

**DOUGLAS MORAIS**

**ANÁLISE ESTRUTURAL E MECÂNICA DE BLENDA  
TENACIFICADAS COM BORRACHA E NANOCARGAS**

**São Paulo  
2013**

**CONSULTA  
FT-3196  
Ed.rev.**

*OK*

**DOUGLAS MORAIS**

**ANÁLISE ESTRUTURAL E MECÂNICA DE BLENDS TENACIFICADAS COM  
BORRACHA E NANOCARGAS**

Tese de doutorado apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do Título de Doutor em  
Engenharia.

Área de concentração: Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Nicole Raymonde  
Demarquette

Co-Orientação: Profa. Dra. Ticiane Sanches  
Valera.

**São Paulo  
2013**

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Nicole Raymonde Demarquette, pela orientação, apoio, docinhos pós-viagem, pela amizade gerada durante os 10 anos nos quais pertenço ao grupo de polímeros do LABPOL e pela confiança a mim depositada para realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Ticiane Sanches Valera, pela amizade, compreensão, ajuda e apoio nos momentos onde parecia que nada estava dando certo e pela orientação na qual tornou-se possível a realização deste trabalho.

A minha esposa Juliana pelo amor, dedicação e que tanto me apoiou durante todo o tempo.

À minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida sejam eles bons ou não.

À todos os meus amigos do Laboratório de Reologia e Processamento de Polímeros os quais muito me ajudaram e ajudam durante essa caminhada, e pelos conselhos, discussões de trabalho, brincadeiras.

Agradecimentos aos técnicos de Laboratório que sempre me ajudaram: Roger, Rafael, Fernanda, Luan, Vinicius e Kleber. Ao Danilo, amigo e técnico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais o meu muito obrigado pela dedicação e apoio que você confere a todos nós.

Aos demais colegas do Departamento de Materiais que ao longo do tempo fizeram ou estão fazendo seu trabalho, em especial aos amigos: Telma, Fabio Conte, Eduardo, Denis, Girley, Lorena Deise, Paulo Ogata e Daniel.

Aos Professores Dr. Carlos Scuracchio e Dr<sup>a</sup>. Sandra amigos pós-graduandos da Universidade federal pela utilização e ajuda durante as análises de tração e reometria capilar.

## RESUMO

Misturas poliméricas Poliamida-6/filme de Poli(vinil butiral) -PA-6/filme de PVB- e PA-6/[estireno-*block*-(etileno-co-butileno)-*block*-estireno] graftizado com anídrico maleico (PA-6/SEBS-*g*-MA), se caracterizam como misturas super-tenazes (materiais que apresentem resistência ao impacto acima de 500 J/m). A blenda PA-6/filme de PVB vem sendo academicamente estudada, enquanto a blenda PA-6/SEBS-*g*-MA é uma mistura industrial. Ambas apresentam uma redução significativa no módulo de elasticidade quando comparadas à PA-6 pura, decorrente do efeito colateral causado pela adição da fase borrachosa. Este trabalho tem por objetivo adicionar nanocarga às blendas, visando recuperar a perda de rigidez ocasionada pela adição da fase borrachosa à PA-6. Foram adicionadas 5% em massa de nanocargas (argilas: Brasgel, Cloisite Na<sup>+</sup> e Laponita RD; e nanopartículas de sílica amorfa hidrofílica) em relação à massa total das misturas: PA-6/filme de PVB com composição mássica de 60% de PA-6 e 40% de filme de PVB (60/40), PA-6/SEBS-*g*-MA (60/40) e PA-6/SEBS-*g*-MA (70/30). Foram avaliados três métodos de incorporação das nanocargas: MI (máster PA-6+borracha), MII (máster de borracha+Pa-6) e MIII (PA-6/borracha/nanocarga), obtidos via extrusão. As misturas foram caracterizadas por: Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análises de Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG), Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Ensaio Mecânico de Resistência à Tração e Resistência ao Impacto Izod com entalhe. As misturas com adição de nanocargas apresentaram melhorias significativas nos valores do módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe. As amostras processadas com nanopartículas de sílica apresentaram valores de resistência ao impacto superiores a 1000 J/m, sendo que as demais nanocargas apresentaram valores próximos ou superiores a 500 J/m, o que as caracteriza como materiais super-tenazes. Dentre os métodos estudados o que apresentou a melhor relação resistência ao impacto/rigidez foi o MI. Dentre as nanocargas utilizadas, as que apresentaram melhores resultados mecânicos foram as nanopartículas de sílica e a argila Cloisite Na<sup>+</sup>.

## ABSTRACT

Polymer blends Polyamide-6/Poli(vinyl butyral) film - PA-6/PVB film - and PA-6/[styrene-*block*-(ethylene-butylene)-*block*-styrene] grafted with maleic anhydride (PA-6/SEBS-*g*-MA) are characterized as super-tough mixtures (materials that exhibit impact resistance above 500 J / m). The PA-6/PVB film blend has been academically studied, whereas the PA-6/SEBS-*g*-MA is an industrial mixture. They exhibit, as a collateral effect caused by the rubber addition, a significant reduction in elastic modulus as compared to pure PA-6. The objective of this work is to add nanoparticles to the blends, in order to minimize the decrease in the stiffness observed in the toughened PA-6. Five weight percent of nanoparticles - relative to the total weight of the blend - were added to the blends (clays: Brangel, Cloisite Na<sup>+</sup>, and RD Laponite; hydrophilic amorphous silica nanoparticles). The composition of the blends were: PA-6/PVB film (60wt.%/40wt.%), PA-6/SEBS-*g*-MA (60wt.%/40wt.%) and PA-6/SEBS-*g*-MA (70wt.%/30wt.%). Three methods of mixture were evaluated: MI (master PA-6 + rubber), MII (master rubber + PA-6) and MIII (PA-6/ rubber / nanoparticles). The mixtures were characterized by: Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TG), Differential Scanning Calorimetry Analysis (DSC) and mechanical tests (tensile strength and notched Izod impact strength). The composites showed significant increase in the values of the elastic modulus and notched Izod impact strength when compared to the ones for pure PA-6. The samples processed with silica nanoparticles showed impact strength values exceeding 1000 J/m, whereas the materials processed with the other particles showed values above 500 J/m, characterizing them as super-tough materials. The preparation method that showed the best compromise between stiffness and impact strength was MI. The nanoparticles that yielded the best mechanical properties were silica and Cloisite Na<sup>+</sup>.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina de uma argila do grupo esmectita <sup>[47]</sup> .....	13
Figura 2. Micrografia (TEM) mostra Crazes iniciados na interface entre argila e matriz <sup>[68]</sup> .....	17
Figura 3. Micrografias de TEM de nanocompósitos de PA-6/Cloisite 30B, processados em extrusora dupla rosca. A um processamento, B dois processamentos e C três processamentos <sup>[69]</sup> .....	17
Figura 4. Micrografia obtida por TEM da mistura a-PA/EOR/argila <sup>[86]</sup> .....	21
Figura 5. Imagem de MEV para (A) Blenda PA/PS (70/30) e (B) PA-6/PS/MMT (70/30/6,7) <sup>[87]</sup> .....	22
Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da blenda PA6/ABS com 2%, a e b nano-sílica hidrofílica e c, d nano-sílica hidrofóbica <sup>[90]</sup> .....	24
Figura 7 Estrutura química dos três monômeros formadores do PVB. ....	29
Figura 8. Estrutura química do trietileno glicol di-2-etil hexanoato. ....	29
Figura 9 Fluxograma das etapas de processo para obtenção das misturas. ....	32
Figura 10. Aparato experimental para controle de alimentação de argila em forma de pó na extrusora. ....	37
Figura 11. Síntese dos resultados mecânicos para misturas PA-6/PVB (60/40) .....	44
Figura 12. Síntese dos resultados mecânicos para misturas PA-6/SEBS (60/40) .....	46
Figura 13. Síntese dos resultados mecânicos para misturas PA-6/SEBS (70/30) .....	48
Figura 14. Imagem de MEV das nanocargas. ....	51
Figura 15. Análises de difração de Raios-x das argilas Cloisite, Laponita RD e Braskel.....	52
Figura 16. Módulo de elasticidade para amostras de PA-2x, e misturas PA-6/PVB sem e com adição de argilas. ....	54
Figura 17. Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe para PA-6, nanocompósitos de PA-6 com adição de nanocargas e misturas PA-6/PVB com e sem adição de 5% de nanocargas. ....	56

Figura 18. Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostra de PA-6 com adição de nanocargas.....	57
Figura 19. Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostras de PA-6 2x, e misturas de PA-6/PVB com e sem adição de argila. .	58
Figura 20. Análises de TG das amostras PA-6 2x, misturas PA-6/PVB e PA-6/PVB/Cloisite MI. ....	59
Figura 21. DTG das amostras de PA-6 2x, filme de PVB e misturas PA-6/PVB pura e PA-6/PVB/ Cloisite MI. ....	60
Figura 22. Curva de DSC região de Cristalização para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/PVB sem e com adição de nanocargas. ....	63
Figura 23. Curva de DSC região de Fusão para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/PVB sem e com adição de nanocargas. ....	64
Figura 24. Micrografias de MO das amostras PA-6/PVB (60/40) e PA-6/PVB/argila (60/40/5) para as diferentes argilas e métodos de preparação. ...	66
Figura 25. Microscopia eletrônica de Varredura para amostras PA-6/PVB (60/40) e PA-6/PVB/Cloisite (60/40/5), PA-6/PVB/Brasgel (60/40/5) e PA-6/PVB/Laponita (60/40/5) para as e métodos I e III. ....	67
Figura 26. Análise de DRX das misturas processadas com argila Cloisite. ....	70
Figura 27. Análise de DRX das misturas processadas com argila Brasgel.....	71
Figura 28. Análise de DRX das misturas processadas com argila Laponita. ...	71
Figura 29. Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/PVB/nanocargas .....	73
Figura 30. Módulo de elasticidade para as amostras PA-2x, PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5).....	76
Figura 31. Resultados de Resistência ao impacto Izod com entalhe para PA-6 com e sem adição de nanocargas e misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas. ....	78
Figura 32. Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostra de PA-6 2x, e misturas de PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas. ....	79
Figura 33. Curvas de DTG para amostras de PA-2x, SEBS, PA-6/SEBS e PA-6/SEBS/Cloisite MI.....	80
Figura 34. Curva de DSC região de Cristalização para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS sem e com adição de nanocargas. ....	82

Figura 35. Curva de DSC região de Fusão para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS sem e com adição de nanocargas. ....	82
Figura 36. Micrografias de MO das misturas PA-6/SEBS (60/40) e amostras de PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5) processadas pelo pelos métodos MI, MII e MIII.....	84
Figura 37. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelos métodos I, II e III.....	85
Figura 38. Imagens obtidas por MEV para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelos métodos I, II e III. ....	87
Figura 39. Imagem obtida por MEV para PA-6/SEBS/LAPONITA MI. ....	88
Figura 40. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/SÍLICA processadas pelos métodos I, II e III.....	89
Figura 41. Micrografia obtida por MEV para a amostra PA-6/SEBS/SILICA MI com ampliação de 100.000x. ....	90
Figura 42. Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/Cloisite e máster de PA-6 e SEBS Cloisite. ....	93
Figura 43 Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/Laponita e máster de PA-6 e SEBS Laponita. ....	94
Figura 44. Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/Sílica e máster de PA-6 e SEBS Sílica.....	94
Figura 45 Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/SEBS/nanocargas.....	97
Figura 46. Módulo de elasticidade para as amostras PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas pelos três diferentes métodos MI, MII e MIII. ....	99
Figura 47. Resultados de Resistência ao Impacto das amostras PA-6 com e sem adição de nanocarga e misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas. ....	101
Figura 48. Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostra de PA-6 2x, e misturas de PA-6/SEBS (70/30) com e sem adição de nanocargas. ....	102



Figura 49. Curvas de DTG para amostras de PA-2x, SEBS, PA-6/SEBS, PA-6/SEBS/CLOISITE MI. ....	103
Figura 50. Curva de DSC região de Cristalização para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS (70/30) sem e com adição de 5% de nanocargas. ....	105
Figura 51. Curva de DSC região de Fusão para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS (70/30) sem e com adição de 5% de nanocargas. ....	105
Figura 52. Micrografias de MO das misturas PA-6/SEBS (70/30) e amostras de PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5) processadas pelo pelos métodos MI, MII e MIII. ....	107
Figura 53. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III. ....	108
Figura 54. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/LAPONITA (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III. ....	109
Figura 55. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/Sílica (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III. ....	110
Figura 56 Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/CLOISITE (70/30/5) e máster de PA-6 e SEBS Cloisite. ....	113
Figura 57 Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/LAPONITA (70/30/5) e máster de PA-6 e SEBS Laponita. ....	113
Figura 58 Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/SÍLICA (70/30/5) e máster de PA-6 e SEBS Sílica. ....	114
Figura 59 Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/PVB/nanocargas. ....	116

## Lista de Tabelas.

Tabela 1. Principais propriedades do filme de PVB.....	28
Tabela 2. Propriedades do plastificante. ....	30
Tabela 3. Propriedades da poliamida-6 MAZMID B260 natural.....	30
Tabela 4. Composição química da Argila Laponita RD. ....	31
Tabela 5. Condições de Processamento por Injeção. ....	38
Tabela 6. Análise de quantitativa de fluorescência de raios-X das amostras Cloisite Na <sup>+</sup> , Brasgel e Laponita RD. ....	50
Tabela 7. Valores de $d_{001}$ das argilas Brasgel, Laponita RD e Cloisite Na <sup>+</sup> . ....	52
Tabela 8. Resultados do ensaio de resistência à tração para PA-6 2x, e misturas PA6/PVB sem e com adição de 5% em massa de argila e máster de PA-6 nanocargas. ....	53
Tabela 9. Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe para amostras PA-6 e misturas PA-6/PVB com e sem adição de argila. ....	55
Tabela 10. Resultado de análise TG das amostras PA-2x, PVB, PA-6/PVB e blendas PA-6/PVB com adição de 5% em massa de nanocarga. ....	61
Tabela 11. Resultados de perda ao fogo para amostras de PA-6/PVB com adição de argilas.....	62
Tabela 12. Resultados de DSC para PA-6, PVB Misturas PA-6/PVB com e sem adição de nanocargas.....	64
Tabela 13. Resultados da análise quantitativa das micrografias: $d_n$ = diâmetro.....	68
Tabela 14. Razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz das misturas estudadas, para a taxa de cisalhamento de $10.000s^{-1}$ . ....	69
Tabela 15. Distância Interplanar $d_{001}$ , das Misturas PA-6/PVB/nanocarga e máster PA-6/nanocarga. ....	72
Tabela 16. Resultados de resistência a tração para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS e misturas PA-6/SEBS/nanocargas, processadas por diferentes métodos. ....	75
Tabela 17. Resultados de Resistência ao Izod com entalhe para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS e misturas PA-6/SEBS/nanocargas, processadas por diferentes métodos.....	77

Tabela 18. Resultados TG e DTG para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/30), processadas por diferentes métodos. ....	81
Tabela 19. Resultados de DSC para PA-6, SEBS, Misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas. ....	83
Tabela 20. Resultados da análise quantitativa da morfologia das misturas PA-6/SEBS sem e com adição de nanocargas. ....	91
Tabela 21. Razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz das misturas estudadas, para a taxa de cisalhamento de $10.000s^{-1}$ . ....	92
Tabela 22. Valores da distancia interplanar $d_{001}$ para amostras das argilas puras e para as misturas PA-6/argilas e PA-6/SEBS/Argilas.....	95
Tabela 23. Resultados de resistência a tração para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas por diferentes métodos.....	98
Tabela 24. Resultados de Resistência ao Izod com entalhe para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas por diferentes métodos. ....	100
Tabela 25. Resultados de análise térmica para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas por diferentes métodos.....	104
Tabela 26. Resultados de DSC das amostras PA-6, e Misturas PA-6/SEBS (70/30) sem e com adição de 5% de nanocargas. ....	106
Tabela 27. Resultados da análise quantitativa das micrografias obtidas por MEV. ....	111
Tabela 28. Razão de viscosidade das amostras estudadas. ....	112
Tabela 29. Resultados de DRX das argilas e misturas PA-6/SEBS/nanocargas .....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-PA - Poliamida amorfa

ASTM - American Society for Testing and Materials

-*block*- - Copolímero de Bloco

-*co*- - Copolímero Não Especificado

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX - Difração de Raios-X

EOR - Copolímero de etileno-octeno

EOR-g-MA - Elastômero etileno-octeno grafitizado com anidrido maléico

EPR-*graft*-MA - Copolímero de etileno-propileno grafitizado com anidrido maléico

EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

-*graft*- - Copolímero grafitizado ou enxertado

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT - Argila Montmorilonita

MO - Microscopia Óptica

PA-6 - Poliamida-6

PC - Policarbonato

PCN - Polymer clay nanocomposite

PMMA - Poli(metil metacrilato)

PP - Polipropileno

PVB - Poli(vinil butiral)

-*ran*- - Copolímero randômico

SEBS - estireno-*block*-(etileno-*co*-butileno)-*block*-estireno

SEBS-*graft*-MA - [estireno-*block*-(etileno-*co*-butileno)-*block*-estireno]-*graft*anidridoMaléico

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

UFABC – Universidade Federal do ABC

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

## Sumário

1.Introdução.....	1
<b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>2.MISTURAS POLIMÉRICAS (BLENDAS) .....</b>	<b>4</b>
2.1. Efeito do Compatibilizante em Misturas Poliméricas. ....	5
2.2. Tenacificação de Polímeros a Partir da Adição de Fase Borrachosa. ..	6
2.3. Tenacificação de Polímeros a Partir da Adição de uma Fase Rígida ...	9
2.3.1. Nanocompósitos de Matriz Polimérica. ....	11
2.3.1.1. Nanocompósitos com Matriz PA-6.....	16
2.4. Nanocargas como Agente Compatibilizante para Mistura poliméricas	18
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Materiais .....</b>	<b>28</b>
3.1.1. Polímeros.....	28
3.1.2. Nanocargas .....	30
<b>3.2. Métodos .....</b>	<b>32</b>
3.2.1. Métodos de Obtenção das Misturas.....	33
3.2.1.1. Obtenção da Blenda PA-6/filme de PVB (60/40) (sem adição de argila) .....	33
3.2.1.2. Obtenção das blendas PA-6/SEBS-g-MA (60/40) e (70/30) (sem adição de nanocargas). ....	34
3.2.1.3. Métodos de Obtenção das blendas com adição de nanocargas. ....	34
<b>3.3. Caracterizações das Misturas e Materiais.....</b>	<b>38</b>
3.3.1. Análises Térmicas: DSC e TG.....	38
3.3.2. Ensaio Mecânicos de Resistência à Tração.....	39
3.3.3. Ensaio Mecânicos de Resistência ao Impacto Izod com Entalhe. ....	40
3.3.4. Avaliação da Morfologia das Misturas.....	40
3.3.5. Análises de Fluorescência de Raio-X.....	41

3.3.6. Análise de Difração de Raios-X. ....	41
3.3.7 Reologia Capilar .....	42
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>
4.1. Síntese dos Resultados .....	43
4.1.2. Síntese dos Resultados Obtidos Para a Mistura PA-6/PVB (60/40) ..	44
4.1.3. Síntese dos Resultados Obtidos Para a Mistura PA-6/SEBS (60/40). 46	
4.1.4. Síntese dos Resultados Obtidos Para a Mistura PA-6/SEBS (70/30). 48	
4.2. Resultados e Discussões. ....	50
4.2.1 Caracterizações das Nanocargas.....	50
4.2.2. Misturas (blendas) PA-6/PVB (60/40) Com e sem adição de nanocargas. .....	53
4.3. Misturas (Blendas) PA-6/SEBS-g-MA (PA-6/SEBS) (60/40) com e sem Adição de Nanocargas.....	75
4.4. Misturas PA-6/SEBS-g-MA (70/30) com e sem Adição de Nanocargas ...	98
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES. ....</b>	<b>118</b>
5.1 Contribuições para Ciência .....	119
5.2 Trabalhos futuros .....	119
<b>CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>120</b>

## 1. Introdução

Atualmente, há uma incessante busca por novos materiais, sendo que é imprescindível que estes apresentem elevado desempenho, baixo peso, custo acessível, tempo de vida alto, e, atrelado a isso, que possam ser recicláveis, minimizando futuros impactos ambientais. Dentre a gama de materiais conhecidos, os polímeros têm ganhado especial atenção por preencherem, de forma satisfatória, os requisitos listados acima. Entretanto, o desenvolvimento de novos materiais a partir da obtenção de novas macromoléculas poliméricas apresenta custo relativamente elevado. Como alternativa tem-se recorrido às misturas poliméricas (blendas), que consistem na mistura mecânica de dois ou mais polímeros ou copolímeros, onde o resultado final apresenta um sinergismo (ou balanço) entre as propriedades das fases formadoras da mistura. Blendas podem apresentar propriedades atraentes, associadas a um baixo custo, quando comparado ao desenvolvimento de um novo monômero.

Dentre as blendas, as tenacificadas com borracha proporcionam elevada resistência ao impacto, quando comparado a resistência da fase matriz pura. Esta classe de material apresenta como efeito colateral a queda nos valores de módulo de elasticidade. Uma solução para a perda em rigidez observada em blendas tenacificadas com borracha é a adição de cargas inorgânicas, que ao contrário da fase borrachosa, conferem ganho em rigidez, muitas vezes acompanhado por perdas na propriedade de resistência ao impacto [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. A adição simultânea de dois tipos de carga, borracha e carga inorgânica, à mesma matriz representa um balanço entre as propriedades de rigidez, resistência mecânica e tenacidade, muito desejado em peças de engenharia, sendo amplamente utilizadas na confecção de partes internas e externas de veículos [5, 6].

Uma nova classe de materiais vem sendo extensivamente estudada, que são os nanocompósitos poliméricos (PCN). Esses materiais são compostos por um polímero (fase matriz) ao qual é adicionada uma pequena quantidade de carga em tamanho nanométrico. Geralmente, se adiciona à matriz de 3 a 10% em massa de carga em tamanho nanométrico, sendo que esta carga deve

apresentar ao menos uma das três dimensões em escala nanométrica. Os PCN apresentam quando comparados a fase matriz pura, ganhos expressivos em propriedades como: mecânicas, resistência a flama, barreira a gás, entre outros.

A literatura científica descreve que quando argila é adicionada em blendas poliméricas, a carga pode atuar como compatibilizante, reduzindo coalescência, tamanho da fase dispersa e a tensão interfacial entre os componentes da blenda [8, 9]. Trabalhos que relatam [9, 10, 11] a adição de argila ou nanoesferas de sílica (com diâmetro de partícula médio em escala nanométrica) em blendas tenacificadas com borracha mostraram que estas cargas podem atuar como agente tenacificante. Alguns compósitos com argila ou sílica apresentaram propriedades mecânicas superiores às obtidas com adição de cargas inorgânicas convencionais.

Este trabalho tem por objetivo a adição de partículas de argila esmectítica natural (Cloisite Na<sup>+</sup> e Bragel) e argila sintética Laponita RD à blenda formada por Poliamida-6 (PA-6)/filme de poli(vinil butiral) (PVB) e a adição de esmectítica natural (cloisite Na<sup>+</sup>), sintética Laponita RD e nanopartículas de Sílica amorfa hidrofílica (Aerosil 200) às blendas Poliamida 6/ Estireno-*bloco*(etileno-*co*-butileno)-*bloco*-estireno modificado com anidrido maléico (PA-6/SEBS-*g*-MA) nas proporções em massa de (60/40 e 70/30). A blenda PA-6/filme de PVB foi extensivamente estudada pela Dra. Ticiane Valera [12], do PMT-EPUSP. Os estudos que envolveram as propriedades mecânicas da blenda mostraram que a resistência ao impacto da Poliamida-6 aumenta em até 1000% com a adição de filme de PVB. Como toda blenda tenacificada, apresentou queda nos valores de módulo de elasticidade em função do aumento da concentração de fase borrachosa. Comportamento mecânico semelhante pode ser observado para a blenda comercial PA-6/SEBS-*g*-MA [13, 14, 15]. Uma argila, ao ser adicionada às blendas PA-6 / filme de PVB e PA-6/SEBS-*g*-MA, poderia atuar como modificadora de impacto, recuperando ao menos parcialmente a rigidez do polímero matriz, e/ou atuando como um compatibilizante. A otimização da microestrutura dos compósitos obtidos, e conseqüentemente de suas propriedades mecânicas, foi estudada por variação das condições de processamento, do tipo de carga nanométrica



(argila e sílica) e da morfologia da carga (argilas esmectíticas lamelares, com apenas uma dimensão nanométrica, e nanoesferas de sílica, carga esférica, com as três dimensões em escala nanométrica).

A seguir será apresentada uma revisão da literatura. Nesta revisão será abordada uma breve introdução a blendas (misturas poliméricas) assim como os diversos tipos de morfologia de blendas. O efeito do agente compatibilizante em blendas. Tenacificação de blendas com adição de borracha e em especial a tenacificação com adição de cargas em escala nanométricas.

## CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2. MISTURAS POLIMÉRICAS (BLENDAS)

Misturas poliméricas vêm sendo extensivamente estudadas devido à melhor viabilidade econômica quando comparada ao desenvolvimento de uma nova molécula. Essas podem ser definidas como uma mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros. Os polímeros formadores da mistura podem ser miscíveis ou imiscíveis. Na maior parte dos casos a mistura é termodinamicamente imiscível, o que resulta em um material com mais de uma fase, onde as fases podem apresentar ou não boa adesão. Misturas que apresentam propriedades mecânicas pobres, em que a incorporação da fase dispersa na matriz acaba por introduzir concentração de tensão, devido à baixa adesão entre as fases, podem ser compatibilizadas. A compatibilização proporciona melhor adesão entre os componentes da mistura, possibilitando a transferência de tensão entre as fases e, conseqüentemente, evitando que fenômenos de fratura ocorram na interface matriz/fase dispersa. Estas misturas compatíveis ou devidamente compatibilizadas apresentam uma combinação sinérgica das diferentes propriedades exibidas pelos materiais formadores, e como resultado desta combinação tem-se um novo material, com uma grande gama de aplicabilidade [12, 16, 17].

As propriedades que uma dada mistura polimérica exhibe estão diretamente relacionadas à sua morfologia, que por vez depende das características reológicas dos polímeros que a formam, da compatibilidade entre seus componentes, das condições de processamento e da composição da mistura. Os tipos mais freqüentes de morfologias são<sup>[18]</sup>:

- ✓ Dispersão de gotas (polímero A disperso minoritariamente na matriz polimérica B). Nas misturas que apresentem este tipo de morfologia, o tamanho e a distribuição do tamanho da fase dispersa são os fatores que determinarão as propriedades finais.
- ✓ Dispersão de bastonetes (bastonetes do polímero A disperso minoritariamente na matriz polimérica B).

- ✓ Morfologia lamelar ou co-contínua. As fases se apresentam dispostas de maneira intercalada, em forma de lâminas.
- ✓ Morfologia fibrilar. Apresentam fibras das fases dos polímeros direcionadas no sentido onde houver um escoamento forçado.

Controlando a morfologia de uma dada mistura é possível obter melhora em propriedades como a resistência ao impacto (blendas tenacificadas); propriedades de barreira; processabilidade do material e redução de custos por meio da diluição de um polímero em outro. Possibilidades estas que tornam os estudos em misturas poliméricas extremamente atraentes tanto a nível acadêmico quanto industrial [12, 16, 17]. Para a obtenção de uma mistura com propriedades atraentes se faz necessário, na maioria das vezes, a adição de um terceiro componente (agente compatibilizante) à mistura, este por vez irá alterar propriedades das interfaces fazendo com que a mistura final apresente um melhor sinergismo. Desta forma, conhecer o efeito que este terceiro componente gera na mistura é de extrema importância.

## **2.1. Efeito do Compatibilizante em Misturas Poliméricas.**

Uma vez que misturas poliméricas são, na maioria das vezes, termodinamicamente imiscíveis, faz-se necessária a compatibilização do sistema através de um terceiro componente chamado de agente compatibilizante.

O agente compatibilizante ao ser adicionado à mistura deve ser capaz de melhorar as propriedades entre as interfaces, possibilitando uma melhor compatibilização (adesão) entre as fases. O objetivo de seu uso consiste em melhorar as propriedades relativamente pobres devido à baixa adesão na interface entre fases, que acabam por concentrar tensão no material. Esta compatibilização pode ser realizada por diferentes métodos:

- ✓ adição de copolímeros em bloco ou grafitizados;
- ✓ funcionalização
- ✓ utilização de cargas nanométricas rígidas como agente tenacificante.

A adição de copolímero em bloco ou grafitizado é bastante usual na compatibilização de misturas poliméricas. Essa adição pode gerar uma interação específica ou até mesmo uma reação química na interface entre as fases, melhorando a adesão, o que facilita a transferência de tensão.

A compatibilização de blendas por funcionalização é realizada através da modificação química de um dos componentes da blenda. Com a funcionalização, um dado grupo funcional é capaz de reagir quimicamente e através dessa reação, a mistura que inicialmente era incompatível torna-se compatível<sup>[17, 18]</sup>.

A utilização de cargas nanométricas rígidas como agente compatibilizante vem sendo bastante discutida na literatura, este tema será abordado em tópico posterior.

## **2.2. Tenacificação de Polímeros a Partir da Adição de Fase Borrachosa.**

Polímeros tenacificados têm recebido, ao longo do tempo, muita atenção por apresentarem propriedades de resistência ao impacto extremamente superiores às dos polímeros puros. Por esse motivo, despertam grande interesse, tanto acadêmico quanto industrial. Na literatura, tem sido reportada uma grande gama de trabalhos que tratam sobre as diversas técnicas para se aumentar a tenacidade de polímeros<sup>[6, 10, 19, 20, 21, 22, 23, 24]</sup>.

O aumento em tenacidade pode ser descrito como aumentar a capacidade do material em absorver energia quando sujeito a um esforço, por unidade de área ou de volume, para romper a energia de coesão entre as moléculas e formar uma nova superfície. Desta forma, conhecer as possíveis formas de se tenacificar uma mistura é de extrema importância. A resistência ao impacto dos materiais poliméricos pode ser melhorada de três formas<sup>[7]</sup>:

- ✓ Modificando a morfologia cristalina dos polímeros (para o caso de polímeros semicristalinos);
- ✓ Incorporando uma fase borrachosa discreta a um polímero
- ✓ Adicionando um reforço a uma matriz polimérica.

Neste tópico, maior ênfase será dada a tenacificação por adição de fase borrachosa, sendo posteriormente tratada a adição de reforços como, por exemplo, cargas rígidas.

O processo de modificação de polímeros através da mistura com borracha tem por objetivo o aumento da resistência ao impacto, sendo o processo denominado tenacificação (*toughening*) e a borracha denominada de agente tenacificante ou modificador de impacto [7, 25, 26].

Em misturas tenacificadas com borracha, a função do agente tenacificante é atuar como um concentrador de tensão. Ou seja, caso o material seja submetido a uma tensão de tração, a tensão localizada, imposta à matriz que se encontra nas vizinhanças da partícula de borracha (zona de dissipação de energia), será ampliada por um fator de concentração de tensão local. A matriz) deformará localmente, como resposta a este campo de tensão localizado, evitando, assim, uma falha catastrófica do material [27, 28, 29]. A concentração de tensão, que dá início ao escoamento local da matriz, representa uma primeira etapa de um processo complexo. Caso a tensão total aplicada continue a aumentar, a matriz continuará se deformando e a falha pode ser gerada pela ocorrência simultânea ou não de dois mecanismos:

- ✓ escoamento por cisalhamento (*shear yielding*)
- ✓ multimicrofibrilamento (*crazing*)

Quando a tensão para iniciação de multi-microfibrilamentos é menor do que a tensão de escoamento o mecanismo de falha é do tipo multi-microfibrilamento e as partículas de borracha dispersas na matriz atuam como iniciadoras de microfibrilamentos, entretanto, quando a tensão para iniciação de multi-microfibrilamentos é maior do que a tensão de escoamento a matriz irá

falhar por escoamento por cisalhamento e, neste caso, as partículas de borracha atuam como iniciadoras do processo de escoamento. Uma mistura dos dois tipos de falha ocorre quando os valores das tensões para iniciação de multi-microfibrilamentos e de escoamento são próximos ou quando existe uma interação entre as regiões de microfibrilamentos e de escoamento [4, 7, 12, 24, 30].

Quando uma matriz polimérica é tenacificada, há vários parâmetros que podem influenciar a resposta do material à solicitação mecânica, podendo determinar o mecanismo de falha e a eficiência do processo de tenacificação, tais como: a microestrutura da amostra, o tipo de borracha, o tamanho e a distribuição das partículas de borracha, a temperatura e a adesão polímero / borracha [3, 4, 7, 24, 25].

Com relação à morfologia, observa-se que quanto mais dúctil o polímero matriz, mais efetivo o processo de tenacificação, pois a matriz deverá ser capaz de absorver energia através de múltiplos *crazes* e/ou escoamento por cisalhamento. Se a matriz não for capaz de absorver energia através destes mecanismos quem então deve absorver esta energia são as partículas de borracha, e, neste caso, apenas os mecanismos de cavitação e rasgamento das partículas de borracha serão responsáveis pela tenacificação, o que produz uma modesta melhora em tenacidade [12].

Na literatura existem poucos trabalhos que empregam tanto o PVB puro quanto o filme de PVB na obtenção de misturas poliméricas [27, 31, 32, 33, 34]. Nesses poucos trabalhos, há relatos de que filmes de PVB utilizados no processo de produção de vidros laminados são utilizados como modificador de impacto de PA-6, substituindo o SEBS (estireno-*block*-(etileno-co-buteno)-*block*-estireno) e como compatibilizante para a mistura PP / PA-6, em substituição ao anidrido maléico (que mostra excelente compatibilidade com PP / PA-6). O PVB também foi adicionado à mistura PA-6 / SEBS-*graft*-MA, substituindo parcialmente o SEBS-*graft*-MA ([estireno-*block*-(etileno-co-buteno)-*block*-estireno]-*graft*-anidrido maléico) na mistura. Estes estudos mostraram que para a mistura binária PA-6 / PVB [19], os resultados de análise térmica, via DMTA, não indicaram evidências de miscibilidade, uma vez que uma mistura miscível deve fornecer um único valor de  $T_g$  [35], indicado nessa

técnica pela presença de um único ponto de máximo nas curvas de “E” e  $\tan\delta$  (módulo de perda e fator de perda, respectivamente). Com 10% (em massa) de PVB em PA-6, as partículas dispersas são pequenas, com diâmetro médio de cerca de 1  $\mu\text{m}$ . O módulo de elasticidade e a resistência à tração dos sistemas formados por PA-6 / PVB e PA-6 / SEBS são ambos menores do que os da poliamida pura, sendo que o primeiro sistema apresentou melhores propriedades mecânicas que o último.

Um extenso trabalho sobre o uso do filme de poli(vinil butiral) (PVB) como agente tenacificante para a Poliamida-6 foi desenvolvido pela professora Ticiane S. Valera, sob supervisão da profa. Nicole Demarquette. Os resultados obtidos mostraram que as misturas formadas por poliamida-6 (PA-6) / filme de PVB apresentam queda nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade, em relação à PA-6 pura, mas todas as misturas apresentam melhora substancial na resistência ao impacto, sendo que as misturas com 40% em massa de filme de PVB resultaram em materiais super tenazes (valores de resistência ao impacto Izod com entalhe acima de 500 J/m) [12, 34].

No presente trabalho, diferentes cargas rígidas (Cloisite NA<sup>+</sup>, Brasgel, Laponita RD e nanopartículas de sílica) foram adicionadas as blendas PA-6/filme de PVB e PA-6/SEBS-*g*-MA no objetivo de (aumentar o módulo de elasticidade cujo valor reduz devido a tenacificação e no objetivo de compatibilizar a blenda). O próximo tópico versará sobre a tenacificação de polímeros através da incorporação de cargas rígidas.

### **2.3. Tenacificação de Polímeros a Partir da Adição de uma Fase Rígida**

Assim como a incorporação de uma fase borrachosa, o aumento em tenacidade de um polímero pode também ser obtido por incorporação de um reforço ou uma carga rígida. Este reforço pode ser, por exemplo, fibras de vidro, que quando adicionadas às matrizes puras podem aumentar sua rigidez, resistência à tração, resistência térmica e a estabilidade dimensional das peças

injetadas [6, 36, 37, 38]. Neste trabalho, o tipo de reforço que será enfatizado são os não fibrilares, representados pelo carbonato de cálcio natural, microesferas de vidro, entre outros.

Quando matrizes dúcteis são tenacificadas usando como agente tenacificante materiais rígidos, o mecanismo de tenacificação não é muito diferente do encontrado em sistemas matriz / borracha. No caso de cargas rígidas, ao invés de ocorrer cavitação no interior das partículas de borracha, a cavitação ou o descolamento ocorre na interface matriz-partícula, mas é igualmente efetiva. Com o descolamento das partículas na interface, o acúmulo de tensão triaxial também é localmente aliviado, ocorrendo uma redução na tensão de escoamento da mistura e uma vez sob tensões biaxiais, o escoamento por cisalhamento é substancialmente favorecido. O escoamento, além de absorver grande quantidade de energia, também atuará como uma barreira à propagação de trincas que forem eventualmente formadas [25, 39, 40].

Ao comparar sistemas tenacificados com borrachas com sistemas tenacificados com cargas rígidas, pode-se observar que com a adição de 20 a 25%, em volume, de partículas rígidas, como o carbonato de cálcio, a uma matriz dúctil, obtém-se um aumento no módulo de elasticidade de aproximadamente 35%, enquanto que com as mesmas concentrações de borracha na matriz tem-se uma redução dessas propriedades, proporcional à quantidade ganha com a adição da carga rígida. Por estes motivos, há autores [39, 40] que propõem que a adição de cargas rígidas à matrizes dúcteis pode trazer mais benefícios à matriz do que a adição de cargas borrachosas, uma vez que uma melhora simultânea em rigidez e resistência ao impacto pode ser obtida.

A adição de elastômero a polímeros dúcteis melhora a tenacidade destes polímeros e o principal efeito colateral é a inevitável queda do módulo de elasticidade, ou seja, da rigidez, em relação ao polímero original [25, 40, 41], efeito esse não observado com a adição de carga rígida [6, 22, 25, 40]. Tendo em mente estes diferentes comportamentos, foi proposta, então, a mistura entre os dois tipos de materiais, carga rígida e carga borrachosa, à mesma matriz, para que se possa obter um material que apresente um balanço entre as



propriedades de rigidez, resistência mecânica e tenacidade. Diversos trabalhos da literatura vêm relatando esse efeito, utilizando diferentes tipos de carga rígida e de borracha [6, 23, 36, 42].

Apesar das controvérsias ainda existentes sobre a relação estrutura-propriedade presente nos estudos que reportam sistemas multifásicos, o que é praticamente uma constante nesses trabalhos é o fato de que cargas inorgânicas, como as utilizadas neste projeto, podem reverter, ao menos parcialmente, o efeito da perda de rigidez observado nos polímeros tenacificados com borracha. Também é consenso que esta recuperação nas propriedades mecânicas dependerá, assim como no caso da adição de borracha a uma matriz, das características da carga, como tamanho e forma, da concentração utilizada, da distribuição de partículas, da compatibilidade entre os componentes e até mesmo da distância interpartículas [18, 22, 43].

Como as cargas utilizadas neste projeto apresentam ao menos uma das dimensões em tamanho nanométrico, pode-se obter efeitos diferentes dos acima descritos. Assim, os próximos tópicos tratarão, sucintamente, sobre a mistura entre nano-cargas e matrizes poliméricas, ressaltando as melhorias que tais materiais podem apresentar.

### **2.3.1. Nanocompósitos de Matriz Polimérica.**

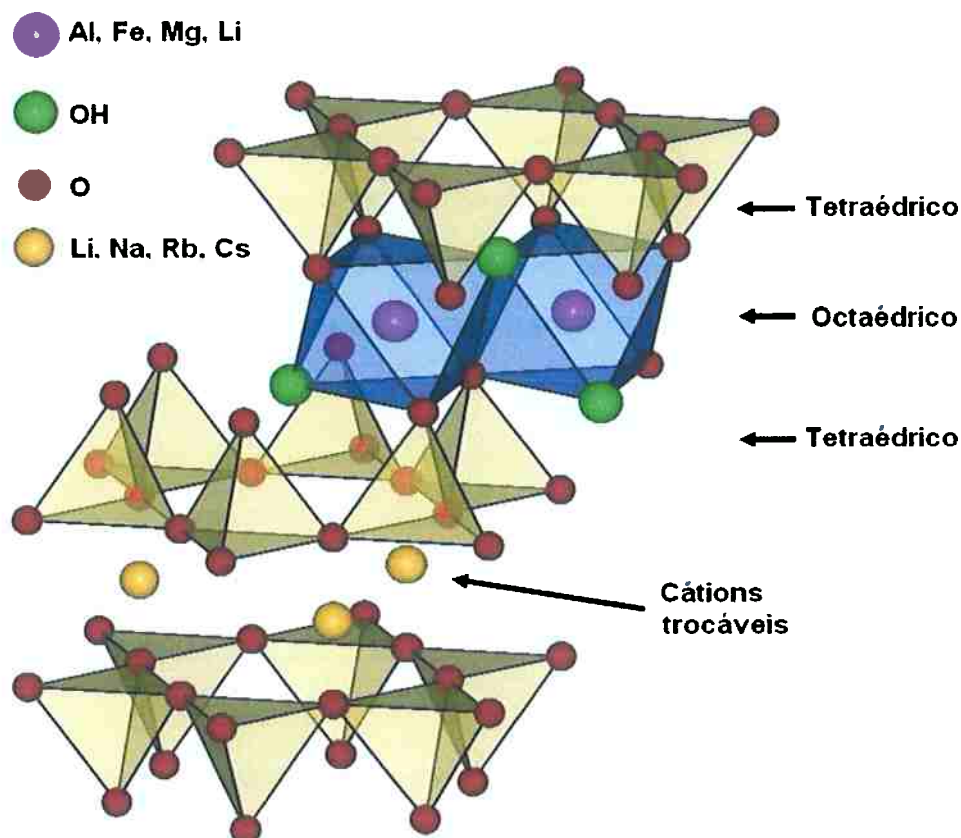
Cargas rígidas como: nanoargilas, nanoesferas de sílica, dentre outras, estão sendo adicionadas em matrizes poliméricas possibilitando o desenvolvimento de uma nova classe de materiais os “nanocompósitos” (*Polymer Nanocomposite*). Estes têm recebido enorme atenção da comunidade acadêmica e industrial, sendo que a adição de pequenas quantidades, geralmente inferiores a 15% em massa, produz resultados semelhantes ou até mesmo superiores as dos compósitos tradicionais.

Os nanocompósitos podem ser definidos como materiais híbridos, em que um dos componentes apresenta ao menos uma das dimensões em escala nanométricas (inferior a 100nm). Nanocompósitos de matriz polimérica são

formados por polímeros contendo pequenas quantidades de nanopartículas dispersas em seu interior. A partir desta definição é possível classificá-los de acordo com o número de dimensões nanométricas <sup>[44]</sup>.

- ✓ Lamelares: apresentam uma dimensão nanométrica. Ex.: silicatos lamelares.
- ✓ Fibrilares e tubulares: apresentam duas dimensões nanométricas. Ex.: nanofibras e nanotubos de carbono, nanowhiskers de celulose.
- ✓ Isodimensionais: apresentam as três dimensões nanométricas. Ex.: nanoesferas de sílica, nanopartículas metálicas, negro-de-fumo.

Dentre as nanocargas utilizadas na obtenção dos nanocompósitos cabe destacar a utilização das argilas. As nanoargilas utilizadas na obtenção de nanocompositos apresentam estrutura cristalina composta por dois planos (folhas) de tetraedros de sílica com uma folha de octaedro de hidróxido de alumínio, constituindo assim uma camada (lamela), que apresenta dimensões com espessura de cerca de 1nm e dimensões laterais variando de 30 nm a até alguns micrometros. Entre as camadas a presença de cátions, o que gera um espaçamento entre as camadas (espaçamento interlamelar ou "galerias") As argilas mais utilizadas na obtenção de nanocompositos são as pertencentes ao grupo das esmectitas, em especial as Montmorilonitas (MMT). A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina de uma argila do grupo esmectita. Para melhorar a afinidade argila/polímero ou para facilitar o processo de intercalação, argilas são tratadas com cátions orgânicos, geralmente sais quaternários de amônio, que substituem os cátions metálicos presentes em seu espaço interlamelar <sup>[45, 46, 47]</sup>.



**Figura 1.** Estrutura cristalina de uma argila do grupo esmectita<sup>[47]</sup>

Os nanocompósitos formados por matriz polimérica e silicatos lamelares (argila do grupo esmectita) podem ser classificados estruturalmente em intercalados e esfoliados. O nanocompósito intercalado é obtido quando as moléculas de um polímero penetram no espaço interlamelar das argilas, aumentando a distância entre as lamelas. Quando a interação entre o polímero e as lamelas de argila é muito grande, chegando a separá-las individualmente, este é classificado como nanocompósito esfoliado ou delaminado<sup>[48]</sup>. Entretanto, quando a interação entre a argila e o polímero é baixa, não há penetração de polímero no espaço entre as lamelas. Neste caso, obtém-se um microcompósito convencional, em que os cristais microscópicos de argila, chamados de tactóides, se encontram dispersos no polímero. Entretanto, observa-se experimentalmente a presença de microestruturas mistas, ou seja, com a presença de dois ou mesmo dos três tipos de microestrutura num

mesmo material, sendo o mesmo classificado de acordo com a estrutura predominante.

Utracki [49] propõe bases fundamentais para a interação entre polímero e argila na formação de nanocompositos. Com relação à adsorção molecular, o autor afirma que devido à elevada energia de superfície dos sólidos cristalinos gera-se uma adsorção e imobilização de moléculas na superfície. Experiências e modelos matemáticos sugerem que a mobilidade da cadeia é reduzida. Em geral, a espessura da camada de moléculas em cada lado da superfície da argila é de 4 à 6 nm, o que multiplica o teor de sólido por um fator de 9 à 13, dificultando a mobilidade. Entretanto, a mobilidade macromolecular aumenta exponencialmente com a distância, a partir da superfície da argila, atingindo grande mobilidade a partir de 100 a 120nm. Logo, camadas com baixa mobilidade dificultam a dispersão da argila. A redução em volume livre causada pela presença de argila no polímero é equivalente a uma redução da temperatura em 50°C. Para o máximo valor de empacotamento, pode-se considerar que: suspensões de esferas rígidas monodispersas mudam o comportamento de líquido para sólido quando a fração volumétrica de líquido excede um valor crítico de  $\phi_c \approx 0,62$ . Quando esferas rígidas são substituídas por partículas anisométricas, as propriedades também mudam o valor crítico. No entanto, essa mudança está relacionada com o volume envolvido, isto é, o volume necessário para partícula possuir uma rotação livre. Assumindo que para discos monodispersos com diâmetro  $d$  e espessura  $t$  (razão de aspecto:  $p=d/t$ ) o raio do volume envolvido é:  $V_{\text{envolvido}}/V=2p/3$ . Muitas argilas comerciais possuem  $p \approx 280$ , portanto,  $\phi_c \approx 0,0033$ . Sendo assim, a esfoliação completa só é possível quando  $\phi \leq \phi_c$ . Após a mistura no estado fundido, os agregados de argila são quebrados e as macromoléculas difundem no espaço interlamelar, facilitando assim a delaminação. A difusão ocorre quando o polímero e a argila possuem afinidade físico-química adequada e quando há espaço interlamelar suficiente, ou seja:  $d_{001} > 1,35\text{nm}$ . Evidentemente, o processo deve levar a redução da energia livre do sistema,  $\Delta G_{\text{mistura}}$ . Enquanto a termodinâmica determina o potencial para a dispersão de argilas, a cinética decide até que ponto o processo pode progredir. Em geral, a presença de cargas microscópicas melhora a resistência mecânica e a rigidez de polímeros através

da redução da mobilidade das cadeias poliméricas. Porém, partículas de argila são materiais frágeis, podem contrariamente as partículas inorgânicas acima descritas, diminuir muito a resistência ao impacto em relação ao polímero puro, porque não atuam como concentradores de tensão locais. Na literatura, há trabalhos que comprovam as observações de Utracki como, por exemplo, o descrito por Liu et al.<sup>[50]</sup> o qual relata que com a introdução de partículas de argila em matrizes poliméricas há uma redução no efeito de concentração de tensões. Estes e outros motivos, ainda não bem conhecidos, têm garantido aos nanocompósitos uma resistência ao impacto muito próxima à do polímero puro ou, em alguns casos, até inferior.

Devido à baixa concentração de carga, os nanocompósitos apresentam peso específico do material próximo ao do polímero sem carga, o que o torna extremamente atraente para indústrias como: automobilística e aeroespacial, em que a redução de peso significa redução de custos e melhoria no desempenho. Essas melhorias estão ligadas com incremento em propriedades mecânicas, aumento da estabilidade térmica e da temperatura de distorção térmica, efeito retardante de chama e redução de emissão de fumaça, diminuição da permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos, aumento da condutividade elétrica, melhora da aparência superficial, aumento da resistência química e maior transparência<sup>[51, 52, 53, 54, 55, 56]</sup>.

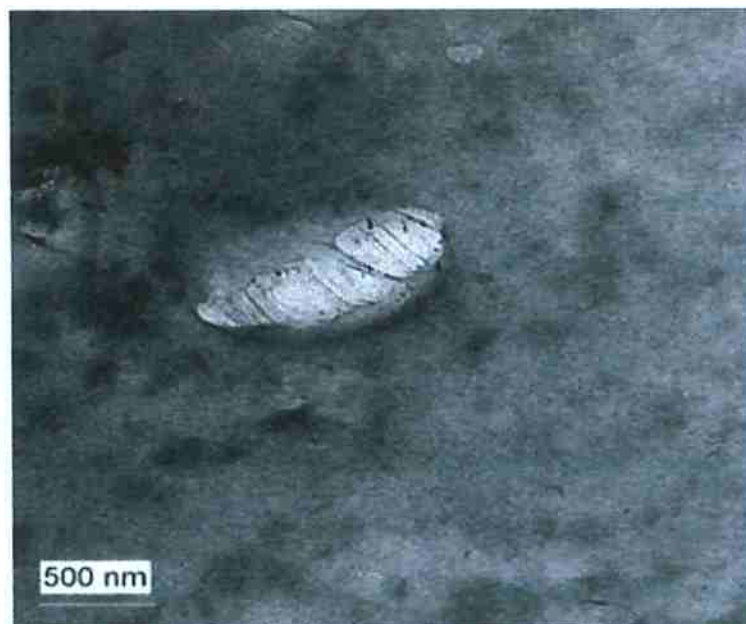
A seguir os nanocompósitos com matriz PA-6 serão tratados de forma mais pontual, visto que um dos métodos de obtenção das misturas realizadas neste trabalho utilizará nanocompósitos de PA-6.

### 2.3.1.1. Nanocompósitos com Matriz PA-6.

Na literatura é possível encontrar uma grande gama de nanocompósitos tendo como matriz PA-6 [11, 15, 43, 49, 52, 57, 58, 59, 60, 61]. Os diversos autores relatam melhoras nas propriedades mecânicas como: aumento do módulo de elasticidade e resistência a tração com o aumento da concentração de argila, melhor estabilidade térmica e redução a flamabilidade, em contrapartida, há decréscimo nas propriedades de tenacidade à fratura [62, 63]. Alguns trabalhos relatam uma mudança na estrutura cristalina da poliamida-6, usualmente da fase  $\alpha$  para fase  $\gamma$ , devido à nucleação provocada pela incorporação de argila [49, 64, 65, 66].

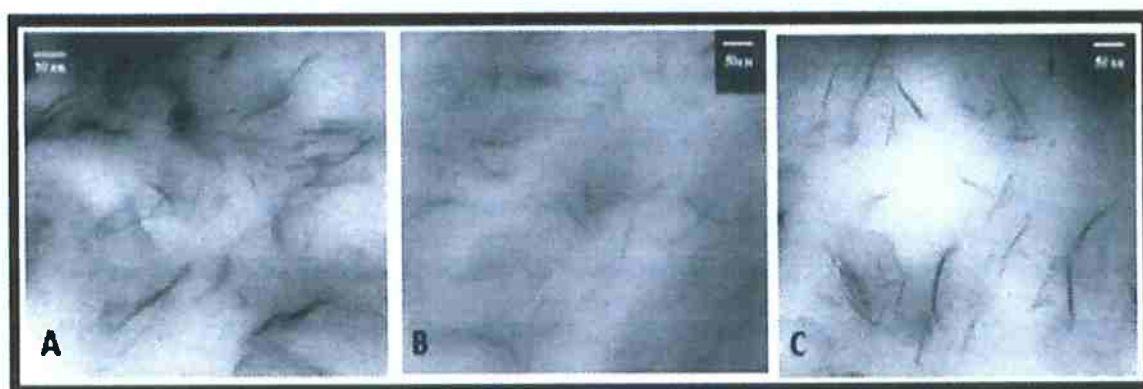
Fashi e Abolghasemi obtiveram resultados expressivos para permeabilidade em filmes de poliamida-6 e nanocompósitos (Pa-6/argila organofílica) em que o coeficiente de difusividade para PA-6 foi de  $15.8 \text{ cm}^2/\text{s}$  e para os nanocompósitos o coeficiente teve, em média, uma redução para cerca de  $5,2 \text{ cm}^2/\text{s}$  [67].

He et al [68] avaliaram os mecanismos de fratura em nanocompósitos de Poliamida-6/argilas organofílicas. Os pesquisadores observaram o efeito da argila na concentração de *crazes* e concluíram que este efeito pode ser explicado através da interação entre a nucleação do *craze* e a sua transformação em microtrinca. Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) indicaram que a nucleação de *craze* ocorreu próximo à interface entre as lamelas da argila e o polímero matriz, como pode ser visto na Figura 2. Medidas de tenacidade à fratura indicaram efeito negativo sobre a tenacidade resultante da adição de argila organofílica. Aparentemente este efeito negativo superou qualquer efeito positivo que possa ter havido a partir da transformação da fase cristalina da matriz de PA-6 para um arranjo mais dúctil.



**Figura 2.** Micrografia (TEM) mostra Crazes iniciados na interface entre argila e matriz <sup>[68]</sup>

Russo et al.,<sup>[69]</sup> avaliaram a reologia e as propriedades mecânicas de nanocompósitos de matriz PA-6 submetidos a reprocessamento em extrusoras de rosca simples e dupla. Os resultados obtidos mostraram que o reprocessamento modifica a morfologia dos nanocompósitos, afetando o grau de esfoliação e as propriedades mecânicas. Nanocompósitos submetidos a três reprocessamentos em extrusora dupla rosca apresentaram melhor e maior dispersão das lamelas de argila, como pode ser observado na Figura 3.



**Figura 3.** Micrografias de TEM de nanocompósitos de PA-6/Cloisite 30B, processados em extrusora dupla rosca. A um processamento, B dois processamentos e C três processamentos <sup>[69]</sup>

Neste trabalho, nanocargas serão adicionadas às blendas PA-6/PVB e PA-6/SEBS-*g*-MA, essas nanocargas possuem tamanho e morfologia diferentes entre si, sendo assim, podem atuar de forma distinta ao serem incorporadas. A fim de conhecer melhor o comportamento de nanocargas quando adicionadas em blendas, o próximo tópico versará sobre a incorporação dessas nanocargas em misturas poliméricas e da possibilidade de atuarem como agente compatibilizante.

#### **2.4. Nanocargas como Agente Compatibilizante para Mistura poliméricas.**

Na literatura há diversos estudos sobre a incorporação de nanocargas em misturas poliméricas. Trabalhos recentes têm avaliado se essas partículas inorgânicas sólidas podem atuar como agente compatibilizante em misturas poliméricas. Lembrando que compatibilizantes atuam como um terceiro elemento em uma mistura, cuja função é de manipular as propriedades interfaciais de dois polímeros imiscíveis. A presença deste terceiro componente deve auxiliar na redução do tamanho da fase dispersa, estabilizar a mistura contra coalescência no estado fundido e assegurar que haja adesão entre a fase dispersa e a fase matriz no estado sólido, melhorando assim as propriedades mecânicas finais. Os compatibilizantes, por sua vez, devem ser miscíveis ou ao menos compatíveis com as fases poliméricas [8, 52,70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 ]

Os fenômenos termodinâmicos envolvidos em misturas poliméricas com adição de nanopartículas podem ser avaliados com base na teoria de Flory-Huggins, em que é possível descrever o efeito da compatibilização de dois polímeros imiscíveis A e B através da adição de um terceiro componente denominado S.

Em um sistema de três componentes (por unidade de volume), S e os polímeros A e B, a energia livre da mistura é dada por:

$$\Delta G_{mist} = \Delta G_{AS} + \Delta G_{BS} - \Delta G_{AB} \quad \text{Equação 1}$$



Os termos subscritos identificam a interação entre os pares. O sistema será termodinamicamente imiscível para valores positivos de  $\Delta G_{AB}$  e miscível para valores negativos de  $\Delta G_{AS}$  e  $\Delta G_{BS}$ . Portanto, se ambos os polímeros apresentarem uma forte interação com a superfície do sólido, S (*filler*), os parâmetros de interação  $\Delta G_{AS}$  e  $\Delta G_{BS}$  dos polímeros A e B com a superfície do sólido são negativos. Nesta situação, a energia livre total da mistura torna-se negativa e a compatibilidade é termodinamicamente impulsionada. Isso é provável de ocorrer entre os componentes imiscíveis. A compatibilidade também é esperada quando o componente sólido (S) é imiscível com ambas as fases, isto é,  $\Delta G_{AS}$  e  $\Delta G_{BS}$  são positivos, mas com uma magnitude inferior à  $\Delta G_{AB}$ . No entanto, a ação de compatibilização da argila organofílica é diferente do compatibilizante convencional devido à química de intercalação da argila <sup>[80]</sup>.

Dentre os estudos que relatam o efeito de argila como agente compatibilizante, os mais relevantes foram os conduzidos pelo grupo do Dr. Mosto Bousmina <sup>[80, 81]</sup>. Os trabalhos envolveram o uso de argilas do grupo esmectita e blendas poliméricas formados por polipropileno/poliestireno e policarbonato (PC)/poli(metil metacrilato) (PMMA). As argilas utilizadas foram modificadas, trocando os cátions interlamelares presentes em sua estrutura por sais quaternários de amônio (denominadas argilas organofílicas).

Os resultados obtidos mostraram que a morfologia e as propriedades mecânicas das blendas foram alteradas em função da presença de argila. Em particular, as blendas de policarbonato/polí(metil metacrilato) apresentaram melhoras significativas nas propriedades mecânicas. Observou-se que a morfologia predominante era formada por lamelas de argilas dispersas ao longo da fase matriz e na interface entre as fases matriz e dispersa. Esta morfologia foi responsável pela estabilidade e redução do tamanho das gotas da fase dispersa. As propriedades reológicas das blendas também foram avaliadas, apresentando aumento nos valores de módulo de elasticidade em relação ao polímero matriz puro. Também se destacaram as melhorias em estabilidade térmica e biodegradabilidade das blendas com argila organofílica, em relação às blendas sem argila. A blenda PC/PMMA com argila apresentou maior afinidade entre matriz e fase dispersa, caracterizada pela redução da

tensão interfacial entre os componentes da blenda que, neste caso, passou a ser composta por matriz de PC e argila e fase dispersa de PMMA <sup>[80, 81]</sup>.

Por fim, através dos estudos realizados pelo grupo do Bousmina observou-se que, em geral, ocorre uma diminuição no tamanho da fase dispersa quando há adição de argila organofílica à mistura. Há três fatores majoritários que apresentam influência na morfologia final da mistura quando se adiciona cargas inorgânicas a uma mistura polimérica <sup>[80,81]</sup>:

- ✓ Quantidade de Carga
- ✓ Tipo de interação entre matriz / carga
- ✓ O tipo de modificador da carga

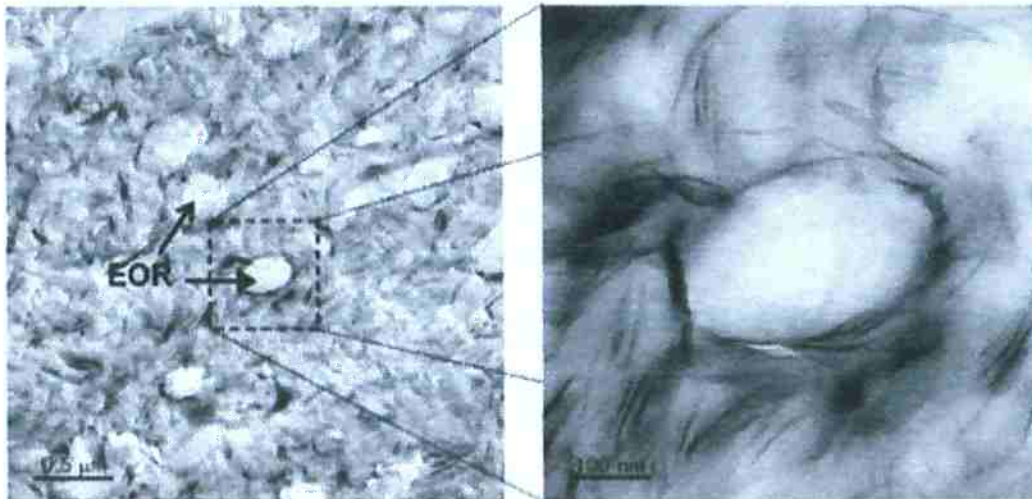
Ao fixar o fator quantidade de argila presente na mistura, os autores propuseram dois mecanismos para o controle do tamanho de gota (fase dispersa) <sup>[70, 80, 81, 82, 83, 84]</sup>.

- ✓ Aumento da viscosidade
- ✓ Aumento da interação entre as duas fases atuando como compatibilizante

Tiwari e Paul <sup>[85]</sup> analisaram misturas PP/ PS com e sem argila montmorilonita (MMT). Em todos os casos PP-*g*-MA foi adicionado ao polipropileno de modo que a argila organofílica estivesse localizada principalmente na fase de PP. Foi observado que a argila atuou como agente compatibilizante reduzindo significativamente o tamanho da fase dispersa. A redução da fase dispersa foi maior para PP com menores valores de viscosidade.

Yoo et al. <sup>[86]</sup> observaram os efeitos da adição de uma argila organofílica sobre a morfologia e as propriedades mecânicas de misturas de poliamida amorfa (a-PA) e etileno-octeno elastômero (EOR) (com e sem anidrido maleico grafitizado), na proporção de (80/20) e 5% em massa de argila organofílica, preparado através de processamento no estado fundido. Foi observado que na

ausência de anidrido maléico a argila funcionou como agente compatibilizante, entretanto, nas misturas com anidrido maleico o mesmo não foi observado, pois a argila migra para o interior da fase dispersa. A Figura 4 mostra uma imagem obtida por TEM, para a mistura a-PA/EOR/argila, sem adição de anidrido maléico.



**Figura 4.** Micrografia obtida por TEM da mistura a-PA/EOR/argila<sup>[86]</sup>

Para misturas a-PA/EOR com 7,0% em massa da argila organofílica ocorreu redução no tamanho da fase dispersa e uma maior regularidade na forma, quando comparado com a mistura sem argila. Estas alterações aparentes no tamanho e na regularidade da fase dispersa podem resultar em dois efeitos concorrentes durante o processamento no estado fundido:

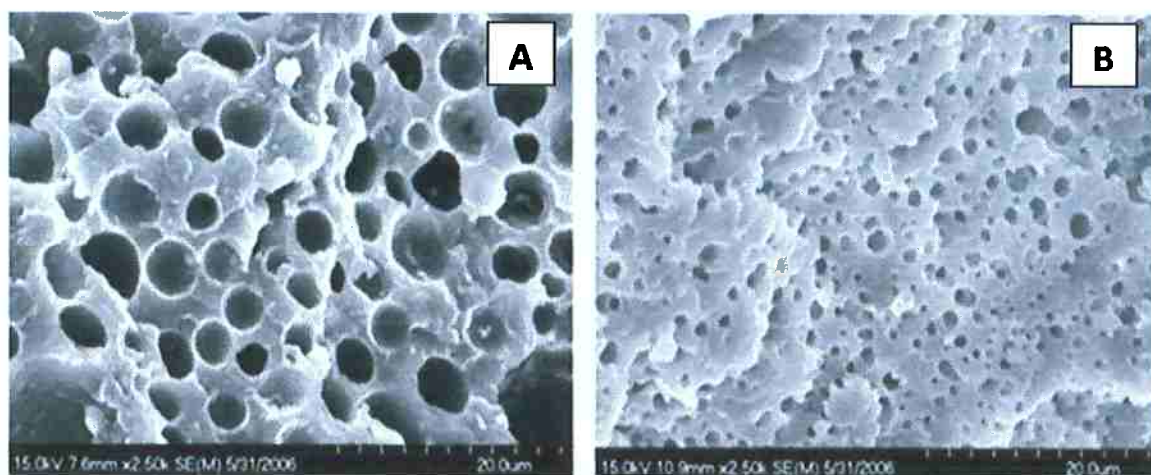
- ✓ um aumento na viscosidade da matriz, devido à presença da argila organofílica;
- ✓ efeito de barreira contra coalescência provocado pelas partículas de argila.

Para sistemas com EOR-g-MA esses efeitos não foram observados. Os autores concluíram que a adição de argila organofílica em misturas com EOR

pode ser um meio eficaz para a redução no tamanho de partícula da fase dispersa e pode aumentar a rigidez da mistura.

No entanto, em misturas com EOR, a rigidez não é melhorada, apesar de ocorrer alterações na morfologia. Já as misturas com EOR-*g*-MA apresentaram melhores resultados de tenacidade à fratura.

Yang et al. <sup>[87]</sup>, estudaram a blenda PA-6/PS/argila e observaram uma redução no tamanho da fase dispersa com a adição de argila. A Figura 5 mostra duas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para misturas de PA-6/Poliestireno (PS) (A) e PA-6/PS/Argila (B).

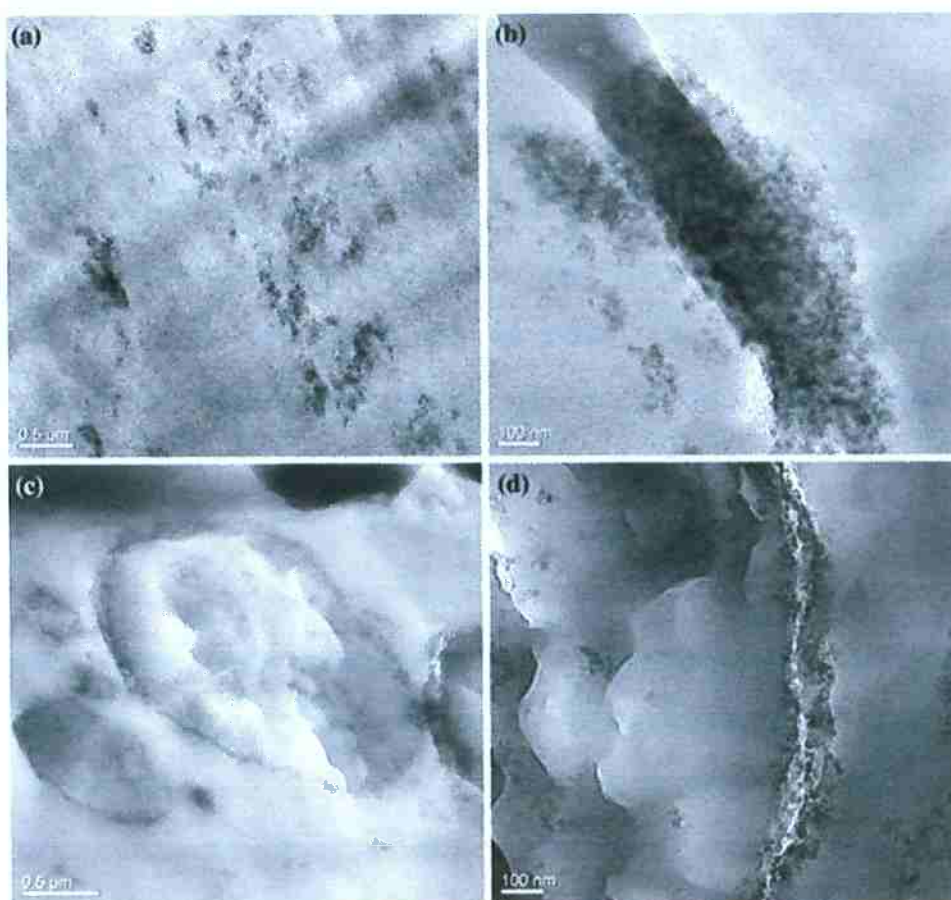


**Figura 5.** Imagem de MEV para (A) Blenda PA/PS (70/30) e (B) PA-6/PS/MMT (70/30/6,7) <sup>[87]</sup>

Kapra <sup>[88]</sup> estudou misturas de PA-6/ Eteno-Propeno (EPR) com argilas *Cloisite* 15A, 20A e 30B. Os resultados obtidos indicam que as argilas podem afetar o tamanho e estrutura da fase elastomérica. O segundo efeito observado foi a formação de morfologia tipo *core-shell*, devido à localização da argila na interface matriz / fase dispersa, o que ocasionou uma melhoria na tenacidade. A tenacificação da fase matriz foi mais efetiva nas amostras com argila 30B (com sal de maior polaridade), que apresentaram morfologia predominantemente esfoliada e uma redução no tamanho da fase dispersa do elastômero EPR.

Elias et al.<sup>[89]</sup> estudaram o efeito de nano-sílica com diferentes polaridades sobre a dispersão de PS em misturas imiscível PP / PS. Concluiu-se que a sílica hidrofílica, presente na fase PS, estabiliza a morfologia devido à redução da tensão interfacial. A sílica hidrofóbica, presente na matriz PP, também estabiliza a morfologia, reduzindo a coalescência da fase dispersa.

Liu et al.<sup>[90]</sup> avaliaram o controle da morfologia e propriedades da mistura PA-6/ABS por meio da distribuição seletiva de nanopartículas de sílica com diferentes características de superfície. Analisou-se misturas de PA-6/ABS (70/30) com adição de 1 e 2% em massa de nano-sílica. Nesse estudo, utilizaram-se dois tipos de sílica, uma hidrofílica (Aerosil A200) e outra hidrofóbica (Aerosil R974). Os resultados mostraram uma redução significativa no tamanho dos domínios da fase dispersa (ABS), atingindo uma redução de cerca de 60% para misturas com sílica hidrofílicas e 33% para misturas com sílica hidrofóbica. As análises por microscopia eletrônica (MEV e TEM) indicaram que nas misturas com sílica hidrofílica as partículas se concentraram majoritariamente na fase matriz (PA-6), sob forma de agregados. Enquanto as misturas com sílica hidrofóbica apresentaram comportamento diferente, as nanopartículas se localizaram preferencialmente na interface, formando uma camada de sílica. A Figura 6 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão da blenda PA-6/ABS com 2% em massa de (a) e (b) nano-sílica hidrofílica e (c), (d) nano-sílica hidrofóbica.



**Figura 6.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da blenda PA6/ABS com 2%, a e b nano-sílica hidrofílica e c, d nano-sílica hidrofóbica <sup>(90)</sup>

Yang, Guo e Yu <sup>[91]</sup> testaram os efeitos da adição de argila montmorilonita organofílica (OMMT) nas propriedades mecânicas da blenda PA-6/PP. Resistência ao impacto, resistência à tração, módulo de elasticidade, resistência à flexão, alongamento na ruptura foram propriedades testadas com diferentes teores de argila. O alongamento na ruptura decresce cerca de 60% com o aumento no teor de argila. As demais propriedades aumentam com teores de argila (medidos até 5% em massa), uma ressalva para a resistência ao impacto que decai drasticamente para adição de 1% em massa de OMMT, e recupera seus valores conforme o teor de argila aumenta.

Nishitani et al.<sup>[92]</sup> observaram em seu trabalho com misturas (PA-6 +Argila)/SEBS ((60+5)/40, fração mássica) que a presença de argila organofílica em PA-6 pode promover a formação de estrutura co-contínua durante a mistura reativa e auxilia na estabilização da morfologia. Verificou-se uma redução no coeficiente de expansão térmica linear das misturas (PA6 +Argila)/SEBS ((60+5)/40) com argila organofílica em comparação com as misturas sem argila organofílica. A temperatura de distorção térmica para as misturas com argila organofílica é mais elevada do que as misturas sem argila organofílica, o que pode levar a formação da estrutura co-contínua. A presença de argila organofílica melhora significativamente a resistência à tração, enquanto o alongamento na ruptura é reduzido.

Jiang et al.<sup>[14]</sup> observaram em seu trabalho com misturas (PA-6 +Argila)/SEBS ((60+5)/40, fração mássica) que a presença de argila organofílica em PA-6 pode promover a formação de estrutura co-contínua durante a mistura reativa e auxilia na estabilização da morfologia. Verificou-se uma redução no coeficiente de expansão térmica linear das misturas (PA6 +Argila)/SEBS ((60+5)/40) com argila organofílica em comparação com as misturas sem argila organofílica. A temperatura de distorção térmica para as misturas com argila organofílica é mais elevada do que as misturas sem argila organofílica, o que pode levar a formação da estrutura co-contínua. A presença de argila organofílica melhora significativamente a resistência à tração, enquanto o alongamento na ruptura é reduzido.

Zhang et al. <sup>[15]</sup> estudaram misturas PA-6/ SEBS-g-MA / Sílica (fração mássica: 76/19/5) preparadas por dois diferentes métodos: Método I, a sílica foi inicialmente incorporada ao SEBS para posterior mistura com a PA-6 (PA-6/( SEBS-g-MA +Sílica)); Método II a sílica foi incorporada a matriz de PA-6 para posterior mistura com SEBS-g-MA ((PA-6+Sílica)/ SEBS-g-MA). Observou-se a formação de pequenos agregados de sílica. As amostras preparadas pelo método I apresentaram morfologia tipo *core-shell* onde as nano-partículas de sílica encapsularam parcialmente a fase SEBS-g-MA. Nas misturas processadas pelo método II, as partículas de sílica se localizaram preferencialmente na fase PA-6. Entretanto, foi possível observar partículas de sílica nos buracos deixados pela extração do SEBS-g-MA. Para todos os sistemas estudados o tamanho da fase SEBS-g-MA foi pequeno, o que indica boa afinidade entre a PA-6 e a fase SEBS-g-MA. Os valores da espessura de ligamento correspondente a matriz,  $\tau$ , para misturas preparadas pelo método I foram de 24nm, para sílica A (Aerosil 200), e de 26nm, para sílica B (R974). Já as amostras preparadas pelo método II apresentaram valores de espessura de ligamento de 106nm, para sílica A, e 137nm, para sílica B. Esses valores de espessura de ligamento da matriz se apresentaram abaixo dos valores freqüentemente aceitos pela literatura para PA-6, que é entre 0,2 e 0,3 $\mu$ m. Os sistemas com encapsulamento da fase SEBS-g-MA foram os que apresentaram melhores resultados de resistência ao impacto.

Na literatura não foi encontrado nenhum trabalho com adição de nanopartículas à blenda poliamida-6 / poli(vinil butiral). Dentre os trabalhos encontrados para a blenda PA-6/SEBS-g-MA, a metodologia que mais se assemelha as utilizadas no presente trabalho de Doutorado são as estudadas por Zhang et al. <sup>[15]</sup> Entretanto, o autor não avalia uma possível rota de obtenção, ou seja, a incorporação das nanopartículas diretamente à blenda, sendo que esta rota será avaliada neste trabalho.

A revisão da literatura permitiu concluir que um alto nível de esfoliação da argila é o fator principal para promover a redução do tamanho das gotas da fase dispersa e para melhorar a sinergia entre os polímeros que compõem uma blenda polimérica, atuando como compatibilizante, isto é, modificando a



morfologia da blenda, com conseqüente melhoras em propriedades mecânicas. No caso da blenda em estudo, PA-6/filme de PVB, a poliamida é tenacificada com a adição da borracha, melhorando os valores de resistência ao impacto. Contudo, propriedades como resistência à tração e módulo de elasticidade são prejudicadas. A argila adicionada tem a função de equilibrar essas propriedades, obtendo uma blenda com propriedades aprimoradas, isto é, neste exemplo, recuperando a resistência à tração e por muitas vezes, mantendo a tenacidade.

Neste trabalho, foram realizadas misturas (blendas) de poliamida-6 e poli(vinil butiral) com 60% em massa de PA-6 e 40% em massa de filme de PVB (60/40). Às misturas foram adicionadas argilas esmectílicas sódicas naturais: Brasgel, Cloisite e argila sintética Laponita RD, na proporção de 5% em massa, com relação à massa total da mistura. Em uma segunda etapa foram estudadas blendas de PA-6/SEBS-*g*-MA nas concentrações de (60/40) e (70/30). Às misturas foram adicionadas argilas Cloisite sódica, Laponita RD e nanopartículas de Sílica, na proporção de 5% em massa, em relação a massa total da mistura. Os compósitos (PA-6/filme de PVB/nanocargas) e (PA-6/SEBS-*g*-MA) foram obtidos por três métodos de preparação, a partir da adição da nanocarga no polímero, no estado fundido.

O objetivo principal deste trabalho foi otimizar as propriedades mecânicas de misturas tenacificadas, tendo como variáveis o método de incorporação das cargas no polímero, e a morfologia/tipos de cargas empregadas.

Os objetivos específicos do trabalho são:

Avaliar a morfologia das blendas em função da origem das partículas de argila: argila natural, do Brasil e dos Estados Unidos, e uma argila sintética.

Avaliar a morfologia das blendas em função da morfologia das partículas: argila Brasgel (dimensões), Cloisite (dimensões), Laponita (dimensões) sílica (dimensões).

Avaliar as diferenças na morfologia e nas propriedades em função do método de preparação utilizado na obtenção das blendas.

## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.

### 3.1. Materiais

Apresenta-se os materiais utilizados neste trabalho, detalhando-se suas designações comerciais e suas principais propriedades.

#### 3.1.1. Polímeros

##### Poli(vinil butiral)

Foi utilizado o filme comercial do terpolímero poli(vinil butiral), este filme é composto por poli(vinil butiral) (PVB) e cerca de 30% em massa de plastificante, que neste caso é, o trietileno glicol di-2-etil hexanoato. O filme de PVB foi fornecido pela Solutia do Brasil, e possui designação comercial Saflex RB41. As principais propriedades do filme de PVB utilizado neste trabalho encontram-se na Tabela 1. A Figura 7 apresenta os monômeros formadores do PVB.

**Tabela 1.** Principais propriedades do filme de PVB

Propriedade		Norma ASTM
Índice de Fluidez (g/10min)	2,88	D1238-94a (235°C, 2,16kg)
Índice de Refração	1,478	D542 (23°C)
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,066	D792 (23°C)
Resistência à tração na ruptura (MPa)	23,8	D412
Alongamento na Ruptura (%)	190	D412
Módulo de Elasticidade (MPa)	24,4	D412 (23°C)
Dureza (Shore A)	57	F1362 (23°C)
Temperatura de Auto-ignição (°C)	400	D1929

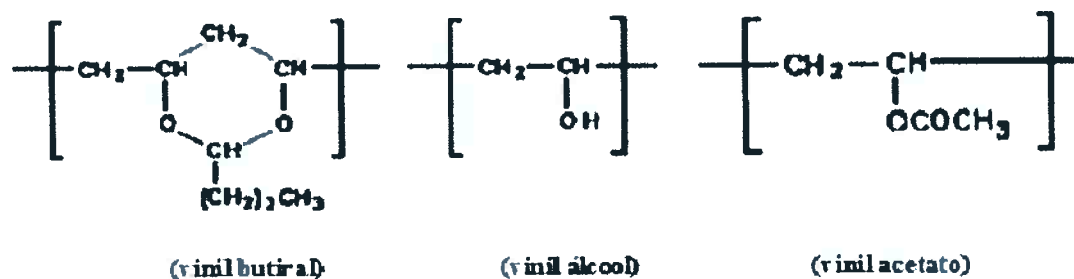


Figura 7 Estrutura química dos três monômeros formadores do PVB.

A Figura 8 apresenta a estrutura química do plastificante trietileno glicol di-2-etil hexanoato, presente no filme de PVB utilizado neste trabalho.

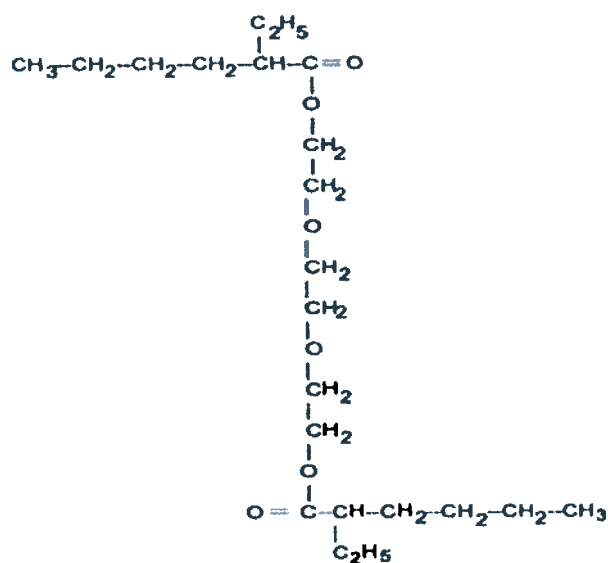


Figura 8. Estrutura química do trietileno glicol di-2-etil hexanoato.

As propriedades do plastificante trietileno glicol di-2-etil hexanoato são apresentadas na Tabela 2 (propriedades fornecidas pelo fabricante).

Tabela 2. Propriedades do plastificante.

Estrutura Química	$C_{22}H_{42}O_6$
Pureza (%)	98
Massa específica ( $g/cm^3$ )	0,95
Temperatura de Ebulição ( $^{\circ}C$ )	209
Ponto de Fulgor ( <i>Flash</i> ) ( $^{\circ}C$ )	97
Ponto de Congelamento ( $^{\circ}C$ )	< - 65

### Poliamida-6

A poliamida-6 utilizada neste trabalho é um polímero comercial denominado MAZMID B260 natural, fornecido pela Mazzaferro Tecnopolímeros Ltda. Para o processamento da poliamida foi utilizado estabilizante térmico denominado MASTER PA, com 5% em massa de IRGANOX 245. A Tabela 3 apresenta as principais propriedades da PA-6.

Tabela 3. Propriedades da poliamida-6 MAZMID B260 natural.

Propriedade		Norma ASTM
Massa Específica ( $g/cm^3$ )*	1,14	D792 (23 $^{\circ}C$ )
Resistência a Tração (MPa)*	55,6	D638
Alongamento na Ruptura (%)*	259	D638
Módulo de Elasticidade (MPa)*	2075	D638
Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)	107,8	D256
Índice de Fluidez (g/10min)*	27,5	D1238-94 <sup>a</sup> (235 $^{\circ}C$ , 2,16Kg)
Temperatura de Fusão ( $^{\circ}C$ )*	222	D789

\* Dado fornecido pelo fabricante.

### 3.1.2. Nanocargas

Neste trabalho foram utilizadas quatro diferentes cargas: argila BRASGEL sódica, argila Cloisite Na<sup>+</sup>, Laponita RD e Sílica denominada Aerosil 200. As principais características são:

**Argila Natural Brasgel.** Argila esmectita sódica natural e comercial. A argila foi doada pela Bentonit União Nordeste (BUN). Esta argila possui

capacidade de troca catiônica CTC de 75 meq/100g, espaçamento basal  $d_{001}=12,9$  nm, tamanho de partícula de  $1,4 \mu\text{m}$  [93].

**Argila Natural Cloisite.** Argila esmectita sódica natural, predominantemente MMT, e comercial denominada Cloisite® Na<sup>+</sup>. A argila foi doada pela Bentonit União Nordeste (BUN). Esta argila foi doada pela Bentonit União Nordeste Esta argila apresenta uma densidade de  $2,86 \text{ g/cm}^3$ . Espaçamento basal  $d_{001}=11,7$  nm; CTC 90 meq/100g, tamanho médio de partícula entre 6 e  $13 \mu\text{m}$ .

**Argila sintética LAPONITE RD,** argila do grupo esmectita, uma hectorita, que apresenta massa específica de  $1000 \text{ Kg/m}^3$ , área superficial de  $370 \text{ m}^2/\text{g}$ , CTC de 95 meq/100g, diâmetro de 25 a  $35\text{nm}$ , espaçamento basal  $d_{001}=10\text{nm}$  [94, 95]. A composição química é apresentada na Tabela 4. A argila foi doada pela Bentonit União Nordeste (BUN).

**Tabela 4.** Composição química da Argila Laponita RD.

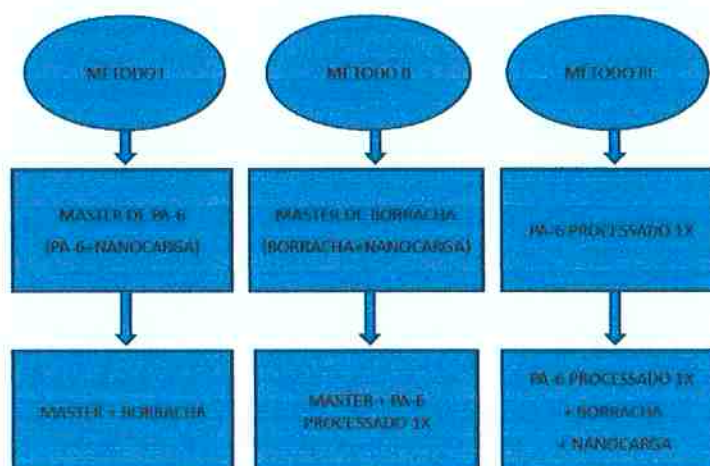
Composição Química*	%
SiO <sub>2</sub>	59,5
MgO	27,5
Li <sub>2</sub> O	0,8
Na <sub>2</sub> O	2,8

\*dados fornecidos pelo fabricante.

**Sílica Aerosil 200,** Os dados fornecidos pelo fabricante são: área superficial de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , pH 4,2 em dispersão de 4%, densidade de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Diâmetro médio de partícula 12 nm, perda ao fogo a  $100^\circ\text{C}$  por 2h inferior a 1% em massa. A sílica Aerosil 200 foi fornecida por Evonik Industries.

### 3.2. Métodos

As misturas obtidas neste trabalho foram processadas por três formas diferentes, a Figura 9 apresenta um fluxograma das etapas de processamento.



**Figura 9** Fluxograma das etapas de processo para obtenção das misturas.

Os objetivos dos estudos de cada método estudado são a seguir descritos:

- ✓ Método I: Avaliar se a incorporação das nanocargas na fase matriz ajudara no processo de quebras das gotas da fase dispersa.
- ✓ Método II: Avaliar se o comportamento da morfologia quando as nanocargas são adicionadas a fase dispersa que por vez já apresenta viscosidade maior que a fase matriz.
- ✓ Método III: Avaliar o efeito da adição das nanocargas na morfologia das misturas quando as nanocargas são adicionadas diretamente a blenda no estado fundido.

Com a utilização dos três métodos espera-se melhor compreender o efeito da adição de nanocargas na morfologia das misturas.

### **3.2.1. Métodos de Obtenção das Misturas**

As nanocargas foram adicionadas de forma contínua às fases poliméricas, de modo a manter sua concentração constante e facilitar sua dispersão no polímero fundido. As nanocargas foram adicionadas em forma de pó, a partir de três formas de preparo, denominados Método I, Método II e Método III. Outros métodos foram testados, como a incorporação da argila a partir da dispersão em um solvente orgânico. No entanto, as blendas obtidas apresentaram propriedades mecânicas inferiores a fase matriz pura. Atribuiu-se a queda em propriedades ao solvente orgânico utilizado para dispersar a argila. As misturas foram, então, realizadas em extrusora de dupla rosca Haake modelo Rheomex PTW16 acoplada ao Reômetro de Torque - PolyLab 900, disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, e um dispositivo de alimentação contínua de carga particulada foi desenvolvido e acoplado à extrusora. Maiores detalhes sobre os métodos de preparo e sobre o dispositivo encontram-se no texto seguinte.

#### **3.2.1.1. Obtenção da Blenda PA-6/filme de PVB (60/40) (sem adição de argila)**

A obtenção da blenda seguiu os seguintes passos:

- ✓ PA-6 processado com 2% em massa de estabilizante térmico (100rpm, com perfil de temperatura de extrusão, 250°C na última zona e 240°C nas demais, e 10 rpm de velocidade de alimentação). Após o processamento esse material foi seco por 48h em estufa à vácuo a 80°C, logo após foi submetido a 120°C por 2h.
- ✓ Para preparar as blendas foi utilizado filme de PVB moído. O processo de moagem do filme de PVB envolveu o corte do filme em pequenos pedaços, os quais foram imersos em nitrogênio líquido por duas horas, para posterior moagem.

- ✓ Mistura mecânica, em recipiente fechado, da PA-6 e filme de PVB moído, na proporção 60/40 em massa. Aos componentes da blenda foram adicionados 1% em massa de estearato de zinco, em relação a mistura total .
- ✓ Processamento em extrusora dupla rosca nas condições: velocidade da rosca 100rpm, com perfil de temperatura de extrusão última zona 250°C e demais zonas 240°C, e velocidade de alimentação dos polímeros de 20 rpm.
- ✓ A blenda foi seca por 48h em estufa à vácuo a 80°C, logo após foi submetido a 120°C, por 2h, e transcorrido esse tempo o material foi injetado para obtenção dos corpos de prova.

#### **3.2.1.2. Obtenção das blendas PA-6/SEBS-*g*-MA (60/40) e (70/30) (sem adição de nanocargas).**

O preparo das blendas seguiu o mesmo procedimento descrito para as misturas PA-6/filme de PVB. Entretanto para obtenção das blendas foi empregada uma velocidade de rosca de 200rpm. Para a obtenção dos compósitos foram utilizadas as seguintes porcentagens: (60/40/5), 60% PA-6 e 40% SEBS-*g*-MA e 5% de nanocarga; (70/30) 70% PA-6 e 30% SEBS-*g*-MA e 5% de nanocarga.

#### **3.2.1.3. Métodos de Obtenção das blendas com adição de nanocargas.**

A adição de nanocarga foi realizada através da incorporação de nanopartículas aos polímeros no estado fundido, utilizando três métodos diferentes:

##### **Método I**

A obtenção da blenda pelo método I seguiu os seguintes passos:

- ✓ Obtenção do *máster* de PA-6 (o processamento do *máster* de PA-6 seguiu as mesmas condições utilizadas na obtenção do PA-6



processado. A vazão mássica da PA-6 foi determinada e, baseando-se neste dado, foi ajustada a vazão mássica de carga, a partir do aparato desenvolvido no transcórrer deste trabalho, apresentado na Figura 10. O aparato foi posicionado na segunda zona de alimentação da extrusora e, como já descrito, foi desenvolvido para incorporar as cargas, em forma de pó, de modo contínuo e regular no polímero fundido e foi adicionado à PA-6 5% em massa de nanocarga, em relação a massa total da mistura, e 2% em massa de estabilizante térmico, em relação a massa de PA-6.

- ✓ Para o processamento da mistura pelo método I foi utilizado o mesmo procedimento para obtenção da blenda pura. Entretanto, no lugar da PA-6 processada foi adicionado o máster de PA-6.
- ✓ A blenda foi seca por 48h em estufa à vácuo a 80°C, logo após foi submetida a 120°C, por 2h. Transcorrido esse tempo, o material foi injetado para obtenção dos corpos de prova.

## Método II

A obtenção da blenda pelo método II seguiu os seguintes passos:

- ✓ Obtenção do *máster* de SEBS-*g*-MA (o processamento do *máster* de SEBS-*g*-MA segue as mesmas condições para obtenção do SEBS-*g*-MA processado. Foi adicionado ao SEBS-*g*-MA, 5% em massa de nanocarga em relação à massa total da mistura.
- ✓ Para obtenção do máster de PVB foi realizado o seguinte Procedimento: Dissolução do Filme de PVB em etanol; A solução de filme de PVB + Etanol, a solução foi adicionado 5% em massa de argila; evaporação do solvente; congelamento em nitrogênio líquido por 2h; moagem; incorporação a PA-6 seguindo o mesmo procedimento realizado para obtenção da blenda de pura. Entretanto a utilização deste procedimento não se mostrou viável. Portanto essa técnica não foi utilizada na produção de misturas PA-6/PVB pelo método II.
- ✓ PA-6 processado com 2% em massa de estabilizante térmico (100rpm com perfil de temperatura de extrusão última zona 250°C demais zonas

240°C e 10rpm de alimentação). Após o processamento esse material é seco por 48h em estufa à vácuo a 80°C, logo após é submetido a 120°C por 2h.

- ✓ Para o processamento da mistura pelo método II foi utilizado o mesmo procedimento para obtenção da blenda pura. Com a Mistura do *Máster* de SEBS-*g*-MA e Pa-6 processada 1 vez.
- ✓ A blenda é seca por 48h em estufa à vácuo a 80°C, logo após é submetida a 120°C por 2h. Transcorrido esse tempo, o material foi injetado para obtenção dos corpos de prova.

### **Método III**

A obtenção da blenda pelo método III segue os seguintes passos:

- ✓ PA-6 processado com 2% em massa de estabilizante térmico (100rpm com perfil de temperatura de extrusão última zona 250°C demais zonas 240°C e 10rpm de alimentação). Após o processamento esse material é seco por 48h em estufa à vácuo a 80°C, logo após é submetido a 120°C por 2h.
- ✓ Mistura em recipiente fechado da PA-6 e filme de PVB moído ou SEBS-*g*-MA na proporção em massa de 60/40 para blendas com PVB e 60/40 e 70/30 para misturas com SEBS-*g*-MA. Aos componentes da blenda são adicionados 1% em peso em relação a mistura total de Estearato de Zinco.
- ✓ Processamento em extrusora dupla rosca nas condições (100rpm com perfil de temperatura de extrusão última zona 250°C demais zonas 240°C e 20rpm de alimentação). Na segunda zona de alimentação foi posicionado e ajustado o aparato para incorporação da argila. Foi adicionada à blenda no estado fundido 5% em massa de nano-cargas.
- ✓ A blenda é seca por 48h em estufa à vácuo a 80°C, logo após é submetida a 120°C por 2h. Transcorrido esse tempo, o material foi injetado para obtenção dos corpos de prova.



**Figura 10.** Aparato experimental para controle de alimentação de argila em forma de pó na extrusora.

Amostras obtidas pelos três diferentes métodos foram moldadas por injeção para teste de resistência à tração e resistência ao impacto Izod, utilizando-se a máquina injetora Demag Ergotech do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, que possui diâmetro de rosca de 25 mm e L/D 20.

Os moldes empregados para confecção das amostras de resistência à tração e ao impacto são formados por matrizes que possuem duas cavidades iguais, ambas para corpos-de-prova de tração ou para corpos-de-prova de impacto. A Tabela 5 apresenta as condições de processamento empregadas na injeção dos corpos de prova de resistência ao impacto Izod e resistência à tração.

**Tabela 5.** Condições de Processamento por Injeção.

Variáveis	Valores adotados
Temperatura da 1° zona de aquecimento (°C)	230
Temperatura da 2° zona de aquecimento (°C)	235
Temperatura da 3° zona de aquecimento (°C)	240
Temperatura da 4° zona de aquecimento (°C)	250
Temperatura do Molde (°C)	80
Dosagem (mm)	54(tração) e 18 (Impacto)
Pressão de Injeção (Bar)	100
Pressão de Recalque (Bar)	45
Velocidade de Injeção (%)	90

\*100%=0,045 m<sup>3</sup>/min

### 3.3. Caracterizações das Misturas e Materiais.

As técnicas de análises utilizadas na caracterização das misturas e materiais são descritas a seguir:

#### 3.3.1. Análises Térmicas: DSC e TG.

As amostras do filme de PVB, da Poliamida-6 e das misturas com e sem adição de argila foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando-se o equipamento DSC 200 modelo F3 da NETZSCH Instruments disponível no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Todas as amostras foram seladas em cadinhos de alumínio e as massas de amostras utilizadas tinham em média 10 mg. O ciclo térmico, realizado obedeceu ao seguinte procedimento: aquecimento de 30°C a 250°C, com razão de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento de 250°C a -150°C, também com razão de 10 °C/min. aquecimento de -150°C a 300°C, com razão de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento de 300°C a 30°C, também com razão de 10 °C/min. Neste

segundo aquecimento foi determinada a temperatura de transição vítrea das amostras de PVB e de filme de PVB e temperatura de fusão. No primeiro ciclo de resfriamento foi determinada a temperatura de cristalização. Todas as amostras foram secas em estufa a vácuo à temperatura de 60°C por 48 horas antes de serem analisadas.

Todas as amostras também foram analisadas por análise Termogravimétrica em um equipamento DTA/TG marca Netzsch, modelo STA 449F1 do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, a fim de, verificar a influencia da adição das nanocargas nas propriedades térmicas. A massa das amostras analisadas foi de 10 mg. As amostras foram aquecidas de 25 a 1000°C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20ml/min. Todas as amostras foram secas em estufa a vácuo à temperatura de 60°C, por pelo menos 48 horas, antes de serem analisadas.

### **3.3.2. Ensaio Mecânicos de Resistência à Tração.**

Antes da realização dos ensaios de resistência a tração as mostras foram condicionadas a um ambiente com 100% de umidade relativa por 48h. Os ensaios mecânicos de resistência à tração foram realizados em duas etapas, na primeira foram analisadas as misturas com filme de PVB, as análises foram realizadas na empresa Dinateste Indústria e Comercio Ltda. utilizando uma maquina universal de ensaio mecânico marca TINIUS OLSEN modelo H10KL. O teste foi realizado de acordo com a Norma ASTM D638, com velocidade de 10mm/min para determinação da resistência a tração e alongamento na tensão máxima na ruptura, para determinação do modulo de elasticidade foi utilizada uma velocidade de 1mm/min e deformação de 1%. Em uma segunda etapa foram analisadas as misturas com SEBS-g-MA. Para as analises foi utilizada uma maquina universal de tração marca Instron Modelo 3369, para o ensaio de determinação do módulo de elasticidade foram utilizados os mesmo parâmetros utilizados para blenda PA-6/PVB, entretanto, para os demais dados foi utilizada uma velocidade de 50mm/min.

### 3.3.3. Ensaios Mecânicos de Resistência ao Impacto Izod com Entalhe.

As amostras utilizadas para análise de resistência ao Impacto Izod com entalhe foram submetidas ao mesmo condicionamento utilizado para as amostras de resistência a tração. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D256. Para realização do entalhe foi utilizado o entalhador manual de corpos-de-prova marca CEAST, modelo 6828, como ângulo de entalhe de  $45^{\circ} \pm 1^{\circ}$  disponível no laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. O teste de resistência ao Impacto foi realizado utilizando uma máquina de impacto modelo Impact 892 marca Tinius Olsen, com martelo de 7 Joules.

### 3.3.4. Avaliação da Morfologia das Misturas.

Todas as composições testadas mecanicamente foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Phillips, modelo XL-30, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT). As amostras das misturas com filme PVB utilizadas na análise quantitativa foram fraturadas em nitrogênio líquido. Para análises qualitativas foram utilizadas superfícies fraturadas de amostras submetidas aos testes mecânicos. As superfícies fraturadas foram recobertas com ouro utilizando um *sputter coater*, marca Balzers, modelo SCD-50. A análise quantitativa foi realizada utilizando-se as imagens obtidas no MEV e com o apoio de um sistema de análise de imagens, software Carl Zeiss Vision KS-300. Através desta análise foi possível se identificar o diâmetro numérico médio –  $d_n$  fase dispersa. Após a determinação do diâmetro médio das partículas, foi aplicada a correção de Salticov<sup>[96]</sup>. Esta correção considera o fato que a superfície fraturada pode não ter cortado as gotas na posição de maior diâmetro.

As amostras das misturas com SEBS-g-MA foram analisadas morfológicamente em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI QUANTA modelo 400F, com EDS acoplado, no Laboratório de Microscopia

Eletrônica Do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). A preparação de amostra seguiu os mesmos parâmetros dos utilizados no PMT.

A dispersão microscópica das nanocargas foi avaliada por microscopia Óptica, utilizando o Microscópio Óptico marca Olympus Modelo BX50, acoplado a um estágio a quente marca Metter Toledo modelo FP90 ,disponível no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Para realização das microscopias as amostras foram secas em estufa a 120°C por 2h e posteriormente fundidas á 250°C para realização das imagens.

### **3.3.5. Análises de Fluorescência de Raio-X.**

A composição química e a perda ao fogo das amostras das argilas Cloisite Na<sup>+</sup>, Brasgel e Laponita RD foram determinada por análise quantitativa em amostras fundida com tetraborato de Lítio anidro, por comparação com materiais certificados de referência na calibração de Rochas TBL, em espectrômetro por fluorescência de raios X, no equipamento marca PANalytical modelo Axios Advanced.

### **3.3.6. Análise de Difração de Raios-X.**

Para determinação do espaçamento basal  $d_{001}$ , foi utilizado um Difrátômetro Modelo XPERT-MPD, com radiação  $K\alpha$  de Cu (comprimento de onda 1,5405 Å) disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Semi-Industrial. Para as análises, foi utilizada uma varredura de  $2\theta$  variando de 1°a 90°.

### 3.3.7 Reometria Capilar

As análises de reometria capilar foram realizadas em um reometro marca CEAST modelo SR20, disponível na Universidade Federal do ABC, a viscosidade foi medida utilizando um capilar com diâmetro de 1 e comprimento de 20 com taxa de cisalhamento variando de 500 a  $10.000s^{-1}$ . Para a realização dos ensaios as amostras foram secas em estufa a vácuo por 48h a  $80^{\circ}$  e pré-tratadas por 2h a  $120^{\circ}C$ .



## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Esse capítulo se encontra dividido em duas partes. A primeira 4.1 apresenta uma síntese dos resultados obtidos para as misturas estudadas onde foram discutidos os seguintes temas: Método de Preparação, Influência do tipo e morfologia das nanocargas na resposta mecânica das misturas.

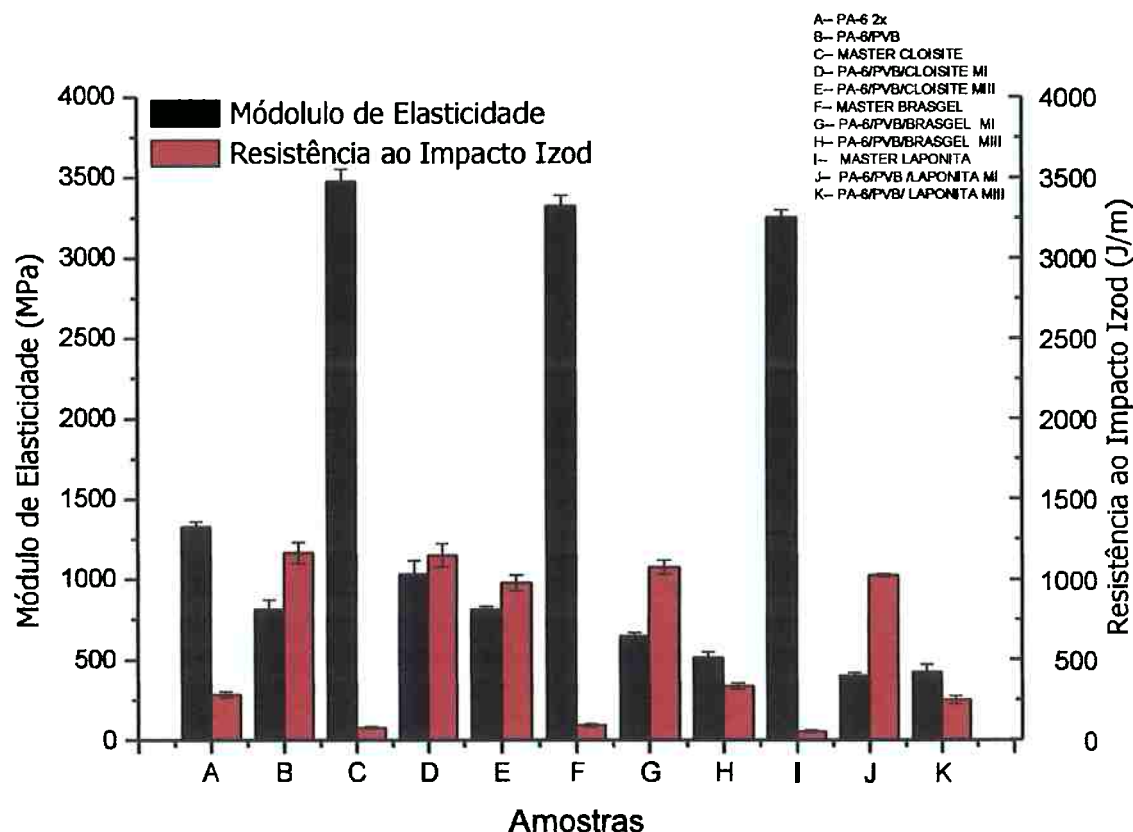
A segunda parte apresenta 4.2 Apresenta os resultados obtidos para as misturas PA-6/PVB (60/40) com e sem adição de nanocargas, misturas PA-6/SEBS-g-MA (60/40) com e sem adição de nanocargas e os resultados obtidos para as misturas PA-6/SEBS-g-MA (70/30) com e sem adição de nanocargas.

### **4.1. Síntese dos Resultados**

Neste tópico é apresentada uma síntese dos resultados obtidos tendo como foco identificar se há um método de preparação que traz melhores resultados ou se há variações nas propriedades das misturas quando cargas de diferentes morfologias e natureza são incorporadas. Uma apresentação detalhada dos resultados é apresentada no item 4.2.

#### 4.1.2. Síntese dos Resultados Obtidos Para a Mistura PA-6/PVB (60/40)

A Figura 11 apresenta a síntese dos ensaios mecânicos para a mistura PA-6/PVB (60/40), PA-6/PVB/nanocargas (60/40/5), PA-6 processada duas vezes (PA-6 2X) e *Master* de PA-6 com 5% em massa de nanocarga.



**Figura 11.** Síntese dos resultados mecânicos para misturas PA-6/PVB (60/40)

Os resultados apresentados na Figura 11 mostram que para as misturas PA-6/PVB (60/40), o método MI (*máster* PA-6 +PVB) foi o que apresentou melhor desempenho entre resistência ao impacto Izod e Rigidez. O aumento da viscosidade da fase matriz com a incorporação das nanocargas fez com que a viscosidade do *máster* aumentasse em relação a viscosidade da PA-6, conseqüentemente fazendo com que a razão de viscosidade PVB/*Máster* reduzi-se, desta forma a fase "matriz" *Máster* PA-6/nanocarga auxiliou no processo de quebras das gotas da fase dispersa PVB.

Para as propriedades térmicas não foi observado variações significativas entre os métodos estudados.

A análise quantitativa da morfologia mostra que há uma redução no tamanho da fase dispersa com a incorporação de 5% de nanocargas. Os resultados de difração de raios-X mostram um aumento no espaçamento basal  $d_{001}$  indicando que há intercalação entre polímero e argila durante o processamento.

Os mecanismos de fratura PA-6, para misturas PA-6/PVB com argila Laponita e Brasgel, pode-se notar três regiões a região de espelho (*mirror zone*), a região de névoa (*mist region*) e a região de franja (*hackle region*). Para as misturas com argila Cloisite não foi possível observar as regiões descritas anteriormente, para essas amostras comprova-se que a amostra foi deformada, sendo possível observar pedaços de material estirados e gotas destacadas.

Com relação ao a morfologia das nanocargas utilizadas na confecção das misturas PA-6/PVB/nanocargas (60/40/5) apresentam morfologia tipo "placa", entretanto o tamanho das placas e sua natureza variam. As argilas Cloisite e Brasgel com tamanho de placa maior que a argila Laponita apresenta melhores resultados de resistência ao impacto e resistência a tração. Quanto à natureza das partículas os melhores resultados foram obtidos para as argilas naturais.

#### 4.1.3. Síntese dos Resultados Obtidos Para a Mistura PA-6/SEBS (60/40)

A Figura 12 apresenta a síntese dos ensaios mecânicos para a mistura PA-6/SEBS (60/40), PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5), PA-6 processada duas vezes (PA-6 2X) e *Master* de PA-6 com 5% em massa de nanocarga.

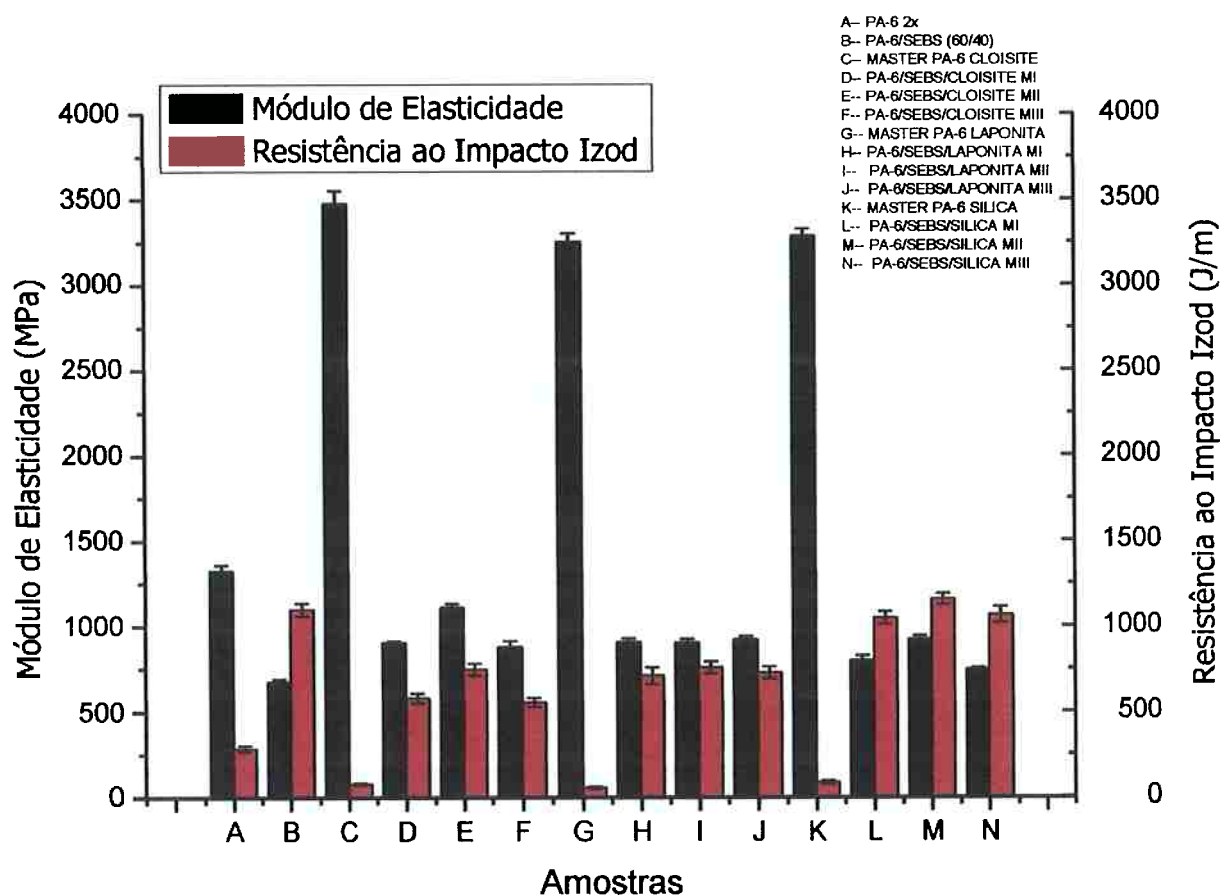


Figura 12. Síntese dos resultados mecânicos para misturas PA-6/SEBS (60/40)

Os resultados apresentados na Figura 12 não apresentam variações significativas entre os métodos, entretanto para a nanocargas argila Cloisite e Sílica o método MII (*Máster* de SEBS + PA-6 processado) apresenta um pequeno incremento no balanço das propriedades de resistência ao impacto e rigidez. As propriedades térmicas das misturas não apresentaram variações significativas. A quantificação da morfologia indica uma redução no tamanho de partícula da fazer dispersa, o que pode indicar que as nanocargas atuam similarmente aos compatibilizantes reduzindo o tamanho da fase dispersa,

entretanto o efeito se dá pelo impedimento físico e não por reação como ocorre com os compatibilizantes tradicionais.

A a quantificação das análises de DRX mostram um aumento no valor do espaçamento basal das argilas quando adicionados aos polímeros no estado fundido (argila Cloisite  $d_{001}=12,24\text{nm}$  blendas PA-6/SEBS/Cloisite MI  $d_{001}=16,42\text{nm}$ ), que indica ocorrência de intercalação entre polímero/argila no estado fundido.

Os mecanismos de fratura PA-6, não foram observados para misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas. Entretanto comprova-se que a amostra foi deformada, sendo possível observar pedaços de material estirados e gotas destacadas comportamento esse típico de materiais super tenazes.

Com relação a morfologia das nanocargas utilizadas na confecção das misturas PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5) a morfologia tipo "gota", apresentaram melhores resultados. Entretanto bons resultados foram obtidos para misturas com adição de cargas tipo "placa". As misturas preparadas sílica apresentaram valores de módulo de elasticidade acima dos observados para mistura sem adição de nanocarga e valores de resistência ao impacto próximos ou até mesmos superiores a mistura pura. Os másters de PA-6/nanocargas apresentaram valores e módulo de elasticidade muito elevado, entretanto a resposta mecânica a resistência ao impacto foi muito prejudicada, tornando-o um material pouco tenaz.

#### 4.1.4. Síntese dos Resultados Obtidos Para a Mistura PA-6/SEBS (70/30)

A Figura 13 apresenta a síntese dos ensaios mecânicos para a mistura PA-6/SEBS (70/30), PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), PA-6 processada duas vezes (PA-6 2X) e Master de PA-6 com 5% em massa de nanocarga.

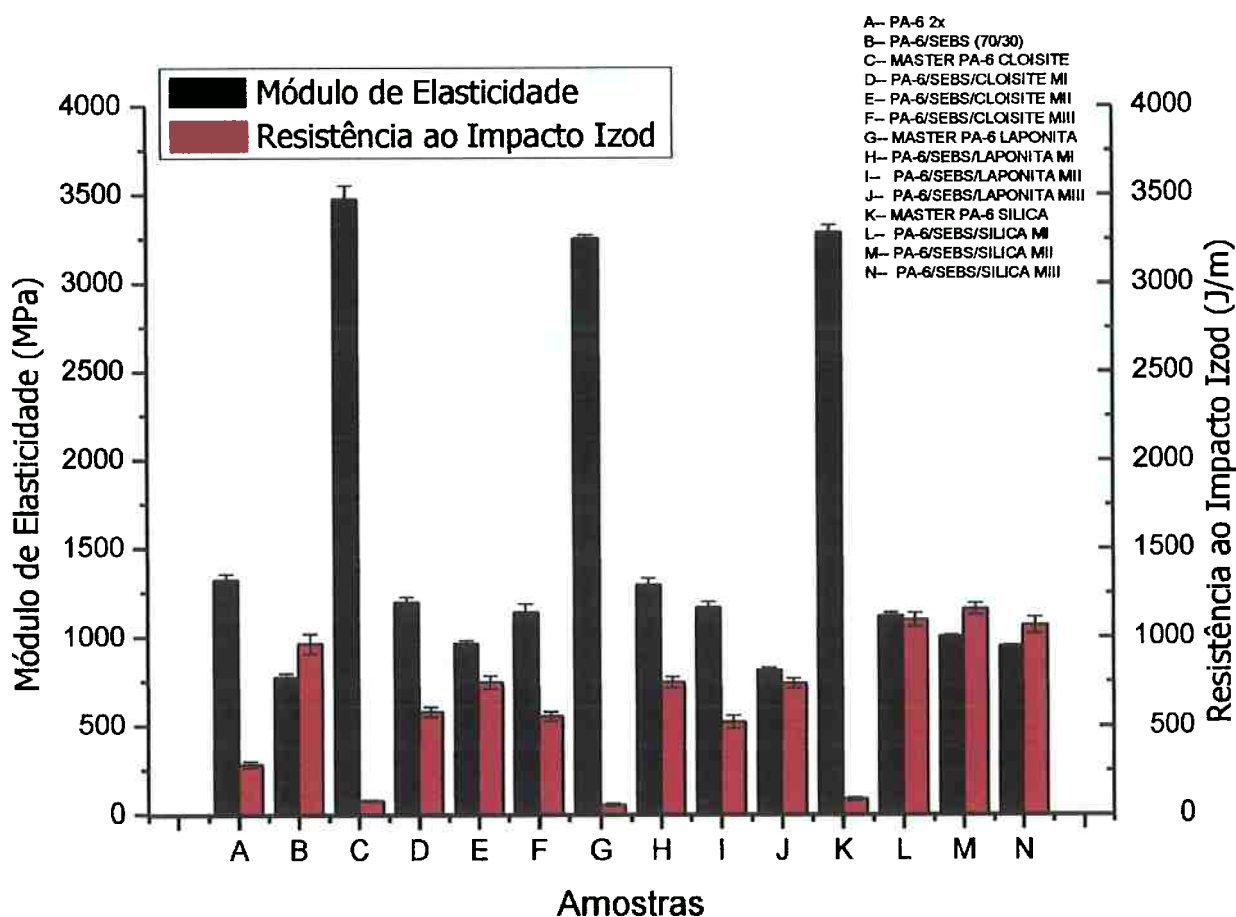


Figura 13. Síntese dos resultados mecânicos para misturas PA-6/SEBS (70/30)

Os resultados apresentados na Figura 13 indicam que o método de preparação MI apresenta melhor desempenho entre as propriedades de resistência ao impacto Izod e módulo de elasticidade (rigidez), as misturas processadas utilizando esse método apresentaram valores de módulo de elasticidade muito próximos ao da PA-6 e valores de resistência a impacto acima de 500J/m o que indica que são materiais super tenazes.

As temperaturas de transição térmica, temperaturas de fusão e cristalização não apresentaram variações significativas, entretanto a quantificação das áreas relativa a essas temperaturas apresentaram pequenas variações o que indica que as nanocargas estão afetando a cristalinidade da matriz de PA-6.

A morfologia das amostras foi obtida por MEV e quantificada utilizando a correção de Saticov. Foi verificado que a adição de argila reduz o tamanho do diâmetro numérico das gotas da fase dispersa. A dispersão das argilas foi também analisada por difração de DRX e os resultados mostram um aumento no espaçamento basal, o que indica intercalação no estado fundido.

As misturas PA-6/SEBS/nanocarga (70/30/5) exibiram comportamento a fratura similar às misturas PA-6/SEBS/nanocarga (60/40/5), onde foi observada a deformação da amostra com pedaços de material estirados e gotas destacadas.

Com relação a morfologia das nanocargas utilizadas na confecção das misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5) a morfologia tipo "esfera", apresentaram melhores resultados. Assim como observado para as misturas (60/40/5), as misturas preparadas com sílica apresentaram valores de módulo de elasticidade acima dos observados para mistura sem adição de nanocarga e valores de resistência ao impacto próximo ou até mesmos superiores a mistura pura para os três diferentes métodos de preparação.

A seguir um detalhamento maior dos resultados é apresentado.

## 4.2. Resultados e Discussões.

Neste Tópico os resultados obtidos são apresentados de forma detalhada.

### 4.2.1 Caracterizações das Nanocargas.

As nanocargas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas por fluorescência de Raio-X. A Tabela 6 apresenta os resultados dos teores determinados por análise quantitativa em amostra fundida com tetraborato de Lítio, por comparação com materiais certificados de referência na calibração TBL, a perda ao fogo (PF) foi realizada a 1050°C por 1h obtidos para as amostras de Cloisite Na<sup>+</sup>, Brasgel e Laponita RD. A Figura 14 apresenta micrografias obtidas por Microscopia de Varredura (MEV), para as argilas Brasgel, Cloisite Na<sup>+</sup>, Laponita RD e Silica Aerosil 200.

**Tabela 6.** Análise de quantitativa de fluorescência de raios-X das amostras Cloisite Na<sup>+</sup>, Brasgel e Laponita RD.

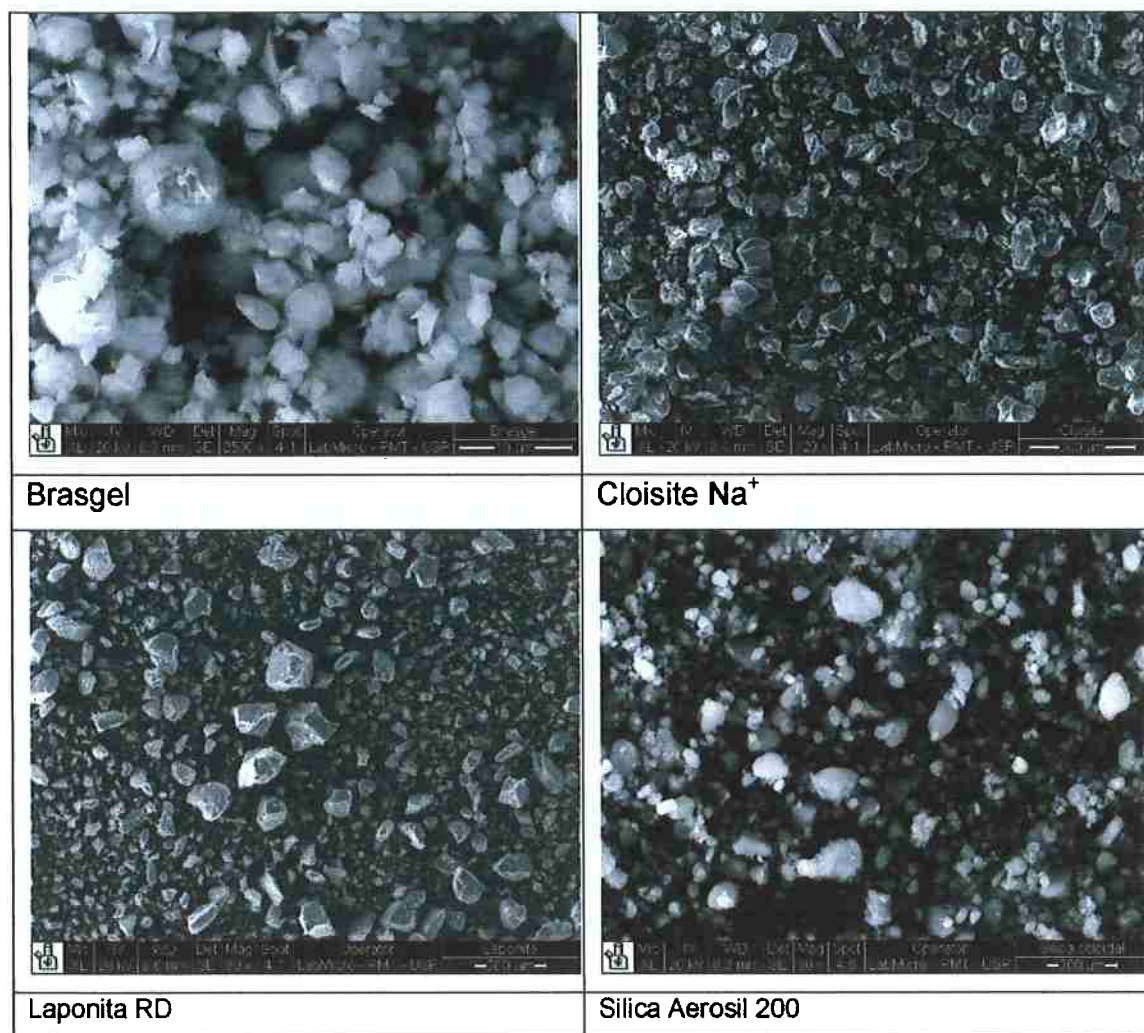
Amostras	Laponita	Cloisite Na <sup>+</sup>	Brasgel
SiO <sub>2</sub>	60,2	60,9	50,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,10	21,2	20,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,10	4,49	11
MnO	<0,10	<0,10	<0,10
MgO	27,4	2,18	3,02
CaO	0,25	0,51	1,08
Na <sub>2</sub> O	2,81	3,46	2,75
K <sub>2</sub> O	<0,10	<0,10	1,1
TiO <sub>2</sub>	<0,10	0,12	1,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,10	<0,10	<0,10
PF*	8,98	6,67	8,88

\*Perda em Fogo

Os resultados de Fluorência por raios-X apresentados na Tabela 6 indicam um alto teor de ferro para argila Brasgel atingindo cerca de 3 vezes o



valor encontrado para argila Cloisite Na<sup>+</sup> também de origem natural. A argila sintética laponita RD apresentou um elevado teor de óxido de magnésio quando comparada com as demais argilas naturais. As amostras de argila Laponita RD e Brasgel apresentaram resultado muito próximo a perda ao fogo a 1050°C por uma 1h ambas as argilas perdem cerca de 9% em massa, enquanto a argila Cloisite Na<sup>+</sup> apresenta cerca de 7% de perda ao fogo.

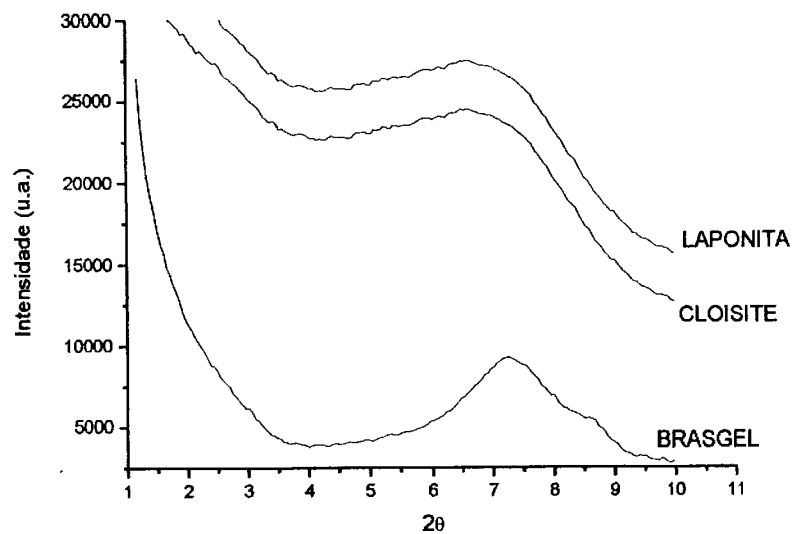


**Figura 14.** Imagem de MEV das nanocargas.

As imagens de MEV apresentadas na Figura 14 mostram a presença de grandes aglomerados nas amostras das argilas Cloisite e Laponita onde é possível observar aglomerados com cerca de 100µm. As amostras de Argila

Brasgel apresentaram a presença de aglomerados menores com cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

As amostras de Argila foram caracterizadas por Difração de Raios-X, para determinação do espaçamento interlamelar  $d_{001}$ . A Figura 15 apresenta a caracterização das amostras de argilas Brasgel, Cloisite  $\text{Na}^+$  e Laponita RD por DRX. A Tabela 7 apresenta os valores de distância interplanar  $d_{001}$  das argilas analisadas por DRX.



**Figura 15.** Análises de difração de Raios-X das argilas Cloisite, Laponita RD e Brasgel.

**Tabela 7.** Valores de  $d_{001}$  das argilas Brasgel, Laponita RD e Cloisite  $\text{Na}^+$ .

Amostras	$2\theta$	$d_{001}$ (nm)
Brasgel	7,22	12,24
Cloisite $\text{Na}^+$	7,79	11,36
Laponita RD	7,91	11,16

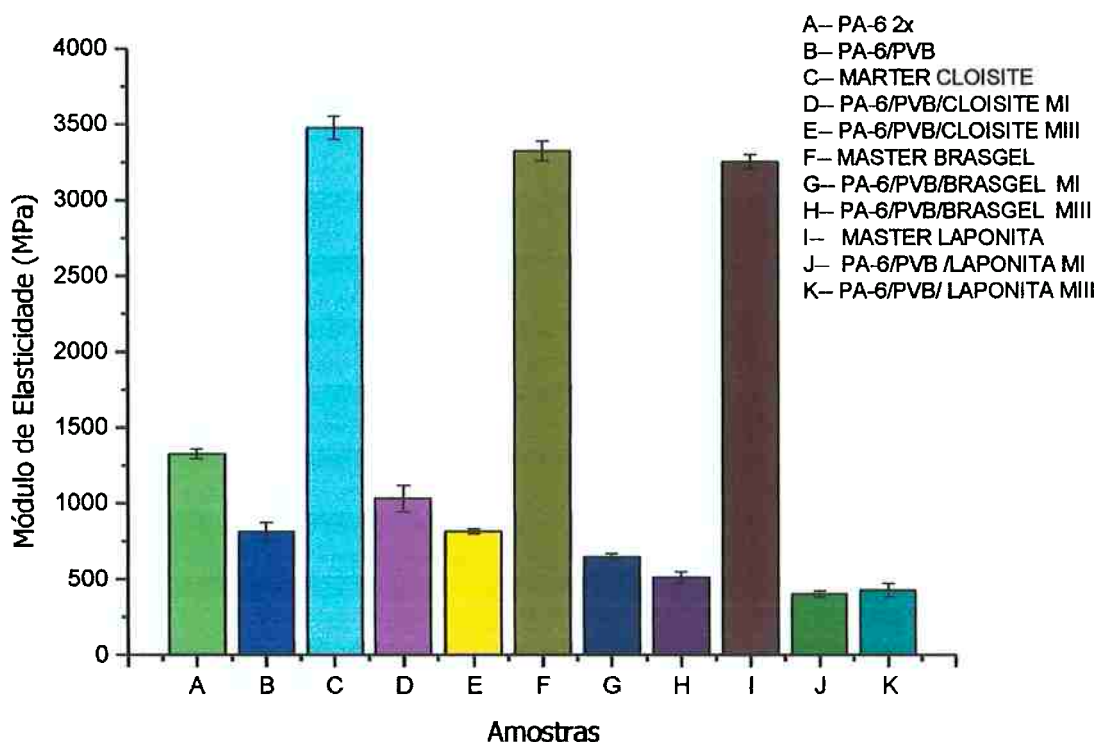
Os valores da distancia interplanar  $d_{001}$  obtidos a partir das análises de difração de raios-X corroboram com os valores da literatura <sup>[93, 94, 95]</sup>.

#### 4.2.2. Misturas (blendas) PA-6/PVB (60/40) Com e sem adição de nanocargas.

Os resultados de resistência à tração para as amostras condicionadas de PA-6 processada duas vezes, misturas PA-6/PVB (60/40) pura e Misturas PA-6/PVB/argila (60/40/5) processadas pelos métodos I e III com adição de argilas Cloisite Na<sup>+</sup>, Brasgel e Laponita RD e misturas PA-6 com nanocargas (máster) são sumarizados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados do ensaio de resistência à tração para PA-6 2x, e misturas PA6/PVB sem e com adição de 5% em massa de argila e máster de PA-6 nanocargas.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Tensão Máxima (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PA-6 2x	1300 ± 30	42 ± 1	50 ± 8	---	---
PA-6/PVB	800 ± 60	20 ± 1	10 ± 1	38 ± 1	200 ± 10
MÁSTER CLOISITE	3500 ± 80	50 ± 1	2 ± 1	50 ± 2	7 ± 1
PA-6/PVB/CLOISITE MI	1000 ± 90	20 ± 1	9 ± 1	29 ± 1	120 ± 10
PA-6/PVB/CLOISITE MIII	800 ± 20	20 ± 1	9 ± 1	28 ± 3	135 ± 10
MÁSTER BRASGEL	3300 ± 70	50 ± 1	2 ± 1	46 ± 6	8 ± 2
PA-6/PVB/BRASGEL MI	650 ± 20	20 ± 1	9 ± 1	37 ± 2	190 ± 5
PA-6/PVB/BRASGEL MIII	500 ± 40	20 ± 0,1	8 ± 1	33 ± 1	180 ± 10
MÁSTER LAPONITA	3200 ± 50	40 ± 2	2 ± 1	42 ± 2	2 ± 1
PA-6/PVB /LAPONITA MI	400 ± 20	20 ± 1	14 ± 1	32 ± 1	200 ± 3
PA-6/PVB/ LAPONITA MIII	400 ± 50	20 ± 1	12 ± 1	31 ± 2	190 ± 6



**Figura 16.** Módulo de elasticidade para amostras de PA-2x, e misturas PA-6/PVB sem e com adição de argilas.

Os resultados de resistência à tração sumarizados na Tabela 8 e mostrados na Figura 16, indicam que há uma redução de cerca de 40% no módulo de elasticidade da mistura PA-6/PVB pura quando comparadas a poliamida-6 processada duas vezes (PA-6 2x). Dentre as misturas com adição de 5% de argila, as blendas com argila Cloisite preparadas pelos métodos I e III foram as que apresentaram melhores resultados para o módulo de elasticidade. A mistura PA-6/PVB/Cloisite MI apresentou um ganho de cerca de 25% no módulo de elasticidade quando comparada com a blenda pura. Para os demais métodos os valores se apresentam próximos como pode ser visto para a mistura PA-6/PVB/CLOISITE MIII ou abaixo dos verificados para a blenda sem adição de argila. Para misturas PA-6/PVB/LAPONITA preparadas tanto pelo método I quando pelo método III foram as que apresentaram pior desempenho atingindo uma redução de cerca de 50% em relação ao valor do modulo para blenda pura. O aumento no módulo de elasticidade pode ser

atribuído a incorporação da fase rígida tipicamente encontrados na produção de nanocompositos. O método II foi descartado para análises devido ao máster de PVB (PVB+argila) não fundir durante o processamento da blenda. Os nanocompositos (*máster*) apresentaram ganhos no módulo de elasticidade acima de 200% quando comparado aos valores exibidos pela PA-6 e valores de resistência à tração superiores a 40MPa.

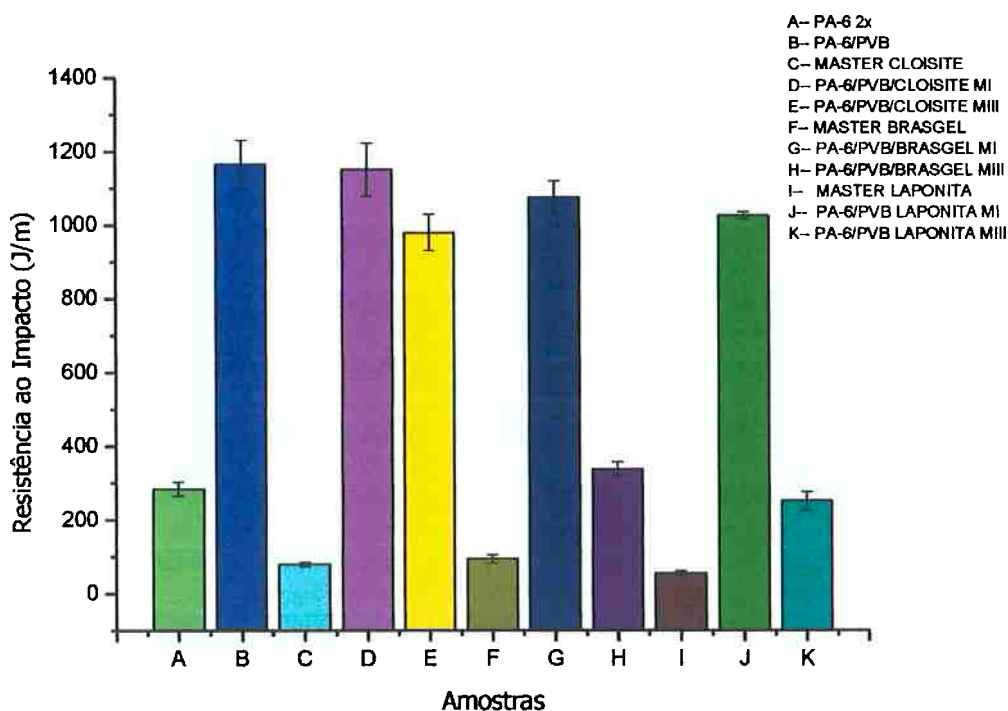
A Tabela 9 apresenta de forma sumarizada os resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe, das amostras de PA-6 processada duas vezes (PA-6 2x), misturas PA-6/PVB (60/40) pura e processadas pelos métodos I e III com adição de argilas Cloisite <sup>Na+</sup>, Brasgel e Laponita RD, cabe aqui ressaltar que as amostras foram submetidas a um pré-condicionamento em ambiente com 100% de umidade por 48h.

**Tabela 9.** Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe para amostras PA-6 e misturas PA-6/PVB com e sem adição de argila.

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)	Tipo de Fratura ASTM5D6395
PA-6 2x	284 ± 19	C
PA-6/PVB	1166 ± 65	N
MÁSTER CLOISITE	79 ± 6	C
PA-6/PVB/CLOISITE MI	1151 ± 72	N
PA-6/PVB/CLOISITE MIII	980 ± 49	N
MÁSTER BRASGEL	94 ± 11	C
PA-6/PVB/BRASGEL MI	1076 ± 44	N
PA-6/PVB/BRASGEL MIII	338 ± 19	H
MÁSTER LAPONITA	55 ± 7	C
PA-6/PVB LAPONITA MI	1026 ± 39	H
PA-6/PVB LAPONITA MIII	251 ± 25	H

Os resultados apresentados na Tabela 9 indicam um ganho na resistência ao impacto para blenda PA-6/PVB de cerca de 500% em relação à matriz de PA-6. Esse aumento na resistência ao impacto se dá pelo efeito da incorporação da fase borrachosa na matriz de PA-6. Quando a argila é adicionada a mistura observa-se uma ligeira redução nos valores de resistência ao impacto causado pela incorporação da fase rígida. Entretanto uma redução acentuada foi observada para as misturas preparadas pelo método III para as argilas Brasgel e Laponita, o que pode indicar que a argila não está

funcionando como agente compatibilizante. A Figura 17 apresenta os resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe para as amostras de PA-6 2x, Máster de PA-6 (PA-6 com 5% de nanocargas) e misturas PA-6/PVB com e sem adição de nanocargas.

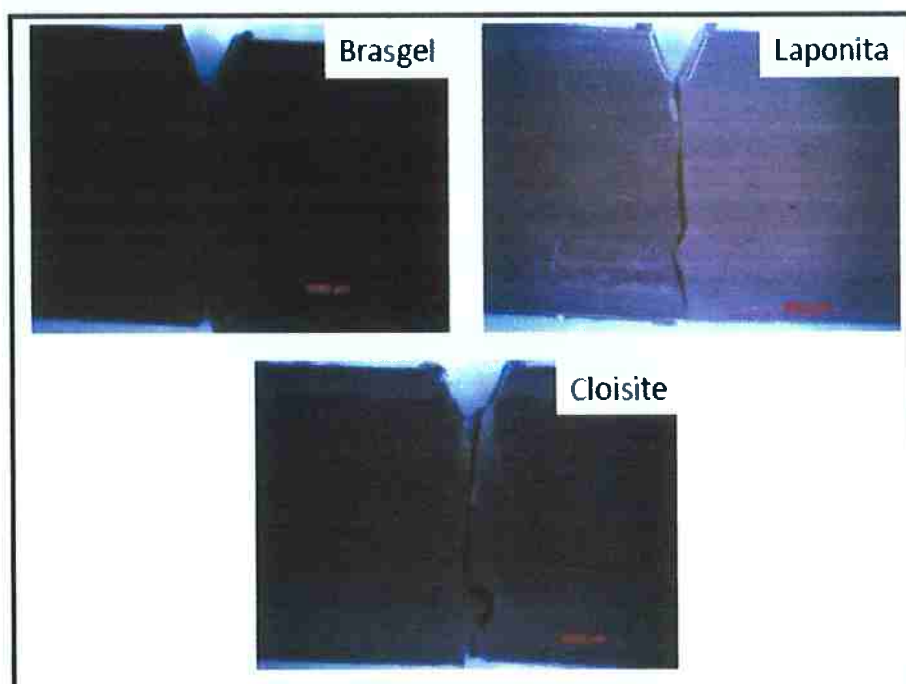


**Figura 17.** Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe para PA-6, nanocompósitos de PA-6 com adição de nanocargas e misturas PA-6/PVB com e sem adição de 5% de nanocargas.

Os resultados apresentados na Figura 17 indicam que o método I (máster PA-6 + PVB) foi o que apresentou melhor resultado de resistência ao impacto, entretanto as amostras processadas pelo método III também apresentaram desempenho satisfatório, dentre essas amostras a produzida com nanocargas, à argila Cloisite Na<sup>+</sup> foi a que apresentou valores mais próximos aos da blenda sem adição de nanocargas. O nanocompositos (máster) apresentaram valores de resistência ao impacto inferiores aos exibidos pela PA-6 sem adição de nanocargas e pelas misturas com e sem adição de nanocargas atingindo uma redução de cerca de 350% em relação a PA-6 sem adição de nanocargas, fato esse que torna mais restrita a utilização destas misturas (máster) em aplicações que exijam resistência ao impacto elevadas,

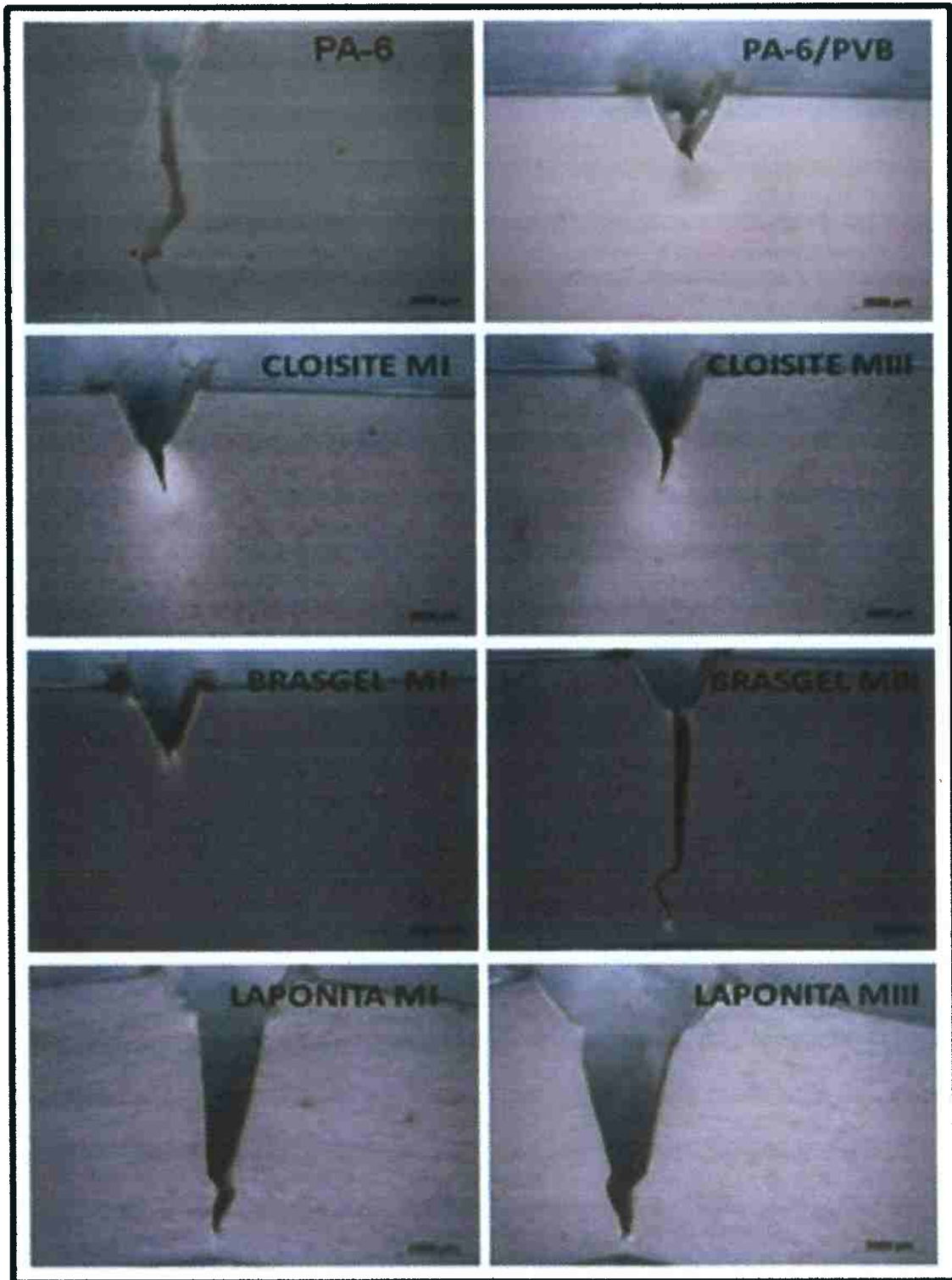
contudo é um material extremamente atrativo para aplicações que demande alta rigidez uma vez que os apresentaram valores de módulo de elasticidade acima de 3GPa, o que permite sua aplicação sob tensões de aproximadamente 50 MPa sem apresentar deformação plástica (máster Cloisite Na<sup>+</sup>).

A Figura 18 apresenta Micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) para as amostras Máster de PA-6 com adição de 5% em massa de nanocargas: Cloisite Na<sup>+</sup>, Laponita RD e Brasgel.



**Figura 18.** Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostra de PA-6 com adição de nanocargas.

As micrografias ópticas apresentadas na Figura 18 mostram que para todas as amostras de máster ocorreu o rompimento completo do corpo de prova de resistência ao impacto. A Figura 19 apresenta micrografias ópticas dos corpos de prova pós-ensaio de resistência ao impacto, para realização das microscopias foram selecionados os corpos de prova que apresentaram resultados de resistência ao impacto próxima a média dos resultados para cada tipo de amostra.

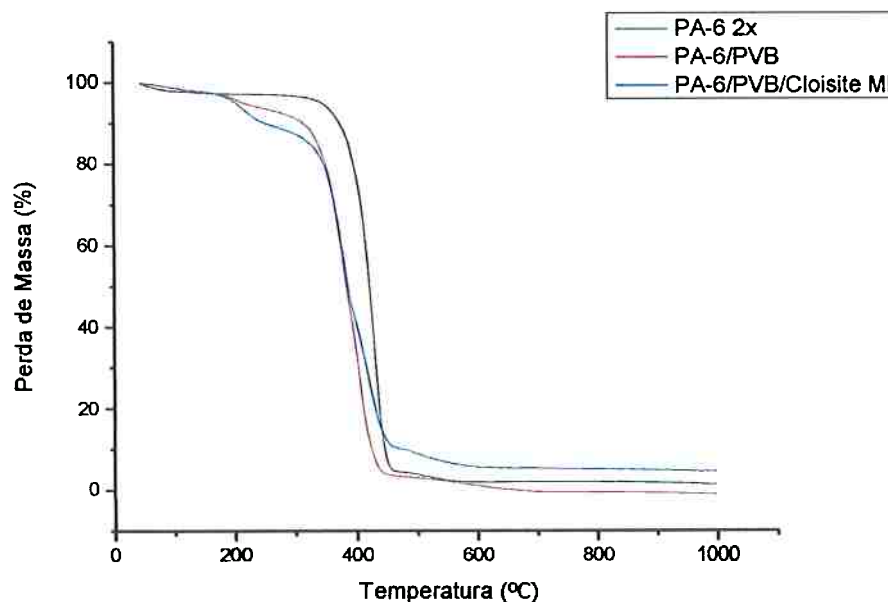


**Figura 19.** Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostras de PA-6 2x, e misturas de PA-6/PVB com e sem adição de argila.



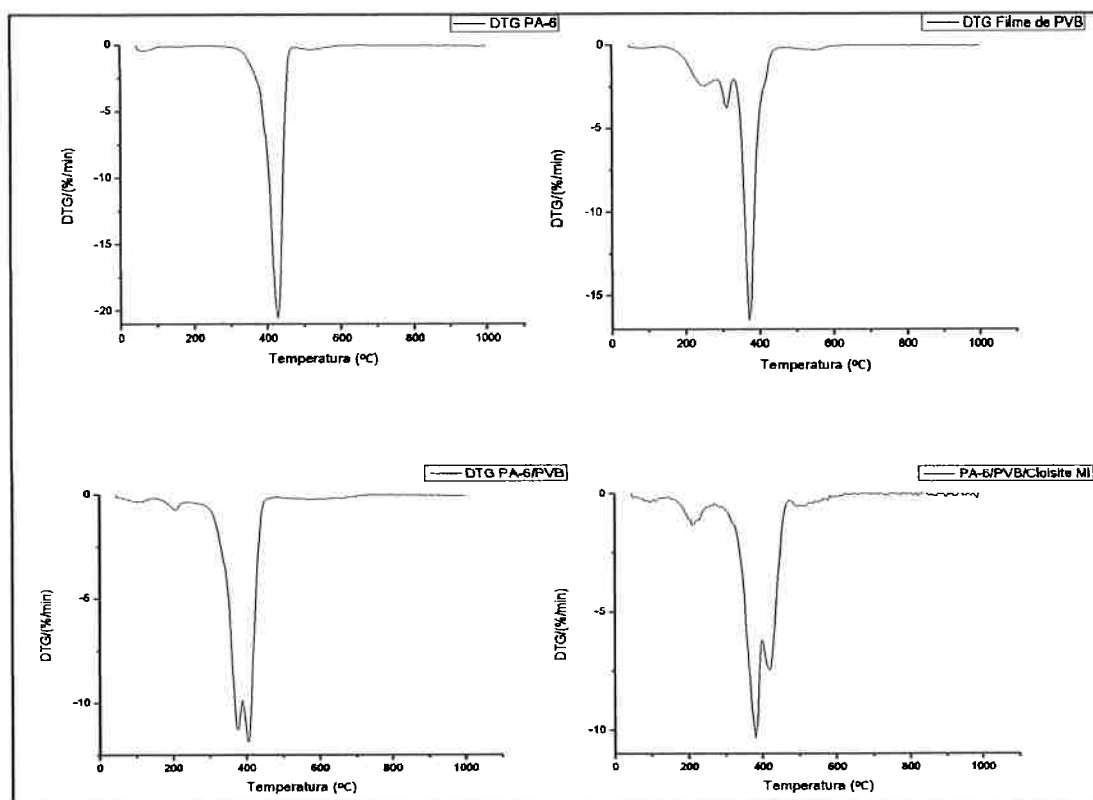
Através da análise das micrografias apresentadas nas Figuras 18 e 19 obtidas por microscopia óptica é possível afirmar que as amostras de misturas PA-6/PVB e PA-6/PVB, PA-6/PVB/CLOISITE MI e MIII e PA-6/PVB/BRASGEL MI apresentaram uma pequena região de propagação de trinca devido ao impacto com martelo durante o ensaio de resistência a tração. Portanto, essas amostras podem apresentar resultados ainda maiores de resistência ao impacto que os observados. As micrografias das amostras referentes às argilas cloisite exibem claramente uma zona de dissipação de energia (região esbranquiçada) onde a energia é absorvida evitando a propagação da trinca. As misturas (máster) PA-6 com adição de argilas apresentaram fratura total do corpo de prova, portanto toda a energia suportada pelas misturas foi mensurada.

A Figura 20 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) para amostras de PA-6 2x, PA-6/PVB e PA-6/PVB/ Cloisite MI. A Figura 21 apresenta as curvas de DTG para as amostras de PA-6 2x, misturas PA-6/PVB e PA-6/PVB/Cloisite MI obtidas a partir das análises de TG para temperaturas variando de 50°C a 1000°C.



**Figura 20.** Análises de TG das amostras PA-6 2x, misturas PA-6/PVB e PA-6/PVB/Cloisite MI.

Pode-se observar na Figura 20 que a adição de PVB na matriz de PA-6 faz com que a temperatura de degradação da mistura fique abaixo da temperatura de degradação da PA-6. A adição de argila cloisite pelo método I (máster de PA-6 + PVB) não alterou a temperatura de degradação quando comparada à temperatura de degradação da blenda sem adição de argila. Dados semelhantes a este foram obtidos para as demais amostras de misturas PA-6/PVB com adição de argila pelos diferentes métodos. Para melhor compreender e analisar como ocorre o processo de degradação dos materiais puros e das misturas com e sem adição de argila foi calculada a derivada da curva de TG (DTG). A Figura 21 mostra curvas de DTG para amostras de PA-6 2x, Filme de PVB, PA-6/PVB e PA-6/PVB/Cloisite MI.



**Figura 21.** DTG das amostras de PA-6 2x, filme de PVB e misturas PA-6/PVB pura e PA-6/PVB/ Cloisite MI.

Pode-se observar na Figura 21 que a poliamida duas vezes processada (PA-6 2x) apresenta uma única etapa de degradação e atinge valor máximo próximo a 400°C, as amostras de filme de PVB exibem três picos referentes às etapas degradação, onde o primeiro próximo a 250° pode ser atribuído a saída

do plastificante, visto que, o filme apresenta cerca de 30% em massa de plastificante. A blenda PA-6/PVB (60/40) apresenta assim como o filme de PVB degradação em três etapas, a primeira com baixa perda de massa que pode ser atribuída ao filme de PVB, seguida pela degradação do PVB e em seguida pela degradação da PA-6 o que ocorre praticamente ao mesmo tempo. Quando a argila é adicionada a blenda o número de etapas de degradação se mantém, entretanto, na segunda etapa uma quantidade maior de massa é consumida. Resultados semelhantes foram observados para as demais misturas de PA-6/PVB/argila. A Tabela 10 apresenta de forma sumarizada os resultados obtidos por análise termogravimétrica para as amostras PA-2x, PVB, PA-6/PVB e blendas PA-6/PVB com adição de 5% em massa de argila.

**Tabela 10.** Resultado de análise TG das amostras PA-2x, PVB, PA-6/PVB e blendas PA-6/PVB com adição de 5% em massa de nanocarga.

Amostras	ONSET (°C)	OFFSET (°C)	Perda de Massa (%)	Degradação T1 (°C)	Degradação T2 (°C)	Degradação T3 (°C)
<b>PA-6 2x</b>	398	444	100	-	-	427
<b>PVB</b>	207	395	100	250	310	372
<b>PA-6/PVB (60/40)</b>	346	429	100	207	374	404
<b>PA-6/PVB/CLOISITE MI</b>	345	440	94,5	210	381	419
<b>PA-6/PVB/CLOISITE MIII</b>	349	426	95,3	213	378	410
<b>PA-6/PVB/BRASGEL MI</b>	342	428	96,5	213	381	427
<b>PA-6/PVB/BRASGEL MIII</b>	339	432	95,3	210	379	401
<b>PA-6/PVB LAPONITA MI</b>	346	429	96,5	206	378	413
<b>PA-6/PVB LAPONITA MIII</b>	338	434	96,4	210	378	410

Os resultados apresentados na Tabela 10 indicam que não há uma variação grande de temperatura para o início do processo de degradação da blenda sem adição de argila para as misturas com adição de argila. Os valores para as temperaturas de degradação também se apresentam próximos independentemente da argila ou do método de preparação utilizados. Os resultados de perda de massa indicam que a concentração de argila está muito próxima ao esperado de (5%) onde pequenas flutuações nos valores podem ser atribuídas a regiões com baixa concentração de argila visto que apenas 10 mg são utilizadas na realização do ensaio. A fim de minimizar o erro ensaios de perda ao fogo foram realizados, foram utilizadas amostras em triplicata a fim de

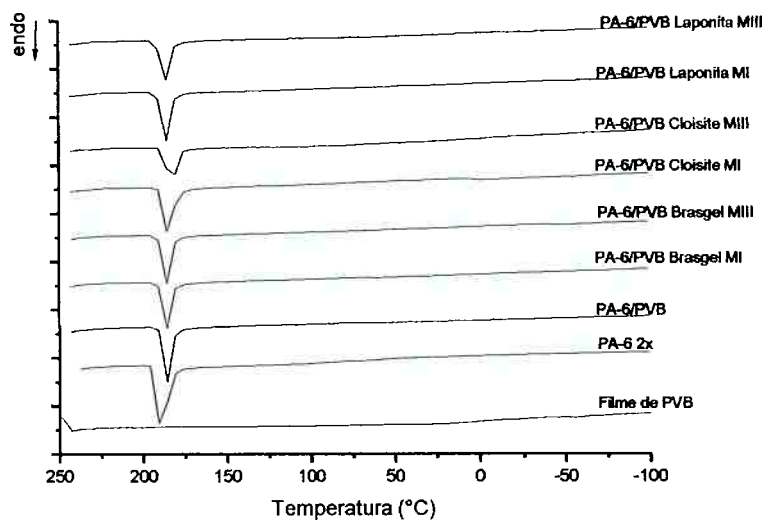
aumentar a confiabilidade do ensaio. Os resultados de perda ao fogo para as amostras com adição de argila são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Resultados de perda ao fogo para amostras de PA-6/PVB com adição de argilas

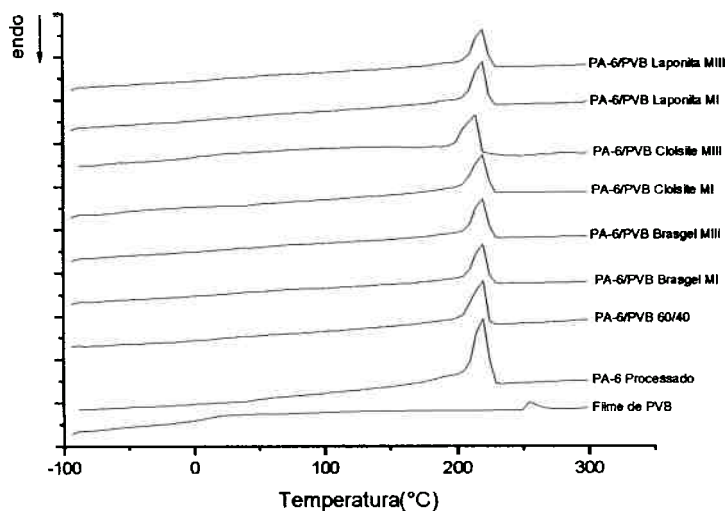
Amostras	Perda de Massa (%)
PA-6/PVB/CLOISITE MI	94,9 ± 0,3
PA-6/PVB/CLOISITE MIII	95,1 ± 0,1
PA-6/PVB/BRASGEL MI	95,0 ± 0,1
PA-6/PVB/BRASGEL MIII	95,8 ± 0,4
PA-6/PVB LAPONITA MI	95,9 ± 0,2
PA-6/PVB LAPONITA MIII	95,7 ± 0,1

Os resultados de perda ao fogo apresentados na Tabela 11 mostram que a concentração de argila está muito próxima ao ideal (5%), o que indica que o equipamento desenvolvido para incorporação de nanocarga apresenta boa precisão e pode ser utilizado na obtenção de materiais poliméricos com adição de argila, visto que uma das dificuldades para produção em larga escala de materiais compósitos é a adição controlada da carga na matriz para uma boa dispersão no estado fundido.

As temperaturas de Cristalização e Fusão das amostras estudadas foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas obtidas por DSC para as amostras PA-6, PVB e Misturas PA-6/PVB sem e com adição de nanocargas, para as regiões de cristalização e fusão.



**Figura 22.** Curva de DSC região de Cristalização para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/PVB sem e com adição de nanocargas.



**Figura 23.** Curva de DSC região de Fusão para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/PVB sem e com adição de nanocargas.

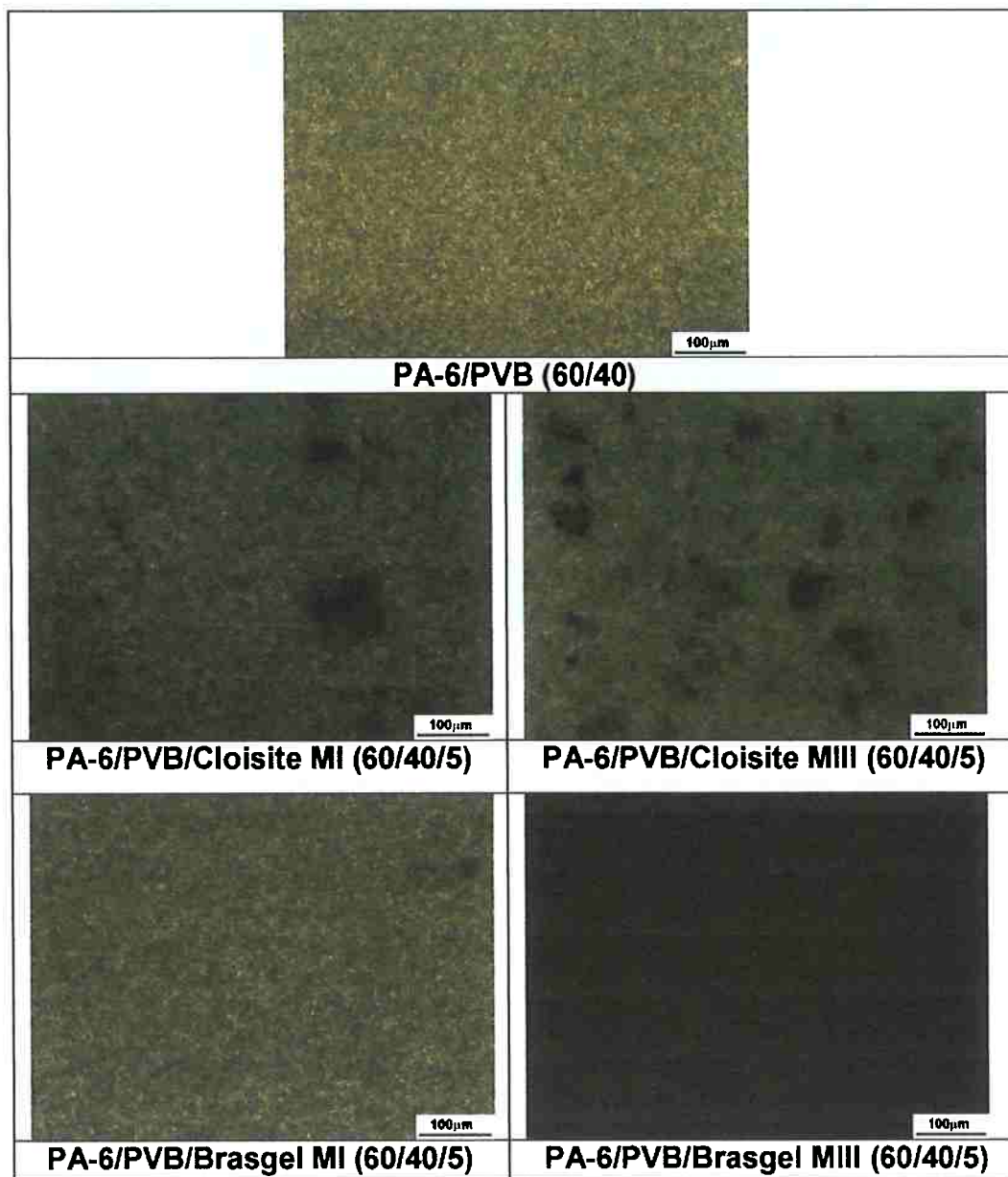
A Tabela 12 apresenta de forma sumarizada a quantificação das áreas apresentadas nas Figuras 22 e 23 obtidas por DSC para as amostras PA-6 2x, Filme de PVB (PVB) e misturas PA-6/PVB sem e com adição de 5% em massa de argilas Cloisite, Laponita e Brasgel e o grau de cristalinidade  $X_c$  das amostras estudadas.

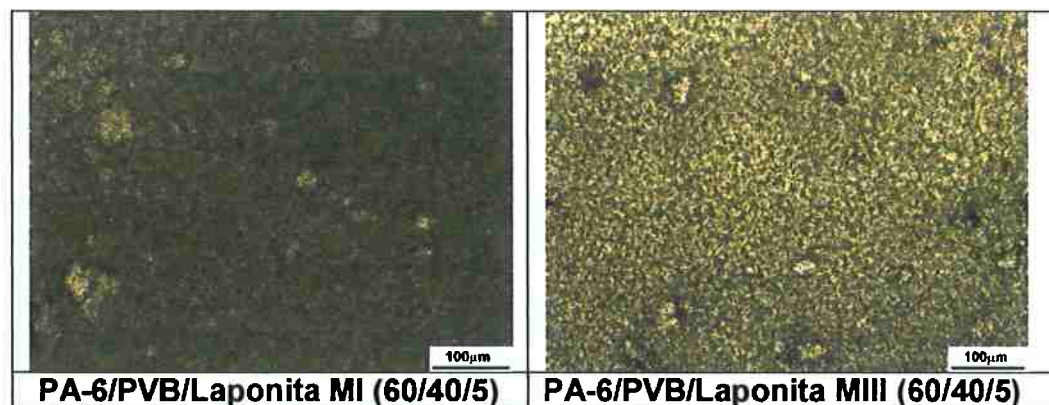
**Tabela 12.** Resultados de DSC para PA-6, PVB Misturas PA-6/PVB com e sem adição de nanocargas.

Amostras	Pico de Cristalização (°C)	Área do Pico de Cristalização (J/g)	Pico de Fusão (°C)	Área do Pico de Fusão (J/g)	$X_c$ (%)
PA-6 2x	189	72	221	40	21
PVB	---	--	--	--	-
PA-6/PVB (60/40)	187	43	220	40	20
PA-6/PVB/CLOISITE MI	185	41	221	40	20
PA-6/PVB/CLOISITE MIII	183	36	214	37	18
PA-6/PVB/BRASGEL MI	187	38	221	37	18
PA-6/PVB/BRASGEL MIII	187	38	221	39	19
PA-6/PVB LAPONITA MI	187	44	221	40	20
PA-6/PVB LAPONITA MIII	187	38	221	39	19

Os resultados obtidos por DSC e apresentados na Tabela 12 indicam que não há mudanças significativas nas temperaturas de fusão e cristalização. Em geral pode ser observada uma leve redução nos valores das áreas relativa aos picos de cristalização e fusão quando as amostras são processadas pelo método MIII (PA-6 + PVB+ nanocargas) com exceção das misturas PA-6/PVB/Brasgel não apresentou variação na área do pico de cristalização.

A Figura 24 apresenta micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) com ampliação de 100X das amostras PA-6/PVB (60/40) e PA-6/PVB/Cloisite (60/40/5), PA-6/PVB/Brasgel (60/40/5) e PA-6/PVB/Laponita (60/40/5) para as e métodos I e III, em estado fundido a 240°C.

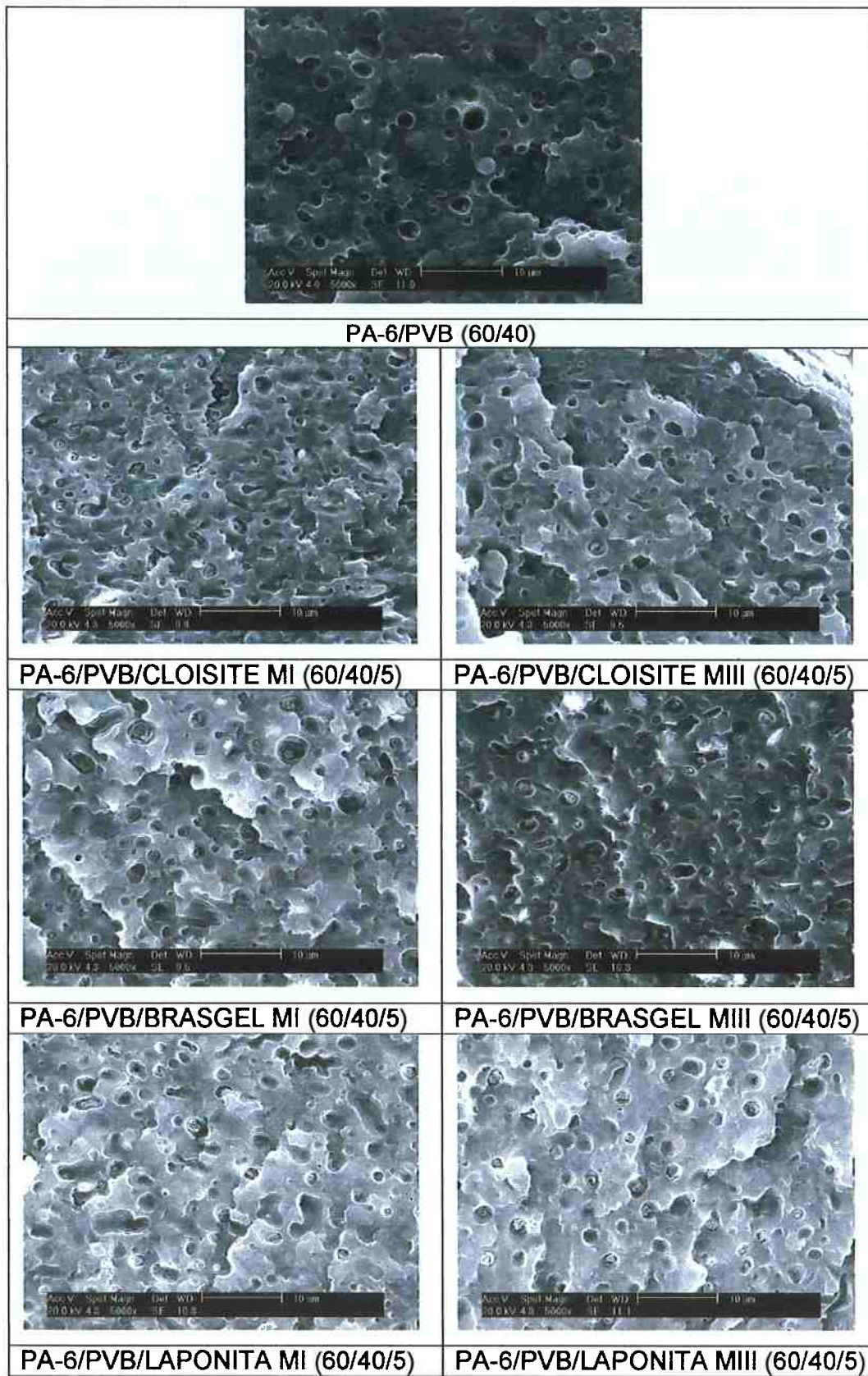




**Figura 24.** Micrografias de MO das amostras PA-6/PVB (60/40) e PA-6/PVB/argila (60/40/5) para as diferentes argilas e métodos de preparação.

As micrografias apresentadas na Figura 24 mostram a presença de aglomerados de argila para as misturas PA-6/PVB/Cloisite (60/40/5) processadas pelos métodos I e III. As amostras PA-6/PVB/Brasgel (60/40/5) apresentaram uma boa dispersão da argila onde não foi observada a presença de aglomerados. Nas amostras de PA-6/PVB/Laponita processadas pelo método MI não foi observada a formação de aglomerados de argila, entretanto amostras da mesma mistura processada pelo método MIII apresentaram a formação de agregados. A presença de um grande número de agregados pode ser observado para argila cloisite processada pelo método MIII (PA-6 2x + PVB+ Cloisite) pode explicar o desempenho mecânico, onde tanto os valores de módulo elasticidade quanto de resistência a tração ficaram abaixo dos obtidos para o método MI (Máster PA-6 + PVB). Uma possível explicação seria: atribuir a melhor dispersão a este método devido à argila possui um tempo de residência maior visto que inicialmente o máster (PA-6 + Argila) é extrudado para posterior mistura com PVB e processamento para obtenção da blenda, enquanto no método III a argila passa apenas uma vez visto que ela é incorporada a blenda no estado fundido. A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 25 mostra imagens obtidas por MEV para amostras PA-6/PVB (60/40) e PA-6/PVB/Cloisite (60/40/5), PA-6/PVB/Brasgel (60/40/5) e PA-6/PVB/Laponita (60/40/5) para as e métodos I e III.





**Figura 25.** Microscopia eletrônica de Varredura para amostras PA-6/PVB (60/40) e PA-6/PVB/Cloisite (60/40/5), PA-6/PVB/Brasgel (60/40/5) e PA-6/PVB/Laponita (60/40/5) para as e métodos I e III.

As imagens de MEV mostradas a Figura 25 indicam que a morfologia das misturas é de dispersão de gotas, também observa-se que há uma redução no tamanho da fase dispersa quando a argila Cloisite foi incorporada pelo método I (máster PA-6 + PVB) em comparação com a mistura PA-6/PVB sem adição de argila. Para as demais amostras por análise visual não é possível afirmar que esta redução também ocorre. A mistura PA-6/PVB processadas com argila Brasgel método III (PA-6+PVB+Argila) e a PA-6/PVB/Brasgel MIII apresentaram morfologia de gotas, entretanto as gotas apresentam irregularidade na forma quando comparadas com a blenda PA-6/PVB sem adição de argila. Para misturas com adição de argila observa-se que a morfologia das gotas é mais afetada para as amostra PA-6/PVB/CLOISITE MI e PA-6/PVB/LAPONITA MI, foi verificado para estas amostras que a forma da gota apresenta-se alongada quando comparadas a forma da blenda PA-6/PVB sem adição de argila. As amostras processadas pelo método I para as argilas Cloisite e Brasgel foram as que apresentaram um melhor equilíbrio entre as propriedades mecânicas avaliadas. O pior desempenho entre a relação estruturas/propriedades foi exibido pela mistura PA-6/SEBS/LAPONITA MIII apresentando-se cerca de 50% menor para o módulo de elasticidade e cerca de 500% inferior para resistência a tração que os valores exibidos pela mistura sem adição de argila. A Tabela 13 apresenta a quantificação da morfologia da fase dispersa das misturas PA-6/PVB com e sem adição de nanocargas.

**Tabela 13.** Resultados da análise quantitativa das micrografias:  $d_n$  = diâmetro numérico médio,  $d_v$  = diâmetro volumétrico médio e a polidispersidade para as misturas PA-6/PVB sem e com adição de nanocargas.

Amostras	$d_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_v$ ( $\mu\text{m}$ )	Polidispersividade ( $d_v/d_n$ )
PA-6/PVB (60/40)	1,53	2,48	1,62
PA-6/PVB/CLOISITE MI	0,91	2,20	2,42
PA-6/PVB/CLOISITE MIII	0,99	2,51	2,54
PA-6/PVB/BRASGEL MI	0,79	2,22	2,81
PA-6/PVB/BRASGEL MIII	1,02	2,67	2,62
PA-6/PVB LAPONITA MI	0,98	3,03	3,09
PA-6/PVB LAPONITA MIII	0,98	2,04	2,13

Os resultados da quantificação da morfologia das misturas apresentados na Tabela 13 indicam que a uma redução no tamanho da fase dispersa quando nanocargas são adicionadas a mistura PA-6/PVB. O método I (máster PA-6 + PVB) foi o que apresentou redução no tamanho da fase dispersa para todas as nanocargas. A mistura PA-6/PVB/LAPONITA Mill foi a que apresentou maior valor de polidispersidade o que indica uma menor homogeneidade na morfologia desta mistura comparada com as demais misturas obtidas.

A viscosidade da PA-6, PA-6 com adição de nanocargas e Filme de PVB foram analisada por reometria capilar e são apresentadas na Tabela 14. Os valores de viscosidade foram obtidos para taxas de cisalhamento na faixa de 500 a 15.000  $s^{-1}$ . Os valores de viscosidade e razão de viscosidades apresentados na Tabela 14 são referentes à taxa de cisalhamento de 1.000  $s^{-1}$ , tipicamente encontrada em processos de extrusão de polímeros. As curvas de viscosidade em função taxa de cisalhamento é apresentada no anexo 3.

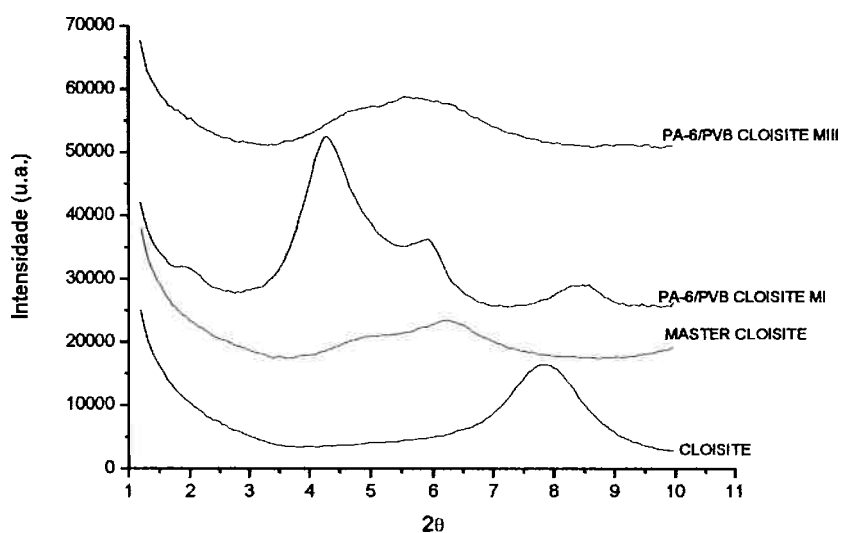
**Tabela 14.** Razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz das misturas estudadas, para a taxa de cisalhamento de 1.000 $s^{-1}$  e 10.000 $s^{-1}$ .

Amostras	Razão de Viscosidade (1.000 $s^{-1}$ )	Razão de Viscosidade (10.000 $s^{-1}$ )
PVB / PA-6	0,73	0,47
PVB / MASTER CLOISITE	0,55	0,41
PVB / MASTER BRASGEL	0,54	0,37
PVB / MASTER LAPONITA	0,57	0,37

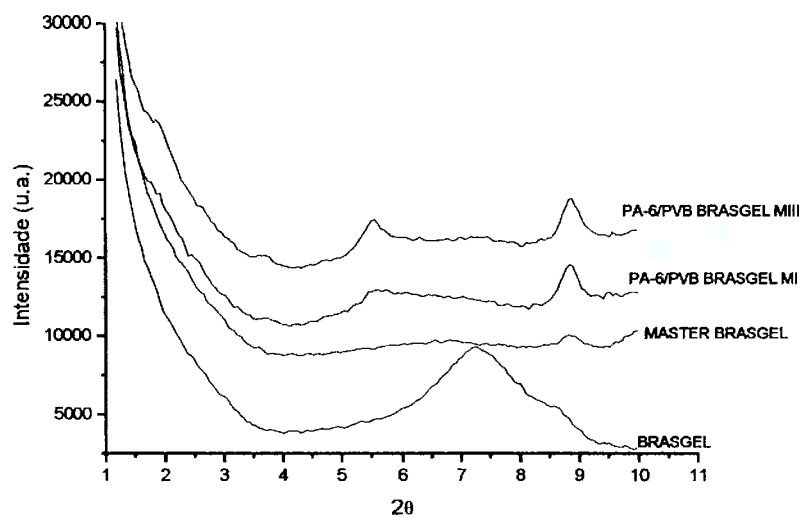
É possível observar que ao adicionar cargas à matriz de PA-6 a razão de viscosidade reduz devido ao aumento da viscosidade da fase matriz, desta forma é possível afirmar que a redução no tamanho da fase dispersa das misturas processadas pelo método I foi auxiliada pelo aumento da viscosidade quando as nanocargas foram incorporadas a PA-6 na confecção do Máster de PA-6 e posteriormente foi adicionado o PVB. Esse comportamento corrobora com os resultados quantitativos de análise morfológica das blendas. Entretanto, a argila não deve estar atuando como uma barreira física inibindo o processo de coalescência, uma vez que valores de polidispersidade obtidos para as

misturas com adição de nanocarga são maiores que para a mistura sem nanocarga.

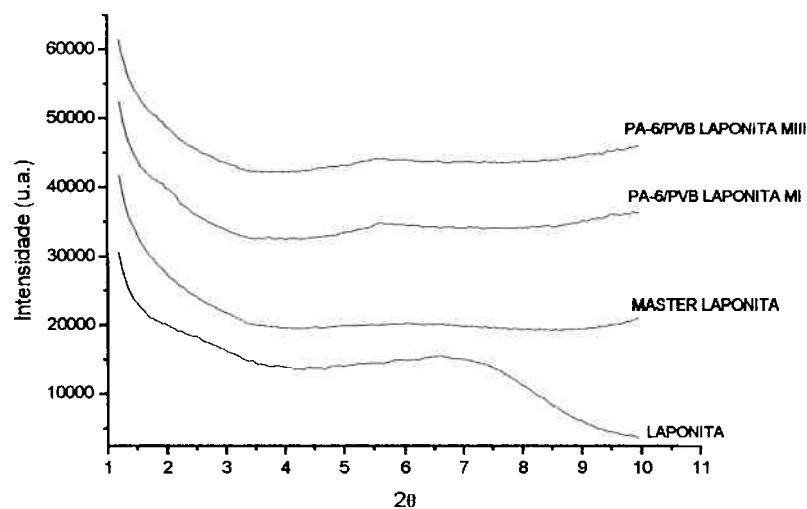
A dispersão das nanocargas nas misturas foi analisada por difração de Raios-X (DRX), onde foi avaliada a distância interlamelar  $d_{001}$ , observada a ângulos baixos inferiores a  $10^\circ$ . As Figuras 26, 27 e 28 apresentam as curvas de difração de raios-X para as amostras processadas com argila Cloisite, Brasgel e Laponita.



**Figura 26.** Análise de DRX das misturas processadas com argila Cloisite.



**Figura 27.** Análise de DRX das misturas processadas com argila Brasgel.



**Figura 28.** Análise de DRX das misturas processadas com argila Laponita.

Pode-se observar na Figura 26 um deslocamento do pico referente ao espaçamento basal para valores menores de  $2\theta$  relativo ao espaçamento  $d_{001}$  das argilas. Esse deslocamento para ângulos menores indica que ocorreu intercalação entre polímero/argila no estado fundido. Para as demais misturas apresentadas nas Figuras 27 e 28 também foi verificado o deslocamento do

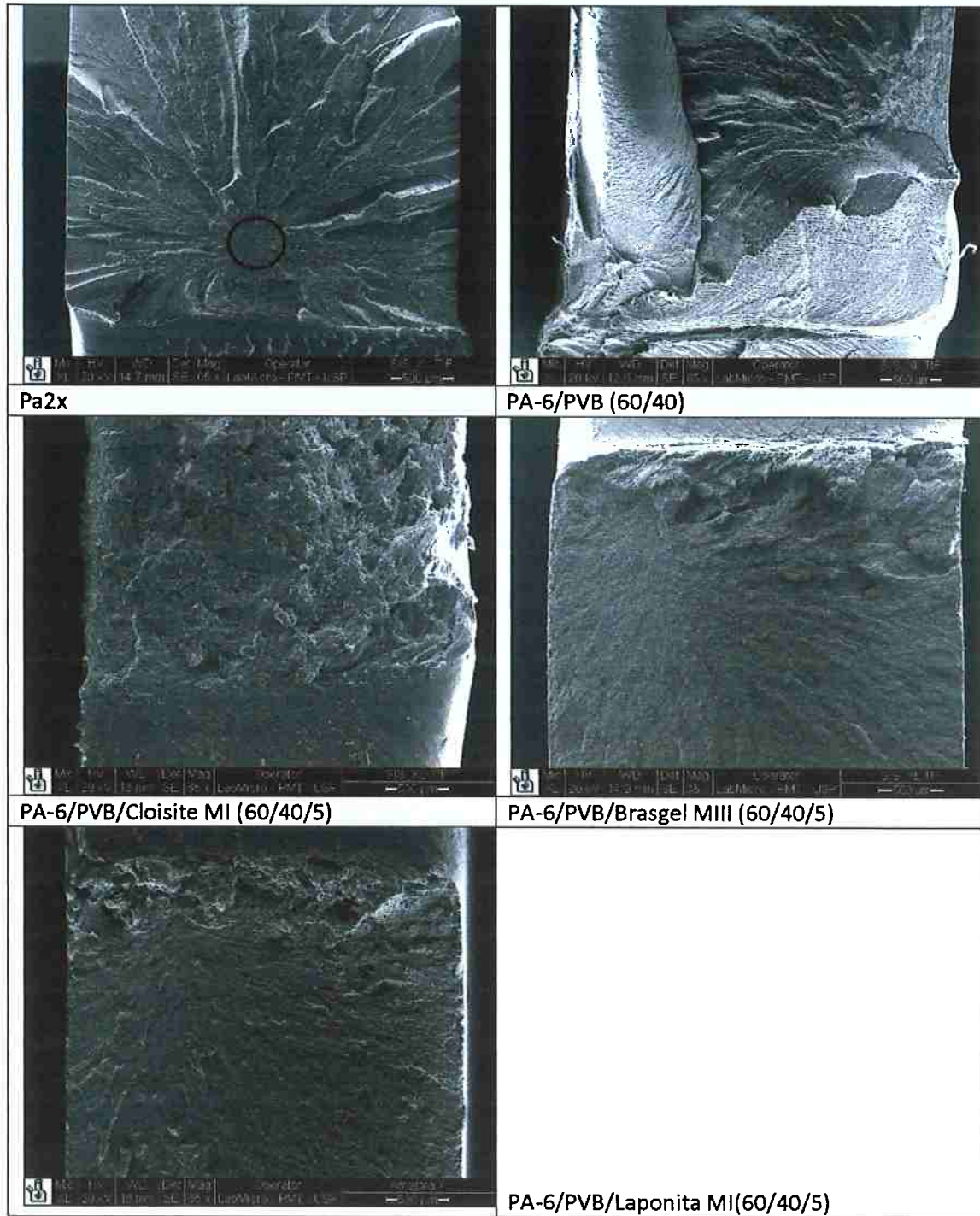
pico relativo à distância interlamelar  $d_{001}$ . A Tabela 15 apresenta de forma resumida os valores relativos a distância interlamelar ( $d_{001}$ ) das amostras estudadas.

**Tabela 15.** Distância Interplanar  $d_{001}$ , das Misturas PA-6/PVB/nanocarga e máster PA-6/nanocarga.

Amostras	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ (nm)
CLOISITE	7,79	11,39
MASTER PA-6 CLOISITE	4,88	18,12
PA-6/PVB/CLOISITE MI	4,25	20,76
PA-6/PVB/CLOISITE MIII	4,72	18,74
BRASGEL	7,22	12,24
MASTER PA-6 BRASGEL	6,54	13,14
PA-6/PVB/BRASGEL MI	5,55	15,88
PA-6/PVB/BRASGEL MIII	5,50	16,08
LAPONITA	7,91	11,16
MASTER PA-6 LAPONITA	6,02	14,67
PA-6/PVB LAPONITA MI	5,61	15,78
PA-6/PVB LAPONITA MIII	5,66	15,62

Os resultados de difração de raios-x apresentados na Tabela 15 mostram um aumento no espaçamento basal para todas as amostras estudadas o que indica esta ocorrendo intercalação do polímero no estado fundido. As amostras processadas com argila Cloisite foram as que apresentaram maiores aumentos na distância interplanar  $d_{001}$ .

A Figura 29 apresenta um estudo de fractografia das amostras de PA-6. Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/PVB/nanocargas.



**Figura 29.** Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/PVB/nanocargas

As micrografias apresentadas na Figura 29 mostram que para a PA-6 apresentou comportamento típico de fratura frágil, enquanto as demais mostram-se extremamente deformadas. Na de PA-6 com fratura tipicamente frágil pode -se notar três regiões a região de espelho (*mirror zone*), localizada no interior das regiões circuladas, a região de névoa (*mist region*), localizada na parte externa das regiões demarcadas e a região de franja (*hackle region*), que é a região rugosa localizada ao longo de toda a superfície, a partir da região de espelho / névoa.

A região de espelho representa a região onde ocorreu o mecanismo de *crazing*. Como os *crazes* são defeitos planares e muito pequenos, com regiões de polímeros altamente orientados (fibrilas), eles dão origem a fraturas extremamente planas, que por isto recebem o nome de espelho. A região de espelho, originada a partir do ponto de tensão máxima ou de mínima resistência do material, representa o estágio de fratura com baixa velocidade de crescimento de trincas, pois é onde se inicia o rompimento das fibrilas dos *crazes*. Nas vizinhanças da região de espelho, há uma região de transição, onde passa-se do estágio de baixa velocidade de propagação de trincas para alta velocidade de propagação, região de névoa. A região de franjas, diferentemente das outras regiões, é uma região rugosa. Esta região está associada com o estágio mais violento da fratura, onde grande quantidade de energia é absorvida por deformação plástica e por formação de novas áreas de superfície de fratura. Na região de franja têm-se as mais altas velocidades de propagação de trincas. Quando as velocidades de propagação aumentam, as trincas se dividem em duas ou mais trincas, para aumentar a taxa de dissipação de energia por criação de novas superfícies de fratura, e por isto a região de franjas apresenta-se rugosa. Para as demais amostras foi observada, apenas, a presença de franjas. (típico de escoamento por cisalhamento). As demais imagens são apresentadas no anexo 1 deste trabalho.



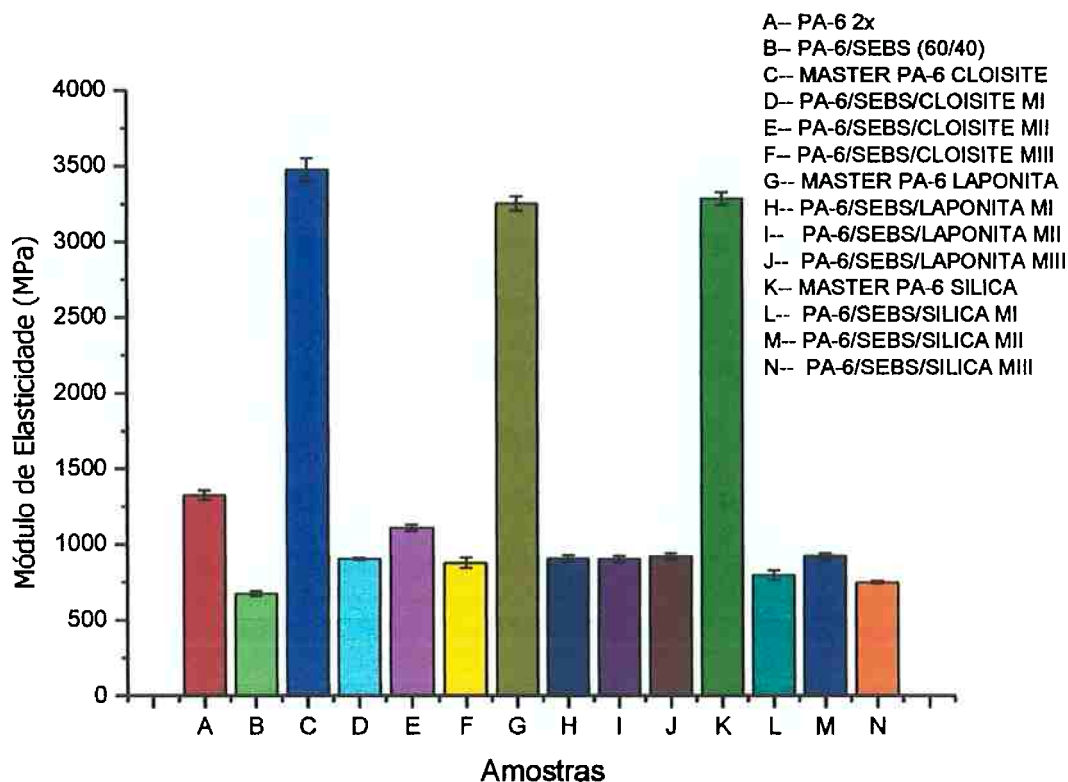
### 4.3. Misturas (Blendas) PA-6/SEBS-g-MA (PA-6/SEBS) (60/40) com e sem Adição de Nanocargas.

Os resultados de resistência à tração para as amostras condicionadas de PA-6 processada duas vezes (PA-2x), misturas PA-6/SEBS (60/40) pura e Misturas PA-6/PVB/argila (60/40/5) processadas pelos métodos I, II e III com adição de argilas Cloisite Na<sup>+</sup>, Laponita RD e Sílica (Aerosil 200) são sumarizados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Resultados de resistência a tração para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS e misturas PA-6/SEBS/nanocargas, processadas por diferentes métodos.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Tensão Máxima (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PA-6 2x	1300 ± 30	40 ± 1	48 ± 7	---	---
PA-6/SEBS (60/40)	670 ± 15	17 ± 1	16 ± 1	35 ± 1	199 ± 7
MASTER PA-6 CLOISITE	3500 ± 80	50 ± 1	2 ± 1	50 ± 2	7 ± 1
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	900 ± 10	20 ± 1	8 ± 1	35 ± 1	177 ± 10
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	1100 ± 20	26 ± 1	8 ± 1	35 ± 1	122 ± 14
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	880 ± 35	20 ± 1	9 ± 1	32 ± 1	181 ± 5
MASTER PA-6 LAPONITA	3300 ± 50	40 ± 2	2 ± 1	43 ± 2	2 ± 1
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	900 ± 20	20 ± 4	9 ± 1	31 ± 1	152 ± 6
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	900 ± 20	21 ± 1	9 ± 1	29 ± 2	152 ± 6
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	900 ± 20	20 ± 1	10 ± 1	32 ± 13	179 ± 1
MASTER PA-6 SILICA	3200 ± 40	47 ± 3	2 ± 1	47 ± 3	2 ± 1
PA-6/SEBS/SILICA MI	800 ± 30	20 ± 1	15 ± 1	33 ± 1	148 ± 9
PA-6/SEBS/SILICA MII	900 ± 20	22 ± 1	15 ± 1	36 ± 1	164 ± 9
PA-6/SEBS/SILICA MIII	750 ± 10	20 ± 1	15 ± 1	32 ± 1	152 ± 16

A Figura 30 mostram os valores de módulo de elasticidade para as amostras PA-2x, PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5), processadas pelos três diferentes métodos MI, MII e MIII.



**Figura 30.** Módulo de elasticidade para as amostras PA-2x, PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5).

Os resultados apresentados na Tabela 16 e Figura 30 mostram que ocorre uma redução de aproximadamente 50% no valor do módulo de elasticidade da poliamida (PA-6 2x) pela adição de 40% de SEBS. A blenda obtida pelo método II (poliamida processada + máster de SEBS) foi a que apresentou maior valor de módulo de elasticidade com valores da ordem de GPa exibidos apenas por plásticos de engenharia como no caso da Poliamida-6. O menor valor no módulo de elasticidade foi observado para misturas com adição de nanocarga foi exibido pela mistura PA-6/SEBS/Sílica obtida pelo método MIII (poliamida-6 processadas + SEBS+ sílica), entretanto mesmo apresentando desempenho inferior aos demais métodos o mesmo ainda é 10% superior ao módulo exibido pela mistura PA-6/SEBS sem adição de nanocarga. Em média as misturas com nanocargas apresentam um incremento de aproximadamente 25% no módulo de elasticidade, 15% no valor de tensão máxima quando comparadas a mistura sem adição de nanocargas.

Comparando-se os métodos para uma mesma carga, misturas processadas pelo Método II (PA-6 2x + máster de SEBS) apresentaram melhores resultados para a Sílica e Cloisite Na<sup>+</sup>. Misturas com argila Laponita não apresentaram diferenças significativa em função do método preparação empregado. Os valores de tensão na ruptura para misturas com e sem adição de nanocargas apresentam muito próximos. Os másteres de PA-6/nanocarga apresentaram módulos de elasticidade cerca de 300% superiores a PA-6.

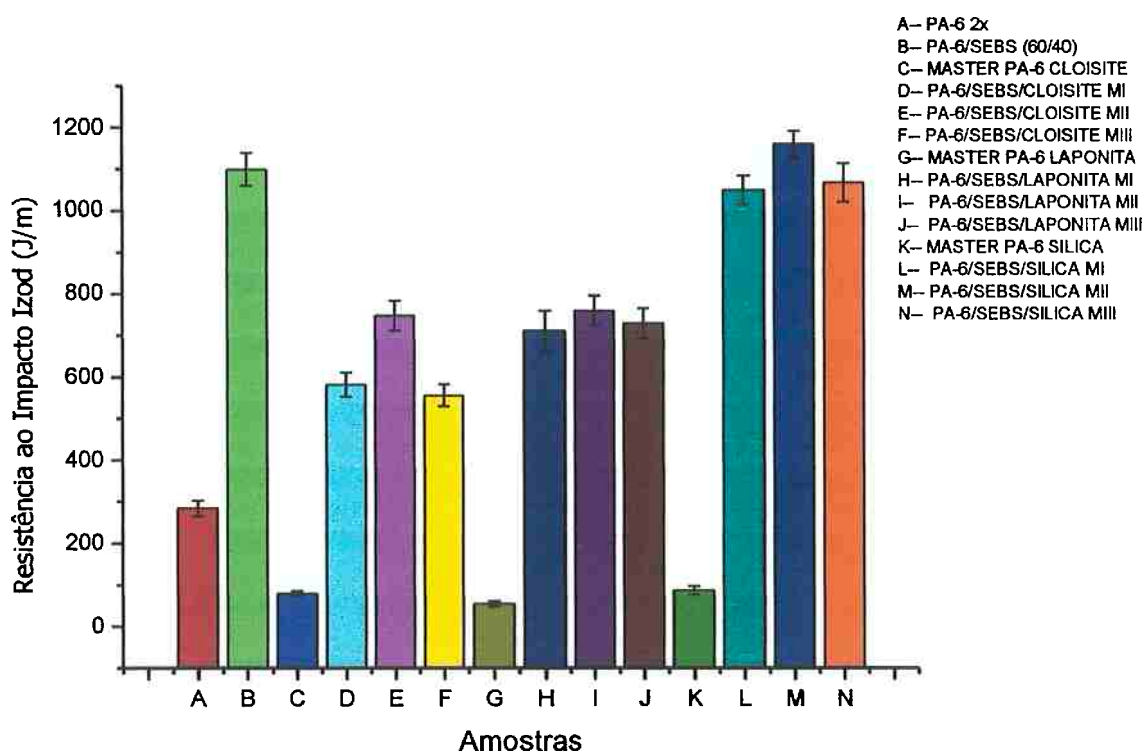
A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos para resistência ao impacto Izod com entalhe das amostras condicionadas de PA-6 processada duas vezes (PA-2x), misturas PA-6/SEBS (60/40) pura e Misturas PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5) processadas pelos métodos I, II e III com adição de argilas Cloisite Na<sup>+</sup>, Laponita RD e Sílica (Aerosil 200).

**Tabela 17.** Resultados de Resistência ao Izod com entalhe para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS e misturas PA-6/SEBS/nanocargas, processadas por diferentes métodos.

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)	Tipo de Fratura ASTM5D6395
PA-6 2x	284 ± 19	C
PA-6/SEBS	1099 ± 39	N
MASTER PA-6 CLOISTE	79 ± 6	C
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	582 ± 29	P
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	748 ± 36	P
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	556 ± 27	P
MASTER PA-6 LAPONITA	55 ± 7	C
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	711 ± 49	P
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	760 ± 36	P
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	730 ± 36	P
MASTER PA-6 SILICA	87 ± 10	C
PA-6/SEBS/SILICA MI	1050 ± 35	N
PA-6/SEBS/SILICA MII	1160 ± 32	N
PA-6/SEBS/SILICA MIII	1068 ± 46	N

Os resultados apresentados na Tabela 17 e na Figura 30 mostram que ocorreu um ganho de aproximadamente 380% na resistência ao impacto ao se adicionar 40% de SEBS a matriz de PA-6. A se incorporar argila Cloisite pelos métodos I e III observa-se uma redução na resistência ao impacto de cerca de

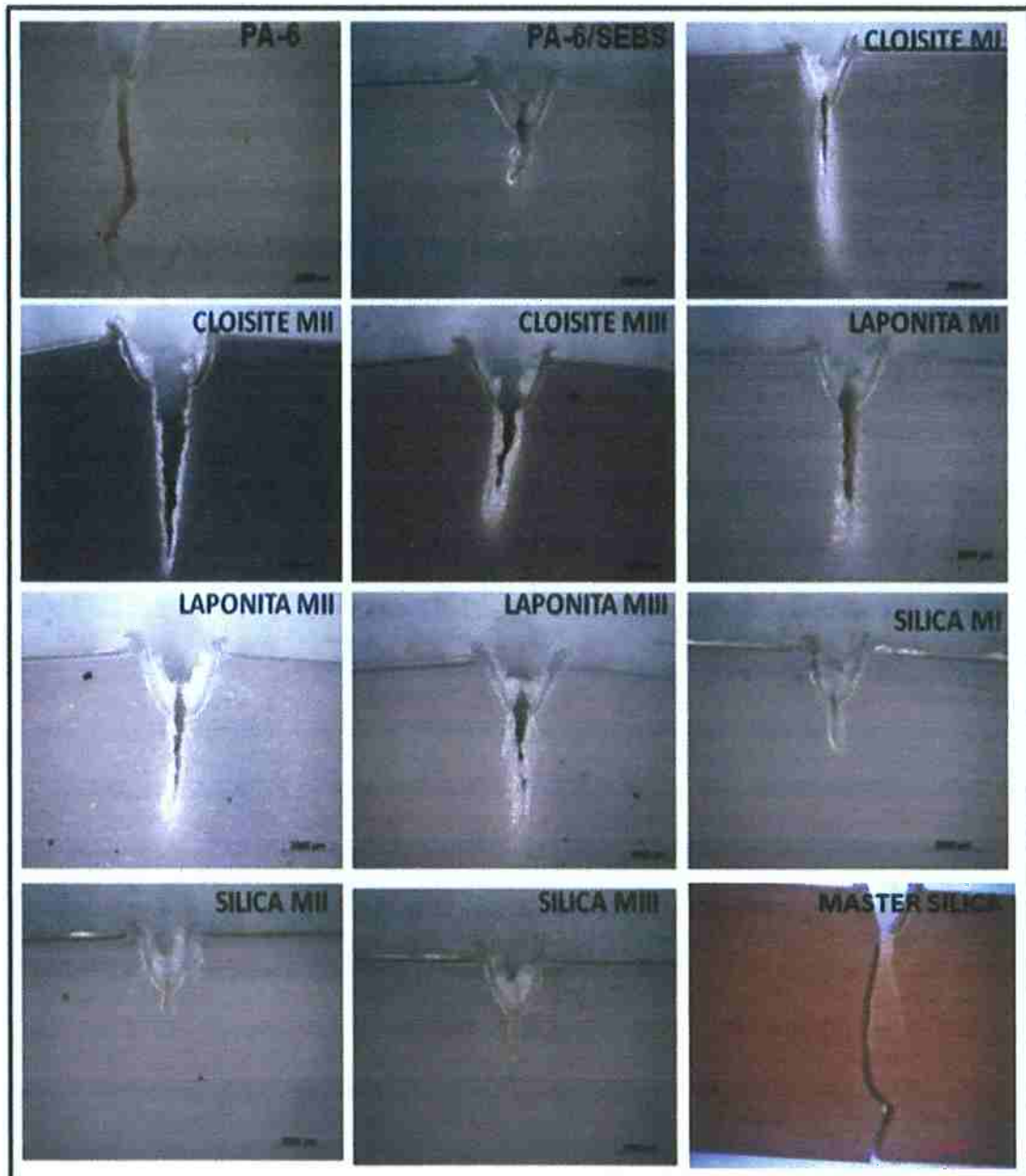
50% na resistência ao impacto. Misturas preparadas pelo método II com argila Cloisite e misturas preparadas pelos três diferentes métodos com argila Laponita apresentaram resultados semelhantes e cerca de 30% inferiores ao exibido pela blenda PA-6/SEBS (60/40) sem adição de nanocarga. Valores muito próximos ou até mesmo maiores de resistência ao impacto foram observados para amostras misturas PA-6/SEBS com adição de sílica preparadas pelos três diferentes métodos. Todas as misturas de PA-6/SEBS sem e com adição de nanocargas podem ser classificadas como Blendas super tenazes, pois apresentam valores de resistência ao impacto superiores a 500J/m. Os misturas (máster) de PA-6 argila em contrapartida apresentaram uma redução superior a 50% no valor de resistência a o impacto quando comparado a PA-6 sem adição de nanocarga.



**Figura 31.** Resultados de Resistência ao impacto Izod com entalhe para PA-6 com e sem adição de nanocargas e misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas.

A Figura 32 apresenta micrografias ópticas dos corpos de prova pós-ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe, para realização das

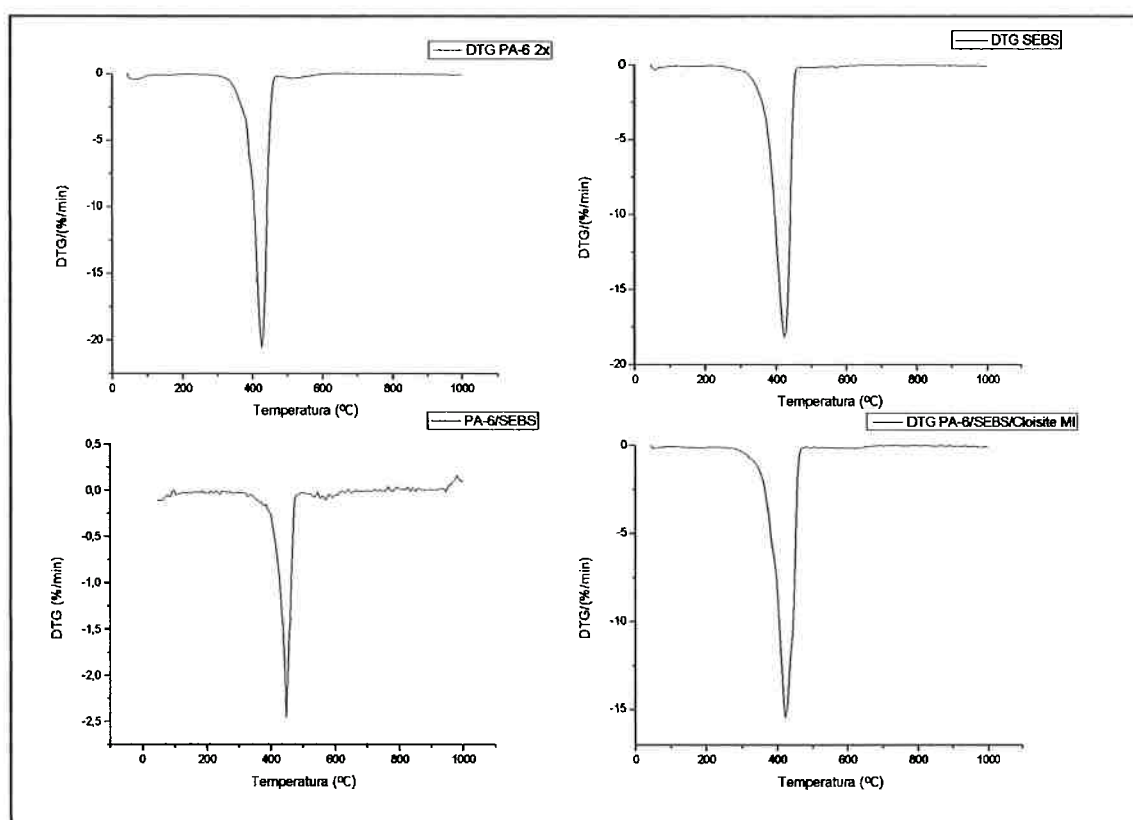
microscopias foram selecionados os corpos de prova que apresentaram resultados de resistência ao impacto próximo à média dos resultados para cada tipo de amostra.



**Figura 32.** Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostra de PA-6 2x, e misturas de PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas.

As micrografias apresentadas na Figura 32 mostram que as amostras PA-6/SEBS, PA-6/SEBS/Sílica preparadas pelos três métodos MI, MII e MIII foram as que apresentaram menores danos após o ensaio de resistência ao impacto. Desta forma pode-se afirmar que o valor observado de resistência ao impacto para essas amostras são mais elevados do que os observados. Dentre as amostras ensaiadas a mistura PA-6/SEBS/Cloisite MII (PA-2x + Máster de SEBS) foi à única que apresentou ruptura com maiores extensão dentre as misturas avaliadas, enquanto as amostras de PA-6 e Máster de PA-6 Sílica apresentaram ruptura completa do corpo de prova.

Foram realizados ensaios por análise termogravimétrica para avaliar o comportamento térmico das amostras. A Figura 33 apresenta curvas de DTG para amostras de PA-2x, SEBS, PA-6/SEBS e PA-6/SEBS/nanocargas preparadas por três diferentes métodos.



**Figura 33.** Curvas de DTG para amostras de PA-2x, SEBS, PA-6/SEBS e PA-6/SEBS/Cloisite MI.

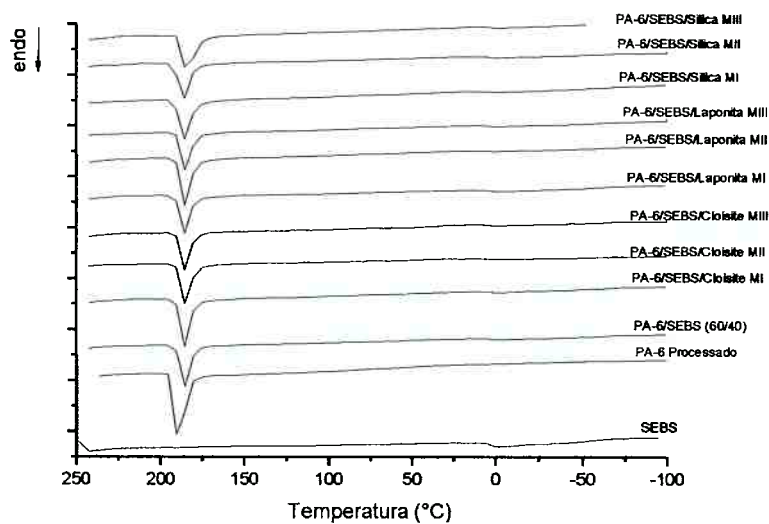
As curvas de DTG apresentadas na Figura 33 mostram que a degradação da PA-2x, SEBS, das misturas PA-6/SEBS e PA-6/SEBS/Cloisite MI possuem apenas uma etapa de degradação. Resultados semelhantes foram observados para as demais misturas. Os dados completos de análise termogravimétrica são sumarizados na Tabela 18.

**Tabela 18.** Resultados TG e DTG para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/30), processadas por diferentes métodos.

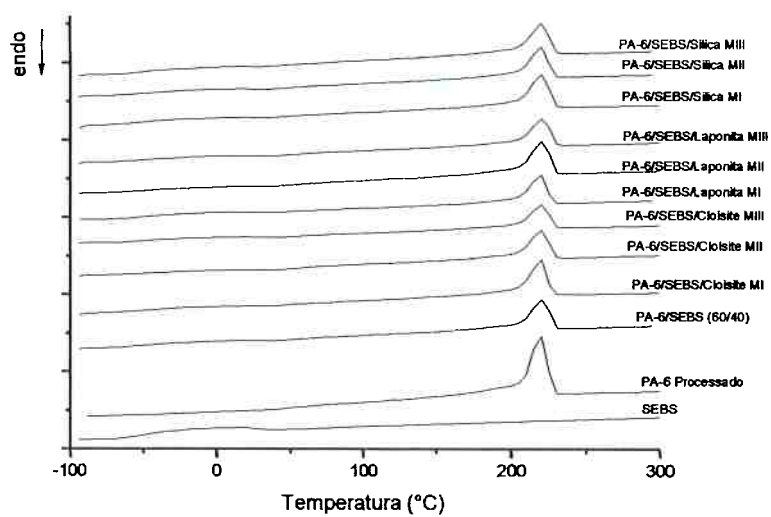
Amostras	ONSET (°C)	OFFSET (°C)	Perda de Massa (%)	Degradação T1 (°C)
PA-6 2x	398	444	100	427
SEBS-G-MA	386	441	100	403
PA-6/SEBS (60/40)	420	464	100	447
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	334	448	96	421
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	382	419	95,5	446
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	373	447	96,5	410
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	386	450	94,7	422
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	390	444	96,3	423
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	387	452	95,2	424
PA-6/SEBS/SILICA MI	392	446	95,2	424
PA-6/SEBS/SILICA MII	386	448	94,5	424
PA-6/SEBS/SILICA MIII	388	442	95,3	418

Os valores de perda de massa apresentados na Tabela 18 indicam que a concentração média das misturas é por volta de 5% em massa. A degradação dos materiais apresenta um valor Máximo de por volta de 420°C. Não foram observadas grandes variações para temperaturas de início de fim do processo de degradação. A degradação dos materiais poliméricos tem início por volta de 380°C e termina por volta de 440°C.

Foram realizados ensaios de DSC afim de melhor caracterizar as temperaturas de transição térmica das amostras estudadas. As Figuras 34 e 35 apresentam as curvas obtidas por DSC para as amostras PA-6, SEBS e Misturas PA-6/PVB sem e com adição de nanocargas, para as regiões de cristalização e fusão.



**Figura 34.** Curva de DSC região de Cristalização para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS sem e com adição de nanocargas.



**Figura 35.** Curva de DSC região de Fusão para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS sem e com adição de nanocargas.



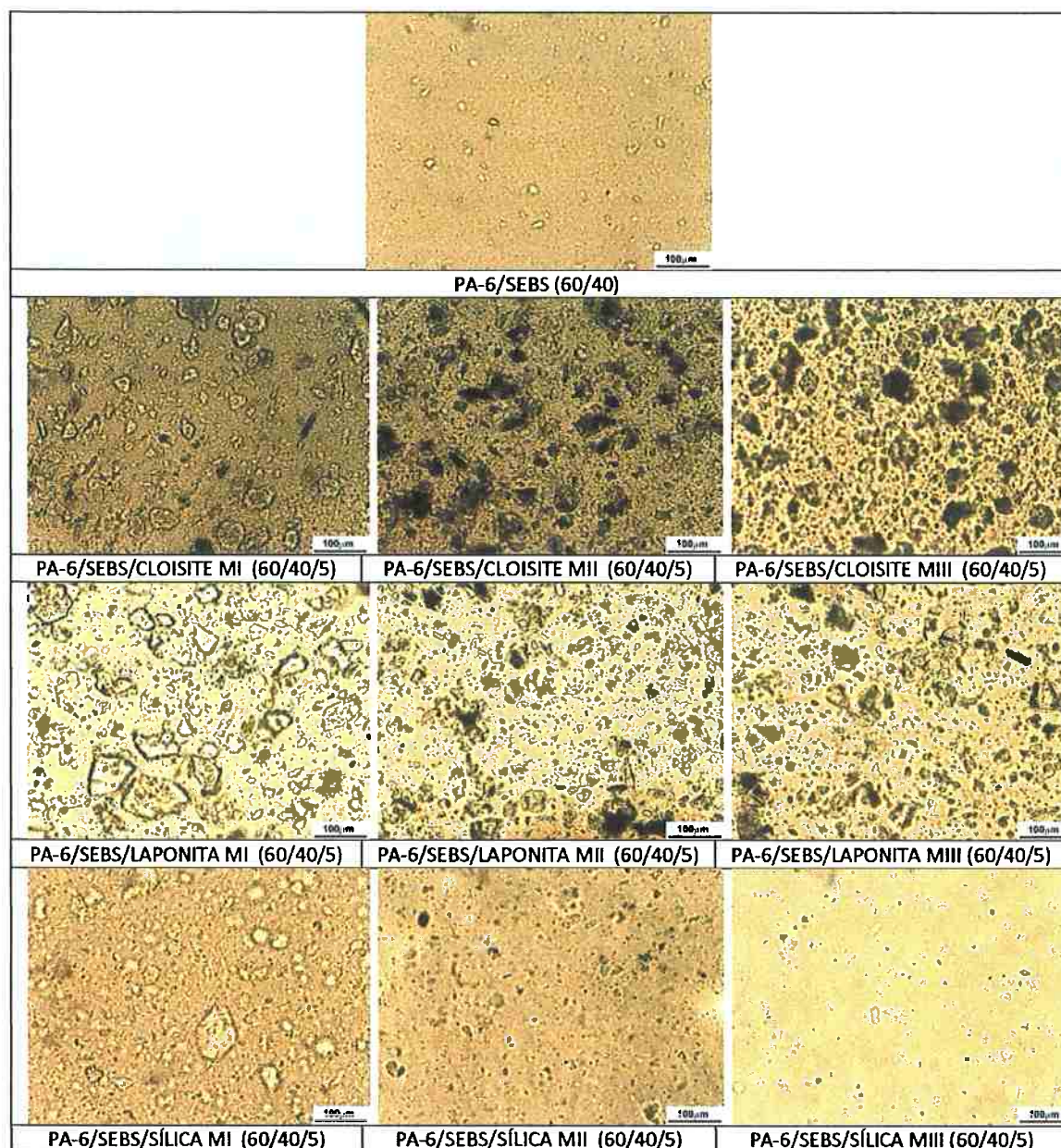
Os resultados das áreas relativas aos picos de cristalização e fusão obtidos por análises de Calorimetria Exploratória Diferencial obtidos para as amostras estudadas neste tópico são apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Resultados de DSC para PA-6, SEBS, Misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas.

Amostras	Pico de Cristalização (°C)	Área Pico de Cristalização (J/g)	Pico de Fusão (°C)	Área Pico de Fusão (J/g)	X <sub>C</sub> (%)
PA-6 2x	189	72	221	67	21
SEBS	--	---	--	--	--
PA-6/SEBS (60/40)	186	39	222	34	17
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	186	36	221	33	16
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	186	45	222	42	21
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	185	38	222	34	17
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	186	40	221	42	21
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	185	35	222	38	19
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	186	30	222	29	14
PA-6/SEBS/SILICA MI	186	43	222	39	19
PA-6/SEBS/SILICA MII	187	43	221	36	18
PA-6/SEBS/SILICA MIII	184	42	221	39	19

Os resultados das análises de DSC apresentados na Tabela 19 indicam que não ocorreram mudanças significativas nas temperaturas de Fusão e Cristalização com a adição de 5% em massa nanocargas a mistura PA-6/SEBS (60/40). No entanto as amostras PA-6/SEBS/LAPONITA e PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelo método III (PA-6 + SEBS + nanocarga) apresentaram variações significativas nas áreas relativas aos picos de fusão e cristalização.

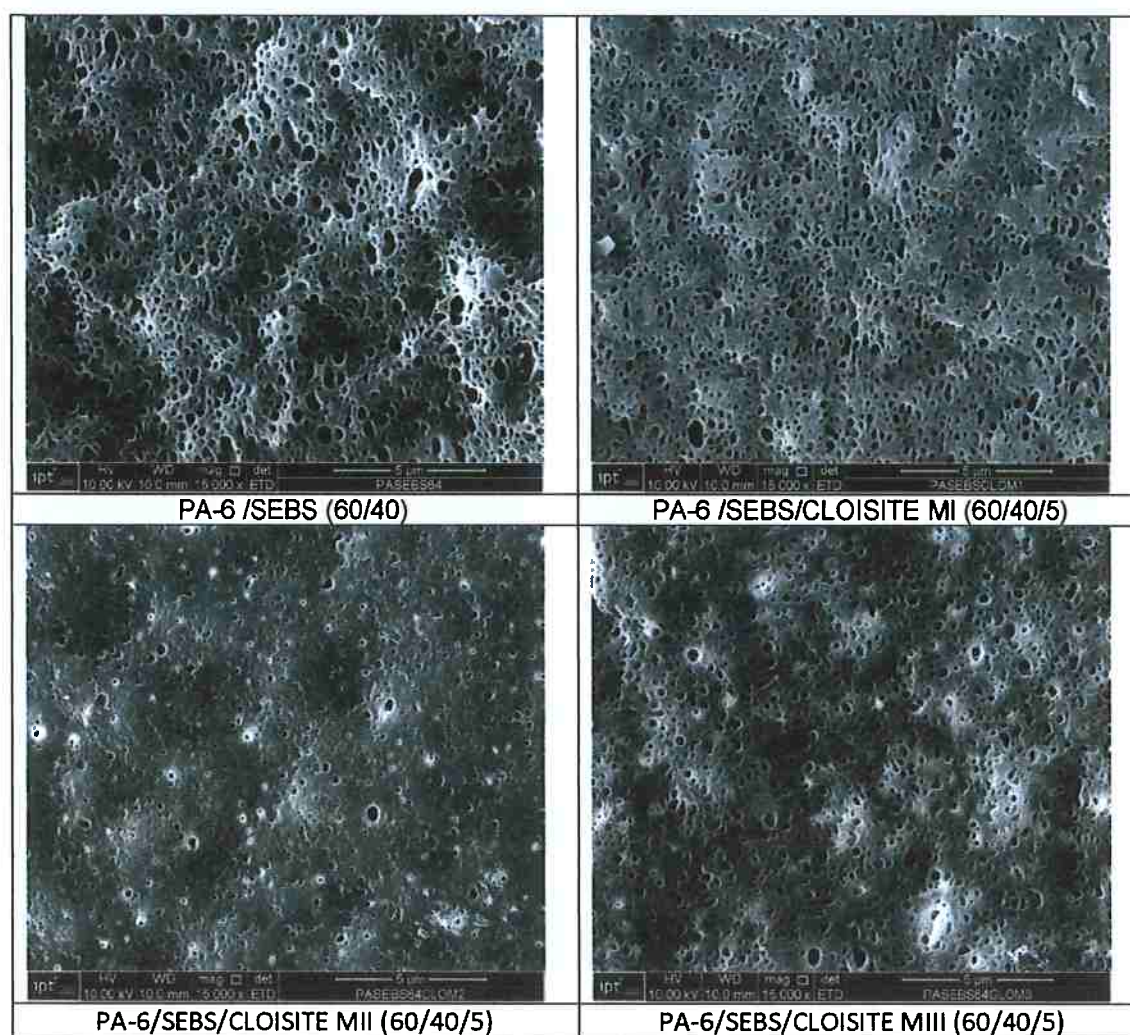
A Figura 36 mostra micrografias obtidas por microscopia óptica (MO), para as misturas PA-6/SEBS (60/40) e amostras de PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5) processadas pelos métodos MI, MII e MIII.



**Figura 36.** Micrografias de MO das misturas PA-6/SEBS (60/40) e amostras de PA-6/SEBS/nanocargas (60/40/5) processadas pelo métodos MI, MII e MIII.

As imagens apresentadas na Figura 36 mostram que a argila Cloisite independente do método de preparação das misturas forma aglomerados. Considerando apenas o método I as amostras de PA-6/SEBS/CLOISITE MI foi a que apresentou a maior quantidade de aglomerados. As amostras de PA-6/SEBS/SÍLICA MI também apresentou formação de aglomerados, entretanto esses aglomerados são menores que os exibidos pela amostra de Cloisite

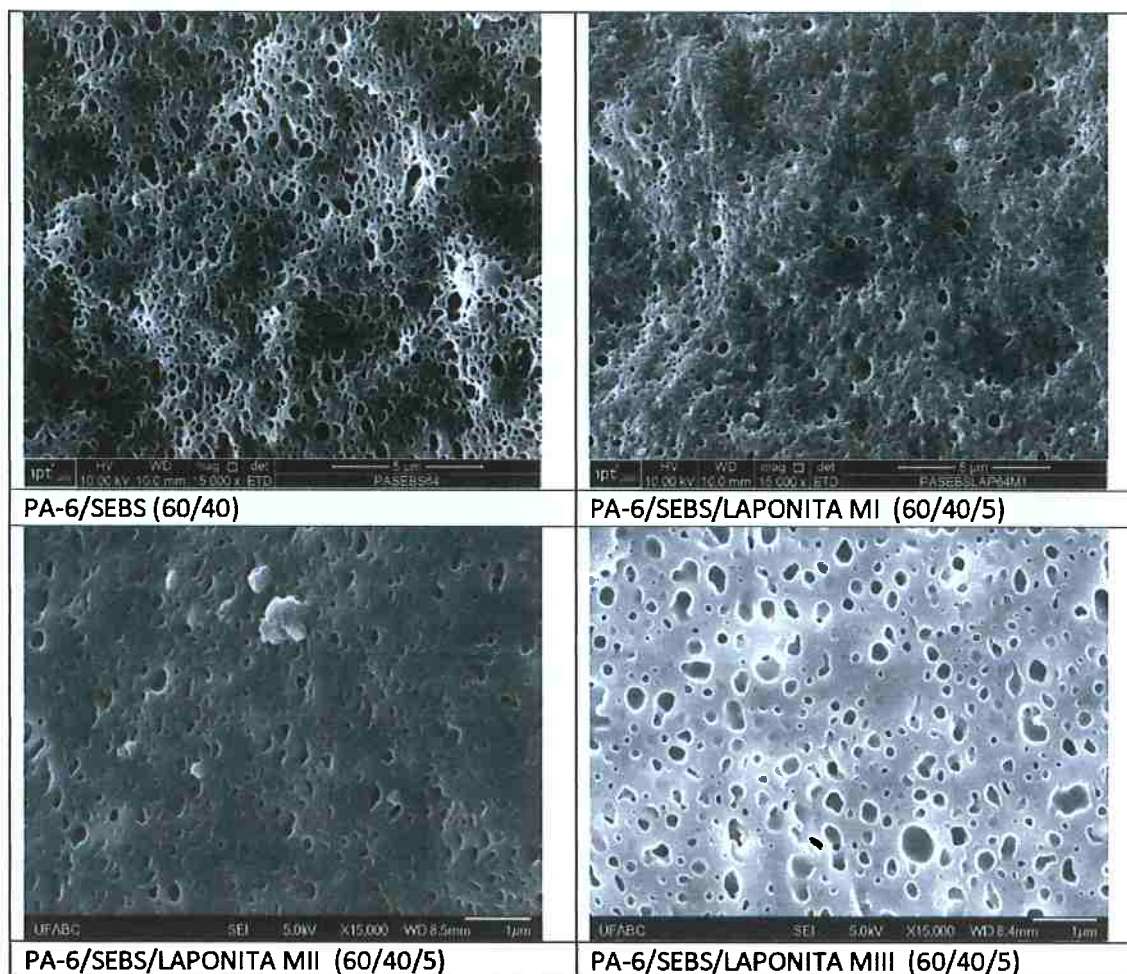
preparada pelo mesmo método. Por fim, as amostras PA-6/SEBS/CLOISITE MIII, PA-6/SEBS/LAPONITA MII E MIII forma os sistemas que apresentaram pior dispersão das nanocargas. As misturas com sílica foram as que apresentaram melhor dispersão onde os agregados observados possuem tamanhos muito pequenos. A morfologia das misturas com e sem adição de argila Cloisite Na<sup>+</sup> foram avaliadas por microscopia eletrônica de Varredura (MEV) a Figura 37 apresenta imagens (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelos métodos I, II e III.



**Figura 37.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelos métodos I, II e III.

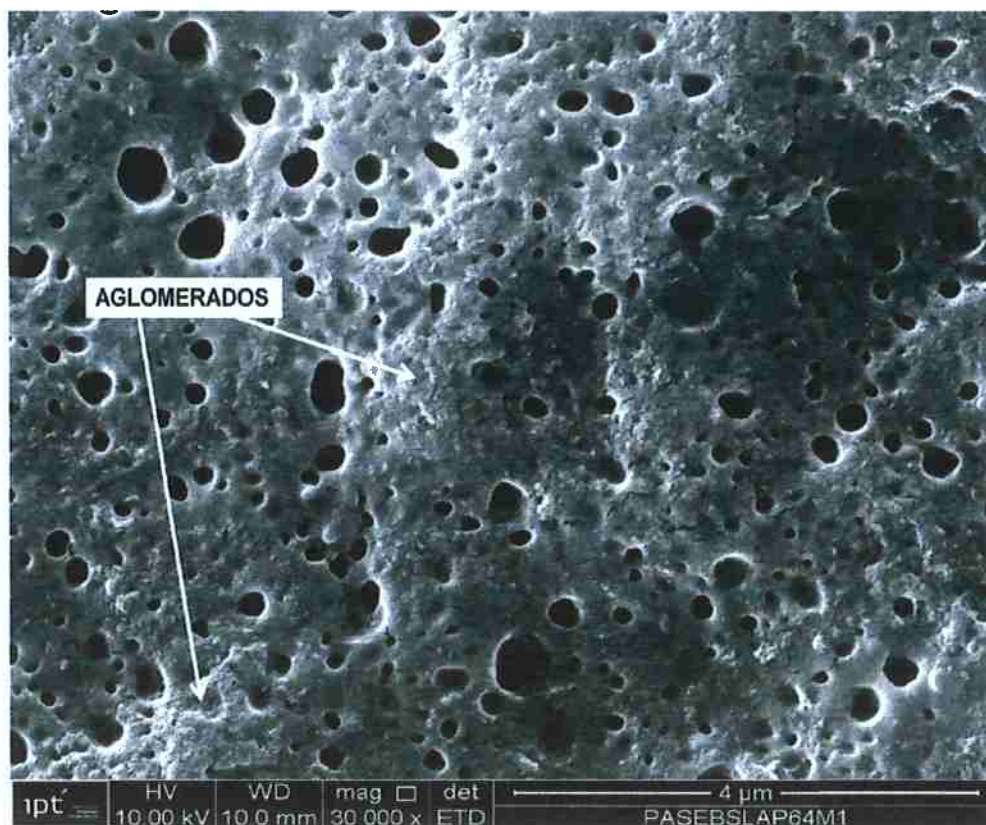
As imagens mostradas na Figura 37 indicam que a morfologia das misturas PA-6/SEBS (60/40) misturas PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelos métodos I, II e III apresenta morfologia dispersão gotas. Por análise visual é possível observar que ao adicionar argila Cloisite há uma redução no tamanho da fase dispersa de SEBS assim como uma maior uniformidade no tamanho das gotas o que indica que a adição de argila está funcionando como agente compatibilizante. A mistura PA-6/SEBS/CLOISITE MII foi a que apresentou maior redução no tamanho da fase dispersa, maior valor no módulo de elasticidade entre as amostras processadas com argila Cloisite. Portanto, apresentando um melhor balanço entre rigidez e resistência ao impacto. Enquanto as amostras de PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelos métodos MI e MIII apresentaram visualmente tamanhos de partículas semelhantes assim como, valores de módulo de elasticidade e resistência ao impacto.

A morfologia das misturas com e sem adição de argila Laponita RD foram avaliadas por MEV a Figura 38 apresenta imagens (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE processadas pelos métodos I, II e III.



**Figura 38.** Imagens obtidas por MEV para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/LAPONITA processadas pelos métodos I, II e III.

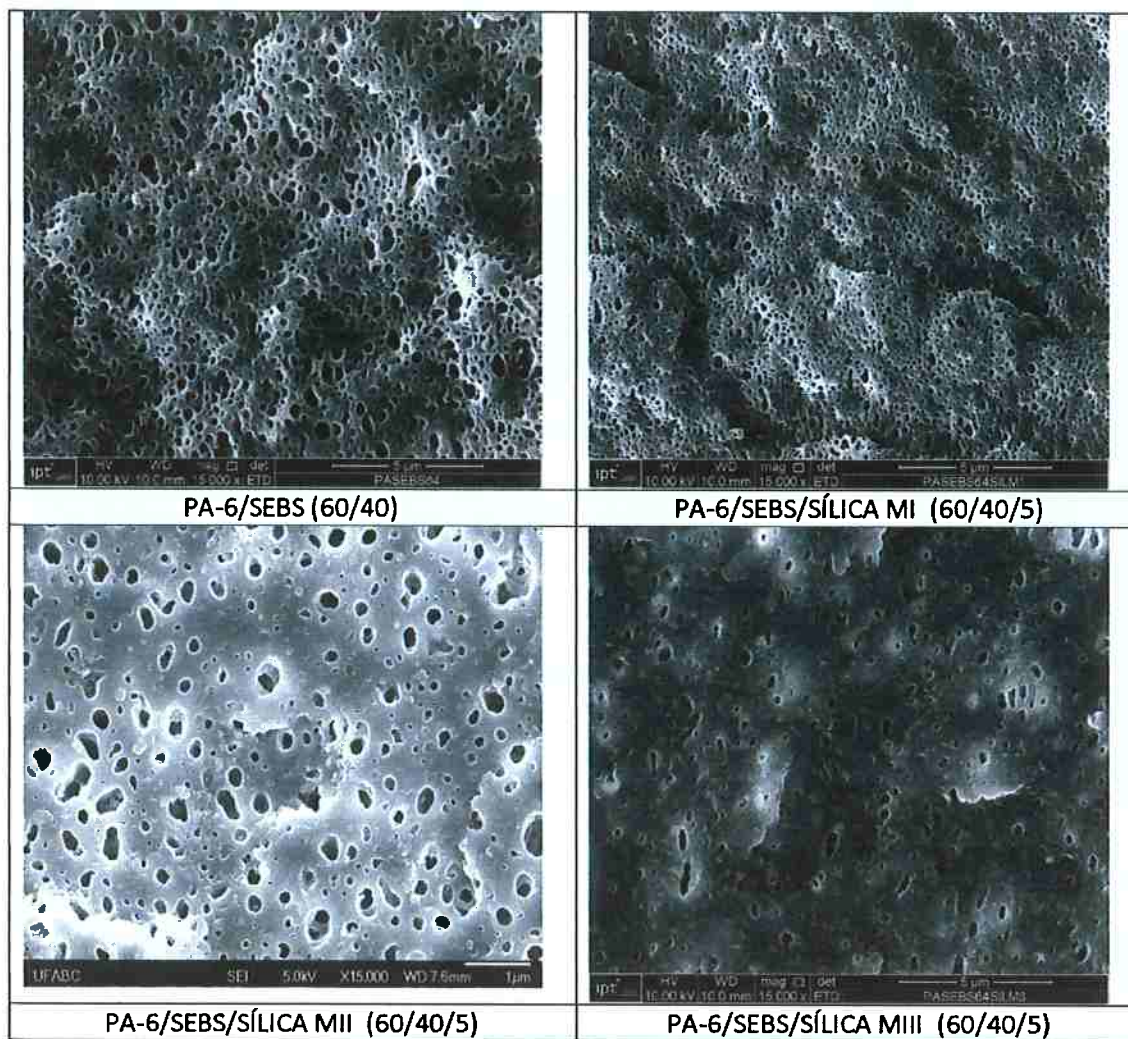
As imagens mostradas na figura 38 indicam que a morfologia das misturas PA-6/SEBS (60/40) misturas PA-6/SEBS/LAPONITA processadas pelos métodos I, II e III apresentam morfologia de dispersão gotas. Por análise visual é possível observar que para as amostras PA-6/SEBS/LAPONITA processadas pelos métodos I e II há uma redução no tamanho da fase dispersa de SEBS no tamanho das gotas. A Figura 39 apresenta uma imagem de MEV para a amostra PA-6/SEBS/LAPONITA MI com uma ampliação superior a apresentada na Figura 38, afim de, verificar se ocorre redução no tamanho das gotas.



**Figura 39.** Imagem obtida por MEV para PA-6/SEBS/LAPONITA MI.

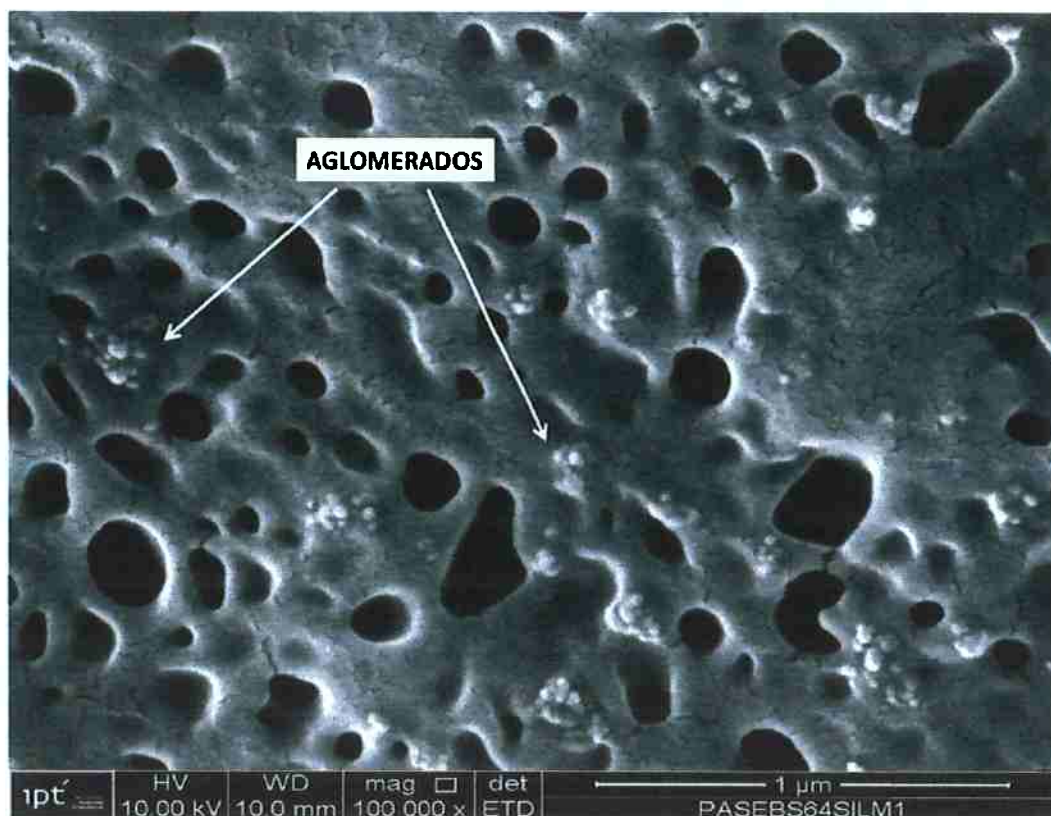
Através da análise visual realizada na Figura 39 é possível afirmar que o número de gotas visualizado na Figura 38, para as amostras de PA-6/SEBS/LAPONITA processadas pelos métodos MI e MII são devido ao pequeno tamanho das gotas, pois para um aumento maior é possível observar um maior número de gotas por unidade de área. Também foi verificada a presença de aglomerados de Laponita na matriz de PA-6, fato este que corrobora com os resultados observados por microscopia óptica. Com relação às propriedades mecânicas os três métodos utilizados na obtenção das misturas com argila o método de empregado aparentemente não apresenta influência na resposta mecânica das misturas.

A morfologia das misturas com e sem adição de nano-sílica (Aerosil 200) foram avaliadas por MEV. A Figura 40 apresenta imagens (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/SÍLICA processadas pelos métodos I, II e III.



**Figura 40.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/SÍLICA processadas pelos métodos I, II e III.

As imagens mostradas na Figura 40 indicam que a morfologia das misturas PA-6/SEBS (60/40) e misturas PA-6/SEBS/Sílica processadas pelos métodos I, II e III apresenta morfologia dispersão gotas. Por análise visual é possível observar que para as amostras PA-6/SEBS/SÍLICA processadas pelos métodos I e III há uma redução no tamanho da fase dispersa, onde para a amostra processada pelo método MI uma maior uniformidade da fase dispersa também foi observada. As amostras processadas pelos métodos MII e MIII apresentaram uma menor uniformidade na forma da fase dispersa quando comparadas a mistura sem adição de sílica. A Figura 41 apresenta uma micrografia obtida por MEV para a amostra PA-6/SEBS/SILICA MI com ampliação de 100.000x.



**Figura 41.** Micrografia obtida por MEV para a amostra PA-6/SEBS/SÍLICA MI com ampliação de 100.000x.

Foi verificada a presença de pequenos aglomerados de sílica da matriz de PA-6, esses agregados são presentes nos métodos MI e MIII. Com relação às propriedades mecânicas todos os métodos de incorporação estudados se mostram viáveis para obtenção de misturas PA-6/SEBS/SÍLICA visto que tanto os valores de módulo de elasticidade (superiores a 750 MPa) tanto quanto os valores de resistência ao impacto (superiores a 1050J/m), fazendo desta mistura a que apresenta maiores valores de resistência ao impacto dentre as misturas estudadas com 40% em massa de SEBS. A quantificação da morfologia obtida por MEV das amostras foi realizada utilizando a correção de Salticov, sendo determinados os diâmetros numéricos  $d_n$  e diâmetro volumétrico  $d_v$ . A Tabela 20 apresenta a quantificação da morfologia da fase dispersa das misturas PA-6/PVB com e sem adição de nanocargas.



**Tabela 20.** Resultados da análise quantitativa da morfologia das misturas PA-6/SEBS sem e com adição de nanocargas.

Amostras	$d_v$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_n$ ( $\mu\text{m}$ )	Polidispersividade ( $d_v/d_n$ )
PA-6/SEBS (60/40)	0,38	0,07	5,4
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	0,19	0,13	1,4
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	0,24	0,10	2,4
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	0,36	0,10	3,6
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	0,38	0,05	7,6
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	0,15	0,2	0,8
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	0,32	0,06	5,3
PA-6/SEBS/SILICA MI	0,32	0,09	3,5
PA-6/SEBS/SILICA MII	0,35	0,09	3,9
PA-6/SEBS/SILICA MIII	0,41	0,07	5,8

Os resultados apresentados na Tabela 20 mostram uma redução no tamanho da fase dispersa. Para misturas com adição de argila Laponita foi observado que o método de preparo MI foi o que resultou na maior redução do tamanho das gotas. A misturas com Cloisite a processada pelo método MII (máster de SEBS + PA-6 processado) foi a que apresentou morfologia mais refinada. As misturas com sílica que apresentaram melhores propriedades mecânicas não apresentou o efeito de diminuição no tamanho da fase dispersa. Afim de, melhor compreender o efeito da adição de nanocargas na morfologia das misturas foram realizadas análises de reometria capilar, onde a viscosidade da PA-6, PA-6 com adição de nanocargas e SEBS com adição de nanocargas e misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas, os valores de viscosidade foram obtidos para taxas de cisalhamento na faixa de 500 a 15.000  $\text{s}^{-1}$ . Os valores de viscosidade e razão de viscosidades apresentados na Tabela 21 são referentes à taxa de cisalhamento de 1.000  $\text{s}^{-1}$ , tipicamente encontrada em processos de extrusão de polímeros, os dados de viscosidade obtidos foram corrigidos aplicando as correções de Bagley e as curvas de Viscosidade versus taxa de cisalhamento são apresentada no anexo 3.

**Tabela 21.** Razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz das misturas estudadas, para a taxa de cisalhamento de  $1.000s^{-1}$  e  $10.000s^{-1}$ .

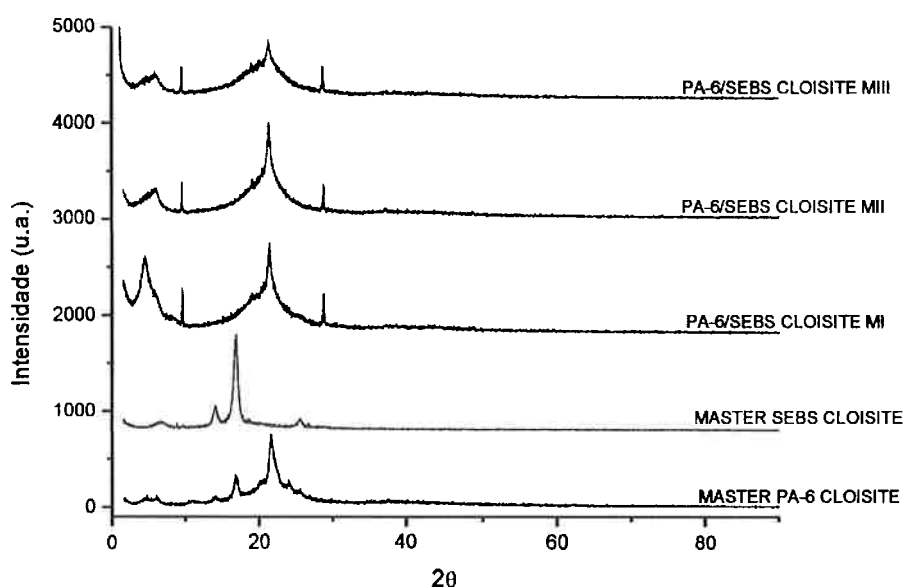
<b>Amostras</b>	<b>Razão de Viscosidade (<math>1.000S^{-1}</math>)</b>	<b>Razão de Viscosidade (<math>10.000S^{-1}</math>)</b>
<b>SEBS / PA-6</b>	<b>1,04</b>	<b>0,72</b>
<b>SEBS / MASTER PA-6 CLOISITE</b>	<b>0,79</b>	<b>0,63</b>
<b>SEBS / MASTER PA-6 SILICA</b>	<b>0,88</b>	<b>0,64</b>
<b>SEBS / MASTER PA-6 LAPONITA</b>	<b>0,82</b>	<b>0,57</b>
<b>MASTER SEBS CLOISITE / PA-6</b>	<b>1,77</b>	<b>1,01</b>
<b>MASTER SEBS LAPONITA / PA-6</b>	<b>1,91</b>	<b>1,08</b>
<b>MASTER SEBS SILICA / PA-6</b>	<b>1,60</b>	<b>0,89</b>
<b>MASTERSEBS CLOISITE/MASTER PA-6 CLOISITE</b>	<b>1,33</b>	<b>0,88</b>
<b>MASTERSEBS LAPONITA/MASTER PA-6 LAPONITA</b>	<b>1,50</b>	<b>0,85</b>
<b>MASTERSEBS SILICA/MASTER PA-6 SILICA</b>	<b>1,35</b>	<b>0,82</b>

Os valores de razão de viscosidade indicam que as amostras processadas pelo método MI (*máster* PA-6 + SEBS) apresentam menores valores de tamanho de partícula, devido ao aumento da viscosidade da fase matriz atuar em conjunto com o cisalhamento na quebra das gotas. As amostras processadas pelo método MII apresentam valores de razão de viscosidade mais elevada comparadas ao método MI, conseqüentemente a viscosidade da fase matriz atua de maneira menos efetiva no fenômeno de quebra das gotas da fase dispersa durante o processamento. Os resultados de razão de viscosidade obtidos corroboram com os resultados morfológicos, uma vez que, essas blendas apresentaram morfologia “fina” e os menores valores de polidispersidade. Entretanto, durante a injeção as curvas de viscosidade da fase matriz e dispersa se sobrepõem (vide anexo 3), favorecendo a formação de morfologia mais “fina”.

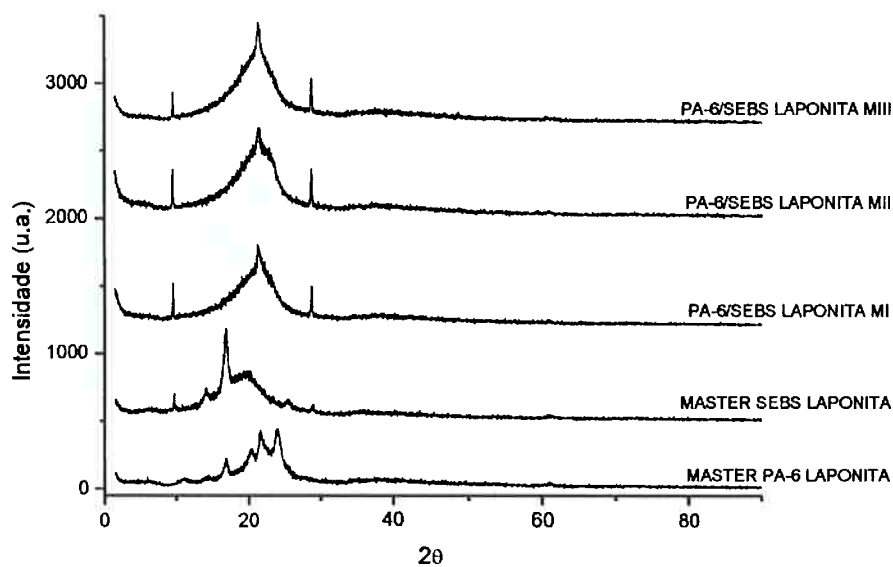
Para as amostras obtidas pelo método III (mistura simultânea dos 3 componentes) fez-se a suposição que a argila migraria tanto para a fase dispersa quanto para a fase matriz, durante o processo de mistura. Então, comparamos os valores de viscosidade dos 2 *MASTER*, mesmo sabendo que não foram realizadas misturas com teores tão altos de argila. Neste caso

observa-se uma redução nos valores de razão de viscosidade, quando comparados ao método II. Porém, durante a injeção há uma inversão entre as curvas de viscosidade da fase dispersa e matriz, favorecendo a formação de morfologia “fina”. Se toda argila migra-se para a fase matriz, os resultados seriam semelhantes aos obtidos pelo Método I, e considerando o oposto, se toda argila for para a fase dispersa, os resultados de razão de viscosidade seriam semelhantes aos obtidos pelo Método II. Entretanto o Método III é o que apresenta maiores valores de polidispersidade, ao se comparar amostras com o mesmo tipo de carga, tornando difícil concluir-se algo sobre a localização das nanocargas durante a mistura, em função desses resultados.

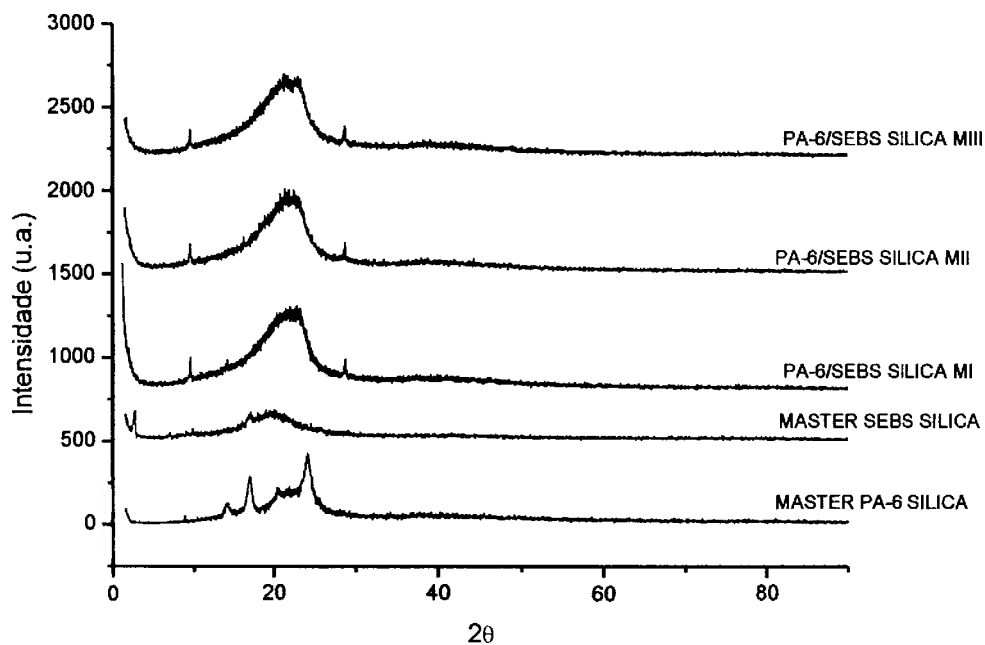
A dispersão das nanocargas as misturas foram analisadas por difração de Raios-x, as figuras 42, 43 e 44 apresentam os resultados de difração de raios-x para as amostras Figura 42 misturas PA-6/SEBS/Cloisite, Figura 43 misturas PA-6/SEBS/Laponita e Figura 44 misturas PA-6/SEB/Sílica.



**Figura 42.** Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/Cloisite e máster de PA-6 e SEBS Cloisite.



**Figura 43** Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/Laponita e máster de PA-6 e SEBS Laponita.



**Figura 44.** Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/Silica e máster de PA-6 e SEBS Sílica.

Os resultados obtidos por difração de raios-x indicam que para misturas de PA-6/SEBS/Cloisite a um deslocamento do ângulo  $2\theta = 7,79^\circ$  da argila pura

para valores menores quando acionada a argila PA-6 (máster) e as misturas PA-6/SEBS/Cloisite, indicando que esta ocorrendo intercalação entre o polímero e a argila durante o processamento. Para as amostras processadas com argila Laponita o deslocamento do pico referente a distância interplanar  $d_{001}$  não é tão evidente. Afim de melhor compreender a dispersão da argila nas misturas foi realizada a quantificação da distancia interplanar  $d_{001}$ , para todas as amostras das argilas puras e para as misturas PA-6/argilas e PA-6/SEBS/Argilas. A Tabela 22 apresenta de forma sumarizada os valores da distancia interplanar  $d_{001}$ , para as amostras estudadas.

**Tabela 22.** Valores da distancia interplanar  $d_{001}$  para amostras das argilas puras e para as misturas PA-6/argilas e PA-6/SEBS/Argilas

Amostras	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ (nm)
CLOISITE	7,79	11,36
LAPONITA	7,91	11,16
MATER PA-6 LAPONITA	5,93	14,87
MASTER SEBS LAPONITA	6,13	14,39
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	5,37	16,42
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	5,51	16,01
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	5,11	17,27
MASTER PA-6 CLOISTE	4,75	18,56
MASTER SEBS CLOISITE	6,43	13,73
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	5,37	16,42
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	5,91	14,92
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	5,85	15,07

Os resultados apresentados na Tabela 22 mostram que quando a argila é adicionada aos polímeros seja ele puro ou a mistura ocorre o fenômeno de intercalação do polímero/argila no estado fundido, desta forma fazendo com que o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) aumente. Para misturas com argila Laponita os maiores valores de espaçamento basal foi o exibido pela mistura realizada utilizando o método MI (máster PA-6 + SEBS), fato este que pode ser atribuído a um maior tempo de residência da argila dentro da extrusora. As mistura com argila Cloisite apresentaram um aumento no espaçamento basal, assim como a argila Laponita os maiores valores na distancia interplanar foi o exibido pelo

método MI. O método MII foi o que apresentou menores valores na distancia interplanar o que pode ser atribuído à elevada viscosidade do máster de SEBS que dificulta a mobilidade das cadeias reduzindo desta forma à intercalação durante o processamento. Para as amostras com nanopartículas de sílica o halo localizado entre  $2\theta$  20 a 30 refere-se à sílica amorfa A Figura 45 apresenta um estudo de Fractografia das amostras de PA-6 Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/PVB/nanocargas.



**Figura 45** Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/SEBS/nanocargas

As micrografias apresentadas na Figura 45 mostram que para a PA-6 apresentaram comportamento típico de fratura Frágil, enquanto as misturas demais misturas mostram-se extremamente deformadas não sendo possível observar as regiões descritas anteriormente para a amostra de PA-6. Para essas amostras comprova-se que a amostra foi deformada, pois é possível

observar pedaços de material estirados e gotas destacadas. As amostras processadas com adição de sílica apresentam mecânica de fratura similar ao apresentado pela Mistura PA-6/SEBS sem adição de nanocargas. As demais imagens podem ser vista no anexo 1 deste trabalho.

#### 4.4. Misturas PA-6/SEBS-g-MA (70/30) com e sem Adição de Nanocargas

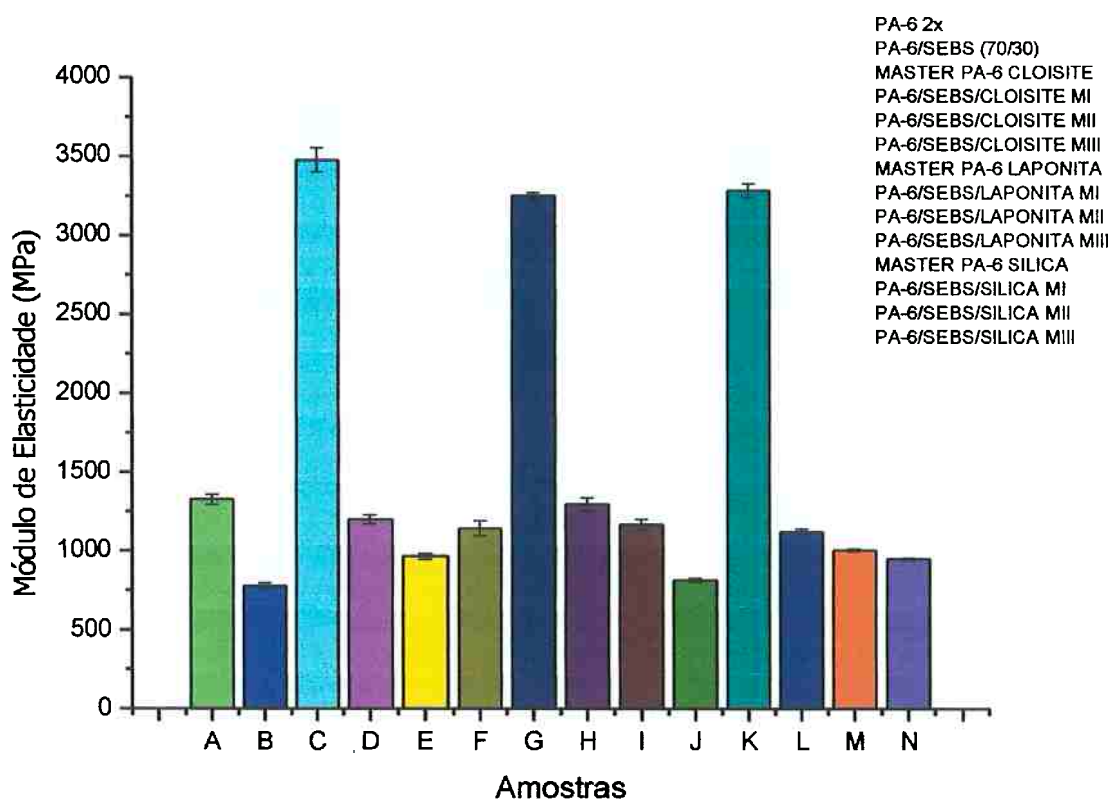
Os resultados de resistência a tração para as amostras condicionadas de PA-6 processada duas vezes (PA-2x), misturas PA-6/SEBS (70/30) pura e Misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III com adição de argilas Cloisite <sup>Na+</sup>, Laponita RD e Sílica (Aerosil 200) são sumarizados na Tabela 23.

**Tabela 23.** Resultados de resistência a tração para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas por diferentes métodos.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Tensão Máxima (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PA-6 2x	1300 ± 32	42 ± 1	48 ± 7	---	---
PA-6/SEBS (70/30)	770 ± 20	21 ± 1	15 ± 3	36 ± 4	159 ± 12
MASTER PA-6 CLOISITE	3470 ± 70	53 ± 1	2 ± 1	50 ± 2	7 ± 1
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	1200 ± 30	26 ± 1	7 ± 1	36 ± 1	136 ± 8
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	960 ± 20	25 ± 1	14 ± 1	43 ± 1	178 ± 4
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	1140 ± 20	25 ± 1	7 ± 1	31 ± 1	140 ± 13
MASTER PA-6 LAPONITA	3250 ± 50	42 ± 2	1,5 ± 0,5	42 ± 2	1,4 ± 0,5
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	1290 ± 40	24 ± 1	8 ± 1	31 ± 1	101 ± 7
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	1160 ± 30	23 ± 1	9 ± 1	28 ± 4	75 ± 3
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	810 ± 10	18 ± 1	12 ± 1	30 ± 1	155 ± 2
MASTER PA-6 SILICA	3290 ± 41	47 ± 3	2 ± 1	47 ± 3	2 ± 0,5
PA-6/SEBS/SILICA MI	1120 ± 19	25 ± 1	10 ± 1	36 ± 4	139 ± 32
PA-6/SEBS/SILICA MII	1000 ± 10	17 ± 1	14 ± 1	43 ± 2	164 ± 24
PA-6/SEBS/SILICA MIII	950 ± 10	24 ± 1	12 ± 1	39 ± 3	165 ± 28



A Figura 46 mostra os valores de módulo de elasticidade para as amostras PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas pelos três diferentes métodos MI, MII e MIII.



**Figura 46.** Módulo de elasticidade para as amostras PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas pelos três diferentes métodos MI, MII e MIII.

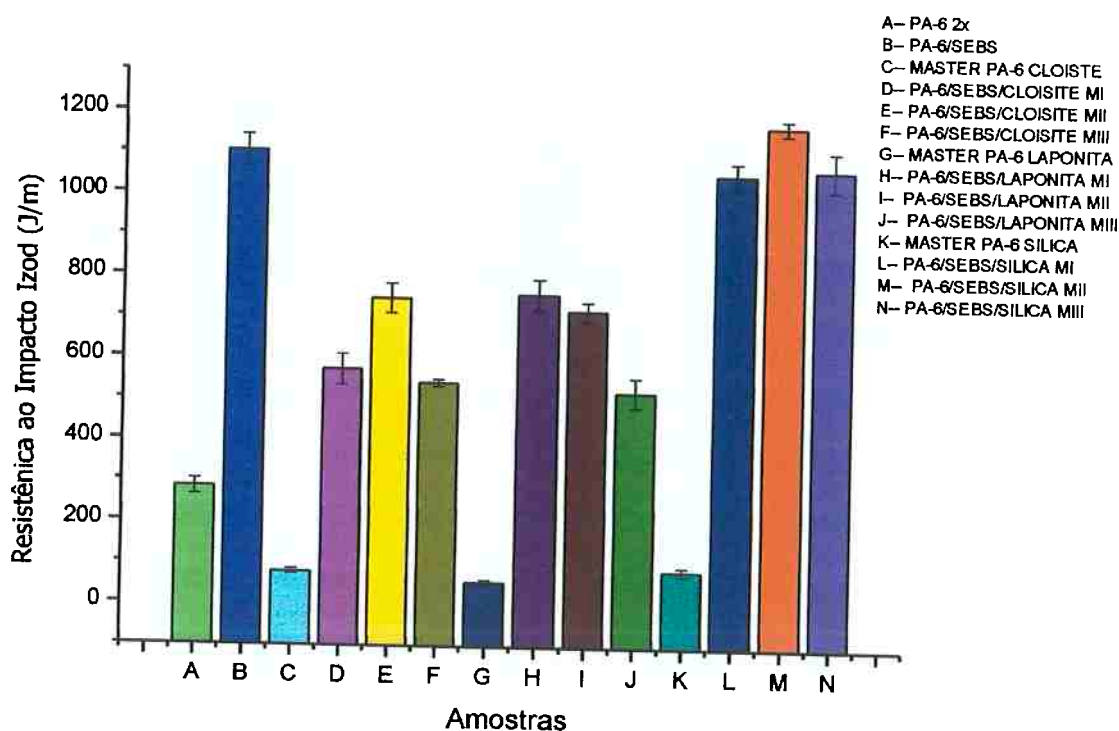
Os resultados apresentados na Tabela 23 e Figura 46 mostram uma redução 48% no módulo de elasticidade quando SEBS é adicionado à poliamida-6 para obtenção da blenda. Entretanto parte deste módulo é recuperada quando nanocargas são adicionadas. Para as misturas PA-6/SEBS/nanocargas observamos que as misturas obtidas pelo método I (máster de PA-6 + SEBS) apresentam maiores valores de módulo de elasticidade

comparados aos demais métodos. Para a argila Cloisite, os métodos MI e MII apresentaram os maiores valores no módulo de elasticidade e comportamento semelhante foi observado para o alongamento na ruptura. Para a argila Laponita, os métodos MI e MII apresentaram os melhores resultados, entretanto, o alongamento na ruptura para o método MI 101%, o método MII apresentou uma redução exibindo valores na faixa de 75%. Também é possível observar os altos valores exibidos pelos máster de PA-6 com 5% em massa de nanocargas. A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos para resistência ao impacto Izod com entalhe das amostras condicionadas de PA-6 processado duas vezes (PA-2x), misturas PA-6/SEBS (70/30) pura e Misturas PA-6/SEBS/argila (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III com adição de argilas Cloisite<sup>Na+</sup>, Laponita RD e Sílica (Aerosil 200).

**Tabela 24.** Resultados de Resistência ao Izod com entalhe para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas por diferentes métodos.

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)
PA-6 2x	284 ± 19
PA-6/SEBS	1104 ± 38
MASTER PA-6 CLOISITE	79 ± 6
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	573 ± 37
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	748 ± 36
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	542 ± 9
MASTER PA-6 LAPONITA	55 ± 7
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	759 ± 38
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	729 ± 23
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	522 ± 36
MASTER PA-6 SILICA	87 ± 10
PA-6/SEBS/SILICA MI	1055 ± 31
PA-6/SEBS/SILICA MII	1174 ± 18
PA-6/SEBS/SILICA MIII	1068 ± 46

A Figura 47 apresenta os valores de resistência ao impacto Izod com entalhe para as amostras condicionadas de PA-2x, Máster de PA-6/nanocarga, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas pelos três diferentes métodos MI, MII e MIII.

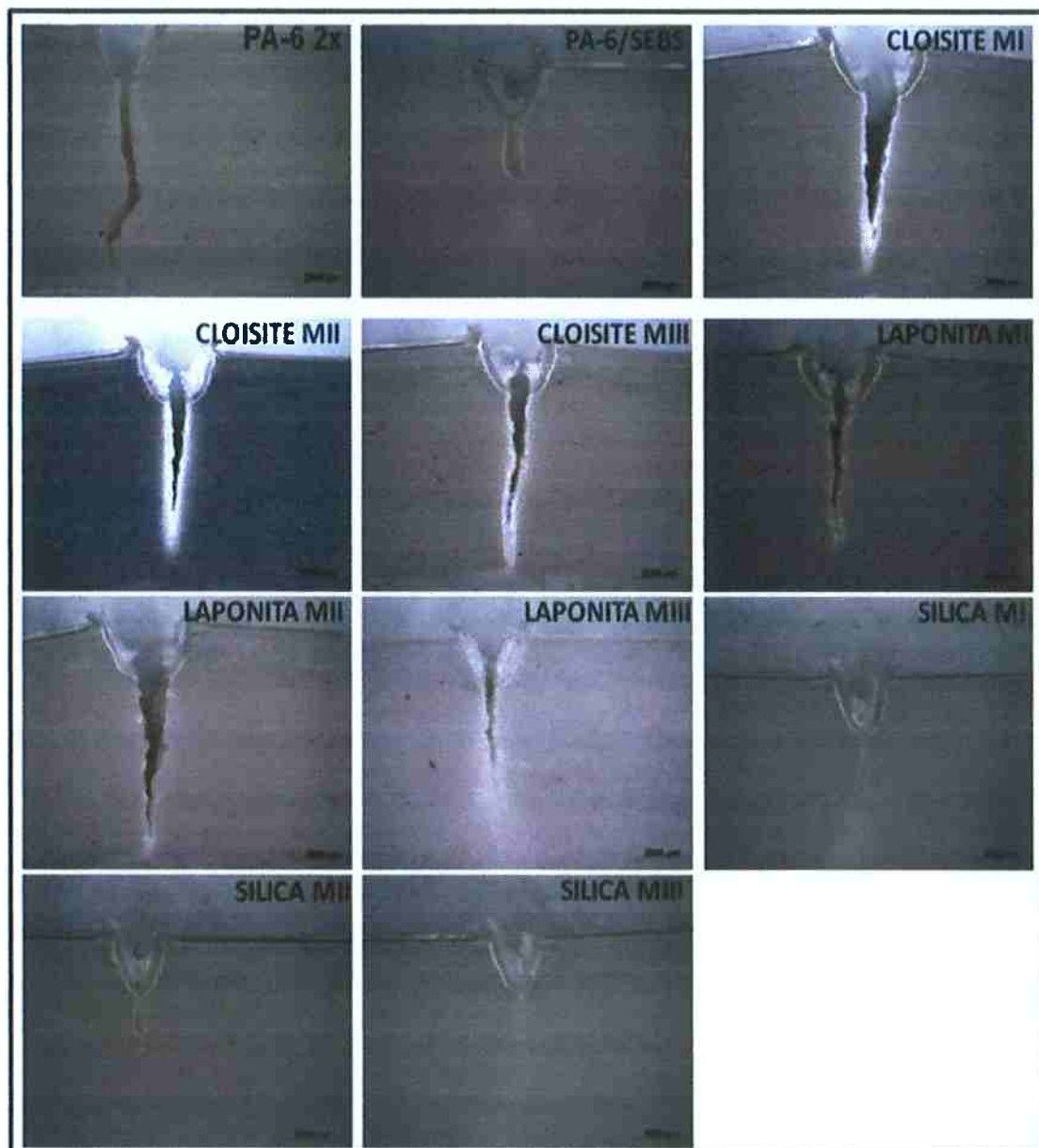


**Figura 47.** Resultados de Resistência ao Impacto das amostras PA-6 com e sem adição de nanocarga e misturas PA-6/SEBS com e sem adição de nanocargas.

Os resultados apresentados na Tabela 24 e Figura 47 mostram que ocorre uma redução nos valores de resistência ao impacto para misturas que utilização argila. Entretanto as mistura PA-6/SEBS/Sílica processadas pelos três diferentes métodos foram as que apresentaram melhor desempenho. Todas as blendas apresentam valores de materiais super tenazes, ou seja, apresentam valores de resistência ao impacto superiores a 500J/m. Para as misturas PA-6/SEBS com adição de argila Cloisite ou Sílica o método MII ( máster de SEBS + PA-6 processado) foi o que apresentou melhores valores de resistência a tração. Os máster de PA-6 com 5% de nanocarga apresentaram valores de resistência ao impacto muito inferiores a PA-6 sem adição de nanocarga.

A Figura 48 apresenta micrografias ópticas dos corpos de prova pós-ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe, para realização das microscopias foram selecionados corpos de prova que apresentaram

resultados de resistência a tração próximo a média dos resultados para cada tipo de amostra.

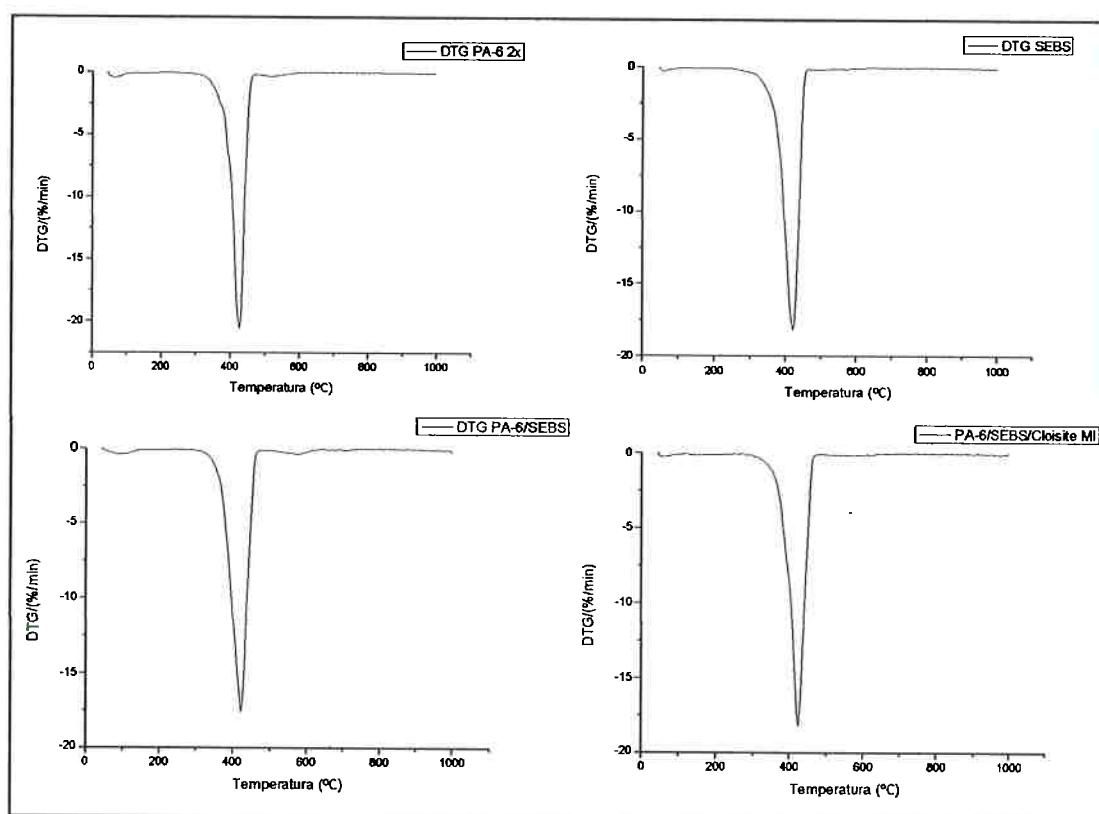


**Figura 48.** Micrografias de MO pós-ensaio de resistência ao impacto para amostra de PA-6 2x, e misturas de PA-6/SEBS (70/30) com e sem adição de nanocargas.

As micrografias apresentadas na Figura 48 indicam que apenas as amostras PA-6/SEBS, e PA-6/SEBS/Sílica processadas pelos métodos I, II e III apresentaram baixos danos. Entretanto as amostras processadas com a utilização de argila Cloisite e Laponita apresentam severos danos pós-ensaio de impacto. A amostra de PA-6 e máster (vide Figuras 18 e 32) apresentam

ruptura completa de corpo de prova. Essas observações ajudam a melhor compreender o baixo valor de resistência.

Foi realizada a caracterização das amostras por análise termogravimétrica TG. Também foi calculada a derivada da curva de TG, afim de, determinar com maior precisão as temperaturas de degradação dos materiais e os resultados são apresentados na Figura 49 e Tabela 25.



**Figura 49.** Curvas de DTG para amostras de PA-2x, SEBS, PA-6/SEBS, PA-6/SEBS/CLOISITE MI.

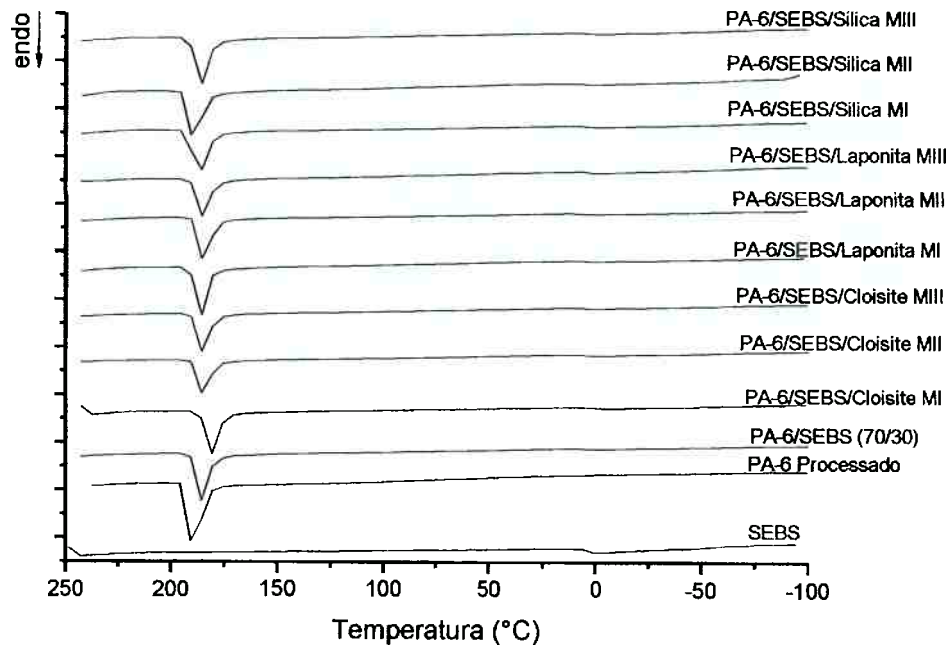
As curvas de DTG apresentadas na Figura 49 mostram que a degradação da PA-2x, SEBS, das misturas PA-6/SEBS e PA-6/SEBS/CLOISITE MI possuem apenas uma etapa de degradação. Resultados semelhantes foram observados para as demais misturas, assim como para as misturas PA-6/SEBS (60/40).

**Tabela 25.** Resultados de análise térmica para amostras de PA-2x, PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5), processadas por diferentes métodos.

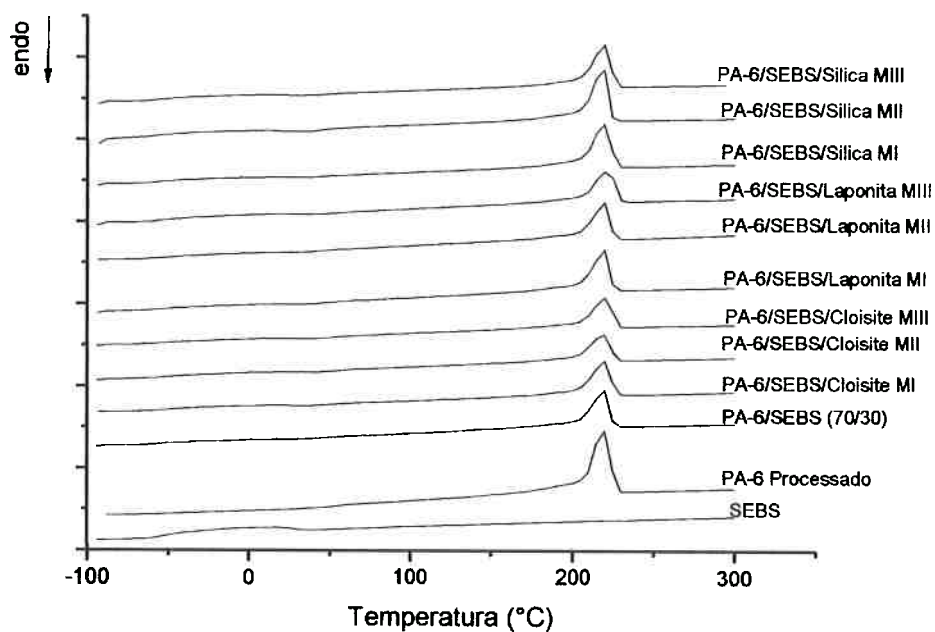
Amostras	ONSET (°C)	OFFSET (°C)	Perda de Massa (%)	Degradação T1 (°C)
PA-6 2x	398	444	100	427
SEBS-G-MA	386	441	100	403
PA-6/SEBS	388,	444	100	423
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	394	445	95,6	425
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	385	443	94	418
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	387	446	94	422
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	388	442	94,3	421
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	386	442	95,8	421
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	378	448	96,4	412
PA-6/SEBS/SILICA MI	392	446	94,7	425
PA-6/SEBS/SILICA MII	391	447	94,05	425
PA-6/SEBS/SILICA MIII	394	449	96,07	427

Os valores de perda de massa apresentados na Tabela 25 indicam que a concentração média das misturas é por volta de 4 a 5% em massa. A degradação dos materiais apresenta um valor máximo por volta de 440°C. Não foram observadas grandes variações para temperaturas de início de fim do processo de degradação. A degradação dos materiais poliméricos tem início por volta de 380°C e termina por volta de 440°C. A concentração de argila se encontra dentro do esperado uma vez que foram adicionados 5% em massa de argila e os valores obtidos por TG estão dentro da margem esperada uma vez que a quantidade de amostra é pequena, desvios baixos nos valores de perda de massa são aceitáveis uma vez que alguma região pode apresentar uma maior ou menor concentração de argila.

As temperaturas de transição térmica: temperatura de fusão e temperatura de cristalização foram avaliadas por DSC, para as amostras de PA-6 processado, SEBS e misturas PA-6/SEBS com e sem adição de argila. Os resultados obtidos por DSC são apresentados nas Figuras 50, 51 e Tabela 25.



**Figura 50.** Curva de DSC região de Cristalização para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS (70/30) sem e com adição de 5% de nanocargas.



**Figura 51.** Curva de DSC região de Fusão para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS (70/30) sem e com adição de 5% de nanocargas.

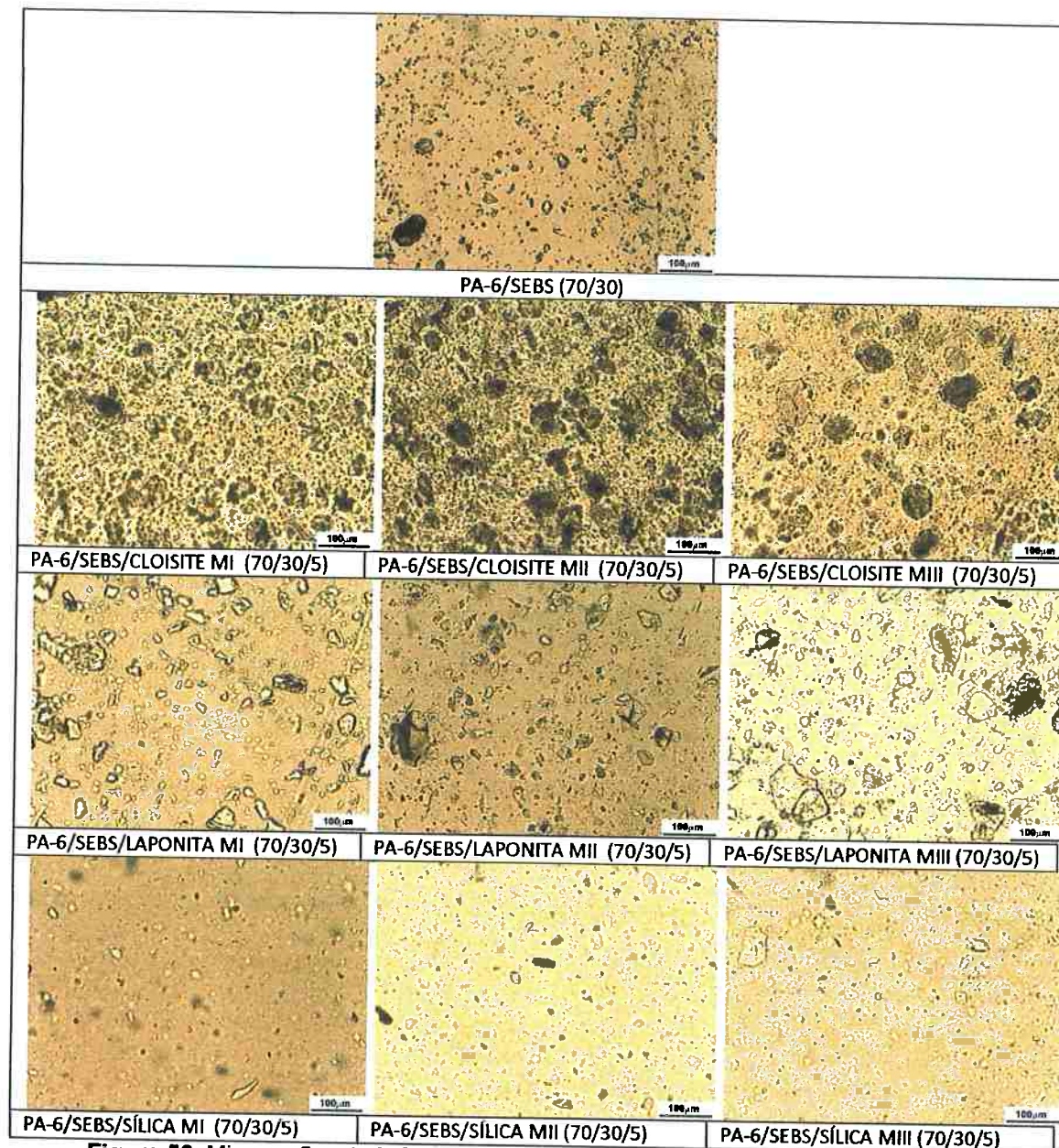
Os resultados das áreas relativas aos picos de cristalização e fusão obtidos por análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtidos para as amostras de PA-6, e Misturas PA-6/SEBS (70/30) sem e com adição de 5% de nanocargas são apresentados na Tabela 26.

**Tabela 26.** Resultados de DSC das amostras PA-6, e Misturas PA-6/SEBS (70/30) sem e com adição de 5% de nanocargas.

Amostras	Pico de Cristalização (°C)	Área Pico de Cristalização (J/g)	Pico de Fusão (°C)	Área Pico de Fusão (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PA-6 2x	189	72	221	67	24
SEBS	--	--	--	--	
PA-6/SEBS (70/30)	186	42	221	41	21
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	187	48	221	44	23
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	185	43	221	40	21
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	186	40	222	35	18
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	187	39	221	39	20
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	185	32	221	34	17
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	185	34	221	36	18
PA-6/SEBS/SILICA MI	186	53	221	46	24
PA-6/SEBS/SILICA MII	189	50	221	54	28
PA-6/SEBS/SILICA MIII	187	52	221	46	24

Os resultados apresentados na Tabela 26 mostram que não ocorreram variações significativas nas áreas dos picos referentes às temperaturas de cristalização e fusão. Entretanto a áreas relativa a fusão e cristalização apresentaram pequenas variações. A Figura 52 mostras micrografias obtidas por microscopia óptica (MO), para as misturas PA-6/SEBS (70/30) e amostras de PA-6/SEBS com 5% de nanocargas processadas pelo pelos métodos MI, MII e MIII.

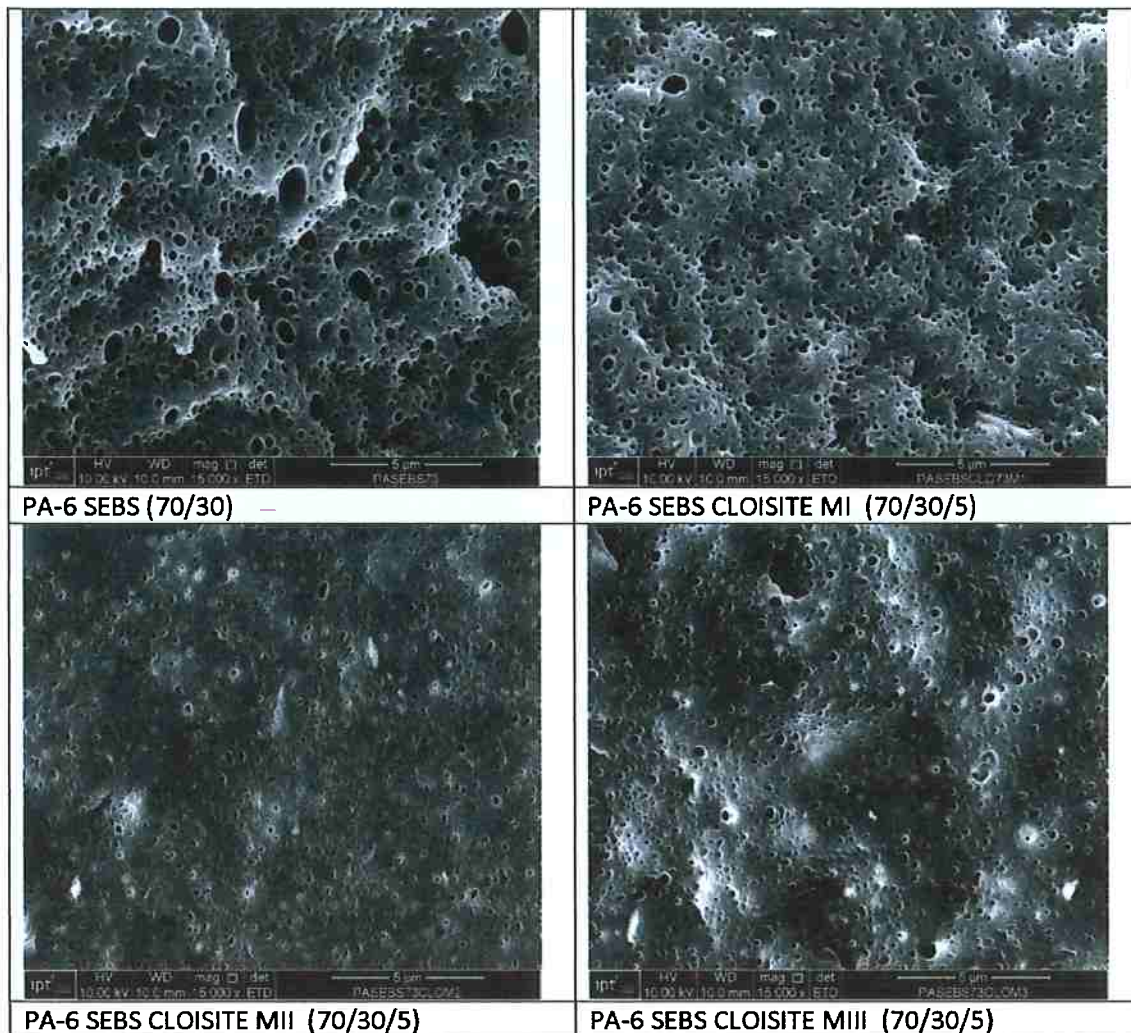




**Figura 52.** Micrografias de MO das misturas PA-6/SEBS (70/30) e amostras de PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5) processadas pelo pelos métodos MI, MII e MIII.

As imagens de MO apresentadas na Figura 52 mostram a presença de agregados para todas as misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5). As misturas com sílica são as que apresentam melhor dispersão das nanopartículas. A mistura PA-6/SEBS/LAPONITA MIII apresenta a formação de agregados com tamanhos elevados quando comparada a mesma mistura realizada pelos métodos MI e MII. A morfologia das misturas com e sem adição de nanocargas foram avaliadas por MEV. A Figura 53 apresenta imagens

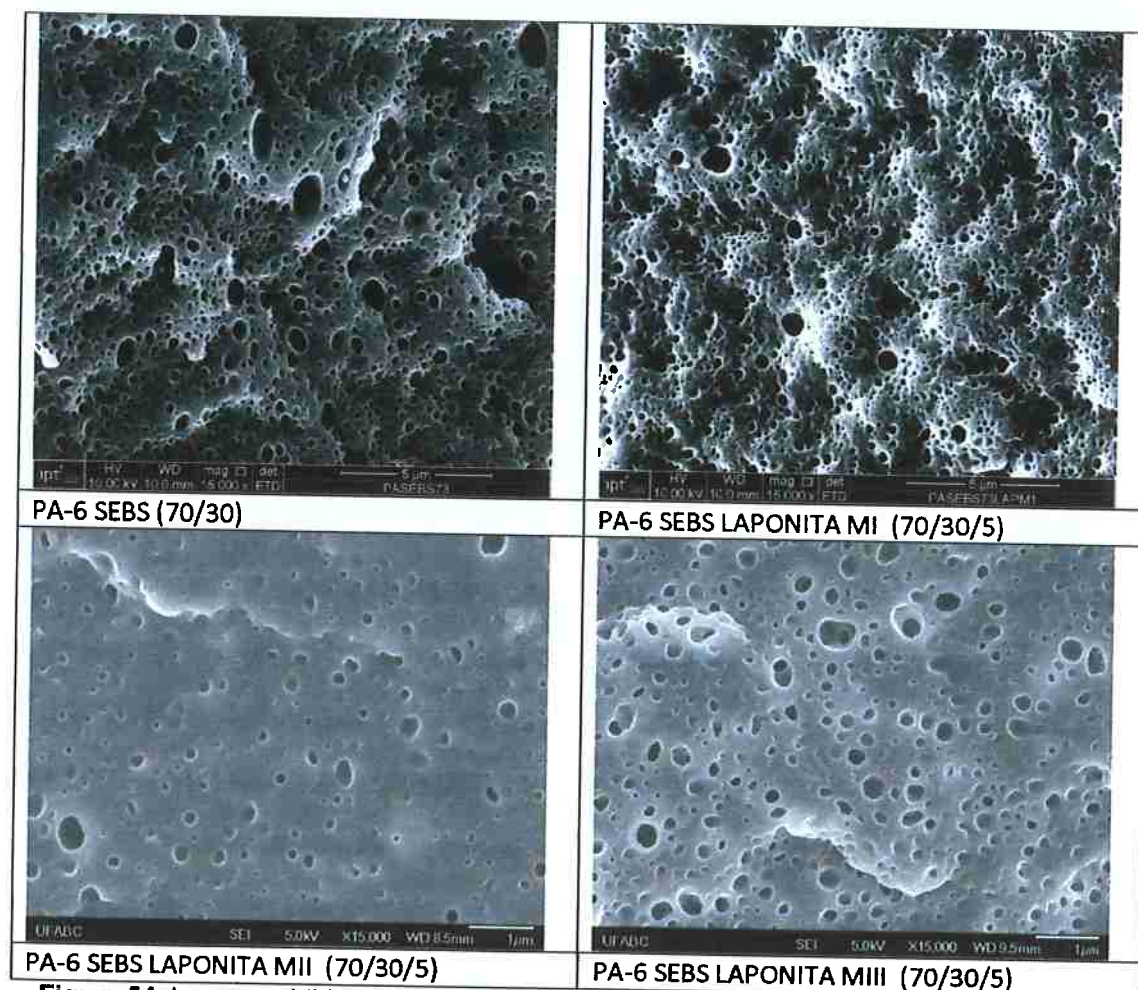
(MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE (70/30/5) processadas pelos métodos MI, MII e MIII.



**Figura 53.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/CLOISITE (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III.

As micrografias obtidas por MEV e apresentadas na Figura 53 mostram que ocorreu uma redução no tamanho das gotas da fase dispersa e uma maior uniformidade na forma das gotas para as três misturas estudadas PA-6/SEBS/CLOISITE MI, MII e MIII. Dentre as três blends a que apresentou maior redução da fase dispersa foi processada pelo método MII (máster de SEBS + PA-6 processada). Essa diminuição acentuada na redução de partícula apresentou efeitos benéficos tanto para valores de resistência a tração quanto

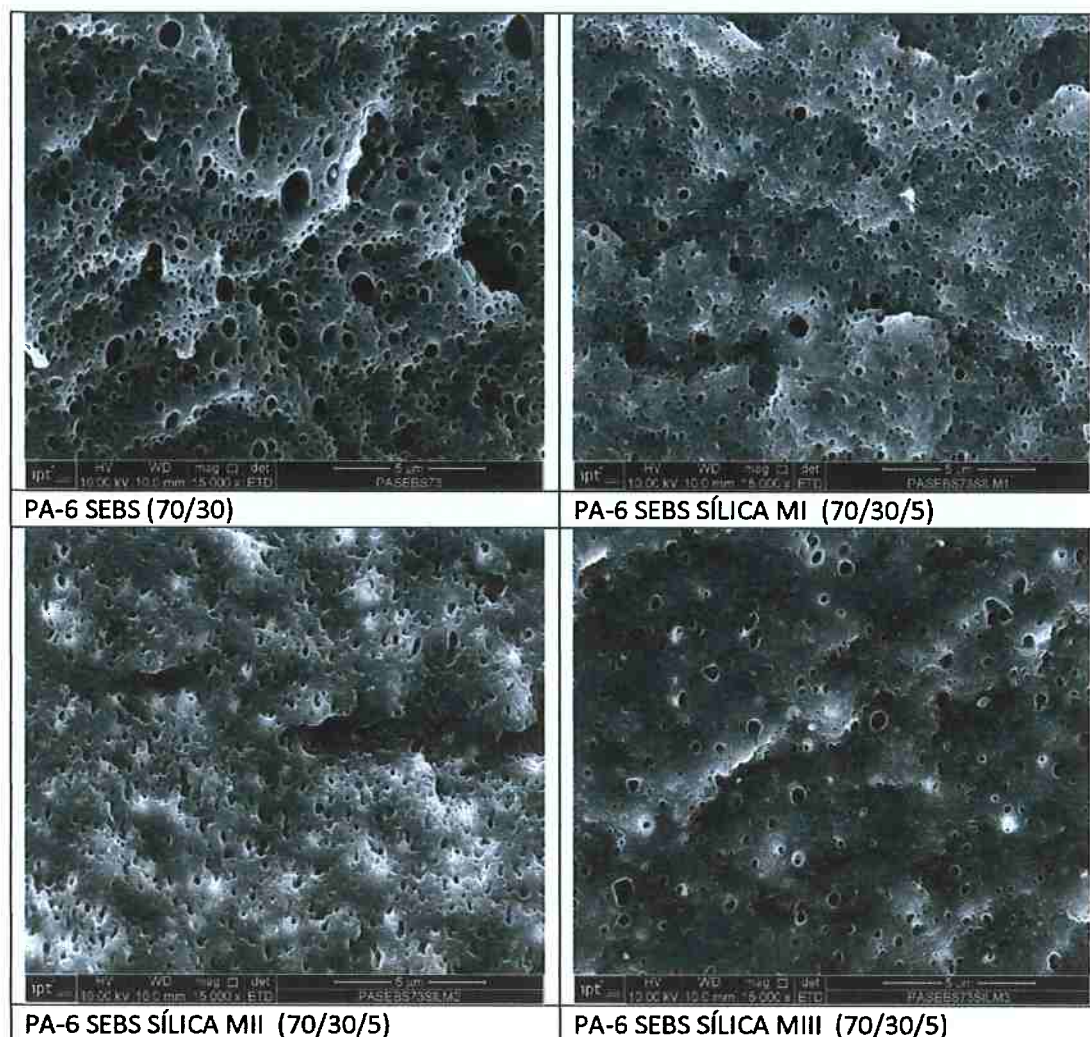
de resistência ao impacto apresentando-se como o método com maiores valores de resistência ao impacto Izod com entalhe atingindo em média 748 J/m para misturas com argila Cloisite. A Figura 54 apresenta imagens (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/LAPONITA (70/30/5) processadas pelos métodos MI, MII e MIII.



**Figura 54.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/LAPONITA (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III.

Nas micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 54 observa-se que a adição de argila a misturas PA-6/SEBS/LAPONITA (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III é possível observar. Por análise visual ocorre uma pequena redução no tamanho de partícula das para amostras processada pelo método I. Para as amostras processadas pelos Métodos MII e MIII foi observado um ligeiro aumento no tamanho da fase dispersa, onde para o método MIII este aumento foi mais significativo. Os métodos de obtenção MI

e MIII apresentaram os melhores valores de resistência ao impacto. A Figura 55 apresenta micrografias (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/SÍLICA (70/30/5) processadas pelos métodos MI, MII e MIII.



**Figura 55.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de PA-6/SEBS (70/30) e misturas PA-6/SEBS/Sílica (70/30/5) processadas pelos métodos I, II e III.

As imagens de MEV apresentadas na Figura 55 mostram que quando 5% de sílica são adicionadas na mistura PA-6/SEBS, ocorre uma redução no tamanho das gotas de SEBS (fase dispersa). A mistura PA-6/SEBS/Sílica processada pelo método MII foi a que apresentou maior redução no tamanho da fase dispersa, entretanto a forma das gotas foi irregular. As amostras PA-6/SEBS/Sílica processadas pelo método MI foi a que apresentou melhor desempenho mecânico, onde atingiu o maior valor no módulo de elasticidade

(~1,1 GPa) e 1099 J/m de resistência ao impacto Izod. Não foi observada a formação de aglomerados de sílica para os três métodos de incorporação no estado fundido. Para melhor compreender a resposta mecânica das misturas uma vez que esta resposta esta ligada a qualidade da morfologia, a morfologia das amostras analisadas por MEV, foram quantificadas utilizando a correção de Salticov. Os valores obtidos na quantificação das amostras são apresentados na Tabela 27.

**Tabela 27.** Resultados da análise quantitativa das micrografias obtidas por MEV.

Amostras	$d_v$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_n$ ( $\mu\text{m}$ )	Polidispersividade ( $d_v/d_n$ )
PA-6/SEBS (70/30)	0,34	0,04	8,5
PA-6/SEBS/LAPONITA MI	0,27	0,14	1,9
PA-6/SEBS/LAPONITA MII	0,23	0,12	1,9
PA-6/SEBS/LAPONITA MIII	0,28	0,16	1,7
PA-6/SEBS/CLOISITE MI	0,27	0,03	9,0
PA-6/SEBS/CLOISITE MII	0,22	0,02	11,0
PA-6/SEBS/CLOISITE MIII	0,21	0,03	7,0
PA-6/SEBS/SILICA MI	0,23	0,09	2,5
PA-6/SEBS/SILICA MII	0,37	0,03	12,7
PA-6/SEBS/SILICA MIII	0,22	0,03	7,3

Os resultados apresentados na Tabela 27 mostram que os valores do diâmetro das gotas são pequenos se comparada às misturas com PA-6/PVB, o que explicaria em parte o bom desempenho mecânico das misturas com SEBS, os valores do diâmetro numérico apresentou-se muito próximo para todas as mistura estudadas com exceção da mistura PA-6/SEBS/Sílica obtida pelo método MII (máster de SEBS+ PA-6 processado). Afim de melhor compreender a morfologia da fase dispersa das misturas foi determinada a viscosidade das misturas a temperatura de processamento (250°C) e para taxas de cisalhamento típicas de processos de extrusão ( $1.000 \text{ s}^{-1}$ ). A partir dos valores de viscosidades obtidos foi calculada a razão de viscosidade, onde valores menores que 1 indicam que a viscosidade da fase matriz é mais alta que a fase dispersa, desta forma, ajudando no processo de quebra das gostas durante o processamento. A Tabela 28 apresenta os valores obtidos para a razão de viscosidade dos materiais estudados. Os valores de viscosidade utilizados na

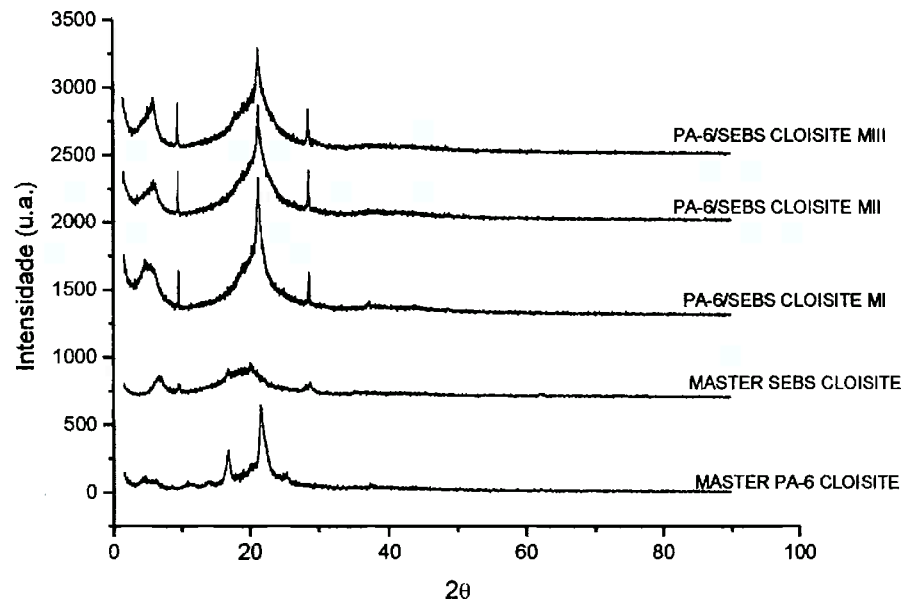
obtenção da razão de viscosidade foram corrigidos utilizando a correção de Bagley.

**Tabela 28.** Razão de viscosidade das amostras estudadas.

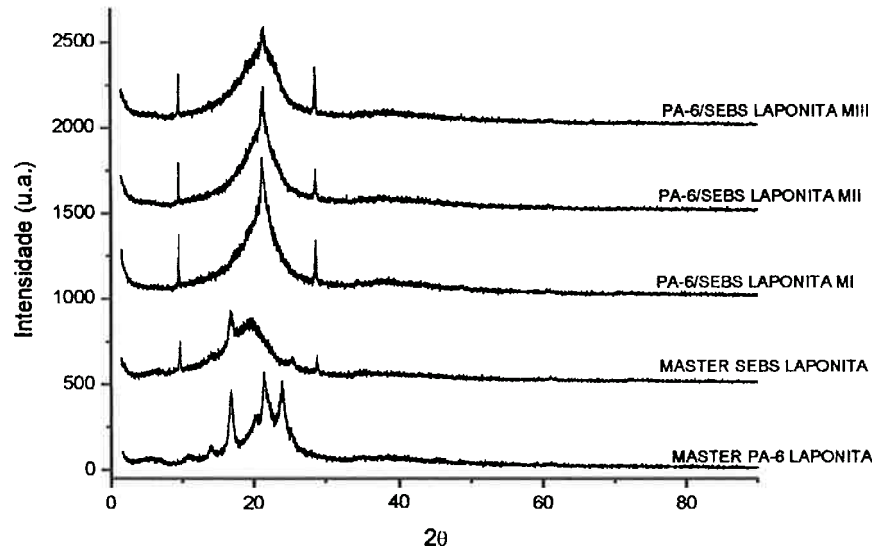
<b>Amostras</b>	<b>Razão de Viscosidade (1.000S<sup>-1</sup>)</b>	<b>Razão de Viscosidade (10.000S<sup>-1</sup>)</b>
<b>SEBS / PA-6</b>	<b>1,04</b>	<b>0,72</b>
<b>SEBS / MASTER PA-6 SILICA</b>	<b>0,79</b>	<b>0,77</b>
<b>SEBS / MASTER PA-6 LAPONITA</b>	<b>0,79</b>	<b>0,75</b>
<b>MASTER SEBS LAPONITA / PA-6</b>	<b>1,58</b>	<b>0,97</b>
<b>MASTER SEBS SILICA / PA-6</b>	<b>1,57</b>	<b>0,93</b>
<b>MASTER SEBS LAPONITA/MASTER PA-6 LAPONITA</b>	<b>1,22</b>	<b>--</b>
<b>MASTER SEBS SILICA/MASTER PA-6 SILICA</b>	<b>1,21</b>	<b>--</b>

Os resultados apresentados na Tabela 28 são similares aos obtidos para misturas PA-6/SEBS (60/40) e indicam que quando nanocargas são adicionadas a fase matriz na obtenção do máster a um aumento na viscosidade da mistura que a ser incorporada ao SEBS na obtenção de misturas pelo método MI (máster PA-6 + SEBS) atuam ajudando a reduzir o tamanho da fase dispersa. O mesmo efeito não ocorre quando as nanocargas são adicionadas a fase dispersa (SEBS), onde foi verificado um aumento nos valores de razão de viscosidade consequentemente a uma maior dificuldade no processo de quebra de gotas durante o processamento.

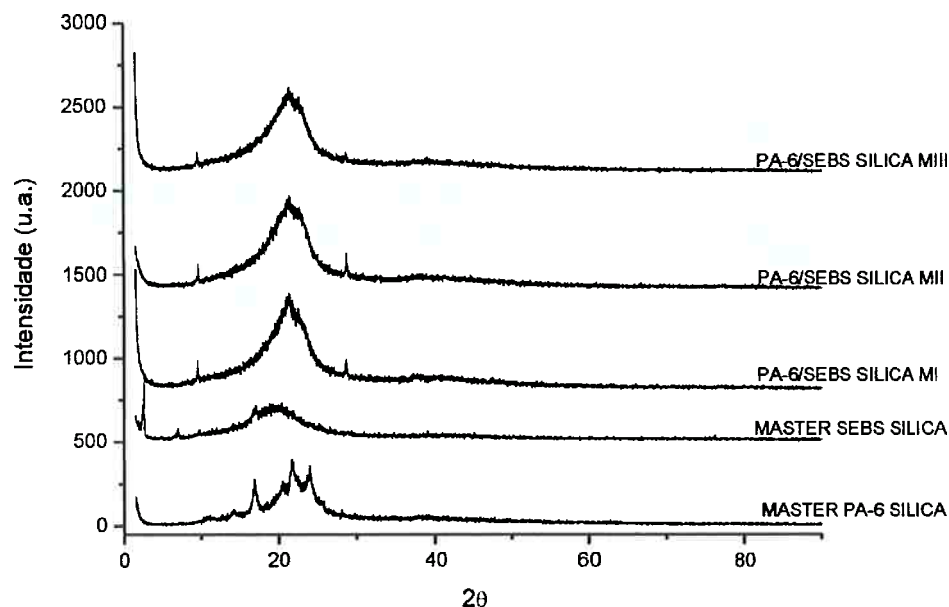
A dispersão das nanocargas nas misturas foram analisadas por difração de Raios-x, as Figuras 56, 57 e 58 apresentam os resultados de difração de raios-x para as amostras Figura 56 misturas PA-6/SEBS/Cloisite, Figura 57 misturas PA-6/SEBS/LAPONITA e Figura 58 misturas PA-6/SEB/SÍLICA.



**Figura 56** Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/CLOISITE (70/30/5) e máster de PA-6 e SEBS Cloisite.



**Figura 57** Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/LAPONITA (70/30/5) e máster de PA-6 e SEBS Laponita.



**Figura 58** Resultados de Difração de Raios-X para PA-6/SEBS/SÍLICA (70/30/5) e máster de PA-6 e SEBS Sílica.

Os resultados obtidos por difração de raios-x indicam que para misturas de PA-6/SEBS/Cloisite a um deslocamento do ângulo  $2\theta = 7,79^\circ$  da argila pura para valores menores quando acionada a argila PA-6 (máster) e as misturas PA-6/SEBS/Cloisite, indicando que esta ocorrendo intercalação entre o polímero e a argila durante o processamento. Para as amostras processadas com argila Laponita o deslocamento do pico referente a distancia interplanar  $d_{001}$  não é tão evidente.

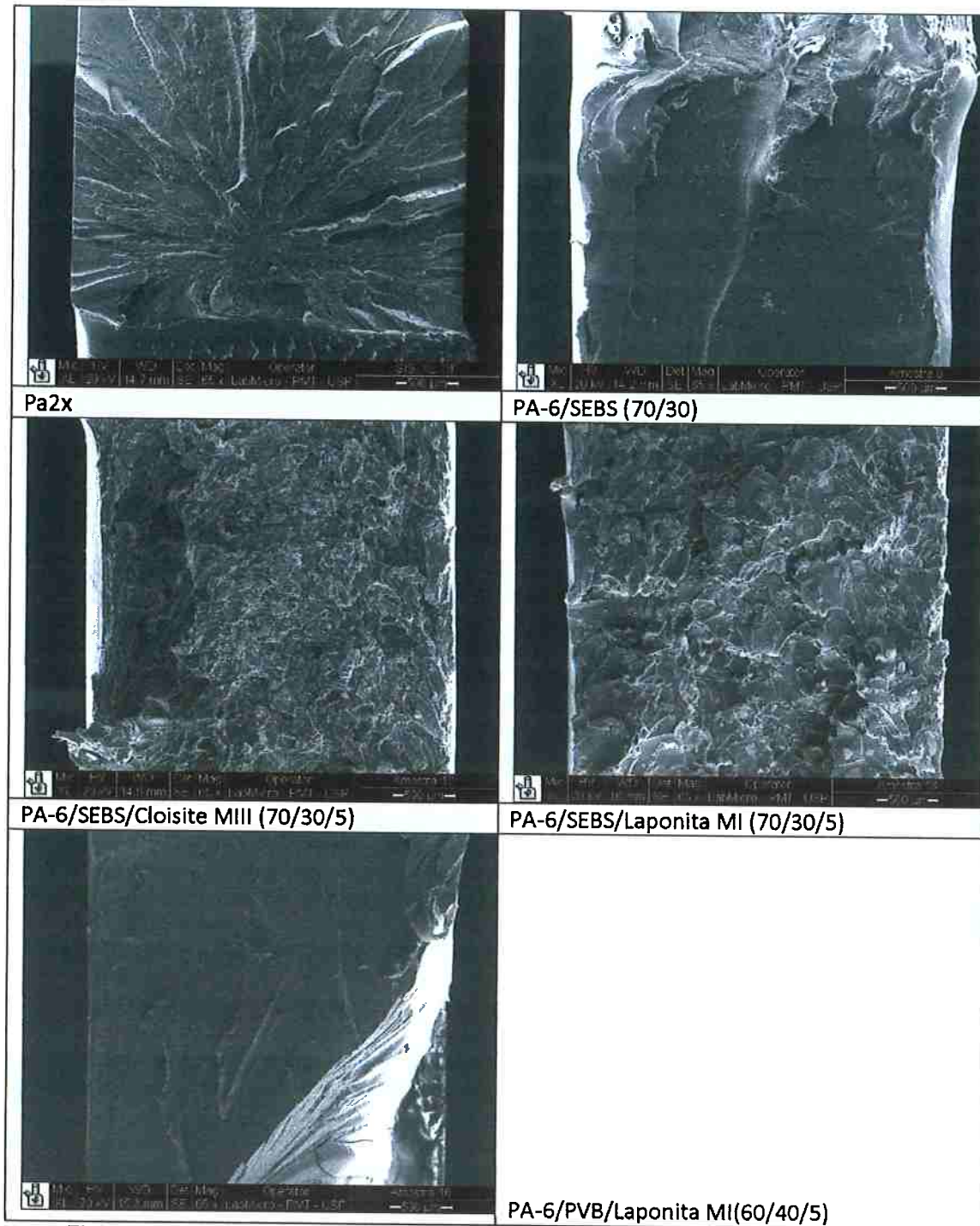
Afim de melhor compreender a dispersão da argila nas misturas foi realizada a quantificação da distancia interplanar  $d_{001}$ , para todas as amostras das argilas puras e para as misturas PA-6/argilas e PA-6/SEBS/Argilas. A Tabela 29 apresenta de forma sumarizada os valores da distancia interplanar  $d_{001}$ , para as amostras estudadas.



**Tabela 29.** Resultados de DRX das argilas e misturas PA-6/SEBS/nanocargas

<b>Amostras</b>	<b>2<math>\theta</math> (<math>^{\circ}</math>)</b>	<b>d<sub>001</sub> (nm)</b>
<b>CLOISITE</b>	7,79	11,36
<b>LAPONITA</b>	7,91	11,16
<b>MATER PA-6 LAPONITA</b>	4,55	19,40
<b>MASTER SEBS LAPONITA</b>	6,59	13,39
<b>PA-6/SEBS/LAPONITA MI</b>	4,65	18,97
<b>PA-6/SEBS/LAPONITA MII</b>	5,91	14,92
<b>PA-6/SEBS/LAPONITA MIII</b>	5,97	14,78
<b>MASTER PA-6 CLOISITE</b>	5,83	15,13
<b>MASTER SEBS CLOISITE</b>	6,17	14,29
<b>PA-6/SEBS/CLOISITE MI</b>	5,79	15,25
<b>PA-6/SEBS/CLOISITE MII</b>	5,61	15,72
<b>PA-6/SEBS/CLOISITE MIII</b>	5,93	14,87

Os valores de  $2\theta$  apresentados na Tabela 29 referentes ao espaçamento basal das argilas, apresenta uma redução nos valores quando a argila é adicionada ao polímero, essa redução nos valores de  $2\theta$  estão ligadas ao aumento do espaçamento basal causada pela penetração do polímero neste local. As amostras processadas pelo método MI foram as que apresentaram maiores valores de espaçamento basal dentre as misturas PA-6/SEBS/nanocargas (70/30/5) estudadas. A Figura 59 apresenta um estudo de Fractografia das amostras de PA-6 Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/PVB/nanocargas.



**Figura 59** Micrografias da superfície de fratura para amostras de PA-6 e misturas PA-6/PVB/nanocargas.

As micrografias apresentadas na Figura 59 mostram que para a PA-6 apresentaram comportamento típico de fratura Frágil, enquanto as misturas demais misturas mostram-se extremamente deformadas. Para as demais amostras não foi possível observar as regiões descritas anteriormente, para essas amostras comprova-se que a amostra foi deformada, pois é possível

observar pedaços de material estirados e gotas destacadas. As amostras processadas com adição de sílica apresentam mecânicos de fratura similar ao apresentado pela Mistura PA-6/SEBS sem adição de nanocargas. As demais imagens podem ser vistas no anexo 1 deste trabalho.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.

Foram obtidas misturas PA-6/PVB (60/40), PA-6/SEBS-g-MA (60/40 e (70/30), com e sem adição de 5% em massa de nanocargas de diferentes origens e morfologias. A incorporação das nanocargas foi realizada utilizando-se três métodos: Método I (adição da nanocarga na fase matriz, com posterior adição da fase dispersa, Método II (adição da nanocarga na fase dispersa, com posterior adição na fase matriz) e Método III (mistura simultânea dos 3 componentes).

Dentre os métodos de incorporação estudados o Método I (máster PA-6 + Borracha) foi o que apresentou melhores resultados mecânicos para a maior parte dos compósitos, o que pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da fase matriz devido a incorporação das nanocargas. O incremento na viscosidade da fase matriz (máster PA-6) faz com que a razão de viscosidade entre Borracha/fase matriz diminua, contribuindo com o processo de quebra das gotas da fase dispersa, o que proporcionou uma morfologia com gotas menores do que 2 $\mu$ m (morfologia fina) e melhor distribuídas ao longo da fase matriz, quando comparadas às blendas puras. Essa morfologia é adequada ao processo de tenacificação.

As misturas PA-6/PVB (60/40) processadas pelo método MIII, utilizando como nanocargas as argilas Brasgel e Laponita, apresentaram valores de resistência ao impacto abaixo de 500J/m. Para as demais misturas PA-6/PVB/nanocarga (60/40/5), PA-6/SEBS/nanocarga (60/40) e 70/30) foram observados valores de resistência ao impacto superiores a 500J/m, o que as classificam como misturas super-tenazes.

O efeito da redução no módulo de elasticidade da fase matriz (PA-6) pela incorporação da fase borrachosa foi revertido, ao menos parcialmente, com a adição das nanocargas. Os compósitos obtidos apresentaram aumentos nos valores de módulo de elasticidade, em relação à PA-6, e altos valores de resistência ao impacto.

Em relação à morfologia das cargas, argilas Brasgel (morfologia tipo Placa, com 1 dimensão nanométrica), Cloisite (morfologia tipo Placa com 1

dimensão nanométrica), Laponita RD (partícula sintética formada por discos, com 3 dimensões nanométricas) e nanopartículas de Sílica (Morfologia tipo esfera com 3 dimensões nanométricas), foi verificado que a Sílica apresenta o melhor balanço entre as propriedades de resistência ao impacto Izod e rigidez, apresentando valores de resistência ao impacto Izod com entalhe superiores a 1000 J/m e atingindo valores de módulo de elasticidade próximos a PA-6 pura. Vale ressaltar que esses resultados não são apenas atribuídos à morfologia da nanocarga, pois se tem, também, diferença entre as propriedades físico-químicas da carga e dos polímeros.

### **5.1 Contribuições para Ciência**

Estudo de diferentes metodologias para obtenção de compósitos ternários Polímero/borracha/nanocargas e seus efeitos, na morfologia, propriedades mecânicas e térmicas. Obtenção de misturas com melhora na rigidez sem grandes perdas na resistência ao impacto Izod causadas pela incorporação das nanocargas.

### **5.2 Trabalhos futuros**

Estudar por Microscopia Eletrônica de Transmissão a localização das nanocargas nos compósitos.

Estudar o comportamento reológico das misturas por reometria de placas paralelas.

## CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFIA

- 
- 1 UTRACKI, L.A.; - **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich, Hanser, 1989. 356p.
  - 2 DEMARQUETTE, N. R.; - Revisão e tendências. **Ciência e tecnologia**, ABM, 848-57, 1994.
  - 3 BUCKNALL, C.B. **Toughened plastics**, Applied Science, Londres, 1977.
  - 4 COLLYER, A.A. (Ed.) **Rubber toughened engineering plastics**. London, Chapman & Hall, 1994.
  - 5 LAURA, D.M.; KESKKULA, H.; BARLOW, J.W.; PAUL, D.R., - Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of Nylon 6 **Polymer**, 41, 7165-74, 2000
  - 6 LAURA, D.M.; KESKKULA, H.; BARLOW, J.W.; PAUL D.R. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened Nylon 6. **Polymer**, v.43, n.17, p. 4673-87, 2002.
  - 7 PERKINS, W.G.: Polymer Toughness and Impact Resistance. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 12, p. 2445-60, 1999.
  - 8 KHOSHKAVA, V.; DINI, M.; NAZOCKDAST, H. Study on Morphology and Microstructure Development of PA6 / LDPE / Organoclay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 197-203, 2012.
  - 9 YOO, Y.; PARK, C.; LEE, S. G.; CHOI, K. Y.; KIM, D. S.; LEE, J. H.; - Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends, **Macromol. Chem. Phys**, 206, 878–884, 2005

---

10 TJONG S.C.; XU, S.A.; MAI, Y.W. Tensile deformation mechanism of Polyamide 6,6/SEBS-g-MA blend and its hybrid composites reinforced with short glass fibers. **Journal of Materials Science**, v.38, p.207-15, 2003.

11 SZÁZDI, L.; POOSGAY, A.; PUKÁNSZKY, B. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 345-359, 2007.

12 VALERA, T. S., **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo**, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Orientador: Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette; Ano de obtenção: 2005.

13 NISHITANI, Y.; OHASHI, K.; SEKIGUCHI, I.; ISHII, C.; KITANO, T. Influence of Addition of Styrene – Ethylene / Butylene – Styrene Copolymer on Rheological , Mechanical , and Tribological Properties of Polyamide Nanocomposites. **Polymer Composites**, p. 67-76, 2010

14 JIANG, J.; ZHANG, K.; WU, G. Effect of Organoclays on the Morphology and Thermal Expansion of PA6 / SEBS Alloy. **Polymer Composites**, v. 6, p. 2010-2016, 2011

15 ZHANG, B.; WONG, J. S.-PING; SHI, D.; YAM, R. C.-MAN; LI, R. K.-YIU. Investigation on the Mechanical Performances Hybrid Composites with Controlled Morphology. **Polymer**, v. 115, p. 469-479, 2009.

16 UTRACKI, L.A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). **Polymer Engineering and Science**, v.35, n.1, p.2-17, 1995.

---

17 DEMARQUETTE, N.R. **Interfacial Tension in polymer Blends: Measurement and analysis**, Montreal, 1994, 193p, Tese (Doutorado), Chemical Engineering Department, McGill University, Montreal, Canada.

18 SOUZA, A.D.C. de. **Avaliação da Tensão Interfacial entre Poliolefinas**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Orientador: Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette; Ano de obtenção: 2002.

19 CHA, J-Y.; LEE, C-H.; CHOE, S. Morphology and mechanical properties of nylon 6 toughened with waste poly(vinyl butyral) film. **Journal of Applied Polymer Science**, v.67, p.1531-40, 1998.

20 LEE, C-H.; CHA, J-Y.; CHOE, S. Effects of recycled poly(vinyl butyral) film on the morphology and mechanical properties of the blends containing polypropylene and nylon 6. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.4, n.2, p.161-9,1998.

21 CHA, J-Y.; LEE, C-H.; CHOE, S. The influence of scrap poly(vinyl butyral) film on the morphology and mechanical properties of nylon 6 toughened with SEBSg-MA. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.3, n.4, p.257-62,1997.

22 TJONG, S.C.; XU, S.A.; MAI, Y.W. Impact fracture toughness of short glass fiber-reinforced Polyamide 6,6 hybrid composites containing elastomer particles using essential work of fracture concept. **Materials Science & Engineering A**, v.347, p.338-45, 2003

23 KANG, T.J.; HWANG, S.D. Effect of matrix toughening on the mechanical properties of glass fibre reinforced composite. **Polymers & Polymers Composite**, v.4, n.4, p.217-24, 1996.



---

24 WU, S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends. **Polymer Engineering and Science**, v.30, n.13, p.753-761, 1990.

25 GALESKI A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. **Progress in Polymer Science**, v.28, n.12, p.1643-99, 2003.

26 BUCKNALL, C.B. **Toughened plastics**. Londres, Applied Science, 1977.

27 CASCONI, E.; DAVID D.J.; DI LORENZO, M.L.; KARASZ, F.E.; MACKNIGHT, W.J.; MARTUCELLI, E. Blends of Polypropylene with Poly(vinyl butyral). **Journal of Applied Polymer Science**, v.82, p.2934-46, 2001.

28 CHO C.W.; CHO Y.S.; YEO J.G.; KIM J.; PAIK U. Effects of PVB on the gelation behavior of BaTiO<sub>3</sub>-based dielectric particles and glass suspension. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, n.13, p.2315-22, 2003.

29 SEAL A.; DALUI S.K.; MUKHOPADHYAY A.K.; PHANI K.K.; MAITI H.S. Mechanical behavior of glass polymer multilayer composites. **Journal of Materials Science**, v.38, n.5, p.1063-71, 2003.

30 WU, S. A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness. **Journal of Applied Polymer Science**, v.35, p.549-561, 1988.

31 JEONG, H.K.; ROONEY, M.; DAVID, D.J.; MACKNIGHT, W.J.; KARASZ, F.E.; KAJIYAMA, T. Miscibility of poly(vinyl butyral)/nylon6. **Polymer**, v.41, p.6003-13, 2000.

32 WU, T.M.; CHENG, J.C.; YAN M.C. Crystallization and thermoelectric behavior of conductive-filler-filled Poly( $\epsilon$ -caprolactone) / Poly(vinyl butyral) / montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v.44, n.8, p.2553-62, 2003.

- 
- 33 CHEN, W.J.; DAVID, D.J.; MACKNIGHT, W.J.; KARASZ, F.E. Miscibility and Morphology of Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(vinyl butyral). **Polymer**, v.42, n.20, p.8407-14, 2001.
- 34 VALERA, T. S. ; DEMARQUETTE, N. R. Polymer Toughening Using Residue of Recycled Windshields: PVB film as impact modifier. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 755-768, 2007.
- 35 MILES, I.S.; ROSTAMI, S. **Multicomponent polymer systems**. Burnt Mill, Longman Scientific & Technical, 1992.
- 36 LING, Z.; ZHENGHUA, W.; RUI, H.; LIANGBIN, L.; XINYUAN, Z. PP/elastomer/calcium carbonate composites: effect of elastomer and calcium carbonate contents on the deformation and impact behavior. **Journal of Materials Science**, v.37, p.2615-21, 2002.
- 37 PRASHER, C.L. **Crushing and grinding process handbook**. New York, John Wiley, 1987.
- 38 DOREMUS, R.H. **Glass science**. 2.ed. New York, Wiley Interscience, 1994.
- 39 ARGON, A.S.; COHEN R.E. Toughenability of polymers. **Polymer**, v.44, n.19, p.6013-32, 2003.
- 40 WILBRINK, M.W.L.; ARGON, A.S.; COHEN, R.E.; WEINBERG, M. Toughenability of Nylon-6 with CaCO<sub>3</sub> filler particles: new findings and general principles. **Polymer**, v.42, n.26, p.10155-80, 2001.
- 41 NIPPON GOMU KYOKAISHI. Elastomer blends. **Journal of the Society of Rubber Industry**, v.72, n.10, 1999.

---

42 ZATLOUKAL M. Differential viscoelastic constitutive equations for polymer melts in steady shear and elongational flows. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.113, n.2-3, p.209-27, 2003.

43 ISITMAN, N. A.; AYKOL, M.; KAYNAK, C. Nanoclay assisted strengthening of the fiber/matrix interface in functionally filled polyamide 6 composites. **Composite Structures**, v. 92, n. 9, p. 2181-2186, 2010.

44 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; Polimer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials". **Materials Science and Engineering**, 28: 1-63, 2000.

45 SANTOS, P. S.; **Tecnologia de Argilas, Vol. 1 – Fundamentos**, Editora Edgar Blucher, São Paulo, vol. 1, 1975.

46 VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P.; "Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates", **Chemistry of Materials**, 6:1017-1022, 1994.

47 CARASTAN, D.J., **Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirenicos**, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Orientador: Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette; Ano de obtenção: 2007.

48 KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KARAUCHI, T. et al. - *Journal Polymer Science, Part A: Polym Chem*, nº31 (1993); p. 983–986.

---

49 UTRACKI, L. A. Polymeric Nanocomposites: Compounding and Performance. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 1582-1596, 2008.

50 LIU, L. M.; QI, Z. N.; ZHU, X. G. "Studies of Nylon-6 clay nanocomposites by melt intercalation process", **Journal of Applied Polymer Science.**, v.71 p.1133-1138, 1999.

51 LEITE, A. M. D.; LIRA, H. de L.; ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; ITO, E. N. - Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 4, p. 271-277, 2009.

52 WANG, K.; WANG, L.; WU, J.; CHEN, L.; HE, C.; - Preparation of Highly Exfoliated Epoxy/Clay Nanocomposites by "Slurry Compounding": Process and Mechanisms, **Langmuir**, vol. 21, 3613-3618, 2005.

53 LIU, S.; HWANG, S.; YEH, J.; HUNG, C.; - Mechanical properties of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites — Prepared by the twin-screw extruder mixed technique, **International Communications in Heat and Mass Transfer** 38, 37–43, 2011.

54 BOUSMINA, M.; - Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposites, **Macromolecules**, 39, 4259-4263, 2006.

55 ZENG, Q.; XU, W.; YU, A.; PAUL, D. R.; - Quantification of the Interface Interactions in Polymer Nanocomposites, **Materials Science Forum** Vols. 654-656, pp 2608-2611, 2010.

56 POWELL, C. E.; BEALL, G. W.; - Physical properties of polymer/clay nanocomposites, **Current Opinion in Solid State and Materials Science** 10, 73–80, 2006.

- 
- 57 SALAZAR, C. G.; RIVERA, J.; ROSA, D.; GONZA, V. Nylon 6 / Organoclay Nanocomposites by Extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2923-2933, 2008.
- 58 CHAVARRIA, F.; SHAH, R. K.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Effect of Melt Processing Conditions on the Morphology and Properties of Nylon 6 Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, p. 1847-1864, 2007.
- 59 YOO, Y.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on morphology and properties of nanocomposites based on an amorphous polyamide. **Polymer**, v. 49, p. 3795-3804, 2008.
- 60 XU, G.; CHEN, G.; MA, Y.; KE, Y.; HAN, M. Rheology of a Low-Filled Polyamide 6 / Montmorillonite Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 1501-1505, 2008.
- 61 TABUANI, D.; CECCIA, S.; CAMINO, G. et al. Nylon-6 Nanocomposites, Study of the Influence of the Nanofiller Nature on Morphology and Material Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1935-1948, 2009.
- 62 ZHANG, J.; MANIAS, E.; WILKIE, C. A. Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 1597-1615, 2008.
- 63 SAMYN, F.; BOURBIGOT, S.; JAMA, C.; BELLAYER, S. Fire retardancy of polymer clay nanocomposites: Is there an influence of the nanomorphology? **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 11, p. 2019-2024, 2008.
- 64 MILTNER, HE; et all. Restricted chain segment mobility in poly(amide) 6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization. **Polymer**, v47, p. 826–35, 2006.

---

65 NAVEAU, E.; DOMINKOVICS, Z.; DETREMBLEUR, C. et al. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 1, p. 5-15, 2011.

66 MIKES, J.; KELNAR, I.; KRATOCHVI, J. Shear Flow Effect on the Crystalline Forms in Polyamide 6 / Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 3387-3393, 2007.

67 FASIHI, M.; ABOLGHASEMI, M. R. Oxygen Barrier and Mechanical Properties of Masterbatch- Based PA6 / Nanoclay Composite Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 2-8, 2011.

68 HE, C.; LIU, T.; TJIU, W. C.; SUE, H.-JUE; YEE, A. F. Microdeformation and Fracture Mechanisms in Polyamide-6 / Organoclay Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, p. 193-202, 2008.

69 RUSSO, G. M.; NICOLAIS, V.; MAIO, L. DI; MONTESANO, S.; INCARNATO, L. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 10, p. 1925-1933, 2007

70 AS'HABI, L.; JAFARI, S. H.; KHONAKDAR, H. A.; BAGHAEI, B. Morphological, rheological and thermal studies in melt processed compatibilized PA6/ABS/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 2, p. 197-205, 2 mar 2010.

71 HANG, M.; LIN, B.; SUNDARARAJ, U. Effects of Processing Sequence on Clay Dispersion , Phase Morphology , and Thermal and Rheological Behaviors of. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 714-724, 2012.

---

72 GALLEGO, R.; GARCÍA-LÓPEZ, D.; MERINO, J.; PASTOR, J. The effect of montmorillonite and compatibilizer quantities on stiffness and toughness of polyamide nanoblends. **Polymer International**, v. 59, n. 4, p. 472-478, 2010.

73 GONZÁLEZ, I.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. Effects of the processing sequence and critical interparticle distance in PA6-clay/mSEBS nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 2, p. 287-299, 2008.

74 AGRAWAL, P. Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de Blendas com Matriz de PA6. **Polímeros**, v. 21, p. 383-389, 2011.

75 HETZER, M.; ZHOU, H. X.; POLOSO, T.; KEE, D. D. Influence of compatibiliser blends on mechanical and thermal properties of polymer – clay nanocomposites. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 53-59, 2011.

76 SUN, S.; HE, Y.; WANG, X.; WU, D. Facile Preparation of Nylon 6 Nanocomposites Based on Clay Reinforcement and Core-Shell Latex Toughening: Morphology, Properties, and Impact Fracture Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 541-553, 2011.

77 FILIPPONE, G.; ACIERNO, D. Clustering of Coated Droplets in Clay-Filled Polymer Blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, p. 1-6, 20 mar 2012.

78 KHOSHKAVA, V.; DINI, M.; NAZOCKDAST, H. Study on Morphology and Microstructure Development of PA6 / LDPE / Organoclay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 197-203, 2012.

79 EGUIAZA, I.; NAZA, J. Amorphous polyamide / maleated styrene – ethylene – co-butylene – styrene nanocomposites: effects of clay loading and compatibilizer content on morphology and mechanical properties. **Polymer Journal**, v. 44, p. 294-300, 2012.

---

80 RAY, S.S.; BOUSMINA, M. Effect of Organic Modification on the Compatibilization Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 20, p. 1639-1646, 2005.

81 RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Morphology and Properties of Organoclay Modified Polycarbonate / Poly ( methyl methacrylate ) Blend. **Polymer Engineering and Science**, p. 1121-1129, 2006.

82 KUSMONO, Z.A.; MOHD ISHAK, W.S.; CHOW, T.; TAKEICHI, Rochmadi. Effect of Clay Modification on the Morphological, Mechanical, and Thermal Properties of Polyamide-6/ Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites, **Polymer Composites** , 2010

83 YOO, Y.; PARK, C.; LEE, S. G.; CHOI, K. Y.; KIM, D. S.; LEE, J. H.; - Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends, **Macromol. Chem. Phys**, 206, 878–884, 2005

84 FILIPPONE, G.; DINTHCEVA, N. T.; MANTIA, F. P.; ACIERNO, D. Using organoclay to promote morphology refinement and co-continuity in high-density polyethylene/ polyamide-6 blends - Effect of filler content and polymer matrix composition, **Polymer**, v. 51, 3956-3965, 2010.

85 TIWARI, R. R.; PAUL, D. R. Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends. **Polymer**, v. 52, n. 4, p. 1141-1154, 2011.

86 YOO, Y.; CUI, L.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Morphology and Mechanical Properties of Rubber Toughened Amorphous Polyamide/MMT Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 2, p. 615-624, 2010.

87 YANG, J.; SUN, L.; XIANG, S. et al. Influence of Organoclay and Preparation Technique on the Morphology of Polyamide6 / Polystyrene /



---

Organoclay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 276-282, 2008.

88 KAPRA, L. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. **Polymer**, v. 48, p. 5332-5339, 2007.

89 ELIAS, L.; FENOUILLOT, F.; MAJESTE J.C, CASSAGNAU, P. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. **Polymer**; v. 48, p.6029-40, 2007.

90 LIU, X.-Q.; WANG, Y.; YANG, W. et al. Control of morphology and properties by the selective distribution of nano-silica particles with different surface characteristics in PA6/ABS blends. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 4620-4631, 2012.

91 YANG, Q. Q.; GUO, Z.; YU, J.; - The Effect of Organo-Montmorillonite on the Compatibility and Properties of Nylon 66/Polypropylene Blend, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 115, 3697–3704, 2010.

92 NISHITANI, Y.; OHASHI, K.; SEKIGUCHI, I.; ISHII, C.; KITANO, T. Influence of Addition of Styrene – Ethylene / Butylene – Styrene Copolymer on Rheological , Mechanical , and Tribological Properties of Polyamide Nanocomposites. **Polymer Composites**, p. 67-76, 2010.

93 MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R.; OLIVEIRA, P. C.; LU, M. Influence of Granulometry and Organic Treatment of a Brazilian Montmorillonite on the Properties of Poly ( styrene-co-n-butyl acrylate )/ Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Miniemulsion Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. ii, p. 1949-1958, 2009.

---

94 NICOLAI, T.; COCARD, S. P HYSICAL J OURNAL E Structure of gels and aggregates of disk-like colloids. **European Physilcal Journal**, v. 227, p. 221-227, 2001.

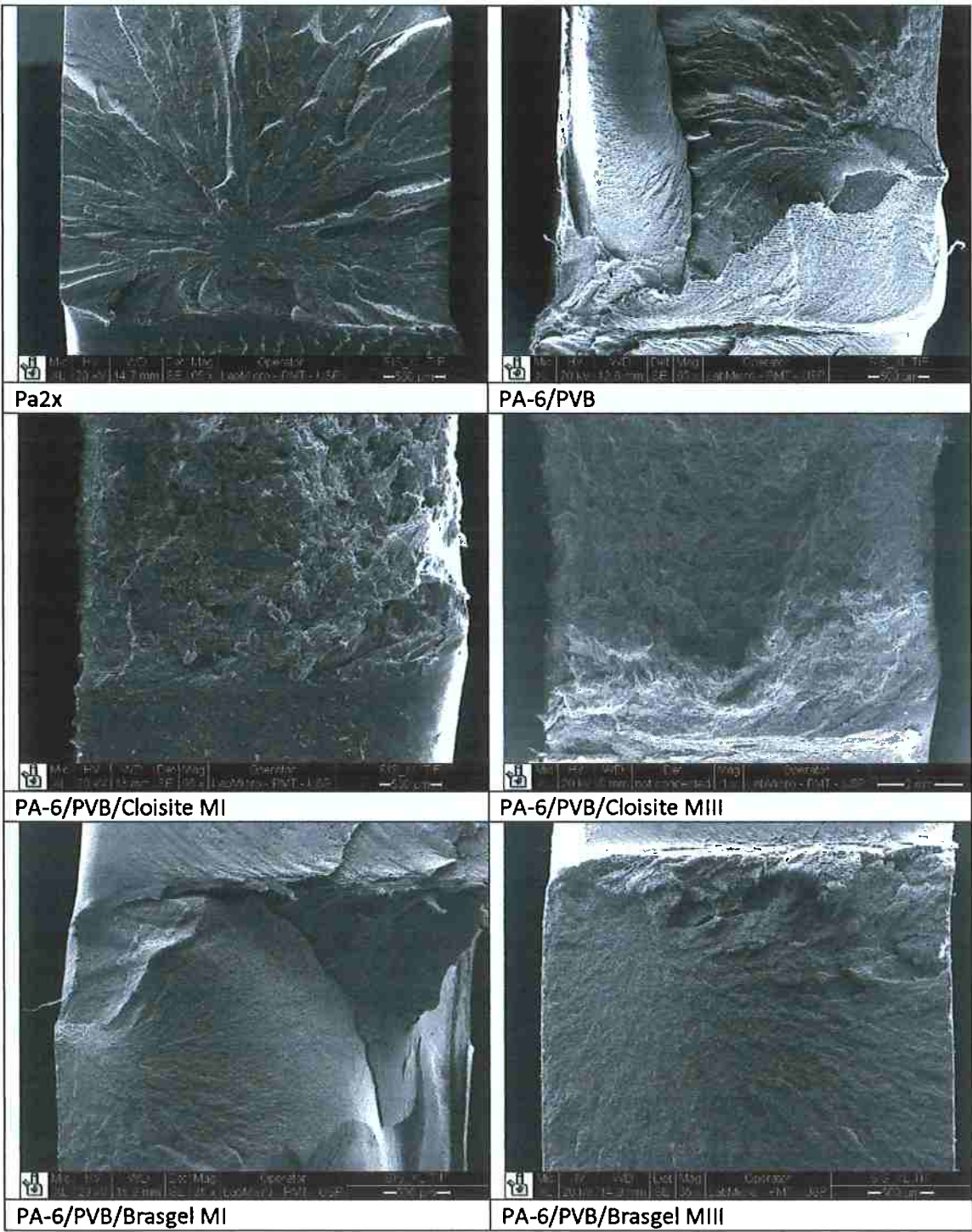
95 LEE, H.-C.; LEE, T.-W.; LIM, Y. T.; PARK, O. O. Improved environmental stability in poly(p-phenylene vinylene)/layered silicate nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 5-6, p. 287-293, 2002.

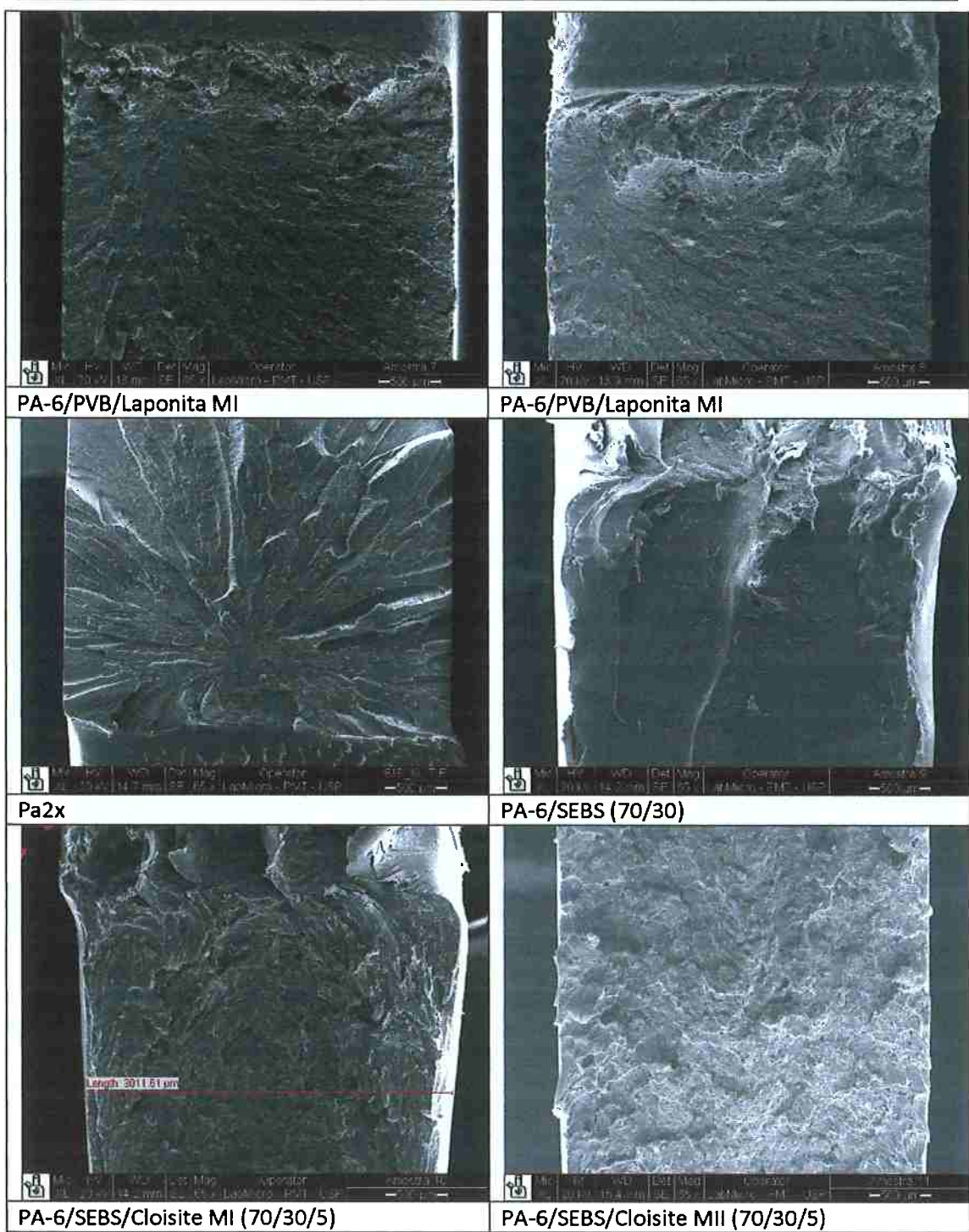
96 UNDERWOOD, E.E. (Ed.) **Quantitative stereology**. Mass, Addison-Wesley,1970.

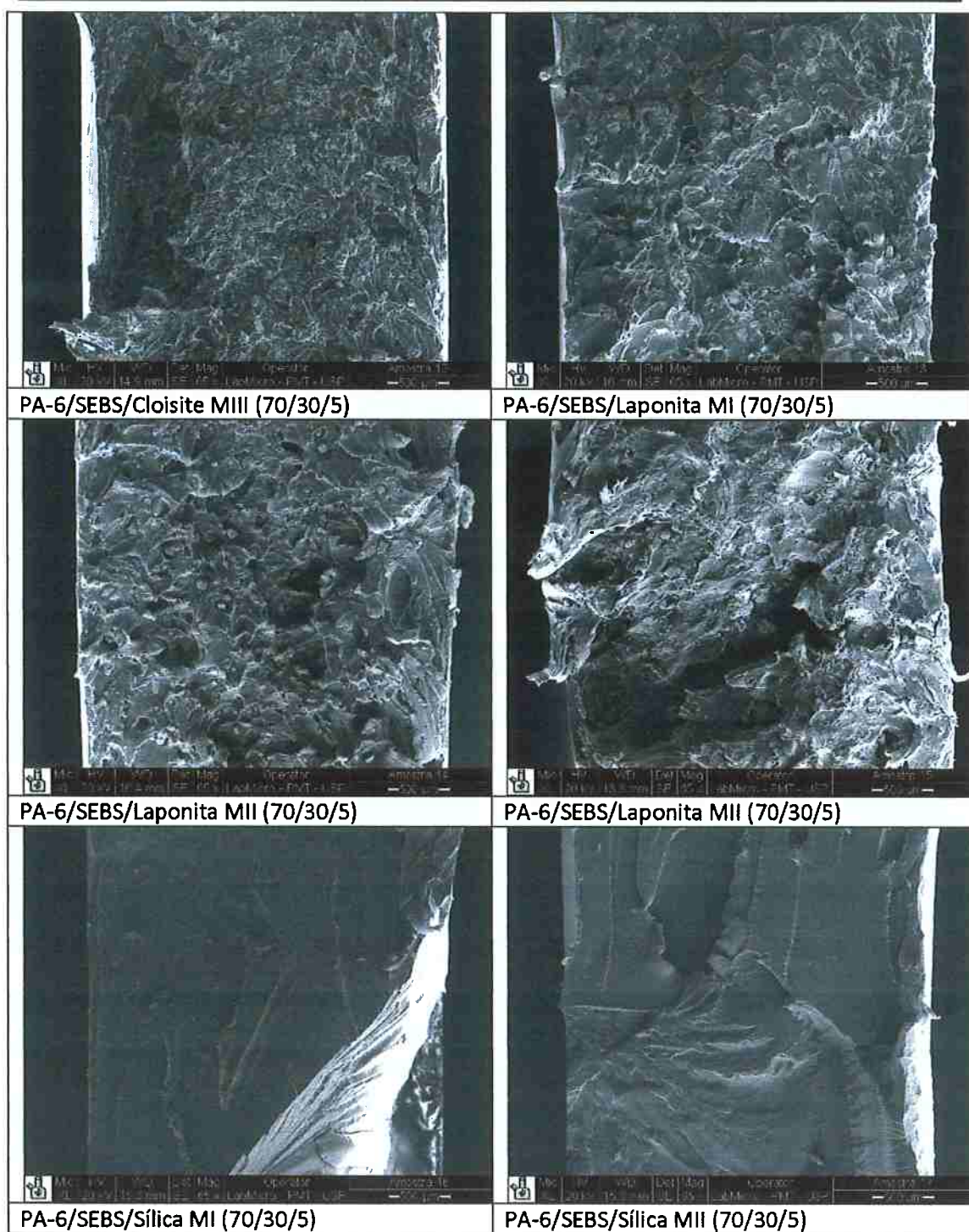
---

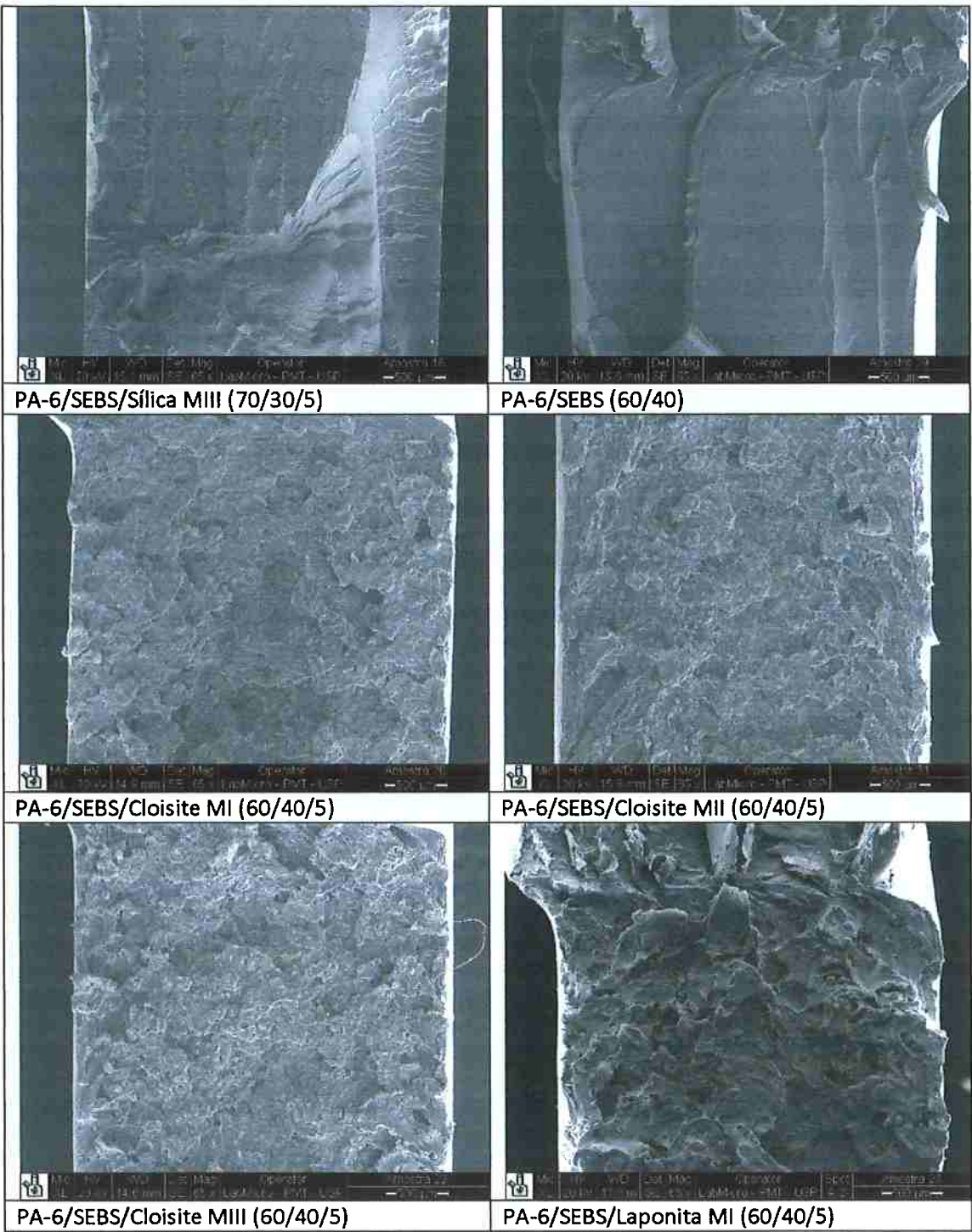
**Anexo 1: Micrografias de MEV da superfície de fratura dos corpo de prova pós- ensaio de impacto**

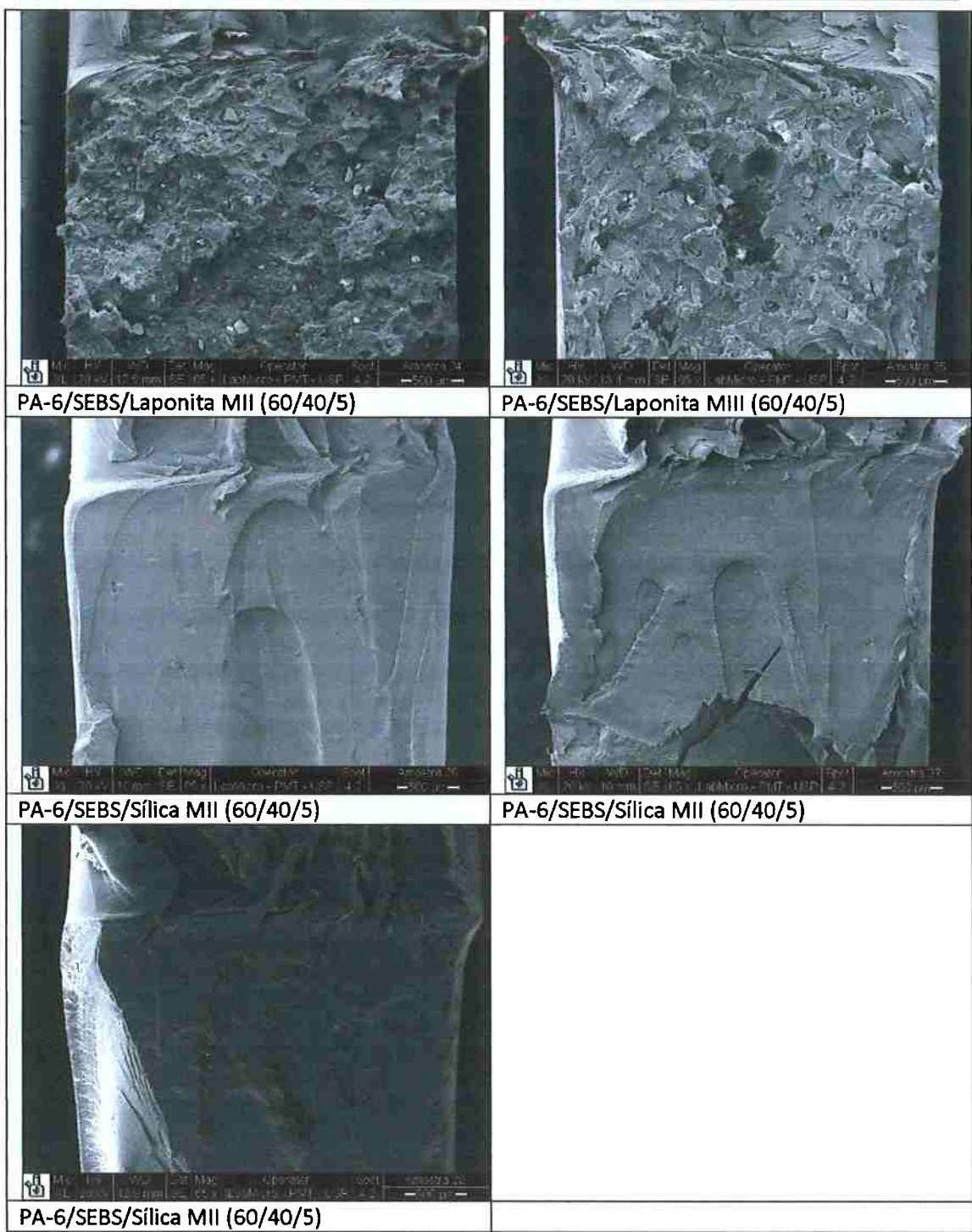
**ANEXO 1**









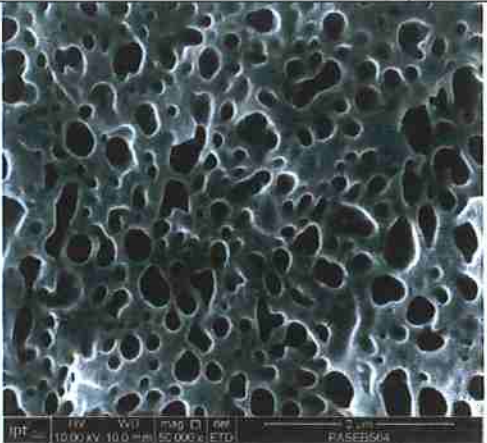
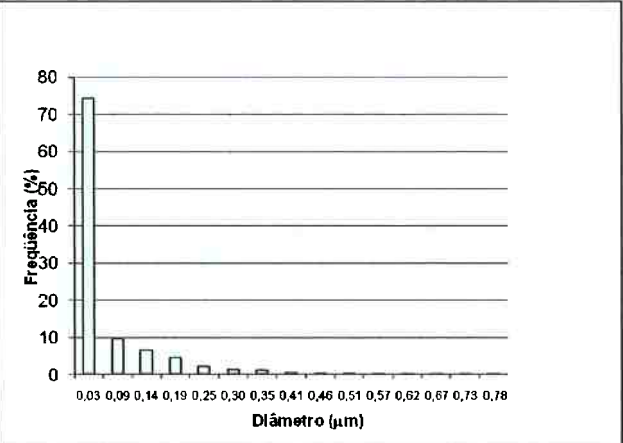
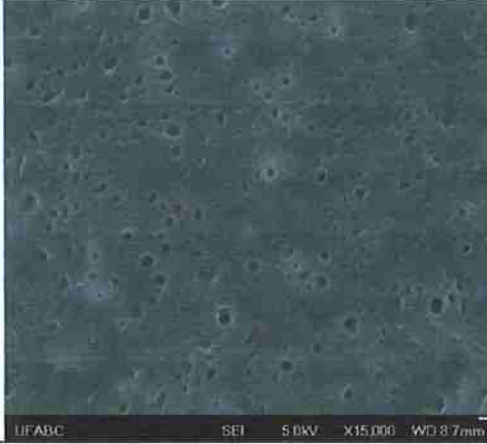
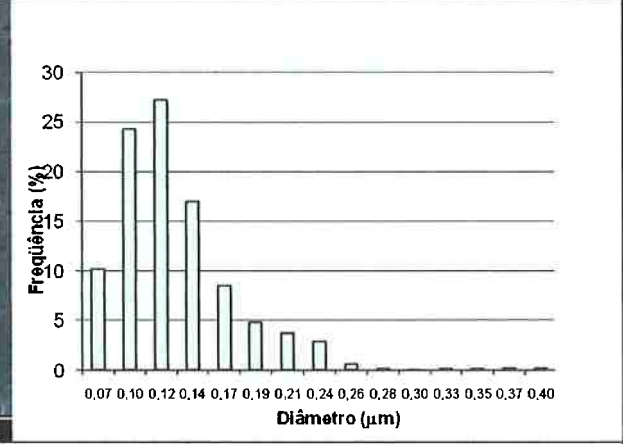

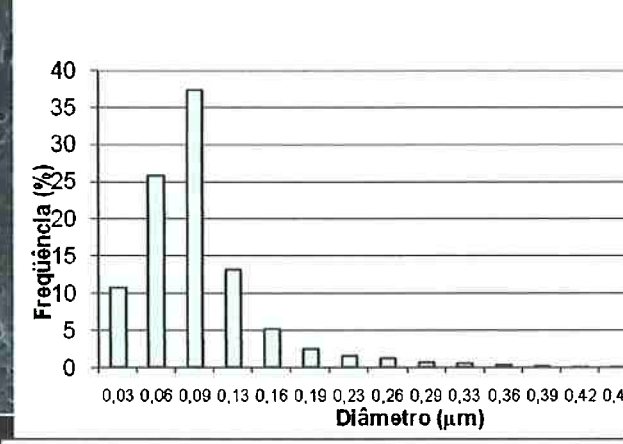


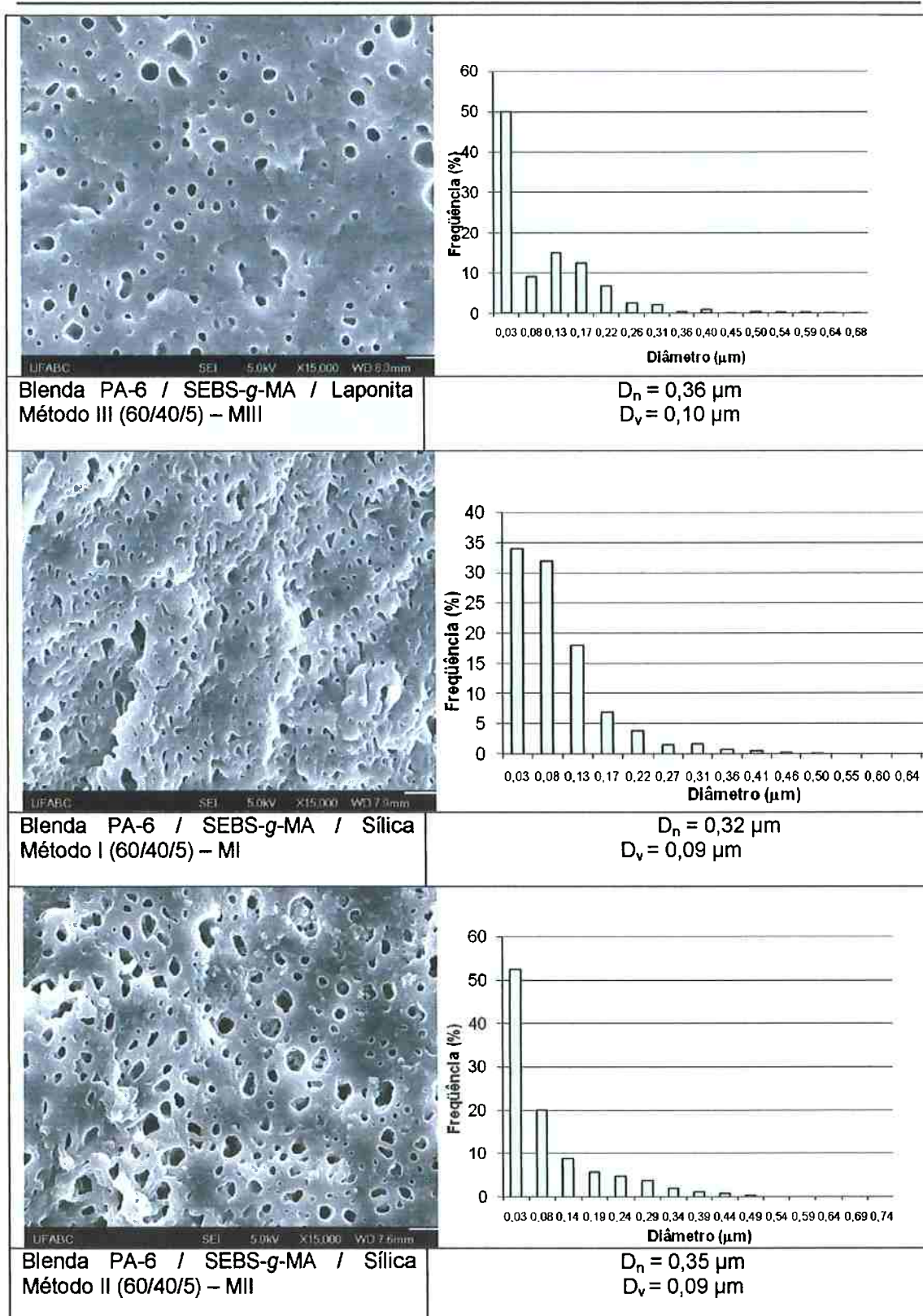



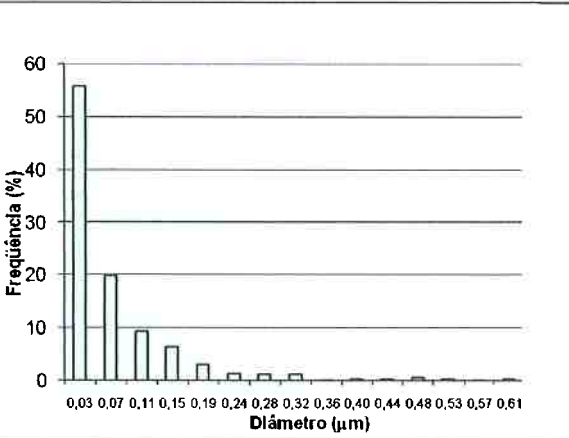
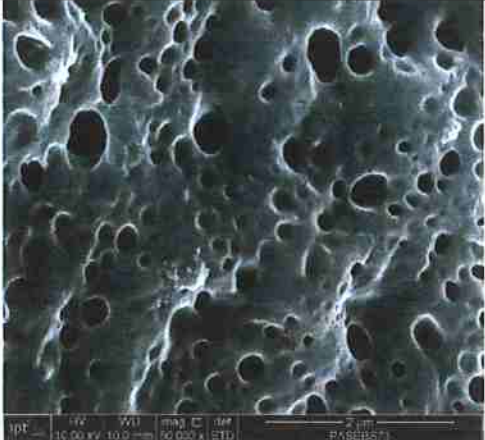
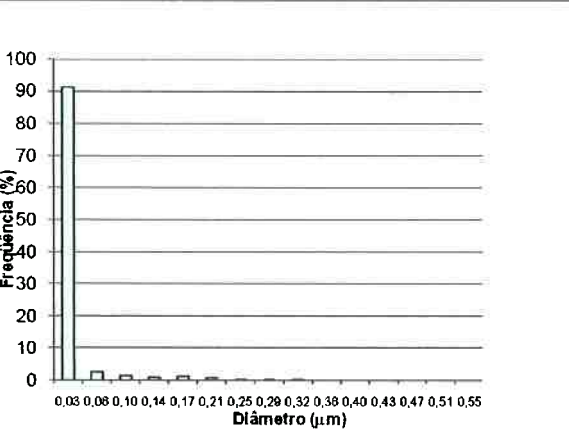
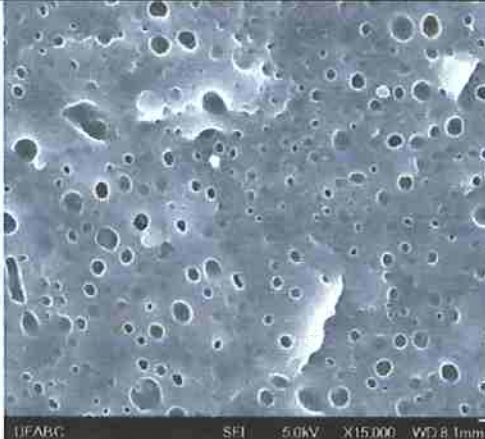
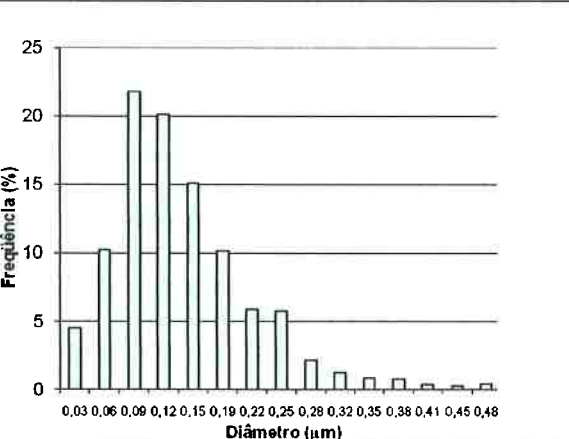
---

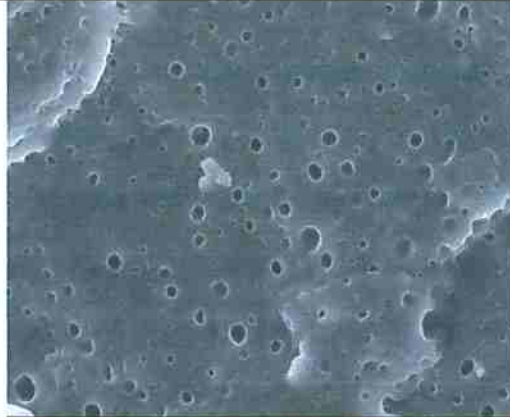
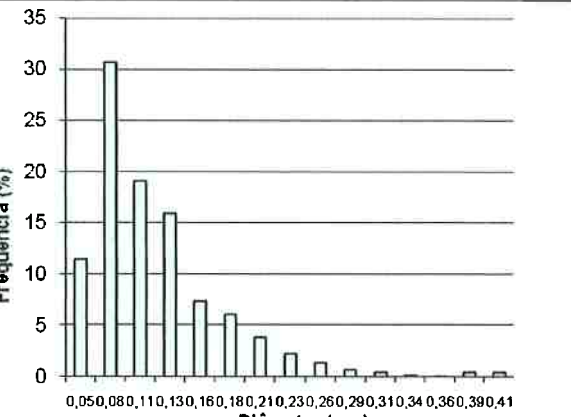
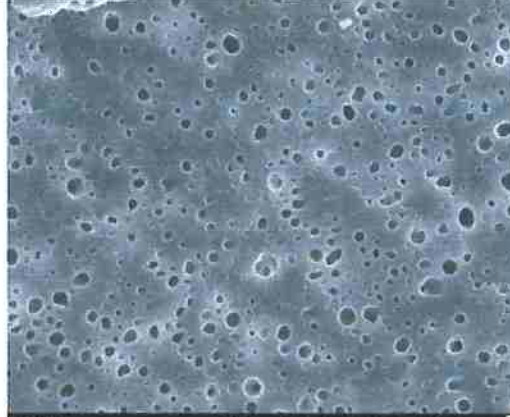
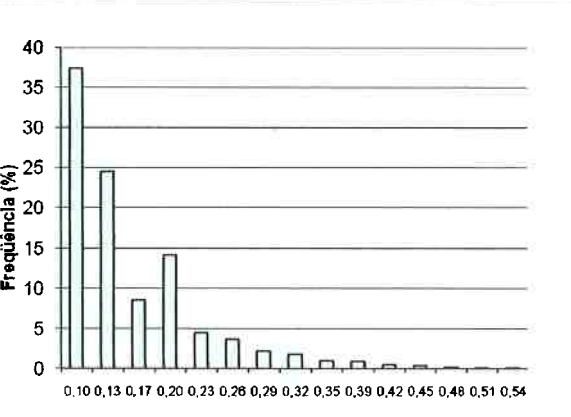
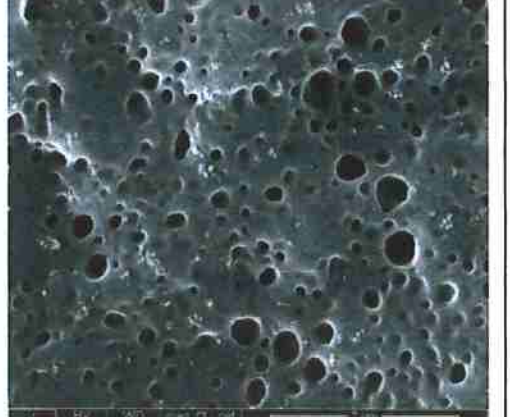
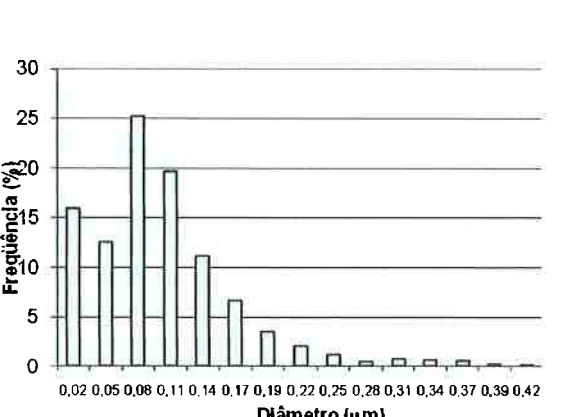
**Anexo 2. Quantificação da morfologia das misturas estudadas.**

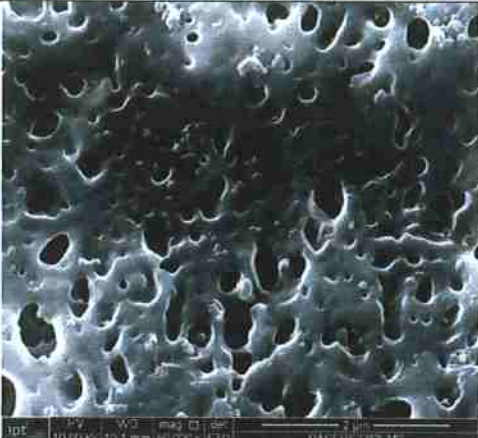
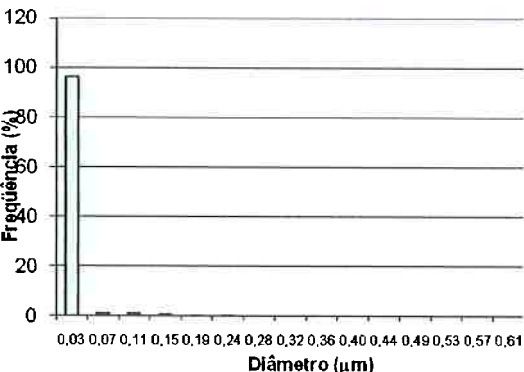
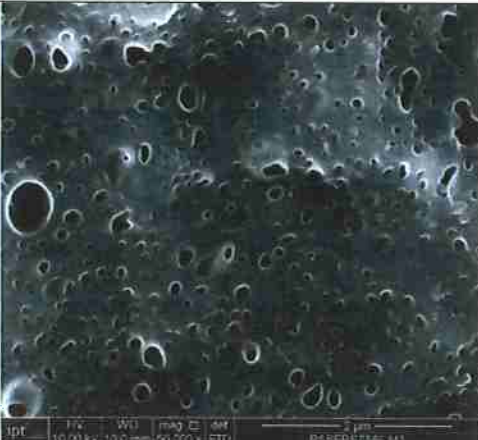
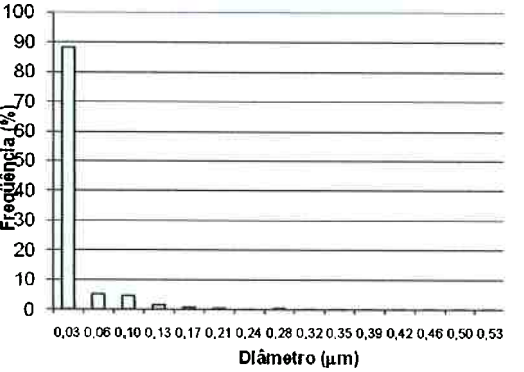
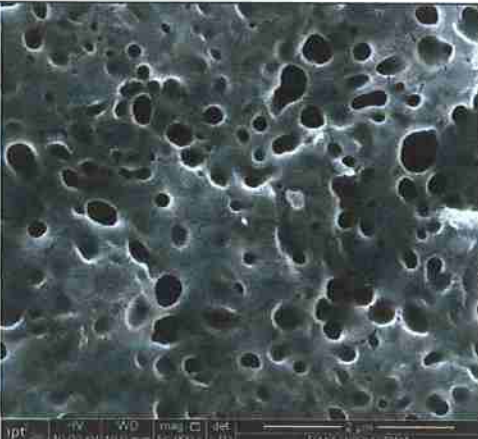
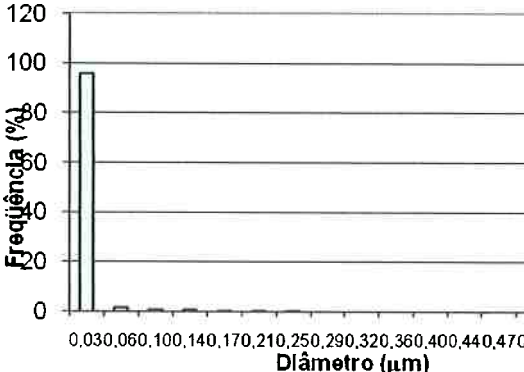
**ANEXO 2**


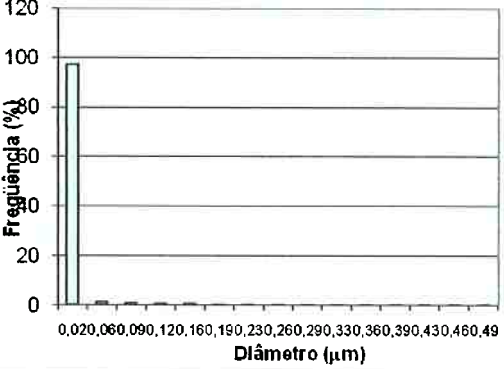

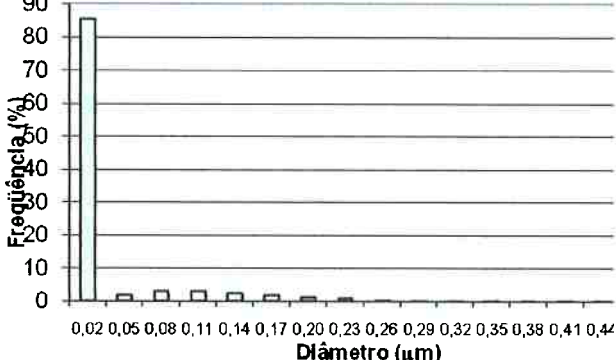
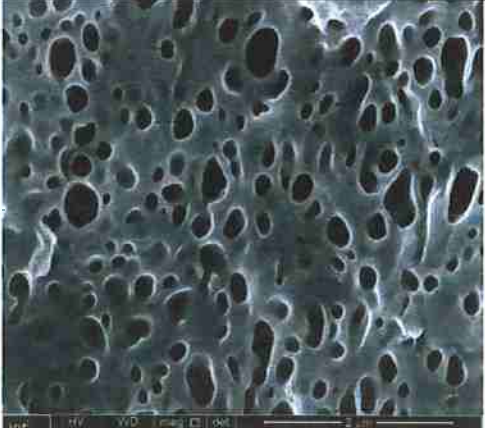
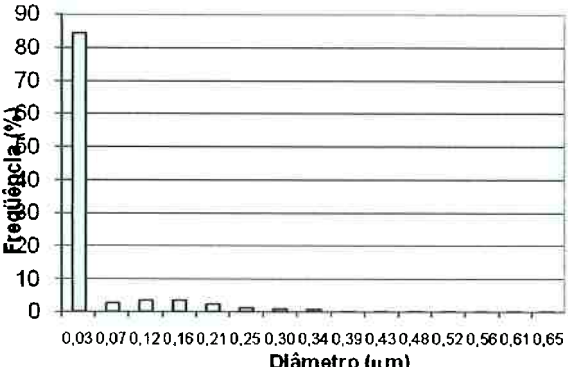
	
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA (60/40)</p>	<p><math>D_n = 0,38 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,07 \mu\text{m}</math></p>
	
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Laponita Método I (60/40/5) – MI</p>	<p><math>D_n = 0,19 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,13 \mu\text{m}</math></p>
	
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Laponita Método II (60/40/5) – MII</p>	<p><math>D_n = 0,24 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,10 \mu\text{m}</math></p>


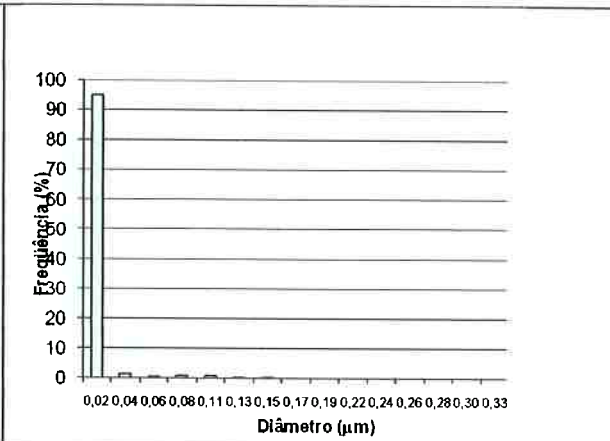

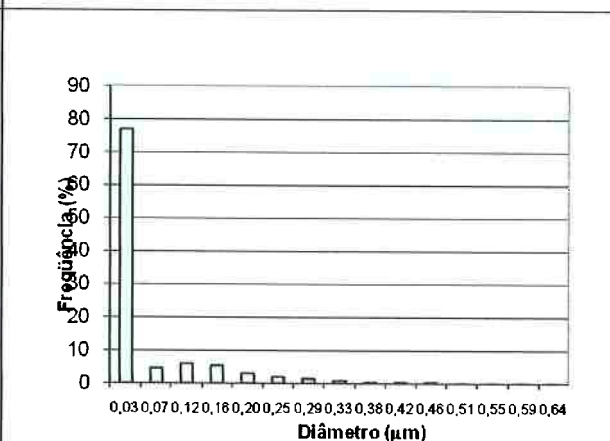


	 <p style="text-align: center;"> <math>D_n = 0,41 \mu\text{m}</math>  <math>D_v = 0,07 \mu\text{m}</math> </p>	
<p><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Sílica Método III (60/40/5) – MIII</b></p>		 <p style="text-align: center;"> <math>D_n = 0,34 \mu\text{m}</math>  <math>D_v = 0,04 \mu\text{m}</math> </p>
<p><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA (70/30)</b></p>		 <p style="text-align: center;"> <math>D_n = 0,27 \mu\text{m}</math>  <math>D_v = 0,14 \mu\text{m}</math> </p>
<p><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Laponita Método I (70/30/5) – MI</b></p>		

 <p>UFABC SEI 5.0kV X15,000 WD 8.5mm</p>	 <p>Freqüência (%)</p> <p>Diâmetro (µm)</p> <p><math>D_n = 0,23 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,12 \mu\text{m}</math></p>
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Laponita Método II (70/30/5) – MII</p>	<p><math>D_n = 0,23 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,12 \mu\text{m}</math></p>
 <p>UFABC SEI 5.0kV X10,000 WD 9.6mm</p>	 <p>Freqüência (%)</p> <p>Diâmetro (µm)</p> <p><math>D_n = 0,28 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,16 \mu\text{m}</math></p>
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Laponita Método III (70/30/5) – MIII</p>	<p><math>D_n = 0,28 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,16 \mu\text{m}</math></p>
 <p>ipf HV WD 5.0kV X15,000 WD 8.5mm</p>	 <p>Freqüência (%)</p> <p>Diâmetro (µm)</p> <p><math>D_n = 0,2319 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0989 \mu\text{m}</math></p>
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Sílica Método II (70/30/5) – MII</p>	<p><math>D_n = 0,2319 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0989 \mu\text{m}</math></p>

	 <p style="text-align: center;"><math>D_n = 0,378 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0331 \mu\text{m}</math></p>	
<p style="text-align: center;"><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Sílica Método II (70/30/5) – MII</b></p>		 <p style="text-align: center;"><math>D_n = 0,2267 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,034 \mu\text{m}</math></p>
<p style="text-align: center;"><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Sílica Método III (70/30/5) – MIII</b></p>		 <p style="text-align: center;"><math>D_n = 0,271 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0302 \mu\text{m}</math></p>
<p style="text-align: center;"><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Cloisite Método I (70/30/5) – MI</b></p>		

 <p>SEM image showing a porous structure with small, uniform pores. The image includes technical data at the bottom: 10kV, 10.0kV, 10.0mm, 5000x, ETO, PASEBETAOLMS, 2.0um.</p>	 <p>Histogram showing the frequency distribution of pore diameters. The x-axis is labeled "Diâmetro (µm)" and ranges from 0.020 to 460.49. The y-axis is labeled "Freqüência (%)" and ranges from 0 to 120. The distribution is highly concentrated at the lowest diameter.</p>
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Cloisite Método II (70/30/5) – MII</p>	<p><math>D_n = 0,2249 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,026 \mu\text{m}</math></p>
 <p>SEM image showing a porous structure with slightly larger pores compared to MII. The image includes technical data at the bottom: 10kV, 10.0kV, 10.0mm, 5000x, ETO, PASEBETAOLMS, 2.0um.</p>	 <p>Histogram showing the frequency distribution of pore diameters. The x-axis is labeled "Diâmetro (µm)" and ranges from 0.02 to 0.44. The y-axis is labeled "Freqüência (%)" and ranges from 0 to 90. The distribution is concentrated at the lowest diameter.</p>
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Cloisite Método III (70/30/5) – MIII</p>	<p><math>D_n = 0,2145 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0376 \mu\text{m}</math></p>
 <p>SEM image showing a porous structure with significantly larger and more irregular pores compared to the other methods. The image includes technical data at the bottom: 10kV, 10.0kV, 10.0mm, 5000x, ETO, PASEBETAOLMS, 2.0um.</p>	 <p>Histogram showing the frequency distribution of pore diameters. The x-axis is labeled "Diâmetro (µm)" and ranges from 0.03 to 0.65. The y-axis is labeled "Freqüência (%)" and ranges from 0 to 90. The distribution is concentrated at the lowest diameter.</p>
<p>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Cloisite Método I (60/40/5) – MI</p>	<p><math>D_n = 0,382 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0533 \mu\text{m}</math></p>

	
<p><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Cloisite Método II (60/40/5) – MII</b></p>	<p><math>D_n = 0,1591 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0214 \mu\text{m}</math></p>
	
<p><b>Blenda PA-6 / SEBS-g-MA / Cloisite Método III (60/40/5) – MIII</b></p>	<p><math>D_n = 0,3207 \mu\text{m}</math> <math>D_v = 0,0605 \mu\text{m}</math></p>



---

**Anexo 3: Curvas de Reologia Capilar****ANEXO 3**

