Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Programa de pós-graduação em Química

João Gargalaka Junior

**“Preparação, caracterização e propriedades de
nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas”**

São Paulo

Data de Depósito na SPG:

07/04/2010

João Gargalaka Junior

**“Preparação, caracterização e propriedades de
nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas”**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
Para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Inorgânica)

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo

2010

Nome: João Gargalaka Junior

Título: “Preparação, caracterização e propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas”

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha noiva
por tudo que fizeram e significam em minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por tudo o que tem feito em minha vida. Aos meus pais pelo amor que tem comigo até hoje e por me ensinarem a andar no caminho correto

Agradeço a UNIPAC Embalagens LTDA por ter acreditado no projeto e pela disponibilidade de tempo que me foi dada.

A MASH Plásticos por ter cedido a extrusora dupla-rosca.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, onde tive o privilégio de estudar, tanto na graduação quanto no Mestrado.

Ao Grupo de Química Supramolecular pela maravilhosa acolhida.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Koiti Araki, primeiramente por ter aceitado o desafio deste projeto sabendo das dificuldades que eu teria para conciliar trabalho e estudo, e também por toda a paciência e perseverança, e principalmente pelos preciosos conselhos.

Aos colaboradores, Professora Vera Regina Leopoldo Constantino, cuja participação foi fundamental para que este trabalho pudesse ser concluído e por todo o apoio desde o início do Mestrado.

Em especial ao meu amigo Paulo Rios, que me incentivou a iniciar o Mestrado.

Ao Ricardo Alexandre Alves de Couto por ter me ajudado na execução de muitos testes essenciais para o complemento dos resultados.

A minha futura esposa, Tatiana, pela paciência e pela ajuda em todos os momentos difíceis.

Resumo

(Gargalaka Jr. J.) **Preparação, caracterização e propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas.** 2010. (110 pág.). Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nanocompósitos poliméricos foram preparados por meio da incorporação de 1, 2, 5 e 10% das argilas montmorilonita organofílicas Cloisite 15A e 30B em poliamida-6, pelo método de fusão numa extrusora dupla rosca. Em seguida, foram reprocessados numa extrusora mono-rosca gerando folhas pelo método balão e caracterizados por meio de técnicas espectroscópicas, de análise térmica e difração de raio-X. Os estudos mostraram a formação de nanocompósitos com uma boa dispersão e esfolheamento, principalmente em concentrações de argila inferiores a 5%. Nas amostras com 5 e 10%, nanocompósitos intercalados também foram observados. Portanto, quando a concentração de argila aumenta no nanocompósito, fica cada vez mais difícil obter nanocompósitos totalmente esfoliados. Além disso, verificou-se que a incorporação de 1% da Cloisite 15A ou 30B induzem a cristalização do polímero, predominando a fase γ nos filmes. Entretanto, a medida que a concentração de argila aumenta a fração de fase amorfa tende a aumentar, provavelmente em decorrência da diminuição da velocidade do processo de recristalização em torno de 194 °C, que gera a fase cristalina γ .

Foi demonstrado a presença de um excesso de surfactante em uma das argilas organofílicas, tanto na parte exterior dos tactóides como na região interlamelar, aumentando o espaçamento basal e facilitando o processo de intercalação/esfolheamento. Todavia, o excesso de surfactante interfere nos processos de incorporação pois sofrem decomposição em temperaturas relativamente baixas (200 °C) enquanto o cátion amônio intercalado se decompõe a 240 °C. De fato, os estudos realizados comprovam que o surfactante tem influência direta sobre as propriedades das argilas organofílicas e grande importância no processo de incorporação.

Melhorias significativas foram observadas nas propriedades de barreira a gases e mecânicas, principalmente com relação a resistência a tração, que aumenta a medida que se aumenta a concentração de argila. As propriedades de perfuração não foram significativamente modificadas, mas também verificou-se um aumento significativo da estabilidade mecânica em função da temperatura. Porém, a absorção de umidade interfere negativamente tanto nas propriedades mecânicas quanto na de barreira a gases, sendo que a Cloisite 15A é menos suscetível que a Cloisite 30B, provavelmente devido ao cátion de amônio quaternário ser mais hidrofóbico. Assim, os filmes de nanocompósitos de poliamida-6/argila devem ter aplicações diversas na indústria de embalagens.

Palavras-Chaves: Montmorilonita, Poliamida 6, Nanocompósitos

Abstract

(Gargalaka Jr. J.) **Preparation, characterization and properties of nanocomposites of polyamide 6 and organophilic clays.** 2010. (110 p). Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Polymeric nanocomposites were obtained by incorporation of 1, 2, 5 e 10% of the organophilic clays Cloisite 15A e 30B in polyamide-6, using a twin-screw extruder and the melting process. Then, the pellets were reprocessed as films in a single-screw extruder coupled with the blow method, and those materials were characterized by means of spectroscopic, thermal and X-ray diffraction techniques. The results were consistent with the formation of nanocomposites with excellent dispersion and exfoliation, especially when the concentration of clay was below 5%. In the samples containing 5 e 10%, the presence of tactoids were observed showing the formation of intercalated nanocomposites as well. Thus, as the concentration of organophilic clay increases, the fraction of completely exfoliated clay decreased. Furthermore, the incorporation of clays (Cloisite 15A or 30B) in concentrations as low as 1% induced the crystallization of polyamide-6, such that it was found in the films predominantly in the γ phase. However, as the concentration of clay increases there is a steady increase of the amorphous phase, probably due to the decrease of the rate of the recrystallization process at 194 °C, responsible for the formation of the γ phase.

Also, the presence of an excess of surfactant was confirmed for both, Cloisite 15A and 30B, around the tactoids and in the interlamellar space also, increasing the basal distance and facilitating the intercalation/exfoliation process. However, such an excess interfere in the nanocomposite preparation process since decomposes at relatively low temperatures (200 °C) while the intercalated quaternary ammonium cation decomposes at 240 °C. In fact, we showed that the structure of the surfactant directly influences the properties of the organophilic clays, and has strong influence on the nanocomposite preparation process.

Significant improvements in the barrier effect to gases and in the mechanical properties were noticed for the nanocomposites, particularly on the resistance to traction and on the mechanical stability as a function of temperature, but the resistance to perforation didn't change significantly as the concentration of clay increased. The absorption of water by the nanocomposites influenced negatively the mechanical properties and the barrier effect as well. However, the nanocomposites prepared with Cloisite 15A were less susceptible than those obtained with Cloisite 30B, probably because the quaternary ammonium salt in the first one is more hydrophobic and repels more effectively the water molecules.

Keywords: Montmorillonite, Polyamide 6, Nanocomposites

Sumário

1. Introdução.....	09
1.1. Nanotecnologia.....	09
1.2. Nanocompósitos Poliméricos.....	10
1.3. Estruturas e propriedades dos silicatos lamelares.....	13
1.4. Estrutura e propriedades dos silicatos lamelares modificados organicamente.....	17
1.5. Tipos de nanocompósitos.....	19
1.6. Princípios de Extrusão e Co-extrusão.....	21
1.7. Metodologia de preparação de nanocompósitos de polímero-argilomineral.....	24
1.7.1. Intercalação do polímero a partir de uma solução.....	25
1.7.2. Método de polimerização intercalativa <i>in situ</i>	26
1.7.3. Método de intercalação por fusão.....	28
2. Objetivos.....	30
3. Parte Experimental.....	31
3.1. Descrição dos Materiais.....	31
3.2. Descrição do método de obtenção dos nanocompósitos.....	32
3.3. Descrição dos aparelhos utilizados.....	34
4. Resultados e Discussão.....	36
4.1. Caracterização das argilas organofílicas, da poliamida 6 e dos nanocompósitos poliméricos.....	36
4.1.1. Análise de infravermelho (FTIR).....	37
4.1.2. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	42
4.1.3. Análise termogravimétrica.....	46
4.1.3.1. Análise termogravimétrica das argilas organofílicas.....	46
4.1.3.2. Análise termogravimétrica da poliamida 6.....	48
4.1.3.3. Análise termogravimétrica dos nanocompósitos (TG).....	50
4.1.3.4. Análise de TG-MS.....	52
4.1.3.5. Análise dos fragmentos.....	62
4.1.4. Análise de difratometria de raios X (DRX).....	69
4.1.4.1. DRX das argilas organofílicas.....	69
4.1.4.2. DRX da poliamida 6.....	73

4.1.4.3. Análise por difratometria de raios-X (DRX) dos nanocompósitos.....	75
4.1.5. Propriedades dos Filmes de Nanocompósito de Cloisite/Poliamida.....	85
4.1.5.1. Análise da espessura dos filmes.....	85
4.1.5.2. Análise da resistência a tração.....	87
4.1.5.3. Análise da resistência a perfuração.....	93
4.1.5.4. Análise termomecânica.....	95
4.1.5.5. Permeabilidade a gases.....	97
4.1.5.5.1. Permeabilidade ao vapor de água.....	99
4.1.5.5.2. Permeabilidade ao gás oxigênio.....	100
5. Conclusões.....	103
6. Referências Bibliográficas.....	103
7. Lista de Anexos.....	111

1 – INTRODUÇÃO

1.1) Nanotecnologia

Uma revolução vem acontecendo na ciência e na tecnologia desde o momento que se constatou que os materiais em escala nanométrica podem apresentar comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam em escala macroscópica. Ao ramo da ciência que estuda esses novos materiais e suas propriedades foi atribuído o nome de nanociência, e ao desenvolvimento de aplicações o nome nanotecnologia. Entretanto, geralmente o segundo termo é usado indiscriminadamente para descrever tanto o aspecto científico como o tecnológico.

O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre cerca de 1 a 100 nm (desde dimensões moleculares até aproximadamente o comprimento de onda da luz visível), região onde as propriedades dos materiais são determinadas pelo tamanho, morfologia e composição dos nanomateriais. Apesar da ciência dos átomos e moléculas simples, ou seja a química de um lado, e a ciência da matéria, desde a micro até a macroestrutura, do outro, já estarem bem estabelecidas e fundamentadas, a nanotecnologia ainda se encontra na sua fase inicial. De fato, ainda há muito a ser compreendido sobre o comportamento dos materiais em nanoescala.

A nanotecnologia é claramente uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar uma vez que se baseia nos mais diversos tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, materiais moleculares, compósitos e biomateriais), estruturados na escala nanométrica, de modo a formar blocos de construção como nanopartículas, nanotubos e nanofibras, que por sua vez são formados a partir de átomos e moléculas. Desta forma, a síntese controlada destes blocos de construção e seu subsequente arranjo para formar materiais e/ou dispositivos nanoestruturados constituem os objetivos centrais da nanotecnologia. [1]

Na nanoescala surgem novos fenômenos que não aparecem na macroescala. As mudanças mais importantes de comportamento são causadas não apenas pelo tamanho nanométrico, mas por novos fenômenos intrínsecos, ou que se tornam predominantes na nanoescala, e que não são necessariamente previsíveis a partir do comportamento observável em escala macroscópica. Esta alteração de comportamento está relacionada com as forças

naturais fundamentais (gravidade, atrito, eletrostática, eletrônicas, etc.) que mudam de importância quando a escala é reduzida. [2]

A medida que as dimensões dos corpos diminuem, as forças de atrito e gravitacional tornam-se de menor importância, enquanto novas forças, como por exemplo, a força eletrostática atua mais fortemente. Em escala subatômica, a força de atração eletrostática entre dois prótons é cerca de 10^{36} vezes mais forte que a força gravitacional. A força gravitacional começa a dominar o universo dos corpos e partículas apenas quando uma quantidade significativa de matéria se faz presente, de modo que na escala mais ampla, é a força dominante. [2]

1.2) Nanocompósitos poliméricos

A combinação entre materiais inorgânicos e polímeros tem sido cada vez mais utilizada na obtenção de compósitos. [3] Entende-se por compósito um material formado por dois ou mais materiais de composições diferentes. Tal associação reflete também em mudanças em diversas propriedades como os módulos de elasticidade e resistência mecânica de polímeros, que podem ser melhorados com a inserção de partículas inorgânicas micrométricas. [4] A baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros, facilita a fabricação de compósitos com propriedades superiores não encontradas nos materiais de origem isoladamente. [5, 6]

Microcompósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva, aeroespacial e biomédica. [5] Contudo, uma maior integração entre os diferentes materiais componentes de tais compósitos é dependente da dimensão das fases envolvidas. Para maximizá-la, ou seja, utilizar as potencialidades intrínsecas de cada material, torna-se necessária a ampliação da área superficial e das interfaces disponíveis por unidade de massa. Ou seja, de um maior grau de dispersão, o que levou ao surgimento do conceito de nanocompósitos.

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais, no qual ao menos uma das dimensões das partículas dispersas se encontra na escala nanométrica. Podem-se distinguir três tipos de nanocompósitos dependendo do tipo de nanomaterial, ou seja, de quantas dimensões se encontram na escala nanométrica: [7]

- Quando as três dimensões são nanométricas temos as nanopartículas que são isodimensionais. Um exemplo, são as nanopartículas de sílica esféricas.
- Quando duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira é maior, temos estruturas alongadas unidimensionais como os nanotubos de carbono e os nanowhiskers de celulose.
- O terceiro tipo de nanomaterial é caracterizado por apresentar somente uma dimensão na faixa nanométrica, formando estruturas lamelares. As argilas naturais são um bom exemplo de nanomateriais com apenas uma dimensão na escala nanométrica. Sua estrutura é composta por camadas (lamelas) cuja espessura é de aproximadamente 1 nm, e sua largura e comprimento podem variar de 100 a 1000 nm.

Neste trabalho serão abordados apenas os nanocompósitos obtidos utilizando-se a terceira classe de nanomateriais, ou seja, nanomateriais lamelares, em especial a montmorilonita, que é uma esmectita dioctaédrica. Aqueles nanomateriais são quase que exclusivamente obtidos pela intercalação do polímero (ou de um monômero subsequentemente polimerizado) dentro dos espaços interlamelares das argilas.

Nos últimos anos, os nanocompósitos poliméricos de silicatos têm atraído crescente interesse mundial devido ao fato de frequentemente exibirem melhorias notáveis nas suas propriedades físico-químicas e mecânicas quando comparados ao polímero virgem ou aos microcompósitos. Estas melhorias podem incluir o aumento da resistência mecânica e ao calor, diminuição da permeabilidade e inflamabilidade, e aumento da biodegradabilidade dos polímeros. [5, 7, 8]

Uma das principais aplicações destes nanocompósitos é mostrada na **Figura 1**. A utilização de nanocompósitos poliméricos na indústria automobilística iniciou-se com uma pesquisa feita pelo departamento de desenvolvimento da Toyota [9], que utilizou poliamida 6 e montmorilonita para a produção de peças de carros por injeção. As pequenas quantidades de silicatos lamelares incorporados possibilitaram uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas e térmicas. Outro trabalho que impulsionou a pesquisa e o desenvolvimento deste tipo de nanocompósitos foi realizado por Vaia et alii. [10] que desenvolveu um método de dispersar os silicatos lamelares por mistura direta nos polímeros fundidos, sem usar solventes orgânicos.

Figura 1 – Utilização de nanocompósitos poliméricos em peças da indústria automotiva. [11, 12]

Um dos principais benefícios obtidos pela indústria automobilística é que a incorporação de argilominerais pode diminuir significativamente a velocidade de combustão da matriz polimérica, melhorando as propriedades termoquímicas do material. Em geral, tal efeito envolve a formação de cinzas que inibem a continuidade da reação de combustão, bem como a remoção de calor devido à vaporização de substâncias de alta capacidade calorífica como a água, além da liberação de gases e vapores (H_2O e CO_2). Esse efeito de retardância da chama é mostrado na **Figura 2** utilizando-se nanocompósitos de poliamida 6/argilomineral. A queima foi acompanhada durante 400 segundos evidenciando que um aumento da quantidade da carga inorgânica pode ser efetivo para inibir a combustão. [13] Após 400 segundos de queima, a quantidade de cinzas formada aumenta em função da quantidade de argila. Tais cinzas inibem a propagação das chamas, retardando a queima. [14, 15] A retardância à chama é importante em diversas aplicações práticas civis e militares como, por exemplo, na confecção de equipamentos de aeronaves e uniformes utilizados por militares e bombeiros para se protegerem do fogo. Existem diversos materiais que podem ser empregados para esta finalidade, contudo, a maioria libera substâncias tóxicas na queima como por exemplo o boro, em contraste com os argilominerais. [13]

Figura 2 – Ensaio de retardância à chama em nanocompósito poliamida-6/argilomineral. [13] Note a formação de grande quantidade de material não inflamável que tende a levar à extinção da chama, em função do aumento da concentração de argila.

Embora a química de intercalação de polímeros em silicatos naturais ou sintéticos lamelares seja bem conhecida, a área de nanocompósitos somente ganhou força há pouco tempo. O seu desenvolvimento e aplicação em algumas áreas, como na coextrusão de filmes, ainda necessitam de melhorias. Grande parte dos filmes coextrusados são transparentes e incolores, mas a utilização dos silicatos organicamente modificados podem causar o aparecimento de cor devido a sua degradação. Outro problema é o aparecimento de novas fases indesejadas nos filmes poliméricos, devido a dispersão não homogênea da argila na matriz polimérica.

1.3) Estruturas e propriedades dos silicatos lamelares

As argilas têm grande importância em áreas tais como prospecção geológica, agricultura e mecânica dos solos, além de ter um grande número de aplicações industriais (principalmente metalúrgica, de petróleo, de borracha, de papel e de cerâmica). A sua aplicação está relacionada com a composição, a estrutura cristalina e as propriedades características de seus constituintes. [16]

Como termo petrográfico, argila é o termo usado para designar materiais encontrados no solo com tamanhos de partícula inferiores a 2 μm . Pode-se considerar que a argila seja constituída essencialmente por argilominerais podendo, contudo, conter também matéria orgânica e outras impurezas. Por outro lado, são definidos como argilominerais os constituintes minerais característicos das argilas. Quimicamente são compostos por silicatos de alumínio hidratados, podendo conter outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio, etc. [16]

Os argilominerais são subdivididos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos de estrutura em camadas ou lamelares e b) silicatos com estrutura fibrosa.

Os silicatos com estrutura lamelar podem, por sua vez, ser subdivididos em duas famílias: (a) com camadas 1:1 ou difórmicos, e (b) com camadas 2:1 ou trifórmicos. A designação 1:1 e 2:1 refere-se, respectivamente, ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos metálicos, que entram na constituição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral. [17]

Os grupos tetraédricos e octaédricos ligam-se individualmente para formar estruturas hexagonais denominadas, respectivamente, folhas tetraédricas e folhas octaédricas. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma octaédrica forma uma camada 1:1. Estas camadas tetraédricas e octaédricas empilhadas serão chamadas de lamelas, e a junção das lamelas sobrepostas umas sobre as outras são denominadas tactóides. Esquemáticamente, podemos representar estas estruturas como mostrado nas **Figuras 3 (a) e 3(b)**.

O átomo central da folha tetraédrica é o silício e este está ligado a quatro átomos de oxigênio. A junção de seis tetraedros de SiO_4 forma arranjos hexagonais e isso também ocorre ao se juntar os octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, sendo que o átomo central nos sítios octaédricos pode ser o alumínio, o ferro ou o magnésio. Nota-se que em ambos os arranjos há a formação de uma cavidade central para cada estrutura hexagonal formada.

Figura 3 (a) – Projeção e estrutura da folha tetraédrica. [16]

Figura 3 (b) – Projeção e estrutura da folha octaédrica. [16]

As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem se reajustar ou se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais folhas) numa variedade de

arranjos, que dão origem à maioria das estruturas lamelares fundamentais dos argilominerais conhecidos.

Nesta introdução, serão apresentadas apenas informações relativas ao argilomineral montmorilonita. Este é formado pelo empilhamento regular de camadas 2:1, onde cada camada consiste de duas folhas de tetraedros SiO_4 . Entre elas há uma folha de octaedros ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$ e $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$) ligadas entre si através de átomos de oxigênio, formando uma única camada que é chamada de lamela, como mostrado na **Figura 4**.

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonita. [17] T representa a folha tetraédrica e O a folha octaédrica. A junção destas três folhas forma uma lamela.

Como mostrado na **Figura 4**, a substituição de íons $\text{Si}(4+)$ por $\text{Al}(3+)$ na folha tetraédrica de silicato ou de $\text{Al}(3+)$ por $\text{Mg}(2+)$ na folha octaédrica de hidróxido, leva ao aparecimento de um excesso de carga negativa nas lamelas da montmorilonita. Tal excesso de carga é neutralizado pelos cátions (p. ex., Na^+ e Ca^{2+}) presentes no espaço interlamelar, de modo que as lamelas apresentam propriedades hidrofílicas. Portanto, não são compatíveis com a maioria dos materiais poliméricos, que essencialmente apresentam propriedades

lipofílicas em maior ou menor grau. Assim, para que a montmorilonita possa ser utilizada como matriz hospedeira na obtenção de nanocompósitos é necessário aumentar sua afinidade por substâncias orgânicas, ou seja, é preciso torná-la organofílica. [18] O procedimento convencional nesse sentido se baseia na troca dos cátions que se encontram no espaço interlamelar por cátions de amônio quaternário com grupos alquila de cadeia longa, podendo ou não ser funcionalizadas. A inserção de moléculas com uma grande porção orgânica e pequena porção polar faz com que o cátion atue como um surfactante. Note que a parte polar das moléculas fica voltada para a superfície das lamelas formando ligações iônicas e expondo a porção apolar, assim invertendo a polaridade da superfície das lamelas de hidrofílica para hidrofóbica. Entretanto, íons $\text{Ca}(2+)$ formam ligações muito mais fortes que o íon $\text{Na}(+)$, dificultando o processo de troca iônica. Por isso, a reação é sempre realizada com o derivado sódico da montmorilonita. A inserção de cátions de amônio quaternário por troca-iônica aumenta o espaçamento interlamelar, facilitando a incorporação das cadeias da matriz polimérica, além de torná-lo compatível com o polímero.

1.4) Estrutura e propriedades dos silicatos lamelares modificados organicamente

A simples mistura física da matriz polimérica com partículas de argila não necessariamente leva à formação de compósitos com propriedades interessantes. De fato, para que haja melhora das propriedades mecânicas é fundamental que haja uma forte interação entre os componentes. Caso contrário pode inclusive ocorrer processos de segregação e separação de fases. Assim, interações fracas entre os componentes orgânico e inorgânico conduzem à obtenção de materiais com propriedades mecânicas e térmicas muitas vezes piores que as do polímero puro. [7, 17, 19] Esse mesmo raciocínio é válido no caso dos nanocompósitos, no qual são necessárias interações relativamente fortes entre as lamelas da argila com a matriz polimérica. O uso de surfactantes visa uma maior interação entre o polímero e as camadas de aluminossilicato do argilomineral. De fato, interações fortes entre o polímero e as camadas de silicatos facilitam a dispersão da fase inorgânica na orgânica, inclusive em nível nanométrico. Como resultado, estes nanocompósitos exibem propriedades únicas, que não são alcançadas por compósitos poliméricos convencionais.

A fim de tornar a camada de silicatos solúvel em matrizes poliméricas, a superfície dos silicatos normalmente hidrofílica deve ser convertida em organofílica. Geralmente, isto

pode ser feito pela reação de troca iônica com surfactantes catiônicos (cátions alquilamônio ou alquilfosfônio primários, secundários, terciários ou quaternários). A estrutura destes surfactantes é determinante para que se dê início a intercalação do polímero ou do monômero. Tal influência também foi estudada no trabalho realizado pela Toyota [20] onde a montmorilonita foi modificada com diversos aminoácidos com tamanhos de cadeia carbônica diferentes. Estes foram submetidos a intercalação de ϵ -caprolactama para promover posterior polimerização. A medida que o tamanho da cadeia carbônica aumenta, o espaçamento interlamelar também aumenta. Contudo, o aumento do espaçamento interlamelar após a intercalação com a ϵ -caprolactama não aumentou proporcionalmente. Como esperado, o maior aumento foi da amostra com a cadeia carbônica mais longa (60%) enquanto que para a mais curta chegou a apenas 11% (**Tabela 1**)

Tabela 1: Espaçamento basal da montmorilonita organicamente modificada na presença de ϵ -caprolactama, a 100°C. [5]

$^+\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{COOH}$ (n)	Espaço basal da argila modificada (Å)	Espaço interlamelar quando intercalada com (ϵ -CLa) a 100°C (Å)
2	12,7	14,4
3	13,1	19,7
4	13,2	19,9
5	13,2	20,4
6	13,2	23,4
8	13,4	26,4
11	17,4	35,7
12	17,2	38,7
18	28,2	71,2

Estes surfactantes catiônicos incorporados entre as lamelas da argila diminuem as interações entre elas e aumentam a afinidade química com a matriz polimérica, além de aumentar o espaçamento interlamelar. Além disto, eles podem prover grupos funcionais capazes de reagir com o polímero ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros [7], assim como mostrado no exemplo acima. Dependendo da densidade de empacotamento,

da temperatura e do comprimento da cadeia alquílica, as moléculas do cátion orgânico podem estar paralelas às camadas de silicato formando monocamadas ou bicamadas (**Figura 5(a)** e **5(b)**, respectivamente), ou se posicionar obliquamente formando estruturas mono ou bimoleculares (**Figura 5(c)** e **5(d)**, respectivamente).

Figura 5 – Possíveis estruturas formadas pela reação de troca iônica dos íons Na^{+} por cátions orgânicos de cadeia longa no espaço interlamelar das argilas, cada uma com um espaçamento interlamelar diferente (aluminossilicatos lamelares). [7]

1.5) Tipos de nanocompósitos

Em geral, as camadas de aluminossilicato possuem espessuras da ordem de 1 nm e uma razão de aspecto muito alta (100 a 10000). [21] A dispersão adequada de um pequeno percentual em peso de aluminossilicatos numa matriz polimérica pode levar a uma melhora expressiva nas propriedades mecânicas e de barreira. Isso se deve à elevada área superficial para as interações polímero/argila e elevada razão de aspecto da carga incorporada quando comparada aos compósitos convencionais. [22]

Três tipos de nanocompósitos são termodinamicamente viáveis dependendo da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as lamelas de aluminossilicato modificada com cátions orgânicos ou não (**Figura 6**):

Figura 6 - Ilustração esquemática dos três diferentes tipos de nanocompósitos termodinamicamente prováveis formados pela combinação de polímero e argila. [7]

- Nanocompósito intercalado: É aquele onde as cadeias poliméricas estão intercaladas entre as lamelas de grãos de argila não esfoliadas, ou seja, dos tactóides. O processo utilizado para a formação deste tipo de nanocompósito não foi suficiente para vencer a energia de ligação entre as lamelas, havendo apenas um aumento do espaçamento interlamelar. Além disso, o processo de intercalação/dispersão não é muito eficiente de modo que uma cadeia polimérica interage em geral com apenas um grão de argila. Isso leva a um arranjo caótico dos cristalitos de argila, além de haver cristalitos de argila não modificada (sem polímero intercalado) na matriz polimérica.
- Nanocompósito intercalado-floculado: Conceitualmente, é o mesmo que o nanocompósito intercalado, mas com um maior grau de interação/dispersão dos grãos de argila na matriz polimérica. Neste caso, o tamanho dos tactóides é menor e uma cadeia polimérica pode estar interagindo com dois ou mais cristalitos de argila, fazendo com que adquiram certo grau de organização (floculação). Todavia, o processamento ainda não foi capaz de esfoliar completamente os cristalitos.
- Nanocompósito esfoliado: Nestes nanocompósitos, as lamelas do argilomineral estão completamente dispersas e solvatadas pela matriz polimérica, sendo a distância média

dependente da concentração relativa da fase inorgânica. Em geral, o teor de argilomineral num nanocompósito esfoliado, necessário para se conseguir um dado efeito, é muito menor que aquele num nanocompósito intercalado.

1.6) Princípios de Extrusão e Co-extrusão

A extrusão é o processo básico mais utilizado atualmente para converter grãos e pós de resinas poliméricas em filmes. A extrusão não é apenas utilizada para a fabricação de filmes. O processo também é utilizado para a fabricação de outros perfis contínuos, como por exemplo, chapas, fibras e tubos. [23]

A palavra extrusão é definida como a passagem forçada de um metal, de uma massa cerâmica ou de um polímero através de orifícios, visando conseguir uma forma alongada ou filamentosa. Na indústria de produção de artefatos plásticos o processo consiste, de forma geral, em bombear um polímero que foi aquecido até tornar-se uma massa fluida através de uma matriz, produzindo-se um perfil contínuo. [23]

Entre as diversas definições de filme, a mais apropriada é a que o define como sendo uma película plástica relativamente fina e flexível, com espessura geralmente inferior a 254 µm (valor que corresponde a 10 milésimos de polegada), obtida a partir de um ou mais polímeros que podem ser misturados em uma mesma camada ou coextrusados. [23] Esta é uma definição bastante aceita, pois o diferencia dos demais artefatos extrusados.

O segmento da indústria que fabrica filmes plásticos utiliza dois tipos principais de extrusão: a) extrusão por sistema balão (comumente chamado na indústria de sistema de extrusão “blown”) e b) extrusão plana.

Os principais componentes do sistema de extrusão balão são:

- Extrusores
- Matriz
- Dispositivo de colocação plana
- Pista de rolos
- Rebobinadeiras

Uma extrusora consiste de um canhão aquecido, rosca helicoidal ou pistão, motor e seus controladores. As resinas termoplásticas são alimentadas pelo funil que os encaminha até o pé da rosca que, junto com o canhão aquecido, funde e mistura o material até formar uma massa fluida homogênea, e desenvolve uma pressão mínima necessária para que o material

seja bombeado para a matriz. [23] Na **Figura 7** são mostrados, em corte, a extrusora e seus componentes.

Tradução dos termos em inglês da Figura 7

Hopper = funil

PE pellets = grânulos de PE

Zone = Zona

Thermocouples = termopares

Water cooling = resfriamento com água

Barrel = canhão

Screw feed = zona de alimentação (da rosca)

Screw compression = zona de compressão (da rosca)

Screw metering = zona de dosagem (da rosca)

Valve Adapter = adaptador (para válvula)

Figura 7: Esquema em corte longitudinal mostrando as partes típicas de uma extrusora. [24]

O funil mantém uma quantidade de material a ser extrusado, que por gravidade é despejado sobre a superfície superior exposta da rosca, a qual continuamente irá transportar o material por entre os filetes. Dependendo do material a ser processado, a saída do funil poderá ser refrigerada. A refrigeração evita que polímeros com temperatura de fusão mais baixa comecem a passar pelo processo de amolecimento, aderindo-se à parede do funil e formando aglomerados que impeçam o fluxo contínuo de material para a rosca. [24]

A rosca é dividida em zonas. Na **Figura 7** é mostrada uma rosca com 3 zonas distintas: alimentação, compressão e dosagem. A primeira zona, chamada de alimentação é uma zona basicamente de transporte para a zona de compressão. Nesta etapa do processo a

matéria-prima ainda se apresenta na forma de pó, sólido granulado ou peletizado. Nesta região a rosca apresenta os menores diâmetros.

A segunda zona é a de compressão, também chamada de zona de transição. Nesta zona há um processo de fusão que se dá pela quantidade de calor absorvido pelo material tanto no canhão aquecido como pelo calor gerado no atrito com o mesmo. A zona de dosagem é a zona onde a rosca apresenta diâmetro maior e constante, onde o polímero está todo fundido e o volume transportado é constante.

O resfriamento que pode existir no pé da rosca e na zona de alimentação tem a mesma função de, quando necessário, garantir o fluxo de alimentação sempre contínuo, pois esta região pode sofrer os mesmos problemas já explicados para o funil de alimentação.

Os parâmetros mais importantes no processo de extrusão são a velocidade e o torque da rosca, e também o perfil de temperatura ao longo do canhão (assim como na matriz). O desenho da rosca é fundamental. A taxa de compressão é um dos fatores mais importantes, sendo que cada polímero pode exigir um valor próprio para essa variável do processo. A taxa de compressão é definida pela relação entre o volume do canal na primeira volta completa da rosca na zona de alimentação e a última volta completa antes da saída da rosca na zona de dosagem. [24]

O canhão aquecido é de diâmetro interno constante e possui paredes com espessura suficiente para suportar pressões altas, acima de 60 MPa. Isso porque a rosca é feita em aço duro e recebe tratamentos especiais anti-corrosão, como, por exemplo, cromo duro. [23, 24]

Uma extrusora de rosca única é mostrada na **Figura 7**. São encontrados também equipamentos onde o canhão traz em seu interior um conjunto de duas roscas co-rotativas. Estes equipamentos quando comparados ao sistema de rosca única apresentam maior produtividade, menor tempo de residência do polímero no sistema extrusor e condições especiais de plastificação para polímeros de difícil extrusão. Inicialmente os sistemas de dupla rosca foram introduzidos como máquinas especiais para o PVC e seus compostos, devido a sua estabilidade térmica relativamente baixa. [24]

A matriz dá a forma desejada ao polímero que está sendo extrusado. [23] Ela possui uma abertura no formato da seção transversal do produto final obtido. A matriz deve ser projetada e produzida de forma que suporte as altas temperaturas e as pressões exercidas pelo polímero que está sendo empurrado através dela. [25] No caso de filmes produzidos pelo processo balão, a matriz terá formato anelar, ou seja, corresponde a uma abertura anelar por onde o material fluido é forçado continuamente.

Seja para filmes mono ou multicamadas, a distribuição do polímero na forma fluida pode-se dar por um dos processos a seguir: [25]

- Matrizes cilíndrica: a massa fluida chega a saída da matriz percorrendo canais espirais em torno de um mandril cilíndrico.
- Matrizes com sistema de pratos: a distribuição da massa fluida se dá na superfície de pratos até atingir o mandril central.

Muito próximo à saída da matriz deve ficar localizado um sistema de resfriamento, de modo que o material extrusado seja resfriado e mantenha a forma desejada. [23] Desta forma verifica-se a formação de um tubo que sai continuamente da matriz. Este tubo é por sua vez inflado com ar, gerando o balão que dá o nome a este tipo de extrusão. O diâmetro final do balão é determinado em função da largura final da bobina que se deseja obter, pois o perímetro da circunferência da seção transversal deste balão corresponde a duas vezes a largura final da bobina.

O ar do interior do balão fica preso entre a matriz e os rolos puxadores, localizados no topo do dispositivo de colocação plana. É necessário que este conjunto garanta que o ar não escape nem pela matriz, nem pelos rolos puxadores de forma que se mantenha um balão de diâmetro constante ao longo do processo de extrusão.

Ao sair da matriz, o filme plástico passa por unidades auxiliares da máquina extrusora que são: o dispositivo de colocação plana, a pista de rolos e rebobinadeiras. Com eles é possível mudar a forma de balão do filme para uma forma plana, mantê-lo esticado com tensões controladas de forma que possa ser enrolado em bobinas e encaminhado aos processos seguintes, como os de impressão ou de fechamento na forma de sacos quando solicitado pelo cliente.

1.7) Metodologia de preparação de nanocompósitos de polímero-argilomineral

Os métodos de obtenção de nanocompósitos[26] de polímeros com argilominerais podem ser divididos em três grupos principais, de acordo com os materiais de partida e as técnicas de processamento, como mostrado na **Figura 8**:

Figura 8 – Métodos de intercalação do argilomineral em polímero, mostrando os três principais métodos de obtenção de nanocompósitos polímero/argila.

1.7.1) Intercalação do polímero a partir de uma solução (esfoliação-adsorção)

Este método se baseia na mistura da solução de polímero com a suspensão de argila esfoliada gerando o nanocompósito polimérico. O polímero é dissolvido em um solvente pré-determinado. Paralelamente, a argila é primeiramente esfoliada ou suspensa num solvente, tal como: água, clorofórmio ou tolueno. O solvente promove o aumento do espaçamento interlamelar possibilitando a intercalação. Quando as soluções de polímero e a suspensão de argila esfoliada são misturadas, ocorre a adsorção do polímero ou monômero nas lamelas e entre as lamelas. Após a remoção do solvente, a estrutura intercalada permanece, resultando num nanocompósito. Portanto, para que se obtenha nanocompósitos intercalados ou esfoliados é fundamental que o polímero seja solúvel em um solvente, e também, a argila deve ter o seu espaçamento interlamelar aumentado quando dispersa no solvente apropriado, e isto permitirá que a intercalação com o polímero aconteça. Tal método não pode ser aplicado em certos casos, visto que alguns polímeros não são solúveis em nenhum tipo de solvente, tal como a poliamida 6.

O método é bom para intercalação de polímeros com pequena ou nenhuma polaridade dentro da sua estrutura, tais como o polietileno e o polipropileno, e também facilita a produção de filmes finos de polímero/argila. Entretanto, do ponto de vista de produção e do

ponto de vista comercial, este método envolve o uso de solventes orgânicos, que usualmente agredem o meio ambiente e são economicamente desfavoráveis. Além disso, não é uma via rápida para a obtenção dos nanocompósitos, pois a evaporação do solvente pode ser demorada. Todavia, alguns materiais poliméricos tais como as poliimidas e alguns polímeros conjugados se caracterizam por serem infusíveis e insolúveis em solventes orgânicos. Desta forma, a única rota possível para a obtenção de nanocompósitos com esses polímeros consiste no uso de precursores poliméricos solúveis, utilizando o método de intercalação *in situ*. [27]

Greenland et alli., [28] estudaram a intercalação do polivinilalcool (PVOH) em montmorilonita sódica dispersa em água. Na presença do PVOH, as lamelas encontram-se dispersas na forma coloidal em água. Após a evaporação de parte do solvente ao ar, as lamelas estavam dispersas juntamente com o PVOH na forma de um gel. Este estado corresponde a um nanocompósito cujas lamelas estão esfoliadas. Entretanto, após a retirada total do solvente utilizando-se vácuo, parte das lamelas que estavam esfoliadas se reagregaram, formando espécies intercaladas. Portanto, o fato de um polímero ser solúvel em determinado solvente não garante a formação de um nanocompósito totalmente esfoliado, pois o modo como o solvente é removido pode favorecer ou não a formação de nanocompósitos intercalados.

1.7.2) Método de polimerização intercalativa *in situ*

Neste método, um monômero ou um iniciador é intercalado entre as lamelas da argila e posteriormente é iniciada a polimerização. [29] À medida que a reação avança, o comprimento da cadeia polimérica vai aumentando e, conseqüentemente, o espaçamento interlamelar também aumenta, isso porque a polimerização ocorre entre as lamelas. A polimerização pode ser iniciada por calor, radiação, difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador orgânico ou catalítico fixado por meio da troca de cátions na região interlamelar, antes do início da polimerização. [30]

Weimer et alli. [31] estudaram o método de polimerização intercalativa *in situ*. Em seu estudo, a montmorilonita sódica foi modificada através da incorporação de um cátion de amônio que continha um substituinte com um grupamento nitroxila. Este é conhecido por mediar a polimerização via radical livre do estireno. O esquema da intercalação do cátion de

amônio modificado e da posterior polimerização é mostrado na **Figura 9**. O espaçamento basal da montmorilonita sódica era de 1,26 nm e após a inserção do sal de amônio modificado passou a ser de 2,35 nm. E, quando o estireno é adicionado, dá-se início a reação de polimerização, que provoca o aumento do espaçamento basal até total esfoliação da argila.

Figura 9: Representação esquemática da modificação da montmorilonita com o cátion de amônio contendo o grupamento nitroxila e subsequente polimerização levando a formação de nanocompósitos de estireno/montmorilonita esfoliada. [31]

1.7.3) Método de intercalação por fusão

Este método envolve o aquecimento de um polímero juntamente com a argila modificada organicamente acima do ponto de fusão do polímero. [32] A intercalação por fusão tem grandes vantagens sobre os demais métodos, pois é menos danoso ao meio ambiente devido à ausência de solventes orgânicos. Além disso, é compatível com processos industriais correntes, como a moldagem por extrusão e injeção e, permite o uso de polímeros que não são adequados para a polimerização *in situ* ou para intercalação em solução (esfoliação-adsorção). [7]

Recentemente, esta técnica tem se tornado um padrão para a preparação de nanocompósitos poliméricos devido a facilidade de processamento. Contudo, a argila a ser incorporada já deve estar modificada, visto que a utilização de argila sódica não leva a formação de nanocompósitos esfoliados. A formação de um nanocompósito por este método é ilustrada na **Figura 10**. [7]

Figura 10 – Esquema do processo de intercalação de polímero fundido em argila organicamente modificada. [30]

Uma gama imensa de nanocompósitos com estruturas que variam de intercalados a esfoliados pode ser obtida, dependendo do grau de penetração da cadeia polimérica entre as lamelas da argila. [33] A intercalação do polímero depende criticamente da funcionalização das lamelas pelo surfactante e das interações entre os constituintes. [34] Além disso, fatores relacionados ao processamento como a temperatura, a pressão, o tipo e velocidade de rotação das roscas contribuem diretamente para a formação dos nanocompósitos. Isso decorre do fato de que é necessário haver uma alta taxa de cisalhamento para que se dê início a intercalação do polímero entre as lamelas. [35] E, sabendo-se que a massa molecular do polímero está diretamente ligada a viscosidade e, conseqüentemente, a taxa de cisalhamento, é possível se obter nanocompósitos com diferentes graus de esfoliação. Fornes et alli. [36] estudaram três

tipos de poliamida 6 com diferentes massas moleculares (baixa, média e alta massa molecular) e prepararam nanocompósitos utilizando a mesma argila modificada. Através dos resultados de DRX e TEM, foi possível concluir que o nanocompósito formado pela poliamida 6 de baixa massa molecular apresentou regiões onde as lamelas estavam intercaladas e esfoliadas. Já os nanocompósitos formados pelas poliamidas de média a alta massa molecular apresentaram estruturas totalmente esfoliadas. O número de lamelas esfoliadas por μm^2 aumenta a medida que a massa molecular aumenta, indicando que a argila esfoliada é bem distribuída nos nanocompósitos formados por poliamida de alta massa molecular. Tal resultado condiz com o fato de que a taxa de cisalhamento é maior para polímeros com alta massa molecular.

A preparação de nanocompósitos via polimerização *in situ* cuja matriz polimérica é a poliamida 6 tem sido estudada exhaustivamente, contudo, a preparação pelo método de intercalação por fusão tem sido menos estudada. Liu et alli. [37] prepararam nanocompósitos, cuja base era uma poliamida 6 comercial, utilizando uma montmorilonita modificada com cátions octadecilamônio, que foi incorporada na matriz polimérica através de uma extrusora dupla rosca. Os nanocompósitos foram preparados com quantidades de montmorilonita que variavam de 1 a 18% em massa. Estruturas intercaladas foram observadas através das análises de DRX para as amostras com mais de 10% em massa de montmorilonita. O espaçamento interlamelar inicial da argila modificada era de 15,5 Å, que aumentou para 36,8 Å nas amostras intercaladas. Já nas amostras que continham menos de 10% de montmorilonita não foi possível detectar o pico de espalhamento do plano 001 nos difratogramas de raio-X, referente ao espaçamento interlamelar. Assim, foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), cujas imagens mostraram que as amostras continham estruturas esfoliadas, indicando que o grau de esfoliação é fortemente dependente da quantidade de montmorilonita. Os dados de DRX e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) também mostraram que a cristalinidade da poliamida 6 nas estruturas esfoliadas foi modificada, favorecendo a formação da fase cristalina γ em detrimento da fase α observado na poliamida 6 pura. Além disso, os nanocompósitos esfoliados apresentam uma fração de fase cristalina muito maior do que a poliamida 6 pura.

Como já foi visto, as propriedades dos polímeros e das argilas interferem na qualidade dos nanocompósitos, assim como o modo de preparação (processo) também influencia no resultado final. No método de intercalação por fusão, diversas rotas podem ser

utilizadas levando a diferentes tipos de nanocompósitos. [38] No caso do processo de extrusão, destacam-se a extrusão mono rosca e dupla rosca, sendo que a principal diferença entre elas é a taxa de cisalhamento, que é muito maior na extrusão dupla rosca. Russo et alli. [39] estudaram a influência do processo de extrusão na obtenção de nanocompósitos. Em seu trabalho, poliamida 6 e Cloisite 30B foram processados em três etapas sendo que a primeira foi numa extrusora dupla rosca, sendo o segundo e terceiro passos realizados parcialmente pelo processo de extrusão dupla rosca e parcialmente por extrusão mono rosca. As amostras processadas foram submetidas a estudos de DRX e TEM e indicam que o reprocessamento pode modificar a morfologia dos nanocompósitos, afetando o grau de esfoliação das lamelas da argila e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas. Tais modificações são conseqüência da degradação do nanocompósito, da quantidade de argila incorporada e do processo utilizado. O reprocesso via extrusão mono rosca leva a uma reaglomeração das lamelas da argila, possivelmente provocado pela degradação do cátion quaternário de amônio. O processo via extrusão dupla rosca resulta em uma melhor esfoliação das lamelas devido a alta taxa de cisalhamento, refletindo diretamente nas propriedades dos nanocompósitos.

Neste trabalho, o processo de incorporação da argila será dividido em duas etapas. A primeira será uma etapa de extrusão dupla rosca e a segunda será a extrusão mono rosca. Tal rota foi escolhida com o objetivo de obter um alto grau de esfoliação na primeira etapa. E, o processo de extrusão mono rosca foi escolhido, pois a maior parte das extrusoras utilizadas na produção de filmes é composta somente por uma rosca.

2) Objetivos

Preparar e caracterizar nanocompósitos poliméricos obtidos por meio da incorporação das argilas montmorilonita organofílicas Cloisite 15A e 30B em poliamida 6, por meio de técnicas espectroscópicas, de análise térmica e difração de raio-X, e verificar sua influência sobre propriedades como resistência à tração e perfuração, difusão de gases e alongação em função da temperatura.

3) Parte experimental

3.1) Descrição dos materiais

A poliamida 6 de alta viscosidade, nucleado e específico para extrusão de filmes, cujo nome comercial é Akulon F-136E, foi fornecida pela DSM Engineering Plastics. As principais propriedades são mostradas na **Tabela 2**:

Tabela 2: Principais propriedades da poliamida 6 Akulon F-136E.

Propriedade	Valor	Método do teste
Temperatura de fusão (10°C/min)	220 °C	ISO 11357-1/-3
Absorção de água	9,5 %	ISO 62
Absorção de umidade	2,5 %	ISO 62
Densidade	1130 kg/m ³	ISO 1183
Viscosidade	245 cm ³ /g	ISO 307, 1157, 1628

Duas argilas foram utilizadas neste trabalho, a Cloisite 15A e a Cloisite 30B, ambas fornecidas pela SOUTHERN CLAY PRODUCTS e modificadas com os seus respectivos cátions de amônio quaternário. As duas argilas provêm da montmorilonita natural e são recomendadas para uso como aditivo em plásticos.

Cloisite 15A

- Modificador orgânico: $[N(CH_3)_2(HT)_2]^+$ onde HT representa uma longa cadeia carbônica saturada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
- Contra-íon: Cloreto (Cl⁻)
- Concentração do modificador: 125 miliequivalentes/100g de argila

- Umidade: <2%
- Perda de massa na ignição: 43%
- Tamanho das partículas: 90% menores que 13µm
- Densidade: 1,66 g/cm³
- Valor de d₀₀₁: 35,5Å

Cloisite 30B

- Modificador orgânico: $[N(CH_2CH_2OH)_2(CH_3)(T)]^+$ onde T representa uma longa cadeia carbônica saturada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
- Contra-íon: Cloreto (Cl⁻)
- Concentração do modificador: 90 miliequivalente/100g de argila
- Umidade: <2%
- Perda de massa na ignição: 30%
- Tamanho das partículas: 90% menores que 13 µm
- Densidade: 1,98 g/cm³
- Valor de d₀₀₁: 18,5Å

3.2) Descrição do método de obtenção dos nanocompósitos

O método de obtenção dos nanocompósitos divide-se em duas etapas: A primeira refere-se a extrusão da poliamida 6 e adição do argilomineral no fundido em uma extrusora dupla-rosca. A segunda é a extrusão dos grãos obtidos na primeira etapa em uma extrusora mono-rosca para a produção do nanocompósito final na forma de filmes poliméricos.

A extrusora dupla-rosca corrotacional utilizada na primeira etapa é da marca Werner & Pfleiderer Megacompounder 32 mm, de razão $L/D = 40$, composta por 11 zonas de aquecimento. Todas as amostras foram extrusadas com o mesmo perfil de temperatura, pressão e velocidade, sendo que as temperaturas utilizadas foram as seguintes:

					Alimentador lateral – Zona de descompressão							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Funil	230°C	250°C	250°C	250°C	240°C	240°C	240°C	230°C	230°C	230°C	230°C	Matriz

A pressão média foi de 200 bar e a velocidade de rotação 900 RPM. A poliamida 6 foi colocada em um funil no início da zona 1, onde se localiza a entrada da extrusora. O argilomineral foi introduzido por meio de um alimentador lateral acoplado a zona de temperatura número 5. A configuração das roscas faz com que esta zona seja uma região de descompressão, possibilitando a introdução do argilomineral.

O alimentador lateral é constituído por um funil dosador e por uma pequena rosca ligada a extrusora principal. Tal rosca possibilita a dosagem da quantidade requerida de argilomineral através do controle da velocidade de rotação da mesma. Quanto maior a velocidade da rosca maior a quantidade introduzida.

A saída da matriz era composta por 6 orifícios de onde saíam os fios do material fundido, que eram resfriados mergulhando-se em água a 20°C, num recipiente próprio de 5 metros de comprimento. Em seguida, os fios passavam automaticamente em uma peletizadora que os cortava em grãos.

Foram feitas 8 amostras (10 quilos de cada) com as seguintes concentrações de argilomineral:

Cloisite 15A 1%, 2%, 5% e 10% em massa

Cloisite 30B 1%, 2%, 5% e 10% em massa

A segunda etapa de obtenção dos nanocompósitos foi feita em uma extrusora da marca CIOLA com 5 zonas de aquecimento, incluindo a matriz. O perfil de temperatura foi o seguinte: 230°C; 240°C; 245°C; 250°C; 255°C. Os filmes foram extrusados com largura de 150 mm e espessura de 50 μm , a uma velocidade de 35 RPM.

3.3) Descrição dos aparelhos utilizados

DRX: Os estudos de difração de raios X foram realizados em um equipamento da marca RIGAKU modelo MINIFLEX. Condições: varredura de 2° a 80°; a velocidade de varredura de 0,02 °/s. As amostras das Cloisites foram preparadas em uma base de Quartzo, enquanto que os filmes dos nanocompósitos foram colocados em uma base de metal vazada.

TG: Os estudos de termogravimetria foram realizados em um equipamento da marca SHIMADZU modelo TGA-50. Condições: rampa de temperatura de 10 °C/min até 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio, cujo fluxo era de 50 mL/min. O cadinho utilizado foi de platina.

TG-DSC-MS: As medidas de TG-DSC-MS foram realizadas utilizando-se a termobalança STA 409 PC Luxx para a análise simultânea de TG-DSC, sendo este equipamento acoplado ao detector QMS 403C Aeolos, para identificação dos gases liberados das amostras por espectrometria de massa. Ambos os equipamentos são da marca NETZSCH. Os testes foram realizados sob atmosfera de ar e de nitrogênio com um fluxo de 50 mL/min, sendo que a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min.

Medida de espessura: As medidas de espessura dos nanocompósitos na forma de filme foram feitas utilizando-se um micrômetro digital da marca MITUTOYO, modelo Absolute. As medidas foram feitas na direção transversal do filme polimérico a cada 5 mm.

Resistência mecânica: Os testes de resistência mecânica foram realizados com o auxílio de uma célula de carga da marca INSTRON, modelo 5564. Os corpos de prova de 1 polegada de largura e 50 mm de altura (distância entre as garras da célula de carga) foram utilizados nas medidas de resistência à tração até a ruptura (ASTM D882). A velocidade de tração utilizada nas medidas foi de 500 mm/min., temperatura de 25 °C e umidade relativa de 50%. As medidas de resistência à tração até a ruptura a 100% de umidade relativa foram realizadas utilizando-se corpos de prova deixados em um banho de água a 40°C durante 30 minutos. As medidas de resistência à perfuração (ASTM F1306-90) foram realizadas utilizando-se um pedaço do filme, fixado entre duas chapas de metal vazadas no centro, formando uma circunferência com área de 962 mm². Uma ponteira metálica padronizada segundo a norma da ASTM exerce uma força sobre o filme que está entre as placas metálicas, a velocidade de 100 mm/min.

Permeabilidade ao gás oxigênio: As medidas de permeabilidade ao gás oxigênio tanto a 0% quanto a 95% de umidade relativa foram feitos no aparelho OX-TRAN, modelo 2/22, fabricado pela MOCON.

Os corpos de prova foram previamente condicionados em um dessecador com sílica gel durante 48 horas antes da realização das medidas de permeabilidade a 0% de umidade relativa. A área dos corpos de prova era de 50 cm² e o fluxo do gás permeante (oxigênio) quanto do gás de arraste (nitrogênio) era de 10 mL/min. A temperatura durante os testes foi mantida constante em de 23 °C.

No caso das medidas de permeabilidade a 95% de umidade relativa, os corpos de prova foram previamente condicionados em um dessecador com água destilada durante 48 horas. A área dos corpos de prova, a temperatura e o fluxo de gás foram os mesmos utilizados no teste a 0% de umidade relativa, exceto que dois compartimentos, um para o gás oxigênio e outro para o nitrogênio, que foram preenchidos com água destilada e mantidos a uma pressão de 1,6 psig, de modo a aumentar a umidade relativa para 95%.

Permeabilidade ao vapor de água: As medidas de permeabilidade ao vapor de água foram realizadas em um equipamento PERMATRAN modelo 3/33, fabricado pela MOCON. Os corpos de prova foram condicionados em um dessecador com água destilada durante 48 horas. O gás utilizado foi o nitrogênio seco, que funciona tanto como gás de arraste quanto permeante, sendo previamente passado através de uma esponja úmida de modo a aumentar a umidade relativa para 100%. A área dos corpos de prova foi de 50 cm² e o fluxo de gás 100 mL/min.

Análise termomecânica: Os estudos termomecânicos foram realizados em um equipamento TMA THERMOMECHANICAL ANALYZER, modelo 2940, da marca TA Instruments, utilizando-se corpos de prova de 5 mm de largura e 12 mm de comprimento presos entre duas garras. Os experimentos foram realizados da seguinte forma: o alongamento do corpo de prova foi monitorado mantendo-se uma força constante de 1N aplicada às amostras, enquanto a temperatura foi elevada a uma taxa de 10 °C/min.

4) Resultados e Discussão

4.1) Caracterização das argilas organofílicas, da poliamida 6 e dos nanocompósitos poliméricos

As duas argilas utilizadas neste trabalho (Cloisite 15A e Cloisite 30B) e a poliamida 6 foram analisadas com o objetivo de determinar as propriedades de cada material assim como obter informações sobre a sua morfologia. Através das análises de difratometria de raios X e de termogravimetria será possível determinar propriedades como o espaçamento interlamelar das argilas organofílicas, o grau de cristalinidade da poliamida 6 e a temperatura de decomposição térmica tanto dos cátions de amônio quaternário quanto da poliamida 6. Tais dados são fundamentais para a determinação da temperatura limite de extrusão durante a incorporação da argila organofílica na poliamida 6.

A incorporação da argila na poliamida 6 foi feita em duas etapas: a primeira foi realizada em uma extrusora dupla rosca co-rotacional com um alimentador lateral por onde foi introduzida a argila. Este alimentador é provido de uma balança gravimétrica e uma pequena rosca que dosa exatamente a quantidade de argila requerida. A segunda etapa foi feita em uma extrusora mono rosca para a preparação dos filmes poliméricos. Esta extrusora é provida de um sistema de resfriamento a ar e um controlador manual do fluxo do ar interno do balão.

Uma das maneiras de se atingir a concentração final de argila nos filmes é preparando concentrados (“master batch”) na extrusora dupla rosca e então diluí-los com mais poliamida 6 pura na extrusora mono rosca até atingir a concentração desejada. Outra maneira é preparar os materiais nas concentrações desejadas na extrusora dupla rosca para que não haja a necessidade de diluição com poliamida 6 durante a extrusão mono rosca. Este último foi o método utilizado para a preparação dos filmes de nanocompósitos. Através deste método foi possível estudar a influência direta da argila sobre o polímero sem acrescentar intermediários no processo. Além disso, possibilitou a averiguação das possíveis mudanças das propriedades e da cristalinidade após cada etapa.

Após a preparação dos filmes poliméricos, foram feitas análises de infravermelho (FTIR), de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massa (TG/MS) e de difração de raios-X (DRX).

4.1.1) Análise de infravermelho (FTIR)

Os filmes produzidos após a extrusão mono rosca foram analisados por espectroscopia de infravermelho: a poliamida 6 pura, os filmes com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 30B (**Figura 11**) e os filmes com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 15A (**Figura 12**). Está destacado nas duas figuras a vibração em 1046 cm^{-1} referente a ligação Si-O

A poliamida 6 pura apresenta diversos picos característicos cujas atribuições encontram-se listadas na **Tabela 3**. Os pico na faixa de $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ são característicos dos estiramentos simétricos e assimétricos C-H das cadeias carbônicas saturadas, enquanto que o pico em torno de 3300 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento N-H dos grupos amida. Por outro lado, a presença desses grupos leva ao aparecimento de bandas de estiramento e deformação angular característicos na região de $1500\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$, além de um harmônico em torno de 3080 cm^{-1} .

Tabela 3: Atribuição dos picos característicos do espectro infravermelho da poliamida 6. [40]

Comprimento de onda (cm^{-1})	Descrição
1545	Estiramento C=N e C=C
1640	Estiramento C=O C=N e deformação C-C-N
2850	Estiramento simétrico CH_2
2930	Estiramento Assimétrico CH_2
3080	Harmônico da amida secundária
3310	Estiramento N-H

Figura 11: Espectros FTIR dos filmes de poliamida 6 pura e dos respectivos nanocompósitos com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 30B.

Figura 12: Espectro FTIR dos filmes de poliamida 6 pura e os respectivos nanocompósitos com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 15A.

Nota-se que o perfil geral do espectro infravermelho permanece praticamente inalterado, exceto pelo aparecimento de alguns picos característicos da argila e devido ao aumento do grau de cristalinidade do material. A presença da fase cristalina γ é evidenciada pelos picos em 976 cm^{-1} (CONH da fase γ), 1122 cm^{-1} (ligação C-C) e 1234 cm^{-1} (amida terciária e vibrações de CH_2). Já a fase α apresenta picos nas regiões de 929 cm^{-1} , 959 cm^{-1} (CONH da fase cristalina α) e 1201 cm^{-1} . Contudo, estes valores podem diferir e ainda são pontos de discussão na literatura. [41]

Os picos em 1018 e 1046 cm^{-1} podem ser atribuídos as vibrações de estiramento da ligação Si-O da montmorilonita, pois as contribuições da poliamida 6 nesta região são pequenas. O mais interessante é que se verificou que através da análise dos espectros FTIR pode-se determinar a quantidade de argila na amostra, que por sua vez pode ser correlacionada com a quantidade de argila. [42]

Nas **Figuras 13 e 14** são mostradas a região do espectro correspondente as vibrações Si-O. Nota-se que há um aumento da intensidade do pico em $1040\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ em função da quantidade de argila em cada amostra, tanto no caso do nanocompósito preparado com a Cloisite 30B quanto com a Cloisite 15A. O gráfico da intensidade da banda infravermelho em 1046 cm^{-1} em função da percentagem em massa de argila também é mostrado. As medidas de intensidade foram corrigidas considerando-se o deslocamento da linha base em 1090 cm^{-1} . Pode-se notar que há uma boa correlação linear em baixas concentrações de argila, mas há uma tendência de desvio para menores valores à medida que a concentração aumenta. Assim, os dados experimentais são melhor ajustados a uma curva exponencial, mas pode-se estimar as concentrações de argila até $\sim 5\%$ considerando-se uma correlação linear.

Figura 13: Espectros infravermelho mostrando a região da vibração Si-O correspondente a montmorilonita (Cloisite 30B). A direita, há um gráfico da quantidade de argila em função da transmitância em 1046cm^{-1} . A medida que a quantidade de argila aumenta, a intensidade dos picos também aumenta.

Figura 14: Espectros infravermelho mostrando a região da vibração Si-O correspondente a montmorilonita (Cloisite 15A).). A direita, há um gráfico da quantidade de argila em função da transmitância em 1046 cm^{-1} . A medida que a quantidade de argila aumenta, a intensidade dos picos também aumenta.

4.1.2) Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para melhor entendimento das mudanças ocorridas durante as duas etapas do processo (extrusão dupla rosca e extrusão mono rosca), os materiais obtidos foram analisados pela técnica DSC após cada etapa de extrusão. Cada etapa difere em certos pontos. Na extrusão dupla-rosca, as pressões são mais elevadas para favorecer a esfoliação da argila, o tempo de residência também é maior e o resfriamento do nanocompósito é feito em banho de água a 20°C logo após a saída da matriz. Já na extrusão mono rosca, a pressão não é tão alta, o tempo de residência é menor e o resfriamento é a ar. Todas estas diferenças podem gerar produtos diferentes, e, sendo assim, materiais com características diferentes podem ser obtidos. O estudo dos materiais pela técnica DSC pode nos fornecer informações tanto sobre o ponto de fusão dos polímeros quanto sobre a cristalinidade.

Os gráficos de DSC das amostras com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 30B, obtidas após a extrusão dupla rosca e após a extrusão mono rosca, são mostrados nas **Figura 15 e 16**, respectivamente. Gráficos análogos para os nanocompósitos preparados com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 15A, após a extrusão dupla rosca e mono rosca, são mostrados nas **Figuras 17 e 18**.

Alguns dos eventos observados podem ser atribuídos as temperaturas de fusão das fases cristalinas da poliamida 6. O pico endotérmico em 210°C está relacionado com a fusão da fase γ e o de 220°C com fusão da fase α e da fase amorfa. Estes fenômenos podem ser precedidos por um pico exotérmico em 194,1°C referente ao processo de recristalização. [41]

Quando comparamos os gráficos após a extrusão dupla-rosca e após a extrusão mono rosca dos nanocompósitos preparados com ambas as argilas, fica evidente que a cristalinidade do nanocompósito é alterada ao longo daqueles processos. [43]

Ambas as Cloisites levaram a compósitos com comportamentos térmicos similares. Após a extrusão dupla-rosca, percebe-se a predominância do processo de fusão em 220°C, evidenciando que a poliamida 6 se encontra principalmente na forma amorfa e na fase cristalina α . Após a extrusão mono rosca há uma mudança significativa no perfil das curvas de DSC, tornando-se evidente o aumento da intensidade dos picos da região de 210°C em detrimento do processo em 220°C. Esse comportamento indica a transformação do material das fases amorfa e α para a fase cristalina γ .

Normalmente, quando se trabalha com polímeros semicristalinos como a poliamida 6, a medida que se aumenta a velocidade de resfriamento, diminui-se a porcentagem da fase cristalina. Isso se deve ao fato das cadeias desorganizadas do polímero no estado fundido não terem tempo para se reorganizarem devido ao choque térmico intenso provocar a cessação

quase instantânea dos movimentos das cadeias do polímero. Isso favorece a obtenção de materiais mais amorfos, como discutido acima.

Assim, espera-se que o comportamento dos nanocompósitos polímero/argila apresentasse comportamento similar. Todavia, segundo Berglund et alli. [44], observa-se na verdade um comportamento oposto. Quanto maior a taxa de resfriamento, maior será a cristalinidade. Segundo aqueles autores, isso acontece por dois motivos: a) a argila atua como agente nucleante favorecendo a cristalização e b) devido ao processo de esfoliação da argila. Como vimos anteriormente, o espaçamento entre as lamelas é limitado e a inserção do polímero entre as lamelas é dificultada, fazendo com que a proximidade entre as cadeias poliméricas aumente ainda mais a organização molecular, favorecendo a cristalização. Tudo isto ocorre no fundido que, ao receber um choque térmico intenso, não permite que as cadeias se rearranjem de tal forma a voltar para a fase amorfa.

Outros estudos[45] indicam que a temperatura de transição vítrea também é alterada quando compara-se a poliamida 6 com os seus respectivos nanocompósitos. Há um pequeno aumento da temperatura de transição vítrea da poliamida 6 (49 °C) para o nanocompósito com 1% de argila (54 °C).

Pode-se notar comparando-se as **Figuras 15 e 16**, e **17 e 18**, que a percentagem da fase γ aumenta com o aumento da fração de Cloisite. [46] Logo, a incorporação da argila na poliamida 6 favorece a fase cristalina γ , o que é bastante razoável, já que é nesta fase que as cadeias poliméricas tem a menor distância entre si, facilitando a intercalação entre as lamelas. Além disso, pode-se perceber que aquela fase se torna majoritária após o processamento na extrusora mono-rosca onde a velocidade de resfriamento é menor. Assim, a fase γ parece ser favorecida em temperaturas menores e a fase α e amorfa em temperaturas maiores. Isso parece ser particularmente acentuado nos nanocompósitos preparados com Cloisite 15A, onde a conversão da fase α em γ foi mais pronunciada (compare **Figuras 16 e 18**). Ocorre também um pequeno aumento da temperatura de fusão do material resultante da extrusão dupla rosca em função do aumento da percentagem de Cloisite incorporado aos nanocompósitos de poliamida 6.

Tal aumento da fase cristalina também foi observado por Zhao *et alli*. [47] em um estudo comparativo entre a poliamida 6 pura e seu respectivo nanocompósito contendo 5% de montmorilonita. Tais amostras foram reaquecidas em diferentes temperaturas durante um determinado período de tempo e analisadas através das técnicas de DSC e DRX.

Os resultados mostram diferenças no polimorfismo e no comportamento térmico entre o nanocompósito e a poliamida 6, e tais mudanças são dependentes da história térmica dos materiais. Um reaquecimento do sólido a 190°C favorece a formação da fase termodinamicamente mais estável, ou seja, a α , enquanto que um reaquecimento da fase sólida a 170°C pode causar a conversão da fase α para a fase γ em função do tempo. Este reaquecimento pode ser comparado com a segunda etapa de processamento (**Figuras 16 e 18**) onde a fase cristalina γ aumentou significativamente. [48-52]

A mudança entre fase amorfa e cristalina dos nanocompósitos também foi observada através da análise por difratometria de raios X, contudo, os resultados não são similares porque o aquecimento do corpo de prova na análise de DSC provoca a recristalização do mesmo (fenômeno observado na temperatura de 194°C), alterando a composição inicial das fases.

Figura 15: Análise de DSC após a extrusão dupla rosca da amostra de poliamida 6 pura e dos nanocompósitos preparados com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 30B.

Figura 16: Análise de DSC após a extrusão mono rosca da amostra de poliamida 6 pura e dos nanocompósitos preparados com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 30B.

Figura 17: Análise de DSC após a extrusão dupla rosca da amostra de poliamida 6 pura e dos nanocompósitos preparados com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 15A.

Figura 18: Análise de DSC após a extrusão mono rosca da amostra de poliamida 6 pura e dos nanocompósitos preparados com 1, 2, 5 e 10% de Cloisite 15A.

4.1.3) Análise termogravimétrica

A etapa de incorporação das argilas na poliamida 6 é realizada no polímero fundido. Por este motivo, a análise termogravimétrica dos materiais de partida é fundamental para que se possam determinar as temperaturas de degradação, e conseqüentemente estimar as temperaturas máximas que poderão ser utilizadas durante o processo de incorporação.

4.1.3.1) Análise termogravimétrica das argilas organofílicas

A montmorilonita contém lamelas que são compostas por uma camada de gibsite ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) que está entre duas camadas de sílica (SiO_4). Estas camadas que compõem as lamelas da montmorilonita são termicamente estáveis na região de temperatura de processamento da poliamida 6 (entre 200 °C a 300 °C). Contudo, as argilas modificadas, que contém cátions de amônio quaternário incorporados em sua estrutura, não apresentam a mesma estabilidade térmica, pois o cátion de amônio quaternário pode sofrer degradação entre 200 °C e 400 °C. Portanto, a temperatura máxima utilizada durante a incorporação irá depender da temperatura inicial de degradação do sal de amônio. A temperatura máxima que será utilizada tanto no processo de incorporação quanto no processo de fabricação dos filmes deverá ser de cerca de 260 °C, ou seja, nesta temperatura há uma possibilidade de que a degradação do cátion de amônio se inicie, gerando diversos problemas como, por exemplo, formação de cor e possível degradação da poliamida 6. [53]

No caso das Cloisites 30B e 15A cada uma perderá uma percentagem diferente de massa, pois o sal de amônio que foi incorporado a cada uma delas é diferente. [54] A perda de massa do sal de amônio quaternário durante o teste termogravimétrico não pode ser atribuída somente ao cátion que está intercalado, pois pode haver excesso de sal que não está intercalado.

A Cloisite 30B tem dois grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ligados ao cátion de amônio e apenas uma cadeia de hidrocarbonetos longa, já a Cloisite 15A tem duas cadeias de hidrocarbonetos longas fazendo com que sua massa seja maior em relação a da Cloisite 30B. Portanto pode-se esperar que a perda de massa da Cloisite 30B seja menor que da Cloisite 15A.

A **Figura 19** mostra o gráfico da análise termogravimétrica da Cloisite 15A juntamente com a derivada desta curva e a perda de massa foi de 44%. Por outro lado, pode-se notar na **Figura 20**, que a Cloisite 30B teve uma perda de massa de 30%, comprovando que há diferença de massa entre os cátions de amônio. A perda de massa foi maior na Cloisite 15A porque o seu cátion de amônio quaternário tem duas longas cadeias carbônicas contra uma da Cloisite 30B.

Com relação a estabilidade térmica dos sais de amônio, ambos começam a se decompor a partir de 240 °C, e a temperatura de processamento da poliamida 6 pode chegar até 260 °C, acarretando a decomposição do sal de amônio.

Figura 19: Análise termogravimétrica da Cloisite 15A. A curva em vermelho representa a perda de massa em função da temperatura e a curva em azul representa a primeira derivada daquela curva.

Figura 20: Análise termogravimétrica da Cloisite 30B. A curva em vermelho representa a perda de massa em função da temperatura e a curva em azul representa a primeira derivada da curva vermelha.

Através das análises das curvas da primeira derivada de ambas as argilas, percebe-se que a degradação do cátion quaternário de amônio ocorre em diversas etapas. Na **Figura 19**, destacam-se três eventos nas temperaturas de 256, 317 e 394 °C referentes a degradação da Cloisite 15A, enquanto na **Figura 20** destacam-se dois eventos nas temperaturas de 283 e 408 °C referentes a degradação da Cloisite 30B. Portanto, fica evidente que o mecanismo de degradação térmica são diferentes para cada um dos cátions quaternários de amônio, visto que suas estruturas moleculares também são diferentes.

4.1.3.2) Análise termogravimétrica da poliamida 6

A poliamida 6 é termicamente mais estável que os cátions de amônio incorporados nas Cloisites e sua decomposição ocorre entre 400 °C e 500 °C (**Figura 21**). Isso não significa que em temperaturas inferiores a 400 °C não possa ocorrer nenhum tipo de degradação. Outros fatores podem causar danos a estrutura da poliamida 6, como o excesso de pressão durante a extrusão e a presença de água retida na matriz polimérica, que pode causar reações termo-oxidativas capazes até mesmo de romper as longas cadeias poliméricas. Em alguns casos é necessário a utilização de agentes anti-oxidantes para minimizar a degradação.

Tal dano termo-oxidativo pode ser agravado pela presença das argilas modificadas, pois a temperatura máxima de processamento da poliamida 6 pode chegar a 260 °C, temperatura esta que pode degradar o sal de amônio quaternário da argila ocasionando outras reações de degradação no polímero.

Uma das reações que podem ocorrer é a eliminação de Hofmann no sal de amônio quaternário. [53] Tudo começa com a liberação de grupos OH⁻ que podem atacar um carbono presente na poliamida ou até mesmo um dos substituintes do próprio sal de amônio, formando uma α -olefina, uma amina e água (**Figura 22A**). Outro tipo de degradação que pode ocorrer com o sal de amônio quaternário é o ataque ao carbono β de um de seus substituintes iniciando uma reação de eliminação, formando trietilamina e uma α -olefina (**Figura 22B**). [53]

Figura 21: Análise termogravimétrica da poliamida 6 pura. A curva em vermelho representa a perda de massa em função da temperatura e a curva em azul representa a primeira derivada da curva termogravimétrica.

Figura 22: Eliminação de Hofmann para o sal de amônio quaternário. (a) Esquema geral da reação.
(b) Esquema proposto para argilas modificadas. [53]

4.1.3.3) Análise termogravimétrica dos nanocompósitos (TG)

Através das análises de FTIR apresentadas anteriormente, pode-se ter uma boa estimativa da quantidade de argila presente em cada amostra através da intensidade do pico referente a vibração Si-O. Contudo, para a obtenção de um resultado preciso, a análise termogravimétrica é a mais indicada. Os resultados obtidos com os nanocompósitos preparados com a Cloisite 30B e 15A são mostrados respectivamente nas **Figuras 23 e 24**.

Figura 23: Análise termogravimétrica das amostras de filmes de nanocompósitos de poliamida 6 com Cloisite 30B.

Figura 24: Análise termogravimétrica das amostras de filmes de nanocompósitos de poliamida 6 com Cloisite 15A.

Nota-se que o material não apresenta nenhum evento termogravimétrico até cerca de 350 °C, sugerindo que durante o processamento deve ter ocorrido a decomposição do sal de amônio quaternário presente na montmorilonita organofílica, restando apenas as placas de aluminossilicatos que só se decompõe em temperaturas altíssimas. Assim, o processo de

decomposição térmica em 440 °C observado nas **Figuras 23 e 24**, pode ser atribuído à decomposição da poliamida 6. Logo, em temperaturas superiores a 500 °C, deve restar apenas as placas de aluminossilicatos provenientes da montmorilonita. Logo, a quantidade correta das argilas organofílicas pode ser estimada somando-se a percentagem em massa correspondente ao sal de amônio quaternário, que é de 30% para a Cloisite 30B e de 44% para a Cloisite 15A. Os valores calculados a partir das curvas TG e os respectivos valores corrigidos são mostrados na **Tabela 4**. Note que os valores encontrados são próximos aos teoricamente incorporados, ou seja, 1, 2, 5 e 10% em massa, mas os desvios podem atingir até cerca de 30% nos casos mais desfavoráveis.

Tabela 4: Porcentagem em massa das amostras de nanocompósitos de poliamida 6 preparadas pela incorporação de Cloisite 30B e 15A determinados diretamente a partir das curvas TG e depois de aplicar o fator de correção devido a perda de massa associada com o sal de amônio quaternário.

% nominal	% Cloisite 30B Figura 21	% Cloisite 15A Figura 22	% Cloisite 30B corrigida	% Cloisite 15A corrigida
1	0,69	0,64	0,90	0,92
2	1,18	1,30	1,53	1,87
5	4,64	4,76	6,03	6,85
10	7,93	8,18	10,31	11,78

4.1.3.4) Análise de TG-MS

A técnica de análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massa foi utilizada para estudar o processo de degradação das argilas organofílicas, da matriz de poliamida 6 e dos nanocompósitos. Tal técnica se baseia no monitoramento da variação de massa (análise termogravimétrica, TG) ou de absorção/liberação de calor (análise térmica, TA) em função do aquecimento da amostra, segundo uma rampa definida de variação de temperatura (tipicamente 10 °C/min), em atmosfera controlada (fluxo de gás nitrogênio ou ar, tipicamente 50 mL/min). Tais técnicas permitem determinar qual será a temperatura de degradação do material analisado e os produtos de termodecomposição. Estas são informações fundamentais quando se trabalha com polímeros e argilas organofílicas, pois o processo de incorporação da argila organofílica no fundido requer temperaturas elevadas e podem causar a degradação tanto do polímero quanto da argila organofílica. Este é um dos

métodos mais utilizados para incorporação de argila em uma matriz polimérica para gerar nanocompósitos.

O acoplamento de um espectrômetro de massa à saída, de modo a se poder analisar os produtos voláteis gerados, em tempo real, torna a técnica TG-TA/MS uma ferramenta especialmente apropriada para estudar os processos de decomposição térmica dos materiais. Tal afirmativa se fundamenta no fato de que se pode analisar quais são os produtos gerados no processo de aquecimento da amostra. Assim, enquanto que na análise termogravimétrica convencional deve-se inferir quais são os produtos gerados pela faixa de temperatura e pelo caráter exo ou endotérmico dos processos em questão, no TG-TA/MS tem-se acesso aos espectros de massa dos produtos voláteis produzidos durante o aquecimento.

Entender o mecanismo de degradação das argilas organofílicas, da poliamida 6 e dos nanocompósitos é importante porque tanto o processo de incorporação da argila modificada na poliamida 6 quanto o seu posterior processamento requerem temperaturas elevadas (de 200 a 280°C), próximas a temperatura de degradação do cátion de amônio quaternário utilizado para compatibilizar as propriedades da argila com a do material polimérico. Esse processo de organofilização da argila se baseia na substituição do Na^+ por cátions de amônio quaternário de cadeia longa. Idealmente, estas devem se encontrar principalmente entre as lamelas, mas um excesso dos sais de amônio quaternário utilizados no processo podem estar simplesmente misturados às partículas da argila. A intercalação do cátion amônio quaternário pode ser facilmente verificado pelo aumento do espaçamento interlamelar na argila organofílica em relação à sódica.

O processo de decomposição térmica do agente funcionalizante da argila não é desejável, pois espécies altamente reativas podem ser geradas e iniciar reações indesejáveis, como a degradação da poliamida 6. Por outro lado, caso o processo de degradação ocorra antes da esfoliação dos tactóides, o espaçamento interlamelar deve diminuir aumentando a energia de ligação interlamelar e, portanto, dificultando a dispersão da argila na matriz polimérica. Assim, ao invés de se obter o nanocompósito polimérico desejado com a máxima dispersão possível da argila, ou seja, contendo folhas de aluminossilicatos dispersas na matriz polimérica, obtém-se uma mistura mais grosseira com tactóides de argila incorporadas na matriz.

Segundo Cervantes et alli. [55] a estrutura química do surfactante influencia diretamente na estabilidade das argilas organofílicas. Em um dos casos estudados, a troca do cátion de amônio quaternário com um substituinte benzênico por outro com uma cadeia carbônica saturada fez com que a temperatura inicial de degradação fosse elevada de 160 para

198 °C, comprovando que os substituintes do sal de amônio quaternário estão diretamente associados a temperatura de degradação do sal. Por este motivo, torna-se indispensável o estudo do comportamento termogravimétrico das argilas organofílicas.

Os estudos termogravimétricos apresentados nas **Figuras 25 a 28** referem-se as argilas organofílicas Cloisite 15A e 30B. Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera de ar, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, visando detectar diferenças entre o comportamento termogravimétrico daquelas argilas, visto que os cátions de amônio quaternário utilizados são diferentes. Nas **Figuras 25 e 27** são mostradas as curvas termogravimétricas sob atmosfera de ar e nitrogênio da Cloisite 15A e 30B respectivamente. E nas **Figuras 26 e 28** as suas respectivas curvas derivadas. A principal diferença entre as duas atmosferas é que no ar há a presença do gás oxigênio. Portanto, é provável que a degradação das argilas organofílicas naquelas atmosferas leve a formação de diferentes compostos. [56]

Figura 25: Curvas termogravimétricas da Cloisite 15A em atmosfera de nitrogênio (curva vermelha) e de ar (curva azul).

Figura 26: Curvas de análise térmica diferencial (DTG) da Cloisite 15A em atmosfera de nitrogênio (curva vermelha) e de ar (curva azul).

Figura 27: Curvas termogravimétricas da Cloisite 30B em atmosfera de nitrogênio (curva vermelha) e de ar (curva azul).

Figura 28: Curvas de análise térmica diferencial (DTG) da Cloisite 30B em atmosfera de nitrogênio (curva vermelha) e de ar (curva azul).

As argilas organicamente modificadas são preparadas por reação de troca-iônica, [7] onde os íons Na^+ da argila natural são trocados pelo cátion de amônio quaternário, com o objetivo de torná-la organofílica. Contudo, esta substituição pode não atingir a sua máxima eficiência (troca de 100% dos íons), fazendo com que haja um excesso do surfactante. Além disso, em certas argilas comerciais, o próprio fabricante adiciona uma quantidade maior do surfactante para aumentar o grau de troca iônica, ou seja, em argilas comerciais pode haver excesso de surfactante.

As curvas DTG das Cloisites apresentadas nas **Figuras 26 e 28** mostram diferenças significativas entre as curvas termogravimétricas, tanto em atmosfera de ar quanto de nitrogênio, evidenciando a presença de dois grandes eventos distintos. Esse comportamento é consistente com um processo de degradação térmica em etapas.

Analisando a primeira etapa de degradação da Cloisite 15A, nota-se que há um deslocamento para a direita do pico na curva DTG em atmosfera de nitrogênio, de 280 °C em ar para 317 °C em nitrogênio. Já na segunda etapa de degradação ocorre o inverso; há um deslocamento para a direita do pico na curva DTG em atmosfera de ar, de 394 °C em nitrogênio para 580 °C em ar. Este comportamento também é observado nas curvas DTG da Cloisite 30B. A temperatura da primeira etapa se deslocou de 267 °C em ar para 283 °C em atmosfera de nitrogênio, enquanto na segunda etapa o deslocamento foi de 408 °C em nitrogênio para 597 °C em ar. Tais eventos podem estar relacionados com o excesso de surfactante e também com o modo como os produtos de degradação do cátion de amônio quaternário interagem com as lamelas. [57] Mas, para que tal suposição seja confirmada,

deve-se comprovar a presença do excesso de surfactante, ou seja, do sal de amônio quaternário que não está intercalado entre as lamelas da argila.

Com o intuito de confirmar a presença de excesso do sal de amônio utilizado no processo de organofilização da argila, 10 g de Cloisite 15A passaram por um processo de extração utilizando álcool etílico PA como solvente. Após 24 horas de extração, foi coletada uma solução de coloração amarela onde se observou a precipitação de um sólido branco à temperatura ambiente. O solvente foi removido no evaporador rotatório e o sólido remanescente, correspondente ao excesso do sal de amônio quaternário, foi separado e deixado em um dessecador sob vácuo para remover o solvente remanescente. Com este procedimento, espera-se que somente o sal de amônio quaternário em excesso seja extraído pelo solvente, pois este está ligado ao seu contra-íon cloreto. E o cátion de amônio quaternário incorporado entre as lamelas não será extraído pois está fortemente ligado nas lamelas.

O sólido obtido (400 mg) e o remanescente do processo de extração foram analisados pela técnica de TG-MS e os resultados são mostrados na **Figura 29**. Nota-se claramente que as temperaturas iniciais de degradação do sal e do cátion de amônio quaternário intercalado na argila são diferentes. O surfactante extraído apresenta uma temperatura inicial de degradação de 170 °C enquanto que o cátion intercalado na Cloisite 15A lavada apresenta uma temperatura inicial de degradação de 280 °C. Portanto, pode-se afirmar que a intercalação estabiliza o cátion amônio quaternário influenciando fortemente na temperatura inicial de decomposição do surfactante. [58]

Figura 29: Termogramas da Cloisite 15A após a extração e do surfactante extraído sob atmosfera de nitrogênio e de ar. As curvas em azul e vermelho são da Cloisite 15A após a extração com etanol e as curvas em verde e amarelo são do surfactante extraído.

As curvas DTG da Cloisite 15A antes e após a extração e do surfactante em excesso extraído em atmosfera de nitrogênio e em ar, são mostrados respectivamente nas **Figuras 30 e 31**.

Em ambas as atmosferas, a temperatura de degradação do surfactante contido na Cloisite 15A após a extração com etanol é mais elevada quando comparada com os demais produtos (313 °C em N₂ e 308 °C em ar), demonstrando que o excesso de surfactante tende a degradar primeiro (255 °C em N₂ e 280 °C em ar).

As curvas DTG do surfactante extraído evidenciam que os produtos de degradação em atmosfera de nitrogênio são diferentes daqueles em ar, pois os produtos voláteis são detectados em diferentes temperaturas. Alguns picos das curvas DTG coincidem, como em 206 e em 263 °C. Já o pico de maior intensidade sofre um deslocamento para a esquerda em atmosfera de ar (de 382 para 339 °C). Contudo, há o surgimento de novos picos em 292, 370 e em 461 °C.

Figura 30: Curvas DTG da Cloisite 15A antes e após a extração com etanol, e do surfactante em excesso extraído, em atmosfera de nitrogênio.

Figura 31: Curvas DTG da Cloisite 15A antes e após a extração com etanol, e do surfactante extraído, em atmosfera de ar.

A presença de surfactante em excesso na Cloisite 15A foi comprovada nos experimentos acima, mas resta saber como este excesso está distribuído na estrutura do argilomineral. [59] Para isso, a Cloisite 15A remanescente do processo de extração foi estudada utilizando-se a técnica de difratometria de raios-X (**Figura 32**).

Figura 32: Curvas de DRX da Cloisite 15A antes (curva vermelha) e depois da extração do excesso com etanol absoluto (curva preta).

A **Figura 32** compara os difratogramas da Cloisite 15^a normal e após a extração do surfactante em excesso. A análise destas curvas mostra que após a extração do excesso do sal de amônio quaternário com etanol houve uma diminuição do espaçamento basal de 30 para 23 Å, indicando que parte do surfactante em excesso se encontrava no espaço interlamelar da argila. Entende-se por surfactante em excesso as espécies que não estão neutralizando a carga negativa das lamelas. Para que o surfactante que neutraliza as lamelas seja removido na etapa de lavagem com etanol, seria preciso que algum outro cátion ocupe o seu lugar. Portanto, o surfactante remanescente entre as lamelas após a extração é o cátion de amônio quaternário que está neutralizando a carga negativa das lamelas.

Cervantes et alli. [55] estudaram o comportamento térmico de diversas argilas organofílicas, entre elas a Cloisite 15A e 30B. Ele leva em consideração a composição química das nanoargilas e sugere que a Cloisite 30B terá uma tendência a reagir através do mecanismo de eliminação de Hofmann, particularmente através dos dois grupos –CH₂OH ligados ao cátion quaternário de amônio. Já a Cloisite 15A tenderá a reagir via mecanismo de substituição nucleofílica de segunda ordem, visto que foram detectadas aminas, cloroalcanos e alcenos como produtos da degradação térmica. (**Esquema 1**).

Onde: significa uma cauda residual (HT ou T)

Esquema 1: Mecanismos de degradação dos surfactantes da Cloisite 30B (a) e Cloisite 15A (b). (a) Eliminação de Hofmann; (b) Reação de substituição nucleofílica de segunda ordem. [55]

Um fenômeno identificado por Scafforo et alli. [56], condiz com a hipótese de que a perda de massa por meio da saída dos produtos voláteis formados na degradação do surfactante intercalado ocorre em temperaturas mais altas do que o surfactante livre. Em seu experimento, uma amostra de Cloisite 15A foi aquecida a 240°C em atmosfera de ar durante 300 minutos e em cada etapa (10, 30, 60 e 300 minutos) foi realizado um estudo de difração

de raios X. Observou-se que após 10 minutos, o pico em $3,2^\circ$ referente ao espaçamento basal inicial, que corresponde a $27,6 \text{ \AA}$, deslocou-se para a esquerda, comprovando que houve um aumento do espaçamento basal ($31,4 \text{ \AA}$) provocado pelos produtos voláteis formados nos primeiros estágios da degradação (**Figura 33**). Porém, em tempos superiores (30 a 300 min.) pode-se observar o deslocamento do pico basal para valores de 2θ acima de 6, demonstrando claramente a diminuição do espaçamento interlamelar. Sendo assim, apesar da degradação do surfactante ter se iniciado na região interlamelar, tais os produtos voláteis só serão detectados após sua saída para a superfície dos tactóides, fazendo com que a degradação do excesso de surfactante seja detectado primeiro, pois esta não está “encapsulada”.

Figura 33: Difrátogramas de raios-X da Cloisite 15A exposta ao ar a 240°C . Cada curva refere-se a um período de tempo determinado.

Para comprovar que a degradação do surfactante provoca a redução do espaçamento interlamelar, a Cloisite 15A foi submetida a um tratamento térmico a 350°C (rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 350°C sob atmosfera de ar sintético). Os difratogramas da Cloisite 15A antes e depois do tratamento térmico são mostrados na **Figura 34**. A curva em azul, que representa a Cloisite 15A, apresenta um pico em $2,9^\circ$ ($d_{001} = 30 \text{ \AA}$) referente ao espaçamento basal. Após o tratamento térmico aquele pico desloca-se para a direita e,

conseqüentemente, o espaçamento basal diminui (14,8 Å). Contudo, os demais picos não se alteram, indicando que a estrutura das lamelas da argila foi mantida.

Após a análise dos resultados, fica evidente que o controle da temperatura de processamento para a formação de nanocompósitos poliamida 6/argila deve ser muito bem controlada para que se obtenha a máxima esfoliação possível. Caso a temperatura seja muito alta, o cátion de amônio sofrerá degradação, com isso, o espaçamento interlamelar será reduzido e a intercalação das cadeias poliméricas será dificultada, favorecendo assim a formação de tactóides.

Figura 34: Difratogramas da Cloisite 15A antes (curva azul) e depois do tratamento térmico (curva vermelha) em 350 °C sob atmosfera de ar sintético.

4.1.3.5) Análise dos fragmentos

Os principais fragmentos detectados através da análise de TG-MS em atmosfera de ar e de nitrogênio das Cloisites 15A e 30B são mostrados na **Tabela 5**. Tais dados auxiliarão a compreensão do comportamento termogravimétrico sob diferentes atmosferas.

Dentre os produtos de degradação listados, H₂O e CO₂ foram os produtos detectados em maior quantidade em todos os experimentos realizados. As curvas MS dos produtos de degradação da Cloisite 15A em função da temperatura, em atmosfera de ar sintético, são mostradas na **Figura 35**, comprovando que os produtos majoritários são H₂O e CO₂.

Tabela 5: Fragmentos resultantes da decomposição térmica das Cloisites 15A e 30B em atmosfera de ar e de nitrogênio, detectados através da análise de TG-MS.

Cloisite 15A (Ar)	Cloisite 15A (N ₂)	Cloisite 30B (Ar)	Cloisite 30B (N ₂)
	H ₂ O (18)		
	C ₂ H ₄ (28)		H ₂ O (18)
H ₂ O (18)	C ₃ H ₆ (42)	H ₂ O (18)	C ₂ H ₄ (28)
C ₂ H ₄ (28)	CO ₂ (44)	C ₂ H ₄ (28)	C ₃ H ₆ (42)
C ₃ H ₆ (42)	CH ₃ Cl (50, 52)	C ₃ H ₆ (42)	CO ₂ (44)
CO ₂ (44)	C ₄ H ₈ (56)	CO ₂ (44)	CH ₃ Cl (50, 52)
NO ₂ (46)	C ₅ H ₁₀ (70)	NO ₂ (46)	C ₄ H ₈ (56)
CH ₃ Cl (50, 52)	C ₆ H ₁₂ (84)	CH ₃ Cl (50, 52)	C ₅ H ₁₀ (70)
C ₄ H ₈ (56)	C ₇ H ₁₄ (98)	C ₄ H ₈ (56)	C ₆ H ₁₂ (84)
C ₅ H ₁₀ (70)	C ₈ H ₁₆ (112)	C ₅ H ₁₀ (70)	C ₇ H ₁₄ (98)
	C ₉ H ₁₈ (126)		C ₈ H ₁₆ (112)
	C ₁₀ H ₂₀ (140)

Figura 35: Curvas MS dos produtos de degradação em função da temperatura da Cloisite 15A em atmosfera de ar sintético. O gráfico menor é uma ampliação da região onde foram detectados os picos de menor intensidade.

Um dos produtos de degradação térmica comum em todas as análises é o cloreto de metila (CH_3Cl). Tal produto é formado através da substituição nucleofílica de segunda ordem, conforme reação apresentada no Esquema 1(b). Esta reação tem como material de partida o sal de amônio quaternário, cujo contra-íon é o cloreto. Sendo assim, espera-se que a formação do cloreto de metila provenha somente dos sais de amônio quaternário em excesso presentes no argilomineral. [60]

As curvas TG das Cloisites 15A e 30B sob atmosfera de ar e de nitrogênio e suas respectivas curvas MS referentes ao cloreto de metila são mostradas na **Figura 36**. Analisando-se tais curvas, percebe-se que aquele produto é formado em duas faixas distintas de temperatura, uma que vai de 240 a 260°C e outra de 340 a 410°C. A intensidade das curvas é muito maior na Cloisite 15A do que na 30B, assim como a diferença de intensidade entre os eventos também. Portanto, é provável que a Cloisite 15A contenha uma quantidade muito maior de surfactante livre do que a Cloisite 30B. De fato, levando-se em consideração que a formação do cloreto de metila provém do sal de amônio quaternário livre, é de se esperar que uma quantidade menor deste sal esteja intercalado entre as lamelas da argila, assim como foi comprovado pela redução do espaçamento basal após a extração do sal (**Figura 32**). Sendo assim este excesso de surfactante livre presente na região interlamelar, pode estar relacionado com a formação do cloreto de metila na faixa de temperatura entre 340 a 410 °C.

Para todos os gráficos de TG/MS, duas curvas referentes ao cloreto de metila são observadas. Uma para o isótopo do cloro com massa 35, mais abundante, e outra para o isótopo com massa 37, menos abundante. A proporcionalidade entre eles é de 3:1 (35:37), sendo assim, a intensidade dos picos (50:52) deve seguir tal proporção.

Para todas as curvas da **Figura 36**, o segundo pico referente a detecção do cloreto de metila (340 a 410°C) não pode ser relacionada diretamente a este composto, pois a relação entre as curvas dos isótopos não segue a proporção de 3:1.

Figura 36: Curva TG das Cloisite 15A sob atmosfera de ar (A) e sob atmosfera de nitrogênio (B) e suas respectivas curvas MS referentes ao cloreto de metila.

Figura 36: Curva TG das Cloisite 30B sob atmosfera de ar (C) e sob atmosfera de nitrogênio (D) e suas respectivas curvas MS referentes ao cloreto de metila.

Para comprovar que a formação do cloreto de metila na faixa de temperatura de 240 a 260°C está relacionada com o sal de amônio quaternário em excesso, foi feita a análise das curvas MS em função da temperatura da Cloisite 15A após a extração com álcool etílico, e do surfactante extraído (**Figura 37**).

Figura 37: Curva TG da Cloisite 15A após a extração com etanol. Teste realizado sob atmosfera de ar (A) e sob atmosfera de nitrogênio (B), juntamente com as respectivas curvas MS referentes ao cloreto de metila.

Figura 37: Curva TG do surfactante extraído em solução de etanol. Teste realizado sob atmosfera de ar (C) e sob atmosfera de nitrogênio (D), juntamente com as respectivas curvas MS referentes ao cloreto de metila.

Na **Figura 37** os gráficos A e B referem-se as curvas da análise termogravimétrica da Cloisite 15A lavada sob atmosfera de ar e de nitrogênio, respectivamente. Também são mostradas nos mesmos gráficos as curvas MS referentes ao cloreto de metila. Pode-se concluir novamente neste caso, que as curvas MS não podem ser atribuídas em sua totalidade a formação de cloreto de metila, pois elas não seguem a proporcionalidade correspondente aos seus isótopos naturais. E comparando-se estas duas curvas com as curvas MS da Cloisite 15A

normal (**Figuras 36A e 36B**) percebe-se que o pico em 240°C detectado na análise da Cloisite 15A normal, não aparece na análise da Cloisite 15A lavada, comprovando que o sinal em 240°C refere-se ao cloreto de metila livre na Cloisite 15A.

Analisando-se as curvas MS em função da temperatura da Cloisite 15A normal (**Figura 36A e 36B**), fica evidente que o pico do cloreto de metila na faixa de temperatura de 240 a 260°C está relacionada com o sal de amônio quaternário intercalado, tendo-se em vista que o pico do cloreto de metila no surfactante extraído (**Figura 37C e 37D**) ocorre em 200 °C, tanto em atmosfera de ar quanto de nitrogênio. A diferença de cerca de 40 °C na temperatura em que o pico do cloreto de metila foi detectado pode ser justificada pela presença das lamelas, que de algum modo dificultam a volatilização dos produtos formados.

Portanto, a detecção dos produtos de degradação das argilas organicamente modificadas ocorre em etapas distintas, sendo que o excesso de surfactante tende a volatilizar primeiro (de 240 a 260°C) e o surfactante inserido entre as lamelas tende a volatilizar em temperaturas maiores (de 340 a 410°C). Por outro lado, pode-se supor que os cátions amônio intercalados são estabilizados e degradados em temperaturas maiores, como vem sendo observado com diversos compostos intercalados. Essa propriedade tem sido explorada pela indústria farmacêutica para estabilizar os fármacos, além de promover sua liberação controlada.

4.1.4) Análise de difratometria de raios X (DRX)

4.1.4.1) DRX das argilas organofílicas

No caso das argilas organofílicas, muitas das suas características provêm do tipo de sal de amônio quaternário contido entre suas lamelas, pois o espaçamento interlamelar depende do tamanho das cadeias de hidrocarbonetos ligadas ao cátion de amônio. Além disso, a afinidade química entre o polímero e a argila depende dos grupos funcionais que podem estar ligados diretamente no cátion de amônio ou presentes nas cadeias orgânicas dos ligantes. Ou seja, grupos polares, como, por exemplo, a hidroxila, terão maior afinidade por polímeros polares e também com as lamelas da argila, que são compostas por aluminossilicatos.

Por este motivo, apesar das Cloisites 30B e 15A serem derivadas da mesma argila natural, ou seja, a montmorilonita, os cátions de amônio quaternário utilizados na preparação dos mesmos são diferentes, fazendo com que suas propriedades também sejam diferentes.

Através das curvas de DRX da Cloisite 30B e Cloisite 15A é possível determinar o pico d_{001} , que geralmente é o de maior intensidade em ambos os materiais. Tal pico refere-se

ao espaçamento basal, ou seja, as distâncias de repetição na direção z, considerando-se a espessura da lamela de aluminossilicato e o espaçamento interlamelar. Logo, é possível calcular o valor do espaçamento interlamelar simplesmente subtraindo-se a espessura da lamela (~1 nm) do valor do espaçamento basal. O valor de 2θ encontrado para a Cloisite 30B foi de $d_{001} = 4,9^\circ$. Assim, pode-se determinar a distância basal de **18 Å** utilizando-se a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$). Um valor menor de 2θ , $d_{001} = 2,9^\circ$, foi encontrado para a Cloisite 15A, que equivale a uma distância basal de aproximadamente **30 Å**. [61] O valor encontrado do espaçamento basal da Cloisite 30B condiz com o valor descrito pelo fornecedor, já para a Cloisite 15A, o valor encontrado foi 5Å menor do que o sugerido pelo fornecedor.

Portanto, a Cloisite 15A tem um espaçamento interlamelar 40% maior que a Cloisite 30B, sugerindo que as cadeias de hidrocarbonetos que compõe o seu cátion de amônio são mais longas. Segundo o fabricante, o sal de amônio quaternário da Cloisite 15A é composto por dois ligantes -CH₃ (metila) e por outras duas cadeias carbônicas saturadas e longas, com uma composição média de aproximadamente 65% de C18, 30% de C16 e 5% de C14. Já a Cloisite 30B tem um espaçamento interlamelar significativamente menor quando comparado com a Cloisite 15A, e o seu cátion de amônio quaternário tem duas cadeias -CH₂CH₂OH, um -CH₃ (metila) e apenas uma cadeia carbônica longa. O volume ocupado por estes grupos substituintes é bem menor que as longas cadeias de hidrocarbonetos do cátion de amônio quaternário presente na Cloisite 15A. Apenas uma das cadeias de hidrocarbonetos ligada ao cátion de amônio quaternário utilizado na preparação da Cloisite 30B tem a mesma composição das cadeias de hidrocarbonetos da Cloisite 15A (65% de C18, 30% de C16 e 5% de C14).

Além disso, segundo o fabricante, o contra-íon de ambos os surfactantes catiônicos é o Cl⁻. Tais diferenças na estrutura molecular dos surfactantes catiônicos são consistentes com o menor espaçamento interlamelar encontrado para a Cloisite 30B em relação a Cloisite 15A. Mas independentemente do sal de amônio escolhido, ambas as argilas modificadas apresentam um aumento no espaçamento interlamelar quando comparadas com a montmorilonita sódica. O nome comercial das argilas organofílicas utilizadas, a estrutura do cátion de amônio quaternário e o espaçamento basal são mostradas na **Tabela 6**.

Tabela 6: Nome comercial, estrutura do cátion de amônio quaternário e espaçamento basal das argilas organofílicas utilizadas. Tais valores foram calculados utilizando-se o valor de d_{001} determinado por DRX e a lei de Bragg. HT e T são referentes a longas cadeias carbônicas.

Nome comercial	Cátion	d_{001} (Å)
Cloisite 15A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	30 (2,9°)
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	18 (4,9°)
Montmorilonita Sódica	Na^+	11,7 (7,2°)

O processo de organofilização da argila por meio da troca dos íons Na^+ presentes no espaço interlamelar por cátions amônio quaternários é um processo fundamental para aumentar o grau de interação entre a matriz polimérica e a argila, além de diminuir a energia necessária para promover a intercalação ou mesmo a esfoliação do material lamelar. A montmorilonita sódica (matéria-prima para a fabricação da argila organofílica) é hidrofílica e incompatível com a maioria dos materiais orgânicos, inviabilizando a reação direta da mesma com a matriz polimérica com o objetivo de obter nanocompósitos. De fato, a diminuição da energia de ligação entre as lamelas e aumento da molhabilidade das lamelas de argila pela matriz polimérica são fatores muito importantes para promover os processos de intercalação e mesmo de esfoliação das partículas de argila, gerando nanocompósitos com a qualidade desejada.

Um gráfico comparativo entre os difratogramas de Raio-X da montmorilonita sódica, da Cloisite 15A e da Cloisite 30B são mostradas na **Figura 38**. Pode-se notar que o valor de 2θ correspondente ao pico d_{001} diminui da montmorilonita sódica (7,4°) para a Cloisite 30B (4,9°), e desta para a Cloisite 15A (2,9°). Portanto, o espaçamento basal aumenta de cerca de 12 para 18 Å e finalmente para 30 Å, respectivamente.

A eficiência da troca dos íons Na^+ por cátions de amônio quaternários está diretamente associada com a afinidade entre o cátion e as lamelas e também pela facilidade com que conseguem penetrar entre as lamelas.

E quando os cátions da Cloisite 15A e 30B são comparados, percebe-se que o cátion da Cloisite 30B tem maior afinidade com as lamelas do que o cátion da Cloisite 15A. Isso é evidenciado pelos difratogramas apresentados na **Figura 38**. Onde se percebe que nem todas as lamelas têm um espaçamento basal de 30 Å para a Cloisite 15A (curva C). Há lamelas com espaçamento de 21 Å, e há também uma pequena parcela de montmorilonita que se encontra na forma de tactóides, evidenciada pelo espaçamento basal de 12 Å, mesmo valor encontrado para a montmorilonita sódica.

Portanto, fica claro que no caso da Cloisite 15A, a troca iônica não foi tão eficaz quando comparada com a Cloisite 30B, cujo único pico é referente ao espaçamento basal de 18 Å, não havendo picos em ângulos maiores associados ao mesmo.

Figura 38: Difratograma de raios X comparativo. A curva (A) representa a montmorilonita sódica, (B) a Cloisite 30B e (C) a Cloisite 15A.

A indexação dos picos encontrados nos difratogramas das Cloisites é apresentada na **Tabela 7**.

Tabela 7: Indexação dos picos encontrados nos difratogramas da Cloisite sódica, 30B, 15A, 15A lavada e 15A aquecida a 350C. [62]

MMT- Na^+		Cloisite 30B		Cloisite 15A		Cloisite 15A Lavada		Cloisite 15A aquecida a 350°C		
2θ	d/Å	2θ	d/Å	2θ	d/Å	2θ	d/Å	2θ	d/Å	(hkl)
7.4°	11.9	4.9°	18.0	2.90°	30.4					001 ^(a)
				3.68°	~24	3.84°	23	5.94°	14.9	001
		9.9°	8.92	7.16°	12.3	7.34°	12.0			002
19.9°	4.46	19.8°	4.47	19.9°	4.45	19.9°	4.45		4.48	020
										110
22.1°	4.03	22.8°	3.90	22.0°	4.03			22°	4.04	
		24.6°	3.61							
28.4°	3.13									004
		29.5°	3.03							006
35.2°	2.55								2.54	200
										130
36.3°	2.47									
		54.3°	1.69	54.2°	1.69	54.2°	1.69	54.2°	1.69	150
										240
										310
62.1°	1.49	62°	1.50	61.9°	1.50	62.0°	1.49	61.9°	1.50	060
										330

(a) material apresenta dois espaçamentos basais, logo, 2 tipos de arranjos

4.1.4.2) DRX da poliamida 6

A análise por difração de raio-X pode fornecer informações estruturais importantes, principalmente sobre o grau de cristalinidade dos polímeros. No caso da poliamida 6, duas fases cristalinas (α e γ) podem coexistir. A estrutura cristalina da fase α é a monoclinica e da

fase γ é a hexagonal/pseudo-hexagonal. Em ambas as fases, as cadeias poliméricas dispõem-se paralelamente formando ligações de hidrogênio. Estas formam ângulos de 90° em relação as cadeias da poliamida na fase α e de 60° na fase γ . As cadeias na fase α estão dispostas paralelamente e em direções opostas, enquanto na fase γ as cadeias estão orientadas paralelamente e na mesma direção, como mostrado na **Figura 39A**. [61]

A presença de ambas as fases pode ser verificada e quantificada analisando-se amostras do material utilizando-se a técnica de difração de raios-X, pois aquelas apresentam espaçamentos distintos entre as cadeias poliméricas, e conseqüentemente picos de difração em ângulos 2θ distintos. Segundo a literatura, [63] a poliamida na fase cristalina α apresentam dois picos de difração nos ângulos correspondentes a 2θ iguais a 20° e $23,7^\circ$ (α_1 e α_2), respectivamente, enquanto que o pico fino em $2\theta = 21,3^\circ$ pode ser atribuído a fase γ e o pico largo em $21,43^\circ$ a fase amorfa, como mostrado na **Figura 39B**. As orientações das cadeias nas fases cristalinas e um difratograma de raios-X típico da poliamida 6 e sua deconvolução são mostrados na **Figura 39**.

Figura 39: (A) Diferenças entre as estruturas das fases cristalinas α e γ . (B) Exemplo de um difratograma de raios X típico de uma poliamida 6, diferenciando os picos das fases cristalinas e amorfa. [63] Traduzir para o português os dados na figura.

O difratograma de raios-X do filme de poliamida 6 é mostrado na **Figura 40**, tal filme foi obtido após a extrusão mono rosca. Nota-se um pico largo com máximo em $2\theta = 21,48^\circ$, que poderia ser atribuído predominantemente a fase amorfa da poliamida 6, e o alargamento do pico refletiria a desorganização estrutural característica da fase amorfa. Nota-se, contudo, que além da fase amorfa, há uma pequena contribuição da fase cristalina α representada pelos

picos $\alpha 1$ e $\alpha 2$, e uma parcela da fase γ , de acordo com o resultado da deconvolução do difratograma.

Um dos fatores que influencia na formação da fase amorfa ou cristalina é a taxa de resfriamento. Quando um polímero está no estado fundido, suas cadeias estão totalmente desorganizadas e ao ser resfriado rapidamente, elas não têm tempo de se reorganizarem, favorecendo a fase amorfa. E quando este resfriamento é lento, as cadeias poliméricas conseguem se reorganizar aumentando a contribuição da fase cristalina. [44]

Figura 40: Difratograma de raios-X da poliamida 6 pura e a deconvolução da curva. Pode-se observar a contribuição majoritária da fase amorfa.

4.1.4.3) Análise por difratometria de raios-X (DRX) dos nanocompósitos

Os filmes poliméricos obtidos após a extrusão mono rosca foram submetidos a análise de difratometria de raios-X e comparados com a da sua respectiva argila organofílica.

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de poliamida 6 com Cloisite 30B e 15A, comparada com a da Cloisite pura, são mostrados nas **Figuras 41 a 48**. Os difratogramas dos correspondentes nanocompósitos são comparados nas **Figuras 51 e 52**. Nota-se que em baixas concentrações do aditivo não é observado o pico d_{001} , provavelmente pelo fato de não estar em concentração suficiente para ser detectado ou, eventualmente, por estarem

esfoliados. Os difratogramas de todos os compósitos apresentam um pico intenso e fino em 2θ igual a cerca de 21° , indicando a presença majoritária da fase gama e uma pequena fração de fase amorfa, como sugerido pelo alargamento do pico na base. [64] O aumento da concentração de aditivo alarga proporcionalmente a base desse pico, indicando a formação de uma maior percentagem das fases amorfa e alfa. Além disso, aparecem picos de difração em torno de 2θ igual a 5° , indicando a presença de possíveis produtos de decomposição térmica do aditivo, levando a um espaçamento basal menor que no aditivo de partida. Isso pode ser um indicativo da presença de tactóides, ou seja, da não total esfoliação da Cloisite. Esse fato fica particularmente evidente nas **Figuras 47 e 48**, onde ficam claramente definidos dois picos em baixos valores de 2θ , associados a presença de tactóides. [65]

Figura 41: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 30B e o filme polimérico com 1% de Cloisite 30B.

Figura 42: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 30B e o filme polimérico com 2% de Cloisite 30B.

Figura 43: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 30B e o filme polimérico com 5% de Cloisite 30B.

Figura 44: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 30B e o filme polimérico com 10% de Cloisite 30B.

Figura 45: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 15A e o filme polimérico com 1% de Cloisite 15A.

Figura 46: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 15A e o filme polimérico com 2% de Cloisite 15A.

Figura 47: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 15A e o filme polimérico com 5% de Cloisite 15A.

Figura 48: Análise de DRX comparativa entre a Cloisite 15A e o filme polimérico com 10% de Cloisite 15A.

O pico referente a difração d_{001} das argilas não foram observados nas amostras com 1% de Cloisite 30B e 15A (**Figuras 41 e 45**), nem tão pouco os picos entre 2 e 6°, que denotariam a presença de tactóides e/ou argila intercalada. [66]

As curvas de DRX das amostras com 2% de Cloisite 30B e 15A (**Figuras 42 e 46**) apresentaram valores de $2\theta = 2,12^\circ$ (41,6 Å) para a 30B e de $2\theta = 3,18^\circ$ (27,8 Å) e $5,26^\circ$ (16,8 Å) para a 15A. Os valores de 2θ menores que o d_{001} das argilas organofílicas referem-se a regiões onde a argila está intercalada e valores entre o d_{001} das argilas organofílicas e o d_{001} da argila sódica referem-se a regiões de tactóides. Comparando-se as amostras com 2% de argila, fica evidente que a amostra com Cloisite 15A tem um grau de esfoliação maior do que a amostra com Cloisite 30B, pois a intensidade do pico $2\theta = 2,12^\circ$ é maior do que as encontradas para a Cloisite 15A.

As amostras com 5% de argila (**Figuras 43 e 47**) apresentaram o mesmo pico em $2\theta = 5,34^\circ$ (16,5 Å), indicando a formação de tactóides, e para a amostra com 5% de Cloisite 15A, há um pequeno pico em $2\theta = 2,88^\circ$ (30,6 Å) que pode ser parte da Cloisite 15A que não sofreu intercalação e nem teve o seu espaçamento basal diminuído.

Conforme a concentração de argila aumenta, a proporção de material esfoliado diminui, e tal afirmação pode ser comprovada pelos resultados obtidos através da análise das curvas de DRX das amostras com 10% de argila.

A curva da amostra de 10% de Cloisite 30B (**Figura 44**) apresenta picos em $2\theta = 2,06^\circ$ (42,8 Å) que pode ser atribuído a argila intercalada e em $2\theta = 4,94^\circ$ (17,7 Å), valor este que está próximo do valor de d_{001} da 30B e, portanto, refere-se a argila que não está intercalada e nem na forma de tactóides. Para a amostra com 10% de Cloisite 15A (**Figura 48**), o pico em $2\theta = 2,48^\circ$ (35,6 Å) indica um aumento do espaçamento basal referente a argila intercalada e o pico em $2\theta = 5,30^\circ$ (16,7 Å) refere-se a uma região de tactóides devido a diminuição do espaçamento basal. [67]

São mostrados nas **Figuras 49 e 50** todos os difratogramas dos filmes com Cloisite 30B e 15A respectivamente, incluindo também o difratograma referente ao filme de poliamida 6. Nestes gráficos pode-se notar a diferença de intensidade entre os picos dos nanocompósitos e da poliamida 6 e também a diferença de alargamento entre eles.

Figura 49: Comparação dos DRX da poliamida pura com os respectivos nanocompósitos com 1 a 10% em massa de Cloisite 30B.

Figura 50: Comparação dos DRX da poliamida pura com os respectivos nanocompósitos com 1 a 10% em massa de Cloisite 15A.

Para melhor compreensão do comportamento morfológico da poliamida 6 em função da concentração de argila organofílica, todas as curvas de DRX foram analisadas e foram montados os gráficos das áreas dos picos resultantes das análises referente a poliamida 6 em função da percentagem de argila organofílica (**Figura 51 e 52**).

Pode-se notar que a proporcionalidade entre os picos α_1 e α_2 se mantém praticamente constante, assim como a sua intensidade perante aos demais picos. Já a fração de fase γ e da fase amorfa varia conforme a quantidade de argila. [68] Para as amostras com até 5% de argila, a proporção entre as fases não varia bruscamente, mas para as amostras com 10% de argila, percebe-se um aumento expressivo da fase amorfa em relação a da fase γ .

Como já foi mencionado anteriormente, a incorporação da argila favorece a formação da fase cristalina γ , e no caso das amostras com 10% de argila, grande parte da poliamida 6 não está incorporada entre as lamelas devido ao excesso da argila. Portanto, a parte que não está incorporada tenderá a permanecer em sua fase mais estável que é a amorfa. [69]

Com relação as amostras com Cloisite 30B, percebe-se um equilíbrio maior entre as fases γ e amorfa. Isso está relacionado com o espaçamento basal da Cloisite 30B, que é menor do que a da 15A, portanto, a fase γ é favorecida, pois a distância entre as cadeias da poliamida 6 é menor na fase γ , favorecendo a intercalação destas cadeias em um espaço interlamelar menor.

A contribuição de cada fase em função da concentração de argila é mostrada nas **Figuras 51 e 52**. As **Figuras 51(A) e 52(A)** expressam a intensidade em valores absolutos obtidos através da leitura nos gráficos onde foram feitas as deconvoluções das curvas. Já as **Figuras 51(B) e 52(B)** expressam a intensidade através da porcentagem. Nota-se que a contribuição da fase γ é maior do que a da fase amorfa nos nanocompósitos com 1, 2, e 5% de Cloisite 30B e nas mesmas concentrações das amostras com Cloisite 15A a contribuição da fase amorfa é ligeiramente maior que da fase γ . [70]

Ao analisar todos os nanocompósitos, fica evidente que com o aumento da concentração de argila há uma tendência de redução da contribuição de fase γ em relação a fase amorfa, e que a fração da fase α se mantém relativamente constante para todos os nanocompósitos.

Figura 51: Contribuição das fases cristalina e amorfa nas análises de DRX das amostras com Cloisite 30B.

Figura 52: Contribuição das fases cristalina e amorfa nas análises de DRX das amostras com Cloisite 15A.

4.1.5) Propriedades dos Filmes de Nanocompósito de Cloisite/Poliamida

4.1.5.1) Análise da espessura dos filmes

Os nanocompósitos obtidos na extrusora dupla rosca foram transformados em filmes por uma extrusora monorosca. A espessura nominal de todos os filmes é de 50 μm , contudo, devido a variações durante o processo, a maioria dos filmes apresentou uma espessura média abaixo de 50 μm . Tal tendência de diminuição da espessura nominal para cerca de 45 μm foi observado, mas pode estar relacionado com os ajustes realizados para compensar o aumento

da viscosidade da matriz fundida. A única amostra de filme que apresentou uma espessura maior que a nominal foi o do compósito com 10% de Cloisite 15A (**Figura 53**).

Esta variação está diretamente ligada com o tipo de processo de extrusão. Neste caso, foi usado o processo “blow”, que consiste na formação de um balão que é cheio de ar. O outro processo é o “cast”, onde o filme é formado através de um rolo que passa por uma esteira plana. O método “cast” tem um controle muito maior de espessura do que o método “blow” por não sofrer com as vibrações do ar interno no balão. Contudo, isso não justifica a variação observada na espessura das amostras com 10% de argila (**Figura 54**). O que pode explicar esta variação é a mudança de viscosidade da poliamida quando interage com a argila, provocando mudanças no fluxo dentro da extrusora e, conseqüentemente, uma variação na espessura. O efeito das variáveis sobre a reprodutibilidade pode ser verificada na Figura 47, onde são plotados as espessuras máxima e mínima medidas para as diversas amostras. É interessante notar que o desvio foi maior para a poliamida 6 pura que nos nanocompósitos, exceto daqueles com 10% de Cloisite. A inclusão de Cloisite melhorou a processabilidade e o controle de espessura dos filmes até cerca de 5% em massa do aditivo, mas o aumento demasiado da rigidez e da viscosidade em maiores concentrações diminuíram a reprodutibilidade e a homogeneidade dos filmes.

Figura 53: Análise da espessura dos filmes poliméricos produzidos na extrusora mono rosca. Valores referentes ao valor médio de 30 medidas de espessura por amostra feitas na direção transversal dos filmes.

Figura 54: Gráfico mostrando os pontos máximo e mínimo de espessura nos filmes poliméricos produzidos.

4.1.5.2) Análise da resistência a tração

Todos os testes de resistência a tração foram feitos nas duas direções do filme, a direção de máquina (DM), ou direção longitudinal, que é a direção de saída da matriz. A outra é a direção transversal (DT), onde os polímeros estão dispostos paralelamente. Tal orientação influencia diretamente na disposição das placas da montmorilonita. [71]

A resistência a tração e o alongamento até a ruptura em função da quantidade de argila são mostrados nas **Figuras 56 e 57**. Tais estudos foram realizados em condições normais de pressão e temperatura, sendo a umidade relativa controlada em 50%.

Deve-se levar em consideração a umidade relativa, pois a poliamida 6 é higroscópica e sua resistência a tração varia de acordo com a umidade relativa. A resistência a tração e o alongamento até a ruptura em função da quantidade de argila também é mostrada nas **Figuras 58 e 59**. Tais estudos foram realizados em condições normais de pressão e temperatura, sendo que a umidade relativa foi mantida em 100%.

Nos estudos realizados com 50% de umidade relativa, a resistência a tração aumentou em 100% nas amostras com Cloisite 30B, e em 70% nas amostras com Cloisite 15A, para uma quantidade de 10% de argila. Com 5% de argila o aumento da resistência a tração chega a ser 50% maior do que a da poliamida pura. Os valores de tração mantêm uma correlação em ambas as direções do filme (direção de máquina e direção transversal) e o aumento da força de tração foi levemente maior para as amostras na direção de máquina do filme. [72]

O alongamento até a ruptura muda drasticamente na direção transversal do filme atingindo o seu máximo em 2% para a Cloisite 30B e 1% para a Cloisite 15A. E a medida que a concentração de argila aumenta o alongamento diminui para a Cloisite 30B, mas tal diminuição não acontece para as amostras com Cloisite 15A. De fato, os valores de alongamento estabilizam-se praticamente com o dobro do alongamento do filme de poliamida pura. [73]

Não há melhora significativa no alongamento na direção de máquina em nenhum dos casos e a medida que a concentração de argila aumenta há uma tendência de redução no alongamento nos filmes com Cloisite 30B e para os filmes com Cloisite 15A, o alongamento não se altera. [74]

Os estudos realizados com 100% de umidade relativa apresentam valores inferiores quando comparados com os experimentos realizados a 50% de umidade relativa. Esses resultados refletem o fato tanto da argila quanto da poliamida 6 serem higroscópicas e a absorção de água enfraquecer as interações entre as cadeias poliméricas (**Figura 55**), levando à diminuição da resistência a tração.

O alongamento das amostras de nanocompósitos a 100% de umidade relativa é inferior ao alongamento da poliamida 6 pura em ambas as direções do filme. [75]

Figura 55: Mecanismo de absorção de água na poliamida 6 proposto por Puffr e Sebenda. [40] (1) interações fortes da água, (2) interações fracas, (3) sítios vazios. (A) poliamida seca, (B) poliamida exposta a umidade.

Figura 56: Gráficos comparando a força de tração até a ruptura e também o alongamento do corpo de prova até a ruptura em função da percentagem em massa de Cloisite 30B dispersa na poliamida. Estudos realizados em condições normais de pressão e temperatura; umidade relativa = 50%.

Figura 57: Gráficos comparando a força de tração até a ruptura e também o alongamento do corpo de prova até a ruptura em função da percentagem em massa de Cloisite 15A dispersa na poliamida. Estudos realizados em condições normais de pressão e temperatura; umidade relativa = 50%.

Figura 58: Gráfico comparando a força de tração até a ruptura em função da percentagem em massa de Cloisite 30B dispersa na poliamida. Estudos realizados em condições normais de pressão e temperatura e 100% de umidade relativa.

Figura 59: Gráfico comparando a força de tração até a ruptura em função da percentagem em massa de Cloisite 15A dispersa na poliamida. Estudos realizados em condições normais de pressão e temperatura e 100% de umidade relativa.

São mostrados nas **Figuras 60 e 61** os comparativos da força de tração até a ruptura dos nanocompósitos condicionados a 50% e 100% de umidade relativa na direção de máquina e na direção transversal dos filmes. Através da análise dos gráficos apresentados nas figuras, pode-se concluir que os nanocompósitos condicionados a 100% de umidade relativa apresentam uma queda na força de tração até a ruptura, seja na direção de máquina ou na direção transversal do filme.

Um estudo comparativo sobre a absorção de água entre a poliamida 6 e seus respectivos nanocompósitos foi realizado por Vlasveld et ali. [76], que concluíram que os nanocompósitos absorvem água mais lentamente que a poliamida 6 pura. Contudo, os nanocompósitos são capazes de absorver quantidades similares de água se o tempo de exposição for suficientemente longo.

O módulo à tração dos nanocompósitos aumenta continuamente a medida que se aumenta a quantidade de argila. Todavia, o módulo dos nanocompósitos condicionados em ambientes com elevada umidade relativa apresenta uma forte redução. Um nanocompósito contendo 6% de argila em massa chega a ter o seu módulo reduzido a valores próximos ao da poliamida 6 pura seca. Portanto, a perda do módulo à tração em condições de alta umidade pode ser compensada pela adição de uma pequena quantidade de argila esfoliada.

Figura 60: Gráfico comparando a força de tração absoluta até a ruptura em função da percentagem em massa dos nanocompósitos com Cloiste 30B e 15A na direção de máquina dos filmes condicionados a 50% e 100% de umidade relativa.

Figura 61: Gráfico comparando a força de tração absoluta até a ruptura em função da percentagem em massa dos nanocompósitos com Cloiste 30B e 15A na direção transversal dos filmes condicionados a 50% e 100% de umidade relativa.

4.1.5.3) Análise da resistência a perfuração

A resistência a perfuração em função da quantidade de argila é mostrada nas **Figuras 62 e 63**. Considerando-se o erro das medidas, fica evidente que não há mudança na resistência a perfuração em nenhum dos casos. O erro foi muito maior para as amostras com 10% de argila, visto que as variações de espessura para estas amostras também foram maiores.

Contudo, ao analisar o alongamento até o momento da perfuração em função da quantidade de argila (**Figuras 64 e 65**), percebe-se que o alongamento tende a diminuir conforme a quantidade de argila aumenta, em concordância com o aumento do módulo à tração discutido acima.

Figura 62: Gráfico da força necessária para romper o filme de nanocompósitos de poliamida 6 em função da concentração de Cloisite 30B.

Figura 63: Gráfico da força necessária para romper o filme de nanocompósitos de poliamida 6 em função da concentração de Cloisite 15A.

Figura 64: Gráfico do alongamento até a ruptura do filme de nanocompósitos de poliamida 6 em função da concentração de Cloisite 30B.

Figura 65: Gráfico do alongamento até a ruptura do filme de nanocompósitos de poliamida 6 em função da concentração de Cloisite 15A.

4.1.5.4) Análise termomecânica

Este teste consiste em pegar uma seção reta do material em um dos sentidos do filme e submetê-la a uma força constante enquanto a temperatura aumenta linearmente. Todos os testes foram realizados no sentido longitudinal (DM) do filme (**Figuras 66 e 67**).

Todas as amostras de nanocompósitos com argila tiveram o seu comportamento termomecânico alterado devido as interações entre as lamelas de aluminossilicato com a cadeia polimérica da poliamida e, também, pela mudança da cristalinidade.

Em outras palavras, a fluidez da poliamida foi alterada, o que conseqüentemente, altera os parâmetros da extrusão. Portanto, espera-se que para uma determinada temperatura, a pressão necessária para o processamento da poliamida com argila seja maior quando comparada com a da poliamida pura.

De acordo com os gráficos, quando se atinge a temperatura de 120 °C, o alongamento da poliamida pura já atingiu o máximo, enquanto que as amostras com argila não alongaram mais do que 500 µm.

Tal comportamento mostra que as amostras com argila são termicamente mais estáveis, provocando mudanças dimensionais menores no filme. É interessante notar que mesmo na menor concentração dos aditivos, ou seja, 1% em massa de Cloisite, já se consegue obter acima de 90% da variação daquela propriedade. Esse resultado é interessante visando

aplicações dos filmes como embalagens de produtos que passam por processos de cozimento a temperaturas relativamente elevadas. Outro aspecto interessante é uma diminuição significativa da fluidez à 70 °C, observado no nanocompósito com 1% de Cloisite 30B em relação ao Cloisite 15A, sugerindo que a presença das cadeias polares pode estar aumentando o grau de interação da argila com as cadeias poliméricas.

Uma ampliação do alongamento durante o início do aquecimento foi projetada nas **Figuras 66(B) e 67(B)** para os nanocompósitos com Cloisite 30B e 15A respectivamente. Nota-se que o alongamento inicial dos nanocompósitos com Cloisite 30B é menor do que os nanocompósitos com Cloisite 15A. Há uma diferença de 150 μm entre o alongamento inicial das amostras com 1% de argila, onde o menor alongamento ocorreu com a amostra que contém a Cloisite 30B. Pode-se destacar também as curvas com 10% de argila, onde a curva da amostra com Cloisite 30B apresenta uma estabilidade termomecânica muito melhor do que a curva da amostra com Cloisite 15A.

Figura 66: (A) Gráfico mostrando o comportamento termomecânico dos filmes de nanocompósitos de poliamida 6 com Cloisite 30B. (B) Aproximação do alongamento durante o início do aquecimento.

Figura 67: (A) Gráfico mostrando o comportamento termomecânico dos filmes de nanocompósitos de poliamida 6 com Cloisite 15A. (B) Aproximação do alongamento durante o início do aquecimento.

4.1.5.5) Permeabilidade a gases

Nesta seção, será discutida a permeabilidade a gases de todos os nanocompósitos produzidos, especificamente ao vapor de água e ao gás oxigênio a 0% e a 95% de umidade relativa.

A poliamida 6 tem como característica uma média barreira ao gás oxigênio. Entende-se por média barreira valores de permeabilidade ao oxigênio entre 20 e 60 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{dia}$, a 0% de umidade relativa. A permeabilidade ao vapor de água no caso da poliamida 6 é alta, variando entre 400 a 1000 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$. Os valores se referem a filmes com espessura entre 40 e 60 μm .

Um dos fatores que pode influenciar diretamente na permeabilidade a gases é a espessura dos filmes. Quanto maior a espessura, maior será o caminho que o gás terá que percorrer, fazendo com que a permeabilidade diminua a medida que a espessura aumenta.

Outro fator determinante é a afinidade química entre o polímero e o gás permeante. Em outras palavras, deve-se analisar a polaridade de ambos. O gás oxigênio, cujas moléculas são apolares, tendem a ter afinidade por polímeros apolares tais como polietileno e polipropileno. Conseqüentemente, permearão com mais rapidez por este tipo de polímeros. Já no caso de polímeros polares como as poliamidas, a permeação tende a ser mais lenta, pois a afinidade entre o gás e o polímero é menor.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para as moléculas de H_2O que são muito polares. Logo, estes devem permear com maior rapidez nas poliamidas e mais lentamente no polietileno e no polipropileno, devido as diferenças de afinidade química.

Há outro fator que pode influenciar a permeabilidade dos filmes de poliamida 6 ao gás oxigênio, ou seja, a umidade relativa. Neste caso, as moléculas de água atuam como um interferente e mudam as características da poliamida 6 fazendo com que a permeabilidade ao gás oxigênio aumente conforme a umidade relativa aumenta. Este efeito pode ser explicado pela plastificação da poliamida 6 pela água, que passa do estado vítreo para o estado de borracha, sendo este um estado de baixa coesão intermolecular. [77] E é por isso que em altos valores de umidade relativa a poliamida 6 tende a absorver mais oxigênio, pois as moléculas de água quebram as fortes ligações de hidrogênio e modificam a morfologia da poliamida 6, aumentando o espaçamento entre as cadeias poliméricas.

O processo de difusão dos gases nos polímeros, também está relacionado com a parte física e mecânica, pois dependerá da pressão parcial de cada gás, da temperatura, e o modo como as moléculas de gás se difundem através das cadeias poliméricas. Por isso, é importante conhecer o grau de cristalinidade do polímero, pois um polímero cristalino terá uma permeabilidade diferente de um polímero amorfo. O polímero cristalino tem cadeias mais organizadas e empacotadas do que um polímero amorfo. Portanto, a difusão será dificultada, pois o caminho percorrido pelos gases será maior e a chance de acontecer colisões que retardam a difusão dos gases tenderá a ser maior nos polímeros com maior grau de cristalinidade, devido ao seu maior grau de empacotamento.

A permeabilidade a gases tende a ser significativamente menor no caso dos nanocompósitos polímero/argila, pois as placas de aluminossilicatos, quando esfoliadas, formam uma barreira física para o gás, [78] que tende a levar um tempo maior para se difundir no nanocompósito. Este efeito causado pelas placas de silicatos é conhecido como efeito do caminho tortuoso (tortuous path), [30] que, literalmente, aumenta o caminho que será percorrido pelo gás através do material (**Figura 68**).

Figura 68: Modelo proposto do caminho tortuoso (tortuous path) para um nanocompósito polímero/argila esfoliado, mostrando o aumento do caminho a ser percorrido pelo gás. [30]

4.1.5.5.1) Permeabilidade ao vapor de água

A **Figura 69** mostra o gráfico da taxa de permeabilidade ao vapor de água em função da quantidade de cloisite 30B. Na amostra com 1% em massa do aditivo, a redução da permeabilidade não foi muito significativa, mas aumentou em função da percentagem em massa de Cloisite. Assim, com 2% da argila organofílica, a permeabilidade diminuiu 11%. Com 5% de Cloisite 30B, a redução na permeabilidade foi de 29%; e com 10% a redução atingiu 61%. Entretanto, outros fatores como a relação custo benefício e as alterações nos parâmetros do processo devem ser considerados quando se tenta desenvolver aplicações práticas.

Figura 69: Gráfico mostrando como a permeabilidade dos nanocompósitos de poliamida 6 com Cloisite 30B ao vapor de água varia em função da quantidade de argila.

Figura 70: Gráfico mostrando como a permeabilidade do nanocompósito de poliamida 6 com Cloisite 15A ao vapor de água varia em função da quantidade de argila.

A **Figura 70** mostra o gráfico da taxa de permeabilidade ao vapor de água *versus* a quantidade de Cloisite 15A. A amostra com 1% de Cloisite 15A teve um desempenho melhor em comparação com a amostra com 1% de Cloisite 30B. A amostra com 2% teve uma redução de permeabilidade de 9% e com 5 e 10% a redução foi de 35 e 58% respectivamente. Assim, pode-se afirmar que os comportamentos foram muito parecido para os dois tipos de argilas quando se considera a permeabilidade ao vapor d'água, sugerindo que o modelo do caminho tortuoso se aplica neste caso.

4.1.5.5.2) Permeabilidade ao gás oxigênio

As **Figuras 71 e 72** mostram os resultados dos estudos de permeabilidade ao gás oxigênio das amostras de nanocompósito preparadas com Cloisite 30B e 15A, respectivamente. Os resultados em azul são dos experimentos de permeabilidade ao gás oxigênio com 0% de umidade relativa e os resultados em vermelho referem-se aos resultados obtidos com 95% de umidade relativa. Para facilitar a discussão, os resultados referentes aos estudos com 0% de umidade relativa serão denominados permeabilidade ao gás oxigênio seco e aqueles com 95% como permeabilidade ao gás oxigênio úmido.

No caso dos nanocompósitos da Cloisite 30B (**Figura 71**), a permeabilidade ao gás oxigênio seco apresentou redução razoável mesmo nas amostras com 1 e 2% de argila, ou seja de 16 e 21%, respectivamente. A permeabilidade decresce ainda mais com o aumento da

percentagem em massa do aditivo para 5 e 10%, chegando a uma redução de 36 e 66%, respectivamente.

Figura 71: Gráfico mostrando como a permeabilidade do nanocompósito de poliamida 6 com Cloisite 30B ao gás oxigênio varia em função da quantidade de argila. A curva vermelha tracejada representa a permeabilidade ao gás oxigênio com 95% de umidade relativa e a curva azul contínua representa a permeabilidade ao gás oxigênio seco.

O comportamento da permeabilidade ao gás oxigênio seco dos nanocompósitos preparadas com Cloisite 15A foram similares ao daqueles preparados com Cloisite 30B (**Figura 72**). No caso das amostras com 1 e 2%, a redução de permeabilidade foi levemente maior do que as da Cloisite 30B, chegando a 19 e 29% respectivamente.

Figura 72: Gráfico mostrando como a permeabilidade ao gás oxigênio do nanocompósito de poliamida 6 com Cloisite 15A varia em função da quantidade de argila. A curva vermelha tracejada representa os valores de permeabilidade ao gás oxigênio com 95% de umidade relativa e a curva azul contínua representa a permeabilidade ao gás oxigênio seco.

Quando se analisa os valores de permeabilidade ao gás oxigênio úmido (curvas vermelhas nas **Figuras 71 e 72**), nota-se claramente que o comportamento muda devido a interferência das moléculas de água, observando-se um maior paralelismo entre os dados a seco e a úmido nas amostras preparadas com Cloisite 15A.

Nas amostras com 1 e 2% de Cloisite 30B a redução pode ser considerada praticamente nula, e a amostra com 10% apresentou uma redução de 35%, praticamente a mesma da amostra com 5% de Cloisite 30B na ausência de umidade. Nota-se também, que as curvas tendem a se distanciar no caso das amostras com Cloisite 30B mais do que as curvas dos nanocompósitos preparados com Cloisite 15A. Uma explicação pode ser o fato do sal de amônio quaternário presente na Cloisite 30B ter dois grupos OH, que aumenta a interação do filme com as moléculas de água, fazendo com que o efeito de plastificação seja intensificado, aumentando assim a permeabilidade ao gás oxigênio.

5) Conclusões

Nanocompósitos com um alto grau de esfoliação foram obtidos nas amostras com 1 e 2% de argila. Nas concentrações de 5 e 10%, nanocompósitos intercalados também foram observados. Portanto, quando a concentração de argila aumenta no nanocompósito, fica cada vez mais difícil obter nanocompósitos totalmente esfoliados.

Houve uma drástica mudança na fase cristalina após a inserção da argila. A poliamida pura apresenta uma grande parcela de fase amorfa enquanto que os nanocompósitos apresentam uma grande contribuição da fase cristalina γ , independentemente da concentração de argila. No caso da poliamida 6 pura, a fase cristalina favorecida é a α , mas no caso dos nanocompósitos a fase cristalina predominante é a γ , provavelmente porque as lamelas de aluminossilicato induzem um maior grau de empacotamento favorecendo esta fase cristalina.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos também mudaram, sendo que os valores de resistência a tração a 50% de umidade relativa aumentaram em função da quantidade de argila. Entretanto, a resistência a tração a 100% de umidade relativa não teve o mesmo desempenho, pois a absorção de água enfraquece as interações entre as cadeias poliméricas. A resistência a perfuração não se alterou em função da quantidade de argila, mas o alongamento diminuiu conforme a quantidade de argila foi aumentada.

A permeabilidade a gases também foi alterada nos nanocompósitos, tanto na permeabilidade ao vapor de água quanto ao oxigênio. A umidade relativa também influencia a permeabilidade dos nanocompósitos ao oxigênio, sendo que em todos os casos a permeabilidade a 95% de umidade relativa é maior quando comparada com os resultados dos experimentos utilizando-se oxigênio seco.

6) Referências Bibliográficas

1. Nelson Duran, L.H.C.M., Paulo Cezar de Moraes, *Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*. Editora Artliber, 2006.
2. Fishbine, G., *The inventor's guide to nanotechnology & micromachines*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002.
3. Kickelbick, G., *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**: p. 83-114.

4. Kenji Tamura, S.Y., Chelo S. Pascua, Hirohisa Yamada, *New Age of Polymer Nanocomposites Containing Dispersed High-Aspect-Ratio Silicate Nanolayers*. Chemistry of Materials, 2008. **20**: p. 2242-2246.
5. Michael Alexandre, P.D., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering, 2000. **28**: p. 1-63.
6. Murray, H.H., *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview* Applied Clay Science, 2000. **17**: p. 207-221
7. Suprakas Sinha Ray, M.O., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**: p. 1539-1641.
8. Komarneni, S., *Nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**: p. 1219-1230.
9. Yoshitsugu Kojima, A.U., Masaya Kawasumi, Akane Okada, Toshio Kurauchi, Osami Kamigaito, *Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with -E-caprolactam*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003. **31**: p. 983-986.
10. Richard A. Vaia, H.I., Emmanuel P. Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. Chemistry of Materials, 1993. **5**: p. 1694-1696.
11. Lyon, R.E., *Fire-Resistant Materials: Research Overview*. National Technical Information Service (NITS), Office Aviation Research, 1997, Springfield, Virginia.
12. Yang, J., *Nano-scale research and technology development for automotive applicatios*. NSF Workshop on Three-Dimensional Nanomanufacturing: Patterning with Industry, Research and Development Center (General Motors), 2003, Birmingham, AL.
13. Koo, J.H., Chow, W. K., Stretz, H., Cheng, C-K., Bray, A., Weispfenning, J., *Flammability Properties of Polymer Nanostructured Materials*. Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2003.
14. Shaofeng Wang, Y.H., Zhenlong Li, Zhengzhou Wang, Yonglong Zhuang, Zuyao Chen, Weicheng Fan, *Flammability and phase-transition studies of nylon 6/montmorillonite nanocomposites*. Colloid Polymer Science, 2003. **281**: p. 951-956.
15. Gilman, J.W., *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate clay nanocomposites*. Applied Clay Science, 1999. **15**: p. 31-49.

16. Santos, P.d.S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª Edição, São Paulo, Editora Edgard Blücher, 1989. **1**.
17. Murray, H.H., *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays (Developments in Clay Science)*. Elsevier, 2007. **2**.
18. S. Pavlidou, C.D.P., *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**: p. 1119-1198.
19. Jackson, M.L., *Soil Chemical Analysis Advanced Course*. 2ª Edição, Madison Wis, 1985.
20. Y. Fukushima, A.O., M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Swelling behaviour of montmorillonite by poly-6-amide*. Clay Minerals, 1988. **23**: p. 27-34.
21. D.R. Paul, L.M.R., *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**: p. 3187-3204.
22. Charef Harrats, G.G., *Features, Questions and Future Challenges in Layered Silicates Clay Nanocomposites with Semicrystalline Polymer Matrices*. Macromolecular Rapid Communications, 2008. **29**: p. 14-26.
23. Brody, A.L.M., K.S., *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology* 2ª Edição, EUA: John Wiley and Sons, Inc., 1997: p. 1048.
24. Tim A. Osswald, E., Dr. Baur, Sigrid Brinkmann, Karl Oberbach, *International Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers*. Munique: Hanser, 1983.
25. *Brampton Engineering, Apresenta informações sobre máquinas e sistemas de extrusão*. Disponível em: <<http://www.be-ca.com>>. Acesso em: 09/10/2009.
26. Marco Zanetti, S.L., Giovanni Camino, *Polymer layered silicate nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2000. **279**: p. 1-9.
27. Jinguo Zhang, E.M., and Charles A. Wilkie, *Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008. **8**: p. 1597-1615.
28. Greenland, D.J., *Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite*. Journal of Colloid Science, 1963. **18**: p. 647-664.
29. Somayeh Mohamadi, N.S.S., Nader Taheri Qazvini, Mohammad Barari, *Preparation of Nylon 6-Organoclay Nanocomposites via In-Situ Polymerization and Investigation of the Crystalline and Thermal Properties*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009. **9**: p. 3959-3965.

30. Peter C. LeBaron, Z.W., Thomas J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. Applied Clay Science, 1999. **15**: p. 11-29.
31. Marc W. Weimer, H.C., Emmanuel P. Giannelis, and Dotsevi Y. Sogah, *Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate-Anchored Initiator*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**: p. 1615-1616.
32. J.W. Cho, D.R.P., *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*. Polymer, 2001. **42**: p. 1083-1094.
33. Emre A. Demirkol, D.M.K., *Batch and Continuous Processing of Polymer Layered Organoclay Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**: p. 1391-1398.
34. Naoki Hasegawa, H.O., Makoto Kato, Arimistu Usuki, Norio Sato, *Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry*. Polymer, 2003. **44**: p. 2933-2937.
35. H. R. Dennis, D.L.H., D. Chang, S. Kimb, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul, *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**: p. 9513-9522
36. T. D. Fornes, P.J.Y., H. Keskkula and D. R. Paul, *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight* Polymer, 2001. **42**: p. 9929-9940.
37. Limin Liu, Z.Q., Xiaoguang Zhu, *Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt intercalation process*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**: p. 1133-1138.
38. Teresa Varela González, C.G.S., Javier Rivera De la Rosa, Virgilio González, *Nylon 6/Organoclay Nanocomposites by Extrusion*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **108**: p. 2923-2933.
39. G.M. Russo, V.N., L. Di Maio, S. Montesano, L. Incarnato, *Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**: p. 1925-1933.
40. Loong-Tak Lim, I.J.B., Marvin A. Tung, *Sorption and Transport of Water Vapor in Nylon 6,6 Film*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**: p. 197-206.
41. Czesław Ślusarczyk, W.B., Janusz Fabia, Dorota Biniaś, *DSC and Two-dimensional Correlation Infrared Spectroscopy Studies of PA6/Montmorillonite Composite Fibres*. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2007. **15**: p. 22-26.

42. Zhao, X.-y., *Thermal history dependence of polymorphic transformation of polyamide 6/silicate nanocomposites*. Polymer International, 2009. **58**: p. 469-474.
43. Izaro Goitisoló, J.I.E., Jon Nazábal, *Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**: p. 1747-1752.
44. Qiuju Wu, X.L., Lars A. Berglund, *An Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites*. Macromolecular Rapid Communications, 2001. **22**: p. 1438-1440.
45. Ajit Ranade, N.A.D.S., Bruce Gnade, Amit Dharia, *Nylon-6 and montmorillonite-layered silicate (MLS) nanocomposites*. Journal of Plastic Film and Sheeting 2003. **19**: p. 271-285.
46. D.M. Lincoln, R.A.V., Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, *Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**: p. 1621-1631.
47. Xiong-Yan Zhao, M.-Z.W., *Structure and Thermal Behaviour of Nylon 6 Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**: p. 3116-3122.
48. Africa Yebra-Rodríguez, P.A.-L., Carolina Cardell, Alejandro B. Rodríguez-Navarro, *Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites*. Applied Clay Science, 2009. **43**: p. 91-97.
49. Eric Devaux, S.B., Ahmida El Achari, *Crystallization Behavior of PA-6 Clay Nanocomposite Hybrid*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**: p. 2416-2423.
50. Yoshihiro Katoh, M.O., *Crystallization controlled by layered silicates in nylon 6–clay nano-composite*. Polymer, 2009. **50**: p. 4718-4726.
51. Pralay Maiti, M.O., *Crystallization Controlled by Silicate Surfaces in Nylon 6-Clay Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2003. **288**: p. 440-445.
52. V. Miri, S.E., F. Peurton, C. Vanmansart, J.-M. Lefebvre, P. Krawczak, R. Seguela, *Crystallization Kinetics and Crystal Structure of Nylon6-Clay Nanocomposites: Combined Effects of Thermomechanical History, Clay Content, and Cooling Conditions*. Macromolecules, 2008. **41**: p. 9234-9244.
53. T.D. Fornes, P.J.Y., D.R. Paul, *Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites*. Polymer, 2003. **44**: p. 7545-7556.
54. P. Kiliaris, C.D.P., R. Pfaendner, *Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**: p. 389-396.

55. José M. Cervantes-Uc, J.V.C.-R., Humberto Vázquez-Torres, Luis F. Garfias-Mesías, Donald R. Paul, *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR*. *Thermochimica Acta*, 2007. **457**: p. 92-102.
56. R. Scaffaro, M.C.M., F.P. La Mantia, A. Frache, *Effect of heating of organo-montmorillonites under different atmospheres*. *Applied Clay Science*, 2009. **45**: p. 185-193
57. Bing Han, G.J., Shishan Wu, Jian Shen, *Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites*. *European Polymer Journal*, 2003. **39**: p. 1641-1646.
58. Mikiya Ito, K.N., *Evaluation of Degradation on Nylon-6 and Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposite by Color Measurement*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **108**: p. 3487-3494.
59. Sriram Lakshminarayanan, B.L., Genaro A. Gelves, Uttandaraman Sundararaj, *Effect of Clay Surfactant Type and Clay Content on the Rheology and Morphology of Uncured Fluoroelastomer/Clay Nanocomposites Prepared by Melt-Mixing*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **112**: p. 3597-3604.
60. Xingui Zhang, L.S.L., *Synthesis and thermal oxidative degradation of a novel amorphous polyamide/nanoclay nanocomposite*. *Polymer*, 2009. **20**: p. 2643-2654.
61. Douwe S. Homminga, B.G., Vincent B.F. Mathot, Gabriel Groeninckx, *Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide-6/montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration*. *Polymer*, 2006. **47**: p. 1630-1639.
62. G.W. Brindley, G.B., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, Londres, 1980. **Chapter 2**.
63. T.D. Fornes, D.R.P., *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*. *Polymer*, 2003. **44**: p. 3945–3961.
64. Derek M. Lincoln, R.A.V., Zhi-Gang Wang, Benjamin S. Hsiao, Ramanan Krishnamoorti, *Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 9975-9985.
65. Alexander B. Morgan, J.W.G., *Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **87**: p. 1329-1338.

66. Alexandre Vermogen, K.M.-V., Gérard Vigier, Bruno Sixou, Gilbert Thollet, Jannick Duchet-Rumeau, *Clay Dispersion and Aspect Ratios in Polymer-Clay Nanocomposites*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007. **7**: p. 3160-3171.
67. Africa Yebra-Rodríguez, P.A.-L., Alejandro B. Rodríguez-Navarro, Jose Daniel Martín-Ramos, Carolina Cardell, *Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites*. Materials Letters, 2009. **63**: p. 1159-1161.
68. Xiaohui Liu, Q.W., *Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites*. European Polymer Journal, 2002. **38**: p. 1383-1389.
69. Arimitsu Usuki, N.H., Hiroaki Kadoura, Tokuhiko Okamoto, *Three-Dimensional Observation of Structure and Morphology in Nylon-6/Clay Nanocomposite*. Nano Letters, 2001. **1**: p. 271-272.
70. Guosheng Zhang, Y.L.a.D.Y., *γ -Crystalline form of nylon-10,10 in nylon-10,10-montmorillonite nanocomposite*. Polymer International, 2003. **52**: p. 795-798.
71. Leslie S. Loo, K.K.G., *Investigation of polymer and nanoclay orientation distribution in nylon 6/montmorillonite nanocomposite*. Polymer, 2004. **45**: p. 5933-5939.
72. J.S. Shelleya, P.T.M., K.L. DeVries, *Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**: p. 5849-5858.
73. Kenji Tamura, H.U., Hirohisa Yamada, Kiyoshi Umeyama, *Layered Silicate-Polyamide-6 Nanocomposites: Influence of Silicate Species on Morphology and Properties*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2009. **47**: p. 583-595.
74. A.N. Wilkinson, Z.M., J.L. Stanford, P. Matikainen, M.L. Clemens, G.C. Lees, C.M. Liauw, *Tensile properties of melt intercalated polyamide 6 – Montmorillonite nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**: p. 3360-3368.
75. E. Picard, J.-F.G., E. Espuche, *Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity*. Journal of Membrane Science, 2008. **313**: p. 284-295.
76. D.P.N. Vlasveld, J.G., H.E.N. Bersee, S.J. Picken, *Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties*. Polymer, 2005. **46**: p. 12567-12576.

77. Y. S. Hu, S.M., D. A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, *Effect of Water Sorption on Oxygen-Barrier Properties of Aromatic Polyamides*. Journal of Polymer Science, 2005. **43**: p. 1365-1381.
78. Horng-Long Tyan, C.-Y.W., Kung-Hwa Wei, *Effect of Montmorillonite on Thermal and Moisture Absorption Properties of Polyimide of Different Chemical Structures*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**: p. 1742-1747.

7) Lista de Anexos

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: João Gargalaka Junior

Local e data de nascimento: São Paulo, SP 26/01/1982.

Educação

Escola Técnica Oswaldo Cruz, São Paulo, 2000.

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

Graduação: Bacharel em Química

Ocupação

Químico de aplicações, Unipac Embalagens Ltda.

Publicações

1. Cristiano Raminelli, João Gargalaka Jr., Cláudio C. Silveira, João V. Comasseto, "Coupling of butyl vinyl tellurides with metal acetylides catalyzed by nickel complexes", Tetrahedron Letters, Volume 45, Issue 25, 2004, Pages 4927-4930.
2. Cristiano Raminelli, João Gargalaka Jr., Cláudio C. Silveira, João V. Comasseto, "The coupling of butylvinyltellurides with organometallic reagents catalysed by nickel complexes", Tetrahedron, Volume 63, Issue 36, 2007, Pages 8801-8809.