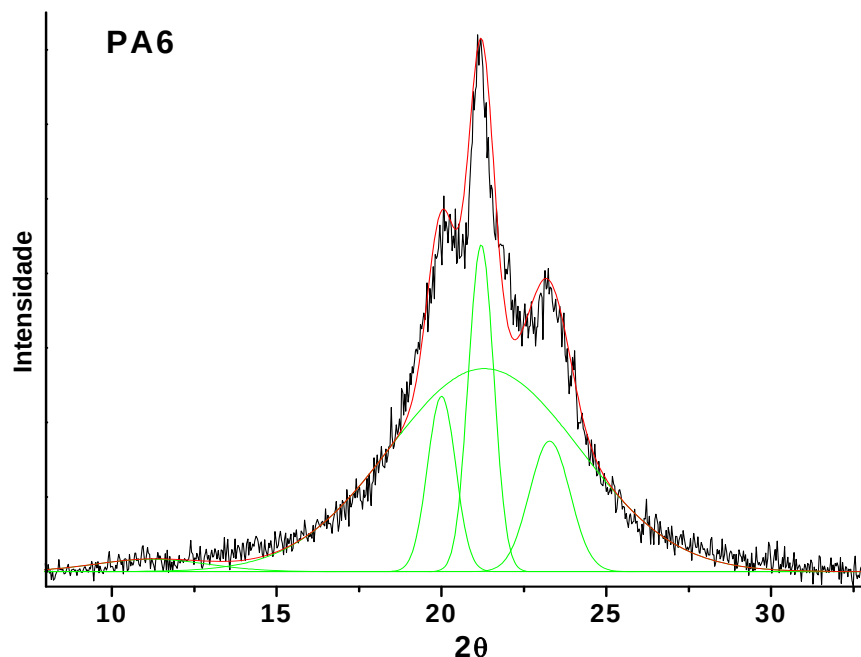


Figura 5.1.2: Deconvolução do perfil de espalhamento de raios-X da PA6.

O índice de cristalinidade (IC) pode ser calculado a partir das equações seguintes:

$$IC_{\alpha} (\%) = \Sigma A_{\alpha} \times 100 / \Sigma A_{\alpha} + \Sigma A_{\gamma} + A_{\beta} \quad (5.1.1)$$

$$IC_{\gamma} (\%) = \Sigma A_{\gamma} \times 100 / \Sigma A_{\alpha} + \Sigma A_{\gamma} + A_{\beta} \quad (5.1.2)$$

$$IC_{total} (\%) = (\Sigma A_{\alpha} + \Sigma A_{\gamma}) / \Sigma A_{\alpha} + \Sigma A_{\gamma} + A_{\beta} \quad (5.1.3)$$

onde IC_{α} e IC_{γ} são os índices de cristalinidade das fases α e γ respectivamente, IC_{total} o índice total de cristalinidade da PA6, ΣA_{α} , ΣA_{γ} e A_{β} as áreas sob os picos das fases α , γ e β , respectivamente. Assim, o índice de cristalinidade para a PA6 utilizada neste trabalho foi calculada e está apresentada na tabela 5.1.1. O resultado encontrado para a PA6 pura foi bastante próximo ao encontrado via DSC

As figuras na sequência apresentam as curvas de WAXS para os polímeros PA6 e PS, para as blends PS/PA6 na composição 50/50% e 80/20%, na presença dos diferentes copolímeros, com e sem adição das argilas 20A e 30B.

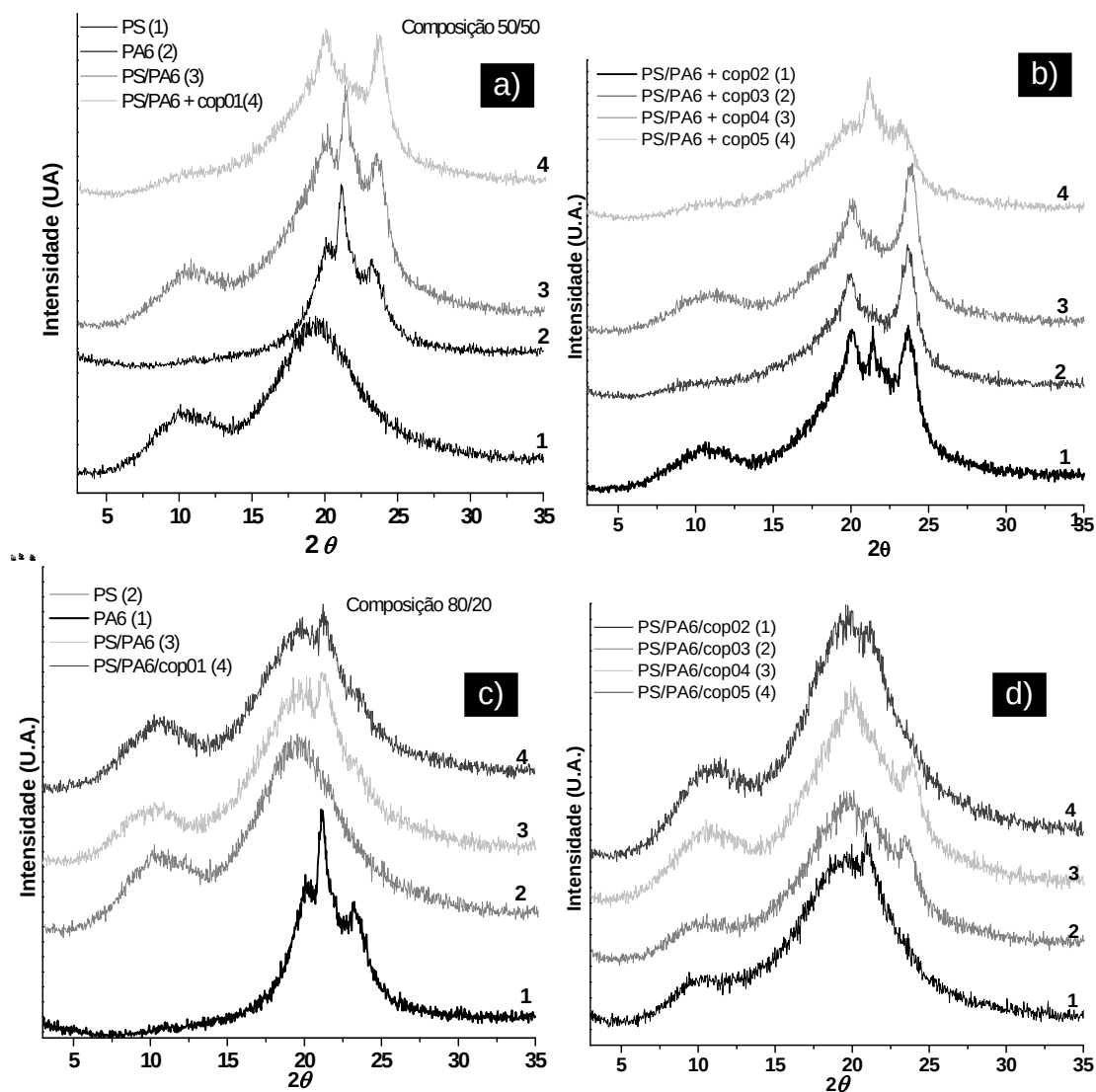


Figura 5.1.3: Curva de WAXS para os polímeros PS e PA6, para a blenda PS/PA6 pura e compatibilizada: a) e b) composição 50/50%; c) e d) composição 80/20%.

Tabela 5.1.1: Índices de cristalinidade das fases da PA6.

	Cristalinidade (%)
Fase α	19
Fase γ	17
Total	36

Como se pode observar na figura acima, as curvas de raios-x para as blendas na composição 50/50% (m/m) compatibilizadas não apresentaram o pico em $2\theta = 21.2$. Por outro lado, o pico da PA6 em $2\theta = 23.3$, aparece com intensidade significativa no caso das blendas compatibilizadas, comparando-se à PA6 pura e à blenda não compatibilizada. Estes resultados indicam que a adição dos copolímeros, nas blendas de composição 50/50 PS/PA6, favoreceram a transformação dos cristais na forma γ da PA6 ($2\theta = 21.2$) para a forma α_2 ($2\theta = 23.3$). Portanto, pode-se afirmar que esta ocorrência está associada ao grau de compatibilização das blendas. Isto fica também evidente pela curva de WAXs para a blenda contendo o copolímero 5, a qual apresentou picos parecidos com os da curva referente à blenda pura. Este copolímero foi o menos eficiente enquanto compatibilizante, de acordo com as imagens de MEV, sendo este sistema o que apresentou maiores tamanhos de partículas. Este fenômeno também pode ser observado através dos valores do índice de cristalinidade de cada fase, calculado por deconvolução, como explicado mais abaixo. Os outros dois picos referentes aos polímeros puros, ou seja, $2\theta = 10.1$ do PS e $2\theta = 37$ da PA6, não apresentaram deslocamentos significativos nas blendas, puras ou compatibilizadas.

Por outro lado, na composição 80/20% (m/m), a fase α_2 , em $2\theta = 23.3$, é menos intensa, sendo possível observar a presença de ambas as fases, α e γ , com picos de tamanhos próximos. Isto também pode ser observado na tabela a seguir, onde os índices de cristalinidade foram calculados para cada fase. Este resultado indica que a morfologia da blenda na composição 80/20%,

ou seja, matriz de PS com partículas dispersas de PA6, favoreceu a formação da fase γ .

O índice de cristalinidade para as blendas PS/PA6 foi estimado de maneira análoga à da PA6, ou seja:

$$IC_x (\%) = (\Sigma A_\alpha + A_\gamma) \times 100 / ((\Sigma A_\alpha + \Sigma A_\gamma + \Sigma A_\beta) \cdot \varphi_{PA}) \quad (5.1.4)$$

Onde ICx é o índice de cristalinidade da blenda, ΣA_{ps} é a somatória da área sob os halos referentes ao PS, φ_{PA} e φ_{PS} são as frações volumétricas da fase PA6 e da fase PS, respectivamente. As deconvoluções das curvas para as blendas nas composições 50/50 e 80/20 %, com e sem compatibilizantes, com e sem argilas estão apresentados no anexo 1. Os valores obtidos para os ICx estão apresentados na tabela 5.1.2.

Tabela 5.1.2: Índices de cristalinidade das fases da PA6 e total para as blendas.

Sistema	Composição	IC $_{\alpha}$ (%)	IC $_{\gamma}$ (%)	IC $_{total}$ (%)
PA6	-	19	17	36
PS/PA6	50/50	25	10	35
PS/PA6/cop1	50/50	35	5	40
PS/PA6/cop2	50/50	37	5	42
PS/PA6/cop3	50/50	34	4	38
PS/PA6/cop4	50/50	42	5	47
PS/PA6/cop5	50/50	17	20	37
PS/PA6	80/20	10	32	42
PS/PA6/cop1	80/20	23	19	42
PS/PA6/cop2	80/20	11	33	44
PS/PA6/cop3	80/20	38	11	49
PS/PA6/cop4	80/20	49	5	54
PS/PA6/cop5	80/20	6	23	29

A Figura 5.1.4 e relaciona os índices de cristalinidade obtidos via DRX, para a PA6 nas blends compatibilizadas (composição 50/50%) com a composição em massa de PA6 nos copolímeros e com a massa molar dos enxertos de PA6 nos copolímeros.

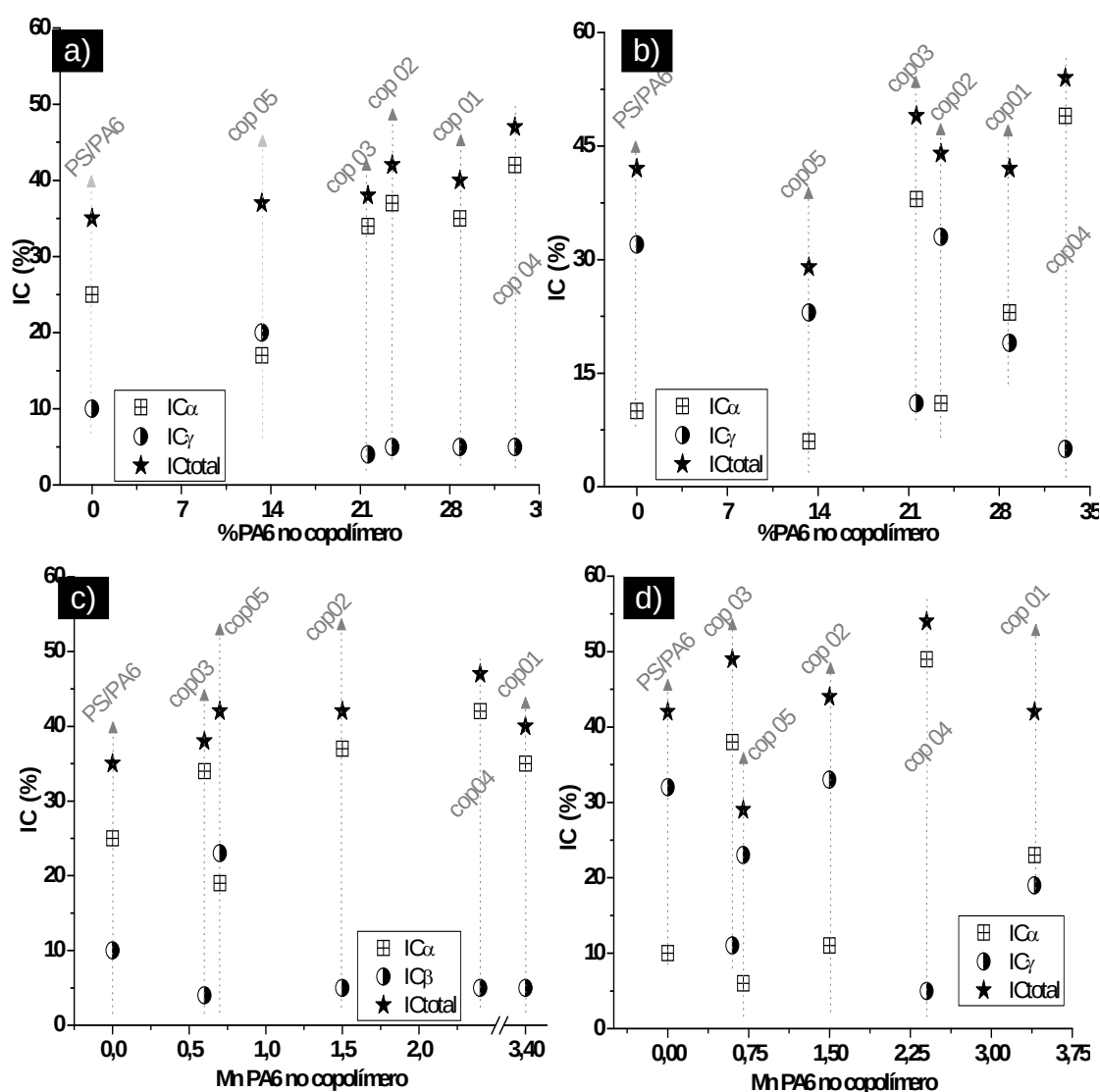


Figura 5.1.4: Índices de cristalinidade das blends obtidos via WAXS em função da composição em massa da PA6 nos copolímeros, para as composições a) 50/50 e b) 80/20; em função da massa molar dos enxertos de PA6 em cada copolímero para as composições c) 50/50 e d) 80/20.

De modo geral, os copolímeros contribuíram para o aumento da cristalinidade, em ambas composições, favorecendo principalmente a formação fase α da PA6. As figuras 5.1.6 apresentam perfil de espalhamento de raios-x para as argilas utilizadas, Cloisite 20A e 30B.

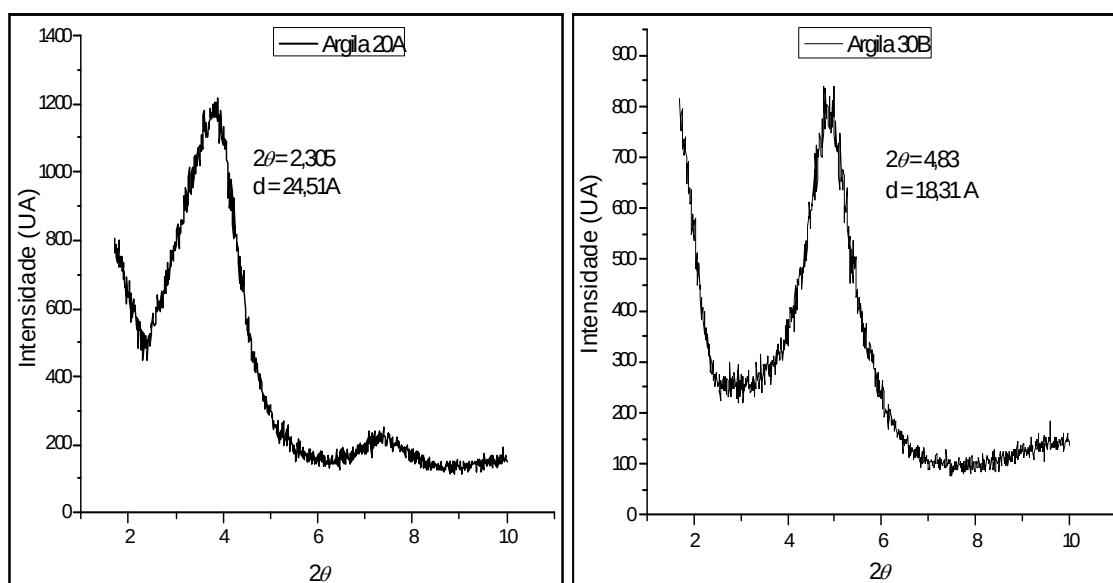


Figura 5.1.5: Curvas de WAXS a) da argila organofílica Cloisite 20A e b) da argila organofílica Cloisite 30B.

De acordo com as curvas de WAXS mostradas na Figura 5.1.5 a distância basal entre os planos 001 (d_{001}) da argila organofílica montmorilonita Cloisite 20A é de $d_{001} = 24,51 \text{ \AA}$, ou seja, $2\theta = 3,6$, e da argila Cloisite 30B é de $d_{001} = 18,31 \text{ \AA}$.

As figuras 5.1.6 e 5.1.7 mostram o perfil de espalhamento de raios-x das blendas PS/PA6 na composição 50/50% e 80/20% na presença das argilas montmorillonitas 20A e 30B, com e sem compatibilizantes.

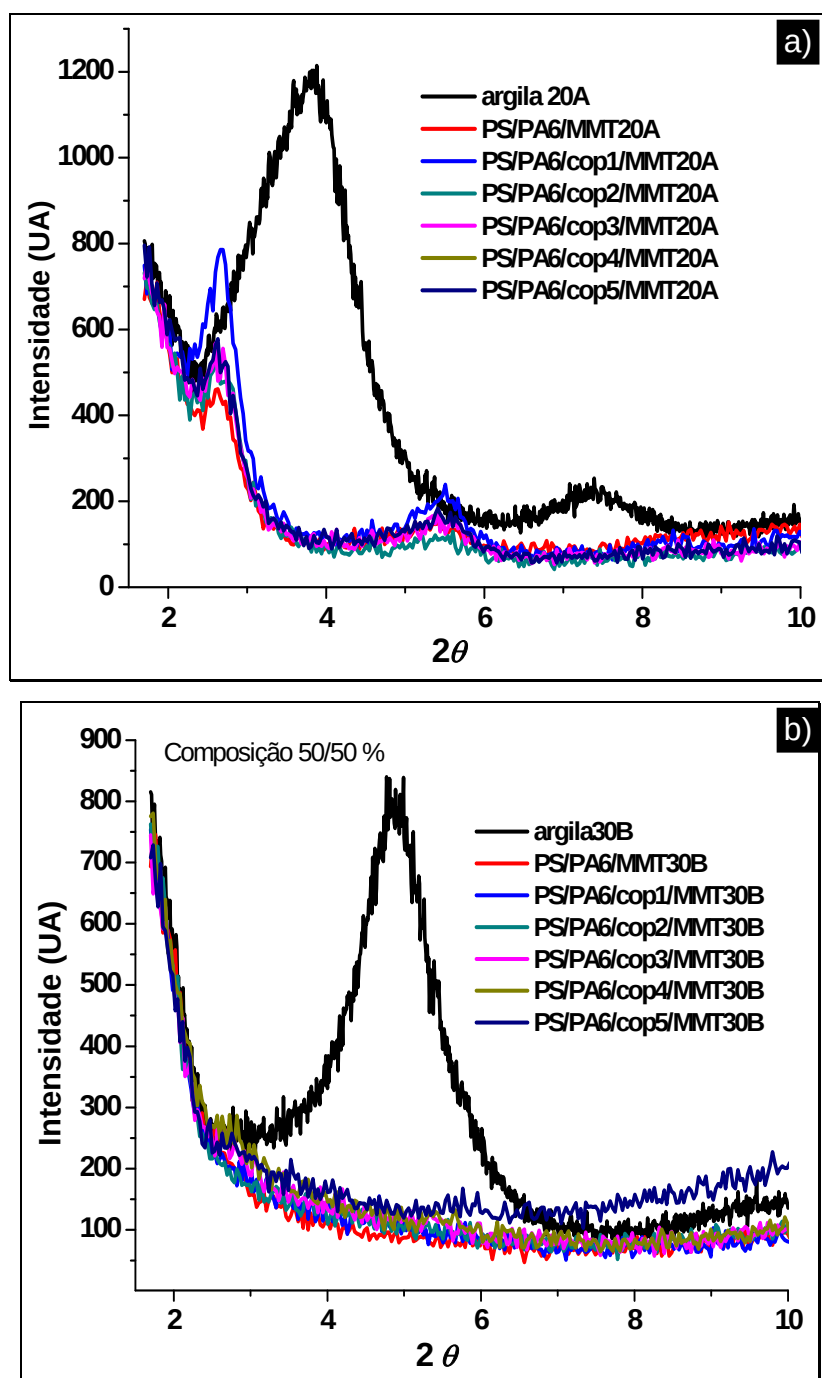


Figura 5.1.6: Perfil de espalhamento de raios-x para as blendas PS/PA6 na composição 50/50, com e sem compatibilizantes: a) com argila 20A; b) com argila 30B.

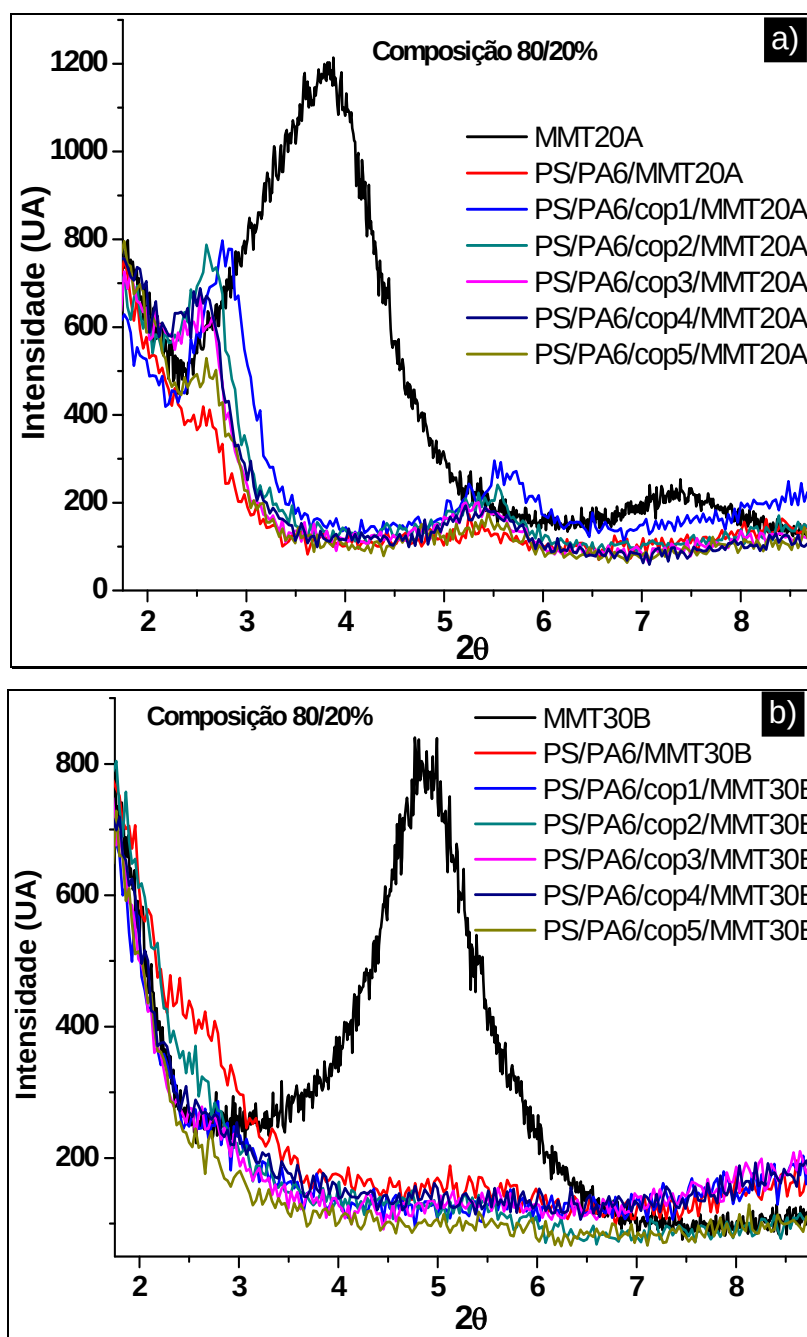


Figura 5.1.7: Perfil de espalhamento de raios-x para as blends PS/PA6 na composição 80/20 %, com e sem compatibilizantes: a) com argila 20A; b) com argila 30B.

Os resultados apontam que o espaçamento intercamadas da argila aumenta para todas as composições estudadas, sendo este efeito mais pronunciado nas amostras preparadas com a argila Cloisite 30B. Entre os cinco

tipos diferentes de compatibilizante utilizados, não foram observadas diferenças significativas no espaçamento intercamadas da argila.

Observa-se também que os sistemas sem compatibilizante, apesar de não apresentarem um grande deslocamento do pico de 2θ , sofrem uma diminuição significativa em intensidade, quando comparados aos sistemas compatibilizados, principalmente para as blendas contendo argila 20A. A discussão em torno de influência real da diminuição em intensidade nos espectros de raios-x ainda é controversa, porém as diferentes amostras usadas para as análises de raios-x deste trabalho tendo sido preparadas exatamente da mesma maneira e a análise tendo sido feita exatamente nas mesmas condições pode-se supor que a diminuição em intensidade está relacionada com um menor número de partículas da argila intercaladas. Sendo as quantidades de argila nestes sistemas igual a dos outros, acredita-se então que existam nestas amostras algumas partículas de argila que estejam esfoliadas ou então intercaladas com um maior espaçamento basal, não detectável por WAXS.

As Figura 5.1.8 e 5.1.9 apresentam as curvas de WAXS para as blendas na composição nas composições 50/50% e 80/20% (m/m), com e sem a presença dos copolímeros e das argilas. Com a adição da argila 20A, as blendas continuaram com os principais picos dos polímeros puros, ou seja, $2\theta = 10.1$ e 19.4 , do PS, e $2\theta = 21.2$ e 23.3 da PA6, com pouco ou nenhum deslocamento. No entanto, as intensidades dos picos foram bastante alteradas, comparando-se às mesmas blendas sem argila. Os picos em $2\theta = 20.1$ e 23.3 são bem sutis, comparando-se às blendas sem a argila 20A, enquanto que o pico em 21.2 é o de maior intensidade. Assim, a adição da argila favoreceu a formação da fase γ nestas blendas, ou ainda, pode-se afirmar que a Cloisite 20A dificultou a formação da fase α . O mesmo fenômeno ocorre com a adição da argila 30B, porém, ainda mais pronunciado, como mostra a figura 5.1.8 c e 5.1.8 d, onde os picos da fase γ , em $2\theta = 21.2$, são bastante pronunciados.

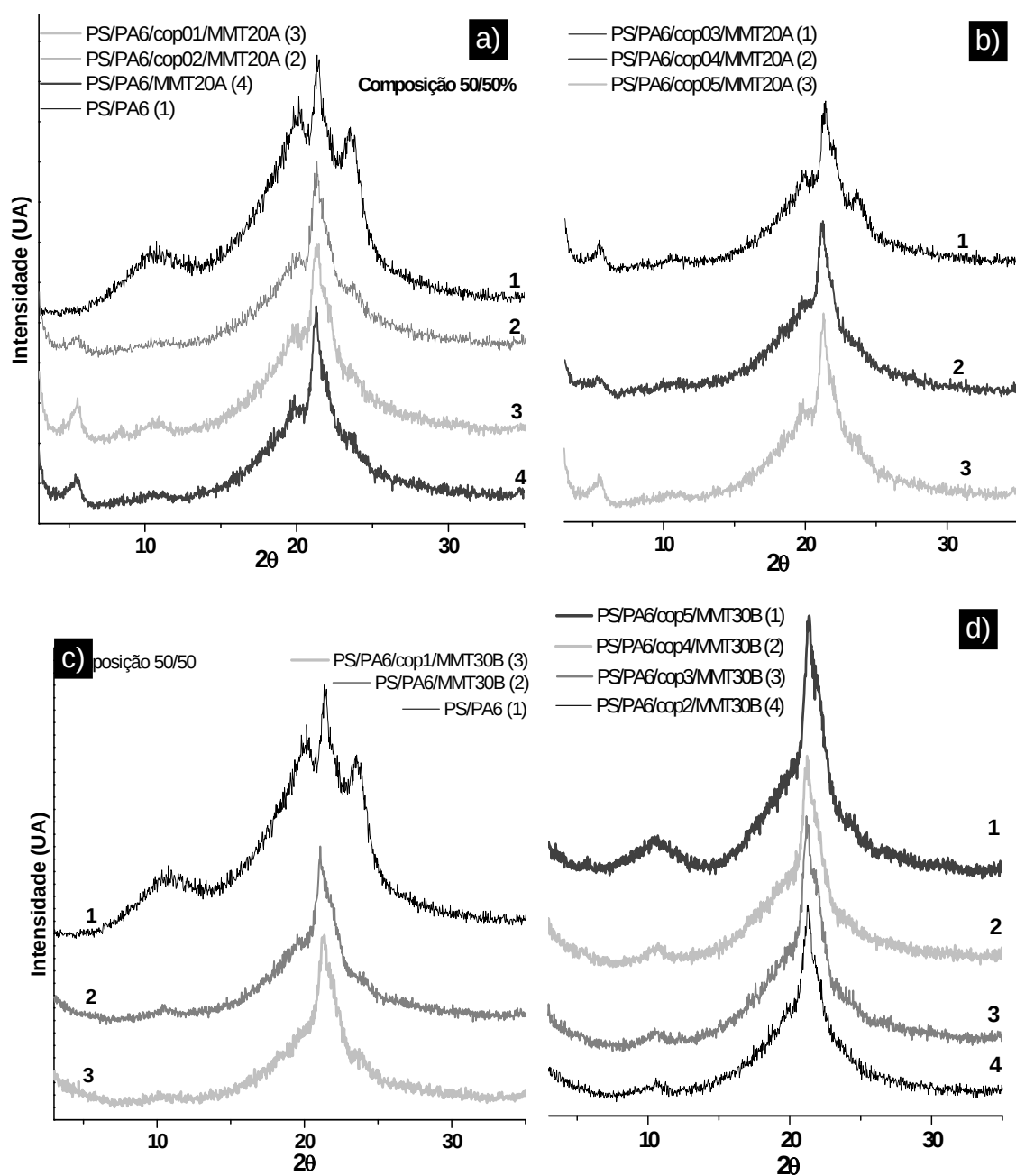


Figura 5.1.8: Curva de WAXS para as blendas PS/PA6 na composição 50/50 %, pura e com argilas: a) e b) 20A; c) e d) 30B, com e sem compatibilizantes.

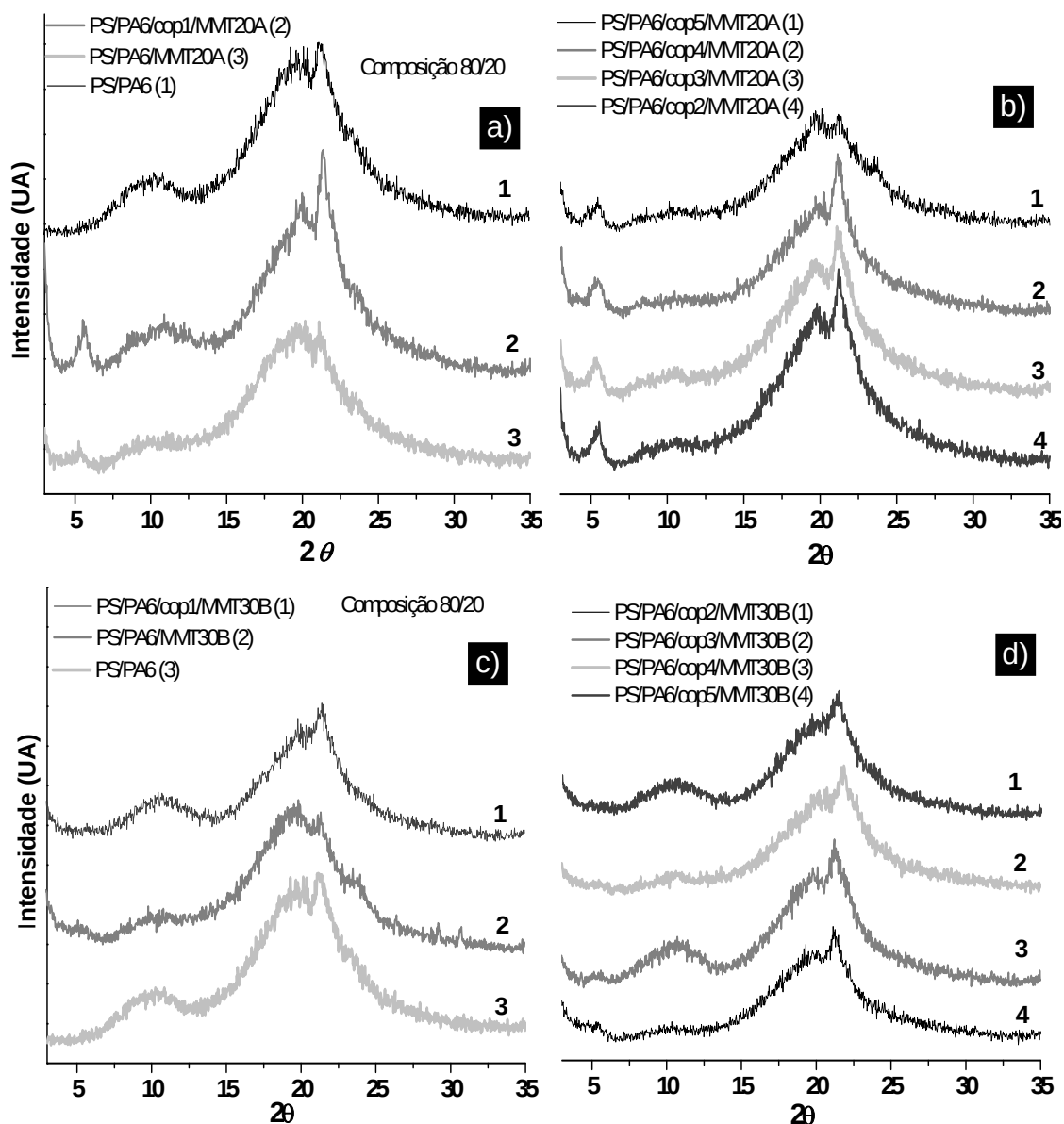


Figura 5.1.9: Curva de WAXS para as blends PS/PA6 na composição 80/20%, pura e com argilas a) e b) 20A; c) e d) 30B, com e sem compatibilizantes.

Na composição 80/20%, as argilas favoreceram a formação da fase α_2 , principalmente no caso da Cloisite 30B. Com a presença dos copolímeros, a cristalinidade total aumentou, prevalecendo principalmente a fase γ , para ambas as argilas, principalmente a Cloisite 30B. Assim, pode-se afirmar que para esta composição, o efeito dos copolímeros é mais evidente do que na composição 50/50%.

Tabela 5.1.3: Índices de cristalinidade obtidos via WAXS para as blendas preparadas com argila 20A e 30B.

Sistema	Composição	IC _α (%)	IC _γ (%)	IC _{total} (%)
PS/PA6	50/50	25	10	35
PS/PA6/20A	50/50	12	16	28
PS/PA6/20A + cop1	50/50	8	39	47
PS/PA6/20A + cop2	50/50	4	37	41
PS/PA6/20A + cop3	50/50	16	35	51
PS/PA6/20A + cop4	50/50	9	32	41
PS/PA6/20A + cop5	50/50	12	29	41
PS/PA6/30B	50/50	7	47	54
PS/PA6/30B + cop1	50/50	8	43	51
PS/PA6/30B + cop2	50/50	51	44	55
PS/PA6/30B + cop3	50/50	7	40	47
PS/PA6/30B + cop4	50/50	4	50	54
PS/PA6/30B + cop5	50/50	15	44	59
PS/PA6	80/20	10	32	42
PS/PA6/20A	80/20	26	23	49
PS/PA6/20A + cop1	80/20	10	63	73
PS/PA6/20A + cop2	80/20	17	50	67
PS/PA6/20A + cop3	80/20	17	49	66
PS/PA6/20A + cop4	80/20	16	50	66
PS/PA6/20A + cop5	80/20	27	27	54
PS/PA6/30B	80/20	44	18	62
PS/PA6/30B + cop1	80/20	4	52	56
PS/PA6/30B + cop2	80/20	16	45	61
PS/PA6/30B + cop3	80/20	1	53	54
PS/PA6/30B + cop4	80/20	2	57	59
PS/PA6/30B + cop5	80/20	2	50	52

5.2 Análise dos nanocompósitos via MEV

A figura 5.2.1 apresenta as morfologias observadas por MEV dos sistemas 1 a 6, os quais correspondem às blendas PS/PA6 (50/50%) pura e na presença de compatibilizantes.

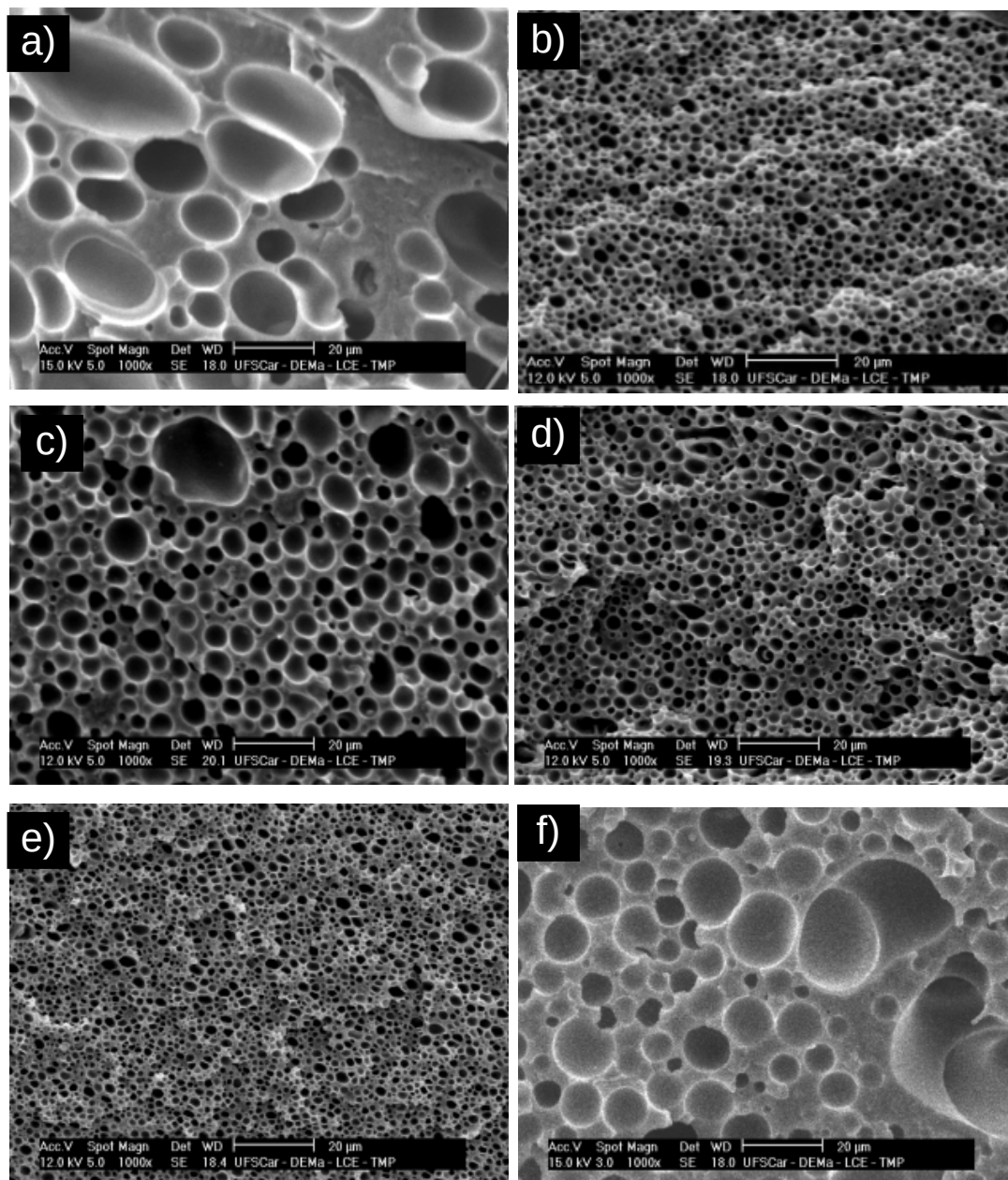


Figura 5.2.1: Micrografias de MEV: a) PS/PA6 (50/50), b) PS/PA6/Cop1, c) PS/PA6/Cop2, d) PS/PA6/Cop3, e) PS/PA6/Cop4 e f) PS/PA6/Cop5.

Os raios médios numérico e volumétrico das partículas da fase dispersa, R_n e R_v , foram calculados para cada amostra, através das equações 5.2.1 e 5.2.2 [58, 70]:

$$2R_n = \left(\frac{\sum N_i \cdot D_i^2}{\sum N_i \cdot D_i} \right) \quad (5.2.1)$$

$$2R_v = \left(\frac{\sum N_i \cdot D_i^4}{\sum N_i \cdot D_i^3} \right) \quad (5.2.2)$$

Nas equações acima D_i é o diâmetro médio das partículas obtido diretamente das imagens de MEV, e calculados através do programa IMAGEJ, e N_i é o número de partículas com diâmetro igual a D_i . Os dados obtidos de R_n e R_v para a blenda PS/PA6, na composição 50/50%, pura e compatibilizadas, estão apresentados na figura na tabela 5.2.1. Na figura 5.2.2, R_v e R_n foram representados em função da % de PA6 presente em cada copolímero, e da massa molar dos enxertos de PA6 em cada copolímero. A distribuição do tamanho de partículas foi representada em um histograma para cada sistema, e estão apresentados na figura 5.2.3.

Tabela 5.2.1: R_v e R_n obtidos via MEV para as blendas PS/PA6 (50/50) com e sem compatibilizantes.

Compatibilizante:	0	Cop 1	Cop 2	Cop 3	Cop 4	Cop 5
$R_v (\mu m)$	36.45	5.37	7.80	4.14	3.80	35.74
$R_n (\mu m)$	21.90	3.35	5.69	2.94	2.22	11.35

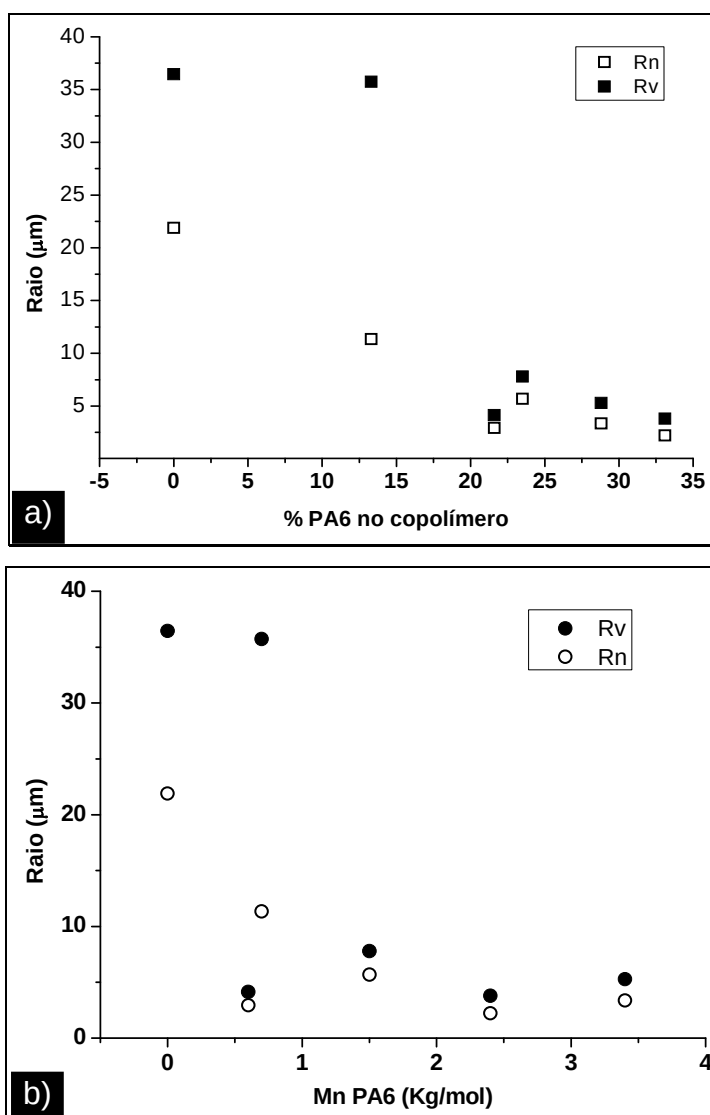


Figura 5.2.2: Tamanho do raio médio das partículas da fase dispersa na blenda PS/PA6 (50/50%), em função a) da % de PA6 presente em cada copolímero; b) Mn dos enxertos de PA6 em cada copolímero.

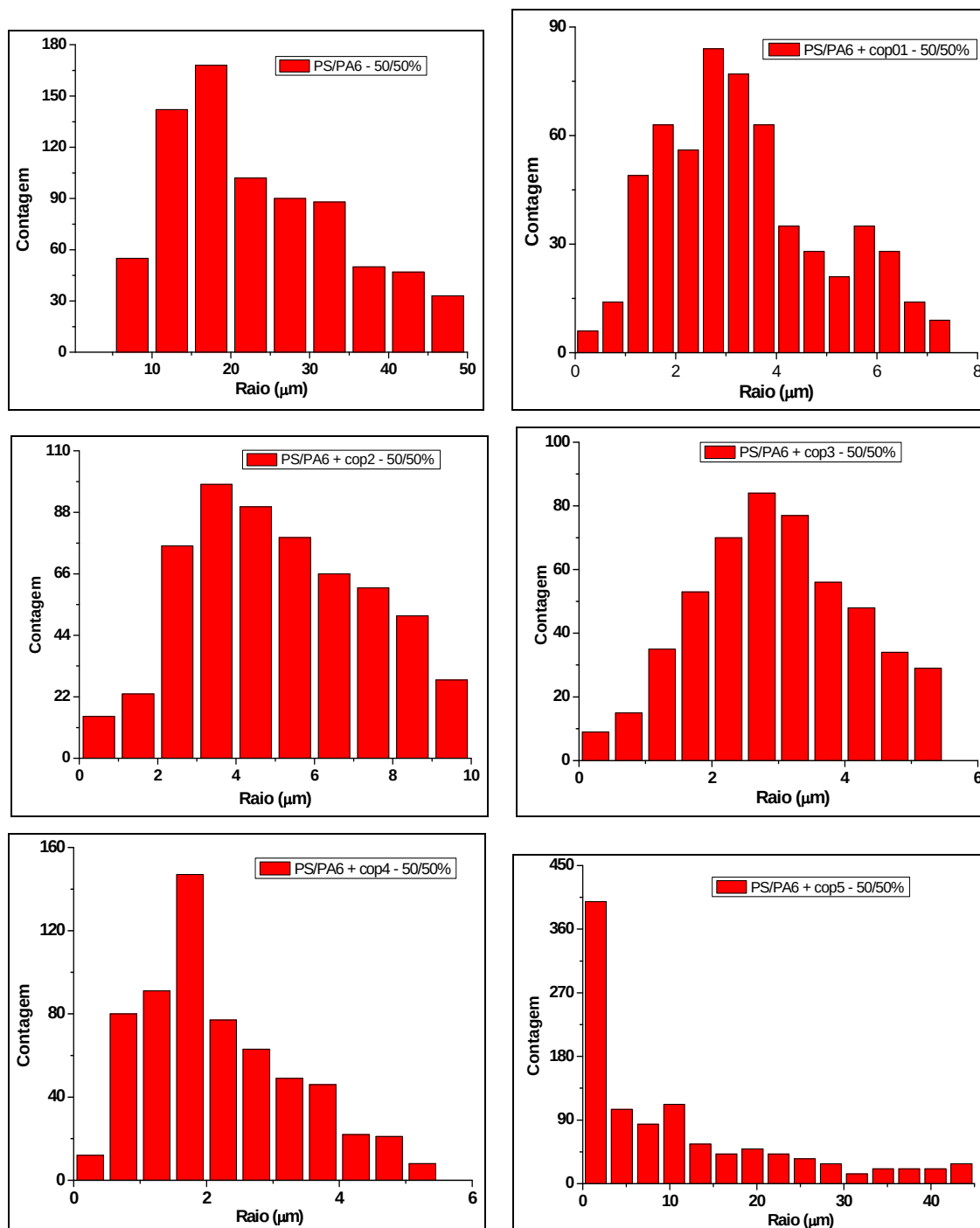


Figura 5.2.3: Histogramas de distribuição de tamanho das partículas das blendas PS/PA6, na composição 50/50%, pura e compatibilizadas.

Analisando as micrografias e as figuras anteriores é possível observar que os compatibilizantes atuaram de maneira significativa na morfologia das

blendas PS/PA6, reduzindo consideravelmente o tamanho das partículas de PS.

Entre os copolímeros utilizados, o copolímero 4 apresentou maior redução da fase dispersa, enquanto que no copolímero 5 a redução foi mínima. Este resultado está associado à estrutura química dos copolímeros. No caso, o copolímero 4 é o que contém maior porcentagem de PA6 em sua composição (33.1%), com enxertos de M_n igual a 2.4 kg/mol. Já o copolímero 5 é o que possui enxertos com baixa M_n (0.7 kg/mol), e apenas 13.3 % de PA6 em sua composição. Este resultado está de acordo com prévios estudos deste material [24], onde foi mostrado que quanto maior a massa molar dos enxertos de PA6, maior seu poder de compatibilização. Quanto maior o tamanho das cadeias do compatibilizante, maior será a espessura da interface, o que levará a uma redução da entalpia do sistema.

Através da figura 5.2.2 é possível afirmar que a % de PA6 nos copolímeros teve efeito mais significativo do que a M_n dos enxertos. Por exemplo, o copolímero 3 possui enxertos com a menor massa molar entre os cinco, porém, devido à quantidade de PA6 presente, apresentou um efeito de compatibilização tão bom quanto o copolímero 4. Comparando-se o efeito dos copolímeros 2 e 3, que possuem quantidades próximas de PA6 em suas composições – 21.3 e 23.5 %, respectivamente – o copolímero 3 foi sutilmente mais eficiente que o 2, mesmo possuindo enxertos com massa molar inferior. Este resultado pode estar associado ao tamanho da cadeia principal de PS: 34.3 e 33.9 kg/mol, para o copolímero 3 e 2, respectivamente. Quanto maior for a cadeia principal, maior será a distância entre os enxertos, possibilitando um maior grau de enovelamento destes, diminuindo portanto, a espessura da interface. Como já citado acima, este fenômeno deveria aumentar o tamanho médio das partículas, uma vez que aumenta a entropia do sistema. No entanto, o processo de enovelamento dos enxertos compete com o enovelamento da cadeia principal. Quanto maior sua massa molar, e quanto menores os enxertos, mais favorável será o enovelamento da cadeia toda do copolímero. Possivelmente é o que ocorre no copolímero 3: com os enxertos de baixa

massa molar, e com a cadeia principal maior, sua compatibilização se dá devido ao enovelamento de toda a cadeia, enquanto que nos outros copolímeros, prevalece o enovelamento dos enxertos.

As figuras 5.2.4 e 5.2.5 apresentam as Micrografias obtidas através de MEV dos sistemas 07 a 18, que correspondem aos nanocompositos obtidos a partir da blenda PS/PA6 (50/50%) e as argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B, com e sem adição do PS-g-PA6. Os raios médios R_v e R_n foram calculados, e são apresentados na tabela 5.2.3. Na figura 5.2.4, R_v e R_n são representados em função da M_n dos enxertos de PA6 e da porcentagem de PA6 em cada copolímero.

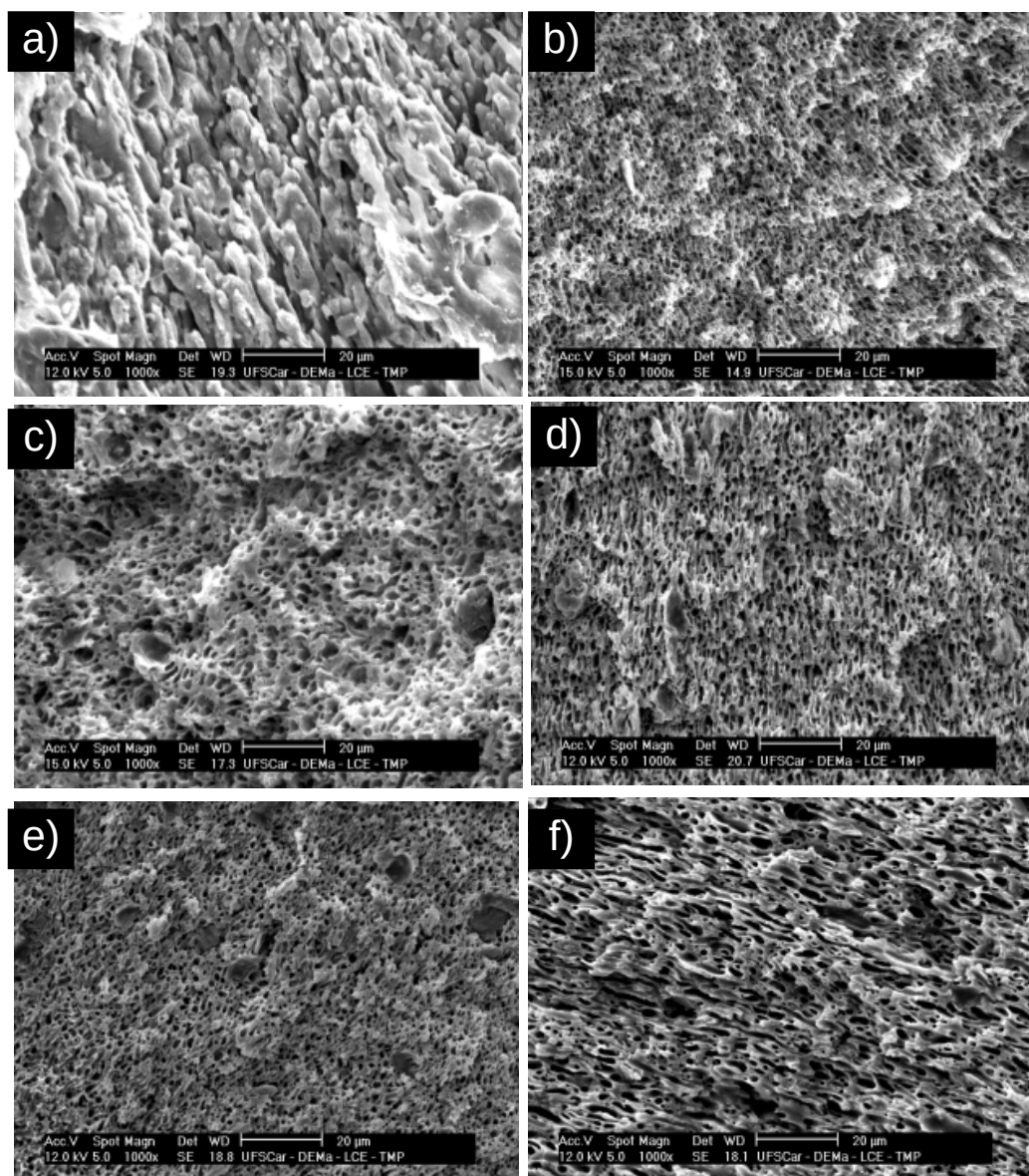


Figura 5.2.4: Micrografias de MEV. a) PS/PA6/20A, b) PS/PA6/20A/Cop1, c) PS/PA6/20A/Cop2, d) PS/PA6/20A/Cop3, e) PS/PA6/20A/Cop4, f) PS/PA6/20A/Cop5. Composição 50/50.

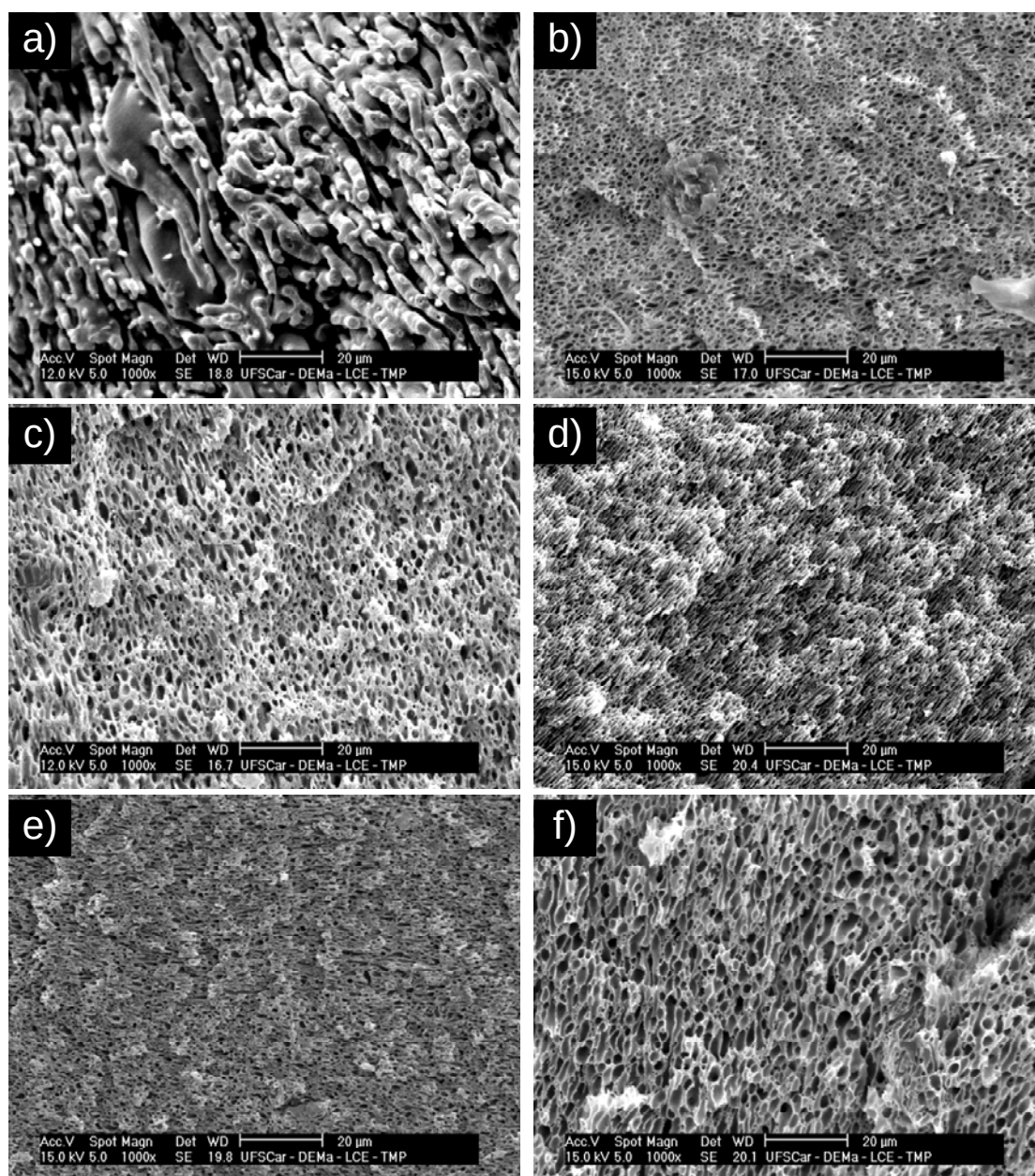


Figura 5.2.5: Micrografias de MEV. a) PS/PA6/30B, b) PS/PA6/30B/Cop1, c) PS/PA6/30B/Cop2, d) PS/PA6/30B/Cop3, e) PS/PA6/30B/Cop4, f) PS/PA6/30B/Cop5. Composição 50/50.

Tabela 5.2.2 Rv e Rn das blendas PS/PA6 (50/50%), na presença das argilas 20A e 30B e dos compatibilizantes.

Argila:	20A	20A	20A	20A	20A	20A
Compatibilizante:		cop1	cop2	cop3	cop4	cop5
Rv (μm)	Morfologia co-continua	3.2	4.7	4.5	1.6	5.2
Rn (μm)	Morfologia co-continua	2.0	2.8	2.4	1.1	2.8
Argila:	30B	30B	30B	30B	30B	30B
Compatibilizante:		cop1	cop2	cop3	cop4	cop5
Rv (μm)	2.8	2.1	3.9	3.5	2.0	5.2
Rn (μm)	2.2	1.4	2.1	1.8	1.1	2.8

Analisando as imagens acima e a figura 5.2.4, pode-se observar que o grau de compatibilização foi semelhante aos sistemas sem argila, isto é, o sistema contendo o copolímero 4 apresentou menor tamanho da fase dispersa, e o 5, o maior tamanho. Todos os sistemas contendo argila apresentaram uma redução no tamanho da fase dispersa com relação aos sistemas sem argila. Isto indica que as nanopartículas atuaram como um compatibilizante para estas blendas, atuando de maneira sinérgica aos copolímeros. No caso do copolímero 5, que apresentou pequena capacidade de compatibilização, o efeito da argila é ainda mais evidente. Porém, Rv e Rn para este copolímero ainda permaneceram maiores que os demais, apesar da presença das argilas, indicando que a influência dos copolímeros continuou significativa. O efeito dos copolímeros também está bastante evidente nas próprias imagens de MEV, onde se observa claramente a diferença na morfologia das blendas compatibilizadas em relação às não compatibilizadas, tanto no caso da blenda pura como na presença das argilas, estas últimas com estrutura altamente orientada (Figura 5.2.2a e 5.2.3a) sem a adição dos copolímeros. As argilas aumentam a viscosidade da fase com a qual apresentam maior interação, pois

proporcionam maior emaranhamento das cadeias. As argilas utilizadas neste trabalho apresentam melhor interação com a fase PA6; assim, as partículas de argila possivelmente estão concentradas nesta fase. Isto foi confirmado com os resultados obtidos via MET, que serão apresentados a seguir. Ao aumentar a viscosidade da PA6, a argila aumenta também seu poder de coalescência, favorecendo, portanto, a quebra das partículas de PS. Por esse mesmo motivo, é normal que a argila Cloisite 30B apresente maior poder de emulsificação, uma vez que possui melhor interação com a PA6 em relação à Cloisite 20A.

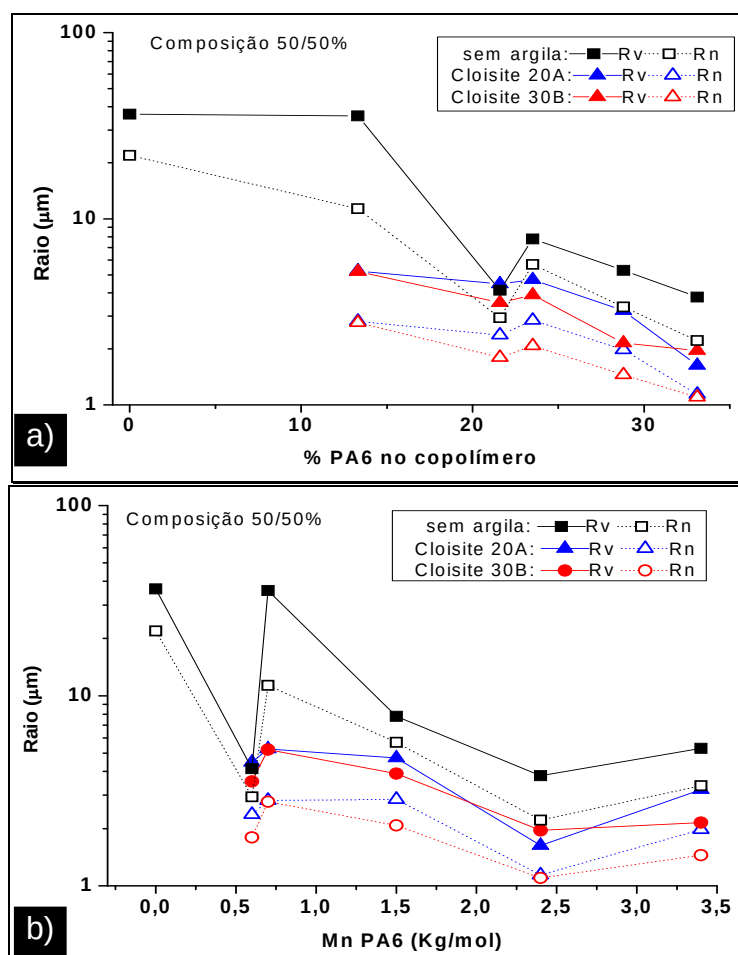


Figura 5.2.6: Rv e Rn partículas da fase dispersa na blenda PS/PA6 (50/50%) na presença das argilas e dos compatibilizantes, em função a) da % de PA6 presente em cada copolímero; b) Mn dos enxertos de PA6 em cada copolímero.

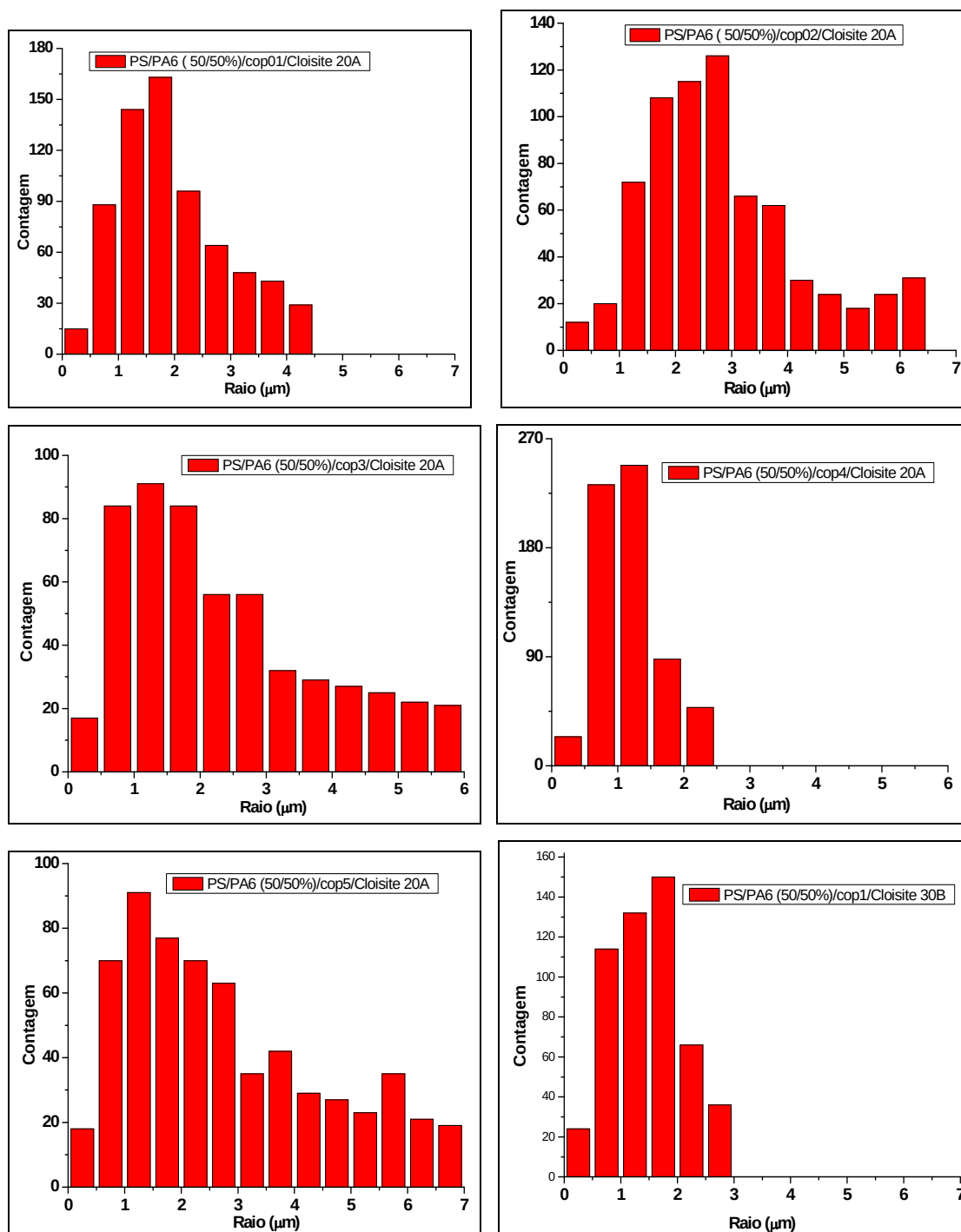


Figura 5.2.7: Histogramas de distribuição de tamanho das partículas das blenas PS/PA6, na composição 50/50%, compatibilizadas, na presença das Cloisites 20A e 30B.

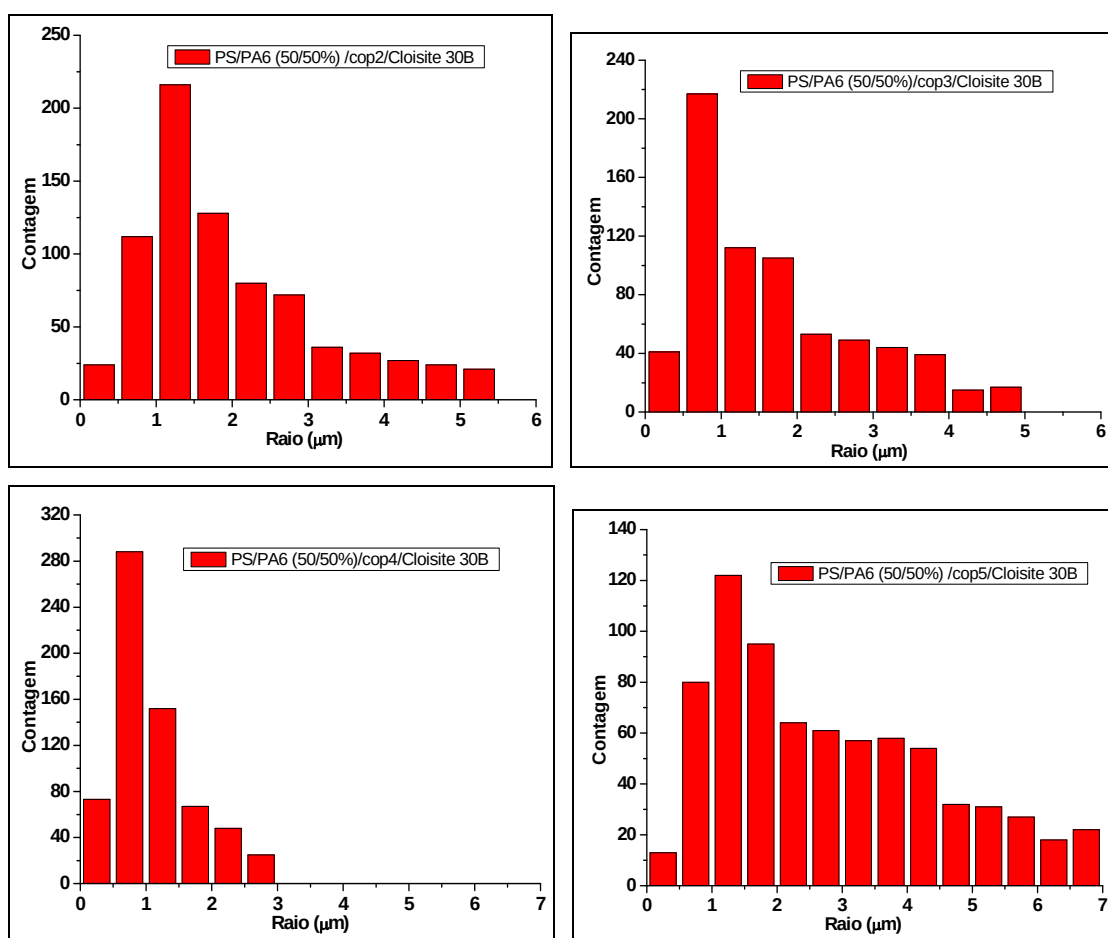


Figura 5.2.7: Continuação.

As imagens a seguir apresentam as imagens de MEV para as blendas PS/PA6, na composição 80/20 %, pura, compatibilizadas, com e sem as argilas 20A e 30B.

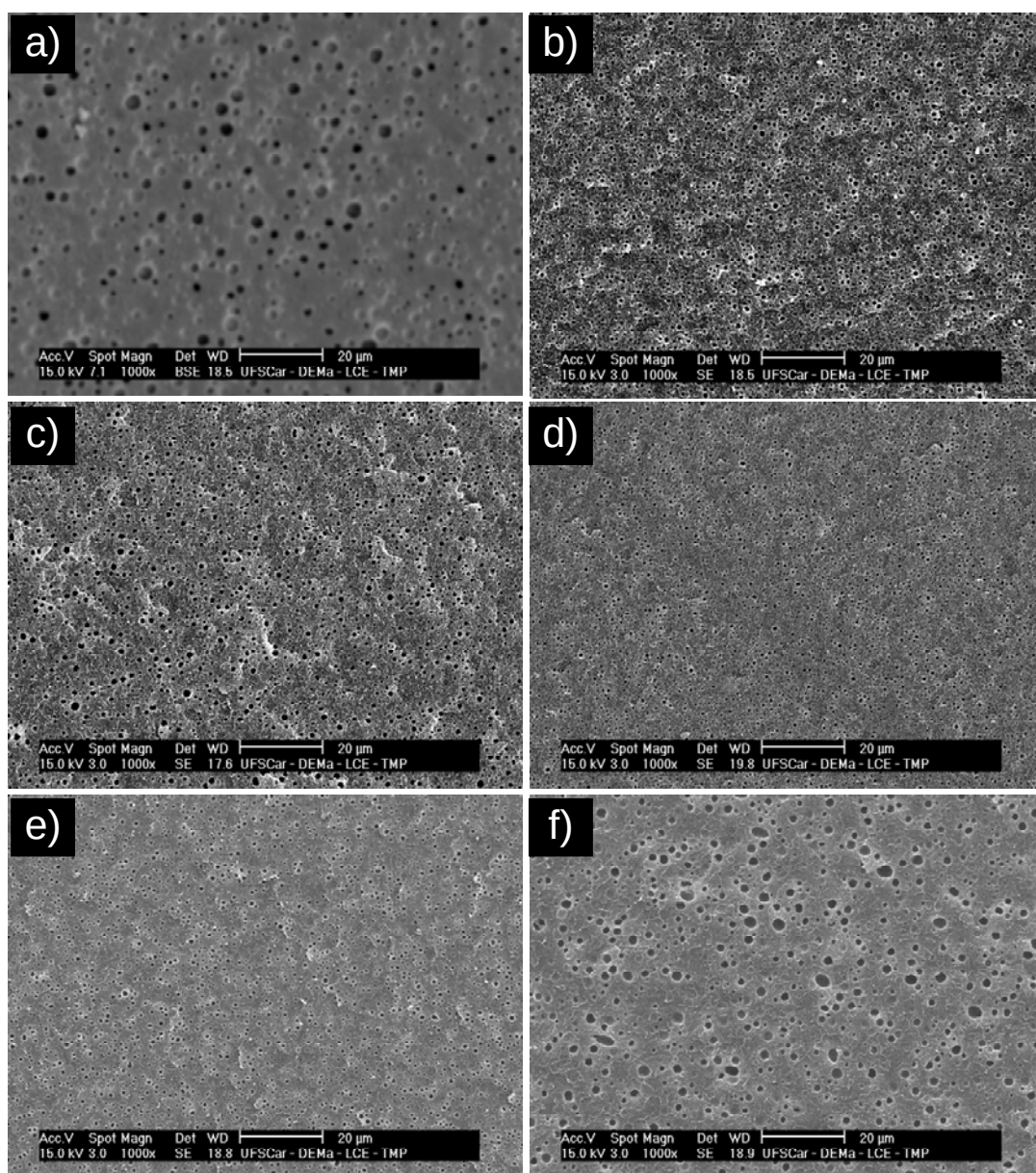


Figura 5.2.8: Micrografias de MEV para as blendas na composição 80/20%: a) PS/PA6, b) PS/PA6/Cop1, c) PS/PA6/Cop2, d) PS/PA6/Cop3, e) PS/PA6/Cop4, f) PS/PA6/Cop5.

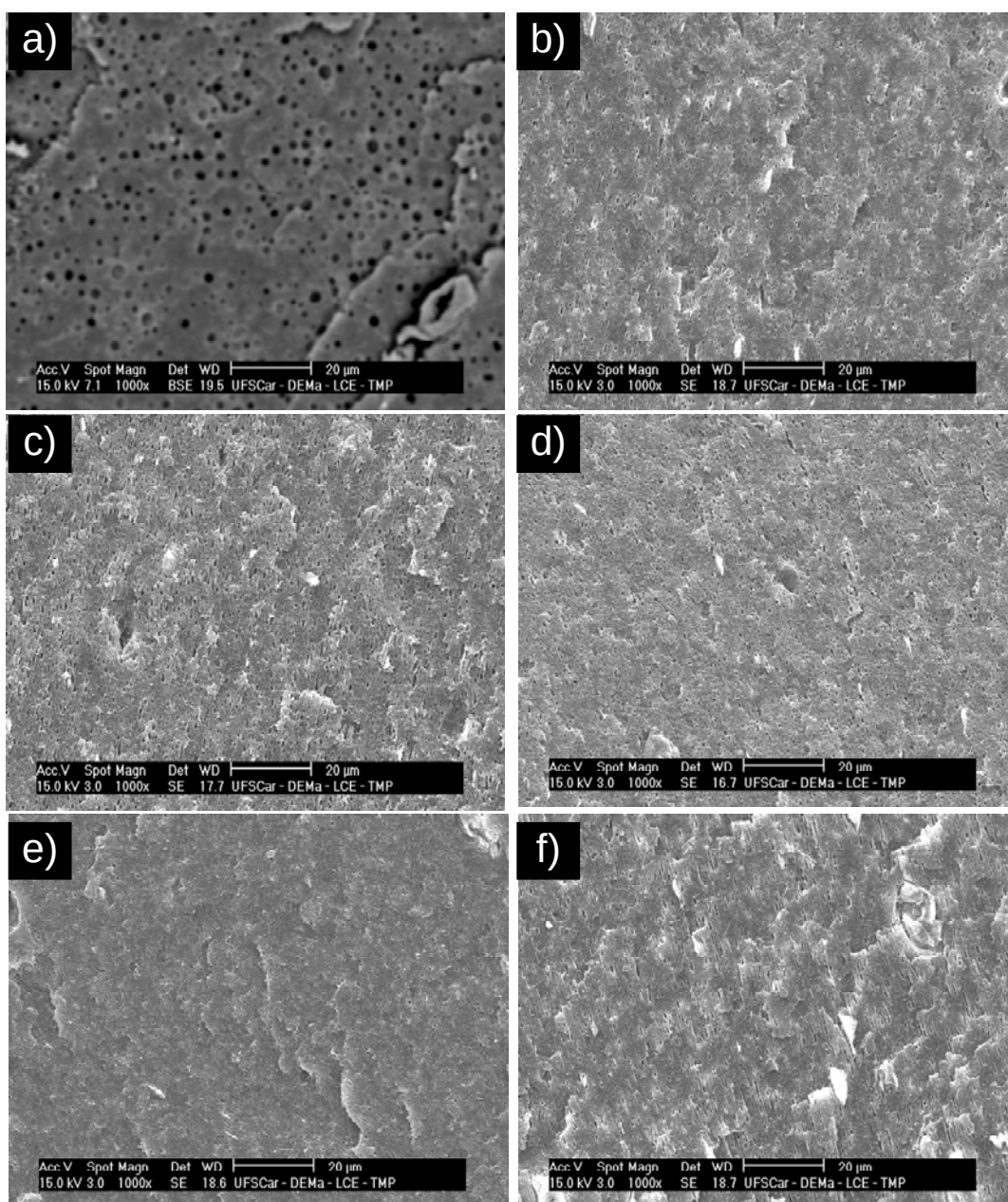


Figura 5.2.9: Micrografias de MEV para as blendas na composição 80/20% na presença da argila 20A. a) PS/PA6/20A, b) PS/PA6/Cop1 + 20A, c) PS/PA6/Cop2 + 20A, d) PS/PA6/Cop3 + 20A, e) PS/PA6/Cop4 + 20A, f) PS/PA6/Cop5 + 20A.

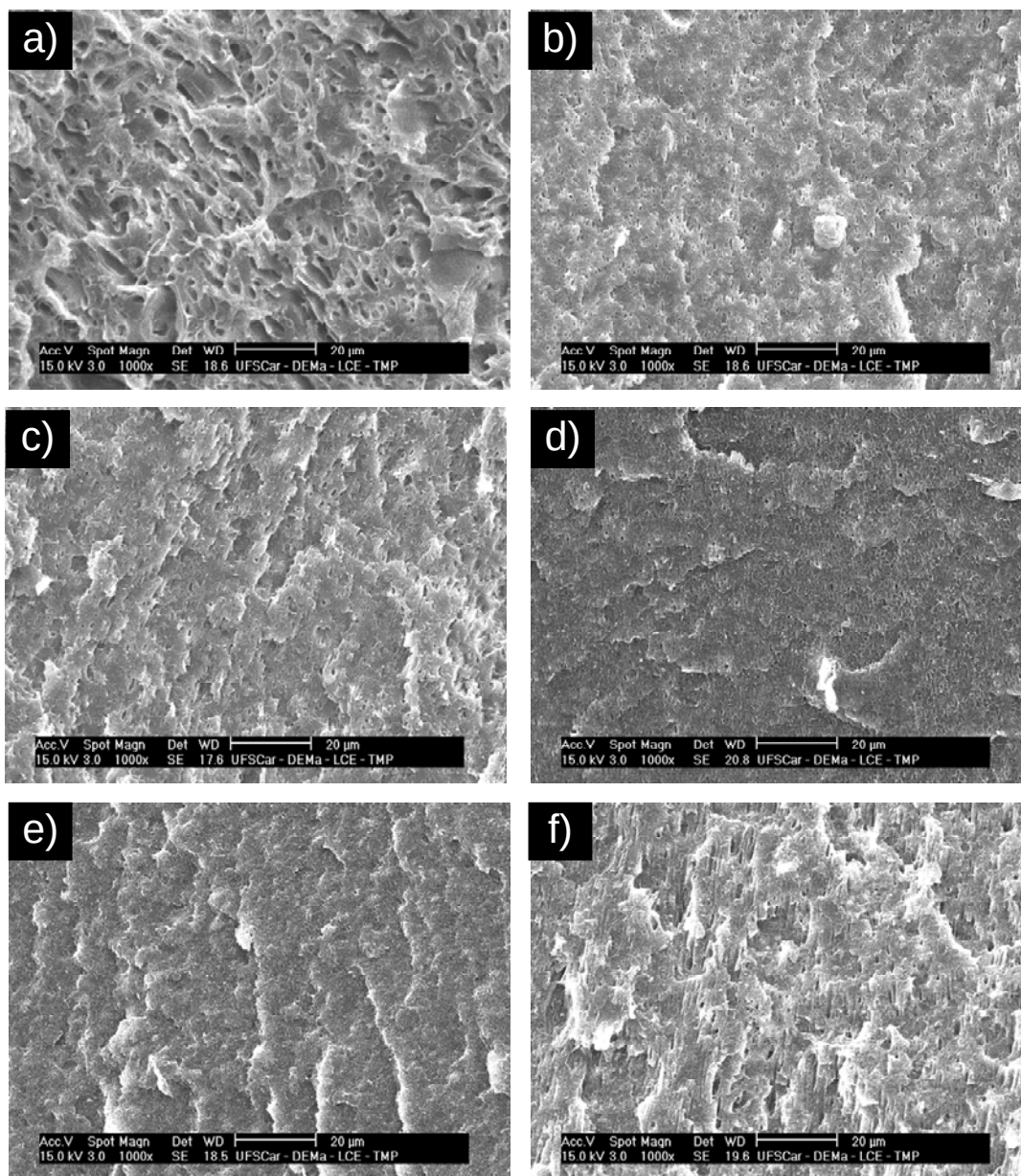


Figura 5.2.10: Micrografias de MEV para as blendas na composição 80/20% na presença da argila 30B e dos compatibilizantes. a) PS/PA6/30B b) PS/PA6/Cop1 + 30B, c) PS/PA6/Cop2 + 30B, d) PS/PA6/Cop3 + 30B, e) PS/PA6/Cop4 + 30B, f) PS/PA6/Cop5 + 30B.

Tabela 5.2.3: Rv e Rn das blendas PS/PA6 (80/20%), na presença das argilas 20A e 30B e dos compatibilizantes.

Argila/ Compatibilizante	---	Cop1	Cop2	Cop3	Cop4	Cop5
Rv (μm)	4.0	1.4	1.5	1.1	1.1	3.5
Rn (μm)	2.8	0.9	1.0	0.6	0.8	2.1
Argila/ Compatibilizante	20A	20A, cop1	20A, cop2	20A, cop3	20A, cop4	20A, cop5
Rv (μm)	2.8	1.0	1.3	1.0	0.7	1.1
Rn (μm)	2.2	0.8	0.9	0.7	0.6	0.8
Argila/ Compatibilizante	30B	30B, cop1	30B, cop2	30B, cop3	30B, cop4	30B, cop5
Rv (μm)	5.8	1.2	1.5	1.1	0.8	2.6
Rn (μm)	3.4	0.9	0.9	0.8	0.6	1.6

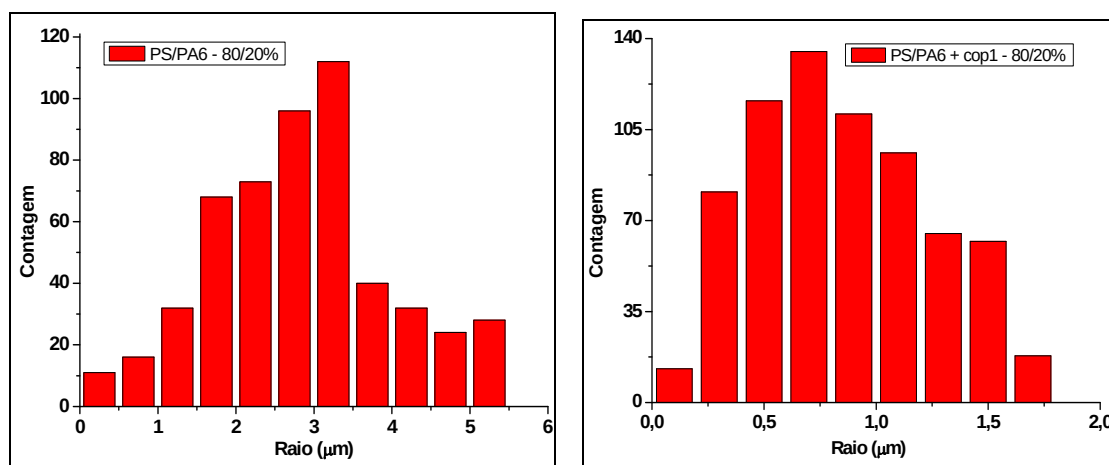


Figura 5.2.11: Histogramas de distribuição de tamanho das partículas das blendas PS/PA6 na composição 80/20%, pura e compatibilizadas, com e sem adição das Cloisites 20A e 30B.

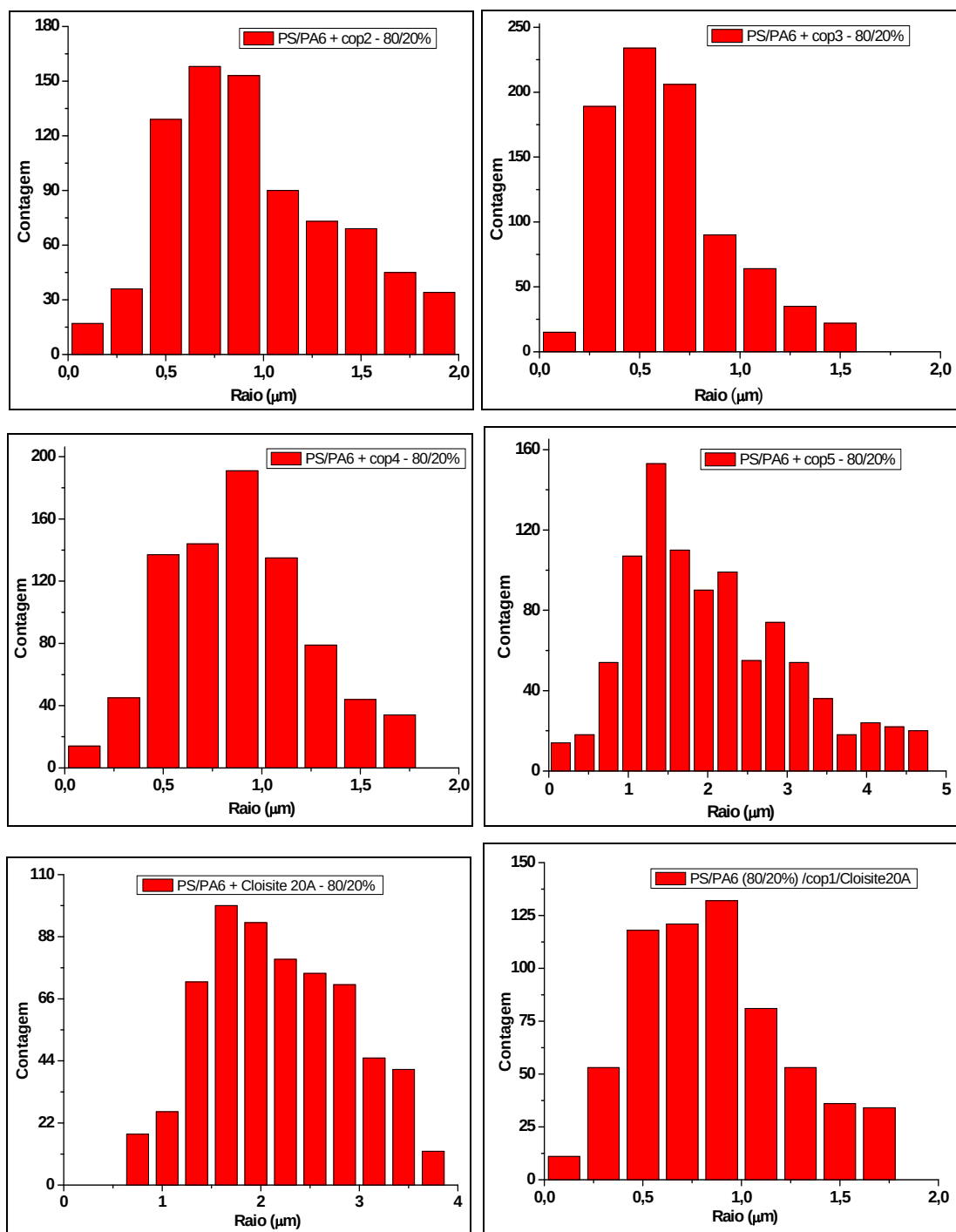


Figura 5.2.11: Continuação.

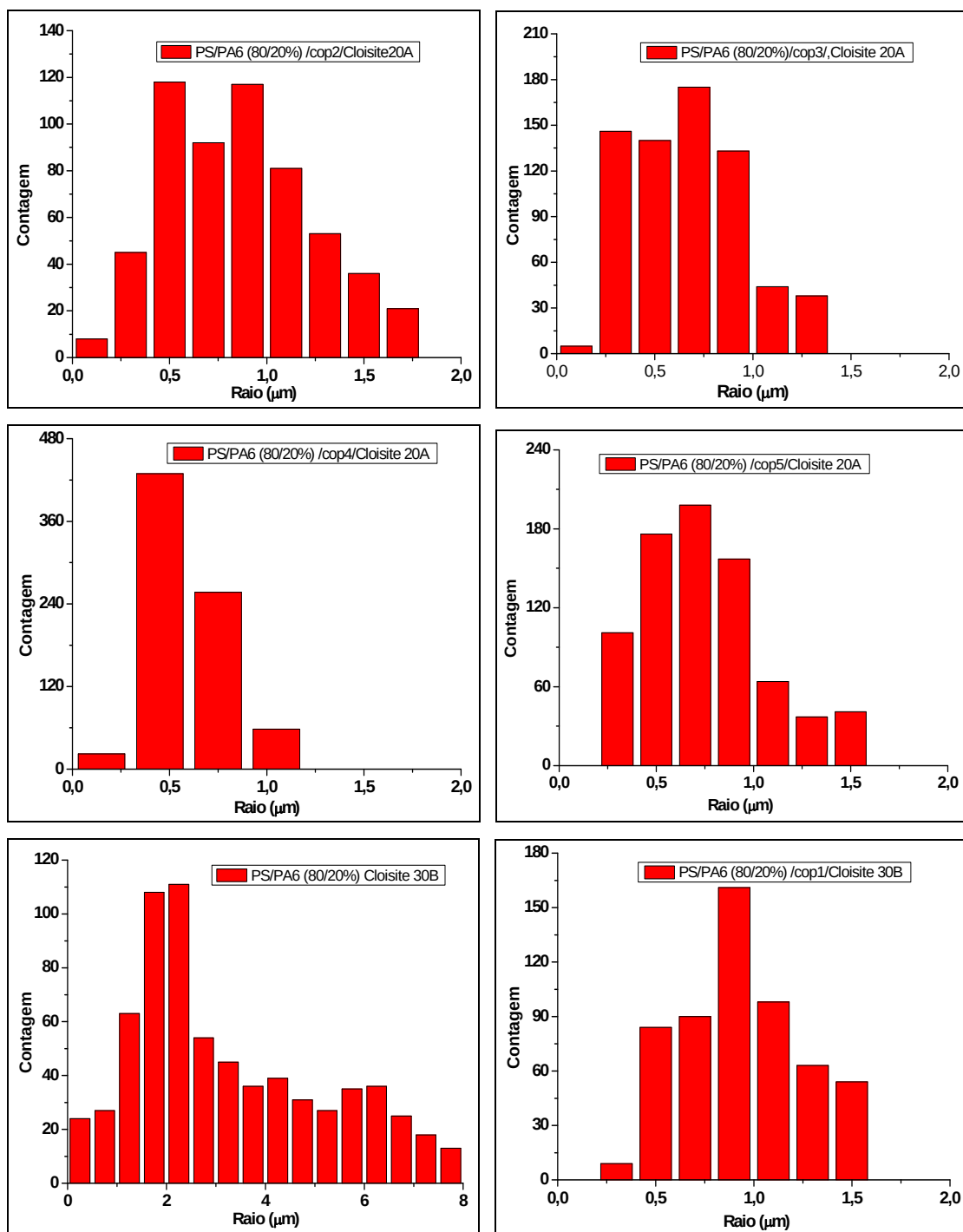


Figura 5.2.11: Continuação.

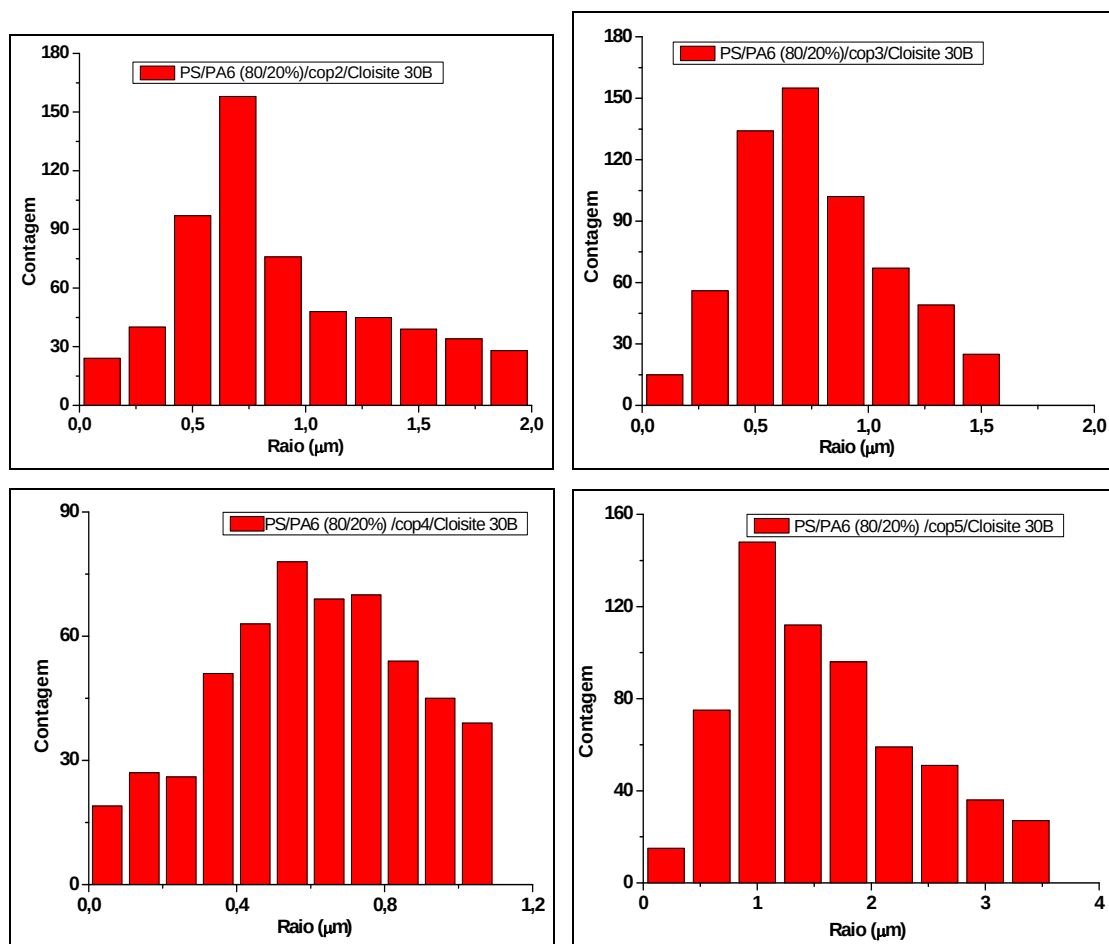


Figura 5.2.11: Continuação.

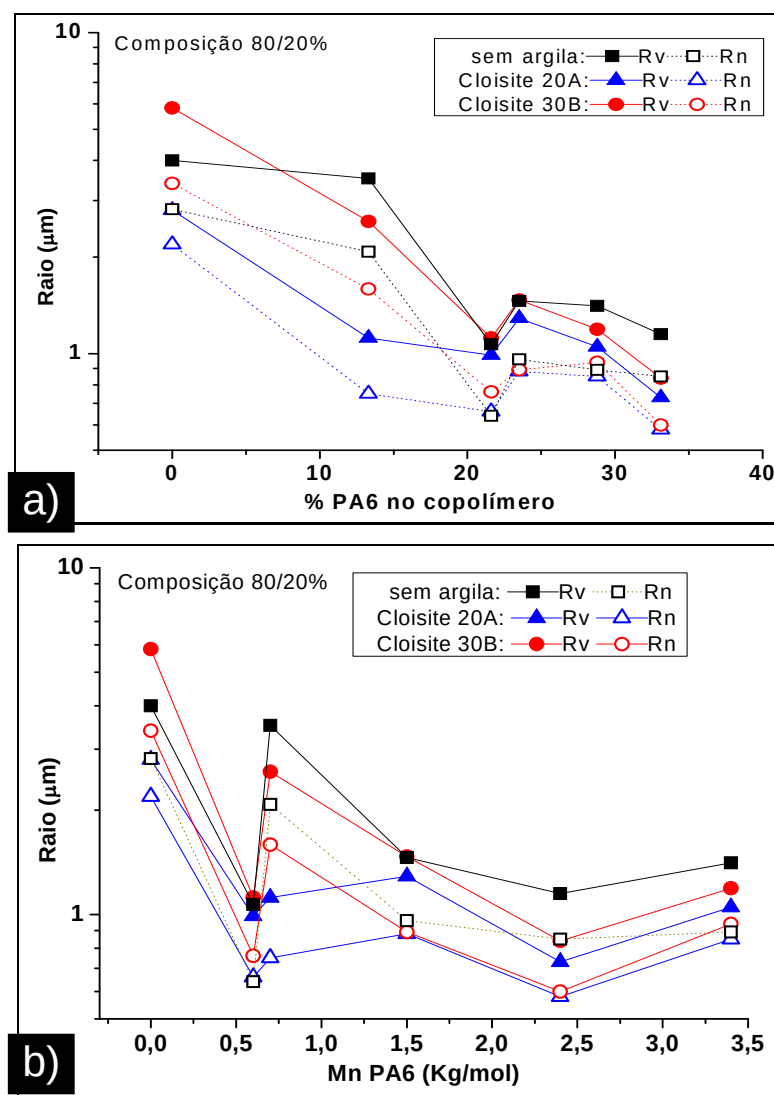


Figura 5.2.12: Tamanho do raio médio das partículas da fase dispersa na blenda PS/PA6 (80/20%) na presença das argilas e dos compatibilizantes, em função a) da % de PA6 presente em cada copolímero; b) Mn dos enxertos de PA6 em cada copolímero

Com a mudança da composição de 50/50% para 80/20%, houve uma inversão de fases, ou seja, a fase dispersa passou a ser a PA6. Neste caso a extração da PA6 foi feita com ácido fórmico. O tamanho médio das partículas da fase dispersa neste caso foi menor que aquele obtido para o PS na composição 50/50%, indicando a ocorrência de coalescência. Este efeito já foi observado em estudos anteriores [22].

5.3 Análises dos nanocompósitos via MET

Neste item estão apresentadas as micrografias representativas das microestruturas observadas para alguns dos materiais preparados neste trabalho, tendo sido escolhidas pelo aspecto global encontrado para cada uma das amostras observadas em várias regiões.

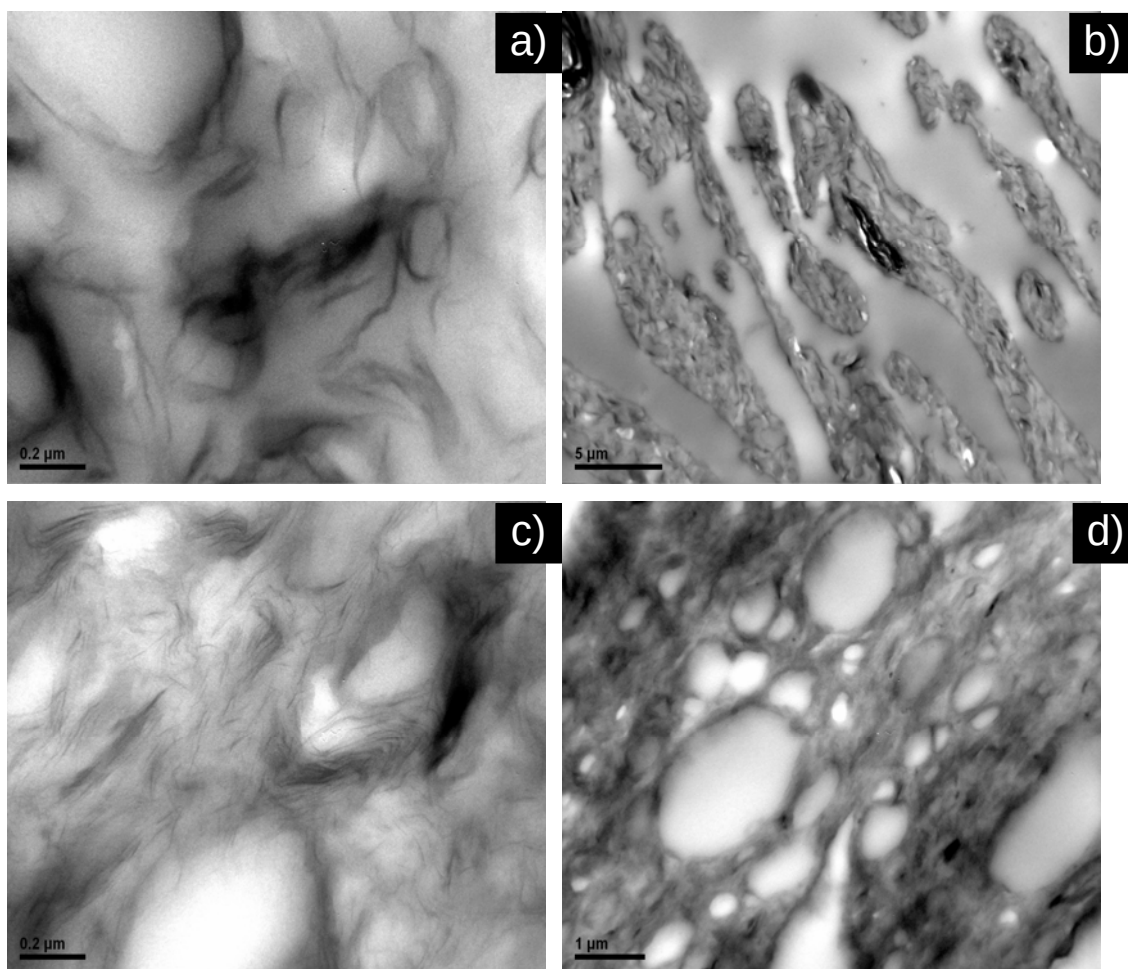


Figura 5.3.1 Micrografia da blenda 50/50 PS/PA6, na presença das argilas a) e b) Cloisite 20A, c) e d) Cloisite 30B.

Pode-se observar claramente que a argila está localizada na fase PA6, a fase mais escura nas figuras anteriores. Também é evidente a presença de aglomerados, para ambas as argilas, indicando que não houve esfoliação total nos sistemas. Quanto à morfologia, observa-se uma possível estrutura co-contínua no caso da blenda com a Cloisite 20A (figura 5.3.1a e b), e para a

Cloisite 30B, a estrutura é composta pela PA6 como matriz, e o PS em diferentes tamanhos como fase dispersa.

As Figuras 5.3.2 e 5.3.3 apresentam as micrografias das blendas na composição 50/50 % (m/m) na presença das argilas, compatibilizadas com alguns dos copolímeros estudados.

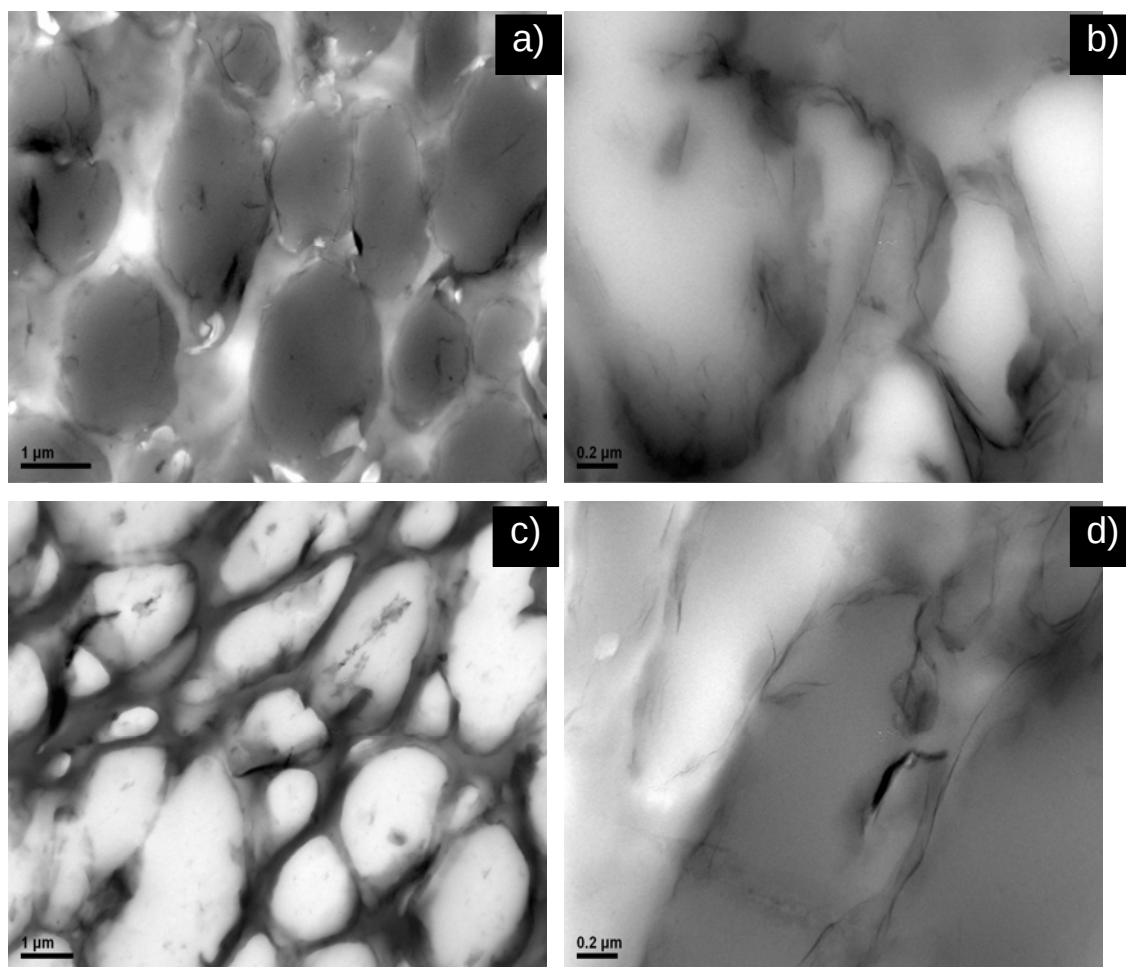


Figura 5.3.2 Micrografia da blenda 50/50 PS/PA6, na presença da argila Cloisite 20A, compatibilizadas com: a) e b) copolímero 01; c) e d) com o copolímero04.

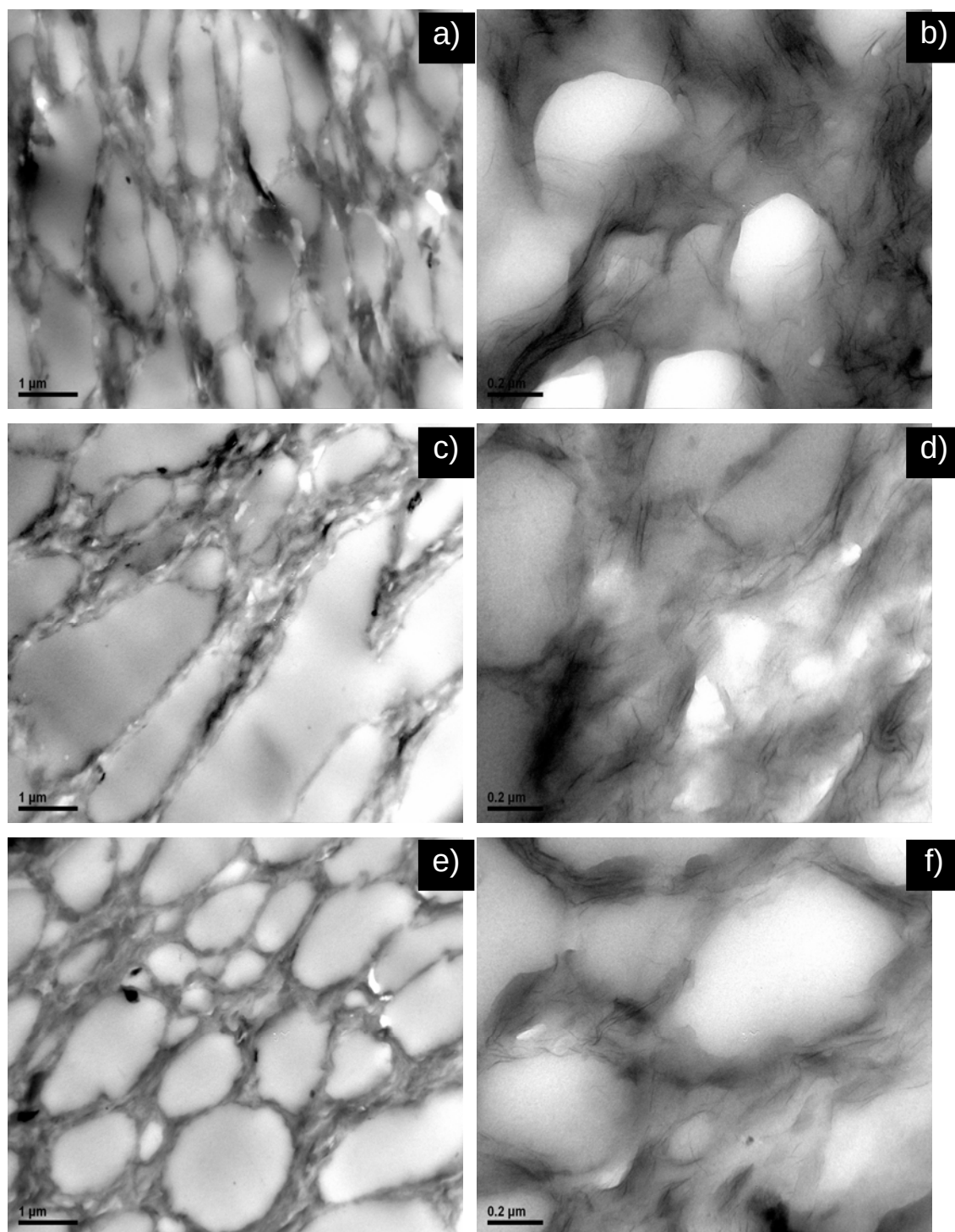


Figura 5.3.3 Micrografia da blenda 50/50 PS/PA6, na presença da argila Cloisite 30B, compatibilizadas com: a) e b) copolímero 01; c) e d) copolímero 02; e) e f) copolímero 04.

Como se pode observar nas micrografias acima, os copolímeros não influenciaram a localização da argila nas blendas, que continua na fase PA6. As morfologias são similares às das blendas não compatibilizadas, porém, com menores tamanhos de partículas de PS, o que está de acordo com as micrografias obtidas via MEV. Com relação à esfoliação das camadas de argila, as blendas com a Cloisite 20A estão levemente menos aglomeradas do que nas blendas com a Cloisite 30B. Isto ocorre possivelmente devido à melhor interação da Cloisite 30B com a PA6, o que leva à uma maior concentração de argila na fase matriz com relação à Cloisite 20A.

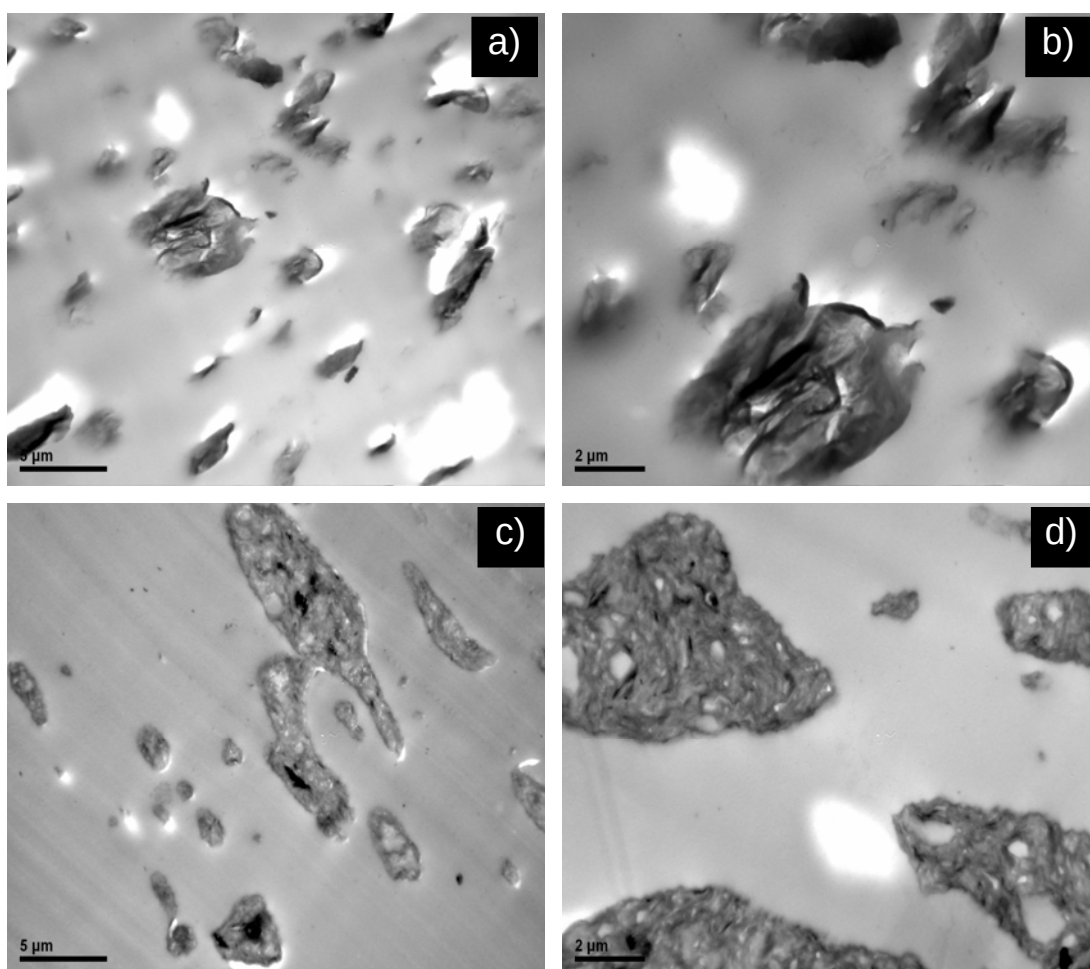


Figura 5.3.4 Micrografia da blenda 80/20 PS/PA6: a) e b) na presença da argila Cloisite 20A; c) e d) na presença da Cloisite 30B.

Na Figura 5.3.4 acima estão apresentadas as micrografias das blendas na composição 80/20 (m/m%) na presença das Cloisites 20A e 30B. Pode-se observar claramente as partículas de PA6, carregadas com argila, imersas na matriz de PS. A blenda contendo a Cloisite 30B (Figura 5.3.4 c e d), possui tamanho de fase dispersa maior que a blenda contendo a Cloisite 20A, e menor dispersão, indicando que esta argila (20A) possui melhor poder de compatibilização que a 30B, sem a presença de compatibilizantes, como já verificado nas imagens de MEV.

Com a adição de compatibilizantes o tamanho da fase dispersa diminui, como pode ser observado na Figura 5.3.5. Ainda nesta Figura, nota-se a presença de aglomerados, indicando que as condições de processamento não foram suficientes para esfoliar totalmente as camadas da argila, mesmo na presença de compatibilizantes. Também se pode afirmar que a estrutura dos copolímeros utilizados não influencia a dispersão e distribuição das argilas, sendo que a localização da argila em todos os casos foi sempre a mesma, a fase PA6.

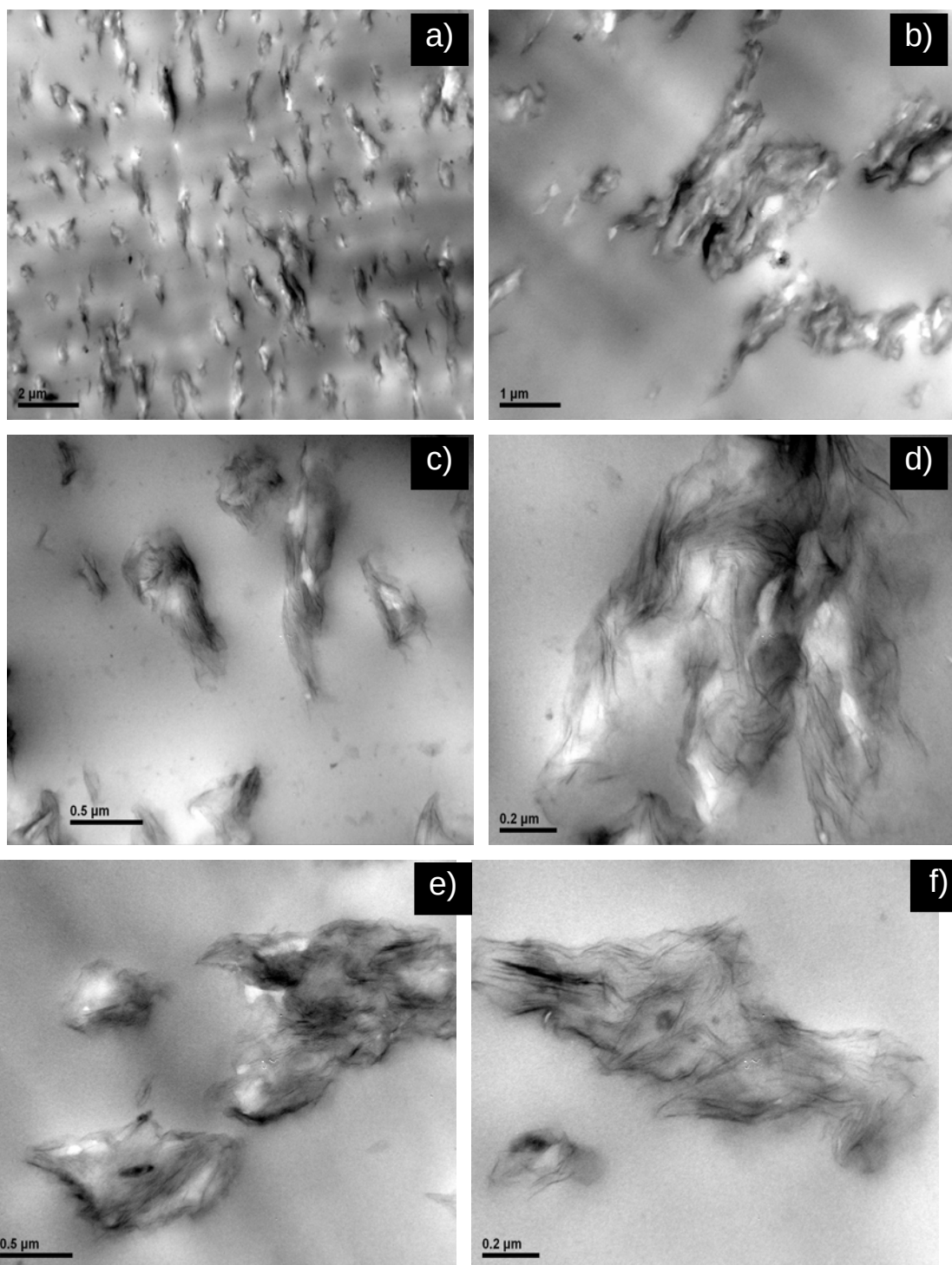


Figura 5.3.5 Micrografia da blenda 80/20 PS/PA6: a), b), c) e d) na presença da Cloisite 30B, compatibilizada com o copolímero 04; e) e f) na presença da Cloisite 30B, compatibilizada com o copolímero 02.

5.4 Análise térmica das blendas e dos nanocompósitos via DSC

As Figuras 5.4.1 a Figura 5.4.3 apresentam os termogramas obtidos por DSC para primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento dos polímeros puros, PA6 e PS, para as blendas PS/PA6, com e sem compatibilizantes, e para os copolímeros estudados.

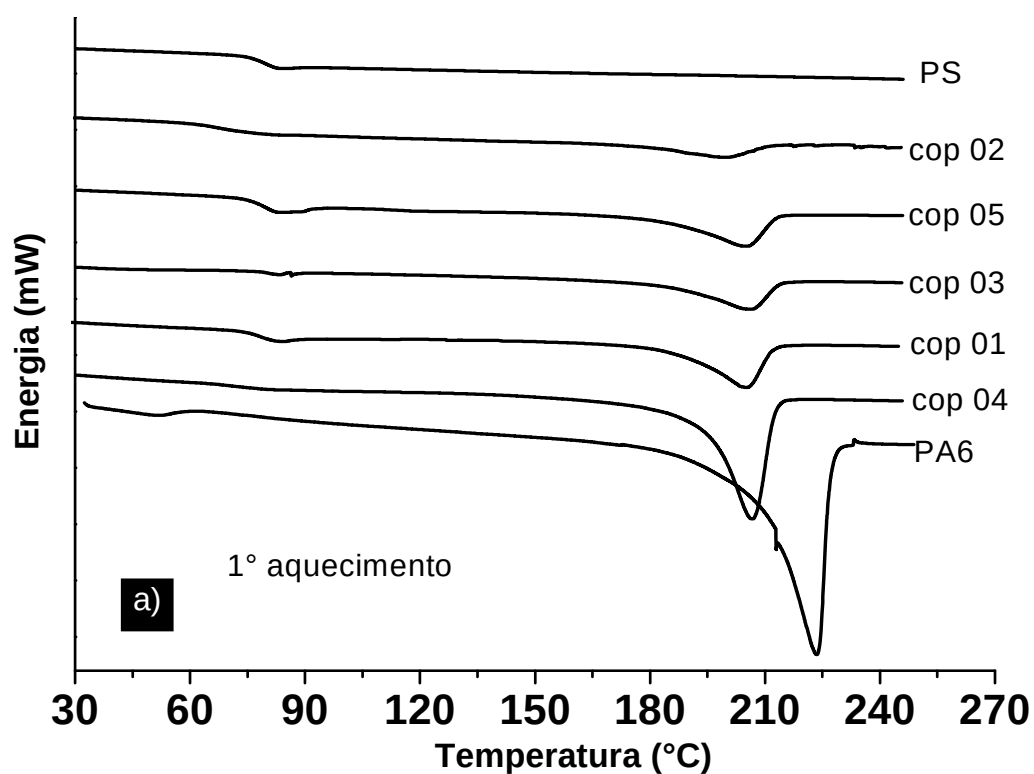


Figura 5.4.1: Termogramas de DSC para amostras de PA6, PS e dos copolímeros estudados: a) primeiro aquecimento; b) resfriamento e c) segundo aquecimento. Taxa de aquecimento/resfriamento: 10°C/min.

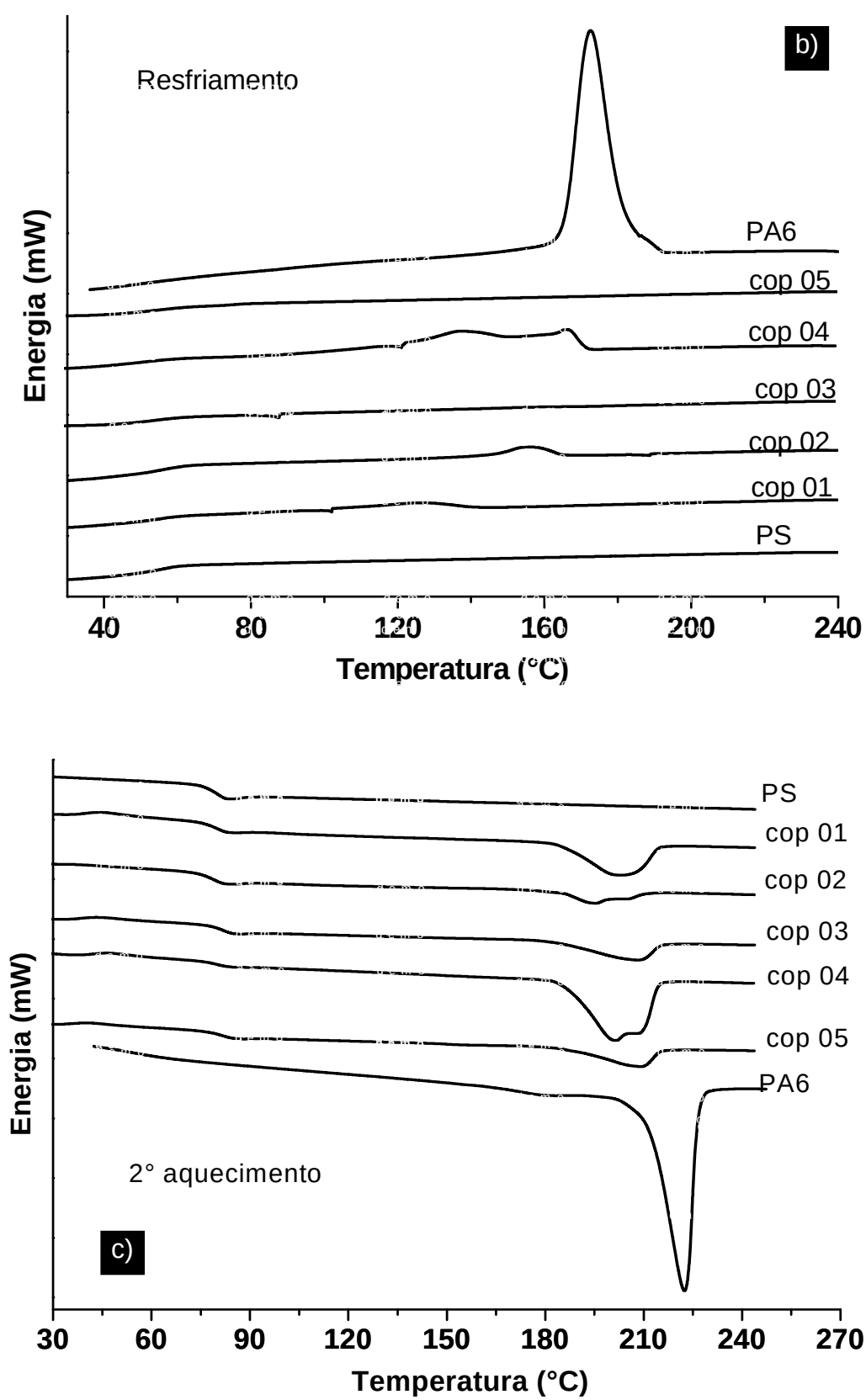


Figura 5.4.1: Continuação.

Tabela 5.4.1 Resultados das análises de DSC dos materiais utilizados

Material	1° aquecimento		Resfriamento			2° aquecimento		
	T _f (°C)	X _{cPA6} (%)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	X _{cPA6} (%)
PA6	223	61	173	-	98	-	222	42
Cop 01	215	46	-	153	4.7	210	216	39
Cop 02	212	22	176		3.4	204	213	16
Cop 03	215	47	-	-	-	211	217	29
Cop 04	215	81	183	163	21	210	218	64
Cop 05	213	49	-	-	-	206	214	33

No caso dos copolímeros é possível observar um pequeno pico de cristalização na curva de resfriamento, por volta de 153°C e 176°C (copolímeros 1 e 2, respectivamente) e dois picos em 183°C e 163°C no copolímero 4. Estes picos indicam a presença nestes copolímeros de cadeias de homo-PA6 que não foram totalmente eliminadas durante o processo de extração por solvente, como explicado no item 2.3. No entanto, nas curvas de aquecimento, a área sob os picos de fusão destes copolímeros foram relativamente elevadas, comparadas às áreas sob os correspondentes picos de cristalização. Isto indica que a grande maioria das cadeias de PA6 cristalizaram a temperaturas bem mais baixas, e apenas uma pequena parte das cadeias de PA6 cristalizaram a altas temperaturas, devido à ação das partículas dispersas de PS, que atuaram como agentes nucleantes [76].

Na figura 5.4.2 estão apresentados os termogramas referentes às blendas PS/PA6, na composição 50/50 %, com e sem adição dos copolímeros. É possível afirmar que a presença do PS afeta drasticamente o comportamento de cristalização da PA6. Com relação à temperatura de cristalização, T_c, o PS promoveu uma antecipação na cristalização, com um aumento de cerca de 16°C com relação à PA6 pura. Esta antecipação da cristalização no resfriamento era esperada, uma vez que na composição em questão (50/50%), a PA6 constitui a fase matriz, onde as partículas dispersas do PS atuam como

heterogeneidades, ou agentes nucleantes, favorecendo a nucleação das cadeias da PA6.

Além da T_c , a fase PS também alterou as temperaturas de fusão, T_f , da PA6. Nas curvas do 2º aquecimento, as blendas apresentaram um pico de fusão em 214°C, além do pico referente à PA6, em 221°C. Este segundo pico de fusão pode indicar a presença de uma segunda fase cristalina da PA6, formada devido à presença do PS. Este pico em 214°C é referente à fase α da PA6, cuja formação foi induzida na presença do PS. Este resultado fica ainda mais evidente nas blendas onde o PS é a fase majoritária.

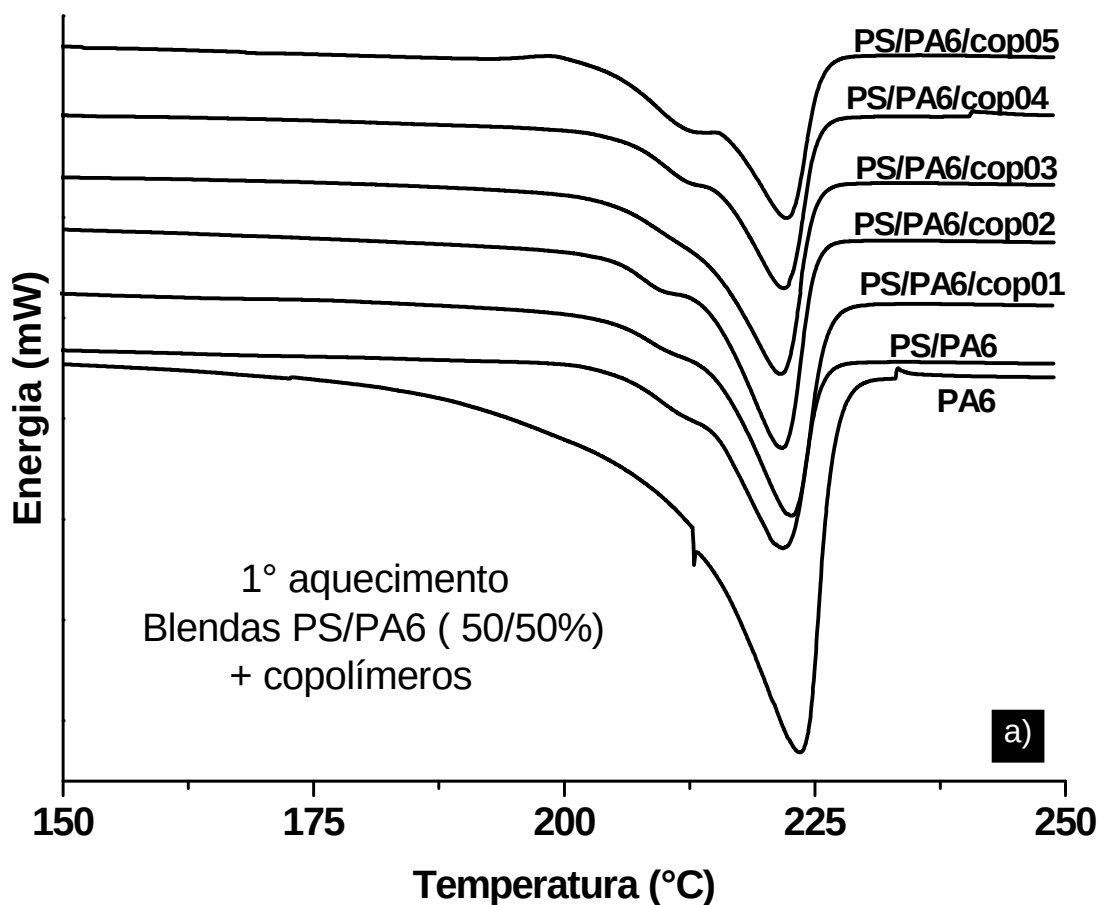


Figura 5.4.2: Termogramas de DSC para blendas PS/PA6 na composição 50/50%, com e sem adição dos copolímeros. a) e b) 1º e 2º aquecimentos; c) Resfriamento. Taxas de aquecimento e resfriamento: 10°C/min.

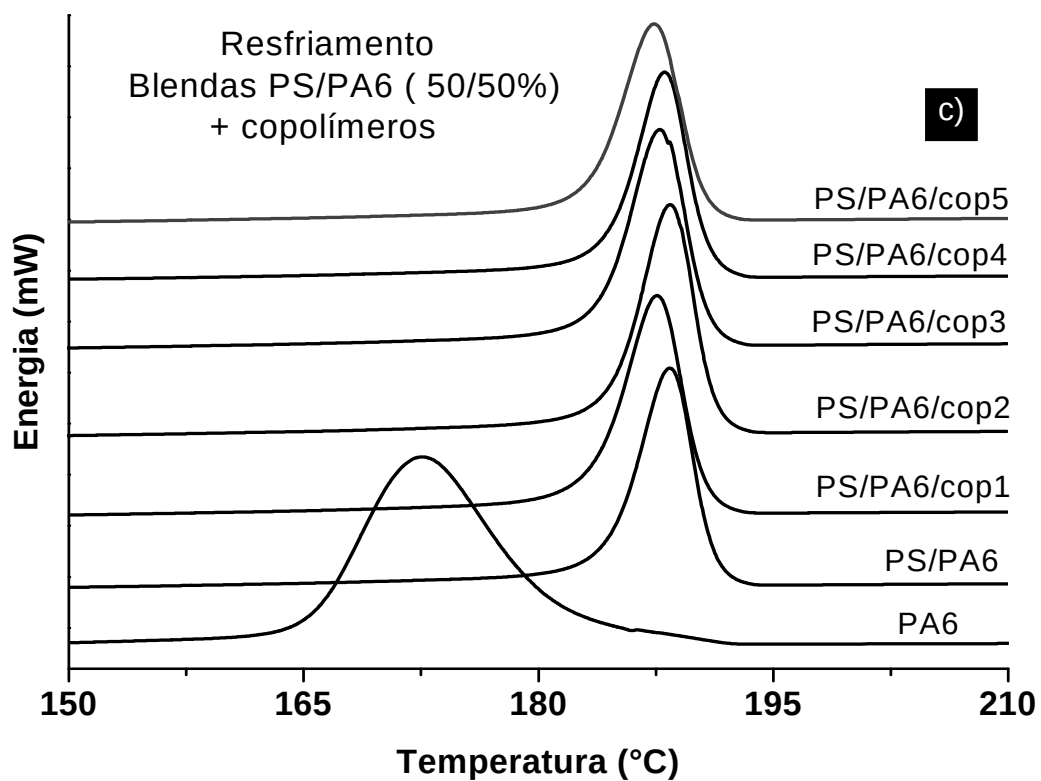
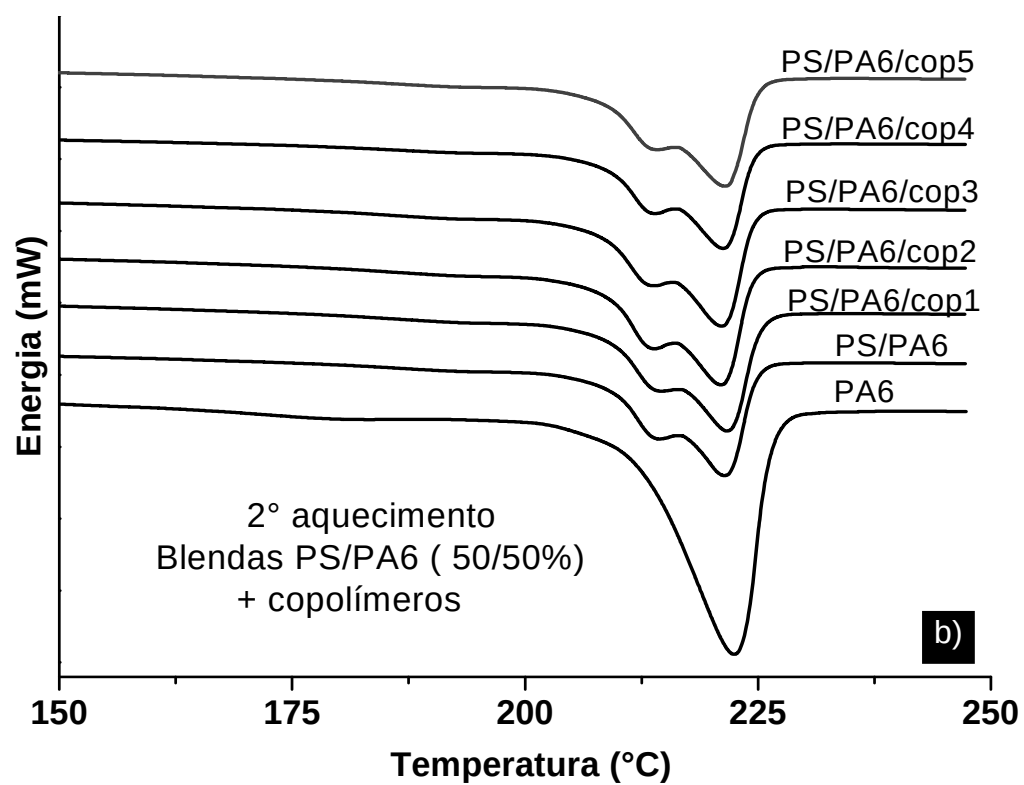


Figura 5.4.2: Continuação

Tabela 5.4.2 Resultados das análises de DSC das blendas preparadas. Composição da blenda PS/PA6: **50/50%**

Material	1° aquecimento			Resfriamento		2° aquecimento		
	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	X _c PA6 (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	X _c PA6 (%)
PA6	-	223	61	173	98	-	222	42
PS/PA6	212	221	45	188	52	214	221	40
PS/PA6/cop1	210	222	50	188	57	215	222	43
PS/PA6/cop2	210	222	46	188	53	214	221	43
PS/PA6/cop3	-	221	47	188	53	214	221	42
PS/PA6/cop4	212	222	40	188	47	214	221	36
PS/PA6/cop5	212	222	46	187	48	214	222	38

As figuras e a tabela a seguir apresentam os termogramas e os parâmetros cristalinos das blendas PS/PA6 na composição 80/20%. Neste caso, o segundo pico de fusão, por volta de 213°C, também observado na composição anterior, apresenta-se mais evidente, sendo até mesmo maior que o pico referente à PA6 pura. Além disso, com o aumento da fase PS na composição neste caso, houve uma sensível redução das temperaturas de fusão. De modo geral, quanto maior a quantidade de PS na blendas, menores as temperaturas de fusão da fase PA6.

Já com relação à T_c da PA6, para esta composição o comportamento foi oposto ao da composição 50/50%, sofrendo uma redução com relação à PA6 pura, para todas as blendas, sendo maior nas blendas compatibilizadas. Assim, no caso da composição com 80/20% em PS, os copolímeros influenciaram o comportamento de cristalização da PA6, o que não ocorreu na composição 50/50%. De maneira análoga, este fenômeno também era esperado, ou seja, uma vez ocorrida a inversão de fases, a PA6 agora constitui a fase dispersa. Dessa maneira, suas cadeias encontram-se confinadas na matriz de PS, o que gerou o impedimento estérico das cadeias de PA6. Com relação à presença dos copolímeros, também era esperado que a cristalização fosse ainda mais dificultada, já que eles promovem uma redução do tamanho de partícula,

tornando as cadeias de PA6 ainda mais confinadas e imobilizadas devido à restrição na mobilidade molecular. Por este motivo, o copolímero 4, que apresentou-se como melhor emulsificante entre os cinco, levando à formação do menor tamanho de partícula da fase dispersa como observado através das micrografias de MEV, foi o que apresentou menor entalpia de cristalização e a menor T_c (163°C).

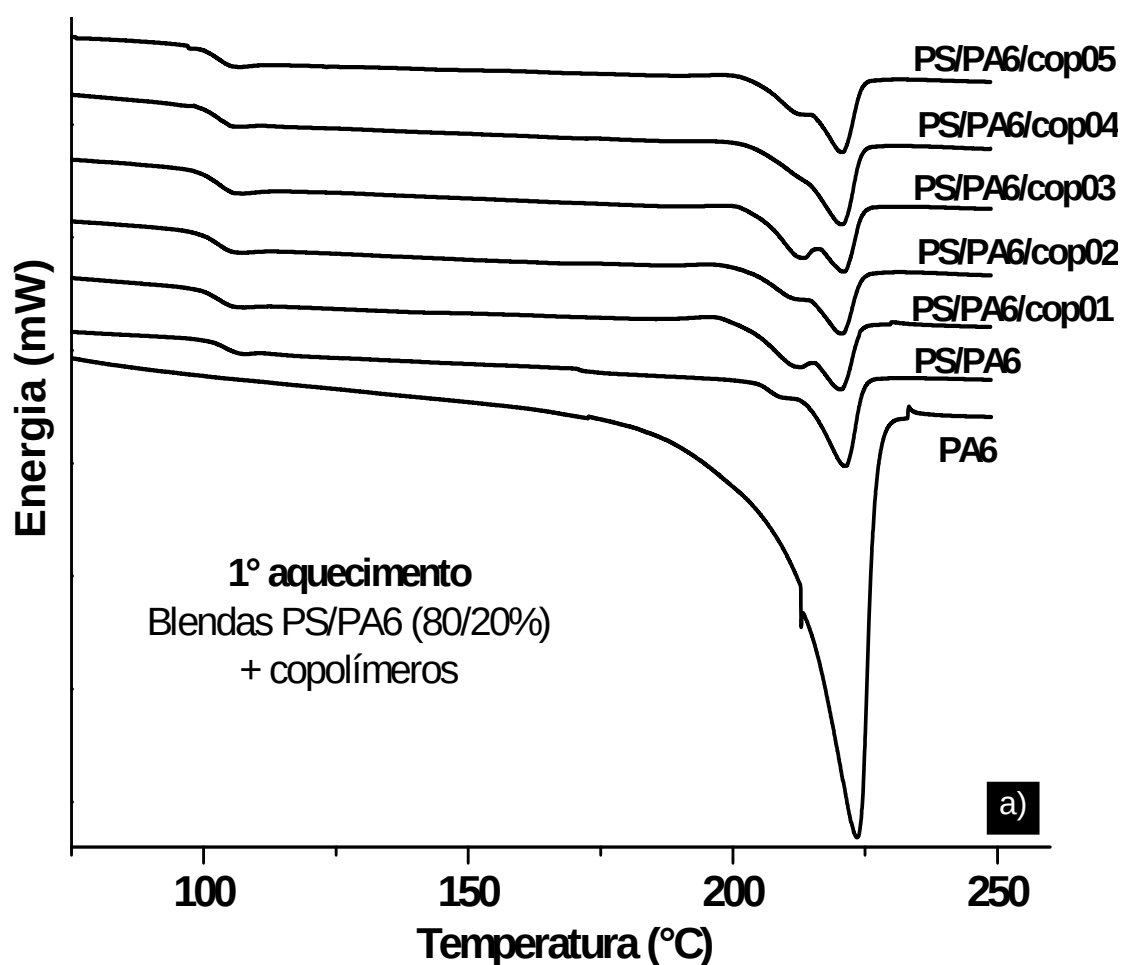


Figura 5.4.3: Termogramas de DSC para blendas PS/PA6 na composição 80/20%, com e sem adição dos copolímeros. a) e b) 1° e 2° aquecimentos; c) Resfriamento. Taxas de aquecimento/resfriamento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

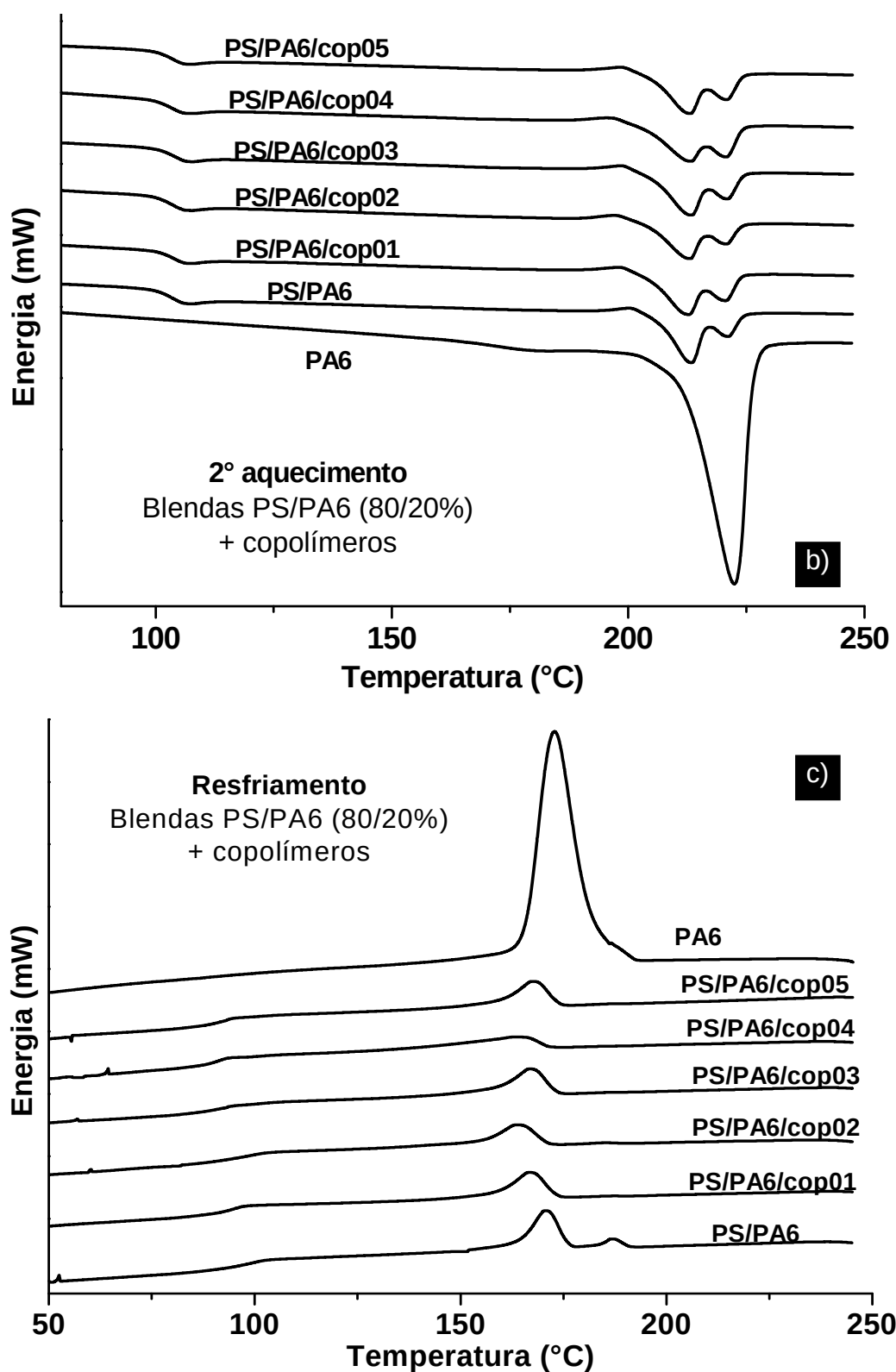


Figura 5.4.3: Continuação.

Tabela 5.4.3 Resultados das análises de DSC das blendas preparadas.
Composição da blenda PS/PA6: **80/20%**

Material	1º aquecimento			Resfriamento			2º aquecimento		
	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	X _{CPA6} (%)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	X _{CPA6} (%)
PA6	213	223	61	173	-	98	-	222	42
PS/PA6	210	221	41	171	187	16	213	220	43
PS/PA6/cop1	212	220	47	166	-	11	213	220	43
PS/PA6/cop2	212	221	37	164	-	10	213	220	37
PS/PA6/cop3	213	221	46	167	-	12	213	221	45
PS/PA6/cop4	214	221	46	163	-	9	213	221	46
PS/PA6/cop5	213	221	42	167	-	11	213	221	42

5.5 Análise térmica dos nanocompósitos via TG

A figura 5.5.1 apresenta os gráficos de TG obtidos para os polímeros utilizados, PS e PA6, e para os copolímeros PS-g-PA6 utilizados como compatibilizantes. Na Tabela 5.5.1 são apresentados valores de temperatura para 10% e 50% de perda de massa (T_{10%} e T_{50%}) e o valor obtido para a temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa dos materiais, calculado a partir da derivada primeira da curva de TGA (DTGA).

Os termogramas das blendas obtidas PS/PA6, com e sem a presença dos copolímeros PS-g-PA6 estão apresentadas na Figura 5.5.2, e seus respectivos valores de T_{10%}, T_{50%} e DTGA estão na Tabela 5.5.2.

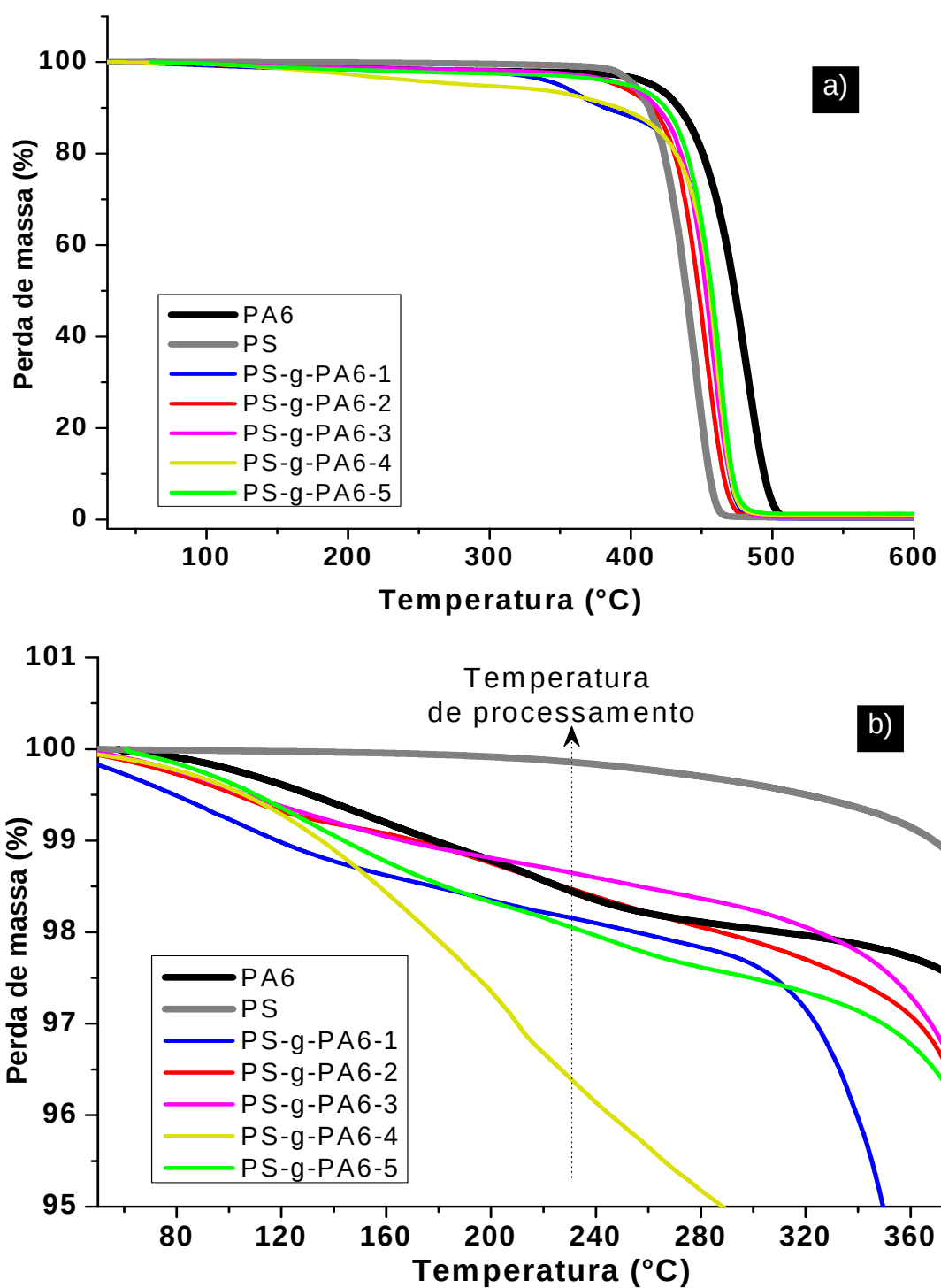


Figura 5.5.1 Curvas de TGA comparativas para o PS, a PA6 e para os copolímeros PS-g-PA6 utilizados como compatibilizantes. a) Toda a faixa de temperatura. b) Região de 50 a 375°C expandida. c) Região de 375 a 600 °C expandida.

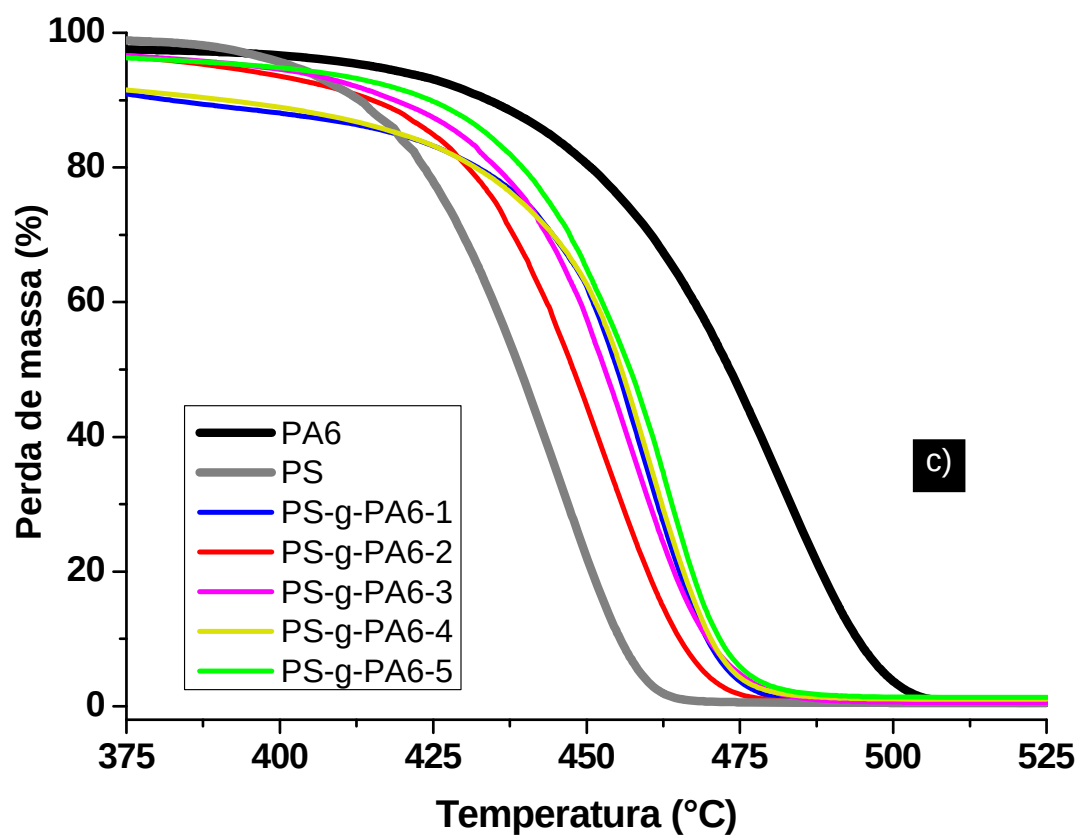


Figura 5.5.1 Continuação.

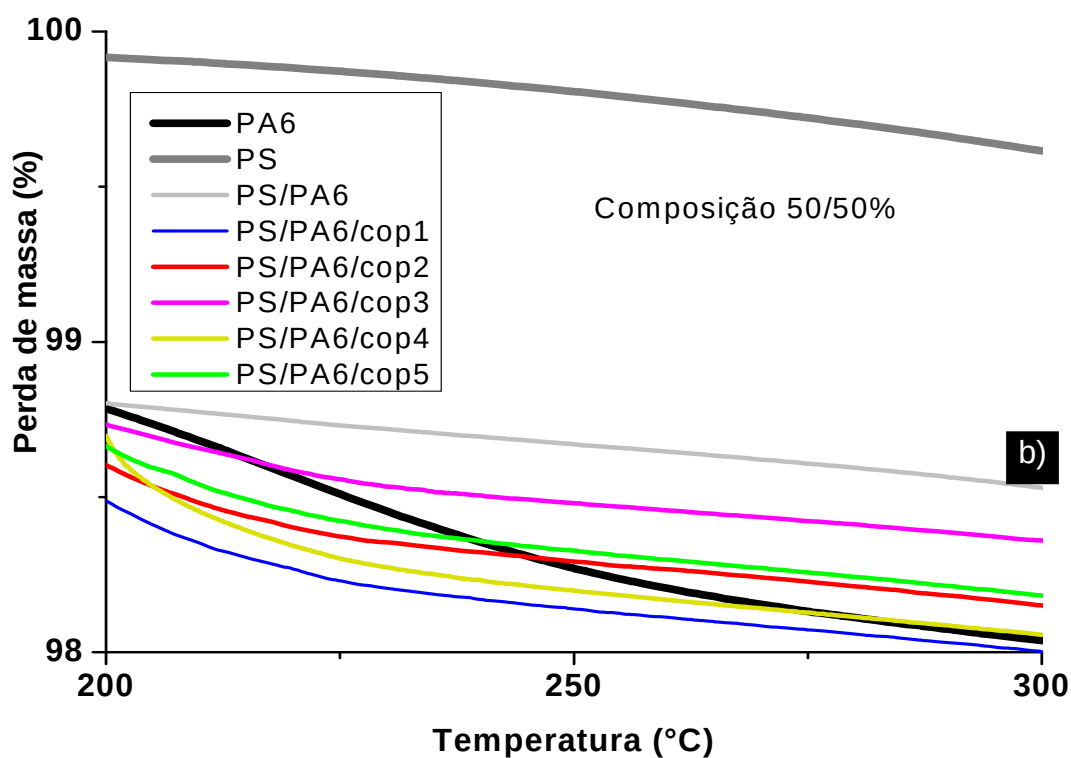
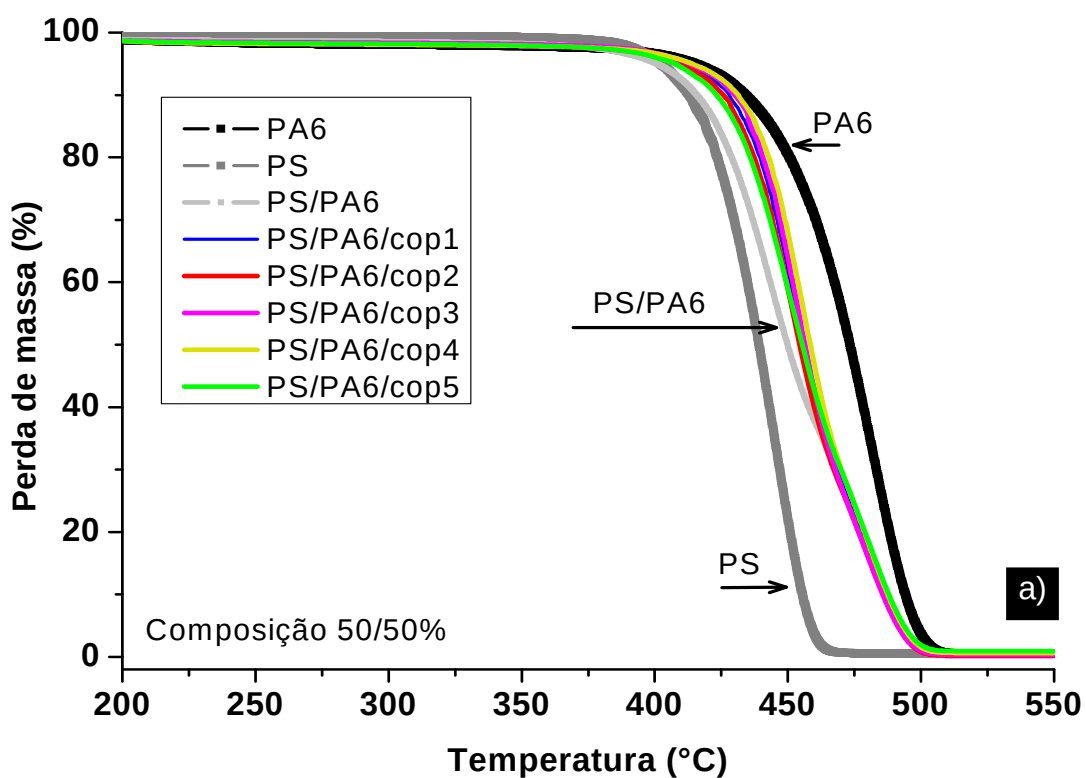


Figura 5.5.2 Curvas de TGA comparativas para o PS, a PA6 e para as blendas PS/PA6, puras e compatibilizadas, na composição 50/50%, em diferentes faixas de temperatura.

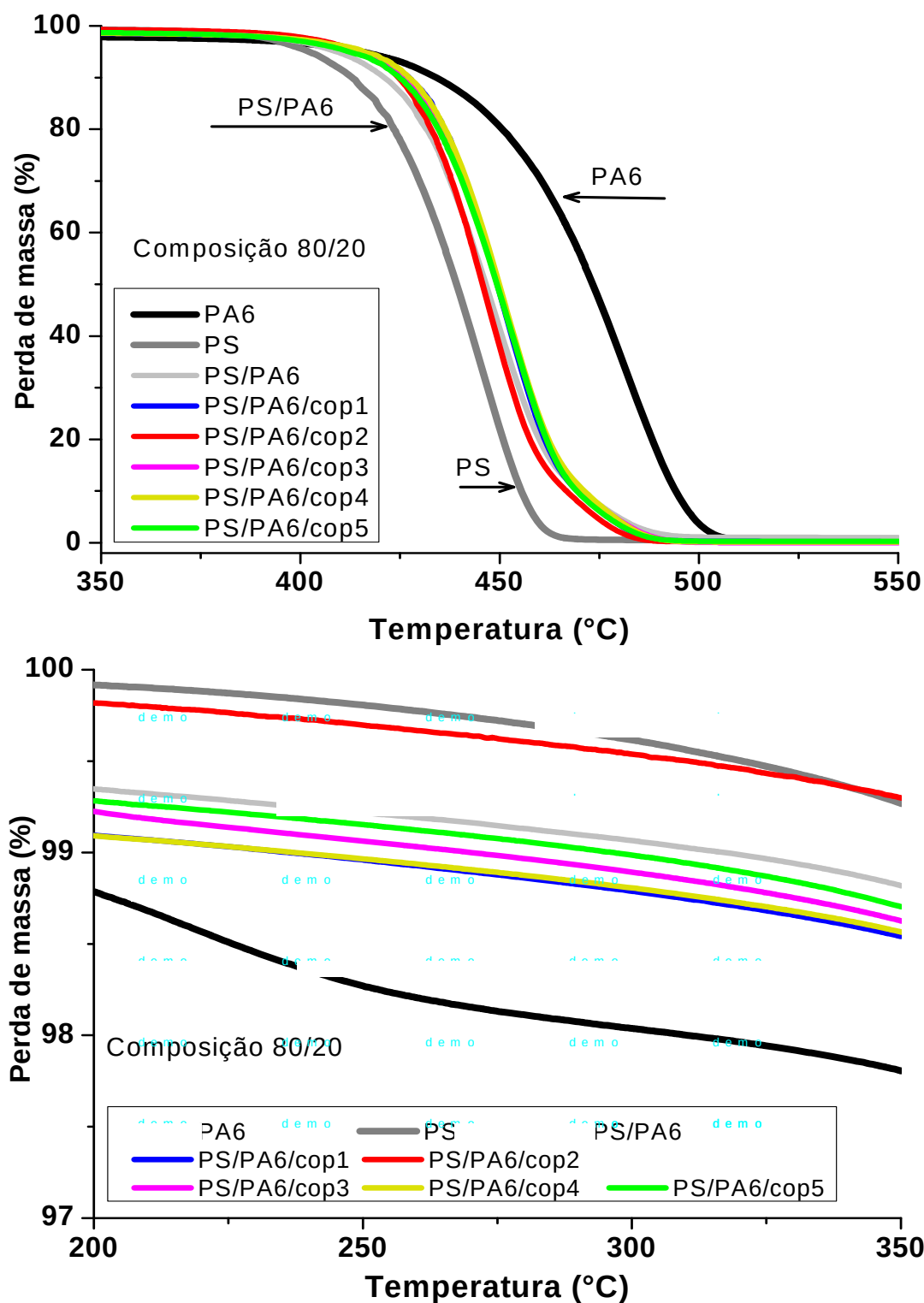


Figura 5.5.3 Curvas de TGA comparativas para o PS, a PA6 e para as blends PS/PA6, puras e compatibilizadas, na composição 80/20%, em diferentes faixas de temperatura.

Tabela 5.5.1 Valores obtidos por análise termogravimétrica para as os polímeros utilizados.

Material	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	DTGA (°C)	Resíduo à 600°C (%)
PA6	434	473	482	0.52
PS	413	439	445	0.51
PS-g-PA6 – 1	382	455	459	0.19
PS-g-PA6 – 2	415	448	453	0.35
PS-g-PA6 – 3	419	453	457	0.56
PS-g-PA6 – 4	391	456	460	1.01
PS-g-PA6 – 5	424	457	463	1.30

Tabela 5.5.2 Valores obtidos por análise termogravimétrica para as blendas preparadas neste trabalho, puras e na presença dos copolímeros PS-g-PA6.

	Material	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	DTGA (°C)	Resíduo à 600°C (%)
	PA6	434	473	482	0.52
	PS	413	439	445	0.51
50 / 50 %	PS/PA6	416	449	444/479	0.21
	PS/PA6/cop1	428	456	453/480	0.18
	PS/PA6/cop2	426	454	452/479	0.15
	PS/PA6/cop3	430	456	454/478	0.35
	PS/PA6/cop4	431	458	455/480	0.62
	PS/PA6/cop5	423	455	451/479	0.91
80 / 20 %	PS/PA6	421	447	448	1.06
	PS/PA6/cop1	427	449	451	0.11
	PS/PA6/cop2	425	446	446	0.15
	PS/PA6/cop3	426	450	452	0.00
	PS/PA6/cop4	427	450	452	0.11
	PS/PA6/cop5	425	449	453	0.26

Analisando-se a Tabela 5.5.2, observa-se que as blendas PS/PA6 apresentaram valores de temperaturas de perda de massa e de DTGA inte

intermediários entre aqueles obtidos para os polímeros puros. Nota-se também que a adição dos compatibilizantes resultou em um aumento na temperatura referente a 10% de perda de massa de até 15°C, e de até 9°C a 50% de perda de massa, com relação às blendas puras. Tanto na composição 50/50% como na composição 80/20%, o copolímero 4 foi o que apresentou maior aumento nas temperaturas de perda de massa, enquanto que o copolímero 5, os menores valores. Estes dados corroboram com os resultados obtidos via MEV, DSC, DMTA e reometria. Mais uma vez, a % de PA6 presente no copolímero PS-g-PA6, bem como a massa molar dos enxertos, é proporcional ao poder de emulsificação da blenda PS/PA6, e por consequência, melhor resistência à perda de massa, como observado aqui. Como esperado, a diferença entre as temperaturas de perda de massa da blenda pura e das blendas compatibilizadas são mais evidentes na composição 50/50%, onde a PA6, que apresenta-se como material mais resistente à perda de massa, constitui a fase matriz desta blenda imiscível.

A taxa máxima de perda de massa (DTGA) apresentou um aumento de até 11°C para as amostras compatibilizadas em relação às blendas puras e como no caso anterior os maiores valores foram obtidos para as amostras preparadas com o PS-g-PA6 4, que na composição 50/50%, elevou a DTGA da fase PS em 11°C.

As Figuras 5.5.3 a 5.5.5 apresentam os termogramas para as blendas PS/PA6 puras e compatibilizadas, na presença das Cloisites 20A e 30B. Nas tabelas 5.5.3 e 5.5.4 estão os respectivos valores de $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e DTGA para estes sistemas.

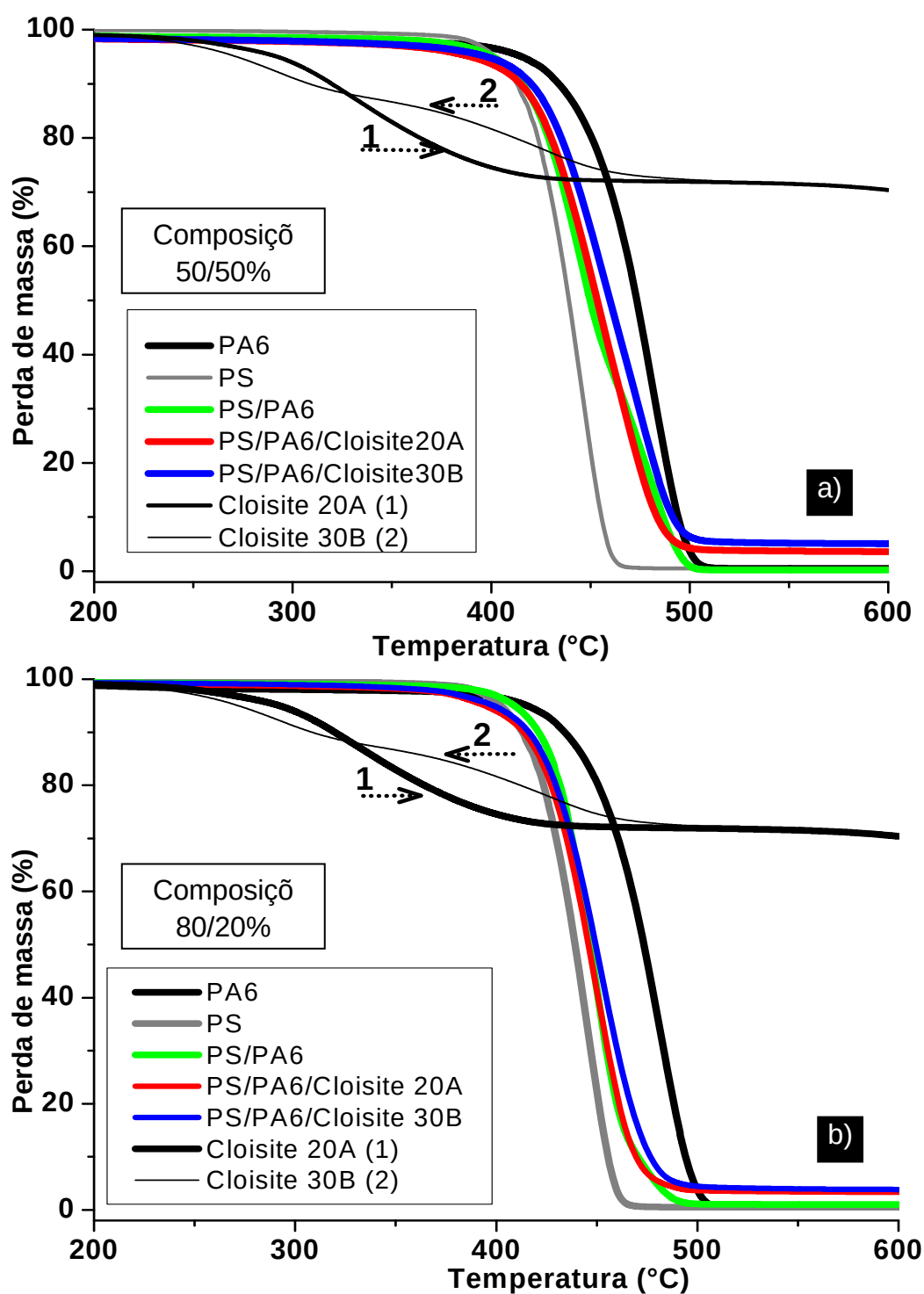


Figura 5.5.4: Curvas de TGA comparativas para o PS, a PA6 e para as blendas PS/PA6 com e sem a adição das Cloisites 20A e 30B. a) composição 50/50%. b) Composição 80/20%.

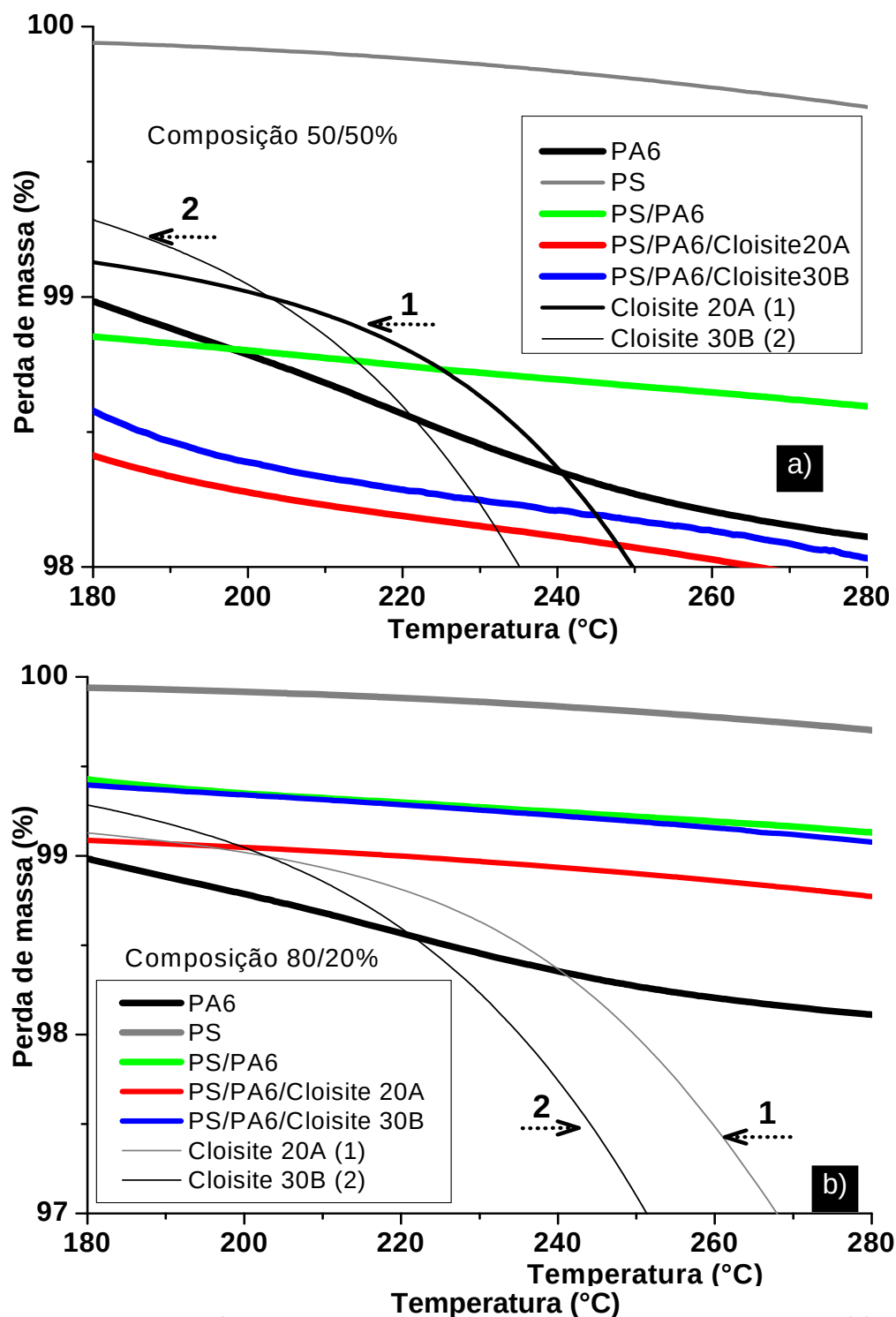


Figura 5.5.5: Curvas de TGA comparativas para o PS, o PA6 e para as blends PS/PA6 com e sem a adição das argilas. Figuras expandidas na faixa de 180 a 280°C. a) 50/50%. b) 80/20%

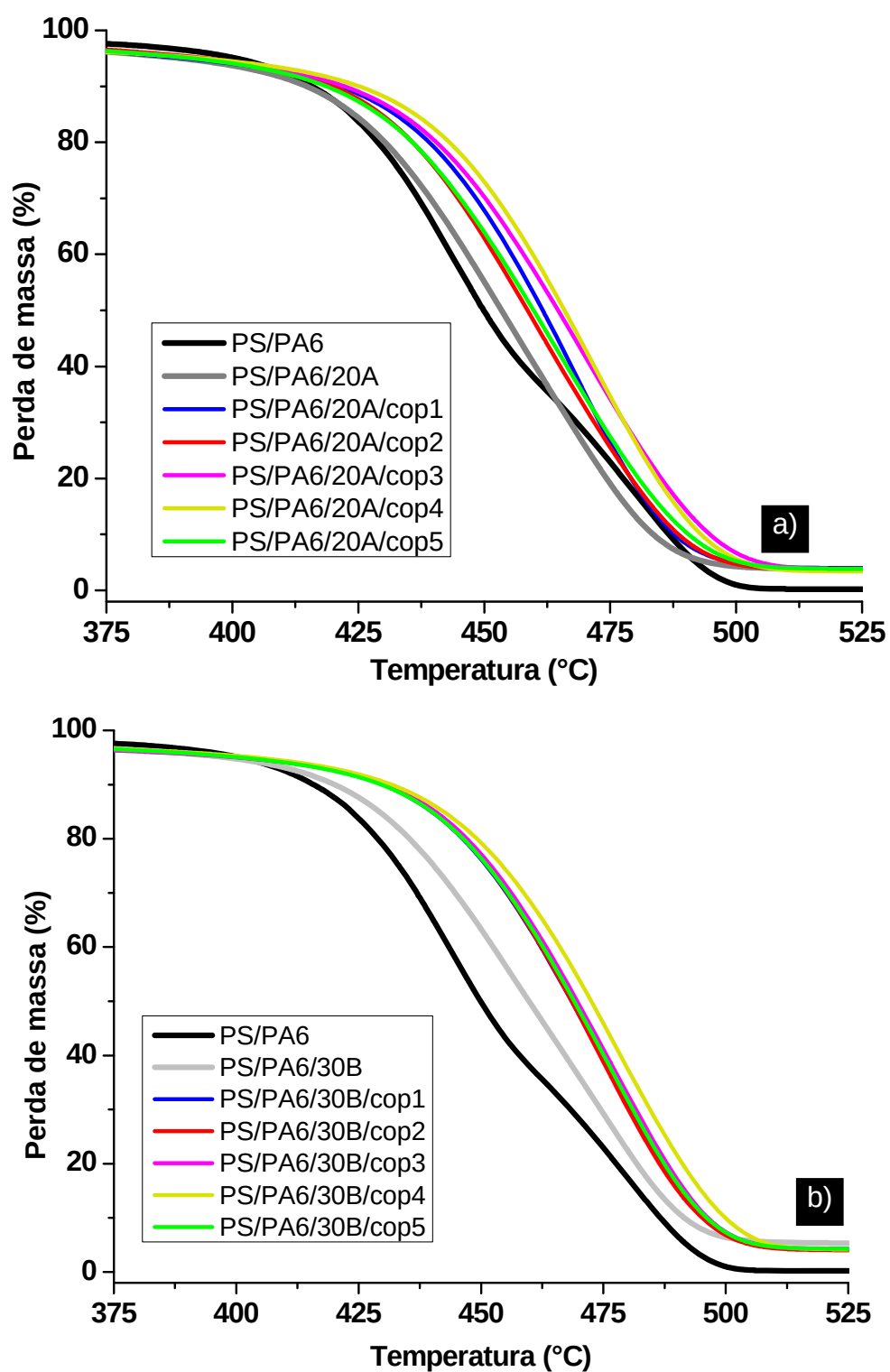


Figura 5.5.6 Curvas de TGA comparativas para as blendas PS/PA6 na composição 50/50% pura e compatibilizadas, na presença das argilas: a) Cloisite20A e b) Cloisite 30B.

Tabela 5.5.3: Valores obtidos por análise termogravimétrica para as blendas preparadas neste trabalho, puras e na presença dos copolímeros PS-g-PA6 e das Cloisites 20A e 30B. Composição **50/50%**.

	Material	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	DTGA (°C)	Resíduo à 600°C (%)
	Cloisite 20A	320	-	330/647	70.4
	Cloisite 30B	308	-	209/426/600	70.5
	PS/PA6	416	449	444/479	0.21
Cloisite 20A	PS/PA6/20A	413	453	454	3.63
	PS/PA6/cop1/20A	421	462	468	3.73
	PS/PA6/cop2/20A	420	459	460	3.48
	PS/PA6/cop3/20A	422	465	469	3.57
	PS/PA6/cop4/20A	425	466	471	3.17
	PS/PA6/cop5/20A	419	459	464	3.59
Cloisite 30B	PS/PA6/30B	420	460	464	4.99
	PS/PA6/cop1/30B	430	468	474	3.99
	PS/PA6/cop2/30B	430	468	474	3.76
	PS/PA6/cop3/30B	430	470	477	3.97
	PS/PA6/cop4/30B	432	473	478	3.92
	PS/PA6/cop5/30B	429	469	476	4.00

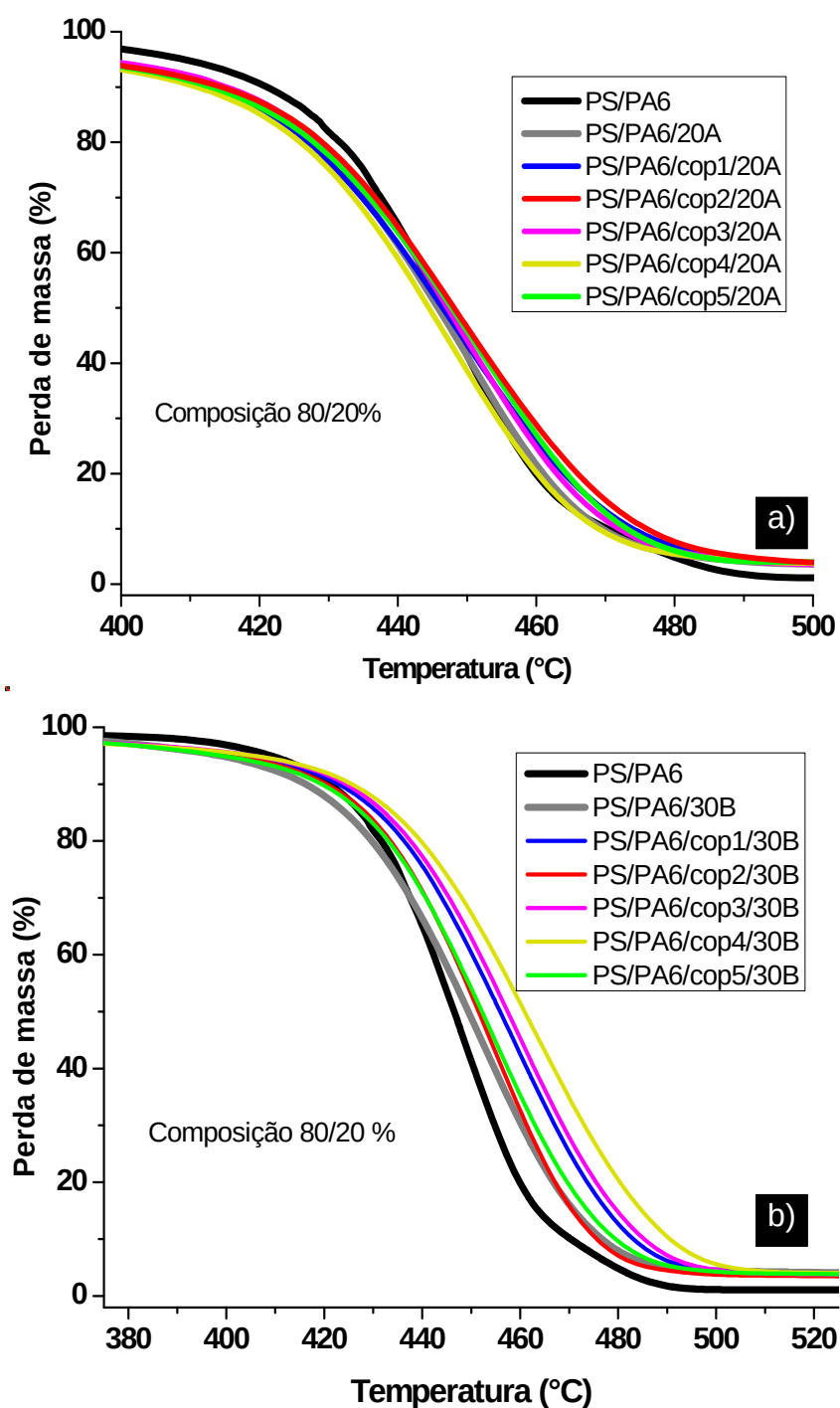


Figura 5.5.7 Curvas de TGA comparativas para as blendas PS/PA6 na composição 80/20% pura, na presença das Cloisites a) 20A e b) 30B, com e sem os copolímeros PS-g-PA6.

Tabela 5.5.4: Valores obtidos por análise termogravimétrica para as blendas preparadas neste trabalho, puras e na presença dos copolímeros PS-g-PA6 e das Cloisites 20A e 30B. Composição **80/20%**.

	Material	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	DTGA (°C)	Resíduo à 600°C (%)
	Cloisite 20A	320	-	330/647	70.4
	Cloisite 30B	308	-	209/426/600	70.5
	PS/PA6	421	447	448	1.06
Cloisite 20A	PS/PA6/20A	414	446	450	3.33
	PS/PA6/cop1/20A	413	446	448	3.43
	PS/PA6/cop2/20A	414	448	449	3.47
	PS/PA6/cop3/20A	415	447	450	3.29
	PS/PA6/cop4/20A	411	445	447	3.46
	PS/PA6/cop5/20A	413	448	452	3.87
Cloisite 30B	PS/PA6/30B	416	449	452	3.87
	PS/PA6/cop1/30B	423	456	459	3.68
	PS/PA6/cop2/30B	420	451	454	3.24
	PS/PA6/cop3/30B	424	457	459	3.53
	PS/PA6/cop4/30B	426	461	463	3.76
	PS/PA6/cop5/30B	419	452	454	3.60

Pode-se notar que a simples presença da argila já atua no sentido de melhorar a estabilidade térmica dos materiais, aumentando em até 11°C a temperatura a 50% de perda de massa do material, com a adição de 5% em massa de argila. Com a adição dos copolímeros PS-g-PA6, esta diferença é ainda maior, chegando a 17°C de diferença para a Cloisite 20A, e até 24°C para a Cloisite 30B. Mais uma vez, os efeitos do PS-g-PA6 e das argilas podem ser considerados sinérgicos para a estabilidade térmica das blendas PS/PA6.

Como no caso das blendas sem argila, a influência tanto dos copolímeros como das Cloisites é menos evidente a 80/20%. Para as blendas a

80/20% com a Cloisite 20A, a presença do PS-g-PA6 não apresentou nenhuma diferença significativa nas temperaturas de perda de massa, exceto $T_{10\%}$, que foi maior na blenda não compatibilizada. Este resultado é mais um indicativo de que as argilas concentraram-se predominantemente na fase PA6. No caso da composição 80/20%, a argila possivelmente está confinada na fase dispersa (PA6), o que resulta em baixa distribuição e dispersão da argila na blenda. Assim, todo efeito causado pelas argilas na estabilidade térmica das blends nesta composição, estariam associados à fase dispersa. No caso da Cloisite 30B, que apresenta melhor interação com a PA6 do que a 20A, apresentou um aumento sutil das temperaturas de perda de massa, ou seja, melhorou a estabilidade térmica da fase dispersa.

As camadas de argila podem atuar como barreira, reduzindo a taxa de difusão dos resíduos gerados pela degradação dos polímeros, além de poderem reduzir igualmente a difusão do oxigênio para alimentar a combustão. Em alguns trabalhos da literatura [77, 78] foi considerado que a resposta dos nanocompósitos em relação à queima pode estar associado à migração das camadas de argila, uma vez que o modificador orgânico da argila se decompõe na faixa de 250°C, antes mesmo da temperatura de degradação da matriz. A partir daí, as camadas da argila estão livres para migrar para a superfície. Esta migração acontece devido à diferença de tensão superficial da argila em relação à matriz, à temperatura, à gradientes de viscosidade, bem como à presença de bolhas geradas na decomposição do modificador orgânico e dos polímeros, que deslocam as camadas de argila. Uma vez na superfície, a argila atua como barreira contra a degradação, o que explicaria o aumento na porção de resíduo de material após queima.

No caso das blends preparadas neste trabalho, na composição 50/50%, observa-se que a adição dos copolímeros não apresentou diferenças significativas na % de resíduo a 600°C, na presença de ambas as argilas. No entanto, a Cloisite 30B exibiu porcentagens de resíduo maiores que a Cloisite 20A. Este resultado era esperado, uma vez que a Cloisite 30B apresenta melhor interação com a matriz que a 20A. Além disso, a Cloisite 30B possui

temperaturas de degradação inferiores às da 20A, sendo seu primeiro pico de DTGA em 209°C. Dessa forma, como explicado acima, o modificador orgânico desta argila sofre decomposição não apenas antes dos polímeros envolvidos, mas bem antes do modificador da argila 20A (360°C), favorecendo a migração de suas camadas para a superfície do sistema. Este efeito é quase insignificante na composição 80/20%, mais uma vez devido à aglomeração da argila na fase dispersa, o que dificulta a locomoção das camadas.

5.6 Propriedades Reológicas

A Figura 5.6.1 mostra, respectivamente, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) em função da frequência de oscilação das blendas PS/PA6 (50/50 e 80/20) e das fases puras, na temperatura de 230°C.

Ambos os polímeros puros, PS e PA6, apresentaram curvas de G' e G'' típicas, onde o módulo de perda (G'') está sempre acima do módulo de armazenamento (G'), o que caracteriza os materiais pseudoplásticos. Neste caso, pode-se observar que o PS apresenta comportamento pseudoplástico mais elevado que a PA6. No caso da mistura entre os dois, as blendas apresentaram curvas mais próximas àquelas correspondentes ao polímero que constitui sua matriz, isto é, a 50/50%, o comportamento foi parecido com o da PA6, e a 80/20%, ao do PS.

Na Tabela 5.6.1 são apresentados os valores do Índice das Potências e das declividades de G' e G'' para os polímeros puros.

Tabela 5.6.1: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 230°C.

Material	n	Declividade G'	Declividade G''
PS	0.88	0.98	1.02
PA6	0.91	1.04	1.31
PS/PA6-50/50	0.80	0.69	0.90
PS/PA6-80/20	0.75	1.36	0.90

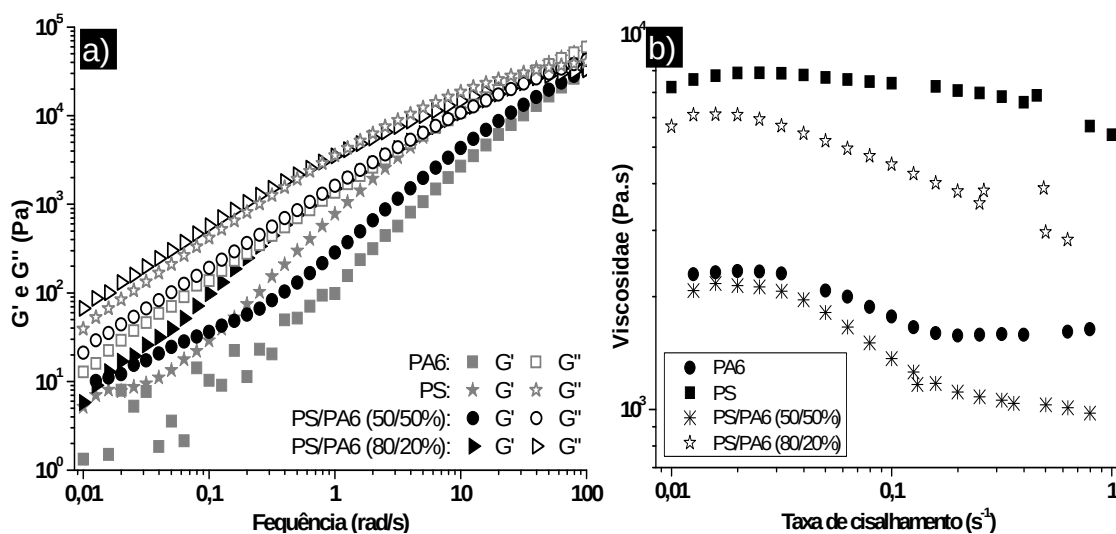


Figura 5.6.1: Curvas de a) G' e G'' em função da frequência de oscilação e b) η em função da taxa de cisalhamento, à 230°C.

Para ambas as composições, as blendas apresentaram curvas típicas de polímeros puros, ou seja, com valores de G'' maiores que G' . Porém, os valores de G' das blendas foram maiores que os valores de G' dos polímeros puros, indicando que existe alguma interação entre os dois polímeros. Através dos valores da declividade de G' e G'' pode-se notar que a blenda onde a PA6 é a fase matriz (50/50%) apresentou uma redução na inclinação de G' , com relação aos polímeros puros, enquanto o efeito inverso é observado na outra composição, onde o PS é a fase matriz. A princípio, quanto menor a inclinação de G' de um dado sistema, melhor será sua dispersão, e melhor a interação matriz/fase dispersa. Assim, a blenda 50/50 estaria com melhor dispersão e melhores interações que a blenda 80/20. No entanto, as imagens de MEV revelam que a blenda 80/20 possui partículas de fase dispersa com cerca de 4 μm , muito menores que a blenda 50/50, com 36 μm . Assim, pode-se afirmar que no caso deste sistema, as respostas viscoelásticas estão mais associadas às quantidades de fase dispersa presentes em cada composição, do que as próprias interações PS/PA6. A figura 5.6.2 mostra G' e G'' em função da frequência de oscilação e a viscosidade η em função da taxa de cisalhamento para as blendas 50/50 compatibilizadas com os 5 copolímeros estudados

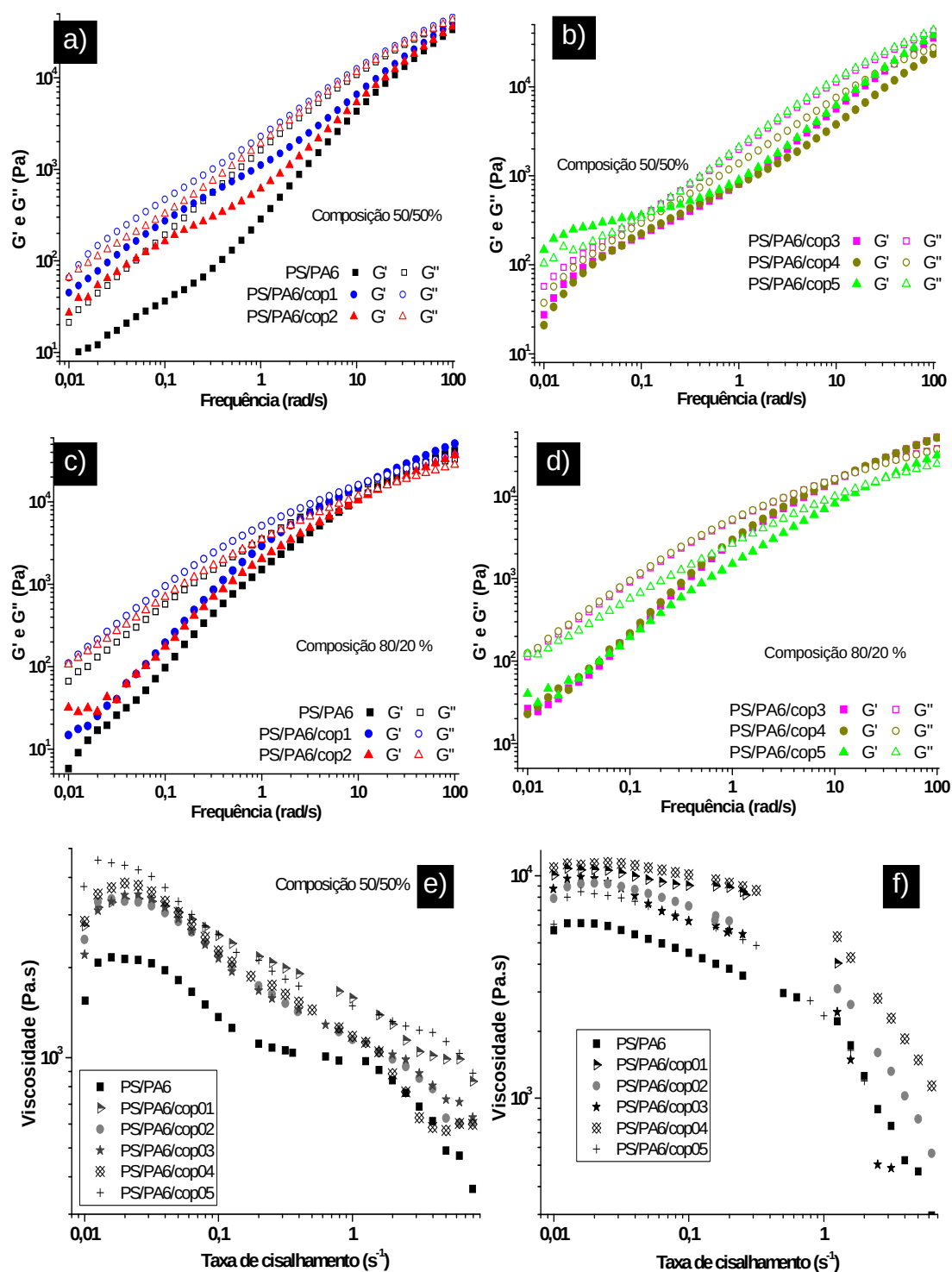


Figura 5.6.2: Curvas de G' e G'' em função da frequência de oscilação: a) e b) para as blendas na composição 50/50%, c) e d) na composição 80/20%; e η em função da taxa de cisalhamento: e) 50/50% e f) 80/20%.

Tabela 5.6.2: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 220°C.

Material	n	Decliv G'	Decliv G''
PS/PA6 – 50/50 %	0.80	0.69	0.90
PS/PA6/cop1 – 50/50%	0.78	0.80	1.05
PS/PA6/cop2 – 50/50%	0.72	0.70	0.72
PS/PA6/cop3 – 50/50%	0.72	1.10	0.90
PS/PA6/cop4 – 50/50%	0.68	1.28	0.97
PS/PA6/cop5 – 50/50%	0.76	0.52	0.45
PS/PA6 – 80/20 %	0.75	1.36	0.90
PS/PA6/cop1 – 80/20 %	0.87	0.80	0.92
PS/PA6/cop2 – 80/20 %	0.74	0.66	0.80
PS/PA6/cop3 – 80/20 %	0.79	0.78	0.89
PS/PA6/cop4 – 80/20 %	0.80	0.73	1.02
PS/PA6/cop5 – 80/20 %	0.79	0.68	0.82

Pode-se observar que a adição dos copolímeros resultou no aumento dos valores de G' , G'' em ambas as composições, com relação à blenda pura, principalmente na região de baixas frequências, evidenciando o aumento na interação PS/PA6. Este resultado era esperado, uma vez que o compatibilizante deve aumentar o tempo de relaxação das gotas da fase dispersa, diminuindo assim a tensão interfacial entre as fases. A medida em que a frequência aumenta, a influência da tensão interfacial torna-se cada vez menos significativa, e como resultado, as curvas tendem para o mesmo valor. No caso das blends de composição 80/20%, a diferença entre G' e G'' , a baixas frequências, é mais evidente do que na composição 50/50%. Este comportamento pode estar associado à melhor dispersão e homogeneidade de tamanho de partículas na composição 80/20, onde a PA6 é a fase dispersa, independentemente da adição dos copolímeros, já que tal comportamento foi observado para a blenda pura igualmente. Assim, pode-se inferir que para esta blenda, menor tensão interfacial entre os componentes é atingida quando a PA6 constitui a fase dispersa.

Com relação aos valores das declividades de G' e G'' , o mesmo fenômeno descrito na análise das blendas não compatibilizadas e dos polímeros puros ocorre quando os copolímeros são adicionados às blendas PS/PA6 50/50%. Isto é, quanto menor o tamanho da fase dispersa, maior a inclinação de G' . Já para a composição 80/20, houve redução na declividade de G' com a incorporação dos copolímeros, efeito normalmente esperado. Não foi observada uma tendência entre as declividades das blendas compatibilizadas a 80/20, ou seja, os valores variaram muito pouco de um copolímero a outro. Assim, a blenda nesta composição apresenta-se muito mais estável que na composição 50/50%, o que era esperado, uma vez que o PS é o polímero com maior η_0 .

Nos resultados em regime permanente, observa-se que a adição dos copolímeros provocou um aumento da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, em ambas as composições. Além disso, no caso da composição 50/50%, a adição do PS-g-PA6 provocou uma sutil redução no valor do índice das potências (n), dando à blenda uma característica mais pseudoplástica.

Uma vez que a declividade de G' é um indicativo da dispersão das partículas inseridas em uma matriz polimérica, pode-se assumir, no caso de uma blenda imiscível, que este parâmetro está associado à dispersão e distribuição das fase dispersa. Assim, a fase PS está possivelmente melhor distribuída na matriz PS (80/20%) do que o PS na matriz de PA6, a 50/50%, após a incorporação do PS-g-PA6.

As Figuras 5.6.3 e 5.6.4 mostram as curvas de G' e G'' por frequência, obtidas a partir dos ensaios reológicos a 230°C para as blendas de PS/PA6 (50/50) pura e compatibilizadas, na presença das Cloisite 20A e 30B.

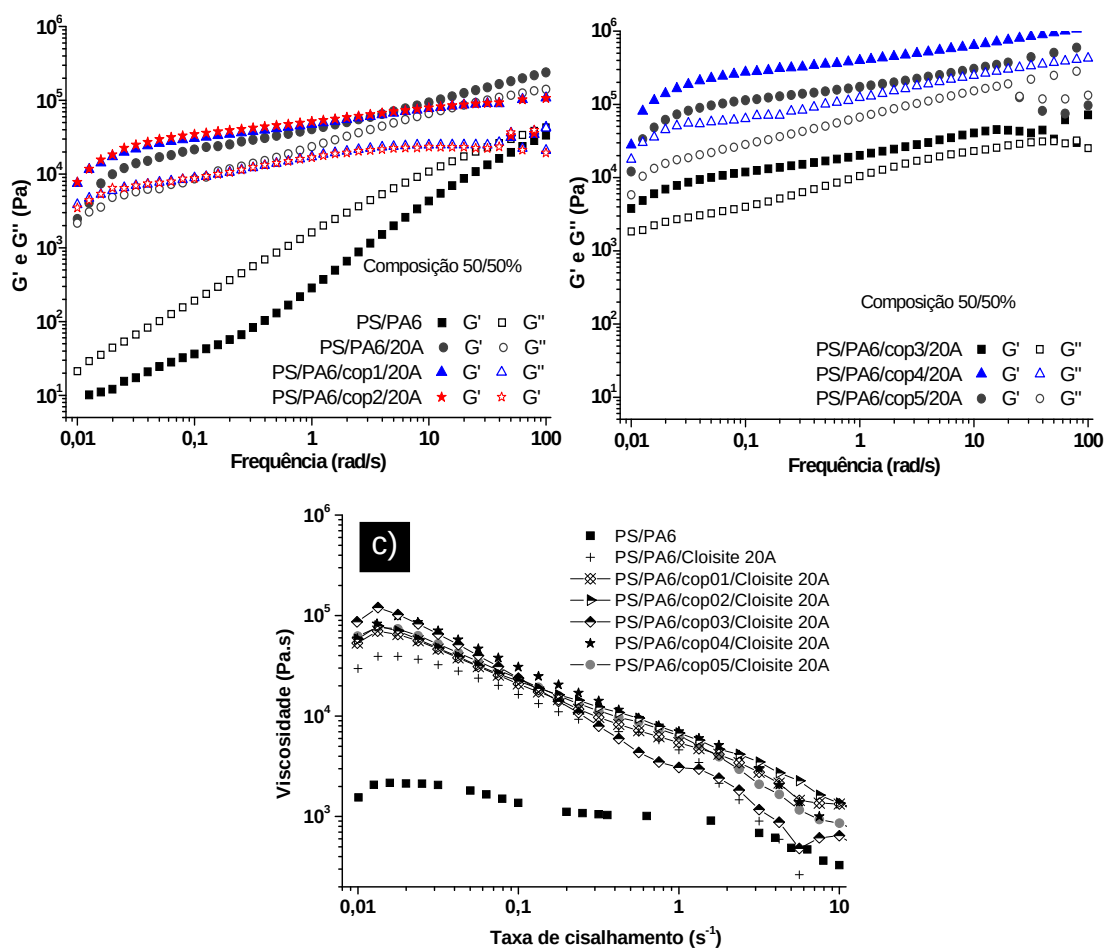


Figura 5.6.3: a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação; c) η em função da taxa de cisalhamento. Blendas 50/50%, pura, com a **Cloisite 20A**, com e sem compatibilizantes, à 230°C.

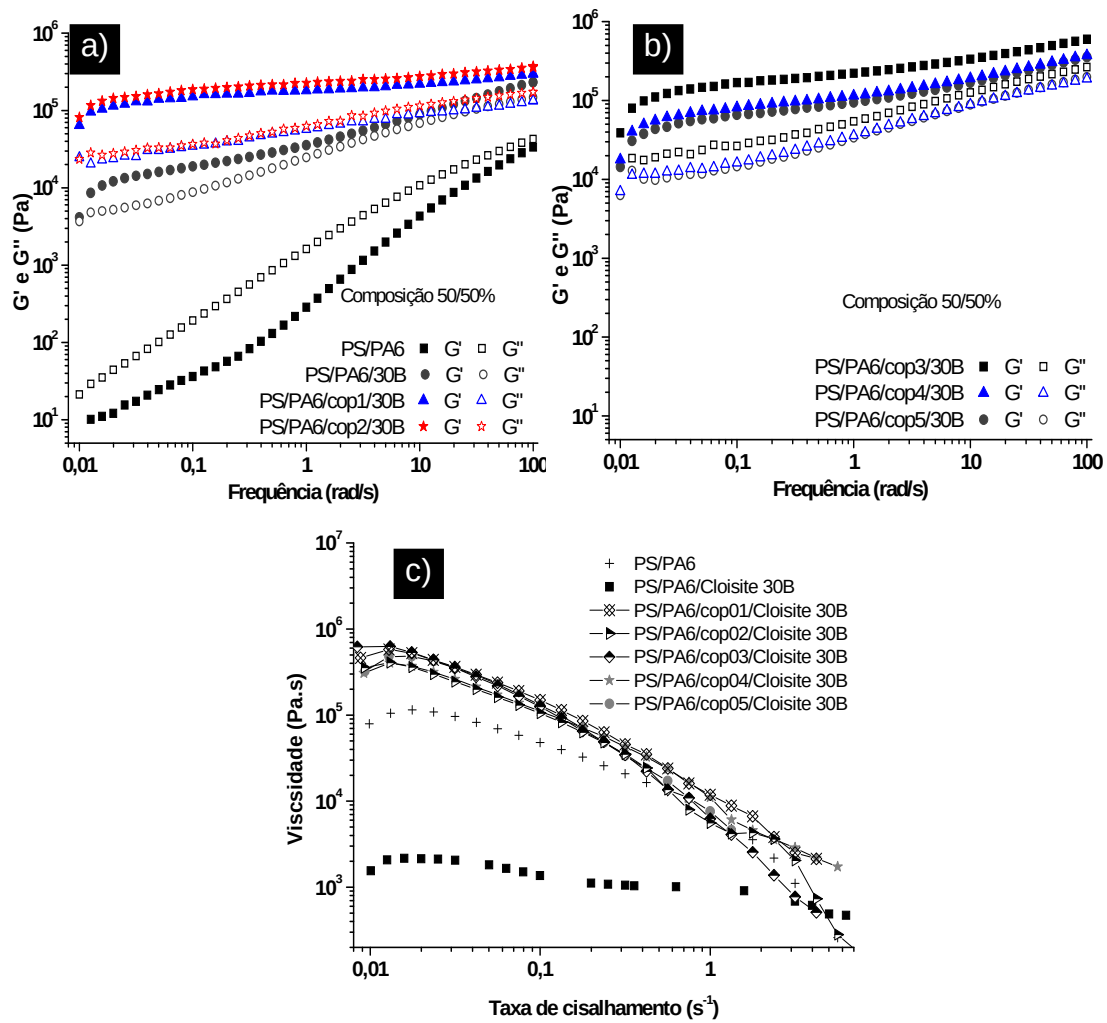


Figura 5.6.4: a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação; c) η em função da taxa de cisalhamento. Blendas 50/50%, pura, com a **Cloisite 30B**, com e sem compatibilizantes, à 230°C.

Tabela 5.6.3: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 230°C. Blenda na composição **50/50%**.

	Material	n	Declividade G'	Declividade G''
	PS/PA6	0.80	0.68	0.90
Cloisite 20A	PS/PA6/20A	0.44	1.04	0.83
	PS/PA6/cop1/20A	0.40	0.69	0.52
	PS/PA6/cop2/20A	0.40	0.99	0.70
	PS/PA6/cop3/20A	0.14	0.77	0.57
	PS/PA6/cop4/20A	0.34	0.85	0.44
	PS/PA6/cop5/20A	0.39	0.40	0.28
Cloisite 30B	PS/PA6/30B	0.21	0.87	0.23
	PS/PA6/cop1/30B	0.11	0.22	0.38
	PS/PA6/cop2/30B	0.15	0.25	0.0
	PS/PA6/cop3/30B	0.01	0.26	0.0
	PS/PA6/cop4/30B	0.16	0.32	0.0
	PS/PA6/cop5/30B	0.01	0.18	0.0

Os resultados apontam que a adição da argila 20A aumentou significativamente os valores de G' e G'' das blendas 50/50. A presença de nanopartículas alterou o comportamento líquido da blenda pura para o comportamento de um pseudosólido, em que G' está acima de G'' para toda a faixa de frequência. Quanto ao efeito da incorporação dos copolímeros PS-g-PA6, nota-se um aumento de G' , G'' e do *plateau* newtoniano em relação às blendas contendo argila e não compatibilizadas. É possível afirmar que a argila tem poder compatibilizante e plastificante nas blendas PS/PA6, resultado também observado nas imagens obtidas via microscópio eletrônico de varredura.

Observa-se através da tabela acima que ambas as argilas, quando adicionadas sem compatibilizantes, aumentaram as declividades de G' das blendas puras, principalmente a Cloisite 20A. Isto indica que apesar das argilas atuarem como compatibilizantes, reduzindo o tamanho da fase dispersa de PS,

elas reduziram as interações PS/PA6. Com a adição dos copolímeros, as declividades de G' diminuíram para valores ainda menores que as blendas puras, indicando a forte influência do PS-g-PA6 na interface PS/PS. Como foi observado pelas micrografias de MEV e MET, os copolímeros e as argilas atuaram de maneira sinérgica no sentido de melhorar a interação PS/PA6 e distribuição da fase dispersa.

As Figuras 5.6.5 e 5.6.6 mostram o efeito da incorporação das argilas e dos copolímeros na blenda PS/PA6 na concentração 80/20%. Os respectivos parâmetros viscoelásticos estão listados na tabela 5.6.4

Tabela 5.6.4: Valores de n e das declividades das curvas de G' e G'' , a 230°C. Blenda na composição **80/20%**, na presença das argilas e dos compatibilizantes.

	Material	n	Declividade G'	Declividade G''
	PS/PA6	0.75	1.36	0.89
Cloisite 20A	PS/PA6/20A	0.47	0.73	0.40
	PS/PA6/cop1/20A	0.46	0.66	0.48
	PS/PA6/cop2/20A	0.46	0.67	0.35
	PS/PA6/cop3/20A	0.49	0.53	0.54
	PS/PA6/cop4/20A	0.46	0.56	0.46
	PS/PA6/cop5/20A	0.50	0.54	0.25
Cloisite 30B	PS/PA6/30B	0.40	1.32	0.50
	PS/PA6/cop1/30B	0.37	0.66	0.56
	PS/PA6/cop2/30B	0.36	0.44	0.57
	PS/PA6/cop3/30B	0.34	0.95	0.47
	PS/PA6/cop4/30B	0.36	0.95	0.39
	PS/PA6/cop5/30B	0.35	1.01	0.30

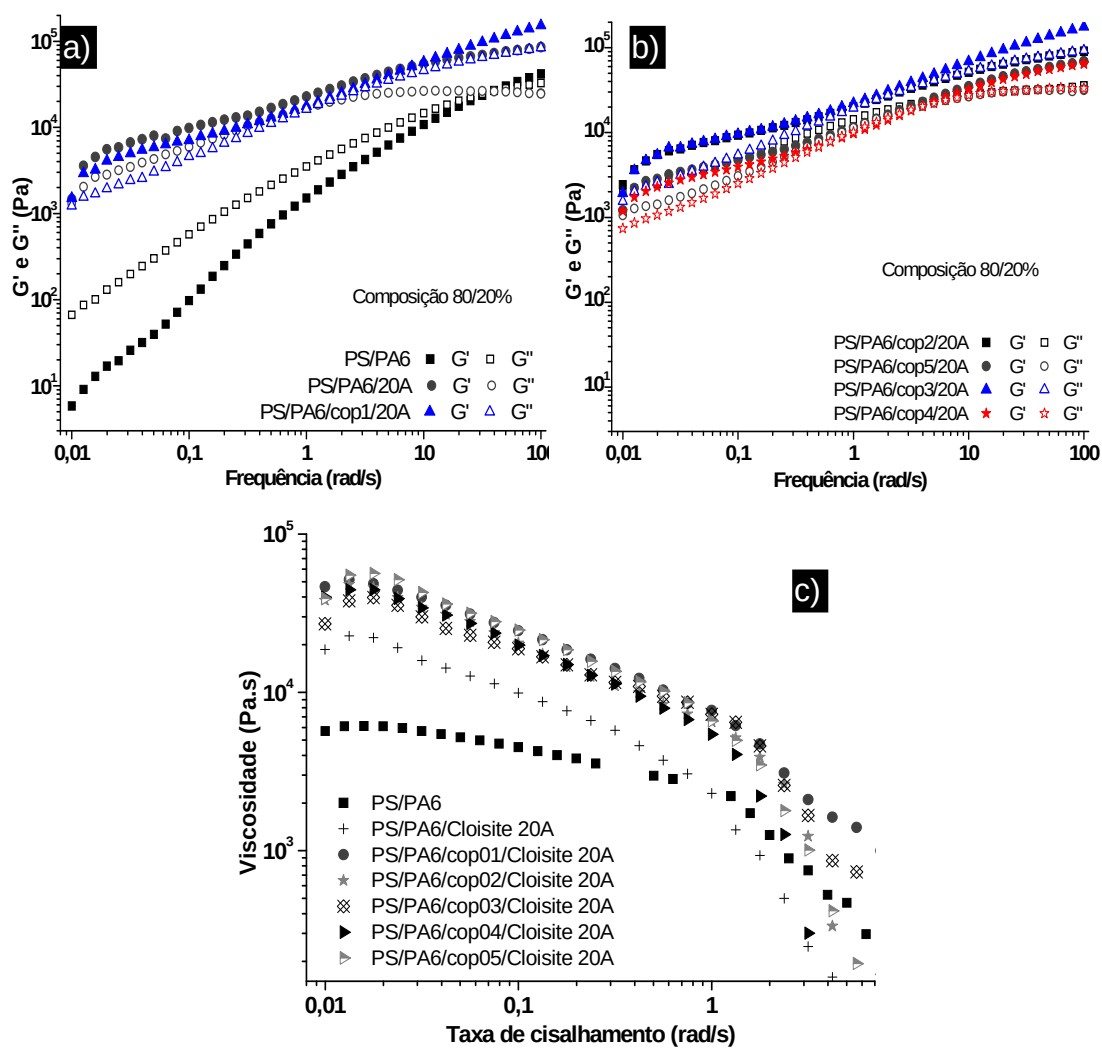


Figura 5.6.5: Blenda 80/20%, pura, com argila Cloisite 20A, com e sem compatibilizantes, à 230°C. a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação. C) η em função da taxa de cisalhamento.

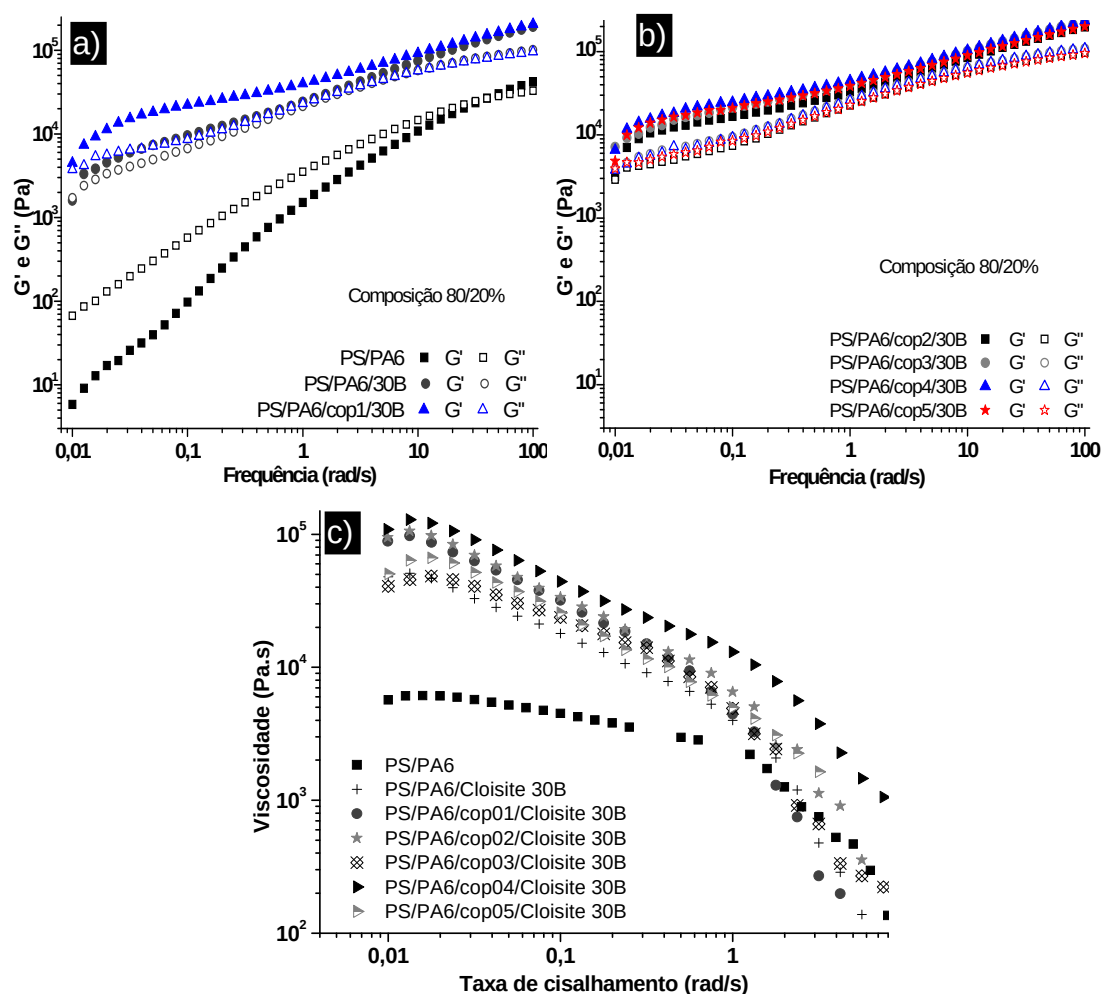


Figura 5.6.6: Blenda 80/20%, pura, com argila Cloisite 30B, com e sem compatibilizantes, à 230°C. a) e b) G' e G'' em função da frequência de oscilação. C) e d) η em função da taxa de cisalhamento.

Para a composição 80/20, o efeito da argila foi mais discreto, não alterando drasticamente o comportamento pseudoplástico da blenda, uma vez que as curvas de G' e G'' da blenda pura ficaram próximas às curvas dos nanocompósitos. Porém, para todos os nanocompósitos observa-se um distanciamento entre as curvas de G' e G'' , o que não ocorre na blenda sem argila. Também para esta composição, não foi observada grande influência dos copolímeros na pseudoplasticidade dos sistemas, onde o nanocompósito sem compatibilizante apresentou curvas de G' e G'' muito próximas àquelas dos nanocompósitos compatibilizados. No entanto, observando-se na tabela 5.6.4

os parâmetros viscoelásticos obtidos para os nanocompósitos contendo a Cloisite 30B, percebe-se uma sutil redução com a incorporação do PS-g-PA6, tanto em n como nas declividades de G' e G'' , indicando que a emulsificação da blenda, na presença desta argila, teve algum efeito na pseudoplasticidade do material. Este resultado deve estar associado à melhor esfoliação e dispersão da argila, que possivelmente ocorre na fase dispersa (PA6).

De modo geral, pode-se afirmar que a Cloisite 30B apresentou maior influência no comportamento pseudoplastico das blendas, aumentando os valores de G' e G'' , em ambas as concentrações, com relação a Cloisite 20A. No caso da blenda 50/50, o efeito da argila 30B foi mais efetivo do que na composição 80/20, com curvas de G' e G'' bastante acima da blenda pura, e com inclinações mais próximas de zero do que nas blendas 80/20. Este resultado era esperado, uma vez que a argila 30B é mais polar, e portanto, possui melhor interação com a matriz na composição 50/50 do que com a matriz a 80/20.

Também foi constatado através das declividades de G' que a tendência para este sistema é inversa àquela já proposta na literatura, ou seja, quanto melhor compatibilizado o sistema e, portanto, menores os tamanhos da fase dispersa, maior será a declividade de G' .

A fim de se avaliar a interação da PA6 e do PS com as argilas utilizadas, e suas influências no comportamento reológico destes polímeros, realizou-se o ensaio reológico em misturas de PA6 + argila 20A, PA6 + argila 30B, PS + argila 20A e PS + argila 30B. Os resultados estão apresentados na Figura 5.6.7.

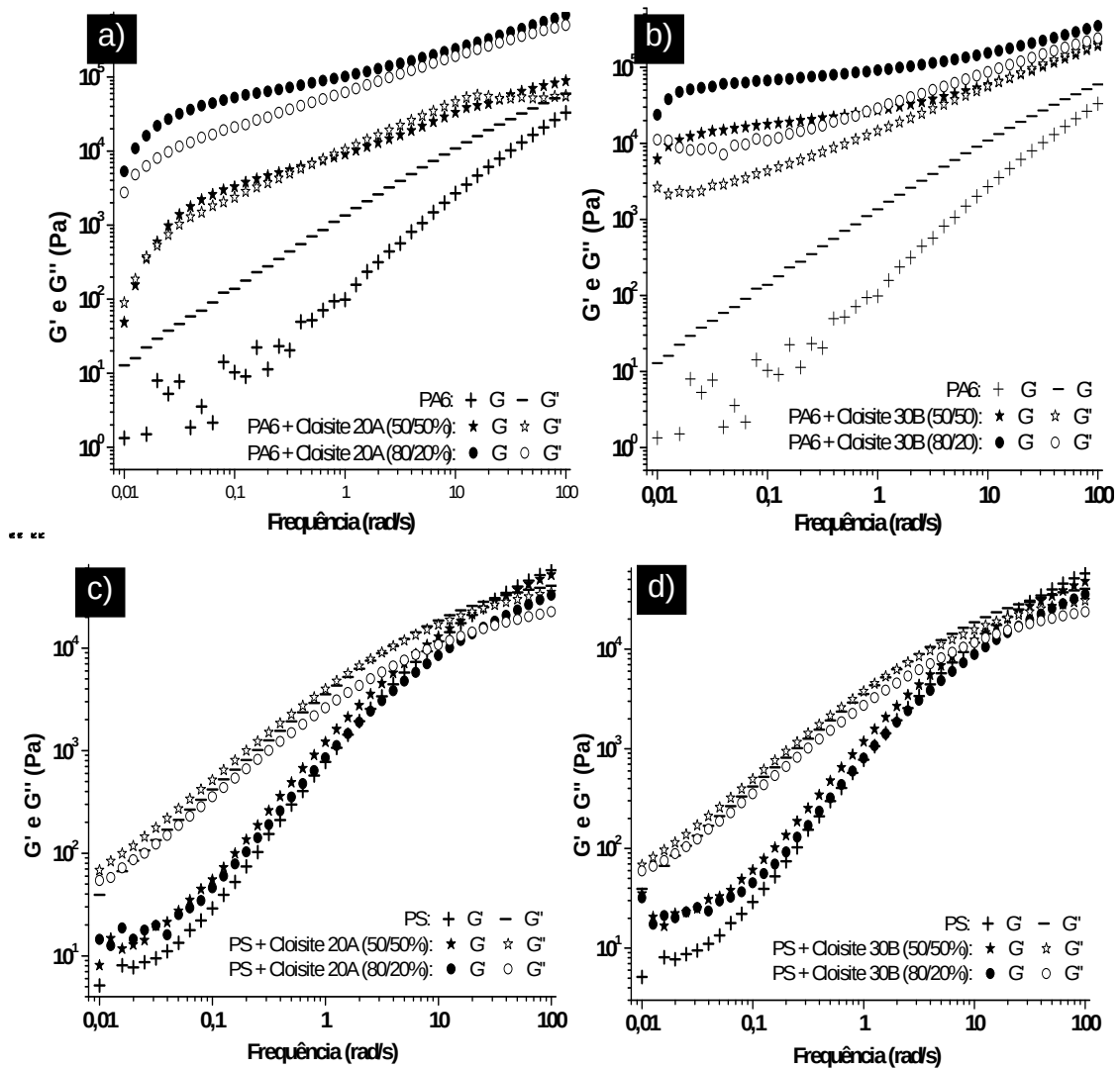


Figura 5.6.7: G' e G'' para os polímeros puros e na presença das argilas 20A e 30B. a) PA6 + Cloisite 20A; b) PA6 + Cloisite 30B, c) PS + Cloisite 20A e d) PS + Cloisite 30B.

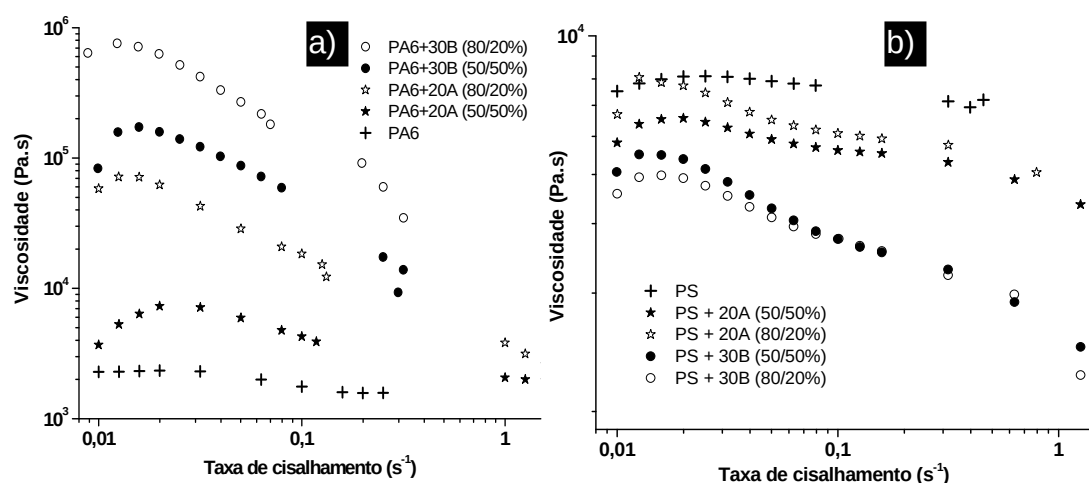


Figura 5.6.8: η em função da taxa de cisalhamento para os polímeros puros e na presença das Cloisites 20A e 30B. a) PA6 e b) PS.

Tabela 5.6.5: Valores das declividades das curvas de G' e G'' , a 230°C. PA6 + Cloisites 20A e 30B ; PS + Cloisites 20A e 30B.

Material	n	Decliv G'	Decliv G''
PA6	0.91	1.05	1.31
PA6 + 20A (50/50)	0.64	2.90	2.30
PA6 + 20A (80/20)	0.29	1.52	1.11
PA6 + 30B (50/50)	0.11	0.62	0.24
PA6 + 30B (80/20)	0.08	0.64	0.12
PS	0.88	0.43	1.01
PS + 20A (50/50)	0.92	0.42	0.74
PS + 20A (80/20)	0.88	0.35	0.87
PS + 30B (50/50)	0.78	0.27	0.74
PS + 30B (80/20)	0.80	0.35	0.63

Através da Figura 5.6.7-a pode-se observar que as argilas aumentaram o módulo de elasticidade da PA6, deixando as curvas de G' e G'' menos inclinadas, além de elevarem o valor G' para acima de G'' . Como era esperado, a argila 30B teve maior influência nas propriedades da PA6, uma vez que este argilomineral possui estrutura mais polar que a 20A.

Este resultado explica o poder de compatibilização da argila nas blendas 50/50. Ao proporcionar um aumento do módulo de elasticidade na matriz, e portanto, um aumento em sua viscosidade, a argila aumenta o poder de cominuição da PA6. Os resultados apresentados na Figura 5.9.9-b mostram que as argilas não influenciaram o comportamento viscoelástico do PS.

5.7 Análise da tensão interfacial

Em blendas de polímeros imiscíveis, o tamanho final da fase dispersa será determinado pela competição entre coalescência e quebra desta fase [79]. A quebra das gotas da fase dispersa é influenciada principalmente pela sua deformabilidade diante da tensão hidrodinâmica, o que determina o tamanho da gota. Taylor [79, 80] fez uma extensão do estudo de Einstein para suspensões contendo gotículas de um outro líquido, sob fluxo de cisalhamento. O autor estabeleceu modelos que relacionam a força tangencial imposta na superfície da gota com o tamanho final da fase dispersa, com a tensão interfacial e com a razão de viscosidade entre os polímeros envolvidos. A gota se quebra quando a tensão hidrodinâmica que a deforma é maior que a tensão interfacial que resiste à deformação. No caso de fluidos viscoelásticos, o tamanho final das gotas da fase dispersa é bem mais afetado pela razão de viscosidade do que nos fluidos Newtonianos [79]. A contribuição da tensão interfacial no tamanho da fase dispersa cresce proporcionalmente com a razão de viscosidade. Desta forma, é possível estimar a tensão interfacial entre fluidos viscoelásticos a partir de parâmetros reológicos, e consequentemente, correlacioná-los com o tamanho final da fase dispersa. Por exemplo, no caso das blendas aqui estudadas é possível observar que a presença da argila claramente reduziu a tensão interfacial entre as fases, o que resultou em tamanhos menores de partículas. Isto porque a argila muda drasticamente o valor da razão de viscosidade, ao aumentar o valor de η da PA6, fase com a qual as argilas possuem maior afinidade.

O valor da tensão interfacial, γ , dos materiais preparados foi estimada a partir dos modelos de Gramespacher [61] e de Palierne [53], através das equações 2.9.4 e 2.9.5, como descrito no item 2.9. Para tal, os valores de R_v obtidos via MEV foram utilizados. O tempo de relaxação, τ_s , normalmente é obtidos através do espectro de relaxação [81, 82]. De uma maneira simplificada, o espectro de relaxação de uma blenda pode ser descrito qualitativamente através da variação da viscosidade imaginária, η'' , em função da frequência de oscilação [59], como mostra a figura a figura 5.6.2.1. O pico de relaxação das partículas dispersas é claramente observado na região de baixas frequências. O tempo de relaxação, τ_s , é obtido calculando-se o inverso da frequência de oscilação referente ao pico de relaxação.

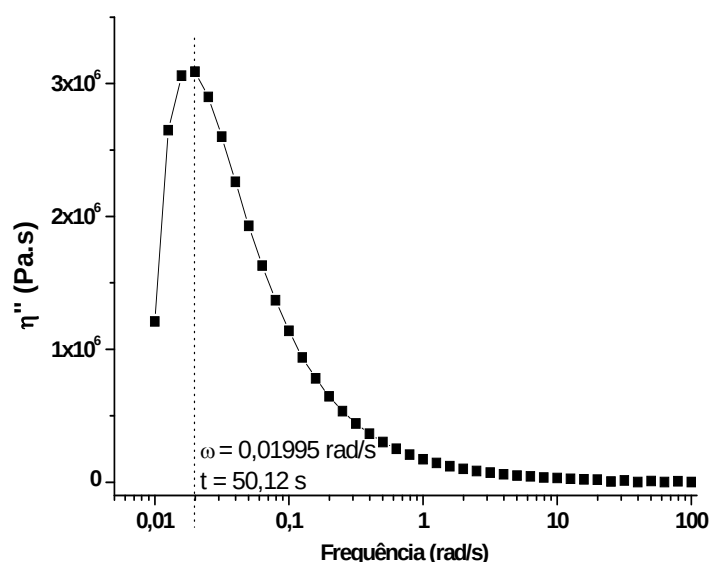


Figura 5.7.1 Viscosidade imaginária em função da frequência de oscilação. Blenda PS/PA6/cop04/MMT20A.

Para o cálculo da razão de viscosidade K , empregado em ambos os modelos, as viscosidades newtonianas de cada fase foram escolhidas de acordo com a quantidade de argila presente em cada uma. Por exemplo, nas blendas sem argila, as η_m e η_d foram obtidas a partir do gráfico de viscosidade por taxa dos polímeros puros. No caso das blendas contendo argila, a

viscosidade da fase PA6 foi obtida do ensaio de viscosidade por taxa da mistura entre este polímero e a respectiva argila, em concentrações proporcionais àsquelas encontradas nas blendas. A viscosidade da fase PS foi sempre a mesma (referente ao PS puro), uma vez que praticamente toda a argila adicionada concentrou-se na fase PA6. Além disso, como já discutido anteriormente, as argilas pouco alteraram o comportamento pseudoplástico do PS, sendo possível assumir, portanto, que nas blendas sua viscosidade permanece indiferente à presença das nanocargas.

A Figura 5.6.2.2 e as tabelas 5.6.2.1 e 5.6.2.2 apresentam os valores calculados para a tensão interfacial dos sistemas estudados, a partir dos modelos de Gramespacher (γ_G) e de Palierne (γ_P).

Tabela 5.7.1 Valores calculados da tensão interfacial para a partie dos modelos de Gramespacher e de Palierne para os sistemas na composição **50/50%**.

Sistema	PS/PA6	PS/PA6/ cop1	PS/PA6/ cop2	PS/PA6/ cop3	PS/PA6/ cop4	PS/PA6/ cop5
γ_P (mN/m)	0,0201	0,0030	0,0022	0,0011	0,0010	0,0063
γ_G (mN/m)	0,0327	0,0048	0,0035	0,0019	0,0017	0,0103
Sistema	PS/PA6/ 20A	PS/PA6/ cop1/20A	PS/PA6/ cop2/20A	PS/PA6/ cop3/20A	PS/PA6/ cop4/20A	PS/PA6/ cop5/20A
γ_P (mN/m)	-	0,0013	0,0020	0,0015	0,0009	0,0022
γ_G (mN/m)	-	0,0028	0,0041	0,0031	0,0018	0,0046
Sistema	PS/PA6/ 30B	PS/PA6/ cop1/30B	PS/PA6/ cop2/30B	PS/PA6/ cop3/30B	PS/PA6/ cop4/30B	PS/PA6/ cop5/30B
γ_P (mN/m)	-	0,0100	0,0182	0,0187	0,0103	0,0275
γ_G (mN/m)	-	0,0261	0,0474	0,0486	0,0268	0,0717

Tabela 5.7.2 Valores calculados da tensão interfacial partir dos modelos de Gramespacher e de Palierne para os sistemas na composição **80/20%**.

Sistema	PS/PA6	PS/PA6/ cop1	PS/PA6/ cop2	PS/PA6/ cop3	PS/PA6/ cop4	PS/PA6/ cop5
γ_P (mN/m)	0,0453	0,0127	0,0073	0,0096	0,0104	0,0150
γ_G (mN/m)	0,0810	0,0228	0,0131	0,0172	0,0187	0,0267
Sistema	PS/PA6/ 20A	PS/PA6/ cop1/20A	PS/PA6/ cop2/20A	PS/PA6/ cop3/20A	PS/PA6/ cop4/20A	PS/PA6/ cop5/20A
γ_P (mN/m)	0,0036	0,0016	0,0016	0,0013	0,0007	0,0013
γ_G (mN/m)	0,0042	0,0019	0,0019	0,0015	0,0009	0,0015
Sistema	PS/PA6/ 30B	PS/PA6/ cop1/30B	PS/PA6/ cop2/30B	PS/PA6/ cop3/30B	PS/PA6/ cop4/30B	PS/PA6/ cop5/30B
γ_P (mN/m)	0,0942	0,0086	0,0119	0,0091	0,0068	0,0263
γ_G (mN/m)	0,0435	0,0089	0,0122	0,0093	0,0070	0,03

Em ambas as concentrações, os sistemas contendo a Cloisite 30B apresentaram valores mais altos de tensão interfacial que aqueles contendo a Cloisite 20A, principalmente na concentração 80/20%. Este resultado pode estar relacionado com a preferência da argila 30B pela PA6 e condiz com os tamanhos finais de partícula obtidas via MEV. Para a concentração 80/20%, a argila 20A apresentou maior redução de partículas que a argila 30B. Quanto maior a interação da argila com a PA6, maior será a viscosidade desta fase na blenda, conforme observado nos resultados de viscosidade por taxa, na figura 5.6.8a. Esse aumento na viscosidade das gotas provoca uma redução na deformabilidade da fase dispersa, apesar da argila reduzir a tensão interfacial. Por outro lado, na blenda 50/50 PS/PA6, a proporção argila/PA6 é menor e este polímero constitui a fase matriz do sistema. Assim, a redução do tamanho de partículas neste caso ocorre devido à tensão viscosa imposta pela matriz PA6/argila nas gotas de PS e, portanto, quanto melhor a interação da argila

com a fase matriz, maior será a redução das gotas. Isto explica porque a Cloisite 30B apresentou menores tamanhos de partículas que a Cloisite 20A para a blenda 50/50 %.

Comparando a influência de cada copolímero nos valores de tensão interfacial obtidos, nota-se que o copolímero 4 apresentou os menores valores, e o 5, o maiores. Assim, pode-se afirmar que a quantidade de PA6 presente nos copolímeros atua de maneira inversamente proporcional à tensão interfacial. O PS-g-PA6 atua diretamente na interface PS/PA6, influenciando principalmente as propriedades da PA6 na blenda. Desta forma, o tamanho das gotas da fase dispersa dependem basicamente do tipo de argila empregada, da proporção argila/PA6 e do tipo de compatibilizante adicionado.

Além dos modelos de Palierne e de Gramespacher para a determinação da tensão interfacial a partir dos tempos de relaxação e das viscosidades das fases presentes, é possível estimar a contribuição das gotas da fase dispersa no módulo de armazenamento do sistema, que depende da tensão interfacial. Para tal análise, o modelo de Kerner [82] foi aplicado nas blendas aqui estudadas. O modelo de Kerner corresponde ao modelo de Palierne modificado para sistemas carregados com cargas. O modelo de Palierne pode ser dividido em dois membros:

$$G^*_{\text{Palierne}} = G^*_{\text{blenda}} + G^*_{\text{gota}} \quad (5.6.2.1)$$

onde G^*_{blenda} e G^*_{gota} correspondem ao módulo de armazenamento complexo da blenda quando a tensão interfacial tende a zero e à contribuição elástica das gotas, respectivamente. Assim, o módulo de armazenamento G' de um mistura de dois líquidos viscoelásticos pode ser descrita como:

$$G'_{\text{Palierne}}(\gamma, G^*_m, G^*_d) = G'_{\text{Palierne}}(0, G^*_m, G^*_d) + G'_{\text{Palierne}}(\gamma, \eta_m, \eta_d) \quad (5.6.2.2)$$

Uma vez que o modelo de Kerner corresponde ao modelo de Palierne sem influências interfaciais, a equação 5.6.2.2 pode ser reescrita como:

$$G'_{\text{Palierne}}(\gamma, G^*_m, G^*_d) = G'_{\text{Kerner}} + G'_{\text{Palierne}}(\gamma, \eta_m, \eta_d) \quad (5.6.2.3)$$

Assim, a contribuição da tensão interfacial em G' pode ser obtida subtraindo-se G'_{Kerner} do valor de G' obtido experimentalmente para cada sistema. G'_{Kerner} pode ser calculado através das equações 2.9.1 e 2.9.2 fixando $\gamma = 0$. A Figura 5.6.2.2 apresenta $G'_{\text{experimental}}$ e G'_{Kerner} para a blenda (50/50) PS/PA6. A medida que a frequência aumenta e, portanto, a influência da tensão interfacial diminui, o modelo de Kerner se aproxima cada vez mais de $G'_{\text{experimental}}$, indicando que este modelo representa muito bem o comportamento reológico do sistema estudado. Na região de baixas frequências, onde a contribuição da tensão interfacial é significativa, $G'_{\text{experimental}}$ e G'_{Kerner} apresentam uma defasagem, que corresponde à contribuição elástica da fase dispersa. Nesta curva, a região de baixas frequências apresenta inclinação próxima de 2, e a medida que se aproxima da zona terminal, a inclinação diminui, apresentando um *plateau*. Uma vez que a zona de baixas frequências é bem definida, a equação de Taylor (equação 2.9.3) pode ser utilizada para se obter a tensão interfacial [59]. A partir da zona de baixas frequências, os valores de G' são fixados de maneira a constituir uma reta de inclinação 2, que corresponde à curva de G' da gota para o caso de um sistema de dois líquidos Newtonianos. A figura 5.6.2.3 mostra essa aproximação.

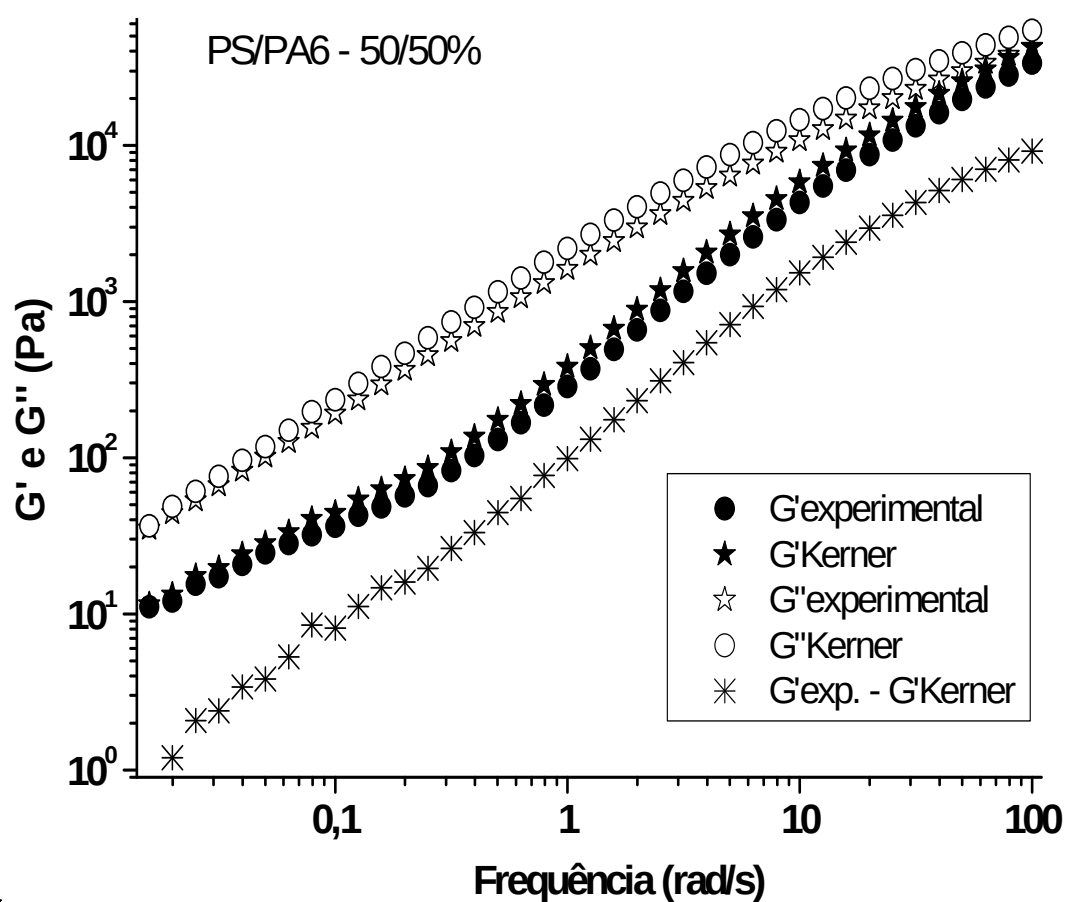


Figura 5.7.2 Curvas comparativas entre G' e G'' obtidos experimentalmente e obtidos pelo modelo de Kerner.

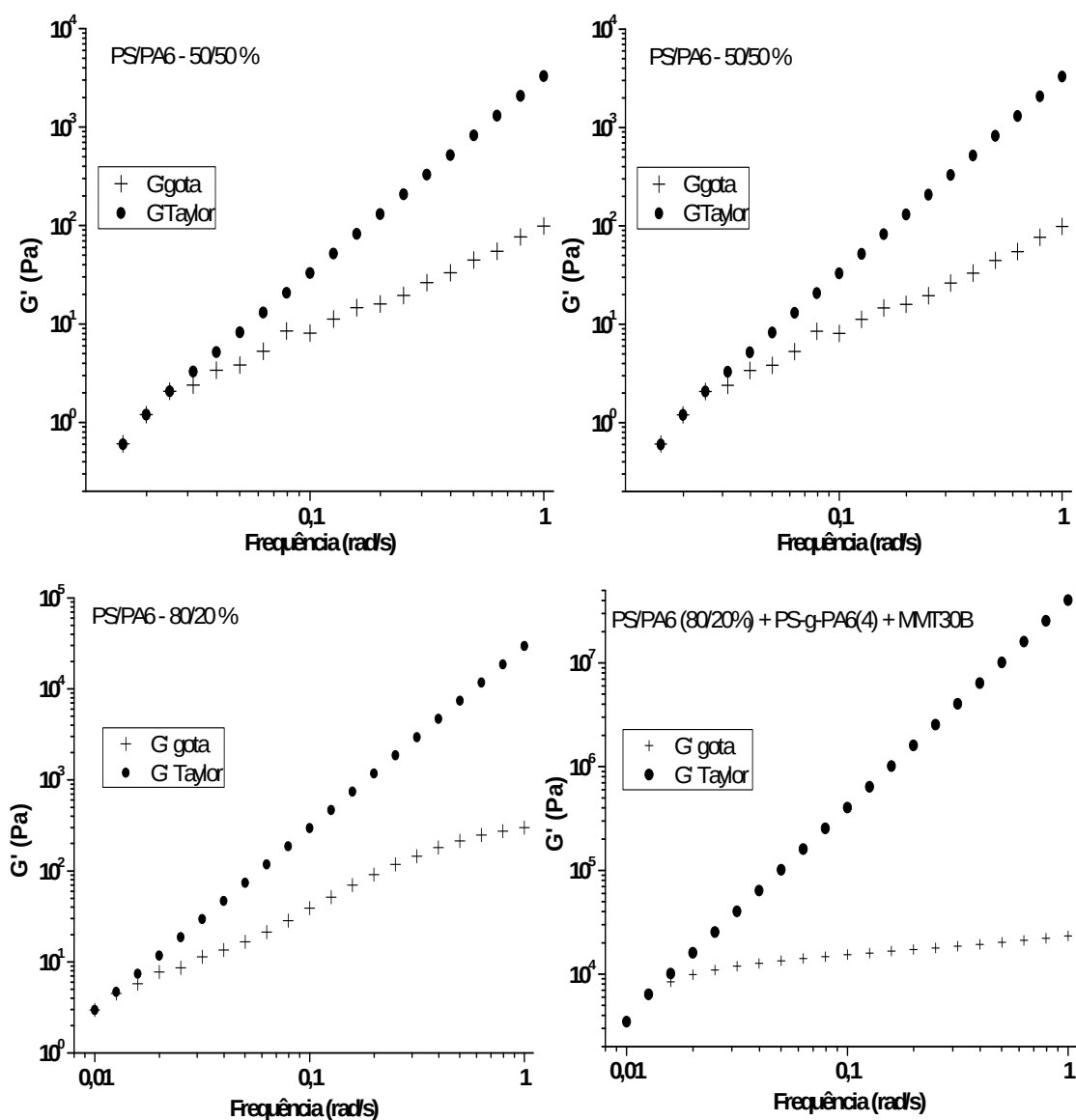


Figura 5.7.3 Contribuição da fase dispersa no módulo elástico e a respectiva curva de Taylor para líquidos newtonianos (pontos cheios).

A tensão interfacial é então obtida através da curva de Taylor. A Figura 5.6.2.4 apresenta os resultados obtidos, paralelamente aos obtidos pelos modelos de Palierne e de Gramespacher.

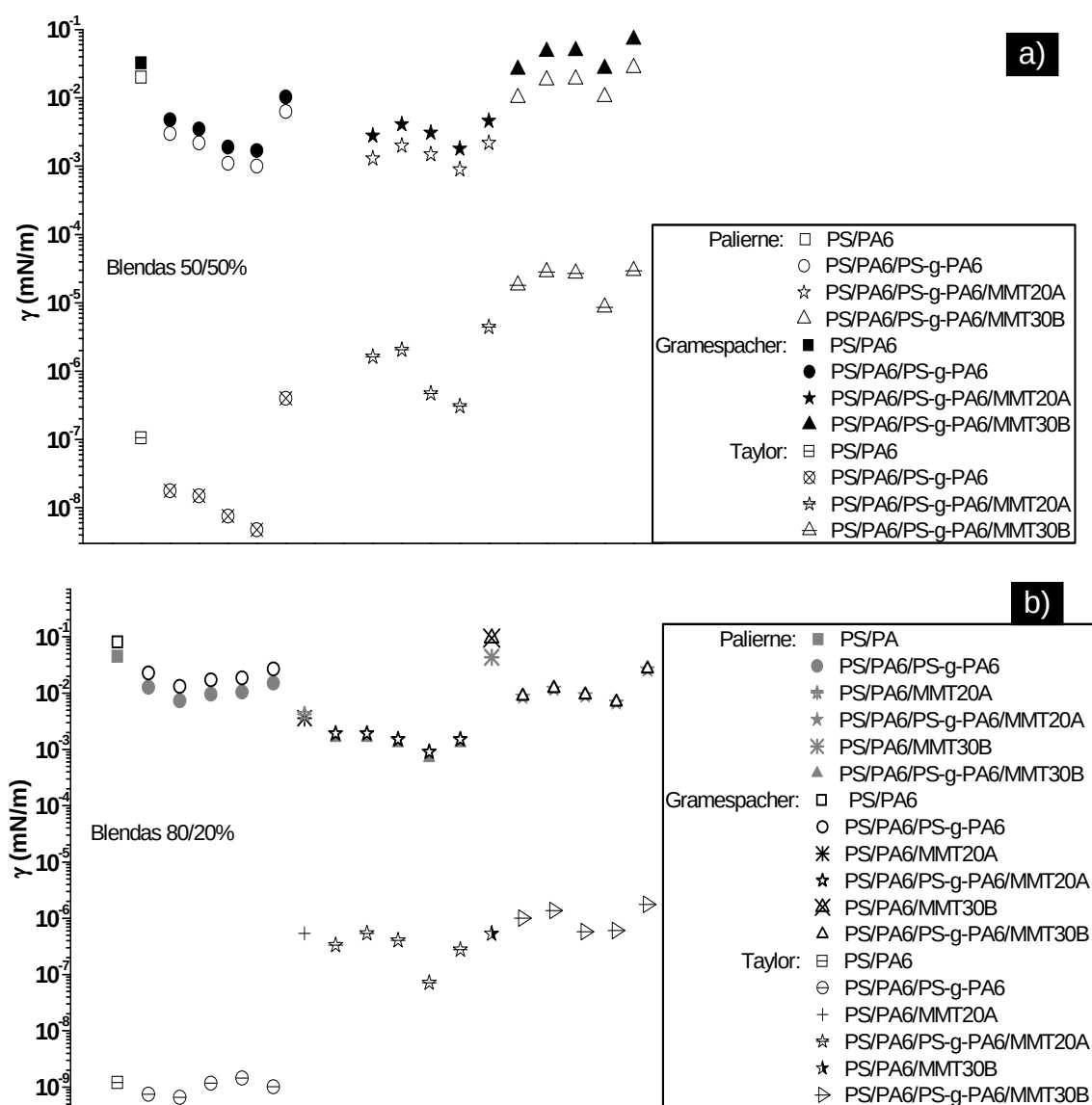


Figura 5.7.4: Valores da tensão interfacial para as blendas PS/PA6, obtidos a partir dos modelos de Palierne, Gramespacher e Taylor. a) Composição 50/50%; b) Composição 80/20%

Como se pode observar, os resultados calculados a partir do modelo de Taylor apresentaram valores inferiores em módulo, porém com a mesma tendência dos modelos de Palierne e Gramespacher. Assim, pode-se afirmar que os três modelos são aplicáveis neste sistema, para uma análise qualitativa. Para se obter os valores de tensão interfacial efetivo entre os materiais

envolvidos neste sistema, métodos mais precisos seriam necessários, como por exemplo, ângulo de contato.

5.8 Análise térmica dinâmico- mecânica (DMTA)

Análises de propriedades termo-dinâmico-mecânicas são de grande utilidade na interpretação dos dados de propriedades de transporte, pois fornecem valiosas informações sobre a mobilidade dos segmentos da cadeia dos polímeros. Uma das propriedades medidas por essa técnica é o módulo elástico (ou módulo de armazenamento), E' , que caracteriza a natureza elástica do material e mede a quantidade de deformação induzida por uma dada força aplicada ciclicamente, com uma certa frequência. O valor de E' é proporcional à quantidade de energia armazenada pelo material em cada ciclo. Outra grandeza medida é o módulo de perda, E'' , que caracteriza a natureza viscosa do material, sendo proporcional à quantidade de energia dissipada pelo mesmo em cada ciclo. A razão adimensional entre a energia dissipada na forma de calor por ciclo pela energia potencial armazenada por ciclo é denominada amortecimento ou fator de perda ($\tan\delta$):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 4.9.1$$

A temperatura de transição de uma fase (identificada através do máximo do pico em $\tan\delta$) é função de características internas da fase (como por exemplo plastificação) e/ou características induzidas pela fase externa envolvente. Se estas características implicam num impedimento da movimentação molecular, a temperatura de transição se desloca para valores maiores e se, por outro lado, a interação tende a facilitar a movimentação molecular isto se reflete numa redução na temperatura de transição. Assim, a plastificação de uma fase reduz a sua T_g . Por outro lado, a presença de uma fase envolvente rígida (por exemplo, fase cristalina) numa fase dispersa

desloca a sua T_g para temperaturas maiores. Este efeito é influenciado pelas condições da interface.

As Figuras 5.8.1 e 5.8.2 mostram a influência da temperatura nos valores de E' , E'' e $\tan \delta$ para os polímeros puros (PA6 e PS), para a blenda PS/PA6 na composição 50/50 %, pura e compatibilizada com os cinco diferentes copolímeros utilizados.

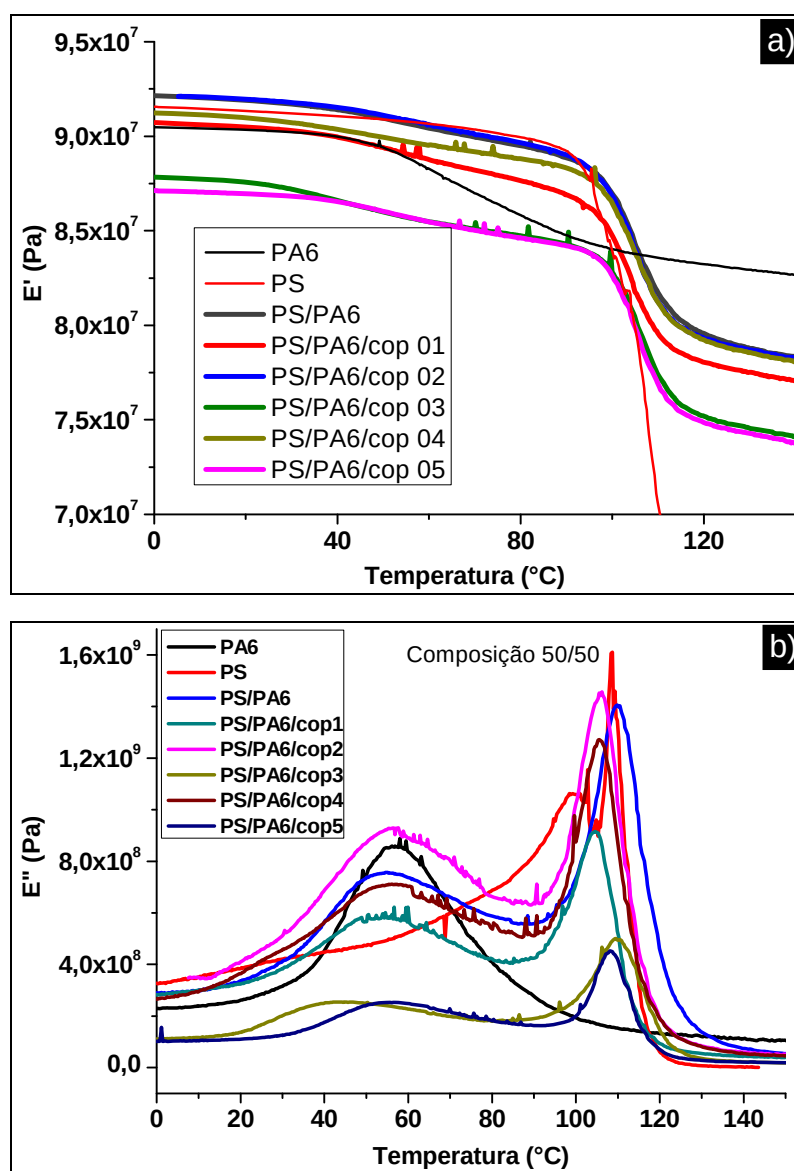


Figura 5.8.1: Espectros de relaxação dinâmico-mecânico para : PA6, PS, blenda PS/PA6 (50/50 %) pura e compatibilizadas com os cinco copolímeros: a) módulo elástico (E') b) módulo de perda (E'').

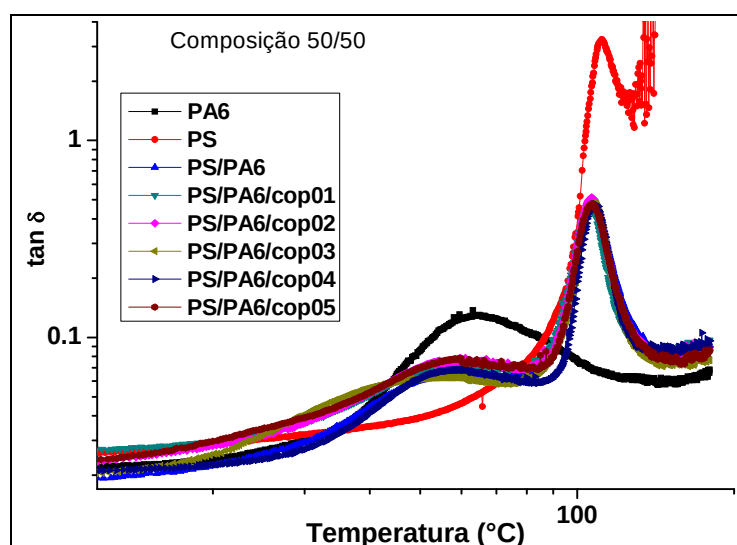


Figura 5.8.2: Curva da tangente de perda ($\tan \delta$) dos polímeros PA6 e PS puros, da blenda PS/PA6 na composição 50/50 % pura e compatibilizadas com os cinco copolímeros.

Tabela 5.8.1: Valores das temperaturas de transição vítrea e os respectivos valores de E'' para: PA6, PS, blenda PS/PA6 (50/50%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes

Amostra	Tg1 (PA6)		Tg2 (PS)	
	$E''(\text{Pa})$	Tg (°C)	$E''(\text{Pa})$	Tg (°C)
PA6	8.55×10^8	57		
PS			16.1×10^8	109
PS/PA6	7.56×10^8	52	14.0×10^8	109
PS/PA6/Cop1	5.97×10^8	53	9.15×10^8	105
PS/PA6/Cop2	9.29×10^8	55	14.6×10^8	106
PS/PA6/Cop3	2.54×10^8	43	5.00×10^8	109
PS/PA6/Cop4	7.11×10^8	56	12.7×10^8	106
PS/PA6/Cop5	2.53×10^8	53	4.52×10^8	108

Tabela 5.8.2: Módulo elástico (E') a várias temperaturas para a PA6, o PS, a blenda PS/PA6 (50/50%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes.

Amostra	Módulo Elástico E' (Pa)			
	0°C	40°C	80°C	120°C
PA6	9.47×10^7	8.99×10^7	8.58×10^7	8.32×10^7
PS	9.15×10^7	9.11×10^7	8.99×10^7	6.10×10^7
PS/PA6	9.21×10^7	9.14×10^7	8.95×10^7	7.95×10^7
PS/PA6/Cop1	9.07×10^7	9.00×10^7	8.78×10^7	7.82×10^7
PS/PA6/Cop2	9.21×10^7	9.16×10^7	8.98×10^7	7.96×10^7
PS/PA6/Cop3	8.78×10^7	8.67×10^7	8.48×10^7	7.62×10^7
PS/PA6/Cop4	9.12×10^7	9.04×10^7	8.88×10^7	7.96×10^7
PS/PA6/Cop5	8.71×10^7	8.66×10^7	8.47×10^7	7.52×10^7

Uma vez que o PS é um polímero totalmente amorfo, a intensidade de seu pico de $\tan \delta$ referente à T_g é muito alta, de modo que para compará-lo aos outros sistemas é adequado apresentá-los em escala logarítmica. Além deste pico, o PS ainda apresentou, na curva de E'' , um pico em 100°C, seguido do pico de 109°C, este com maior intensidade. A PA6 apresenta um pico em 57 °C referente à sua T_g .

Os dois polímeros utilizados são imiscíveis, portanto, é normal observar dois valores de T_g na curva de $\tan \delta$ da blenda PS/PA6. Os resultados indicam que a adição dos copolímeros teve pouca influência na miscibilidade entre a PA6 e o PS, apresentando curvas com ambos os picos de T_g , o da PA6 e o do PS. No entanto, eles deslocaram as temperaturas de transição vítrea para valores ligeiramente menores. Isto pode ocorrer devido à presença de pequenos segmentos de cadeia dos copolímeros, que relaxam a temperaturas mais baixas que a PA6.

O módulo elástico E' não apresentou alterações significativas com a presença dos copolímeros (Tabela 5.8.2), sendo que todas as blendas, com e sem compatibilizantes, mostraram valores de E' intermediários entre o da PA6 e o do PS. Através das curvas de E'' (Figura 5.8.1-b) pode-se observar que os copolímeros apresentaram pouca influência na temperatura de transição vítrea da blenda, o que também foi observado pela curva de $\tan \delta$. Houve uma ligeira diferença nos valores máximos de E'' , onde os copolímeros 3 e 5 apresentaram valores nitidamente menores, devido à menor massa molar dos enxertos de PA6 nestes copolímeros, assim como a composição – menores quantidades de PA6 presente.

Através das curvas de E'' (Figura 5.8.1-b) pode-se observar que os copolímeros apresentaram pouca influência na temperatura de transição vítrea da blenda, o que também foi observado pela curva de $\tan \delta$. Houve uma ligeira diferença nas intensidades dos picos, sendo que os copolímeros 3 e 5 apresentaram picos com intensidades nitidamente menores, devido à menor massa molar dos enxertos de PA6 nestes copolímeros, assim como a composição – menores quantidades de PA6 presente.

As Figuras 5.8.3 e 5.8.4 mostram a influência da adição das argilas nas blendas PS/PA6, puras e compatibilizadas com os 5 copolímeros, nos valores de E' , E'' e $\tan \delta$. Pode-se observar que as argilas na presença dos compatibilizantes elevaram os valores de E' e E'' da blenda PS/PA6, além de aumentar o valor da primeira T_g , ou seja, aquela referente à fase PA6. No caso da Cloisite 30B, o aumento em E'' foi bem mais significativo do que nas blendas contendo Cloisite 20A, principalmente na região associada ao PS ($\approx 105^\circ\text{C}$), como mostra a Figura 5.8.3 (c) e (d). Este resultado indica que a argila 30B favoreceu mais cristalização da PA6 que a 20A.

Pode-se afirmar que a argila e os copolímeros atuam de maneira sinérgica nas propriedades desta blenda, o que também foi observado nos resultados de MEV e reologia. Outra analogia com a morfologia dos sistemas

obtidas via MEV, é o fato de os copolímeros 3 e 5, que possuem estruturas parecidas, ou seja, menor quantidade de PA6, apresentarem picos de maior intensidade que os outros. Este resultado confirma a influência da composição do PS-g-PA6 nas propriedades finais da blenda PS/PA6.

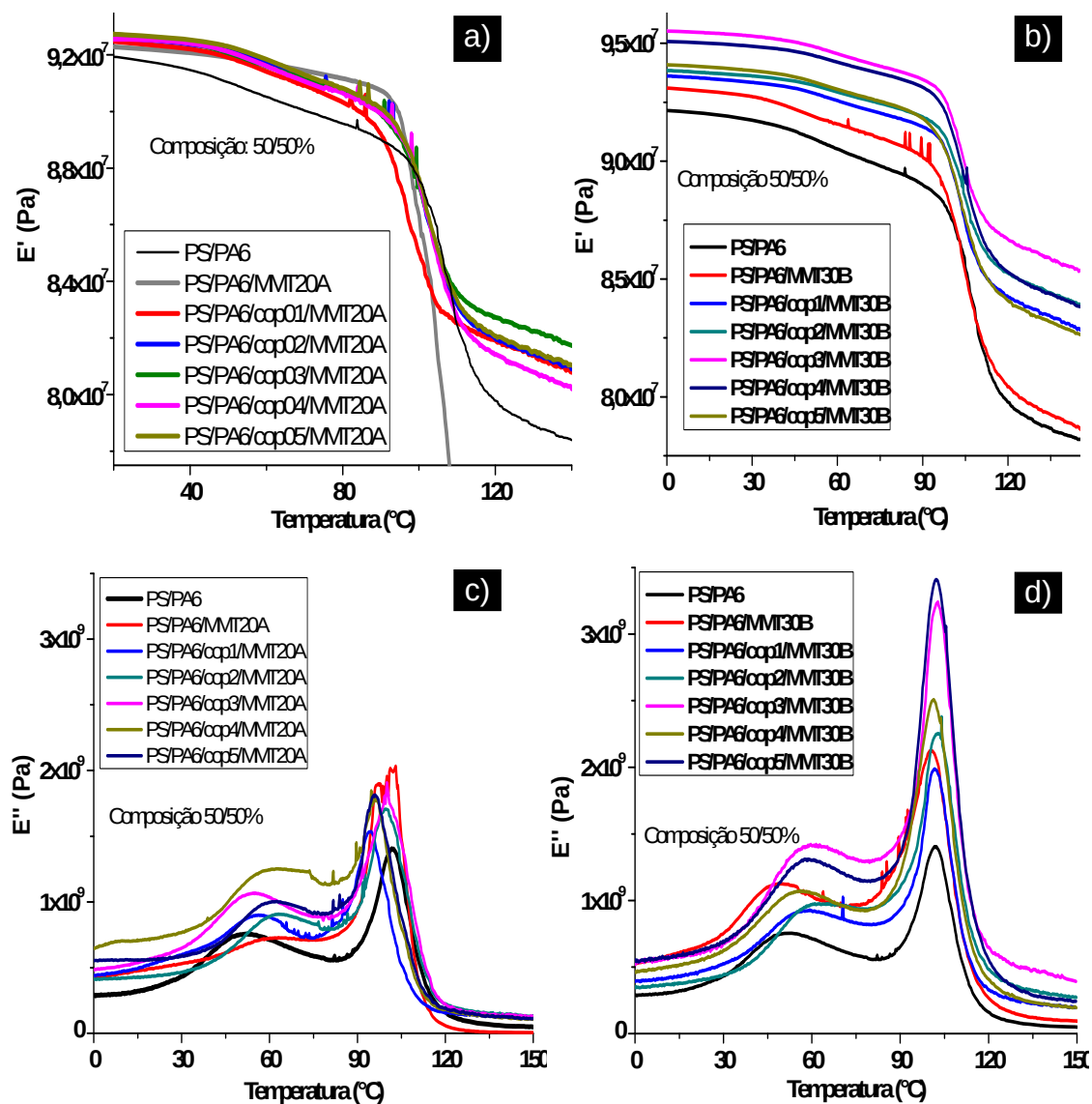


Figura 5.8.3: E' e E'' para as blendas PS/PA6 (50/50%), pura, na presença das argilas e dos copolímeros : a) e c) Cloisite 20A ; b) e d) Cloisite 30B.

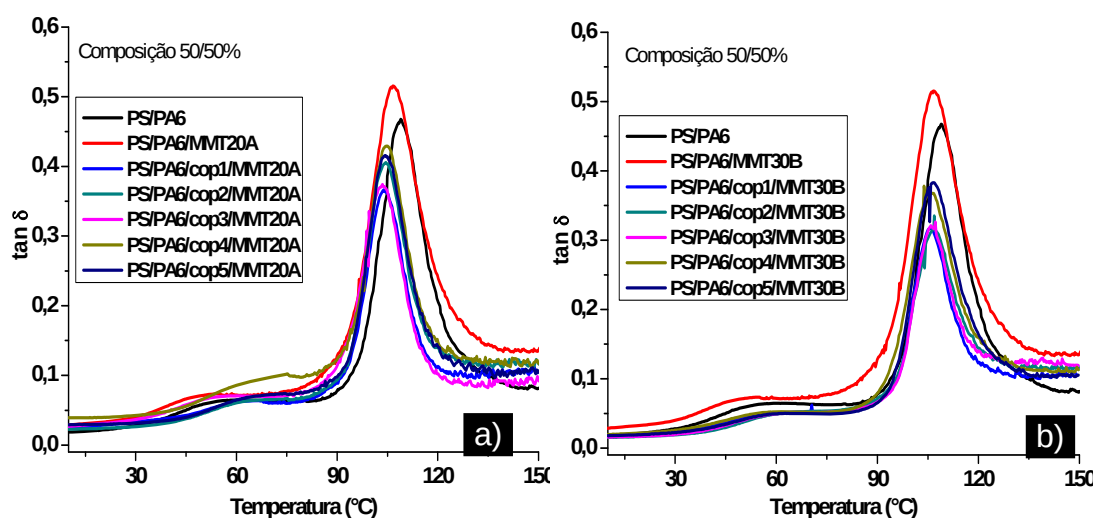


Figura 5.8.4: $\tan \delta$ para as blendas PS/PA6 (50/50%), pura, na presença das argilas e dos copolímeros. a) Cloisite 20A e b) Cloisite 30B.

Tabela 5.8.3: Valores de T_g e os respectivos valores de E'' . Blendas PS/PA6 (50/50%): pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.

Amostra	$E''(\text{Pa})$	$T_{g1}(\text{PA6})(^\circ\text{C})$	$E''(\text{Pa})$	$T_{g2}(\text{PS})(^\circ\text{C})$
PS/PA6	7.57×10^8	52	14.0×10^8	109
PS/PA6/MMT20A	7.28×10^8	60	20.3×10^8	110
PS/PA6/Cop1/MMT20A	8.99×10^8	61	15.4×10^8	104
PS/PA6/Cop2/MMT20A	9.08×10^8	62	17.1×10^8	104
PS/PA6/Cop3/MMT20A	10.7×10^8	54	18.1×10^8	103
PS/PA6/Cop4/MMT20A	12.5×10^8	63	17.8×10^8	105
PS/PA6/Cop5/MMT20A	10.0×10^8	63	18.1×10^8	104
PS/PA6/MMT30B	11.3×10^8	50	21.2×10^8	107
PS/PA6/Cop1/MMT30B	9.23×10^8	59	19.9×10^8	106
PS/PA6/Cop2/MMT30B	9.75×10^8	60	22.5×10^8	107
PS/PA6/Cop3/MMT30B	14.2×10^8	59	32.3×10^8	106
PS/PA6/Cop4/MMT30B	10.7×10^8	58	25.0×10^8	106
PS/PA6/Cop5/MMT30B	13.1×10^8	59	34.1×10^8	107

Tabela 5.8.4: Módulo elástico (E') a várias temperaturas. Blendas PS/PA6 (50/50%): pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.

Amostra	Módulo Elástico E' (Pa)			
	0°C	40°C	80°C	120°C
PS/PA6	9.21 x10 ⁷	9.15 x10 ⁷	8.97 x10 ⁷	7.96 x10 ⁷
PS/PA6 /MMT20A	9.24 x10 ⁷	9.20 x10 ⁷	9.08 x10 ⁷	8.00 x10 ⁷
PS/PA6/Cop1/MMT20A	9.27 x10 ⁷	9.22 x10 ⁷	9.06 x10 ⁷	8.18 x10 ⁷
PS/PA6/Cop2/MMT20A	9.27 x10 ⁷	9.24 x10 ⁷	9.07 x10 ⁷	8.18 x10 ⁷
PS/PA6/Cop3/MMT20	9.29 x10 ⁷	9.24 x10 ⁷	9.07 x10 ⁷	8.27 x10 ⁷
PS/PA6/Cop4/MMT20A	9.25 x10 ⁷	9.23 x10 ⁷	9.05 x10 ⁷	8.10 x10 ⁷
PS/PA6/Cop5/MMT20A	9.28 x10 ⁷	9.25 x10 ⁷	9.06 x10 ⁷	8.17 x10 ⁷
PS/PA6 /MMT30B	9.30 x10 ⁷	9.23 x10 ⁷	9.12 x10 ⁷	7.97 x10 ⁷
PS/PA6/Cop1/MMT30B	9.36 x10 ⁷	9.31 x10 ⁷	9.18 x10 ⁷	8.40 x10 ⁷
PS/PA6/Cop2/MMT30B	9.38 x10 ⁷	9.34 x10 ⁷	9.22 x10 ⁷	8.51 x10 ⁷
PS/PA6/Cop3/MMT30B	9.55 x10 ⁷	9.51 x10 ⁷	9.38 x10 ⁷	8.66 x10 ⁷
PS/PA6/Cop4/MMT30B	9.41 x10 ⁷	9.36 x10 ⁷	9.23 x10 ⁷	8.37 x10 ⁷
PS/PA6/Cop5/MMT30B	9.51 x10 ⁷	9.47 x10 ⁷	9.35 x10 ⁷	8.53 x10 ⁷

Os valores de E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura para a blenda PS/PA6 na composição 80/20 %, pura e compatibilizada com os cinco copolímeros estão apresentados nas figuras seguintes.

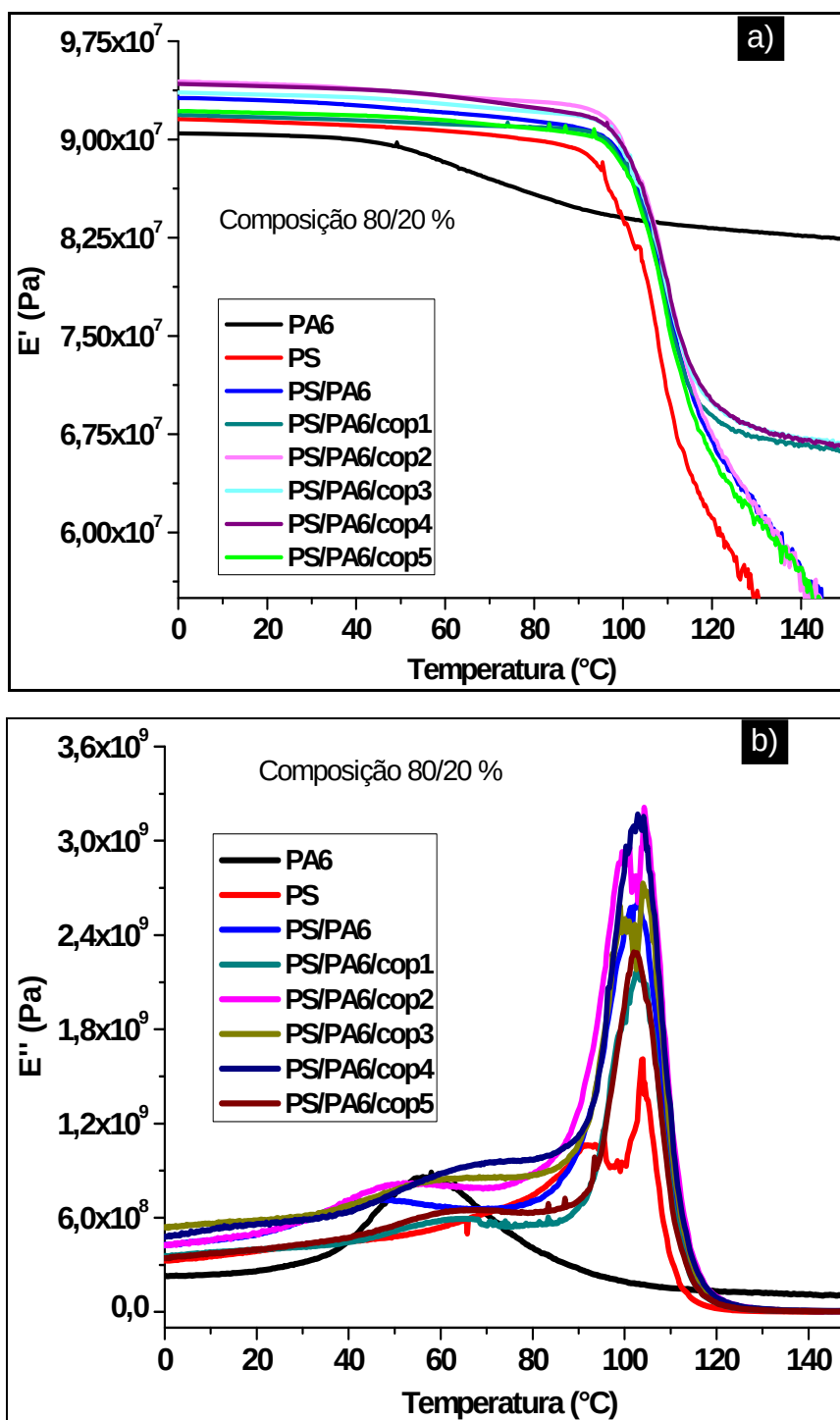


Figura 5.8.5: a) E' e b) E'' para a PA6, o PS, para a blenda PS/PA6 na composição 80/20 %, pura e compatibilizada.

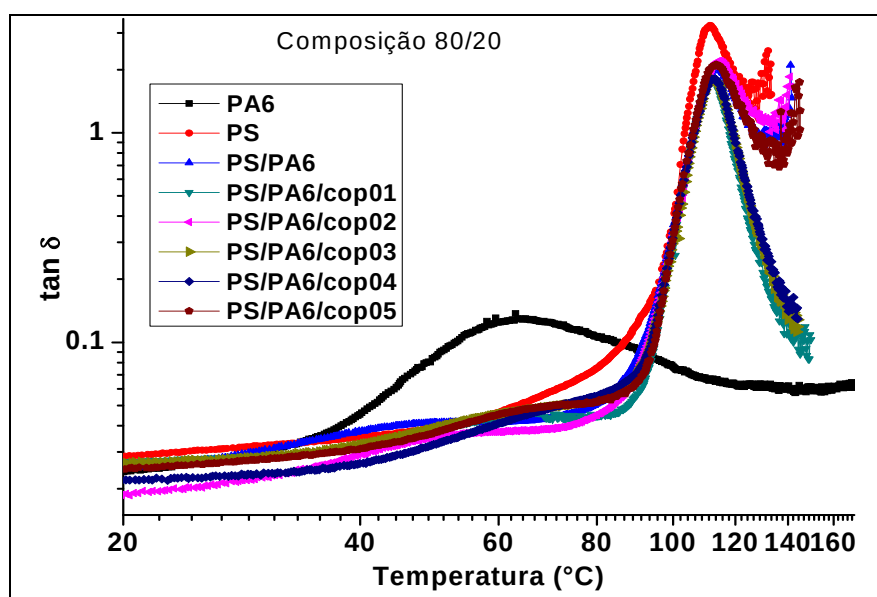


Figura 5.8.6 $\tan \delta$ para a PA6, o PS, para a blenda PS/PA6 na composição 80/20 %, pura e compatibilizada.

Tabela 5.8.5: Valores das temperaturas de transição vítrea e os respectivos valores de E'' para a PA6, o PS, a blenda PS/PA6 (80/20%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes.

Amostra (80/20)	Tg1 (PA6)		Tg2 (PS)	
	E'' (Pa)	Tg (°C)	E'' (Pa)	Tg (°C)
PA6	8.55×10^8	57		
PS			16.1×10^8	109
PS/PA6	7.15×10^8	47	26.0×10^8	103
PS/PA6/Cop1	5.94×10^8	63	21.7×10^8	103
PS/PA6/Cop2	8.21×10^8	52	32.1×10^8	104
PS/PA6/Cop3	8.25×10^8	54	27.3×10^8	104
PS/PA6/Cop4	9.41×10^8	68	31.7×10^8	103
PS/PA6/Cop5	6.49×10^8	60	22.9×10^8	102

Tabela 5.8.6: Módulo elástico (E') a várias temperaturas para a PA6, o PS, a blenda PS/PA6 (80/20%) pura e na presença dos cinco compatibilizantes.

Amostra (80/20)	Módulo Elástico E' (Pa)			
	0°C	40°C	80°C	120°C
PA6	9.47×10^7	8.99×10^7	8.58×10^7	8.32×10^7
PS	9.15×10^7	9.11×10^7	8.99×10^7	6.10×10^7
PS/PA6	9.32×10^7	9.26×10^7	9.14×10^7	6.69×10^7
PS/PA6/Cop1	9.19×10^7	9.15×10^7	9.09×10^7	6.83×10^7
PS/PA6/Cop2	9.44×10^7	9.39×10^7	9.29×10^7	6.87×10^7
PS/PA6/Cop3	9.36×10^7	9.32×10^7	9.21×10^7	7.03×10^7
PS/PA6/Cop4	9.42×10^7	9.38×10^7	9.23×10^7	7.04×10^7
PS/PA6/Cop5	9.22×10^7	9.18×10^7	9.08×10^7	6.27×10^7

Para esta composição, todas as blendas apresentaram maior módulo elástico E' do que os polímeros puros, sendo que não houve diferença significativa entre cada copolímero. Pode-se observar que a presença do PS reduz a temperatura de transição vítrea da PA6, que passou de 57°C (PA6 pura) para 52°C (PS/PA6 50/50%) e depois para 47°C (PS/PA6 80/20%).

As figuras a seguir apresentam os resultados de DMTA para as blendas PS/PA6 na composição 80/20%, na presença das argilas e dos compatibilizantes.

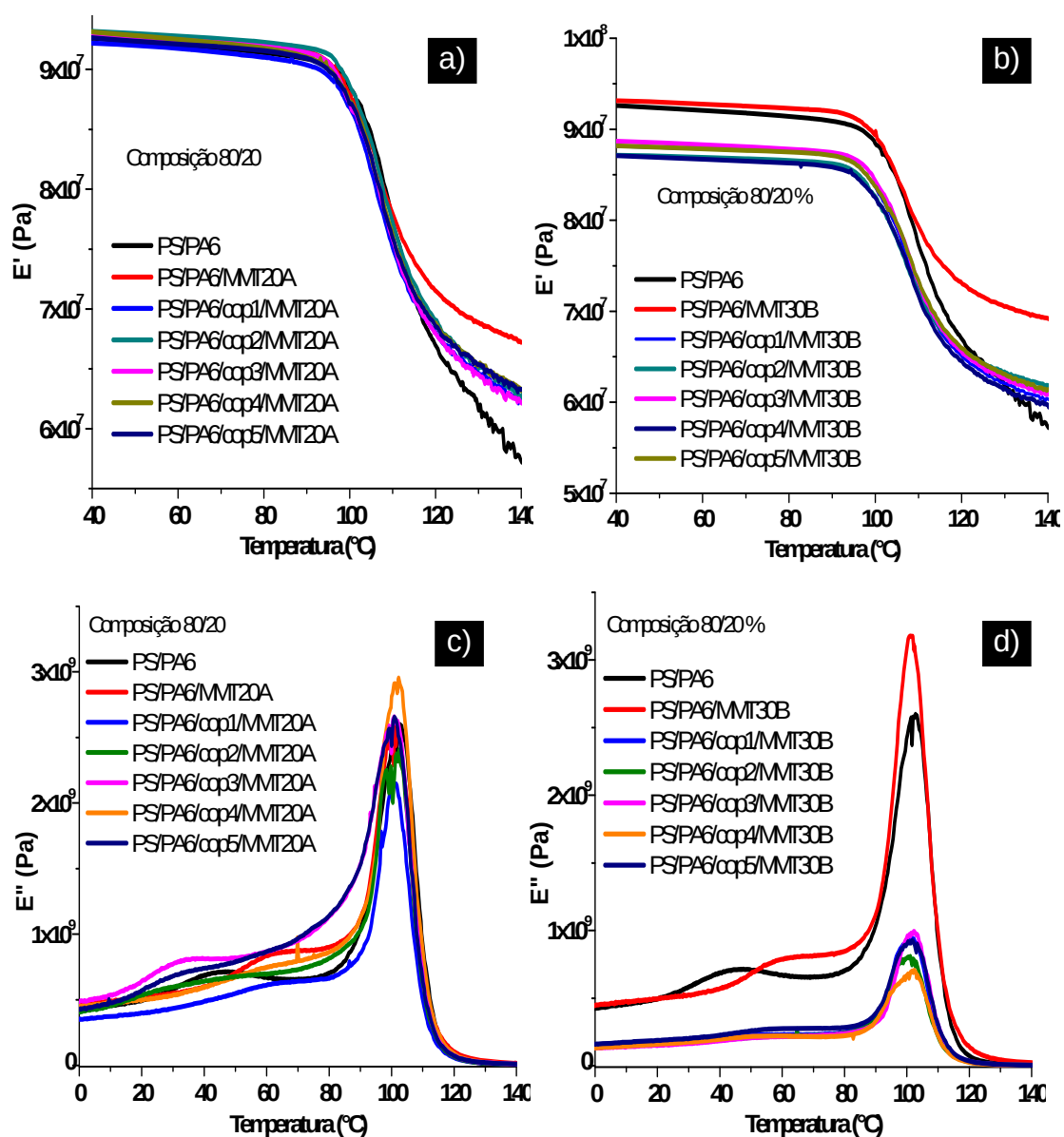


Figura 5.8.7: E' e E'' para a blenda PS/PA6 (80/20%), pura, na presença das argilas e dos copolímeros. a) e c): Cloisite 20A; b) e d): Cloisite 30B.

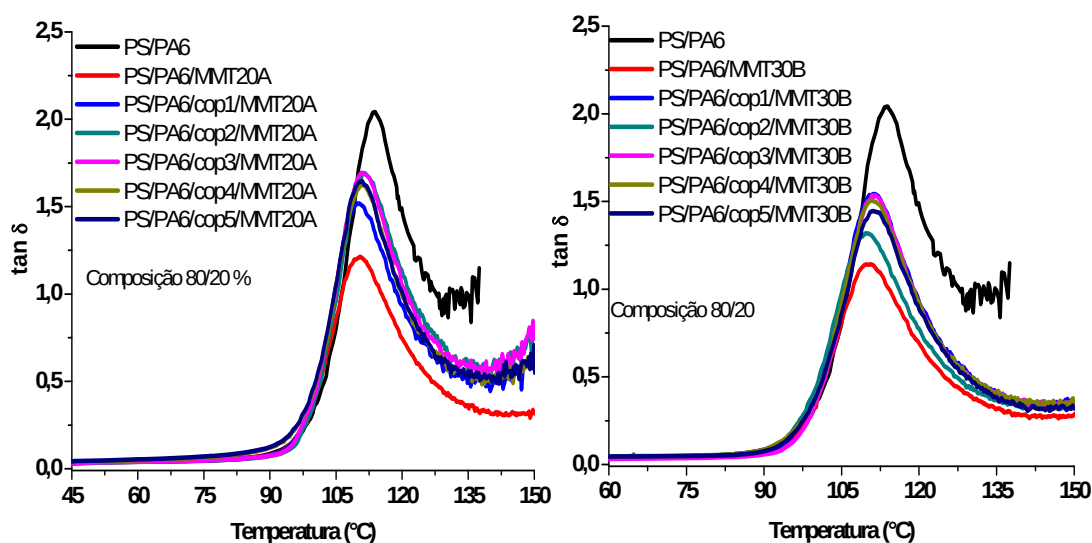


Figura 5.8.8: $\tan \delta$ para a blenda PS/PA6 (80/20%), pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes. a) Cloisite 20A ; b) Cloisite 30B.

Tabela 5.8.7: Valores T_g e os respectivos valores de E'' . Blendas PS/PA6 (80/20%) pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.

Amostra	$E''(\text{Pa})$	$T_{g1}(\text{PA6}) (^{\circ}\text{C})$	$E''(\text{Pa})$	$T_{g2}(\text{PS}) (^{\circ}\text{C})$
PS/PA6	7.15×10^8	47	26.0×10^8	103
PS/PA6 /MMT20A	8.53×10^8	63	25.8×10^8	101
PS/PA6/Cop1/MMT20A	6.21×10^8	59	21.3×10^8	101
PS/PA6/Cop2/MMT20A	7.47×10^8	48	29.0×10^8	102
PS/PA6/Cop3/MMT20A	6.02×10^8	34	24.1×10^8	102
PS/PA6/Cop4/MMT20A	8.16×10^8	59	26.6×10^8	100
PS/PA6/Cop5/MMT20A	7.01×10^8	33	26.6×10^8	101
PS/PA6 /MMT30B	7.87×10^8	60	31.8×10^8	101
PS/PA6/Cop1/MMT30B	2.29×10^8	50	9.44×10^8	101
PS/PA6/Cop2/MMT30B	2.15×10^8	55	8.09×10^8	101
PS/PA6/Cop3/MMT30B	2.12×10^8	53	9.95×10^8	102
PS/PA6/Cop4/MMT30B	2.21×10^8	55	7.07×10^8	102
PS/PA6/Cop5/MMT30B	2.74×10^8	57	9.26×10^8	102

Tabela 5.8.8: Módulo elástico (E') a várias temperaturas. Blendas PS/PA6 (80/20%): pura, na presença das argilas e dos compatibilizantes.

Amostra (80/20)	Módulo Elástico E' (Pa)			
	0°C	40°C	80°C	120°C
PS/PA6	9.32×10^7	9.26×10^7	9.14×10^7	6.69×10^7
PS/PA6 /MMT20A	9.35×10^7	9.31×10^7	9.20×10^7	7.15×10^7
PS/PA6/Cop1/MMT20A	9.27×10^7	9.22×10^7	9.10×10^7	6.80×10^7
PS/PA6/Cop2/MMT20A	9.36×10^7	9.32×10^7	9.22×10^7	6.95×10^7
PS/PA6/Cop3/MMT20A	9.36×10^7	9.29×10^7	9.20×10^7	6.84×10^7
PS/PA6/Cop4/MMT20A	9.40×10^7	9.31×10^7	9.17×10^7	6.88×10^7
PS/PA6/Cop5/MMT20A	9.35×10^7	9.26×10^7	9.16×10^7	6.94×10^7
PS/PA6	9.32×10^7	9.26×10^7	9.14×10^7	6.69×10^7
PS/PA6 /MMT30B	9.35×10^7	9.31×10^7	9.23×10^7	7.35×10^7
PS/PA6/Cop1/MMT30B	8.86×10^7	8.81×10^7	8.75×10^7	6.54×10^7
PS/PA6/Cop2/MMT30B	8.75×10^7	8.72×10^7	8.66×10^7	6.59×10^7
PS/PA6/Cop3/MMT30B	8.91×10^7	8.87×10^7	8.78×10^7	6.53×10^7
PS/PA6/Cop4/MMT30B	8.75×10^7	8.71×10^7	8.63×10^7	6.37×10^7
PS/PA6/Cop5/MMT30B	8.85×10^7	8.82×10^7	8.75×10^7	6.55×10^7

As blendas contendo a Cloisite 20A apresentaram curvas semelhantes entre si, enquanto que no caso da Cloisite 30B, pode-se observar uma diferença significativa nas curvas de E' e E'' com a incorporação dos copolímeros. Nesta composição, com a PA6 como fase dispersa, o PS-g-PA6 reduziu os módulos de E' e E'' da blenda PS/PA6, principalmente na região referente ao PS na curva de E'' (cerca de 100°C). Isto pode ser um indicativo de que a Cloisite 30B favoreceu a cristalização da PA6, diminuindo a percentagem de fase amorfa presente. A redução na intensidade do pico

referente à fase PS com a adição dos copolímeros pode ser resultado de uma má dispersão e distribuição. Quanto as temperaturas de transição vítrea, observa-se um ligeiro deslocamento para temperaturas inferiores, após a incorporação da argila, o que pode indicar que há pequenos segmentos de cadeia com maior liberdade de movimentação, apesar de estarem confinados pelas lamelas da argila.

6 CONCLUSÕES

As análises de raios-x mostraram que a morfologia das blendas PS/PA6 influenciou a cristalinidade da PA6 neste sistema. Nas blendas onde o PS é a fase dispersa, a formação da fase θ_2 , em $2\theta = 23.3$, foi favorecida pela presença dos copolímeros, enquanto que para as blendas onde a PA6 é a fase dispersa, ambas as fases α_2 e γ foram formadas em quantidades equivalentes. O espaçamento intercamadas das argilas organofílicas aumentou para todas as composições estudadas, principalmente nas blendas que contém a Cloisite 30B.

Com relação às fases cristalinas da PA6, pode-se afirmar que as argilas aumentaram a cristalinidade total das blendas, favorecendo a formação da fase γ na composição 50/50%, e da fase α na composição 80/20%. A adição dos copolímeros aumentou ainda mais a fração da fase γ nas blendas 50/50%, enquanto que na outra composição, eles causaram um efeito inverso, ou seja, a fase γ também foi a fase predominante. Assim, para este sistema, o efeito dos copolímeros na cristalinidade da PA6 é mais evidente quando o PS é a fase matriz.

As imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão indicaram que nas blendas com 50% de PA6 em sua composição, este polímero é a fase matriz, enquanto que nas blendas com 20% de PA6, uma inversão de fases ocorre, sendo a PA6 a fase dispersa. A adição dos copolímeros PS-g-PA6 diminuiu significativamente o tamanho da fase dispersa, principalmente no caso da composição 50/50 % (m/m). Os resultados apontam que quanto maior a quantidade de PA6 presente no PS-g-PA6, e quanto maior a massa molar das cadeias de PA6, melhor o poder de compatibilização. Também há evidências de que o tamanho da cadeia principal de PS nos copolímeros pode ter influência no processo de compatibilização. Para que o PS-g-PA6 atue de maneira efetiva na redução do tamanho de partículas, deve ocorrer um balanço entre as massas molares da cadeia principal e dos grfats

de PA6, e da distância entre os enxertos na cadeia principal. Tais parâmetros controlam o grau de enovelamento do copolímero, que afetará a espessura da interface PS/PA6. As micrografias de MEV também mostraram que ambas as argilas utilizadas apresentam poder de compatibilização neste sistema. Isto ocorre devido ao aumento da viscosidade da fase PA6, causado pelas nanopartículas, que leva tanto a um maior grau de enovelamento das cadeias poliméricas, como a um maior poder de coalescência da PA6 para a quebra das partículas de PS. Ainda, através das imagens de MET, pode-se afirmar que as argilas estão totalmente localizadas na fase PA6 e que não há evidências de esfoliação total das nanopartículas.

Os ensaios de DSC revelaram que a presença do PS afeta drasticamente o comportamento de cristalização da PA6. Para a composição 50/50%, as partículas dispersas de PS atuaram como agentes nucleantes, levando à antecipação da cristalização no resfriamento. Além disso, o PS também influenciou a T_m da PA6, que apresentaram dois picos de fusão, em 214°C e 222°C. Assim, é possível afirmar que o PS favoreceu a formação de uma segunda fase cristalina da PA6, mais precisamente, a fase 2 da PA6, o que está de acordo com os resultados de DRX discutidos anteriormente. Para a composição 80/20% (m/m) o comportamento é o mesmo, sendo o pico de fusão da fase 2 mais evidente, confirmando o fato de que o PS favorece a formação desta fase. Porém, nesta composição a cristalização no resfriamento foi dificultada pela presença do PS, devido ao impedimento estérico das cadeias de PA6, que neste caso estão confinadas, pois a PA6 constitui a fase dispersa. Isto também explica as curvas de DSC para as blendas compatibilizadas, que apresentaram T_c ainda menores que a da PA6 e da blenda não compatibilizada.

Os copolímeros PS-g-PA6 aumentaram as temperaturas a 10% e a 50% de perda de massa ($T_{10\%}$ e $T_{50\%}$), obtidas via TGA, das blendas preparadas. Em ambas as composições, o copolímero 4 foi o que proporcionou maior aumento destas temperaturas, enquanto que o 5, o menor aumento. O efeito

dos compatibilizantes é mais evidente na composição 50/50%, uma vez que a PA6 apresenta maior resistência à perda de massa, e nesta composição, constitui a fase matriz. As argilas também causaram um aumento em T10% e T50%, atribuído principalmente à barreira formada pelas nanocamadas, que dificultam a difusão de oxigênio e dos resíduos formados pela degradação dos polímeros. Os copolímeros PS-g-PA6 e as argilas atuaram de maneira sinérgica para o aumento das temperaturas de perda de massa.

Os ensaios de reologia mostraram que as blendas PS/PA6/PS-g-PA6 não seguem a tendência comum esperada com relação às respostas viscoelásticas. Para este sistema, a declividade da curva do módulo de armazenamento G' aumenta com a redução do tamanho fase dispersa. Os resultados apontaram que os copolímeros contendo maior quantidade de PA6 promovem melhor compatibilização das blendas. O efeito sinérgico entre as argilas e o PS-g-PA6, no sentido de melhorar a tensão interfacial, e assim, reduzir o tamanho da fase dispersa também foi evidenciado pelos resultados de reologia. Três modelos para a estimativa da tensão interfacial, modelo de Palierne, de Gramespacher e de Taylor, foram empregados neste trabalho. Os três modelos apresentaram resultados com tendências similares. Entre as duas argilas utilizadas, as blendas contendo a Cloisite 30B apresentaram maiores valores de tensão interfacial do que as que contem Cloisite 20A, sendo esta diferença mais evidente na composição 80/20%. Assim, para este sistema, seja a PA6 matriz ou fase dispersa, quanto mais forte for a interação PA6/argila, maior a tensão interfacial.

A presença dos copolímeros não teve influência importante nos módulos de elasticidade e de perda, E' e E'' , das blendas PS/PA6. Contudo, causou efeitos importantes no módulo de perda E'' nas blendas 50/50%. Os copolímeros que contem menores quantidades de PA6 apresentaram os menores valores de E'' . Os resultados mostraram que as argilas, associadas aos copolímeros, têm fortes efeitos nos valores de E' e E'' para esta blenda. Na composição 50/50% a argila 30B favorece a cristalização da PA6 mais que a

20A. O impedimento estérico causado pelas argilas elevou as temperaturas de transição vítrea da fase PA6 nas blendas 50/50%, independentemente da presença dos copolímeros. Já na composição 80/20%, a incorporação do PS-g-PA6 reduziu a Tg da PA6, assim como o módulo de perda, E'', na presença da Cloisite 30B.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da concentração do copolímero PS-g-PA6 nas propriedades das blendas PS/PA6.
- Estudar a influência da concentração das argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B nas propriedades das blendas PS/PA6/PS-g-PA6.
- Estudar a influência da composição da blenda PS/PA6 nas propriedades do sistema PSPA6/PS-g-PA6/argila.
- Estudar a tensão interfacial dos materiais utilizando outras técnicas, tais como ângulo de contato.
- Estudar as propriedades mecânicas dos materiais preparados.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

[2] CHINELLATO, A. C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos Polipropileno/argila organofílica**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

[3] VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

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

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

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

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

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

- [9]. LeBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. Polymer – layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science** **15**, p. 11 – 29, 1999.
- [10]. FORNES, T.D.; YOON, P.J.; HUNTER, D.L.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Elsevier Science, Polymer** **43**, p. 5915-5933, 2002.
- [11] MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros**; tradução: Caetano Bellibone, São Paulo, EdUSP, 1975.
- [12] BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**, 4^a ed., Butterworth Scientific, Londres, Grã-Bretanha, 1982.
- [13] BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. Wiley Interscience by John Wiley and sons, Inc., New York, 1975.
- [14] KOHAN. Nylon Plastics, 1979.
- [15] Nylon: www.chemheritage.org/educationalservices/nylon/chem/name.html
Acesso em: 18 fev. 2009.
- [16] GOLDING, B. **Polymers and Resins**. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1959.
- [17] WILEY & SONS. **An introduction to the organic chemistry of high polymers**. New York, 1959.
- [18] MILBY, R.V. **Plastics**, 1973.

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

[20] KINNEY, G. F. **Engineering Properties and Applications of Plastics.** New York – London, 1957.

[21] BAKER, W.; SCOTT, C.; HU, G. H. **Reactive polymer blending**, Hanser publisher, Munich, 2001.

[22] MACOSKO, C. W.; JEON, H. K.; SCHULZE J. S. Block copolymer compatibilization of cocontinuous polymer blends. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, p. 683-687, 2008.

[23] HU, G. H.; LI, H.; FENG, L. F. A Two-Step Reactive Extrusion Process for the Synthesis of Graft Copolymers with Polyamides as Grafts. **Macromolecules**, v. 35, 8247-8250, 2002..

[24] HU, G. H.; LI, H.; FENG, L. F. Rate of the activated anionic polymerisation of ϵ -caprolactam onto an isocyanate bearing polypropylene in the melt **Polymer**, v. 46, 4562-4570, 2005.

[25] ŠEBENDA, J.; **Journal of Macromolecules Science Chemical**, A6, 1145-99, 1972.

[26] ZHANG, C. L.; FENG, L. F.; HOPPE, S.; HU, G. H. Grafting of polyamide 6 by the anionic polymerization of ϵ -caprolactam from an isocyanate bearing polystyrene backbone. **Journal of Polymer Science**, v. 46, p. 4766 – 4776, 2008.

[27] BARNER, L.; BARNER-KOWOLLIK, C.; DAVIS, T. P. Free-Radical Copolymerization of Styrene and m-Isopropenyl- α , α' -dimethylbenzyl Isocyanate Studied by ^1H NMR Kinetic Experiments. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 1064-1074, 2002.

[28] MOHAMMED, S.; DANIELS, E.S.; KLEIN, A.; EL-AASSER, M.S. Bulk copolymerization of dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate (TMI): determination of reactivity ratios. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 559-568, 1998.

[29] SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas: fundamentos**. 2^a.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v. 1, 1989.

[30] 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.

[31] OKADA, A.; KAWASUMI, M.; USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Nylon 6-clay hybrid. **Material Research Society Proceedings**, v.171, p.45-50, 1990.

[32] CINTRA, J. S.; SOUZA, J. A. **Compósitos de termoplásticos**. São Carlos: UFSCar, 2004. Apostila de curso.

[33] MORI, T.; TANAKA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. **Acta Metallurgica**, v.21, p.571-574, 1973.

[34] ESHELBY, J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. **Proceedings of Royal Society**, v.241, p.376-396, 1957.

[35] TANDON, G. P; WENG, G. J. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. **Polymer Composites**, v.5, n.4, p.327–333, 1984.

[36] NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; ASEGAWA, N.; USUKI, A. A Hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v.42, p.9633-9640, 2001.

[37] VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.5, p.1694-1696, 1993.

[38] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v.30, p.7990-7999, 1997.

[39] VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, v.28, p.8080-8085, 1995.

[40] HAGE, E.; PESSAN, L.A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas**. Apostila de curso, UFSCar, 2001.

[41] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York: Academic Press Inc, v. 1, 1978.

[42] PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends. Volume 1: formulation**. New York, John Wiley & Sons, Inc, 2000.

[43] MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, p. 171-184, 2000.

[44] KIM, B. K.; DO, I. H. Particles versus fibrillar morphology in polyolefin ternary blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 2207-2218, 1996.

[45] BEATRICE, C. A. G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[46] ZHANG, Q.; ARCHER, L. A. Poly(ethylene oxide) / silica nanocomposites: structure and rheology. **Langmuir**, v.18 p. 10435-10442.

[47] BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

[48] SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.;ZHONG, W. ; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide 6/attapulgit nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**, v. 46, p. 5758-5766, 2005.

[49] WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513-7518, 2003.

[50] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641-8860, 2005.

[51] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-Clay Nanocomposites**. Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2000.

[52] MACAUBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R. Rheology as a Tool for Immiscible Polymer Blends Characterization: Interfacial tension and

Compatibilization. **Rheology Solutions**, RF-110902-BR-01, em <http://www.rheologysolutions.com/artpol.html>. Acessado em janeiro de 2010.

[53] PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheological Acta**, v. 29, p. 204-214, 1990.

[54] GRAEBLING, D.; MULLER, R. Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements. **Colloids and Surfaces**, v.55, p. 89-103, 1991.

[55] GRAEBLING, D.; BENKIRA, A.; GALLOT, Y.; MULLER, R. Dynamic viscoelastic behavior of polymer blends in the melt – experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMMA blends. **European Polymer Journal**, v.30, p. 301-308, 1994.

[56] GLEINSER, W.; BRAUN, H.; FRIEDRICH, C.; CANTOW, H. J. Correlation between rheology and morphology of compatibilized immiscible blends. **Polymer**, v.35, p. 128-135, 1994.

[57] LHUILLIER, D. Dynamics of interfaces and rheology of immiscible liquid–liquid mixtures. **Comptes Rendus Mechaniques**, v.331, p. 113-118, 2003.

[58] TAYLOR, G. I. The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid. **Proceedings of The Royal Society A**, v. 138, p. 41-48, 1932.

[59] ELIAS, L.; FENOUILLOT, F.; MAJESTE', J.C.; ALCOUFFE, P.; CASSAGNAU, P. Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension. **Polymer**, v. 49, p. 4378-4385, 2008.

[60] MACAUBAS, P.H.P; DEMARQUETTE, N. R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. **Polymer**, v. 42, p.2543–2554, 2001.

[61] GRAMESPACHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscilation of their blends. **Journal of Rheology**, v. 36, p. 1127-1141, 1992.

[62] MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 535–563, 2008.

[63] SHENG, N. et al. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. **Polymer**, v.45, p.487–506, 2004.

[64] FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, v.44, p.4993–5013, 2003.

[65] OZDILEK, C.; KAZIMIERCZAKB, K.; PICKEN, S. J. Preparation and characterization of titanate-modified Boehmite–polyamide-6 nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p.6025–6034, 2005.

[66] SUN, L.; YANG, J. T.; LIN, G. Y.; ZHONG, M. Q. Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers. **Materials Letters**, v. 61, p.3963–3966, 2007.

[67] BUSCH, P.; POSSELT, D.; SMILGIES, D. M.; RHEINLANDER, B.; KREMER, F.; PAPADAKIS, C. M. Lamellar Diblock Copolymer Thin Films Investigated by Tapping Mode Atomic Force Microscopy: Molar-Mass Dependence of Surface Ordering. **Macromolecules**, v. 36, p.8717-8727, 2003.

[68] GALLOWAY, J. A.; MACOSKO, W. C. Comparison of Methods for the detection of Cocontinuity in Poly(ethylene oxide)/Polystyrene Blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n°4, 2004.

[69] GALLOWAY, J. A.; MONTMINY, M. D.; MACOSKO, W. C. Image analysis for interfacial area and cocontinuity detection in polymer blends. **Polymer**, v. 43, p. 4715-4722, 2002.

[70] HONG, J. S.; NAMKUNG, H.; AHN K. H.; LEE, S. J.; KIM, C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. **Polymer**, v.47, p.3967-3975, 2006.

[71] ROE, R. X-ray diffraction. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. vol.17. J. I. Kroschwitz (Ed.), John Wiley & Sons, Nova York, 1985

[72] HALASA, A. F.; WATHEN, G. D.; HSU, W. L.; MATRANA, B. A.; MASSIE, E. J. M. Relationship between interchain spacing of amorphous polymer and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43, p. 183-190, 1991.

[73] VANCSO, G.; SNÉTIVY, D. E TOMKA, I. Structural changes during polystyrene orientation: a study of optical birefringence and wide angle X-ray scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p. 1351-1359, 1991.

[74] SCHRÖDER, E.; MÜLLER, G. E ARDNT, K.. **Polymer Characterization**. Hanser Publishers, Munique, 1989.

[75] HO, J. C.; WEI, K. H. Induced γ - α Crystal transformation in blends of polyamide 6 and liquid crystalline copolyester. **Macromolecules**, v. 33, p. 5181-5186, 2000.

[76] DEAN, S.;XIAO-YANG, W.; HENGCHONG, S.; JING-HUA, Y.; ROBERT, K. Y. Li; GUO-HUA, H. Cold Crystallization Behavior of Polyamide 6 in PS-g-PA6 Graft Copolymers. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 48, p. 65-73, 2009.

[77] KASHIWAGI, T.; HARRIS Jr, R. H.; ZHANG, X.; BRIBER, R. M.; CIPRIANOS, B. H.; RAGHAVANS, S. R.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites. **Polymer**, v.45, p.881, 2004.

[78] LEWIN, M. Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p.13-19, 2005.

[79] HONG, J. S.; NAMKUNG, H.; AHN, K. H.; LEE, S. J.; KIM, C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. **Polymer**, v.47, p. 3967-3975, 2006.

[80] FELDER, C.; OLTEAN, C.; PANFILOV, M.; BUES, M. Dispersion de Taylor généralisée à un fluide à propriétés physiques variables. **Comptes Rendus Mécaniques**, v. 332, p. 223-229, 2004. (cita taylor)

[81] CASSAGNAU P, ESPINASSE I, MICHEL A. Viscoelastic and elastic behavior of polypropylene and ethylene copolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, p. 1393-1399, 1995.

[82] KERNER, E. H. The elastic and thermo-elastic properties of composite media. **Proceedings of the Physical Society**, section A, p. 808–13, 1956.

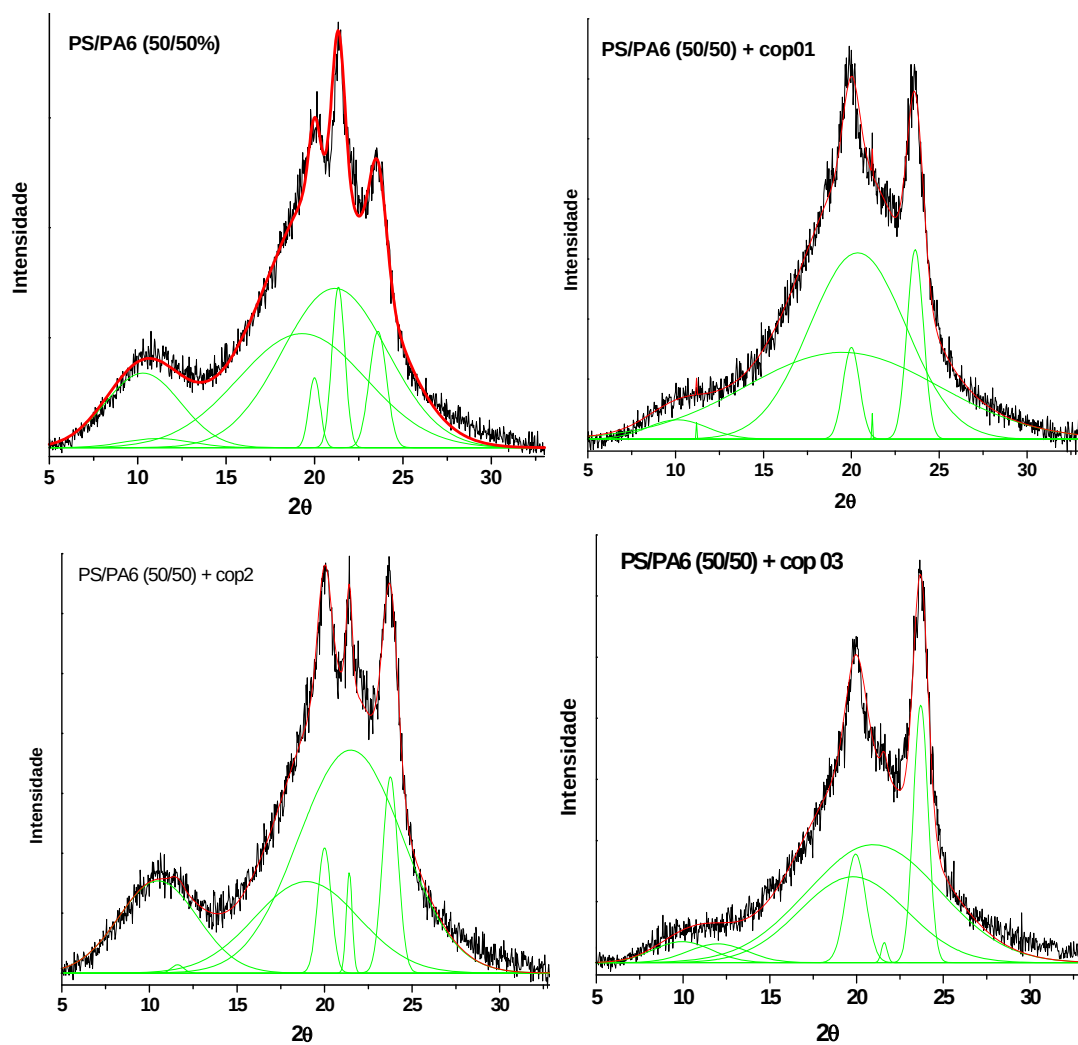
[83] STEWART, M. E.; GEORGE, S. E.; MILLER, R. L.; PAUL, D. R. Effect of catalyst on the reactive processing of polyesters with epoxy-functional polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 33, p. 675-685, 1993.

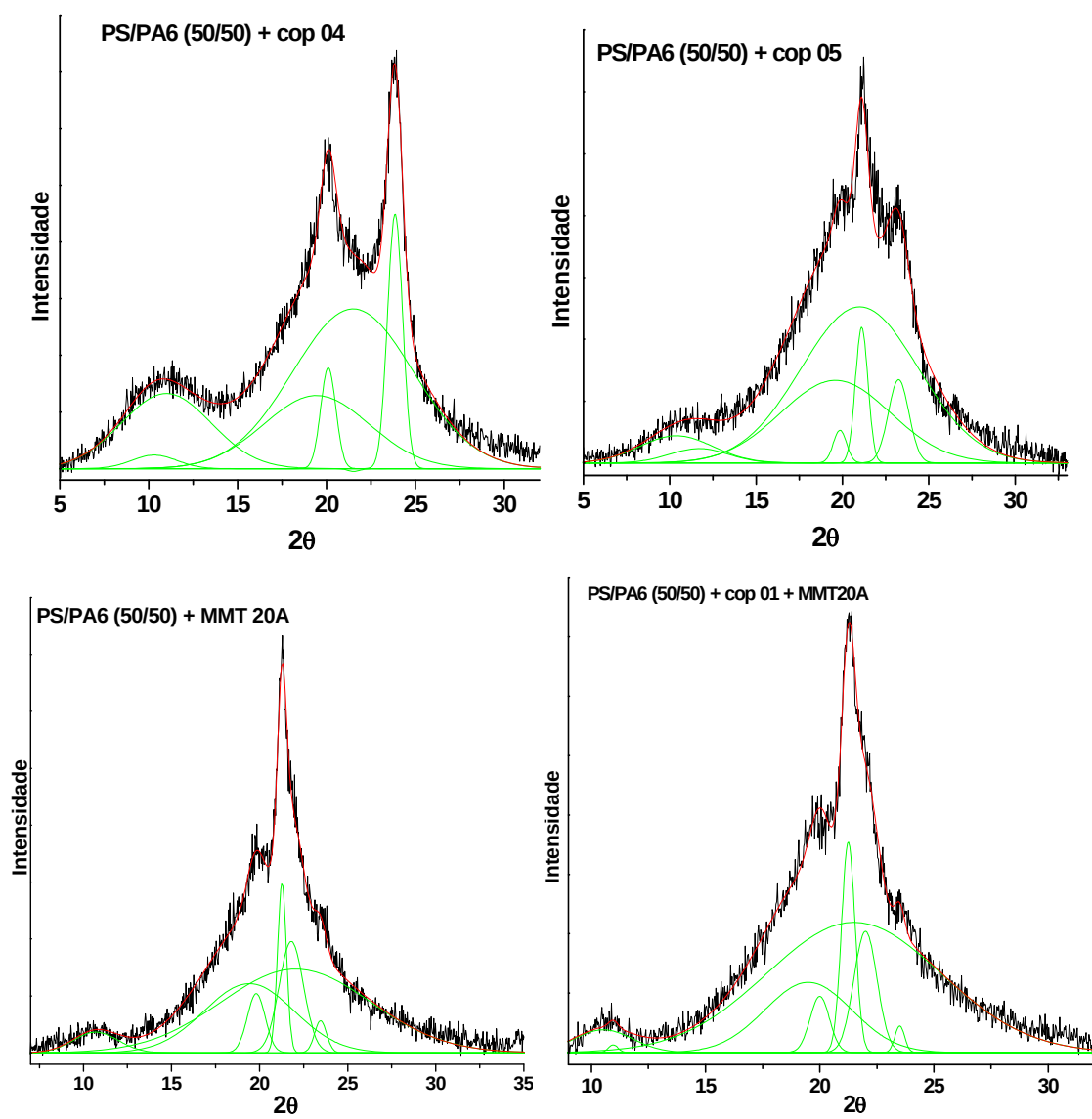
[84] SCOTT, C. E.; MACOSKO, C. W. Processing and morphology of Polystyrene/Ethylene-Propylene rubber reactive and non-reactive blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, p. 1938-1948, 1995.

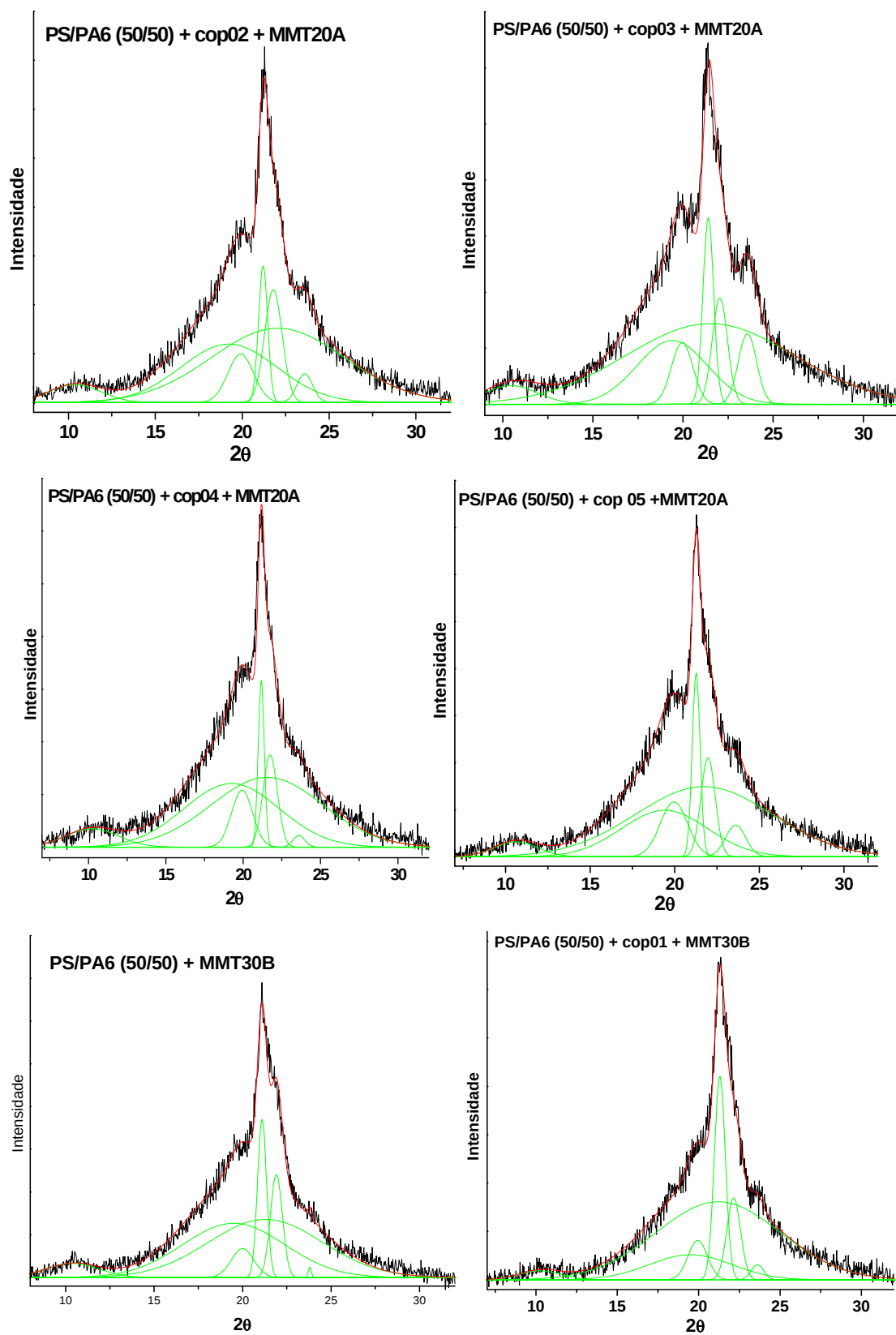
[85] XANTHOS, M.; YOUNG, M. –W. BIKIARIS, D. N. Reactive modification of polyethylene terephthalat with polyepoxides. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 643-655, 2001.

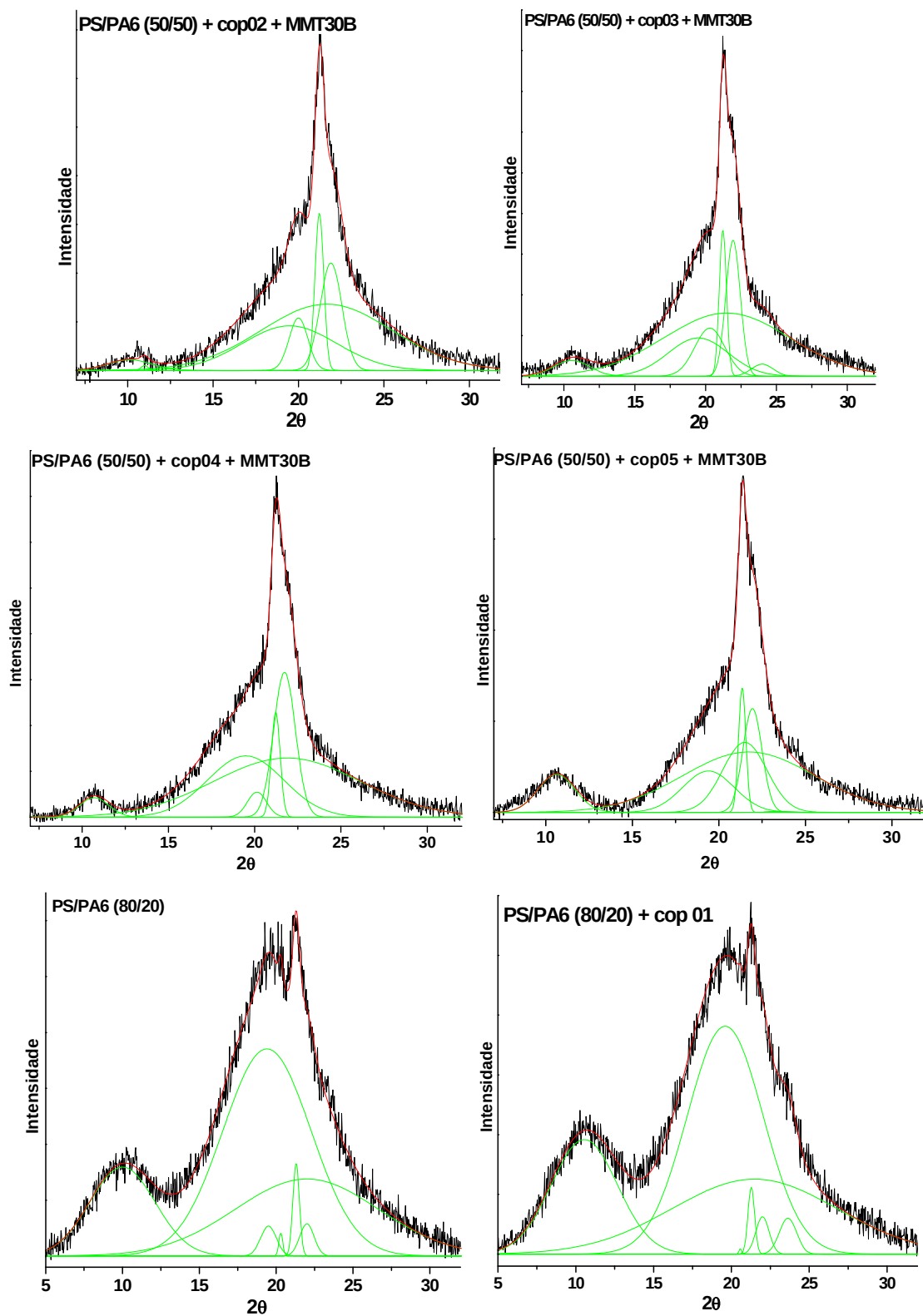
APÊNDICE A

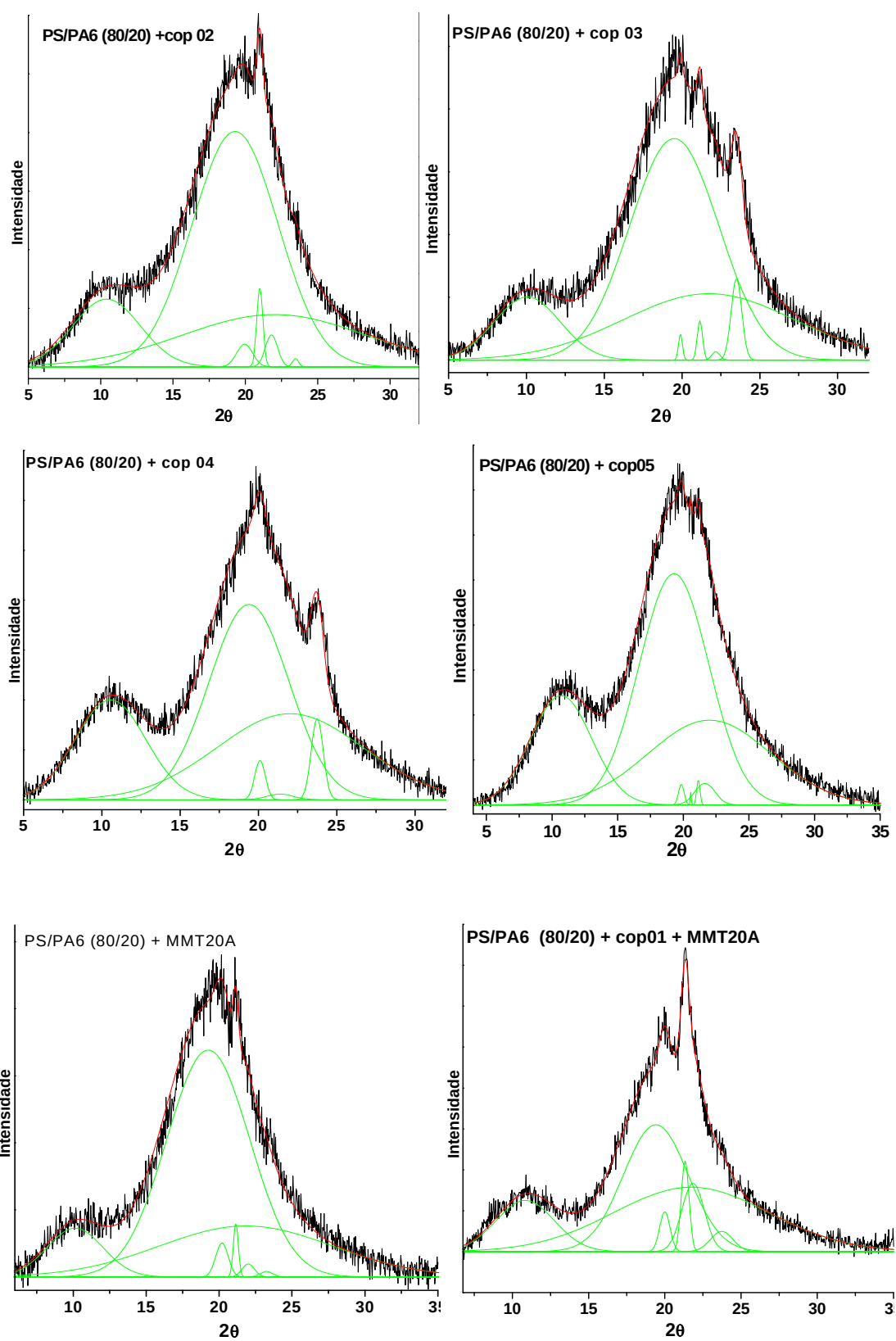
Deconvolução dos perfis de espalhamento de raios-x das blendas preparadas.

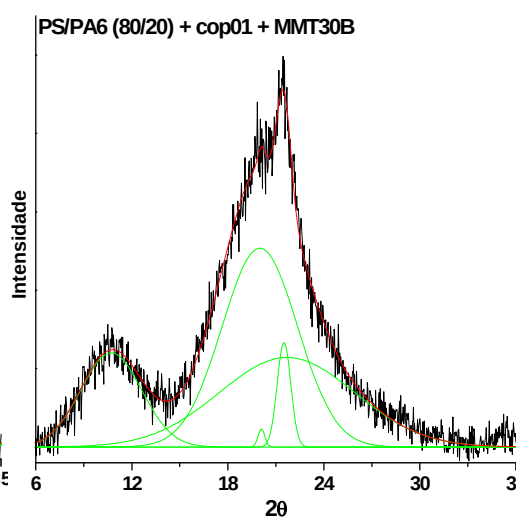
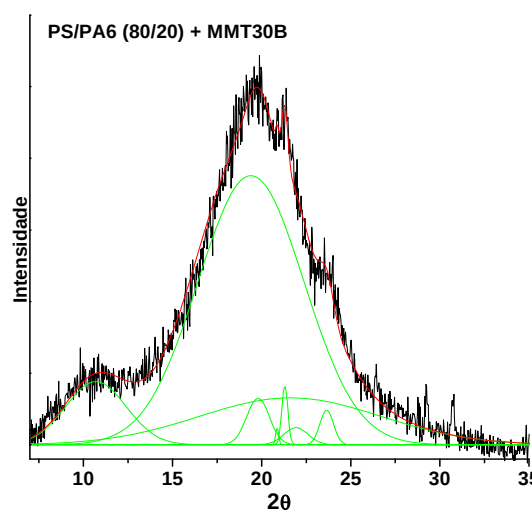
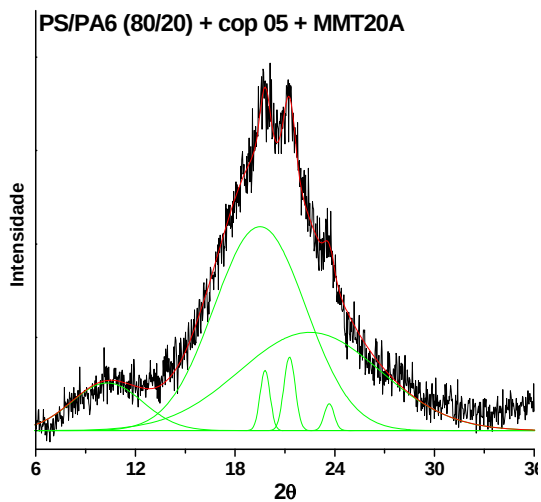
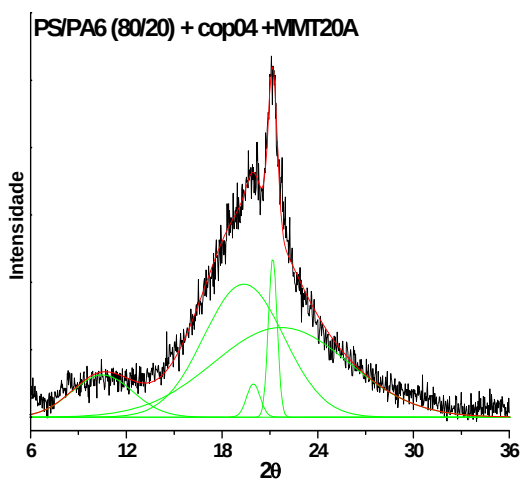
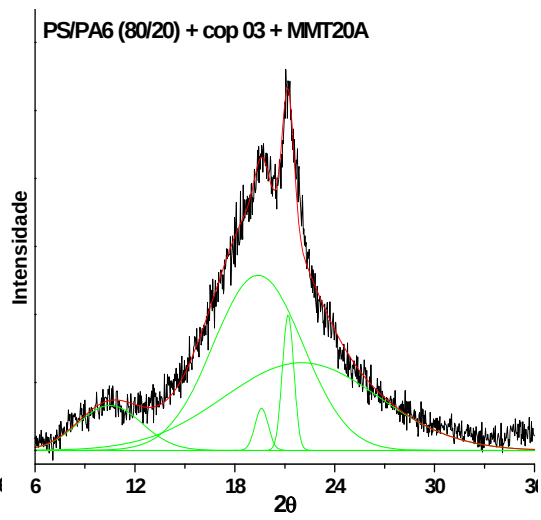
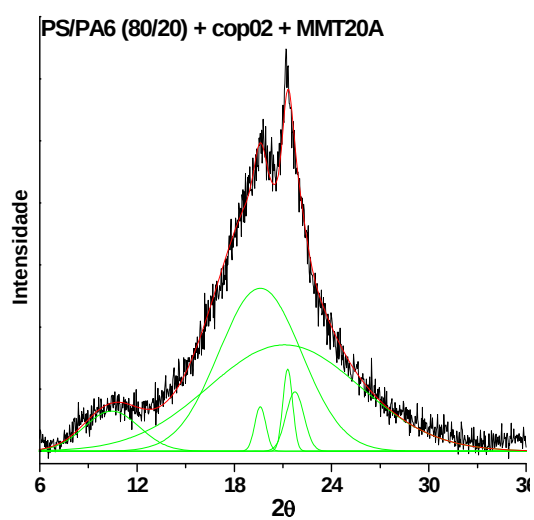


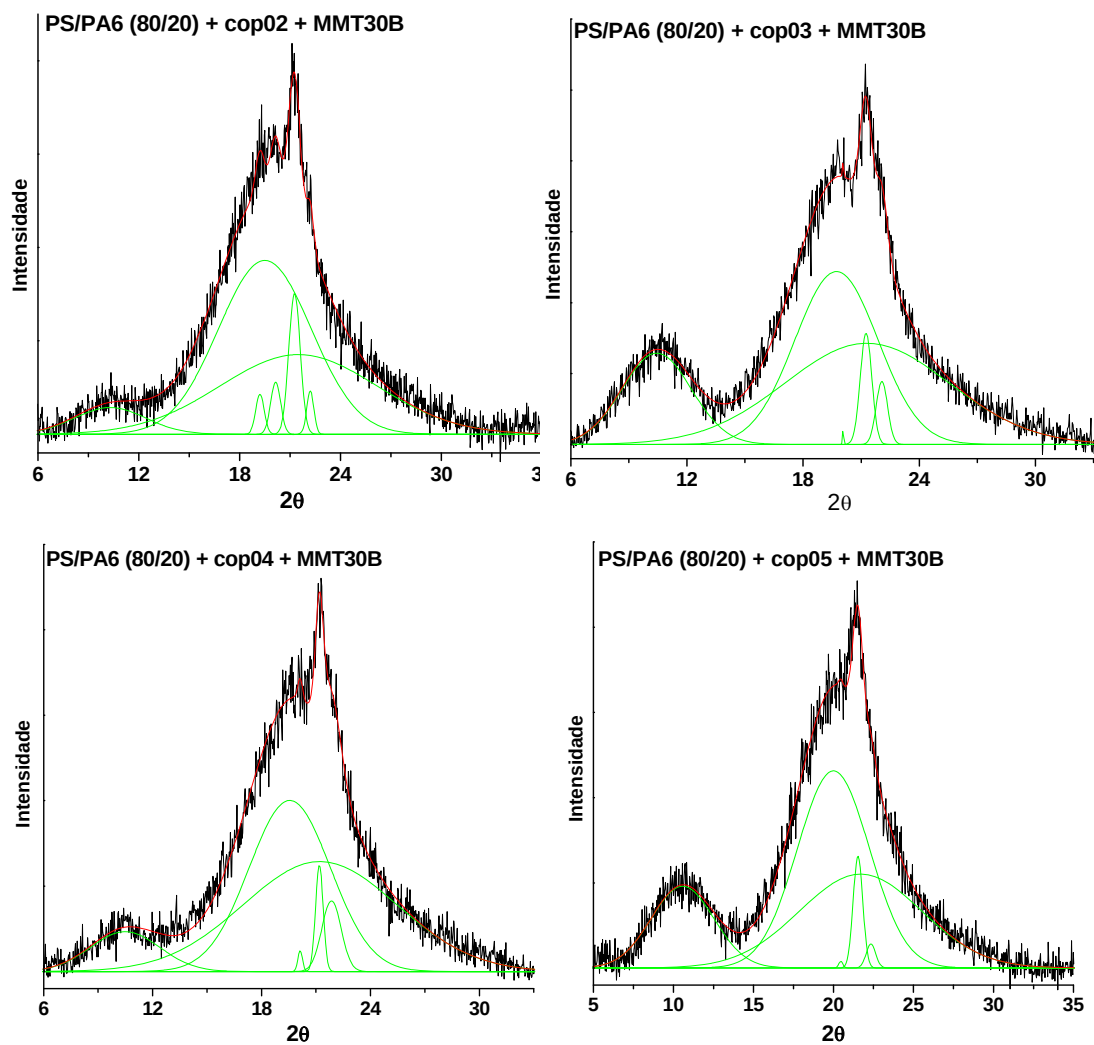












AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Luc AVEROUS, Professeur, ECPM, Strasbourg

Monsieur Suel Eric VIDOTTI, Professeur Adjoint, CECS, UFABC, Brésil

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame MAGATON Marina

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**« Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de mélanges
polystyrène/polyamide 6 et d'argile montmorillonite »**

en vue de l'obtention du titre de :

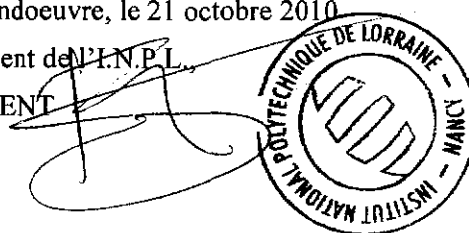
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 21 octobre 2010

Le Président de l'IN.P.L.

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOCOMPOSITES A
BASE DE MELANGES POLYSTYRENE/ POLYAMIDE 6 ET D'ARGILE
MONTMORILLONITE.**

RÉSUMÉ

Ce travail concerne l'élaboration de nanocomposites à base de polystyrène/polyamide 6/argile montmorillonite (PS/PA6/MMT). Son but premier a été d'évaluer l'influence d'un copolymère polystyrène greffé polyamide 6 (PS-g-PA6), en tant qu'agent compatibilisant pour promouvoir une meilleure interaction PS-PA6, et son influence dans l'intercalation/exfoliation des argiles, d'une part ; évaluer les structures et les propriétés des nanocomposites obtenus. Deux sortes d'argile montmorillonite ayant différents modificateurs organiques, bien que cinq sortes de PS-g-PA6 contenant différentes quantités de PA6 et différentes masses molaires de greffés ont été utilisés. Deux compositions de mélange PS/PA6 ont été préparées, 50/50 et 80/20 % en poids. Les quantités d'argile et de PS-g-PA6 utilisées dans les mélanges ont été 5 et 3% en poids, respectivement. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEV) ont montré qu'une inversion de phase a lieu entre les deux compositions, sus les conditions de procédé utilisées, le PS étant la phase mineure à 50/50 %. Les images de MEV ont également révélé que les copolymères et l'argile ont un effet synergique dans la compatibilization des mélanges PS/PA6, dans les deux compositions. La capacité de compatibilization des copolymères est fortement affectée par ses masses molaires et ses quantités de PA6, que promeuvent différents degrés de renouvellement des chaines dans l'interface PS/PA6. De manière générale, les copolymères contenant une plus grande quantité de PA6, associés à l'argile qui meilleure itérât avec la PA6 présentaient des meilleures propriétés.

Mots cles : copolymère greffé, mélanges polymériques, nanocomposites, tension interfaciale

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
POLYSTYRENE/POLYAMIDE6/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES
COMPATIBILIEZD WITH GRAFT COPOLYMERS**

ABSTRACT

This work aimed the preparation and characterization on polystyrene / polyamide 6 / montmorillonite clay (PS/PA6/MMT) nanocomposites. The goal was to evaluate the influence of the addition of polystyrene graft copolymer with polyamide 6 (PA6-g-PS) with potential to act as a coupling agent, promoting better interaction between PS and PA6, and to study the structures and properties of obtained nanocomposites. Two types of montmorillonite clay, organically modified with different modifiers, as well as five types of PS-g-PA6 copolymer, possessing different amounts of PA6 and grafts with different molecular weights, were employed. Two PS/PA6 blends compositions were prepared, 50/50 and 80/20 wt%. The chosen amount of clay and PS-g-PA6 were 5 and 3% by weight, respectively. Images obtained via scanning electron microscopy (SEM) showed a phase inversion occurring between the two compositions, being PS the dispersed phase in 50/50% composition. SEM images also showed that the addition of copolymers and clay have a synergistic effect on the compatibilization of the blends PS/PA6 in both compositions. The copolymers coalescence ability is strongly affected by their molecular weight and their amount of PA6, which provides different levels of folding of the chains at the interface PS-PA6. The best results were obtained in systems where it was added concomitantly clay and copolymer. Rheology and TEM results showed that the molecular weight of copolymers influence the interfacial tension in mixtures. In general, copolymers containing larger amounts of PA6, associated with clay that best interacts with PA6, showed the best results.

Keywords : graft copolymer, polymer blends, nanocomposites, interfacial tension

