CLAUDIO ALEXANDER VOSSEN

Nanocompósitos de ABS / PA e argilas Organofílicas

São Paulo

2009

CLAUDIO ALEXANDER VOSSEN

Nanocompósitos de ABS / PA e argilas Organofílicas

Dissertação apresentada á Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Mestre em Engenharia.

São Paulo
2009

CLAUDIO ALEXANDER VOSSEN

Nanocompósitos de ABS / PA e argilas Organofílicas

Dissertação apresentada á Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Professor Dr. Francisco Rolando
Valenzuela-Díaz

São Paulo
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 02/06/2009

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Vossen, Cláudio Alexander
Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas / C.A.
Vossen. --São Paulo, 2009.
p.70

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Nanocompósitos 2. Argilas 3. Blendas 4. Difração por raio X 5. Microscopia eletrônica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

Sessenta anos atrás eu sabia tudo, hoje sei
que nada sei. A educação é o descobrimento
progressivo da nossa ignorância.

William James Durant

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Francisco Rolando Valenzuela-Diaz pelos ensinamentos, paciência, confiança depositada em mim e motivação para prosseguir, apesar dos desafios.

Ao co-orientador Hélio Wiebeck por ter acreditado que eu poderia realizar este trabalho e sugestões importantes para prosseguir com a pesquisa.

Aos alunos e funcionários do PMT, a Valquíria pelo DRX, ao Rubens pelo ensaio de tração, e ao Vinicius pelo MEV.

A Dra. Ticiane Valera por sua sugestão de utilizar uma argila sódica natural para comparação.

A empresa Visteon Sistemas Automotivos Ltda. Pelo apoio e injeção dos Corpos de prova.

A empresa Valeo Sistemas Automotivos Ltda pelos ensaios de resistência ao impacto e teor de cinzas.

A Universidade Mackenzie pela utilização da extrusora para preparação da amostra, em especial ao Luis, professora Leila e a Alessandra.

Aos meus pais, pela minha formação.

A minha família, meus filhos Beatriz e Lucas, e minha esposa pela paciência durante as noites de trabalho.

A todos que contribuíram para este trabalho e por injustiça eu não tenha citado.

RESUMO

Os nanocompósitos de polímero e argila têm sido foco de muitos estudos nos últimos 20 anos e existem algumas aplicações comerciais destes produtos. Existe um amplo potencial de desenvolvimento com aplicações em larga escala previstas para os próximos 5 a 10 anos. Estes nanocompósitos são obtidos em geral a partir de argilas esmectíticas submetidas a processos de quaternização, a fim de torná-las organofílicas. O polímero é intercalado entre as camadas lamelares da argila, formando estruturas intercaladas ou esfoliadas. As blendas poliméricas são materiais que reúnem as características de seus dois (ou mais) componentes melhorando as propriedades do material. Este trabalho tem por objetivo a obtenção de nanocompósito a partir de uma argila organofilizadas, e a blenda (ABS/PA). Para efeito de comparação é produzida uma mistura utilizando os mesmos equipamentos e métodos utilizando uma montmorilonita natural. É utilizado o método de intercalação no estado fundido com extrusão e injeção e caracterização deste material com DRX (Difração de raios-X), MEV (Microscopia eletrônica de transmissão) e verificação do desempenho mecânico e térmico.

ABSTRACT

In the last 20 years, polymer layered clay have been focus of many studies, and some commercial applications of these products are yet in place. A wide potential of development of large-scale production is foreseen to happen in the next 5 to 10 years exists. Nanocomposites obtained from clays, usually esmectites clays are modified by cationic modifiers in order to become organoclays. The polymer enters the galleries of the clay layers, producing intercalated or exfoliated structures. Polymeric blends are materials that congregate the characteristics of its two (or more) components improving the properties of the material. This work has objective to obtain a nanocomposite from an organoclay and a polymeric blend ABS/PA. To compare results is prepared a mixture using a sodium natural Montmorillonite, using same process conditions and equipments. The method used is direct melt intercalation using a melt extruder and injection molding. The characterization of this material is done by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscope and verification of the mechanical and thermal performance.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Argilas Esmeclíticas, Montmorilonita	3
2.1.1 <i>Definição e Histórico.</i>	3
2.1.2 <i>Argilas Esmeclíticas e bentonitas.</i>	5
2.1.3 <i>Características dos argilominerais esmeclíticos.</i>	6
2.1.4 <i>Montmorilonita</i>	9
2.1.5- <i>Argilas Esmeclíticas Organofílicas.</i>	13
2.2 POLIAMIDA 6	17
2.2.1 <i>Histórico e definição.</i>	17
2.3 ABS	20
2.3.1 <i>Histórico e definições.</i>	20
2.4 BLENDA	22
2.4.1 <i>Definições.</i>	22
2.4.2 <i>Blendas ABS/PA.</i>	23
2.5 NANOTECNOLOGIAS E NANOCOMPÓSITOS	24
2.5.1 <i>Histórico.</i>	24
2.5.2 <i>Aplicações e Benefícios.</i>	26
2.5.3 <i>Classificação</i>	27
2.5.4 <i>Métodos de obtenção dos nanocompósitos.</i>	28
2.5.5 <i>Nanocompósitos Nylon e Argila.</i>	29
2.6 Caracterizações de nanocompósitos MMT e Polímero	38
2.6.1 <i>Definições.</i>	38
2.6.2 <i>Difração de Raios X - DRX.</i>	39
2.6.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.</i>	41
2.6.4 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão.</i>	41

3. Materiais e Métodos	44
3.1 Materiais	44
3.1.1 <i>Blenda ABS/PA</i>	44
3.1.2 <i>Argila Organofílica Modifica</i>	44
3.1.3 <i>Argila Sódica natural</i>	45
3.2 Equipamentos	45
3.3 Métodos	46
3.3.1 <i>Extrusão da mistura argila e Polímero</i>	46
3.3.2 <i>Injeção dos corpos de prova</i>	47
3.3.3 <i>Difração de Raios X</i>	48
3.3.4 <i>Microscopia Eletrônica de varredura</i>	49
3.3.5 <i>Testes de Impacto</i>	49
3.3.6 <i>Análise do teor de cinzas</i>	50
3.3.6 <i>Ensaio de Tração</i>	50
3.3.8 <i>Ensaio de temperatura de deflexão térmica</i>	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 <i>Difração de Raios X</i>	51
4.2 <i>Microscopia Eletrônica de varredura</i>	54
4.3 <i>Testes de Impacto</i>	57
4.4 <i>Análise do teor de cinzas</i>	58
4.5 <i>Ensaio de resistência Mecânica</i>	58
4.5 <i>Ensaio de propriedades térmicas</i>	61
5. CONCLUSÕES	62
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem MEV Rocha Bentonita. Adaptado de HUNTER et al, 2000	5
Figura 2: Estrutura dos argilominerais: Esmeclitas (Matérias Primas cerâmicas (PMT 5847)	7
Figura 3: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1. Adaptado de SINHA Ray, 2003	8
Figura 4: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, CARASTAN, 2007	9
Figura 5: Imagem MET Montmorilonita (HUNTER 2000)	10
Figura 6: Esquema de troca de cátions em argilas	14
Figura 7: Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila. (PAIVA, MORALES, VALENZUELA-DÍAZ)	15
Figura 8: Modelo de agregação de cadeias alquila: (a) Cadeias curtas, as moléculas estão isoladas umas das outras, (b) Comprimentos médios, quase bi-camada, com vários graus de desordem planar, e entrelaçamento entre as camadas e (c) Comprimentos longos, ordem entre camadas aumenta, levando a um meio polímero líquido – cristalino. Círculos abertos representam segmentos CH ₂ , e segmentos com cabeças catiônicas são representadas por círculos cheios. Adaptado de Sinhá Ray e Okamoto, 2003.	16
Figura 9: Mero da poliamida 6, Policaprolactama (CANEVAROLO, 2002).	18

Figura 10: Esquema das formas cristalinas α e γ da poliamida 6. As ligações de hidrogênio são representadas pelas linhas tracejadas (UTRACKI, 1995)	19
Figura 11: Meros do terpolímero ABS (CANEVAROLO, 2002).	21
Figura 12: Imagem MET de (a) mistura de PPS e hectorita antes do processo de intercalação no estado sólido e (b) após o processamento. Ambas as amostras preparadas por recozimento a 300°C por 30 segundos, sem cisalhamento. (c) Polímero e argila preparados por compostagem por fusão com cisalhamento a 300°C por 3 minutos. (SAITO, 2006).	28
Figura 13: Ilustração esquemática da formação de pontes de hidrogênio entre PA 6 e a Montmorilonita. (SINHA RAY E OKAMOTO, 2003).	30
Figura 14: Dispersão das folhas de montmorilonita	31
Figura 15: Ilustração dos tipos de arranjos entre polímero e a Montmorilonita	32
Figura 16: Imagem MET Montmorilonita (HUNTER, 2000).	33
Figura 17: Imagens de MET dos nanocompósitos PA6 com 2 % MMTNa ⁺ (a), e com 5 % de MMTNa ⁺ (b). E as imagens de Microscopia de Força Atômica dos nanocompósitos com 10% de MMTNa ⁺ (c) e (d). (GONELA, 2007).	34
Figura 18- Sobreposição dos curvas de difração de raios-X da MMTNa ⁺ e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10% de MMTNa ⁺ . (GONELA, 2007).	35
Figura 19: Curvas de difração de raios-X de (a) argila organofílica, (b) nanocompósito ABS, (c) nanocompósito N6, (d) nanocompósito	

blenda ABS/PA e argila. O conteúdo de argila foi de 4% para todas as amostras. (LI e SHIMIZO, 2004).	36
Figura 20: Micrografia MET, de nanocompósito ABS/PA com 4% de argila. (a) Imagem com baixa ampliação, (b) imagem com alta ampliação, (c), diagrama esquemático do nanocompósito da Blenda ABS/PA e argila. (LI e SHIMIZO, 2004).	37
Figura 21: Ângulos de incidência conforme lei de Bragg	39
Figura 22: Exemplos de intensidade de pico por tipo de mistura obtida. (HUSSAIN et al (2006).	41
Figura 23: Estrutura do cátion Cloisite 93A.	44
Figura 24: Imagens da extrusora durante extrusão dos nanocompósitos.	47
Figura 25: Imagem térmica do copo de prova após injeção.	48
Figura 26: Curva de difração de raios-X da Argila Sigma	51
Figura 27: Curva de difração de raios-X da Argila Cloisite 93A	52
Figura 28: Curva de difração de raios-X Blenda ABS/PA “Branco”, sem argila	52
Figura 29: Curva de difração de raios-X dos nanocompósitos com Argila Cloisite 93 ^a , 1 e 3%.	53
Figura 30: Curva de difração de raios-X dos nanocompósitos Argila Sigma, 1 e 3%	54

Figura 31: Micrografia Blenda ABS/PA BRANCO	55
Figura 32: Micrografia Blenda Nanocompósito ABS/PA Cloisite 93 ^a com 1%.	55
Figura 33: Micrografia Blenda Nanocompósito ABS/PA Cloisite 93 ^a com 3%.	56
Figura 34: Micrografia Blenda Nanocompósito ABS/PA Argila Sigma 1%	56
Figura 35: Micrografia Blenda Nanocompósito ABS/PA Argila Sigma 3%	57
Figura 36: Tensão máxima das amostras	59
Figura 37: Deformação na ruptura das amostras	60
Figura 38: Modulo de Young das Amostras	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupos de Argilominerais mais importantes (SOUZA SANTOS, 1989)	4
Tabela 2: Características dos filosilicatos 2:1, família das Esmeclitas.	8
Tabela 3: Produção mundial de Bentonita. DNPM, 2008	13
Tabela 4 Histórico do desenvolvimento dos nanocompósitos (HUNTER, 2000)	25
Tabela 5: Tipos de mistura argilas e polímero preparadas.	46
Tabela 6: Perfil de temperatura dos corpos de prova	48
Tabela 7: Resultados dos ensaios de impacto	57
Tabela 8: Resultados das análises do teor residual de cinzas.	58
Tabela 9: Comparativo de propriedades das amostras	59

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS	Poli (acrilonitrila – butadieno - estireno)
AAN	Argila natural sódica
AOM	Argila organofílica modificada
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles (Associação Internacional para o Estudo de Argilas)
ASTM	American Society for Testing Materials (ASTM International)
CTC	Capacidade de troca de cátions
D ₀₀₁	Distância interplanar basal ou distância interlamelar da argila
DNPM	Departamento nacional de produção mineral
DRX	Difração de Raios X
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
HDT	Temperatura de deflexão térmica
LPMSol	Laboratório de matérias primas particuladas e sólidos não metálicos.
Meq/g	Miliequivalentes por grama
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica.
MMT	Montmorilonita
MMTNA+	Montmorilonita natural sódica
N6	Nylon 6, Poliamida 6.
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
SIGMA	Argila sódica natural Sigma.
Tg	Temperatura de transição vítrea
Å	Angstrom
93A	Argila Cloisite 93A

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos polímeros a utilização de cargas orgânicas ou inorgânicas se tornou comum. Estes compósitos são utilizados em larga escala, combinando propriedades dos polímeros com cargas como, por exemplo, argilas em dimensões microscópicas alterando suas características e propriedades mecânicas, densidade e custo tornando os compósitos, matérias que podem ter composições modificadas para atender diferentes necessidades de uso.

Nos últimos 20 anos muitas pesquisas têm sido desenvolvidas sobre os nanocompósitos, devido às melhorias nas propriedades dos polímeros com a adição de pequena quantidade de argila, em geral menor que 10%. Os nanocompósitos são materiais que possuem pelo menos uma das dimensões da carga com dimensões nanométricas. O produto final não necessita ser em escala nanométrica, pode ser microscópica ou macroscópica.

As melhorias de propriedades podem incluir modulo elástico alto, aumento da resistência mecânica e térmica, diminuição da permeabilidade de gases e aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis, retardamento de chama e redução da emissão de fumaça, aumento da resistência química, permite transparência, entre outras.

As principais descobertas que motivaram este grande interesse foram: o relatório da Toyota em 1987 (FUSHIMA, INAGAKI, 1997), sobre resultados com nanocompósito com Nylon 6 e MMT, onde uma pequena quantidade de argila em peso (4,7%) aumentou muito as propriedades mecânicas e térmicas e a observação de Vaia et al (HUSSAIN et al, 2006), da possibilidade de se realizar a mistura do polímero fundido e argila sem o uso de solventes orgânicos.

O interesse tecnológico e comercial está presente nos mais diversos setores como aviação, espacial, automotivo, petroquímico e médico. A previsão da grande expansão de uso comercial dos nanocompósitos será em 10 anos (PLASTICS ENGINEERING, 2007).

Os fatores que impulsionaram este desenvolvimento foram o advento da tecnologia de microscopia eletrônica de transmissão e a microscopia eletrônica

de varredura, que permitiu aos cientistas verificarem a natureza da superfície das estruturas nanométricas. Além disto, o desenvolvimento da tecnologia computacional facilitou a caracterização e a previsão de propriedades dos nanocompósitos. Estas propriedades não são dependentes somente dos materiais constituintes, mas também de sua morfologia e suas características interfaciais.

As blendas poliméricas são constituídas para combinar propriedades de materiais diferentes de forma a obter um produto superior ou com uma aplicação específica. Para o caso de polímeros imiscíveis como o ABS e a PA é necessário o uso de agentes compatibilizantes.

As argilas estudadas para a obtenção de nanocompósitos são os argilominerais esmectíticos em geral, contendo como argilominerais a montmorilonita, a hectorita ou a saponita, sendo que neste trabalho foi utilizada uma argila esmectítica organofílica comercial (Cloisite 93A) e uma argila esmectítica naturalmente sódica.

O objetivo geral deste trabalho é a incorporação de argilas organofilizadas em uma matriz de uma blenda ABS/PA para verificar uma possível melhora das propriedades mecânicas e térmicas da blenda.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

Utilizando-se uma amostra de argila esmectítica comercial (Cloisite 93A), uma amostra da blenda comercial ABS/PA (Terblend NM19), obter corpos de prova de nanocompósitos, com incorporação de 1% e 3% de argila, por meio de extrusão em extrusora Haake Rheomex 252 e injeção dos corpos de prova em injetora Engel 80T.

Foram conformados corpos de prova “em branco” (sem adição de argila) e com argila esmectítica não organofílica, para fins de comparação.

Caracterizar os diversos tipos de corpos de prova obtidos por técnicas de DRX, MEV, e ensaio mecânico de tração e impacto.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Argilas Esmeclíticas, Montmorilonita

2.1.1 *Definição e Histórico*

Argilas são materiais provenientes geralmente da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. A argila é uma rocha constituída de minerais finamente divididos. Elas contem uma classe de minerais característicos chamados argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e se queimadas a temperaturas acima de 1000°C podem adquirir dureza comparável a do aço (SOUZA SANTOS, 1989).

Os argilominerais são responsáveis pelas propriedades de interesse dentro das argilas. Ou seja, o termo argilomineral designa um componente da argila.

Segundo a definição da AIPEA, argilominerais são silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2 mm (PLASTICS TECHNOLOGY HANDBOOK, 2007).

Os argilominerais também recebem denominações como filosilicatos, e silicatos em camadas.

Existem vários tipos de argilominerais. Estes são divididos em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. Os argilominerais se dividem em famílias de acordo com a forma pela qual as

folhas tetraédricas estão ligadas as octaédricas. Quando as camadas do argilomineral compreendem 1 folha de octaedros e 1 folha de tetraedros, este argilomineral é denominado 1:1, da mesma forma quando as camadas compreendem 1 folha de octaedros e 2 de tetraedros, como um sanduíche, é denominado 2:1. Existem ainda os argilominerais fibrosos, representados pela sepiolita e paligorsquita. As diferenças entre os argilominerais aparecem durante sua formação na natureza, por exemplo, os íons silício, alumínio e magnésio podem ser substituídos por outros cátions.

Existem várias classificações para os argilominerais, na Tabela 1 é apresentada uma das mais utilizadas.

Tabela 1: Grupos de Argilominerais mais importantes (SOUZA SANTOS, 1989):

Família	Grupo	Argilominerais
2:1	Esmeclitas	Montmorilonita, Saponita e Hectorita
1:1	Caulinita	Caulinita e Halosita
1:1	Serpentinas	Amianto, Crisotila, Antigorita
2:1	Talco-Pirofilita	Talco e Pirofilita
2:1	Micas	Ilita, Mica Moscovita, Sericita, Lepidolita
2:1	Vermiculitas	Macro-vermiculitas
2:1	Cloritas	Clorita

As argilas são materiais utilizados pelo homem desde o início de sua história. As argilas vêm sendo utilizadas há décadas como cargas para os termoplásticos, quando em dimensões micrométricas. Algumas propriedades mecânicas e de temperatura são melhoradas com a adição de argilas aos termoplásticos, em geral entre 10 e 40%, mas devido ao baixo custo das argilas a principal razão para utilização destas nos termoplásticos é a redução do custo final do material. Entre os principais tipos de argila utilizados como carga para termoplásticos estão o talco, o caulim e as bentonitas.

2.1.2 Argilas esmectíticas e bentonitas

As argilas esmectíticas são constituídas por um ou mais argilominerais

Figura 1: Imagem MEV Rocha Bentonita

esmectíticos, e por outros minerais acessórios (GRIM, 1978).

O nome Bentonita tem origem no local onde foi pela primeira vez identificada, Benton Shale em Wyoming, EUA. Bentonita é o nome da argila que tem como argilomineral predominante a montmorilonita (55 a 70%), ou outros argilominerais como saponita, hectorita e beideita que pertencem ao grupo das esmectitas independente de sua origem ou ocorrência. Na Figura 1 é mostrada uma micrografia apresentando a morfologia característica da rocha bentonita. Segundo Souza Santos (1989), as principais características das bentonitas são:

- Possibilidade de apresentar alta capacidade de inchamento em água, de até 20 vezes seu volume inicial;
- Grande área de superfície;
- CTC entre 60 e 170 meq/100 g;
- Possibilidade de poder apresentar dispersões aquosas tixotrópicas, isto é, que apresentem transformações sol-gel isotérmicas e reversíveis com a agitação.

A capacidade de inchamento em água é característica das bentonitas sódicas, sendo que as bentonitas cálcicas expandem pouco ou não expandem em meio aquoso (MOREIRA, 2004).

As bentonitas sódicas adsorvem água continuamente, inchando e aumentando seu volume. Esta adsorção continua da água, aliada a agitação concomitante, pode provocar o desfolhamento (ou delaminação) das camadas.

De outro lado as bentonitas cálcicas em meio aquoso adsorvem água até 3 camadas moleculares, a partir dali o inchamento é pequeno e as partículas se precipitam com facilidade.

Na utilização em nanocompósitos os argilominerais mais usados são do grupo das esmectitas, e entre estes o mais importante é a montmorilonita, que foi utilizada neste trabalho.

2.1.3 Características dos argilominerais esmectíticos

As esmectitas são argilominerais da família 2:1 (Fig. 2), cuja estrutura cristalina é constituída por dois planos (folhas) de tetraedros de sílica com uma folha central de octaedros de alumina unida por oxigênios comuns às folhas, estas três folhas formam uma camada, que tem cerca de 1nm; as mesmas são empilhadas umas sobre as outras com maior ou menor ordem dependendo do tipo de argilomineral. Suas dimensões laterais vão desde 30 nm até alguns micrometros.

Devido às substituições isomórficas, como por exemplo, Al^{3+} no lugar de Si^{4+} nas folhas tetraédricas ou Mg^{2+} por Al^{3+} nas folhas octaédricas, é gerado um desbalanceamento elétrico na superfície das camadas, gerando assim cargas negativas da ordem de 0,66 cátions monovalentes por cela unitária. Esta carga negativa é equilibrada por cátions interlamelares hidratáveis, incluindo Na^+ , Ca^{2+} , H_3O^+ , Fe^{3+} , chamados de cátions trocáveis, como exemplificados na Figura 3. No caso da MMT alguns íons Al^{3+} são substituídos por Mg^{2+} . Os

cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions.

O empilhamento entre as camadas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, entre as camadas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem os cátions trocáveis. Moléculas polares como água ou outras podem entrar nestas galerias, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres quando a distância interplanar fica superior a 70 Å. A partir desta distância a alta área superficial é exposta e o fator de aspecto é aumentado.

Estas características permitem que as moléculas de água ou outras moléculas polares penetrem entre as camadas, produzindo o inchamento do argilomineral, o aumento da distância interplanar e a possibilidade de separá-las completamente.

Figura 2: Estrutura dos argilominerais: esmectitas (matérias primas cerâmicas, PMT 5847)

Figura 3: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, Adaptado de SINHA Ray, 2003.

A Tabela 2 mostra um comparativo entre fórmula química, CTC e comprimento da partícula.

No Brasil e em outros países onde não há bentonitas naturalmente sódicas, utiliza-se carbonato de sódio para sua transformação. O beneficiamento das bentonitas cálcicas consta das seguintes etapas: desintegração, adição de 2,5 a 3% em peso de barrilha, ácido clorídrico ou sulfúrico, dependendo de seu uso, homogeneização, laminação ou extrusão, cura (2 a 10 dias), secagem, moagem, classificação e ensacamento. (LUZ, SAMPAIO, ARAUJO NETO, 2002).

O método utilizado no LMPSOL consiste em preparar dispersões de 4% em massa de argila com água destilada e manter sob agitação por 20 minutos. (A solução é deixada em repouso por 48 horas e a troca do cálcio por sódio é feita a quente (98°C) com a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3), 110 meq Na_2CO_3) para 100g de bentonita. Após isto a solução fica novamente em

repouso, método desenvolvido no Laboratório da Escola Politécnica da USP (ALBANEZ, 2008).

Tabela 2: Características dos filosilicatos 2:1, família das Esmeclitas

Filosilicato	Fórmula Química	CTC (meq/100 g)	Comprimento da partícula (nm)
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$	110	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

2.1.4 Montmorilonita

Montmorilonita é o nome dado a argila identificada por Knight em 1896 em Montmorilon, uma cidade na região de Poitou na França. Ela é o argilomineral mais abundante entre as esmeclitas, sua fórmula química geral é $0,33 M_x(Al_xMg_x)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (n =água dentro das camadas, M é o cátion Ca^{2+} ou Na^+ e x é o grau de substituição isomorfa (UTRACKI, 1995). Devido às substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis, como exemplo na figura 4, e a composição da montmorilonita varia entre extremos dos minerais típicos. As folhas das camadas 2:1 apresentam continuidade nos eixos a e b e possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais. Suas lamelas apresentam perfil irregular, são muito finas, tem a tendência a se agregar no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando em contato com a água (LIU, QI, ZHU, 1998). Devido a sua morfologia em camadas possuem fator de aspecto grande (30-1000), pois a espessura das lamelas é da ordem de 1nm e as demais dimensões da ordem de microns.

Figura 4: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1. CARASTAN, 2007.

As camadas do argilomineral em escala nanométrica possuem uma grande área superficial para um dado volume. Como muitas propriedades químicas e físicas são determinadas pelas propriedades de superfície, os nanomateriais podem ter propriedades diferenciadas em relação ao mesmo material quando seu tamanho está expresso em microns (SINHA RAY, OKAMOTO, 2003). Cerca de 80% dos cátions trocáveis se apresentam nas galerias e 20% nas superfícies laterais.

A MMT (Figura 5) tem sua morfologia característica em forma de folhas, com 1nm de espessura e 50 a 500 nm de largura.

As montmorilonitas possuem de módulo de flexão da ordem de 170 GPa, fator de aspecto, com 1nm de espessura, com 70 a 100 nm de comprimento da placa, área superficial maior que 750 m²/g, Capacidade de troca de cátions de 80 a 150 meq/100g (HUNTER, 2000), alta capacidade de inchamento ao contato com a água, de cerca de 20 vezes seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e solventes. Também tornam atraentes a montmorilonita, sua origem natural e custo baixo.

Figura 5: Imagem MET Montmorilonita (HUNTER 2000)

As bentonitas possuem um amplo espectro de usos, onde suas características são importantes, entre os principais usos estão (SOUZA SANTOS, 1989 e LUZ, SAMPAIO, ARAUJO NETO, 2002):

- Agente tixotropico de fluidos para perfuração rotativa de poços;
- Agente aglomerante de areia de moldagem para fundição;
- Como fase dispersa em suspensão. Aquosa para faceamento de moldes para fundição;
- Aditivo para cimentos, concretos e argamassas;
- Agente compactante para cascalhos e solos;
- Impermeabilizante para barragens e canais;
- Fundação em estacas;
- Emulsões asfálticas;
- Agente descorante, após ativação, de óleos vegetais, animais e minerais;
- Agente catalítico de craqueamento;
- Argilas organofílicas;
- Na preparação de lacas termo resistentes;
- Espessamento de tintas;
- Espessamento de diluentes e solventes de tintas;
- No espessamento de massas de moldagem, vernizes refratários, ceras resinas e fluidos hidráulicos;

- Veículo ou diluente de pesticidas;
- Agente plastificante ou suspensor em cerâmica e esmaltes;
- Aglomerante em pelotização de minérios;
- Agente estabilizador e espessador em borrachas e polímeros (látex);
- Em papel: prevenir aglomeração de polpa, aumentar a retenção de pigmentos e homogeneizar sua distribuição;
- Clarificação industrial, como adsorvente de água, vinho, cidra, cerveja, vinagre, caldo de cana licores e mel;
- Agente estabilizador e suspensor de fertilizantes;
- Alimentação animal: Aglomeração e extrusão de varias espécies de alimentos para obtenção de rações granuladas, funcionando como lubrificante de extrusão;
- Cobertura de sementes para proteger, facilitar o plantio e melhorar a aderência de fertilizantes. Espessador e aglomerante de remédios;
- Ligante em eletrodos de solda;
- Aglomerante em cosméticos.

As principais empresas que produzem argilas esmectíticas são, no Brasil, a BUN, Bentonita União Nordeste, e a BENTONISA (Bentonitas do Nordeste, LTDA), sendo a produção brasileira da ordem de 350.000t/ano segundo (DNPM - Sumário Mineral 2008). Na Tabela 3 estão os principais produtores mundiais de bentonita.

As principais empresas que produzem bentonita ativada no Brasil são a Bentonit União Nordeste situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras/PR, com 1,3%.

O Brasil não possui atualmente reservas de bentonitas sódicas, elas são do tipo cálcicas e precisam ser ativas para serem utilizadas. As bentonitas cálcicas são naturalmente hidrofílicas e são transformadas em hidrofóbicas com alto inchamento em solventes orgânicos específicos.

Tabela 3: Produção mundial de Bentonita. DNPM, 2008

Produção Mundial de Bentonita (t)		
Países	2006	2007
Brasil	235.481	238.746
Alemanha	350.000	360.000
Comunidade dos Estados Independentes (CEI)	750.000	750.000
Estados Unidos	4940000	5070000
Espanha	110.000	110.000
Grécia	950000	1100000
Itália	470.000	470.000
México	450000	450000
República Tcheca	220.000	220.000
Turquia	950000	1000000
Outros	2.290.000	1.990.000
Total	11.715.481	11.758.746

2.1.5- Argilas Esmectíticas Organofílicas

Montmorilonita, hectorita e saponita são os filosilicatos mais usados na obtenção de argilas organofílicas, elas possuem duas características que as tornam interessantes para uso em nanocompósitos. A primeira é a capacidade das camadas lamelares incharem ao se separar umas das outras, e a segunda característica é a de permitir a troca do tipo de cátion, sendo possível transformar a argila originalmente hidrofílica em organofílica, de forma a ter maior compatibilidade com cada tipo de polímero e processo para obtenção do nanocompósito.

As argilas organofílicas para nanocompósitos são produzidas mundialmente por Southern Clay, Nanocor, Süd-Chemie e Laviosa, com as respectivas linhas comerciais Cloisite, Nanomer, Nanofil e Dellite. Não há relatos de empresas nacionais que produzam argilas organofílicas (GUIMARÃES, 2008).

As esmectitas hidrofílicas incham somente em meios polares, e as organofílicas incham em meios não polares ou pouco polares, permitindo assim seu uso como nanocompósito com polímeros ao permitir a intercalação destes em suas camadas (HUNTER, 2000).

Naturalmente estes filosilicatos contem íons Na ou K hidratados, sendo hidrofílicos, não tendo compatibilidade com a maior parte dos polímeros. Para tornar o filosilicato organofílico, é feito um processo de troca iônica com surfactantes catiônicos que incluem sais quaternários de amônio ou fósforo.

Os cátions de amônio ou fósforo baixam a energia superficial da matriz inorgânica e melhoram a propriedade de mistura do polímero resultando em um maior espaçamento entre camadas, podem também fornecer grupos funcionais que reagem com o polímero, fazendo, por exemplo, a iniciação de polimerização de monômeros (HUSSAIN et al, 2006). Em geral são utilizadas argilas com cátions trocáveis tipo Na^+ , que por ser monovalente é mais facilmente trocável.

Existem hoje inúmeros sais quaternários de amônio para preparação de argilas organofílicas, a sua seleção se dá em função do tamanho de suas cadeias, morfologia que influenciam o espaçamento basal obtido da argila organofilizada: a polaridade e quantidade em massa influenciam na compatibilidade com o polímero e facilidade de intercalação deste com a argila. A quantidade de intercalantes ligados a superfície das camadas de argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. O processo de preparação da argila consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar sal quaternário de amônio previamente dissolvido, manter em agitação por um período determinado e lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar secar e desagregar o material obtido. Na figura 6 temos um esquema de incorporação do surfactante catiônico às camadas de argila, sendo a primeira etapa de delaminação ou intercalação de água entre as camadas e então a incorporação do surfactante catiônico entre estas.

Sinha-Ray e Okamoto, (2003) em sua revisão baseados em Vaia et al, mostraram que os métodos tradicionais para determinar a orientação e o arranjo das cadeias dos íons de alquilamônio, são a difração de raios X e a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e dependendo da densidade de empacotamento, temperatura e o tamanho da cadeia do surfactante, as cadeias podem estar paralelas as camadas do silicato, formando mono ou bi-camadas, ou de forma radial formando pseudo tri camadas e por ultimo ficar em posição inclinada como estrutura parafínica. No entanto Vaia et al

Figura 6: Esquema de troca de cátions em argilas

demonstraram que este modelo não é realista usando FTIR combinada com a difração de raios X.

Eles demonstraram que as cadeias do surfactante variam entre um estado tipo líquido ou tipo sólido, com o tipo líquido sendo predominante quando a densidade intra-camada, ou o comprimento da cadeia diminuem, ou quando a temperatura aumenta. O motivo é a pequena diferença de energia entre conformações *trans* (conformação ordenada) e *gauche* (conformação desordenada). Na Figura 7 está uma representação das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quartenários de amônio de diferentes comprimentos. Verifica-se que com o aumento do número de átomos de carbono as cadeias possuem estruturas mais ordenadas.

Figura 7: Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila. (PAIVA, MORALES, VALENZUELA-DÍAZ)

A configuração mais estável é a do tipo monocamada com espaçamento basal de 1,32 nm. O tipo bicamada tem um espaçamento basal de 1,80 nm e o tri camada de 2,27nm.

Adicionalmente para grandes cadeias, quando estas aumentam sem aumento do espaçamento basal e da capacidade de troca de cátions, a pressão entre as galerias aumenta acima da pressão ambiente, as cadeias então são reunidas em novas camadas forçando a expansão das galerias.

A figura 8 mostra o modelo de agregação das cadeias alquila apresentado por Sinha Ray e Okamoto (2003).

Figura 8: Modelo de agregação de cadeias alquila: (a) Cadeias curtas, as moléculas estão isoladas umas das outras, (b) Comprimentos médios, quase bi-camada, com vários graus de desordem planar, e entrelaçamento entre as camadas e (c) Comprimentos longos, ordem entre camadas aumenta, levando a um meio polímero líquido - cristalino. Círculos abertos representam segmentos CH_2 , e segmentos com cabeças catiônicas são representadas por círculos cheios. Adaptado de Sinhá Ray e Okamoto, 2003.

Em argilas organofílicas comerciais, o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influência na afinidade com o tipo de polímero em função da polaridade do mesmo, assim para polímeros apolares como polipropileno e polietileno são requeridas argilas com menor polaridade, ao passo que para polímeros mais polares como o N6, requerem-se argilas mais polares.

2.2 POLIAMIDA 6

2.2.1 Histórico e definição

A história dos polímeros conhecidos como plásticos teve seu início em 1833 com a descoberta da nitrocelulose por Branconnot em 1833. O primeiro polímero totalmente sintético foi o fenol-formaldeído patenteado por A. V. Baeyer e comercializada por Leo Baekeland em 1910. A poliamida (PA) foi criada em 1937 por Wallace H. Carothers, na Dupont e foi quase imediatamente introduzida no mercado (UTRACKI, 1995). As poliamidas possuem alta resistência mecânica devido às ligações tipo pontes de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio de ligação amida da outra cadeia. De outro lado a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio, esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos CH_2 têm-se diferentes níveis nominais de absorção de água. (CANEVAROLO, 2002). Por exemplo, as poliamidas 6 e 66 absorvem 2,8% de água e poliamida 11 absorve 0,8%. São termoplásticos gerados por policondensação, possuem boa auto-lubrificação para serem usadas em engrenagens, peças moveis, possuem boa resistência mecânica e a temperatura, alta absorção de umidade, baixa estabilidade dimensional e comportamento frágil. Economicamente as poliamidas devem seu custo relativamente baixo à grande capacidade de produção de seus monômeros,

fabricados para atender principalmente ao consumo de fibras têxteis (FERRO, SILVA, WIEBECK, 2007).

O nome da poliamida vem seguido de 2 números, sendo que o da direita corresponde ao número de átomos de carbono do diácido e o da esquerda ao número de átomos da diamina de origem. Por exemplo, a poliamida 6.6 é possui 6 átomos de carbono provenientes do hexametileno diamina, e 6 átomos de carbono provenientes do ácido adípico. A presença de somente um número indica que a poliamida é formada a partir do aminoácido ou da lactama correspondente, a poliamida 6 é proveniente da ϵ -caprolactama.

Poliamida 6 ou Nylon (N6) é um polímero usado em diversas aplicações na área da engenharia devido as suas propriedades versáteis tais como, elevado módulo elástico e boa estabilidade dimensional a temperaturas elevadas dentre outras. Contudo, algumas propriedades necessitam de melhorias, como a baixa temperatura de deflexão térmica (HDT). Alguns autores têm estudado nanocompósitos de PA6 por intercalação a partir do polímero fundido (CHIU, 2005).

A poliamida 6 (N6) é um polímero termoplástico semicristalino que tem boa resistência química em relação aos meios orgânicos, baixa viscosidade no estado fundido e é muito atrativo para aplicações de engenharia. Apesar de apresentar um comportamento dúctil sob deformação e sob fratura quando solicitado sem entalhes tem alta sensibilidade à propagação de trincas com entalhe, tornando-se essencialmente frágil e quebradiço. Possui ainda, alta absorção de umidade, estabilidade dimensional pobre, temperaturas de deflexão térmica relativamente baixa e fragilidade em temperaturas abaixo da ambiente tornam seu uso restrito a algumas aplicações.

A fórmula da poliamida 6 é $(C_6H_{11}ON)_n$. A estrutura está apresentada na Figura

Figura 9: Mero da poliamida 6, Policaprolactama (CANEVAROLO, 2002)

9, ela possui funcionalidade inerente, através dos grupos terminais aminas (NH_2) ou carboxílicos (COOH) e, potencialmente, dos grupos amida (CONH). Polímeros funcionalizados com anidrido maléico têm sido apresentados como compatibilizantes bastante efetivos para blendas com N6, já que os grupos anidridos são capazes de reagir com os grupos terminais amina da N6. A facilidade de processamento da N6 e, principalmente, a modificação da sua resistência ao impacto têm sido alvo de estudos para o desenvolvimento de blendas poliméricas.

De acordo com a literatura, a N6 exibe duas formas cristalinas monoclônicas dominantes de cristal denominadas α e γ (Figura 10). A formação destas duas formas depende principalmente da história térmica condições de processamento, esforços mecânicos, condições de cristalização ou adição de cargas específicas (CANEVAROLO, 2002 e XIE et al., 2005). A principal diferença entre as duas formas é o empacotamento molecular. A forma da estrutura α é reconhecida como a mais estável termodinamicamente as pontes de hidrogênio são formadas nas regiões antiparalelas. Na forma γ as cadeias moleculares têm que se torcer afastando dos planos em ziguezague para

Figura 10: Esquema das formas cristalinas α e γ da poliamida 6. As ligações de hidrogênio são representadas pelas linhas tracejadas (UTRACKI, 1995)

formarem pontes de hidrogênio entre as cadeias paralelas. A forma α em geral é resultado de resfriamento lento, ao passo que a forma γ é obtida por deformações uniaxiais, como alta velocidade angular ou resfriamento rápido. Os picos característicos por difração de raios-X da forma α da PA 6, à temperatura ambiente estão localizados em torno de $2\theta = 21$ e 24° e indicado como plano de difração (200) e (002) / (202) respectivamente. Por outro lado, a forma da estrutura γ mostra picos geralmente em torno de 11 , 22 e 23° correspondendo aos planos de difração (020), (001) e (200) / (201) respectivamente (CHIU, 2005).

As folhas de argilomineral na estrutura do N6 promovem o crescimento de cristais γ , preferencialmente na proximidade das camadas do silicato, enquanto a forma α existe longe das camadas do silicato.

2.3 ABS

2.3.1 Histórico e definições

O ABS Acronitrila Butadieno Estireno é um termoplástico que consiste em uma fase borracha (Butadieno) dispersa em uma matriz de SAN, copolímero de Acronitrila Estireno, também denominado terpolímero (Figura, 11). O ABS foi criado na década de 60, possui boas resistências mecânicas, químicas e estabilidade dimensional, possui tendência ao “stress-cracking”. O “stress cracking” é o termo que descreve a o aparecimento de trincas e fragilização de um plástico devido à atuação simultânea de esforços, tensões, e o contato com fluidos específicos. Muitas vezes o esforço é provocado durante o processo de moldagem e pode induzir a uma falha em campo. O contato com fluidos pode ser por imersão ou conter líquidos como em tubos, garrafas, embarcações, etc. ou ainda outros tipos como os adesivos, tintas, vernizes, agentes de limpeza e lubrificação, plastificantes e tintas. Os efeitos podem ser desde comprometimento da aparência até a ruptura catastrófica (WRIGHT, 1996).

Figura 11: Meros do terpolímero ABS
(CANEVAROLO, 2002)

Devido ao componente butadieno, possui uma fase com borracha que melhora a resistência ao impacto, bem como facilita operações de acabamento como pintura, pois esta fase é facilmente energizada.

De modo geral, o estireno confere rigidez, facilidade no processamento e brilho; a acrilonitrila proporciona resistência química e à flexão e estabilidade ao calor; e o butadieno propicia tenacidade e resistência ao impacto. O balanço de propriedades deriva do teor desses componentes. Maior concentração de butadieno eleva a resistência ao impacto. O aumento no teor de estireno melhora o fluxo, em detrimento, porém, da resistência ao impacto. Quanto maior a proporção da acrilonitrila, melhores serão as propriedades térmicas e químicas desse ABS, mas a processabilidade será prejudicada.

A fórmula química do ABS é $(C_8H_8-C_4H_6-C_3H_3N)_n$. e os seus meros estão representados na Figura 11.

O ABS possui menor viscosidade que um elastômero e é muito utilizado devido à sua excelente tenacidade e baixo custo. A incorporação do copolímero ABS pode melhorar a resistência ao impacto sob entalhe da N6, pois sua fase elastomérica, à base de poli (butadieno), apresenta um enorme potencial para aumentar a tenacidade da mistura final, bem como, diminuir a elevada absorção de umidade da PA.

O termo resistência química é geralmente usado nas aplicações em um determinado contexto e se refere à resistência ao inchamento sob ação de solventes e a resistência a quebra de ligações químicas.

O caráter polar do grupo nitrila reduz a interação do polímero com o solvente de hidrocarboneto. Conseqüentemente o ABS é resistente ao ataque por óleos minerais e vegetais; ceras, materiais domésticos e comerciais. A boa

resistência química promovida pelo uso do acrilonitrila e a combinação do comonômero com baixa absorvidade relativa da água (absorvidade de água do ABS é menor que 1%) resulta em uma alta resistência a descoloração em aplicações domésticas.

A presença de instauração do componente poli (butadieno) aumenta a sua suscetibilidade à oxidação. Tais agentes químicos reativos incluem soluções concentradas de ácido nítrico, ácido sulfúrico, cloro úmido e dióxido de enxofre. ABS é resistente a outros solventes inorgânicos, incluindo soluções alcalinas diluídas.

2.4 BLENDAS

2.4.1 Definições

O termo blenda polimérica se refere a uma mistura que contém ao menos 2% em peso de 2 ou mais polímeros ou copolímeros. O processamento de blendas teve grande desenvolvimento a partir do desenvolvimento da tecnologia de extrusão com rosca dupla. A antecessora direta das extrusoras de dupla rosca modernas foi produzida pela LMP em 1940 para extrusão de acetato de celulose (UTRACKI, 1995).

As blendas de polímeros com diferentes propriedades físicas permitem melhorar as propriedades do material por meio de uma combinação com sinergia de cada componente no sistema. Entre as vantagens das blendas podemos citar a facilidade de ajustar as propriedades dos plásticos às necessidades de uso. São principalmente importantes para gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreira desejadas e melhorar a processabilidade de polímeros de alta performance.

Uma blenda miscível é aquela onde os componentes formam uma fase única homogênea. As blendas de materiais não compatíveis podem ter uma agente

compatibilizante para ter uma interface e morfologia modificadas (Polymer Alloy) (UTRACKI, 1995).

As blendas baseadas em poliamidas tiveram seu início em 1948 com a introdução da blenda PA/PVAc. Em 1961 foi introduzida a blenda PA e ABS.

Normalmente, observa-se uma morfologia do tipo fase dispersa / matriz.

A maior parte dos polímeros são imiscíveis devido a sua alta massa molar a reações não favoráveis e possuem dois tipos principais de morfologia: são possíveis nas blendas de materiais imiscíveis por mistura mecânica; a estrutura dispersa na matriz, ou a estrutura co-contínua. Quando um dos polímeros encontra-se em baixa concentração. Com o aumento da fase em menor concentração (fase dispersa), as partículas tornam-se muito próximas e começam a coalescer, alcançando o ponto de percolação. Acima desta concentração, maiores teores do componente em menor concentração são incorporados à estrutura em percolação até o momento em que ambos os componentes da mistura fazem parte de uma única estrutura. Esta estrutura morfológica é chamada de co-contínua (LI et al, 2004), Este tipo de estrutura tem sido alvo de interesse, pois este tipo de morfologia oferece uma melhor combinação de propriedades dos componentes que a estrutura dispersa.

A modificação do N6 com ABS tem sido bastante investigada devido ao desempenho combinado de cada constituinte polimérico (ARAUJO, HAJE JR, CARVALHO, 2003)

2.4.2 Blendas ABS/PA

Blendas de nylon com ABS são bastante atrativas, principalmente devido à redução na absorção de umidade, porém blendas binárias necessitam de compatibilização devido às interações da fase SAN do ABS com a poliamida serem insuficientes para se atingir adequadas dispersão dos componentes (KUDVA, 2000).

A maior limitação do uso de elastômeros baseados em butadieno (ABS) como agente tenacificador é a sua propensão a degradação por oxidação térmica,

típica de materiais com alto grau de insaturação. Em especial para materiais que requerem altas temperaturas de processamento.

A blenda escolhida apresenta uma combinação interessante das propriedades do ABS e da poliamida, pois possui as boas propriedades dos componentes individuais e reduz as desvantagens da poliamida como a contração e a baixa resistência ao impacto em baixa temperatura, pois a fase borracha do ABS melhora a resistência ao impacto da PA, enquanto o SAN participa com maior resistência durante a mistura com N6. A blenda ainda apresenta qualidade superior de aspecto do produto final. A blenda ABS/PA substitui com vantagens aplicações onde a blenda ABS/PC, tem como característica a processabilidade mais restrita e o acabamento superficial com baixo brilho e marcas de fluxo. Esta blenda possui ainda característica de absorção acústica de ruídos quando comparado ao ABS ou ao PC. Por outro lado o ABS deteriora a resistência térmica do material devido à baixa temperatura de transição vítrea deste.

Compósitos com nanocargas de argila melhoram as propriedades da resina virgem, e particularmente o módulo de flexão, característica anti-chama, temperatura de deflexão térmica (HDT) e a permeabilidade. O ABS e a PA apresentam também geralmente baixas propriedades mecânicas devido à baixa interação interfacial. Em geral são necessários compatibilizantes para melhorar a estabilidade interfacial da blenda. Estes compatibilizantes em grande parte se baseiam na interação com a porção acrilonitrila

2.5 NANOTECNOLOGIAS E NANOCOMPÓSITOS

2.5.1 Histórico

As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 20, após a introdução da técnica de difração de raios-X em 1913 (LIU, QI, ZHU, 1998), os nanocompósitos de argila são conhecidos desde a

década de 1950. Já em 1963, com a patente da Union Oil foram utilizadas técnicas ainda hoje importantes, como a mistura com o polímero fundido, *master batch*, ou seja, o processo de se fazer um polímero com carga concentrada, para posterior mistura com polímero na proporção correta, e intercalação com solvente. Já a Unikita 1976, submeteu uma patente descrevendo a polimerização in situ de um nanocompósito com N6, mas pouco interesse atraiu até a década de 1990, quando o grupo de pesquisa da Toyota em 1987 conseguiu demonstrar os benefícios para melhoria de propriedades do polímero por meio dos nanocompósitos onde com a adição de 4,2% de argila ao N6, obtiveram o dobro de módulo, e mais de 50% de aumento na resistência. Ainda obtiveram um aumento de 80°C na HDT, quando comparado ao polímero virgem (FUSHIMA, INAGAKI, 1987). Veja a tabela 4 um resumo dos principais eventos na história do desenvolvimento dos nanocompósitos.

Tabela 4: Histórico do desenvolvimento dos nanocompósitos (HUNTER, 2000)

Evento	Ano	Responsável	Tema
US 2,531,396	1950	National Lead	Onium Ion Treated Clay to Reinforce Elastomers
US 3,084,117	1963	Union Oil Company	Organoclay-Polyolefin Composition Masterbatch, Melt Blend, Solvent, Protonated Amine
JP 10,998	1976	Unitika	In Situ Process Layered Silicate Polyamide
US 4,739,007	1988	Toyota	Composition Layer Silicate Polyamide
US 5,747,560	1998	AlliedSignal	Melt Blend Process for Nanocomposites Clay Treated with Protonated Primary and Secondary Amine

No atual estágio de desenvolvimento dos nanocompósitos encontramos hoje de um lado uma série de desafios tecnológicos e de outro um grande potencial de crescimento da utilização destes em nosso dia a dia. O desenvolvimento dos nanocompósitos significa para o homem um salto no desenvolvimento de materiais para uso nos mais diversos setores como aviação, espacial, automotivo e médico. A previsão da grande expansão de uso comercial dos nanocompósitos será em 10 anos (PLASTICS ENGINEERING, 2007). As indústrias automotivas, aérea e militar pesquisam a melhoria de resistência ao impacto. Outra linha de pesquisa é o uso em foguetes e mísseis como material

retardante de chama, material ablativo da ponta de foguete, com temperatura que chegam a 3600°C. Outras aplicações automotivas são encontradas em capas de polias dentadas (Toyota), componentes de motor (Toyota), cobertura de motor (Mitsubishi), portas (Chevrolet), suporte pedestal (General Motors) e componentes para o sistema de combustível da Honda (HUSSAIN et al, 2006).

2.5.2 Aplicações e Benefícios

Os principais benefícios, que os nanocompósitos trazem sobre os polímeros são:

- Retardantes de chama, melhoria da resistência a chama pela verificação por calorimetria de cone, redução da fumaça e aumento da carbonização;
- Aumento da reciclabilidade;
- Aumento do modulo de tensão, com até 5% de carga pode ser aumentado o modulo dos termoplásticos, em comparação com 20 a 50% das cargas tradicionais;
- Melhoria das propriedades de barreira a gases, devido à esfoliação e distribuição aleatória as moléculas de gás precisam percorrer um caminho tortuoso dentro do polímero, melhorando esta propriedade;
- Aumento da estabilidade dimensional, devido às interfaces criadas entre o polímero e as folhas de argila;
- Permite transparência, devido à pequena carga em porcentagem de massa requerida e a esfoliação;
- Aumento da HDT, devido à combinação das características da argila;
- Menor densidade, quando comparado ao menor uso em porcentagem de massa em relação ao compósito utilizando, por exemplo, talco, sílica e caulim;
- Aumento da biodegradabilidade, possivelmente as folhas de argilomineral dispersas na matriz polimérica agem como catalisador no mecanismo de biodegradação, e pela criação de trincas que facilitam a mistura com o composto orgânico e aumenta a área de contato.

2.5.3 Classificação

Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com suas nanopartículas como:

- Nanocompósitos com argilas;
- Nanotubos;
- Nanofibras;
- Outros (Óxidos metálicos, etc.).

Outra forma de se classificar os nanocompósitos é em relação à morfologia apresentada após a mistura com o material base, podendo ser classificado como imiscíveis ou microcompósito, quando a argila não se apresenta dispersa, Intercalado, quando o espaço entre as camadas da argila é preservado e esfoliada, quando o espaçamento entre as camadas é perdido e o material se apresenta delaminado.

Nos polímeros a utilização de cargas orgânicas ou inorgânicas se tornou comum. Estes compósitos são utilizados em larga escala, combinando propriedades dos polímeros com cargas como, por exemplo, argilas em dimensões microscópicas alterando suas características de propriedades mecânicas, densidade e custo tornando os compósitos, materiais que podem ter composições modificadas para atender diferentes necessidades de uso.

O desenvolvimento a partir dos anos 80 de microscópios que tornaram possíveis aos pesquisadores verem a natureza superficial da estrutura com resoluções atômicas vem ampliando os horizontes fornecidos pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.5.4 Métodos de obtenção dos nanocompósitos

Os métodos para se preparar os nanocompósitos de argila/polímero podem ser a intercalação do polímero ou pré-polímero a partir de uma solução com uso de solvente, intercalação com polimerização *in situ* ou processo de mistura mecânica a partir do fundido. O mecanismo de interação que compreende miscibilidade entre polímero e argila, pontes de hidrogênio, coordenação eletrostática, depende de vários fatores, como polaridade, massa molar, hidrofobicidade, grupos reativos do polímero, tipo de argilomineral e solvente, se aplicável.

- Intercalação em solução: A argila é inchada em um solvente aumentando a distância interplanar e é dispersa em uma solução do polímero, permitindo que as cadeias do polímero se difundam entre as camadas da argila. Ao se evaporar o solvente é obtido uma estrutura intercalada ou esfoliada.
- Intercalação com polimerização *in situ*: onde as folhas da argila são dispersas em um monômero e o polímero é formado entre suas camadas, facilitando a dispersão da argila na matriz polimérica.
- Intercalação no estado fundido: Este método consiste em na mistura da argila com a matriz polimérica no estado fundido. Um termoplástico é mistura mecanicamente por processos convencionais como extrusão e injeção com uma argila organofílica em temperaturas elevadas, as cadeias poliméricas são então intercaladas as folhas da argila esfoliadas, formando o nanocompósito. Intercalação no estado sólido (SAITO et al, 2006).
- Intercalação sob pressão: Este novo método consiste em colocar sob pressão uma mistura homogênea do polímero e a argila organofílica, em uma temperatura menor que a temperatura Tg do polímero matriz e maior que a temperatura de incorporação do agente organofilizante na argila. Esta mistura é então colocada sob altas pressões em vários ciclos e é formado um filme. (Saito et al. 2006) descreveram por este método obter uma delaminação e uma dispersão homogênea, pois contribui para compensar a queda de pressão dentro das galerias que dificulta a esfoliação das cadeias poliméricas. Na Figura 12 estão apresentadas micrografias MET comparando a mistura antes e depois de aplicado o processo de intercalação no estado sólido e a mistura realizada por intercalação no estado fundido.

O método de intercalação no estado fundido tem vantagem sobre intercalação com solvente, ou de polimerização *in situ*, primeiramente este método é benigno ao meio ambiente, devido à ausência de solventes orgânicos, segundo é compatível com os processos industriais existentes, como extrusão e injeção de plásticos. Este método também permite usar polímeros que anteriormente não eram adequados para polimerização *in situ* ou a partir de solvente.

2.5.5 Nanocompósitos Nylon e Argila

Em vários estudos a poliamida mostrou afinidade para a geração de nanocompósitos seja esfoliado ou intercalado. Liu, Qi e Zhu (1998) fizeram varias combinações com diferentes porcentagens em massa de MMT, e observaram que os materiais preparados com mais de 10% de argila formaram estruturas intercaladas, ao passo que materiais com menos que 10% formaram

Figura 12: Imagem MET de (a) mistura de PPS e hectorita antes do processo de intercalação no estado sólido e (b) após o processamento. Ambas as amostras preparadas por recozimento a 300°C por 30 segundos, sem cisalhamento. (c) Polímero e argila preparados por compostagem por fusão com cisalhamento a 300°C por 3 minutos. As áreas escuras são secções ou faces das camadas da argila intercalada e empilhada, e as áreas claras são a matriz polimérica. (SAITO, 2006)

Figura 13: Ilustração esquemática da formação de pontes de hidrogênio entre PA 6 e a Montmorilonita. (SINHA RAY E OKAMOTO, 2003)

estruturas esfoliadas. Observaram que a estrutura esfoliada influencia fortemente a natureza de cristalização do N6, favorecendo a formação de cristais γ e adicionalmente aos cristais α observados na estrutura nativa do N6.

A orientação das camadas de argila e N6 foram analisadas e a partir desta encontradas 3 diferentes regiões em função da profundidade. Perto do centro da amostra, onde as forças de cisalhamento são mínimas, as folhas do silicato estão orientadas randomicamente e os cristalitos de N6 estão perpendicularmente às camadas de silicato HUSSAIN et al (2006).

Na região de superfície as tensões de cisalhamento são altas e as camadas de argila e os cristalitos de N6 estão paralelos a superfície. Em uma região intermediária, provavelmente devido ao alto fator de aspecto da argila, as folhas estão ainda orientadas paralelamente a superfície enquanto o N6 assume posição perpendicular as folhas de argila.

Segundo Sinhá-Ray e Okamoto (2003) existe a formação de pontes de hidrogênio entre a matriz polimérica e a argila, como mostra a figura 13. Estas pontes de hidrogênio levam a um aumento importante do modulo de tensão nos nanocompósitos N6 e argila.

Em um nanocompósito de ABS / Montmorilonita (MMT) Stretz et al (2005), ao comparar os modelos de dispersão entre o SAN (copolímero de estireno acronitrila) e ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno), verificaram em

fotomicrografias de microscópio eletrônico que as partículas de MMT, residem na matriz de SAN e se acumulam na superfície das partículas de borracha, e a MMT não estava presente na fase borrachosa do ABS.

Wang et al (2003) verificaram que um nanocompósito ABS/PC preparado por extrusão, indicaram que a intercalação ocorre principalmente na fase ABS. Em outro trabalho verificou que a MMT adiciona um grande efeito anti-chama ao ABS.

O efeito de reforço da matriz de plástico com os nanocompósitos vem da grande diferença de módulo, enquanto a MMT tem módulo de 178 GPa, o ABS/PA tem módulo de 4 GPa, combinada com o alto fator de aspecto que é dado pelo grande área superficial e as dimensões nanométricas das camadas esfoliadas. A esfoliação é obtida quando a camada individual da montmorilonita não exibe mais pico característico d_{001} por difração por raios-X. Quando não ocorrem mais picos na análise por difração de raios-X, indica que as camadas estão pelo menos com 70 angstroms de separação, ou estão em completa desordem umas em relação às outras. Nesta condição a superfície máxima está exposta e possui alto fator de aspecto.

O grande desafio de processamento da MMT e o polímero é obter a esfoliação

Figura 14: Dispersão das folhas de montmorilonita

já que geralmente as melhores propriedades mecânicas são apresentadas nesta condição. Na Figura 14, vemos uma representação deste desafio que permite a argila atingir o alto fator de aspecto, maior que 50 e a área superficial de 750 cm²/g, a partir de partículas de 8µm que contém mais de três mil folhas. A esfoliação implica em obter a dispersão não somente das partículas de pó, mas também das folhas.

Em geral as combinações de resultados que são obtidos a partir da mistura de MMT e polímeros estão representados na Figura 15 e são:

- Forma de tactóides, onde a MMT está agrupada e não apresenta intercalação;
- Intercaladas onde o polímero entra entre as folhas das camadas de MMT,

Figura 15: Ilustração dos tipos de arranjos entre polímero e a montmorilonita

ainda mostrando folhas paralelas;

- Intercalação com maior grau de desordem, onde as folhas não se apresentam de forma paralela;

- Esfoliada ou delaminada, onde as folhas de MMT se encontram separadas umas das outras.

Hunter et al (2000) propuseram que o mecanismo de esfoliação funcione da seguinte forma: A esfoliação das partículas com mais de 1 milhão de folhas, inicia-se com a fratura formando bandas de tactóides, por meio do cisalhamento produzindo partículas menores. As bandas então atingem um tamanho no qual o cisalhamento não atua mais o tamanho da banda. As folhas ainda em bandas se deslocam, delaminando. Isto acontece após mais polímero entrar nas galerias da argila empurrando as folhas de forma a separá-las. Quando atingem certa concentração de polímero ou distância de separação das folhas, estas se deslocam das bandas, fazendo as folhas se dispersarem de forma individual, uma evidencia desta proposta pode ser vista na MEV da Figura 16. Gonella desenvolveu nanocompósitos de poliamida 6 e montmorilonita em 3 formas, sódica natura, e duas variações de argila organofilizada. Obteve argila esfoliada com MMTNa^+ , e verificou que o aumento da carga de argila a partir de 10% piora as propriedades mecânicas do nanocompósito. Utilizou no estudo uma argila modificada com grupos apolares, que levaram a pior dispersão da argila na matriz polimérica devido à baixa afinidade com o N6, ao passo que a argila modificada com sal compatível com o N6, obteve a argila esfoliada.

Figura 16: Imagem MET da montmorilonita (HUNTER, 2000)

Na Figura 17 Gonela (2007), apresentou pelas imagens MET e MFA (microscopia de força atômica) que a morfologia é de argila esfoliada com geometria esférica com dimensões nanométricas. A geometria esférica se dá devido à grande flexibilidade das folhas de argila e de sua pequena espessura. A distribuição das partículas de argila na matriz polimérica não é uniforme.

As curvas de difração de raios-X mostrados na Figura 18 das amostras apresentaram também a evidência de esfoliação pela ausência de picos.

Yongjin Li e Hiroshi Shimizu (2005) desenvolveram um nanocompósito de ABS/PA e argila. Utilizaram PA e ABS na proporção de 40/60 e como argila a Cloisite 30A.

Verificaram também uma grande alteração da morfologia da blenda após a

Figura 17- Imagens de MET dos nanocompósitos N6 com 2 % MMTNa^+ (a), e com 5 % de MMTNa^+ (b). E as imagens de Microscopia de Força Atômica dos nanocompósitos com 10% de MMTNa^+ (c) e (d). (GONELA, 2007)

Figura 18- Sobreposição de curvas de difração de raios-X da MMTNa⁺ e dos nanocompósitos com 2, 5 e 10% de MMTNa⁺. (GONELA, 2007)

incorporação da argila. A blenda sem argila apresenta a típica formação oceano-ilha com os domínios N6 dispersados na matriz ABS devido ao menor volume fracionário da primeira. O nanocompósito com argila apresenta ambos ABS e N6 em estrutura contínua, indicando que a estrutura original de oceano - ilha foi transformada em uma estrutura co-continua. Quando a quantidade de argila foi aumentada a blenda continuou a mostrar a estrutura co-continua, mas o tamanho da fase diminuiu.

Na presente dissertação é utilizada uma blenda ABS/PA comercial, com compatibilizante entre o ABS e a PA e estabilizante UV, e mistura com uma argila comercial Cloisite 93A, e para comparação a mistura com uma argila naturalmente sódica, comercializada pela empresa Sigma, originária de Wyoming, Estados Unidos.

A dispersão da argila foi verificada com DRX (Figura 19) para (a) a argila organofílica, para o nanocompósito ABS/Argila (b), nanocompósito N6 argila (c) e a blenda ABS/PA e argila (d), todas com 4% de argila. A argila organofílica apresentou difração d(001) $2\theta = 4,78^\circ$, correspondendo a um espaçamento entre camadas de 1,86 nm.

O nanocompósito contendo ABS e argila organofílica apresentou um espaçamento basal de $2\theta = 2,88^\circ$, que corresponde a um espaçamento de 3,12 nm, que indica que algumas moléculas de ABS intercalaram entre a estrutura da argila. Para o nanocompósito N6 e argila, não foi evidenciada picos de difração indicando que a argila estava esfoliada. Para o nanocompósito entre a blenda ABS/PA e argila, manteve-se a condição do N6, ou seja, não houve picos de difração. Este resultado mostra que a argila tem uma afinidade maior com o N6 do que com o ABS. Assim a argila localiza-se seletivamente na fase

Figura 19: Difratogramas de raios X de (a) argila organofílica, (b) nanocompósito ABS, (c) nanocompósito N6, (d) nanocompósito blenda ABS/PA e argila. O conteúdo de argila foi de 4% para todas as amostras. (LI e SHIMIZO, 2004).

da PA da blenda.

Na Figura 20 são mostradas as micrografias de MET para o nanocompósito da blenda contendo 4% de argila com diferentes ampliações após tratamento com OsO₄. A parte branca corresponde a fase SAN e as partículas pretas dispersas no SAN são a fase butadieno. A fase cinza é a Poliamida 6. Não é possível ver folhas de argila na fase ABS. Na Figura 20 (b) vemos claramente a argila organofílica esfoliada em folhas separadas e seletivamente localizadas na fase N6.

A localização seletiva da argila na fase N6 se dá devido à diferença de afinidade entre a argila e os dois polímeros, a argila mostra-se esfoliada na fase PA devido à polaridade de suas cadeias.

A estrutura do nanocompósito ABS/PA e argila apresenta uma boa combinação das propriedades dos componentes, como a rigidez do SAN com a resistência química do N6. As partículas de borracha dentro da fase SAN dão ao material

Figura 20: Micrografia MET, de nanocompósito ABS/PA com 4% de argila. (a) Imagem com baixa ampliação, (b) imagem com alta ampliação, (c), diagrama esquemático do nanocompósito da blenda ABS/PA e argila, a parte branca e a fase SAN, a parte cinza é a fase N6, e as partículas pretas são a fase da borracha butadieno e as linhas escuras na fase PA são as folhas da argila organofílica, que estão em (a) e (b). (LI e SHIMIZO, 2004)

resistência, especialmente a baixas temperaturas. A resistência térmica e o módulo são melhorados pelas folhas da argila, (Figura 20). Apesar de o ABS ser bastante mole em temperaturas altas o N6 proporciona resistência mecânica até a temperatura de fusão. A argila proporciona um aumento do módulo a alta temperatura. O nanocompósito com 4% de argila tem o módulo aumentado em 205% a 180°C quando comparado a um com 2%, enquanto o aumento do módulo a temperatura ambiente foi de 15%. Isto se deve a concentração da argila no N6, pois a baixa temperatura as propriedades mecânicas estão distribuídas nos 2 materiais enquanto que temperatura maior que a T_g do ABS o N6 é o responsável.

2.6 Caracterizações de nanocompósitos MMT e polímero

2.6.1 Definições

Muitas técnicas existem e são utilizadas para a verificação da nanoestrutura de nanocompósitos entre argilas e polímero, incluindo, microscopia de força atômica, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão MET, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica. Mas as técnicas mais usadas para a caracterização dos nanocompósitos são a difração de raios-X (DRX), e a micrografia eletrônica de transmissão. Devido ao fato de a DRX ter sido utilizada com sucesso para estudar argilas modificadas organicamente e devido à facilidade e disponibilidade deste tipo de equipamento, ela é usada para verificar a estrutura do nanocompósito, por meio das mudanças no espaçamento basal após a preparação dos nanocompósitos. Com o monitoramento da posição, perfil e intensidade das camadas distribuídas do silicato a estrutura do nanocompósito pode ser identificada.

2.6.2 Difração de Raios X - DRX

Pela lei de Bragg quando o material é exposto a um feixe monocromático de raios X, cada cela unitária é capaz de difratar os raios X. A frente de onda é completamente anulada, exceto nas direções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma interferência construtiva completa. Somente nestas direções é que aparece um feixe difratado de raios-X.

Para o calcula da distância interplanar foi utilizada a fórmula da lei de Bragg, em que:

$$N\lambda = 2d \sin\theta.$$

A DRX é muito útil para determinar o espaçamento das camadas do silicato, pois sua morfologia de camadas empilhadas faz com que os raios-X difratem mostrando a distância entre o topo de uma camada até o topo da próxima camada, que é chamada de distância basal, representada pelo espaçamento d_{001} . Desta forma é comparada a medida dos espaçamentos basais da argila antes e depois da mistura com o polímero, quando uma molécula do polímero intercala entre as galerias da camada de argila, o espaçamento basal aumenta.

Figura 21: Ângulos de incidência conforme lei de Bragg.

Em curvas de difração de raios X de argilas organofílicas podem aparecer múltiplos picos, que podem ser tanto de interferência ou da indicação da existência de várias populações com diferentes distâncias nos planos basais (LIU, QI, ZHU, 1998). O valor do espaçamento basal obtido varia em função do tipo, concentração e orientação do surfactante e do polímero utilizados, e também da metodologia de preparação.

Quando não há alteração no espaçamento basal, significa que o polímero não entrou nas galerias da argila, portanto está em forma de tactóides. Quando existe aumento do espaçamento, o polímero entrou nas galerias e encontra-se intercalado. Quando as camadas estão tão dispersas que a difração não pode ser observada por raios X, a argila está em forma desorientada e não tem mais um sinal coerente (Figura 22). Os nanocompósitos podem apresentar uma morfologia mista, ou seja, regiões onde a argila está esfoliada e outras regiões intercaladas. A DRX é mais eficaz para medição do espaçamento basal de nanocompósitos, que tem a argila não intercalada ou intercalada, mas não é suficiente para medir os materiais desordenados ou esfoliados que não possuem pico. De fato a ausência de picos pode ser interpretada erroneamente. Muitos fatores, como a concentração e ordenação podem influenciar a DRX.

Por exemplo, quando as camadas de argila estão sem orientação, elas não apresentarão um pico de difração de Bragg. Isto pode levar a conclusão que a argila está esfoliada, e não há nada de errado com a utilização da técnica, ou seja, ela apenas indica a ausência de picos, mas não prova ou deixa de provar a esfoliação das folhas da argila. Resultados de DRX podem ser mal interpretados para nanocompósitos intercalados e imiscíveis, devido a problemas na preparação de amostras, orientação, calibração em ângulos pequenos (MORGAN, 2002).

2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A MEV microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscope, SEM) é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas.

Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química dos elementos de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007)

2.6.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A MET permite uma análise qualitativa da estrutura interna, distribuição espacial das várias fases e vistas de estruturas defeituosas com visualização direta, e cuidados especiais precisam ser tomados para se fazer uma seção no material para análise.

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10⁻⁵ mm Hg.

As amostras utilizadas em MET devem ter as seguintes características: espessura de 500 a 5000Å (dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada) e superfície polida e limpa dos dois lados. Durante a preparação, a amostra não deve ser alterada.

Durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina de sólido amorfo 4 ocorre espalhamento dos elétrons em praticamente todas as direções. Este espalhamento é causado pela interação do elétron incidente com o núcleo dos átomos da amostra. Ele é tanto mais intenso quanto mais denso for o material, mais espessa a amostra e maior o número atômico do material da amostra. (Padilha, 2008)

A MET é uma análise complementar a DRX para caracterização dos nanocompósitos.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 *Blenda ABS/PA*

A blenda ABS / PA corresponde ao material comercial Terblend NM 19 da Basf, estabilizado para UV, com índice de fluidez a 240°C, com 10 kg, de 30 cm³ / 10 min (ISO 1133).

3.1.2 *Argila Organofílica Modificada*

Para o desenvolvimento do nanocompósito foi utilizada a argila Cloisite 93A, produto da empresa Southern Clay, montmorilonita natural, modificada com sal quartenário de amônio. Modificador orgânico, di(sebo hidrogenado) metilamina (M2EHT), concentração do modificador, 90 meq/100 g argila; menos de 2% de umidade e 37,5 % de perda de massa na ignição.

A distância D_{001} de 23,6 Å, informada pelo fabricante e de 24,59 Å medida no LPMSOL.

Na figura 23 é mostrada a estrutura do cátion da argila Cloisite 93A.

Figura 23: Estrutura do cátion da argila Cloisite 93A

HT é sebo hidrogenado (65 % C18, 30% C16, 5% C14).

Ânion: Bissulfato (HSO_4).

3.1.3 Argila Sódica natural

Para comparação dos resultados foi utilizada uma amostra de argila esmectítica sódica de Wyoming comercializada por Sigma. A bentonita Sigma é uma argila de cor cinza com partículas menores que 74 micrometros com teor de umidade de 8,8% com a seguinte composição química: SiO_2 (69,1%); Al_2O_3 (20,2%); CaO (0,54%); Fe_2O_3 (4,3%); MgO (4,5%); Na_2O (1,3%). D_{001} da amostra recebida de 12,9 Å, e 9,6 Å, após seca. Material descrito na tese de mestrado de Moreira (2004).

A polaridade do nylon faz com que tenha afinidade com a argila sódica, sendo possível a intercalação da fase N6 na argila.

3.2 Equipamentos

- Extrusora Haake 252 (mono rosca) com L/D de 25. Bico com diâmetro de 8 mm e pressão de 2 bar. O parafuso da rosca é controlado por pirômetros distribuídos em 4 zonas, pertencente à universidade Mackenzie;
- Rheometro Rheodrive 5000 acoplado a extrusora, pertencente à Universidade Mackenzie;

- Triturador para os grânulos Kie Gk3 adaptado para receber o polímero estrudado, pertencente à Universidade Mackenzie;
- Estufa de secagem e esterilização marca Fanem 315 SE, pertencente à Universidade Mackenzie;
- Equipamento para ensaio de difração de raios-X, marca Philips, modelo X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kVa, corrente de 40 mA, tamanho de passo 0,020 2 θ e tempo por passo de 1 segundo. Microscópio pertencente ao LPMSol/PMT/EPUSP;
- Metalizadora marca Balzers modelo SCD 050 pertencente ao LPMSol/PMT/EPUSP;
- Equipamento para microscopia eletrônica de varredura, marca Philips, modelo XL 30 EDAX do laboratório de microscopia eletrônica do PMT;
- Injetora Engel Victory 200/80 Techpro, pertencente à empresa Visteon Sistemas Automotivos Ltda;
- Desumidificador Piovan modelo DS 526 com capacidade para 30 litros, pertencente à empresa Visteon Sistemas Automotivos, Ltda;
- Molde de injeção de corpos de prova padrão, pertencente à empresa Visteon Sistemas Automotivos;
- Equipamento para ensaio de tração Kratos pertencente ao LPMSol da Universidade de São Paulo;
- Equipamento para ensaio de impacto MPM Izod de acordo com a norma ASTM, D 256, corpo de prova tipo D. Equipamento pertencente à empresa Valeo Sistemas Automotivos.
- Equipamento para determinação do teor de cinzas no pertencente à Valeo Sistemas Automotivos.
- Equipamento para ensaio de HDT conforme norma ISO 75:2004 pertencente ao laboratório de ensaios físicos e químicos em polímeros da escola SENAI Mario Amato.

3.3 Métodos

Foram preparadas 5 amostras de materiais, conforme Tabela 5:

Tabela 5: Tipos de mistura de argila e polímero preparadas

AMOSTRA	POLÍMERO	ARGILA	% PESO DE ARGILA
1	ABS/PA	Cloisite 93A	1%
2	ABS/PA	Sigma	1%
3	ABS/PA	SEM ARGILA	
4	ABS/PA	Sigma	3 %
5	ABS/PA	Cloisite 93A	3%

3.3.1 Extrusão da mistura argila e polímero

Para a extrusão as argilas e o polímero, passaram por secagem em estufa a 80°C por 4 horas,

A extrusão foi realizada na extrusora rheomix com perfil de temperatura de 205°C no funil, 215°C e 225°C no corpo da rosca e 235°C no bico, com velocidade de 56 rpm.

Após a extrusão o material passou por resfriamento em água e foi cortado em grãos em processo contínuo.

Os torques médios observados no Rheômetro foram:

Amostra 1: 23,8 Nm

Amostra 2: 26,7 Nm

Amostra 3: 25,2 Nm

Amostra 4: 29 5 Nm

Amostra 5: 23,8 Nm

Figura 24: Imagens da extrusora do laboratório do Mackenzie

Pelo comportamento do torque pode-se deduzir que a viscosidade do material fundido com a AAN sigma é maior que a da Argila Sigma, na verdade o torque observado para a AOM é menor que o material base indicando que a argila atua como um material plastificante.

3.3.2 Injeção dos corpos de prova

Para a injeção dos corpos de prova, estes foram submetidos ao processo de secagem em estufa de ar circulante por 4 horas a 80°C e injetados com a temperatura da rosca com o perfil de 210°C no funil, 215, 220, 220°C no corpo da rosca e 225°C no bico.

Temperatura do molde de 60°C.

Na Figura 25 pode-se observar o perfil de temperaturas do corpo de prova imediatamente após a injeção, onde as temperaturas assinaladas nos pontos estão apresentadas na tabela 6.

Tabela 6: Perfil de temperatura dos corpos de prova.

Zona	Mínima °C	Máxima °C	Média °C
Li1	103,3	128,5	109,9
Li2	99,2	111,6	104,9
Li3	54,3	56	55,6
Li4	46	56,7	51,4

Figura 25: Imagem térmica do corpo de prova após injeção.

As amostras apresentam um perfil térmico homogêneo dentro de cada zona, desta forma não há a criação de tendência a cristalização heterogênea devido ao processo de injeção.

Os copos de prova foram todos submetidos ao mesmo processamento a fim de terem a mesma história térmica. Ao passarem por 2 processos de fusão do polímero base a possibilidade de ocorrência de esfoliação ou intercalação foi aumentada.

3.3.3 Difração de Raios X

As amostras foram examinadas por difração de raios X para verificar a distância interplanar entre as camadas da argila. Foram analisadas em DRX as argilas Sigma e Cloisite 93A, a blenda ABS/PA após injeção dos corpos de prova sem argila, e a mistura da blenda ABS/PA com as argilas Sigma e Cloisite 93A nas proporções de 1 e 3%.

As amostras de argila foram analisadas sob a forma de pó, e as amostras preparadas das misturas de polímero argila na forma de disco.

O feixe de raios X varreu as amostras variando o ângulo de difração 2θ , a cada $0,02^\circ$, partindo de $1,02^\circ$.

A análise DRX da amostra AOM, conforme Figura 27, mostrou um espaçamento basal D_{001} de 24,69 Å, bastante próxima a distância basal informada pelo fabricante.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de varredura

A análise da morfologia da fratura dos copos de prova das misturas argila e polímero foram feitos por MEV. As amostras foram recobertas por uma camada de ouro, e analisadas em microscópio eletrônico de varredura com tensão de 20 kV com aumento de 50000, 80000 e 120000 vezes.

Para análise da superfície foi utilizado o método da fratura criogênica.

3.3.5 Testes de Impacto

O ensaio de impacto é especialmente importante para verificar as propriedades mecânicas da blenda e do nanocompósito, pois o N6 é altamente sensível ao impacto com entalhe. Os ensaios de impacto foram realizados com 5 corpos de prova de cada tipo de amostra.

Os ensaios de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM D256-05a (Standard Test Methods for Determining the IZOD Pendulum Impact Resistance of Plastics).

3.3.6 Análise do teor de cinzas

Análise do teor de cinzas permite fazer uma comparação entre as frações em peso da mistura inicial e o resíduo de cinzas entre as amostras, para verificar a porcentagem efetiva de argila incorporada ao polímero. No teor de cinzas aparecem resíduos de pigmentos e outros materiais incorporados ao polímero. O resultado é comparativo entre as amostras.

Foram realizadas 3 análises de cada tipo de amostra.

3.3.7 Ensaaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638-03, com velocidade de tração de 30 mm/s, a temperatura ambiente. Todos os corpos de prova foram submetidos à mesma temperatura (ambiente) por 72 horas. Foram realizados testes com 3 corpos de prova de cada tipo de amostra.

3.3.8 Ensaio de temperatura de deflexão térmica

(Os ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT) foram realizados segundo a norma ISO 75:2004, método 1,8 MPa – 120°C/h.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X

A argila Sigma, seca a 80°C, conforme a Figura 26 mostrou um espaçamento basal d_{001} de aproximadamente 9,8 Å e um pequeno pico a 12,3 Å, ambos similares aos observados por Moreira (2004) com o mesmo tipo de amostra.

Figura 26: Difratoograma Argila Sigma

A argila Cloisite 93A, como recebida e conforme a figura 27 apresentou pico d_{001} , a 24,59 Å, valor similar ao fornecido pelo fabricante (23,6 Å).

A amostra 3 ("branco") apresentou como pode observar-se na Figura 28 banda com máximo a 4,2 Å, não apresentando, assim, nenhuma ocorrência na faixa de ângulos nos quais costumam apresentarem-se os picos característicos às distâncias d_{001} das argilas.

Figura 27: Curva de difração de raios-X da Argila Cloisite 93A

Figura 28: Difratoograma Blenda ABS/PA "Branco", sem argila

As amostras 4 e 5, respectivamente com 1% e 3% de argila Cloisite 93A, não apresentaram, como pode ser observado na Figura 29, pico d_{001} característico

Figura 29: Difratoograma de nanocompósitos com Argila Cloisite 93A, 1 e 3%.

de argila, evidenciando a obtenção de nanocompósitos esfoliados para as duas amostras.

As amostras 1 e 2, com 1% e 3% de argila Sigma apresentaram, como pode ser observado na figura 30, picos d_{001} e muita baixa intensidade, com valores de espaçamento basal de 19,1 Å (Figura 29), o que evidencia a obtenção de nanocompósitos esfoliados com um pequeno grau de intercalação, isto é, a grande maioria das partículas de argila devem estar desorientadas umas em relação às outras, mas um pequeno número de partículas elementares devem encontrar-se estruturadas umas em relação às outras contendo polímero e/ou argila entre as lamelas. As lamelas estando separadas umas das outras (no eixo c) a distância de aproximadamente 19 Å.

Como conclusão parcial tem-se que os ensaios de DRX evidenciam fortemente a obtenção de nanocompósitos. Para as amostras contendo Cloisite nanocompósitos esfoliados e para as amostras contendo bentonita Sigma natural, nanocompósitos esfoliados com um pequeno grau de intercalação. Nanocompósitos com argilas não organofílicas podem ser assim obtidos com polímeros contendo grupos polares, da mesma forma aos obtidos por Moreira (2004), com PVB (polivinil butirato).

Figura 30: Difratoograma Nanocompósitos Argila Sigma, 1 e 3%

4.2 Microscopia Eletrônica de varredura

Na figura 31 é mostrada a micrografia da amostra ABS/PA sem incorporação de argila. Nas figuras 32 e 33, são mostradas as micrografias das misturas com Cloisite 93A com 1 e 3% respectivamente. Nas Figuras 34 e 35, são mostradas as micrografias das misturas de argila sigma com 1 e 3% respectivamente.

Nas micrografias não se observa a separação de fases da blenda, ou seja, a argila não teve interferência nas fases previamente preparadas.

Também não são observados tactóides da argila.

Figura 31: Micrografia Blenda ABS/PA BRANCO

Figura 32: Micrografia da blenda Nanocompósito ABS/PA Cloisite 93A com 1%.

Figura 33: Micrografia Blenda Nanocompósito ABS/PA Cloisite 93A com 3%.

Figura 34: Micrografia Blenda Nanocompósito ABS/PA Argila Sigma 1%

Figura 35: Micrografia Blenda Nanocompósito ABS/PA Argila Sigma 3%

Como conclusão das micrografias de microscopia eletrônica de varredura, pode-se dizer que não são conclusivas para a determinação da esfoliação ou intercalação do polímero na argila.

4.3 Testes de Impacto

Os resultados dos testes de impacto estão apresentados na Tabela 1. A maior resistência ao impacto é dada pela amostra 3, que é o ABS/PA sem argila. A incorporação da argila sigma trouxe uma grande deterioração da propriedade de resistência ao impacto, da ordem de 30 a 40%. A amostra 1 teve uma perda de resistência da ordem de 4% e a amostra 5 da ordem de 10%.

Tabela 7: Resultados dos ensaios de impacto

Amostra	J/m
Amostra 1 Cloisite 93A 1%	56,8
Amostra 2 Sigma 1%	41,5
Amostra 3 Branco	59,3
Amostra 4 Sigma 3%	36,1
Amostra 5 Cloisite 93A 3%	53,6

Pode-se dizer que a incorporação da argila a blenda ABS/PA formada reduz a resistência ao impacto com entalhe, o que é um dos pontos fracos do N6. A blenda com ABS melhora esta propriedade do nylon, e quando é misturado com argila, em geral obtém-se a diminuição da resistência ao impacto.

4.4 Análise do teor de cinzas

Na tabela 8 são apresentados os resultados dos ensaios de teor de cinzas para as amostras.

Tabela 8: Resultados das análises do teor residual de cinzas.

Amostra	Teor de cinzas
Amostra 1 Cloisite 93A 1%	1,86 %
Amostra 2 Sigma 1%	1,88 %
Amostra 3 Branco	0.85 %
Amostra 4 Sigma 3%	3,44 %
Amostra 5 Cloisite 93A 3%	2,25 %

:

O teor de cinzas é compatível com os teores de argila misturados inicialmente.

4.5 Ensaios de Tração

Na Tabela 9 são apresentados mostrados os resultados do ensaio de tração realizado. A amostra 3 que é o material ABS / PA sem argila, apresenta uma boa deformação na ruptura. As misturas com argila Sigma com 1 e 3% apresentaram uma menor tensão máxima, respectivamente de 4 e 8%. As amostras com Cloisite 93A apresentaram uma melhora de 2% para a mistura com 1%, e a mesma tensão máxima para a mistura com 3%. A deformação na ruptura para as amostras com argila sigma mostraram uma significativa deterioração, ao passo que com a argila Cloisite 93A houve uma ligeira melhora. O módulo elástico de Young mostrou para as misturas com argila sigma uma melhora, e com as argilas Cloisite uma pequena perda de propriedade. No entanto o comportamento das misturas com argila sigma é muito mais frágil.

Tabela 9: Comparativo de propriedades mecânicas das amostras

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
93A 1%	27,5	84%	1,28
Sigma 1%	25,7	45%	1,25
BRANCO	26,9	77%	1,28
Sigma 3%	24,8	36%	1,22
93A 3%	26,9	81%	1,26

Podemos concluir que a adição de argila sigma trouxe uma perda de propriedades para a blenda ABS/PA e a incorporação da argila Cloisite 93A

Figura 36: Valores comparativos da tensão máxima dos nanocompósitos preparados com argilas Cloisite 93A e Sigma

trouxe uma melhora das propriedades. A carga de somente 1% de argila mostrou-se mais efetiva.

Figura 37: Valores comparativos da Deformação na ruptura dos nanocompósitos preparados com argilas Cloisite 93A e Sigma

Figura 38: Valores comparativos do Módulo de Young dos nanocompósitos preparados com argilas Cloisite 93A e Sigma

4.5 Ensaio de propriedades térmicas

Na figura 39 são apresentados os resultados de ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT) para as amostras preparadas. AS propriedades térmicas foram melhoradas para todas as amostras em relação à blenda. A argila cloisite 93A, apresentou um aumento maior da HDT da ordem de 3%. O nanocompósito com qualquer das argilas analisadas apresenta uma melhora da propriedade térmica, e um aumento da carga levou também a um aumento da HDT.

Figura 39 :Valores comparativos da temperatura de deflexão térmica (HDT) dos nanocompósitos preparados com argilas Cloisite 93A e Sigma

5. CONCLUSÕES

Argila Sigma

A incorporação de argila naturalmente sódica a blenda ABS/PA gerou um nanocompósito evidenciado pelo aumento das distancias basais entre as camadas da argila mostradas nos ensaios de DRX.

O nanocompósito gerado apresentou o aspecto intercalado.

As propriedades mecânicas foram deterioradas, Não houve sinergia entre as interfaces do polímero e da argila naturalmente sódica.

Argila Cloisite 93A

O nanocompósito a partir da blenda ABS/PA e a argila Cloisite 93A apresentou o melhor resultado.

A incorporação de argila organofílica a blenda ABS/PA gerou um nanocompósito evidenciado pela ausência de picos no ensaio DRX, e a morfologia homogênea mostrada nas micrografias MEV.

A organofilização da argila (Cloisite 93A), com radicais polares permitiu uma boa interação da argila com o polímero permitindo que ocorresse sua intercalação e posterior esfoliação.

O sal da argila pode estar funcionando como lubrificante na interface entre o polímero e a argila.

Este trabalho apresenta uma alternativa de baixo custo e baixa complexidade para a obtenção de nanocompósitos pelo processo mecânico de mistura do material fundido.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O aprimoramento desta alternativa pode ser feito pela utilização de extrusora com rosca dupla, melhorando a dispersão da mistura.

As análises podem continuar com MET, para verificar a morfologia da argila dispersa no polímero e verificar sua comprovação qualitativa da obtenção do nanocompósito.

Verificar a absorção de umidade do nanocompósito, com a possível redução do inchamento da matriz polimérica N6 devido sua higroscopicidade.

Utilizar extrusora de rosca dupla para aumentar o grau de homogeneidade das amostras e verificação de propriedades.

Utilizar maiores concentrações de argila para verificar possível aumento de propriedades mecânicas e térmicas.

Verificar outros sais para organofilização da argila que funcionem como reforço na interface.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, E.; HAJE JR, E.; CARVALHO, A.J.F. Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 3, p. 205-211, 2003

ALBANEZ, N. E. F. K. Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectíticas (Bentonita), Amido e Sacarose. Tese apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Engenharia. São Paulo, 2008.

BORMANS, P. Ceramics are more than clay alone: Raw materials, products, applications. Cambridge International Science Publishing.
Souza Santos P. Ciência e tecnologia de Argilas 2ª Edição Editora Edgard Blucher, 1989.

BORSE N.K.; KAMAL, M.R.; MOLLET, V. Exfoliation in PA-6/Clay nanocompósito by melt processing. (10189+3), 1417-1421, 2005.

BOTELHO, K. T. Síntese de Argilas Organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para obtenção de nanocompósitos antichama de poliestireno. Dissertação (mestrado) UFSC 2006.

CANEVAROLO JR. S. V. Ciência dos Polímeros. Artliber Editora, 2002.

CARASTAN, D. J. C. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos. Tese de Doutorado apresentada a escola politécnica da USP, São Paulo, 2007.

CHIU, F. et al. investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. *Polymer* 46 11600–11609, 2005.

CHOIA, Y.S.; XUB, M.; CHUNGB, J. Synthesis of exfoliated acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of

clay as a colloidal stabilizer. Polymer Volume 46, Issue 2, 12 January 2005, Pages 531-538, 2005.

COSTACHE, M.C. et al. Benzimidazolium surfactants for modification of clays for use with styrenic polymers. Polymer Degradation and Stability 92 1753-1762, 2007.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, disponível em <http://www.dnpm.gov.br>, acessado dia 23 de janeiro de 2009.

ESCOLA POLITÉCNICA USP, Matérias Primas Cerâmicas PMT 5847, Material disciplina de Pós Graduação (2006).

FERRO, W.P.; Silva, L.G.A.; WIEBECK, H. Uso de cinzas de cascas de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. Polímeros ciência e tecnologia, vol. 17, nº 3, p. 240-243, 2007.

FUSHIMA, Y.; INAGAKI, S. Synthesis of an intercalated compound of Montmorillonite and 6-Polyamide. Journal of Inclusion Phenomena 5, 473-482, 1987.

GONELA, L.B. Nanocompósitos de poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto. Tese de Doutorado para o título de doutos em ciências dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2007.

GRIM, R.E. Bonetons: Geology, Mineralogy, Properties and uses. Elsevier, Amsterdam, 1978.

GUIMARÃES, T. R. Nanocompósitos de elastômero SBR e argilas Organofílicas. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.

HUNTER, D. Correspondência com Dr. Doug Hunter, 2008.

HUNTER, et al. Nanocomposite Background, Phase I Study, Dispersion Mechanism. Presentation at Antec 2000.

HUSSAIN, F et al. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview. Journal of COMPOSITE MATERIALS, Vol. 40, No. 17/2006. DOI: 10.1177/0021998306067321. SAGE Publications, 2006.

JANG, B.N.; WILKIE, C.A. The effects of clay on the thermal degradation behavior of poly (styrene-co-acrylonitrile). Polymer 46 9702–9713. doi:10.1016/j.polymer.2005.07.078, 2005.

KIM, G.M. Deformation mechanism of nylon 6/layered Silicate Nanocomposites: Role of layered Silicate. Willey intercience, 2006.

KUDVA, R.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends Part I. Effect of ABS type. Polymer 41 225–237, 2000.

LAI S. M.; LIAO, Y.C.; CHEN, T.W. Properties and preparation of compatibilized Nylon 6 Nanocomposites / ABS using functionalized Metallocene Polyolefin Elastomer. Impact properties. Taiwan, Dept of Chemical and Material Engineering , 2006.

LI, Y. et al. Co-Continuous Polyamide 6 (PA6)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Nanocomposites. Macromolecular rapid Communications. Nanotechnology Research Institute. 10.1002/marc.200400654 DOI, 2005.

LIU, L.; QI, Z.; ZHU, X. Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process. Journal of Applied Polymer Science, Volume 71, issue 7(p 1133-1138). 1998.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ARAUJO NETO, M.A. CT2002-188-00 Comunicação Técnica elaborada para o Livro Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Coordenação de Inovação Tecnológica – CTEC. 2002.

MERMUT, A.; LAGALY, G. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Layer Charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 393–397, 2001.

MOREIRA, A.G. Preparação e caracterização de nanocompósitos Poli (Vinil Butiral) Argila Esmectítica. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2004.

MORGAN, A.B., Gilman, J.W. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study. *Journal of Applied Polymer Science* Volume 87 Issue 8, Pages 1329 – 1338. Published Online: 12 Dec 2002.

NAH, C. et al. Barrier Property of Clay / Acrylonitrile-Butadiene Copolymer Nanocomposite. *Polymers for Advanced Technologies* 13, 649-652 (2002).

OKAMOTO, M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology. *Materials Science and Technology*. Vol. 22, no. 7, pp. 756-779. July 2006.

PADILHA, A.F. Material de suporte a disciplina PMI 2201, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Poli, USP. Acesso em 17 de novembro de 2008 através do link http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica* 54 213-226, 2008.

PLASTICS TECHNOLOGY HANDBOOK. Chanda, M.; ROY, S. Fourth Edition. CRC press. ISBN 13:978-0-8493-7039-7. Chapter 5.17, 2007.

PLASTICS ENGINEERING, Vol, 63, pages 50-54. November 2007.

SAITO et al. Delamination of Organically Modified Layered Filler via Solid-State Processing. *Macromolecular rapid communications*. DOI: 10.1002/marc.200600379. 2006.

SHENGPEI, S. ET al. The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay. *Polymer Degradation and Stability* 83 347–362, 2004.

SHONAIKE, G.O; ADVANI, S.G. *Advanced polymeric Materials, structure property relationships*. CRC press, ISBN 1-58716-047-1. Chapter 10, *Polymer clay Nanocomposites* by Kathleen A. Carrado, 2003.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Progress in Polymer Science*. 28 1539–1641, 2003.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas Vol. 1, 2 e 3*. 2ª Edição, Editora Blucher Ltda 1989.

STRETZ H.A. et al. Poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites. *Polymer* 46 3818–3830, 2005.

VAIA et al. Microstructural Evaluation of Melt-intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 8: 2628–2635, 1996.

UTRACKI, L.A. History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From a Perspective of the Patent Literature). *Polymer Engineering and Science*, VOL. 35, NO. 1, mid-January 1995.

VALENZUELA DIAZ, F.R.; DEMARQUETTE, N.R.; DELBEM, M.F. Obtenção de nanocompósitos de poleolefinas utilizando argila esmectítica modificada com sais quaternário de amônio. 1) Cloreto de hexadecil trimetil amônio (HDTM) $[(CH_3)_3(C_{16}H_{33})N^+]CL^-$; ou 2) Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (ADMB) $[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)R N^+]CL^-$ sendo R= ~2% C10; ~50% C12; ~24% C14; 13% C18 e ~11% C16; ou 3) Cloreto de alquil dimetil hidroxietil amônio (FDHE) $[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})(C_2H_4OH)N^+]CL^-$ por processo de intercalação do polímero fundido. Patente PI0307075-1.

VALENZUELA DÍAZ,, F. R. “Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectíticas e do sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75”, in:

Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 43201, Florianópolis – SC (1999).

VALENZUELA DÍAZ, F. R. Preparation of Organophilic Clays from a Brazilian Smectitic Clay. Key Eng. Mat., 189-191, p.203 (2001).

WAHIT, M.U.; HASSAN, A; RAHMAT, A.R.; MOHD ISHAK, Z.A. Morphological and Mechanical Properties of Rubber-toughened Polyamide/Polypropylene Nanocomposites Prepared by Different Methods of Compounding. JOURNAL OF ELASTOMERS AND PLASTICS DOI: 10.1177/0095244306063852. 2006 SAGE Publications. Vol. 38–July, 2006.

WANG, S. et al. Synthesis and characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites. Polymer Degradation and Stability 80 157–161, 2003.

WANG, S. et al. Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite. Polymer Degradation and Stability 77 423–426, 2002.

WANG, S. et al. Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. Applied Clay Science 25 49– 55, 2004.

WANG, S. et al. Flammability and thermal stability studies of ABS/Montmorillonite nanocomposite. Polym Int 52:1045–1049 DOI: 10.1002/pi.1200, 2003.

WRIGHT, D.C. Environmental Stress Cracking of Plastics. Publicado por Rapra Technology, ISBN 185957064X, 9781859570647, 1996.

XIE, S. et al. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocompósitos. Polymer 46 5417–5427, 2005.

YEH, J. Effect of Organoclay on the Thermal Stability, Mechanical Strength, and Surface Wettability of Injection-Molded ABS–Clay Nanocomposite Materials Prepared by Melt Intercalation. DOI 10.1002/app.22329, 2005.

ZONG, R. Evaluation of the thermal degradation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposites. POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2005.

SITES:

56- <http://www.clays.org> acessado 15-Outubro e 2008.