



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (*P²CEM*)

AMANDA DA SILVA VIANA MENEZES

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE COMPÓSITOS DE
BIOPOLIAMIDAS COM ARGILA ORGANOFILIZADA CLOISITE® 30B**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
DEZEMBRO DE 2022

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE
COMPÓSITOS DE BIOPOLIAMIDAS COM ARGILA
ORGANOFILIZADA CLOISITE® 30B

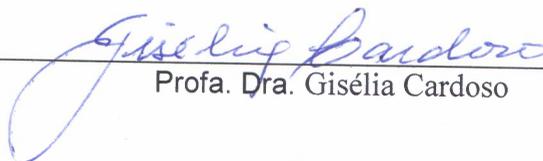
Amanda da Silva Viana Menezes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki



Profa. Dra. Gisélia Cardoso



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Dezembro/2022

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

M543c Menezes, Amanda da Silva Viana
Cinética de cristalização não isotérmica de compósitos de biopoliamidas com argila organofilizada cloisite® 30b / Amanda da Silva Viana Menezes ; orientador Marcelo Massayoshi Ueki. - São Cristóvão, 2022.
97 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Cristalização. 2. Cinética química. 3. Termoplásticos. 4. Nanocompósitos (Materiais). I. Ueki, Marcelo Massayoshi, Orient. II. Título.

CDU 66.017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meu pais Joaldo e Maria do Carmo, meu irmão, Rafael, e meu namorado Marcel, pelo amor, pelo incentivo, pelo apoio incondicional, e por fazerem o possível para que esse momento acontecesse.

Também agradeço aos meus familiares e amigos pelo apoio. E em especial aos meus companheiros de mestrado que desde o início estiveram comigo: Lucas, Wallyson e Carol. Obrigado por toda a ajuda.

Agradeço à Evonik Industries pela doação das poliamidas e a todo corpo docente e funcionários do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM) com todo o seu corpo docente e funcionários.

Agradeço ao professor Marcelo Ueki pela confiança e disponibilidade que sempre teve comigo desde a graduação.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização desse trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação (P²CEM) da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE COMPÓSITOS DE BIOPOLIAMIDAS
COM ARGILA ORGANOFILIZADA CLOISITE® 30B

Amanda da Silva Viana Menezes

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Durante a solidificação de polímeros semicristalinos a presença de impurezas afeta o seu comportamento de cristalização. O comportamento da cristalização em polímeros pode ocorrer estudado por meio cinético de cristalização isotérmica ou cristalização não isotérmica. Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a influência da nanocarga na morfologia de três compósitos utilizando as seguintes matrizes: PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10, com o mesmo percentual de concentrações de argila, de 0%, 3%, 5% e 8%, bem como avaliar a influência da adição de nanocarga de argila montmorilonita CLOISITE® 30B na cinética de cristalização dos referidos compósitos. Para isso, foram processadas, por extrusão e injeção, amostras das poliamidas e de seus compósitos sem e com a adição da argila CLOISITE® 30B, em diferentes concentrações. A caracterização das amostras foi realizada inicialmente por DRX E MEV, para avaliar possível intercalação/esfoliação da argila nas poliamidas e nos compósitos. Os resultados mostraram presença de estruturas esfoliadas, a baixas concentrações de argila e estruturas intercaladas, com o aumento do teor de nanocarga. Por meio de caracterização térmica por análise de DSC e fazendo uso do modelo de Jeziorny, para cinética de cristalização não isotérmica, constatou-se ser este adequado para descrever o comportamento da cinética de cristalização em todos os materiais em estudo e, os valores fracionários obtidos para n são típicos de taxas de crescimento não lineares, decorrentes de nucleação heterogênea e/ou de diferentes regimes de crescimento de cristais.

Palavras-chave: cristalização; cinética; reforços; poliamidas; compósitos.

Dissertation abstract presented to graduate Program P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the title of Master in Material Science & Engineering (M.Sc.).

KINETICS OF NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF BIOPOLYAMIDE BLENDS (610/1010) AND THEIR NANOCOMPOSITES

Amanda da Silva Viana Menezes

Advisor: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

During the solidification of semi-crystalline polymers, the presence of impurities affects their crystallization behavior. The behavior of crystallization in polymers can be studied by kinetic means of isothermal crystallization or non-isothermal crystallization. In this context, the present work aims to evaluate the influence of the nanoload on the morphology of three composites using the following matrices: PA 6.10, PA 10.10 and PA6.10/PA10.10, with the same percentage of clay concentrations, 0%, 3 %, 5% and 8%, as well as to evaluate the influence of the addition of CLOISITE® 30B montmorillonite clay nanoload on the crystallization kinetics of the referred composites. For this, samples of polyamides and their composites with and without the addition of CLOISITE® 30B clay, at different concentrations, were processed by extrusion and injection. The characterization of the samples was initially performed by XRD AND SEM, to evaluate possible intercalation/exfoliation of clay in polyamides and composites. The results showed the presence of exfoliated structures at low clay concentrations and intercalated structures with increasing nanoload content. Through thermal characterization by DSC analysis and making use of the Jeziorny model, for non-isothermal crystallization kinetics, it was found to be adequate to describe the behavior of crystallization kinetics in all materials under study and, the fractional values obtained for n are typical of non-linear growth rates, resulting from heterogeneous nucleation and/or different crystal growth regimes.

Keywords: crystallization; kinetics; reinforcements; polyamides; composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de diaminas e diácidos. Fonte: BRYDSON (1999).....	1
Figura 2: Reação de autocondensação de um ω -aminoácido. Fonte: BRYDSON (1999).....	1
Figura 3: Abertura de um anel lactama. Fonte: BRYDSON (1999).	2
Figura 4: A reação de diaminas com cloretos diácidos. Fonte: BRYDSON (1999).....	2
Figura 5: A reação de diisocianatos com ácidos dicarboxílicos Fonte: BRYDSON (1999).....	2
Figura 6: Representação do arranjo molecular de polímeros semicristalinos.....	3
Figura 7: Rota esquemática para obtenção de biopoliamidas a partir de óleos naturais (PAGACZ et al., 2016).	5
Figura 8: Representação da estrutura química da Poliamida 6.10 (PAI; LAI; CHU, 2013).....	6
Figura 9: Estrutura química da Poliamida 1010 (WANG; HUANG, 1994).	7
Figura 10: Esquemática do mecanismo da troca catiônica que resulta no espaçamento interlamelar em argila bentonita (BARBOSA et al., 2010).	10
Figura 11: Representação da estrutura 2:1 da montmorilonita (MELO, 2014).	11
Figura 12: Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).	13
Figura 13: Etapas do processamento das misturas em estudo.....	30
Figura 14: Difratoograma de raios X referente às poliamidas e sua blenda.	33
Figura 15: Difratoograma de raios X referente à montmorilonita (Cloisite 30B).	35
Figura 16: Difratoogramas de raios X dos compósitos de PA6.10/com 0, 3, 5 e 8% em massa de argila.	36
Figura 17: Difratoogramas de raios X dos compósitos de PA10.10/com 0, 3, 5 e 8% em massa de argila.	37

Figura 18: Difratoogramas de raios X dos compósitos de PA6.10/PA10.10 com 0, 3, 5 e 8% em peso de argila.	38
Figura 19: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10 - 3%.	39
Figura 20: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10 - 5%.	40
Figura 21: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA10.10 - 3%.	40
Figura 22: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA10.10 - 5%.	40
Figura 23: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10/PA10.10 - 3%.	41
Figura 24: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10/PA10.10 - 5%.	41
Figura 25 Curvas de aquecimento da poliamida 10.10 e seus nanocompósitos.	45
Figura 26: Curvas de aquecimento dos compósitos da poliamida 10.10.	46
Figura 27: Curvas de resfriamento dos compósitos da poliamida 6.10.	46
Figura 28: Curvas de resfriamento dos compósitos da poliamida 10.10.	47
Figura 29: Curvas de aquecimento dos compósitos da PA 6.10/PA 10.10.	49
Figura 30: Curvas de resfriamento dos compósitos da PA 6.10/PA 10.10.	49
Figura 31: Curvas de resfriamento na formulação: (a) PA10.10 - 0% (b) PA10.10 - 3% (c) PA10.10 - 5% (d) PA10.10 - 8% nas taxas de resfriamento 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min.	50
Figura 32: Curvas de resfriamento na formulação: (a) PA6.10 - 0% (b) PA6.10 - 3% (c) PA6.10 - 5% (d) PA6.10 - 8% nas taxas de resfriamento 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min.	51
Figura 33: Curvas de resfriamento na formulação: (a) PA6.10/PA10.10 - 0% (b) PA6.10/PA10.10 - 3% (c) PA6.10/PA10.10 - 5% (d) PA6.10/PA10.10 - 8% nas taxas de resfriamento 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min.	51

Figura 34: Cristalinidade relativa versus tempo para a cristalização não isotérmica para a composição de (a) PA6.10 - 0% (b) PA6.10 - 3% (c) PA6.10 - 5% (d) PA6.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento..... 54

Figura 35: Cristalinidade relativa versus tempo para a cristalização não isotérmica para a composição de (a) PA10.10 - 0% (b) PA10.10 - 3% (c) PA10.10 - 5% (d) PA10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento. 55

Figura 36: Cristalinidade relativa versus tempo para a cristalização não isotérmica para a composição de (a) PA6.10/PA10.10 - 0% (b) PA6.10/PA10.10 - 3% (c) PA6.10/PA10.10 - 5% (d) PA6.10/PA10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento..... 57

Figura 37: Curvas de Avrami de $\ln(-\ln(1 - X_t))$ versus $\ln t$ para cristalização não isotérmica para a composição (a)PA 6.10 - 0% (b) PA 6.10 - 3% (c) PA 6.10 - 5% (d) PA 6.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento..... 60

Figura 38: Curvas de Avrami de $\ln(-\ln(1 - X_t))$ versus $\ln t$ para cristalização não isotérmica para a composição (a)PA 10.10 - 0% (b) PA 10.10 - 3% (c) PA 10.10 - 5% (d) PA 10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento. 60

Figura 39: Curvas de Avrami de $\ln(-\ln(1 - X_t))$ versus $\ln t$ para cristalização não isotérmica para a composição (a) PA6.10/PA10.10 - 0% (b) PA6.10/PA10.10 - 3% (c) PA6.10/PA10.10 - 5% (d) PA6.10/PA10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento. 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e térmicas das poliamidas.....	1
Tabela 2: Poliamidas e propriedades selecionadas.....	5
Tabela 3: Informações Técnicas VESTAMID® das Poliamidas PA 6.10, PA 10.10.....	28
Tabela 4: Especificações técnicas da Cloisite 30B.....	29
Tabela 5. Composição e Identificação das amostras em estudo.....	30
Tabela 6: Propriedades térmicas das poliamidas e seus compósitos.....	43
Tabela 7: Propriedades térmicas dos compósitos da PA 6.10/PA 10.10.....	47
Tabela 8: Parâmetros térmicos das amostras dos compósitos de PA 6.10 durante cristalização não isotérmica em diferentes taxas de resfriamento.....	52
Tabela 9: Parâmetros térmicos das amostras dos compósitos de PA 10.10 durante cristalização não isotérmica em diferentes taxas de resfriamento.....	52
Tabela 10: Parâmetros térmicos das amostras dos compósitos de PA6.10/PA10.10 durante cristalização não isotérmica em diferentes taxas de resfriamento.....	53
Tabela 11: Meio tempo de cristalização $t_{1/2}$ ($X_t = 50\%$) dos polímeros puros, e seus compósitos.....	56
Tabela 12: Meio tempo de cristalização $t_{1/2}$ ($X_t = 50\%$) dos compósitos de PA6.10/PA10.10.....	57
Tabela 13: Parâmetros obtidos partir do modelo de Jeziorny para os compósitos de PA6.10.....	62
Tabela 14: Parâmetros obtidos a partir do modelo de Jeziorny para o compósito de PA10.10.....	62
Tabela 15: Parâmetros obtidos a partir do modelo de Jeziorny para o compósito de PA6.10/PA10.10.....	63
Tabela 16: Valores da energia de Ativação calculada pelo método de Kissinger, ΔE , para a cinética não isotérmica das amostras.....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO GERAL	3
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1	POLIAMIDAS	4
2.2	BIOPOLÍMEROS	4
2.2.1	Biopoliamidas.....	4
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS	7
2.4	ARGILAS ORGANOFÍLICAS	9
2.4.1	Montmorilonita	10
2.5	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	11
2.6	PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS	14
2.7	CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO	17
2.7.1	Cinética da cristalização isotérmica	17
2.7.2	Cristalização não isotérmica	19
2.7.3	Modelo de Kissinger	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO DA ARGILA NA ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS	22
3.2	PROPRIEDADES TÉRMICAS E CRISTALINIDADE.....	23
3.3	ESTUDOS CINÉTICOS DE CRISTALIZAÇÃO DA POLIAMIDA.....	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	MATERIAIS	28
4.2	MÉTODOS.....	29
4.2.1	Obtenção dos Nanocompósitos.....	29
4.3	CARACTERIZAÇÃO	30
4.3.1	Difração de raios X (DRX)	30

4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
4.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	33
5.2	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	38
5.3	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	42
5.3.1	Propriedades térmicas dos compósitos de PA6.10 e de PA10.10 43	
5.3.2	Propriedades térmicas dos compósitos de PA6.10/PA10.10 ..	47
5.4	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	49
5.4.1	Cinética de Cristalização não isotérmica dos compósitos de PA6.10 e PA10.10	54
5.4.2	Cinética de Cristalização não isotérmica do compósito de PA6.10/PA10.10	57
5.5	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA	59
5.5.1	Modelo de Jeziorny	59
5.6	ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA	65
6	CONCLUSÕES.....	67
7	TRABALHOS FUTUROS	68
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

A poliamida (PA) é um polímero que existe como termofixo ou termoplástico, semicristalino com baixa densidade e alta estabilidade térmica conhecido como plástico de engenharia e amplamente utilizado em aplicações industriais (por exemplo, fibras, filmes, têxteis e vários produtos moldados) devido as suas notáveis propriedades mecânicas e térmicas. No entanto, essas vantagens são acompanhadas de limitações como alta absorção de umidade, sensibilidade ao entalhe, resistência ao impacto relativamente baixa e baixa estabilidade dimensional. Por essa razão existe grande interesse industrial e científico na modificação desses polímeros, com o intuito de obter novas e/ou melhores propriedades quando comparadas à poliamida pura. Diversas metodologias possibilitam o desenvolvimento de novos materiais e a modificação de suas propriedades como o desenvolvimento de blendas poliméricas, de compósitos e síntese de polímeros (CHOW; MOHD ISHAK, 2015; COLOMBI, 2017).

O termo blanda polimérico refere-se à mistura de dois ou mais polímeros com a finalidade de obter materiais com propriedades superiores em comparação as propriedades dos materiais poliméricos constituintes, ou dos dois ou mais polímeros que a constituem. Por outro lado, os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades ainda mais superiores aos dos polímeros convencionais e blendas poliméricas, por meio de adição de cargas com dimensões nanométricas (BEDIN ROCETTO; ZENI; NICHELE BRANDALISE, 2016; DAGLI; XANTHOS; BIESENBERGER, 1994; QIU, 2018).

Nanocompósitos à base de incorporação de nanocargas em matrizes poliméricas têm atraído atenção nos últimos anos tanto do meio acadêmico quanto na indústria. A incorporação de determinadas nanopartículas faz com que os nanocompósitos ganhem uma série de propriedades únicas devido a várias melhorias obtidas nas propriedades (como módulo de elasticidade, propriedades de barreira etc.). O principal fator é a grande área de superfície em relação ao volume das nanopartículas, que também deve ter um efeito marcante no comportamento de cristalização do polímero (CYRAS; D'AMICO; MANFREDI, 2018c; WANG et al., 2018).

No entanto, quase todas as nanopartículas são encontradas naturalmente na forma agregada ou aglomerada devido as intensas forças de atração, como as de van der waals, que impedem a dispersão uniforme ou a boa adesão interfacial com a matriz polimérica, dificultando a transferência eficiente de suas propriedades para a matriz. Alguns pesquisadores propõe que esses nanocompósitos podem conduzir a um novo tipo de material de alto desempenho, quando combinado com as blendas poliméricas formando uma blenda de nanocompósitos poliméricos (DÍEZ-PASCUAL et al., 2014; XIA et al., 2014).

As propriedades físicas, químicas e mecânicas das misturas de polímeros semicristalinos dependem muito da morfologia, estrutura cristalina, do grau de cristalinidade e da formação dos cristais. Para controlar a taxa de cristalização e o grau de cristalinidade e obter as propriedades desejadas, muita pesquisa vem sendo dedicada ao estudo da cinética de cristalização e sua relação com as propriedades dos materiais poliméricos (CANEVAROLO, 2006; OU et al., 2014).

O conhecimento da cinética de cristalização é particularmente importante no processamento de nanocompósitos. Para polímeros semicristalinos, muitos fatores, especialmente as impurezas externas, podem afetar o seu comportamento de cristalização. As tendências gerais observadas incluem aceleração ou retardamento da cristalização, mudanças na morfologia esferulítica e, em alguns casos, alteração na estrutura cristalina. Além disso, a mudança do comportamento de cristalização pode influenciar ainda mais as propriedades do produto final (BRITO et al., 2012; MARTINS; NOVACK; GOMES, 1998).

O comportamento de cristalização de polímeros pode ser estudado através da cristalização isotérmica e cristalização não isotérmica. A cinética de cristalização isotérmica avalia a formação de cristais no interior do material fundido a uma temperatura constante enquanto a cinética de cristalização não isotérmica é o estudo realizado num ambiente em contínua mudança de temperatura com o tempo. (CANEVAROLO JR., 2006; WANG et al., 2018)

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a influência da nanocarga na morfologia de três compósitos utilizando as seguintes matrizes: PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10, com o mesmo percentual de concentrações de argila, de 0%, 3%, 5% e 8%, bem como avaliar a influência da adição de nanocarga de argila montmorilonita CLOISITE® 30B na cinética de cristalização dos referidos compósitos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi estudar a influência da argila montmorilonita organofílica nas propriedades térmicas e na cinética de cristalização não isotérmica de blendas de nanocompósitos de biopoliamidas (PA 6.10 e PA 10.10).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar as propriedades térmicas das biopoliamidas (PA 6.10 e PA 10.10) por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e avaliar a influência da adição da argila montmorilonita organofílica na cristalinidade das biopoliamidas (PA 6.10 e PA 10.10), e nos três compósitos utilizando as seguintes matrizes: PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10.

Avaliar a influência de nanocargas da argila montmorilonita organofílica na morfologia e na estrutura cristalina dos compósitos, em estudo, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), respectivamente

Estudar a influência da argila montmorilonita organofílica no parâmetro n da cinética de cristalização não isotérmica dos compósitos utilizando as seguintes matrizes: PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10. com nanocargas de argila montmorilonita organofílica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLIAMIDAS

As poliamidas termoplásticas, também conhecidas pelo nome comercial nylon, foram inicialmente sintetizadas por Wallace H. Carothers, da Empresa DuPont em 1935, sob a forma de fibras. Por serem materiais poliméricos termoplásticos de alto grau de cristalinidade são amplamente utilizados em aplicações industriais (por exemplo, fibras, filmes, têxteis e vários produtos de moldagem) por suas notáveis propriedades mecânicas e térmicas. Isto se deve: à estrutura linear; regular e simétrica das cadeias poliméricas principais. A sua estrutura molecular se caracteriza pela repetição de grupos funcionais amida (-CONH-) regularmente espaçados e intercalados por sequências de 4 grupos metilenos (-CH₂-) ao longo da cadeia polimérica (CHOW; MOHD ISHAK, 2015; FARIDIRAD; AHMADI; BARMAR, 2017).

A elevada resistência mecânica das poliamidas em parte é devido às ligações de hidrogênio formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia proporcionando à poliamida algumas propriedades típicas, como por exemplo, alta estabilidade dimensional, alta resistência mecânica e química. Quando submetidas a altas temperaturas ou à presença de solventes, essas propriedades permitiram a utilização das poliamidas nas aplicações em condições de trabalho severas antes somente feitas por metais. A

Tabela 1 mostra algumas propriedades físicas e térmicas das poliamidas usadas atualmente (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; DASGUPTA; HAMMOND; GODDARD, 1996; FIGUEIREDO; FAUSTINO, 2014).

Tabela 1: Propriedades físicas e térmicas das poliamidas.

Propriedades	Unidade	Teste ASTM	4.6	6.6	6	6.10	6.12	11	12
Tensão de tração no escoamento	MPa	D.638	100	80	76	55	60	38	45
Tensão de tração na ruptura	MPa	D.638	80	-	-	-	60	52	54
Alongamento na ruptura	%	D.638	30	80-100	100-200	100-150	100-250	30-300	2009
Módulo de Young	MPa	-	3000	3000	2800	2100	-	1400	1400
Resistência ao impacto (IZOD 73°F)	ft lbf in ⁻¹	(BS 2712) D.256	1,3	1,0	1,1	-	-	-	-
Dureza Rockwell		D. 785	R 123	R 118	R 112	R 111	R 114	R 108	R 107
Temperatura de fusão	°C		295	264	215	215	210	185	175
Coefficiente de expansão térmica	10 ⁻⁵ cm/cm °C		9,2	10	9,5	15	9	15	12

Fonte: (BRYDSON, 1999)

Podem-se classificar as poliamidas em dois grupos: a) produzidas por polimerização por condensação entre diaminas e ácidos dicarboxílicos ou b) produzidas por polimerização com reação em cadeia (ou polimerização por adição) de compostos em anel, que possuem ácidos orgânicos e grupos amina. As poliamidas mais comuns são poliamidas alifáticas, enquanto as poliamidas que apresentam anéis benzênicos em suas unidades de repetição são poliamidas aromáticas (CHAPMAN; CHRUMA, 2020; FARIDIRAD; AHMADI; BARMAR, 2017; SCHOCH, 2005).

As poliamidas alifáticas possuem estrutura linear que contém os grupos polares amidas, espaçados em intervalos regulares ao longo da cadeia polimérica, dos vários métodos possíveis para preparar poliamidas lineares, cinco são de grande importância comercial e suas reações químicas estão esquematicamente representadas nas figuras de 1 a 5 (BRYDSON, 1999).

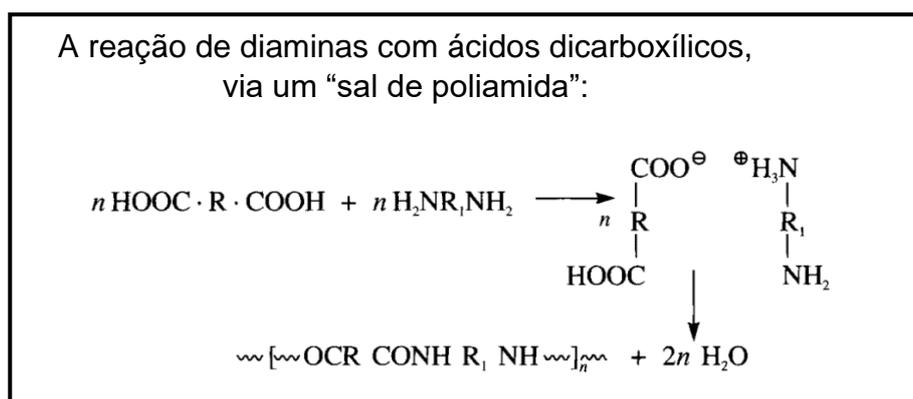


Figura 1: Reação de diaminas e diácidos. Fonte: BRYDSON (1999).

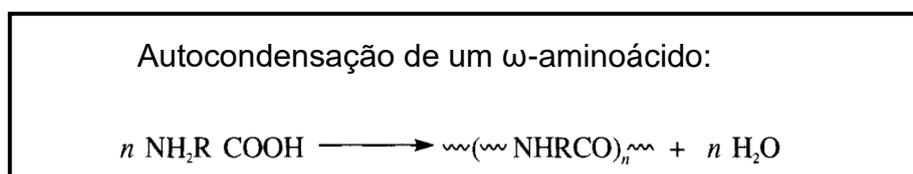


Figura 2: Reação de autocondensação de um ω-aminoácido. Fonte: BRYDSON (1999).

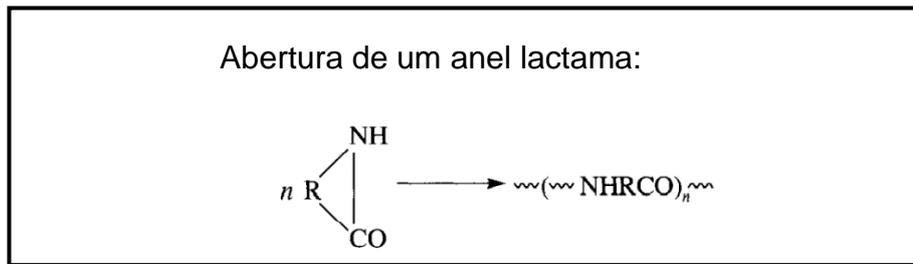


Figura 3: Abertura de um anel lactama. Fonte: BRYDSON (1999).

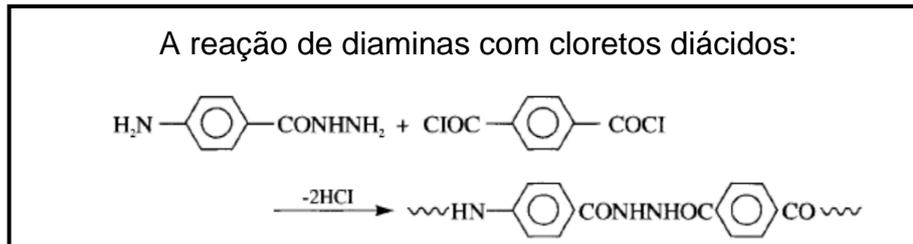


Figura 4: A reação de diaminas com cloretos diácidos. Fonte: BRYDSON (1999).

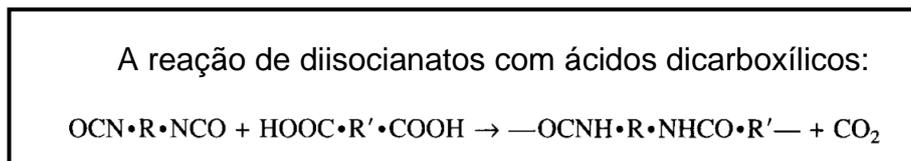


Figura 5: A reação de diisocianatos com ácidos dicarboxílicos. Fonte: BRYDSON (1999).

O grau de cristalinidade tem influência nas propriedades físicas e mecânicas das poliamidas. Diferentemente de outros materiais, a poliamida tem a característica de poder alterar o seu grau de cristalinidade em 40%, a depender das condições de processamento. A linearidade de suas cadeias, conformação, massa molar e força motriz induzida pelas ligações secundárias, do tipo ligações de hidrogênio favorecem a cristalização, levando à formação de cristalitos que podem ser alinhados através de esforços mecânicos de estiramento aumentando a resistência do material (BRYDSON, 1999).

A Figura 6 mostra uma representação do arranjo molecular de polímeros semicristalinos, como as poliamidas.

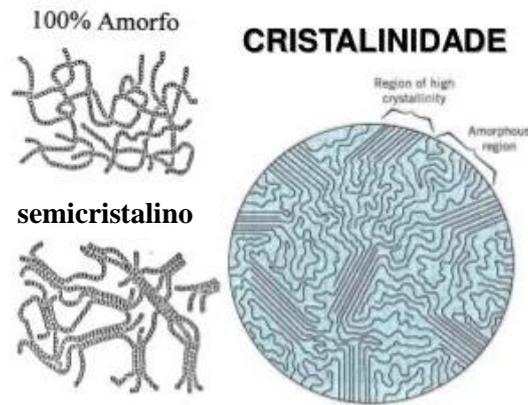


Figura 6: Representação do arranjo molecular de polímeros semicristalinos (PAGACZ et al., 2016).

Tal qual outros polímeros semicristalinos, as propriedades do material dependem não só do grau da cristalinidade, mas também do tamanho médio, distribuição de tamanhos e orientação dos cristalitos formados. De acordo com o método de processamento, diferentes estruturas morfológicas podem ser produzidas. Por exemplo, a cristalização a baixas taxas de resfriamentos, fazem com que os cristalitos se arranjam na forma de esferulitas, enquanto à altas taxas de resfriamentos os cristalitos geram apenas finas estruturas agregadas (CYRAS; D'AMICO; MANFREDI, 2018a; GROENINCKX; VANNESTE; EVERAERT, 2005; YEBRA-RODRÍGUEZ et al., 2009).

Um parâmetro importante a ser controlado na poliamida, além de sua cristalinidade, é a absorção de umidade, pois todas as poliamidas apresentam um comportamento higroscópico, que devido a presença da ligação de hidrogênio facilita a permeação de moléculas de água, que difundem entre as cadeias e se posicionam na ponte de hidrogênio. O teor de umidade absorvido pelo material afeta significativamente as propriedades mecânicas, bem como as dimensões do produto processado, uma vez que ocorre aumento do volume do material em decorrência da absorção da água. A água também exerce um efeito plastificante nas poliamidas, já que estas moléculas se alojam entre as cadeias macromoleculares, reduzindo as forças de atração entre elas e aumentando a mobilidade molecular do polímero. Como resultado, produz o aumento da tenacidade, a redução da resistência à tração, compressão e flexão, do módulo de elasticidade e da temperatura de transição vítrea (T_g)

(CANEVAROLO JR., 2006; CHAPMAN; CHRUMA, 2020; FARIDIRAD; AHMADI; BARMAR, 2017).

2.2 BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são polímeros cuja matéria-prima principal para a sua produção é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala, tais como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. Estes polímeros podem ser biodegradáveis ou não e possuem o ciclo de vida mais curto em relação aos provenientes de fontes fósseis. Os biopolímeros têm propriedades semelhantes aos polímeros convencionais, porém apresentam propriedades interessantes, como baixa absorção de água, alta resistência mecânica, alto ponto de fusão e de cristalização. A matéria-prima renovável utilizada na produção destes polímeros torna-os potenciais substitutos de polímeros de fontes fósseis. Os polímeros convencionais em geral são mais caros, e possuem um ciclo de vida muito longo, o que faz com que os biopolímeros sejam uma alternativa ecológica com consideráveis benefícios ambientais, como a diminuição de emissões de dióxido de carbono e outros gases (BRITO et al., 2011; GE et al., 2013; VILLADA; ACOSTA; VELASCO, 2007).

2.2.1 Biopoliamidas

As biopoliamidas são sintetizadas a partir de dois ou mais monômeros ou comonômeros, que pertencem às famílias de aminoácidos, amida cíclica (lactama), ácido dicarboxílico e diamina. Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais podem ser convertidos por reações simples em monômeros bifuncionais adequados para a produção de poliamidas por um processo simples de policondensação. Entre os monômeros mais conhecidos estão o ácido 11-aminoundecanóico e o ácido sebácico produzidos pela conversão do ácido ricinoleico derivado da mamona (Figura 7) (PAGACZ et al., 2016).

Os pesos moleculares dessas poliamidas podem ser muito diferentes, dependendo do fornecedor, da síntese e das aplicações propostas. Embora a faixa de massa molar do Nylon-66 possa ser aproximadamente especificada na

faixa de 25.000 a 110.000, várias biopoliamidas têm massa molar de ≈ 2.500 para cima (PAGACZ et al., 2016; WINNACKER; RIEGER, 2016).

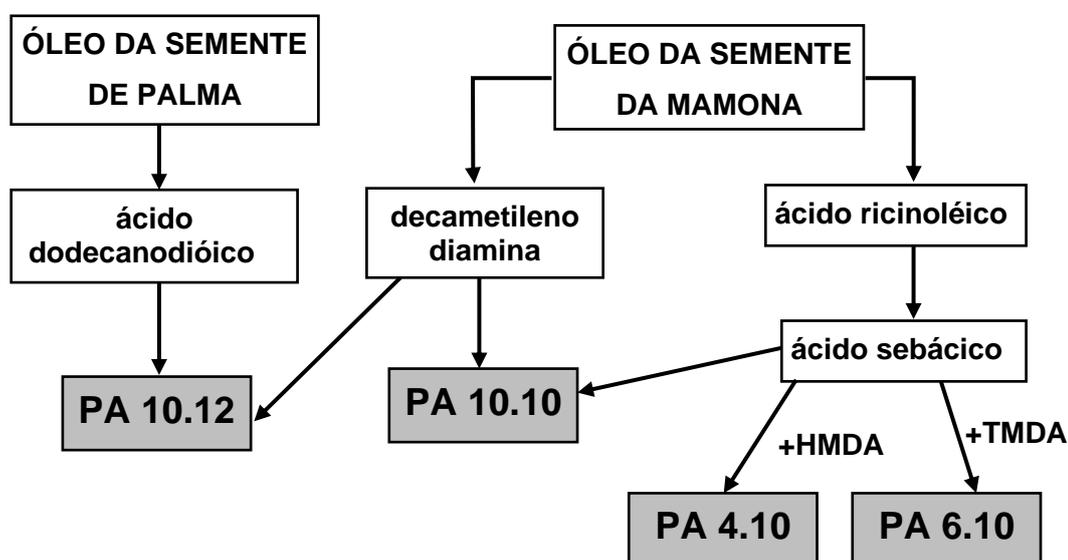


Figura 7: Rota esquemática para obtenção de biopoliamidas a partir de óleos naturais. Adaptado de PAGACZ et al., 2016.

A Tabela 2 mostra uma seleção de poliamidas e suas correspondentes temperaturas de transição vítrea (T_g) em $^{\circ}\text{C}$, temperatura de fusão (T_m) em $^{\circ}\text{C}$ e módulo elástico em MPa. Por exemplo, a PA6 apresenta maior densidade de grupos amida em comparação com a PA11, bem como maior temperatura de fusão. O módulo também é proporcional à densidade de grupos amida. Todavia a PA12 tem um módulo ligeiramente superior ao PA11, indicando que também outros fatores desempenham um papel neste contexto (por exemplo, ligações de van der Waals) (WINNACKER; RIEGER, 2016).

Tabela 2: Poliamidas e propriedades selecionadas.

Poliamidas	T_g [$^{\circ}\text{C}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	Módulo [MPa]
PA 6	47	218	3000
PA 66	50	258	2500
PA 610	48	206	2100
PA 1010	37	191	1800
PA 11	42	183	1100
PA 12	38	176	1400

Fonte: (WINNACKER; RIEGER, 2016)

2.2.1.1 Poliamida 6.10

A poliamida 6.10 (PA6.10) é uma poliamida alifática hidrofílica de configuração uniforme obtida por condensação de diaminas com ácidos dicarboxílicos. A PA 6.10 provém parcialmente de fontes renováveis contendo aproximadamente 63% de conteúdo renovável e é composta por hexametilenodiamina policondensada de ácido sebácico, um diácido de 10 carbonos extraído das sementes da mamona que pode ser polimerizado com várias diaminas para produzir poliamidas (LEVCHIK; COSTA; CAMINO, 1994; MORAN et al., 2016).

A sua estrutura semicristalina proporciona propriedades físicas pertinentes, tais como resistência térmica e a abrasão, inércia química e alta resistência físico-mecânica. Devido à sua baixa absorção de umidade em comparação com outras poliamidas, ela retém suas propriedades melhor quando molhada. Como resultado, as suas propriedades mecânicas, variam pouco quando exposta à umidade do ambiente, e o material apresenta uma elevada estabilidade dimensional (LEVCHIK; COSTA; CAMINO, 1994).

A Figura 8 esquematiza a estrutura química da Poliamida 6.10.

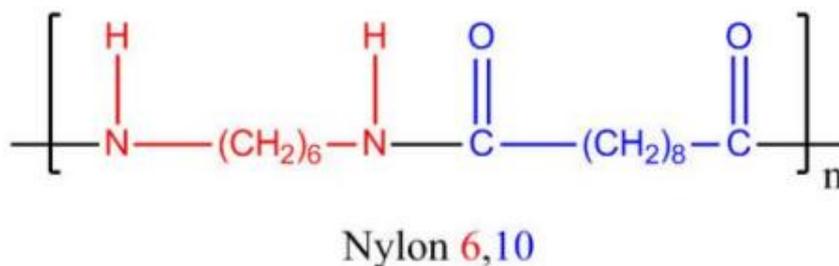


Figura 8: Representação da estrutura química da Poliamida 6.10 (PAI; LAI; CHU, 2013).

2.2.1.2 Poliamida 10.10

A poliamida 1010 é um produto da polimerização por condensação do 1,10- decanemetilenediamida e do 1,10 ácido decanóico, ambos sintetizados a partir do óleo de rícino, por isso a PA1010 é um polímero derivado 100% de conteúdo renováveis (MCKEEN, 2012).

Em termos técnicos, este produto preenche uma posição entre a cadeia longa de poliamidas de alto desempenho PA 12 e PA 1212 e PA 6 e PA 66 e entre as poliamidas padrão com comprimentos de cadeia mais curtos. A sua estrutura semicristalina proporciona elevada resistência mecânica e estabilidade química. A poliamida 10.10 tem um ponto de fusão maior com relação às outras poliamidas, solubilidade limitada, resistência acima da temperatura de transição vítrea e baixa absorção de água em comparação com outras poliamidas. Suas propriedades mecânicas não variam muito quando exposta à umidade do ambiente, como a água se associa aos grupos amida nas regiões amorfas, quanto maior o grau de cristalinidade, menor a absorção de água e, portanto, menor será o efeito da umidade sobre as propriedades do polímero. O grau de cristalinidade também afeta as propriedades elétricas e mecânicas (MCKEEN, 2012; WANG; HUANG, 1994).

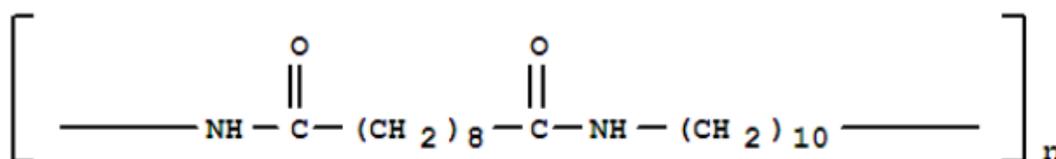


Figura 9: Estrutura química da Poliamida 1010 (WANG; HUANG, 1994).

2.3 BLENDA POLIMÉRICAS

Blenda polimérica é a mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerado uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente. As blendas poliméricas podem ser classificadas por meio dos métodos de obtenção, havendo dessa forma três tipos principais de blendas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido (BRITO et al., 2012; UTRACKI; WILKIE, 2014a).

As blendas por solução são obtidas por meio da elaboração de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, seguido da mistura das soluções nas composições almeçadas. Esse tipo de blenda é mais utilizado em

escala de laboratório, e apresenta baixa produtividade. As blendas por reticulado polimérico interpenetrantes (IPN) são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram formando um reticulado único, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. As blendas por mistura mecânica no estado fundido são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento; é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala (BARRETO LUNA et al., 2015; UTRACKI; WILKIE, 2014b).

Apenas a mistura dos polímeros não garante a formação de uma blenda compatível, ou seja, com as propriedades desejadas. Uma característica importante que deve ser considerada ao se tratar de blendas poliméricas é a miscibilidade dos componentes (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2015; UTRACKI; WILKIE, 2014b).

A miscibilidade de uma blenda polimérica é um fator muito importante, pois disso depende a sua morfologia, a qual é definida em termos de equilíbrio termodinâmico. Para uma blenda polimérica ser considerada miscível, as forças intermoleculares envolvidas na mistura contribuem para o decréscimo da energia livre de mistura e, portanto, para miscibilidade entre os polímeros (UTRACKI; WILKIE, 2014b, 2014a).

Essa energia pode ser definida através da equação de Energia de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 1}$$

Em que, a variação da entalpia de mistura é dada por ΔH_m , a temperatura absoluta é dada por T e a variação de entropia é dada por ΔS_m

Frequentemente o termo "compatibilidade" é empregado como sinônimo de miscibilidade, porém os dois termos não possuem o mesmo significado. Uma blenda polimérica pode ser compatível, mas não ser miscível. Uma blenda será dita incompatível quando suas propriedades, pelo menos aquelas

desejadas, forem inferiores à de cada componente puro (PAUL; BUCKNALL, 2000; UTRACKI; WILKIE, 2014b).

As blendas poliméricas podem ser classificadas em miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis de acordo com o grau de interação entre os componentes da blenda polimérica que determina direta ou indiretamente o comportamento da blenda resultante. São ditas blendas miscíveis quando dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, sem que haja segregação entre as moléculas, ou seja, resultando numa mistura homogênea. Nas blendas imiscíveis, existe a separação dos constituintes em fases distintas. Nas blendas parcialmente miscíveis, há parcial solubilização de um dos componentes no outro. Nesse caso, a blenda apresenta duas temperaturas de transição vítrea, porém os valores de temperatura estão deslocados para valores de temperatura intermediários das temperaturas de seus componentes na forma pura (BARRETO LUNA et al., 2015; UTRACKI; WILKIE, 2014b).

2.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

São denominadas argilas, as rochas encontradas na natureza, constituídas por partículas extremamente pequenas, (inferior a 2 μm) predominantemente de argilominerais, podendo possuir outros constituintes como minerais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos sobre nanocompósitos poliméricos com argila como fase dispersa, porém a interação da argila com o polímero só é possível após a modificação superficial das argilas (GARCÍA-LÓPEZ et al., 2005; HEDICKE et al., 2006; LIU et al., 2003). Para torná-las compatíveis com as matrizes poliméricas, é necessário modificar a argila para que ela se torne organofílica. As argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Elas são obtidas pela troca iônica. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d (001) da argila. Dessa forma, os cátions

orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, mudando sua natureza hidrofílica para organofílica (Figura 10) (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

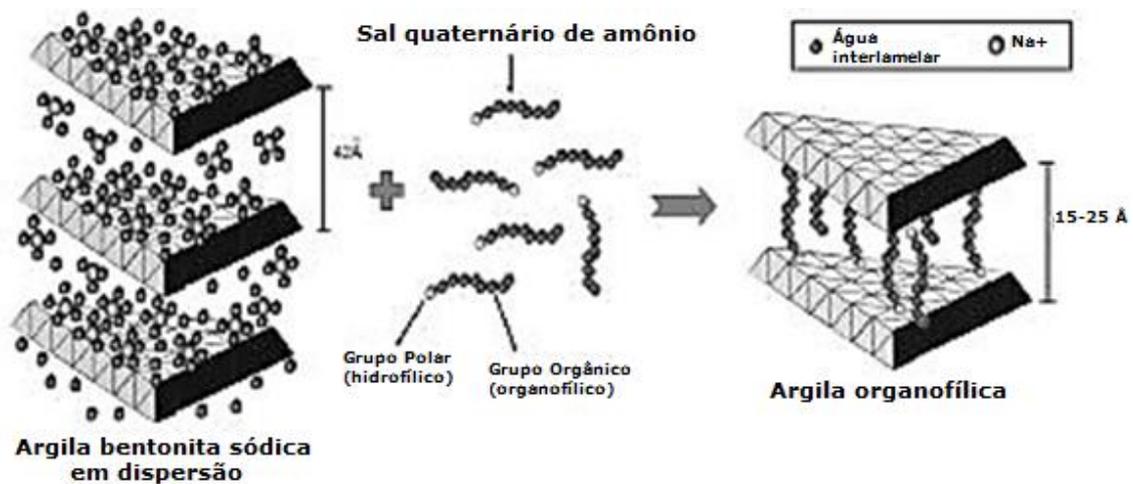


Figura 10: Esquematização do mecanismo da troca catiônica que resulta no espaçamento interlamelar em argila bentonita (BARBOSA et al., 2010).

2.4.1 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é o argilomineral mais abundante pertencente ao grupo esmectita, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M é o cátion (Ca^{2+} ou Na^+) e x é o grau de substituição isomorfa (entre 0,5 e 1,3). É uma nanocarga muito frequente nos nanocompósitos poliméricos. Seu tamanho de partícula que pode variar de 2 μm a 0,1 μm em diâmetro, e tendo formato de placas ou lâminas. A montmorilonita ainda apresenta outras propriedades de grande interesse, como baixo custo, grande comportamento de inchamento devido à sua elevada área superficial - levando a fortes interações entre o polímero e a argila, reatividade e razão de aspecto. Todas essas propriedades combinadas resultam em características desejáveis de intercalação e esfoliação do mineral argiloso nos nanocompósitos poliméricos (BEE et al., 2018; DE ALENCAR MUNIZ GONZAGA et al., 2018; SILVA; FERREIRA, 2008).

Esse argilomineral possui uma estrutura cristalina originária da família estrutural de 2:1 (Figura 11), cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central

octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. O espaço dentro da camada de argila é chamado de espaçamento entre camadas ou galerias. E a espessura dessa camada é de 1 nm e o comprimento varia de 30nm até alguns micrômetros, dependendo da estrutura do silicato. A espessura de cada unidade de repetição (compreendendo uma camada de argila e um espaçamento entre camadas) é conhecida como o espaçamento (d001) ou espaçamento basal. O espaçamento basal do MMT pode ser medido e caracterizado usando difração de raios X (BEE et al., 2018; ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; SILVA; FERREIRA, 2008).

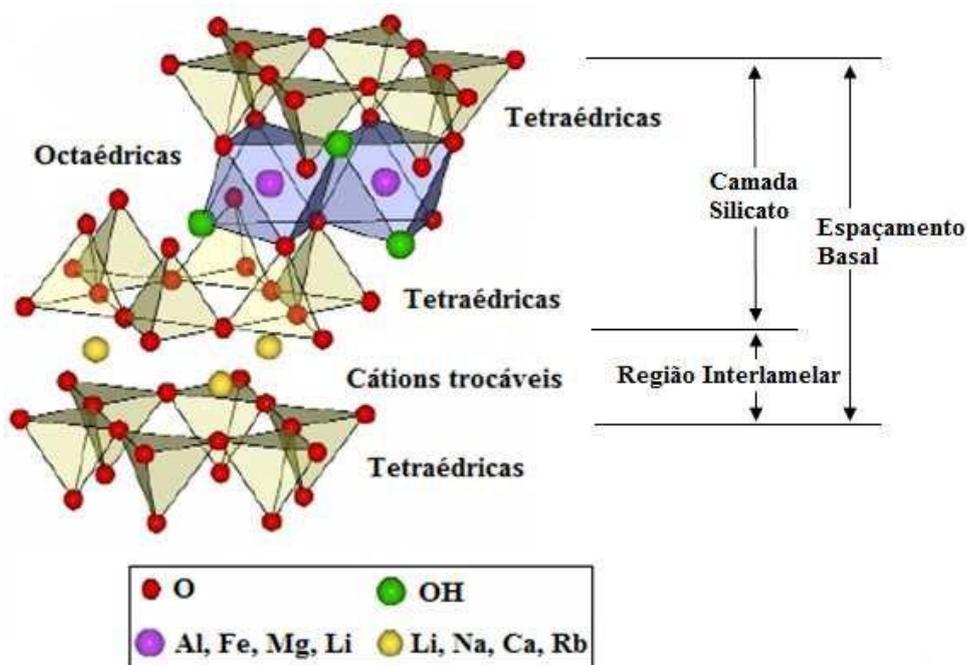


Figura 11: Representação da estrutura 2:1 da montmorilonita (MELO, 2014).

2.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Um compósito é formado pela união macroscópica de dois ou mais materiais com propriedades distintas que apresentam propriedades significativas das fases que o constituem. Os compósitos são materiais formados por uma fase contínua, chamada de matriz, e por uma fase dispersa, descontínua. A fase dispersa é aquela que contém o material de reforço, geralmente constituído por fibras ou partículas. A matriz pode ser composta por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos, bem como a fase de reforço. As propriedades do compósito é uma junção de fatores como geometria e

percentual da fase dispersa, distribuição, orientação e compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020; TUTTLE, 2012).

Os compósitos podem ser reforçados com partículas, fibras ou serem compósitos estruturais. As partículas podem ainda ser classificadas em partículas grandes e em partículas por dispersão. No caso dos compósitos reforçados com partículas por dispersão, o tamanho das partículas é muito menor, com diâmetros entre 10 e 100 nm, e são chamados de nanocompósitos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

Similar aos compósitos tradicionais, nos nanocompósitos um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. A fase dispersa é composta por partículas inorgânicas com dimensões nanométricas, tais como argila e outros minerais. Diversos estudos apontam para o desenvolvimento de nanocompósitos com argila organofílica, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. Eles não apenas possibilitam a obtenção de propriedades equivalentes às dos compósitos tradicionais, mas também exibem propriedades óticas, elétricas e magnéticas superiores (DA N. MEDEIROS et al., 2008; ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

O principal fator para as melhorias das propriedades citadas é o aumento das interações na interface entre matriz/reforço, o que também tem grande influência no comportamento de cristalização dos polímeros. A forma como os nanocompósitos são dispersos na matriz polimérica tem grande influência nas propriedades dos materiais resultantes. O nível e tipo de dispersão conseguidos dependem do tipo de reforço utilizado e das técnicas de produção destes nanocompósitos (CHOW; MOHD ISHAK, 2015; CYRAS; D'AMICO; MANFREDI, 2018b; PIELICHOWSKI; PIELICHOWSKA, 2018).

Os silicatos são as cargas mais utilizadas industrialmente como reforço para a produção dos nanocompósitos. A espessura da camada de argila é de aproximadamente 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários micrometros, dando uma razão de aspecto maior que 1000. No entanto, a tendência de formar aglomerados dentro da matriz predomina à medida que

a porcentagem da carga se torna maior, tornando difícil dispersar a argila uniformemente na matriz polimérica (CHOW; MOHD ISHAK, 2015; CYRAS; D'AMICO; MANFREDI, 2018b).

Dependendo da natureza dos componentes empregados e do método de preparação, diferentes estruturas podem ser observadas, sendo elas: microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado (Figura 12).

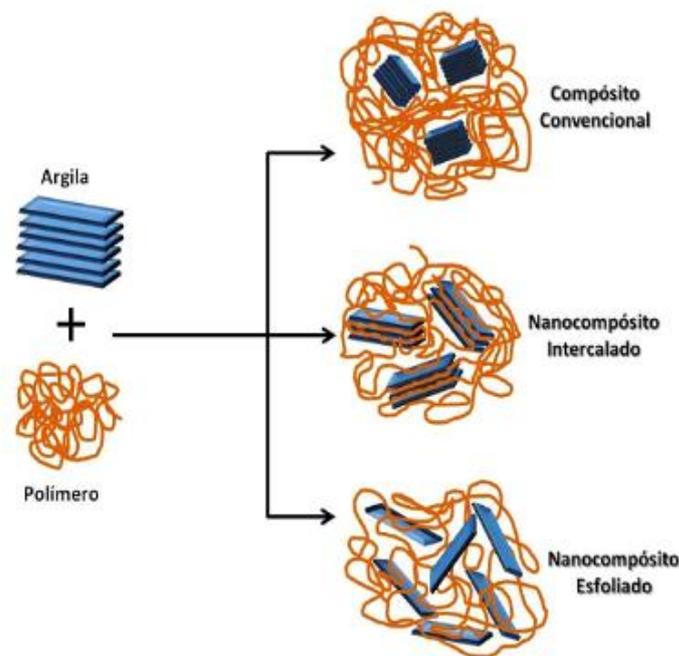


Figura 12: Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

No compósito tradicional, o polímero não é eficiente para adentrar as regiões entre as lamelas de argila, ficando com partículas empilhadas formando aglomerados e o efeito reforçante da argila é muito limitado. No nanocompósito intercalado, as cadeias poliméricas estão presentes entre as plaquetas da argila, mas sem desagregar a estrutura lamelar. A dispersão ainda não é completa, o que deixa o material com regiões com muito e pouca concentração de reforço. Isso limita a transferência da tensão por todo o nanocompósito. No nanocompósito esfoliado as plaquetas com dimensões nanométricas da argila estão completamente dispersas na matriz polimérica produzindo uma maior superfície de contato entre o polímero e a argila. Mas

diferente dos compósitos convencionais cuja concentração da fase reforçante é superior a 10% em massa, nos nanocompósitos de argilominerais quantidade de argila está entre 1 a 5% em massa (DA PAZ et al., 2008; LIU; YAN, 2004a). Portanto, para a obtenção de nanocompósito polímero/argila com propriedades melhoradas a morfologia final obtida é determinante, sendo primordial obter a intercalação e/ou esfoliação da fase de argila na matriz polimérica.

No entanto, a tendência das partículas a aglomerarem-se (devido à grande área superficial por unidade de volume) dificulta a obtenção deste tipo de morfologia. Ao mesmo tempo, o caráter hidrofílico das argilas e o caráter predominantemente hidrofóbico da matriz torna necessário modificar um desses componentes para aumentar as interações entre eles, melhorar a interface e obter o tipo de morfologia e as propriedades desejadas (CYRAS; D'AMICO; MANFREDI, 2018a; LIU et al., 2011).

2.6 PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

É através do estudo da cinética de cristalização que se analisa como desenvolve o processo de nucleação e crescimento dos cristais poliméricos. Este estudo é importante pois as propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos polímeros e de seus compósitos e blendas dependem do grau de cristalinidade e da morfologia estabelecidas durante o processo cristalização (BILLMEYER, 1984).

A morfologia dos cristais poliméricos é diferente dos cristais de moléculas simples, devido ao emaranhamento existente entre as cadeias poliméricas. Isso afeta as estruturas dos cristais no equilíbrio e a cinética de crescimento dos cristais. A cristalização ocorre quando se aquece o polímero até uma temperatura superior à sua temperatura de transição vítrea (T_g), ou então quando se resfria lentamente o polímero de seu estado fundido até uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão (T_m) (BILLMEYER, 1984).

A cristalização, ou processo de formação de cristais, a partir do estado fundido, pode ser dividido em três etapas: nucleação primária, cristalização primária e cristalização secundária (BILLMEYER, 1984).

O primeiro estágio, a nucleação, caracteriza o início da cristalização, no qual ao resfriar o polímero abaixo de seu ponto de fusão tem-se a formação de núcleos estáveis a partir de agregados da cadeia polimérica. O núcleo é a entidade central a partir da qual a fase cristalina se forma e pode aparecer em razão de flutuações aleatórias na massa fluida de agregados de segmentos de cadeias com geometria adequada para o crescimento cristalino. Estes são os núcleos iniciais dos quais crescerá todo o cristal. Essas pequenas regiões formam-se e redissolvem-se, mas algumas têm sucesso em formar um embrião de cristalização que excedem um tamanho crítico, a partir do qual o crescimento acarreta decréscimo da energia livre do sistema. A nucleação resultante desse mecanismo é a nucleação homogênea. A cristalização poderá também ter início a partir de um núcleo que pode se originar devido à presença de heterogeneidades, como resíduo de catalisadores do processo de polimerização. As heterogeneidades podem ser superfícies, partículas de impurezas etc., e são chamados de agentes nucleadores. Nesse caso, a nucleação é chamada de nucleação heterogênea (CANEVAROLO JR., 2006; BILLMEYER, 1984; MANO; MENDES, 2004).

No segundo estágio tem-se a cristalização primária, que ocorre quando há o crescimento do cristal em todas as direções. Esse crescimento prossegue a uma taxa acelerada, até ser atingido um estado de pseudo-equilíbrio, onde a taxa de crescimento do cristal diminui à medida que as frentes cristalização encontram regiões já cristalizadas. (BILLMEYER; FERINGTON; GRACE, 1972)

E por fim, a cristalização secundária ocorre no final da cristalização primária e caracteriza uma cristalização a taxas muito lentas que continua ocorrendo por um período finito. Esse comportamento é atribuído à interferência entre cristais, para posterior perfeição ou reorganização de macromoléculas nas regiões intra ou inter-esferulíticas (BRITO et al., 2012; CANEVAROLO JR., 2006; PAN et al., 2012).

Nos nanocompósitos, quando a argila é adicionada a um polímero semicristalino, as partículas de argila podem ter diferentes efeitos na cristalização, dependendo também da forma como o nanocompósito foi processado. Partícula de argila com nanômetros de espessura e micrômetros de comprimento podem servir como centros de nucleação heterogênea devido

à alta energia interfacial gerada pela incompatibilidade química entre a argila e o polímero. Além disso, deve-se notar que cada plaqueta fornece uma enorme área de superfície por unidade de volume. O efeito nucleante das argilas (por nucleação heterogênea) é devido ao fato de que estas podem constituir núcleos a partir dos quais as moléculas poliméricas podem começar a cristalizar (EERSELS; GROENINCKX, 1996; PIORKOWSKA; RUTLEDGE, 2013).

A cristalização de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis podem diferir notavelmente daquela dos componentes cristalizáveis puros. Em uma mistura miscível e cristalizável, a presença de um componente amorfo pode aumentar ou diminuir a tendência de cristalização dependendo do efeito da composição da mistura na sua transição vítrea e pode alterar o ponto de fusão de equilíbrio do componente cristalizável. A morfologia cristalina de uma blenda de polímeros semicristalinos é determinada pelo tipo de segregação do componente amorfo, influenciado por parâmetros como condições de cristalização, microestrutura da cadeia, peso molecular e composição da mistura. A cristalização nas blendas miscíveis pode acontecer de vários modos, como cristalização separada, concomitante ou co-cristalização dos dois polímeros. O comportamento de fusão de misturas miscíveis e cristalizáveis frequentemente revela múltiplos picos endotérmicos, que podem ser atribuídas à recristalização, cristalização secundária ou separação de fase líquido-líquido (EERSELS; GROENINCKX, 1996; PIORKOWSKA; RUTLEDGE, 2013; UTRACKI; WILKIE, 2014b).

Para as blendas imiscíveis, três casos principais de comportamento de cristalização e fusão são observados. Em blendas com uma matriz cristalizável e uma fase dispersa amorfa, tanto a taxa de nucleação quanto a taxa de crescimento dos esferulitos da matriz podem ser afetadas. O comportamento de nucleação da matriz será sempre heterogêneo, porém uma vez ocorrendo migração de núcleos heterogêneos durante a mistura por fusão a quantidade de núcleos podem ser alterados. A mistura também influencia a taxa de crescimento dos esferulitos da matriz, pois durante seu crescimento, os esferulitos rejeitam, ocluem ou deformam as gotículas dispersas. Em blendas, na qual a fase dispersa é a fase cristalizável, ocorre uma cristalização

fracionada das gotículas dispersas, que está associada a diferentes graus de taxas de resfriamento, isso ocorre devido à falta de núcleos heterogêneos dentro de cada gotícula. Tais características levam a uma redução no grau de cristalinidade. Já em blendas, onde ambos os componentes são cristalizáveis, normalmente, os dois componentes cristalizam separadamente a temperaturas quase próximas das que foram obtidas nos polímeros puros, mas mudanças podem ser observadas, dependendo do grau de dispersão da fase menor na matriz (EERSELS; GROENINCKX, 1996; PIORKOWSKA; RUTLEDGE, 2013; UTRACKI; WILKIE, 2014b).

2.7 CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO

O estudo da cinética de cristalização é importante, pois as propriedades finais dos polímeros e de suas blendas dependem do grau de cristalinidade. A partir deste estudo, é possível analisar como se desenvolveu o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais ou fase cristalina. Para o estudo de cinética de cristalização de polímeros, pode-se fazer análise isotérmica ou não isotérmica e os resultados podem ser analisados utilizando-se as equações de Avrami e suas derivações.

2.7.1 Cinética da cristalização isotérmica

2.7.1.1 Teoria de Avrami

Na cinética de cristalização isotérmica se avalia a formação de cristais do polímero quando submetidos a uma temperatura constante.

Uma das mais importantes teorias cinéticas do processo de cristalização é a teoria de Avrami (AVRAMI, 1939), a partir da qual é possível definir os parâmetros característicos de crescimento dos cristais. Em sua teoria, Avrami considera que a nucleação ocorre ao acaso, a taxa de crescimento cristalino e a taxa de nucleação são constantes. Para quantificar a cristalização total isotérmica, Avrami propôs que a parte da massa fundida que ainda não cristalizou, conhecida por fração a cristalizar, $\theta = 1 - X_t$, considerando-se todo o intervalo de tempo do zero ao infinito, é uma função exponencial do tempo, como mostra a equação abaixo, conhecida por Equação de Avrami:

$$\theta = 1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$\theta = 1 - X_t$ é a fração a cristalizar;

k é a constante de Avrami, dependente do material;

n é o expoente de Avrami, dependente da geometria do cristal formado durante o estágio de crescimento;

X_t = fração cristalizada.

A fração cristalina é definida como função do tempo de cristalização, e obedece à seguinte equação:

$$X_t = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT \quad \text{Equação 3}$$

Onde, dH/dT é a taxa de evolução do calor;

T_0 e T_∞ , representam as temperaturas de início e final de cristalização, respectivamente.

A grandeza X_t relaciona o grau de cristalinidade desenvolvido em cada instante, com a cristalinidade total associada a determinadas condições experimentais; com isso o valor normalizado de X_t varia de zero a um.

Desenvolvendo-se o exponencial da Equação de Avrami, ela se transforma em:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln k + n \ln t \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

n é o expoente de Avrami;

k é a constante de taxa envolvendo parâmetros de nucleação e taxa de crescimento.

Através da inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\ln[-\ln(1-X_t)]$ em função de $\ln t$ é possível estimar os parâmetros de Avrami, n é k , que

correspondem, respectivamente ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da curva na representação gráfica. k é a constante de velocidade de cristalização e é dependente da temperatura. Quanto menor for a temperatura de cristalização maior será o k . A constante k também pode ser relacionada com n através da equação 4:

$$K = \frac{\ln 2}{t^{n_{0,5}}}$$

Equação 5

Onde: $t_{0,5}$ é o tempo necessário para que 50% do material seja cristalizado.

Na cristalização isotérmica, trabalha-se com o tempo necessário para se obter 50% da cristalização, pois em determinadas temperaturas, o tempo para se chegar próximo a 100% de cristalização pode ser muito longo. O expoente de Avrami, n , está associado à velocidade de nucleação e à morfologia de crescimento das partículas cristalinas e, deverá assumir valores inteiros para dadas formas geométricas das partículas. Na teoria de Avrami assume-se que os núcleos podem se desenvolver em uma, duas ou três dimensões, na forma de bastão, disco ou esfera respectivamente, com a taxa de crescimento sendo considerada constante durante todo o processo de formação dos cristais (BRITO et al., 2012; CANEVAROLO JR., 2006).

2.7.2 Cristalização não isotérmica

A cinética de cristalização não isotérmica é o estudo realizado em um ambiente em contínua mudança de temperatura com o tempo. Na cristalização isotérmica, o estudo está limitado a condições idealizadas, nas quais os parâmetros do estado (temperatura, pressão, etc.) são constantes. Em tais situações, a análise teórica é relativamente fácil e os problemas ligados aos gradientes térmicos da diferença de taxa de resfriamento são dispensados. Quando as experiências são realizadas sob um resfriamento contínuo de temperatura, as condições externas mudam continuamente, o que torna o tratamento de cristalização não isotérmico mais complexo. Vários modelos propõem modificações na equação de Avrami para torná-la aplicável a fim descrever a cinética de cristalização não isotérmica. Como é o caso do modelo

de Ozawa (OZAWA, 1971), de Mo (LIU et al., 1997) e o método de Jeziorny (JEZIORNY, 1978), este último será o tratamento adotado para descrever a cinética de cristalização não isotérmica neste trabalho (DI LORENZO; SILVESTRE, 1999; LIU; YAN, 2004b).

2.7.2.1 Método de Jeziorny

Em seu trabalho Jeziorny afirma que a cinética de cristalização não isotérmica pode ser caracterizada pela aplicação de dois procedimentos. Primeiramente se baseando na aceitação da simplificação de que a cristalização ocorre sob uma temperatura constante. Neste caso, o parâmetro que determina a cinética de cristalização é a constante k que ocorre na equação de Avrami para polímeros:

$$(1 - X) = e^{-kt^n} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$$X = \frac{X_t}{X_E};$$

X_t é o grau de cristalinidade após o tempo t do processo de cristalização;

X_E é o grau máximo de cristalinos como resultado da cristalização.

Convertendo a equação 6, obtém-se a equação 7:

$$\ln[-\ln(1 - X)] = \ln k + n \ln t \quad \text{Equação 7}$$

Em seu método Jeziorny sugere que para tornar este modelo aplicável ao processo de cristalização não isotérmica, a Equação 6 pode ser utilizada, desde que o parâmetro k e o tempo sejam corrigidos conforme as Equações 7 e 8, respectivamente:

$$\ln k_c = \frac{\ln k}{\phi} \quad \text{Equação 8}$$

$$t = (T_0 - T) / \phi$$

Equação 9

Onde:

T_0 : Temperatura de Início da cristalização;

T : Temperatura Final da cristalização;

t : tempo de cristalização;

ϕ : Taxa de resfriamento;

k_c é a taxa de cristalização cinética constante;

k é a constante de Avrami.

2.7.3 Modelo de Kissinger

Os valores de energia de ativação da cristalização obtidas pelo modelo de Kissinger (KISSINGER, 1956) vem sendo usados para analisar o comportamento de cristalização de poliamidas e outros polímeros, Kissinger considerou a influência das várias razões de aquecimento no processo de cristalização não isotérmica e sugeriu um método para determinar a energia de ativação para o transporte dos segmentos macromoleculares para o crescimento dos cristais, uma equação para calcular a energia de ativação (ΔE) pode ser obtida pela variação da temperatura de pico de cristalização com a taxa de resfriamento. O método de Kissinger segue a equação:

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

Equação 10

Onde R é a constante de gás (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) e T_c é a temperatura de pico da cristalização exotérmica. A energia de ativação ΔE pode ser determinada para formar a inclinação do gráfico de $\ln(\phi/T_c^2)$ versus $(1/T_c)$.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica reúne artigos que complementam a fundamentação teórica e apresentam o tema abordado nessa dissertação, além dos mais recentes trabalhos que mostram o grande interesse da comunidade científica sobre o assunto abordado.

3.1 INFLUÊNCIA DA DISPERSÃO DA ARGILA NA ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS

A busca bibliográfica para esse trabalho se concentrou nos estudos de nanocompósitos poliméricos reforçados com argilominerais de alumino silicatos. Os trabalhos encontrados mostram os fatores que levam à esfoliação total ou parcial das cargas na matriz do polímero e como isso influencia nas propriedades térmicas.

ZHANG; YANG; LIN, 2006 analisaram a influência da composição da argila na morfologia final de nanocompósitos de poliamida 11 com montmorilonita. Esses nanocompósitos foram caracterizados com várias técnicas experimentais. DRX e MET por exemplo, onde os autores observaram a formação de estruturas esfoliadas para os nanocompósitos com baixas concentrações de argila (<4% em peso), já para os nanocompósitos em maiores concentrações de argila foi obtido uma mistura de nanocompósito esfoliado e intercalado.

Do mesmo modo, DE OLIVEIRA; LEITE, 2011 em seu trabalho, obtiveram nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada, utilizando a técnica de intercalação por fusão. A adição de 2,5 e 5,0 phr de argila na matriz de PA6 indicou a possível formação de estruturas parcialmente esfoliadas, enquanto a adição de 7,5 e 10 phr resultou na formação de estruturas intercaladas. A introdução da argila organofílica não alterou de modo significativo o grau de cristalinidade, mas favoreceu a formação de cristais γ . Finalmente, o nanocompósito contendo 5,0 phr da argila Claytone 40 exibiu maiores valores de módulo e tensão no escoamento, provavelmente em função da intercalação/ esfoliação da argila.

No mesmo sentido, DOS SANTOS et al., 2011 estudaram nanocompósitos com três diferentes concentrações de argila, 2, 3 e 4% em peso, obtidos via mistura no estado fundido. E notaram que a incorporação da nanocarga se mostrou eficiente na esfoliação da nanoargila na matriz polimérica. Resultados de DRX e MET evidenciaram a boa dispersão e distribuição das lamelas da nanoargila na matriz polimérica

Dentro desse contexto LIU; ZHOU; YAN, 2004 prepararam dois tipos de nanocompósitos de poliamida 10.10 com argila montmorilonita por intercalação por fusão, utilizando diferentes nanocargas, uma contendo grupo hidroxila e outra não, e através das análises de MET e DRX, puderam avaliar a influência da composição das argilas na morfologia final do nanocompósitos. O estudo demonstrou que as propriedades dos nanocompósitos estão ligadas a estrutura e as propriedades dos nanocompósitos obtidos, que por sua vez são influenciadas pela diferença nas propriedades dos dois tipos de nanocarga utilizadas. O nanocompósito composto da nanocarga com grupo hidroxila resultou em uma estrutura esfoliada ou parcialmente esfoliada, enquanto o nanocompósito com a nanocarga sem grupo hidroxila resultou em uma estrutura intercalada.

3.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS E CRISTALINIDADE

KANG et al., 2005 investigaram as mudanças estruturais de nanocompósitos de Poliamida 66/argila, os resultados obtidos indicaram que a adição da montmorilonita pode induzir a geração da fase β na PA6.6 e afetaram substancialmente o arranjo de moléculas na fase α cristalina, além disso, os resultados do DSC indicaram que a adição de Montmorilonita na matriz PA 6.6 leva a aumentos das temperaturas de cristalização, podendo estar agindo como um agente nucleante.

Já MORAN et al., 2016 estudaram formulações de polímeros semicristalinos de duas poliamidas parcialmente biorenováveis. Através de mistura por fusão foi obtido uma blenda da poliamida 4,10 (PA410) com a poliamida-6,10 (PA610). Através dos resultados os autores confirmaram que esta mistura polimérica biorrenovável é miscível, com propriedades superiores

às encontradas nos polímeros puros, com maiores módulos de tração e de torção e resistência ao impacto, quando comparadas com os polímeros puros.

YEBRA-RODRÍGUEZ et al., 2009 estudaram as propriedades cristalinas de amostras moldadas por injeção de nanocompósitos de poliamida-6 (PA6) e poliamida-6/montmorilonita (PA6 MMT). Os resultados obtidos confirmaram que a montmorilonita forneceu condições favoráveis para a cristalização da estrutura γ . O grau de cristalinidade determinado a partir das análises de DSC foi maior nas amostras da poliamida 6 com teores de argila montmorilonita, bem como em todos os casos os componentes cristalinos do PA6 MMT foram significativamente mais altamente orientados do que o PA6.

POLKOWSKI; KIZILTAS; UEKI, 2017 estudaram blendas de poliamida 10.10 (PA 10.10) e de poliamida 6.10 (PA 6.10) provenientes de recursos biorrenováveis, obtidas por intercalação por fusão em diferentes composições. Os autores investigaram as propriedades mecânicas das blendas por meio de ensaios mecânicos de tração. Neste trabalho foi verificado que as propriedades mecânicas das blendas mostraram valores intermediários em comparação com os polímeros puros, indicando que a blenda apresenta uma mistura miscível e que as propriedades mecânicas obtiveram melhorias significativas com a incorporação da PA 6.10.

No que diz respeito às blendas de biopoliamidas RUEHLE et al., 2013 estudaram blendas de poliamida 11 biorrenovável (PA 11) misturada com a poliamida-6,10 parcialmente biorrenovável (PA 6.10) para produzir termoplásticos de conteúdo de carbono renovável variável. Nesse estudo foi observado que com o aumento da composição de PA 11, ocorre a diminuição do ponto de fusão para os cristais de PA 6.10, indicando assim que as duas poliamidas são totalmente miscíveis na massa fundida; as misturas exibem separação de fases induzida por cristalização.

3.3 ESTUDOS CINÉTICOS DE CRISTALIZAÇÃO DA POLIAMIDA

NEUGEBAUER et al., 2016 realizaram o estudo da cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica de um pó à base de poliamida 12 usado em sinterização a laser através de análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As medidas isotérmicas foram analisadas de acordo com a

teoria de Avrami. Os autores verificaram que os dados isotérmicos são muito bem descritos pela teoria de Avrami.

YANG et al., 2010 analisaram a cinética de cristalização não isotérmica de nanocompósitos de poliamida 10.10 (PA 10.10) com partículas de zircônia (ZrO_2), esta foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em várias taxas de resfriamento. Os autores utilizaram vários métodos de análise para descrever o processo de cristalização não-isotérmica. Os resultados mostraram que a equação de Avrami modificada e o tratamento de Mo podem descrever a cristalização não isotérmica dos nanocompósitos. Eles observaram, também, que as partículas de zircônia têm um notável efeito de nucleação heterogênea no PA 10.10. Os autores concluíram, nesse trabalho, que a taxa de cristalização aumentou com o aumento das taxas de resfriamento tanto para o polímero puro PA 10.10 quanto para o nanocompósito PA 10.10 / nano- ZrO_2 . Porém observou-se influência das partículas de zircônica na cristalização do nanocompósito, uma vez que os autores encontraram no trabalho uma taxa de cristalização para o nanocompósito PA 10.10 / nano- ZrO_2 mais rápido do que para o PA 10.10.

HE et al., 2016 estudaram o comportamento de cristalização de poliamidas biorrenováveis sintetizadas a partir dos seguintes monômeros de biomassa: 1,4-butanodiamina (BD), 1,10-decanodiamina (DD), ácido itacônico (IA) e ácido sebácico (SA). Para descrever a cristalização isotérmica das poliamidas foi utilizada a equação de Avrami, onde os autores obtiveram que os valores do expoente Avrami obtidos durante o estágio primário, indicaram que a nucleação e crescimento de cristais é um processo tridimensional. A equação de Avrami modificada, a equação de Ozawa, a equação de Ozawa modificada e uma equação que combina as equações de Avrami e Ozawa foram usadas para descrever a cristalização não isotérmica. No entanto, a aplicabilidade da equação de Avrami modificada e da equação de Ozawa foi satisfatória. A equação de Ozawa modificada e uma equação combinada de Avrami e Ozawa forneceram uma boa descrição da cristalização não isotérmica da poliamida.

KANG et al., 2005 estudaram os efeitos da adição de nanocargas (argila montmorilonita) em matrizes de poliamida 6.6, e observou que a montmorilonita

atua como um nucleante heterogêneo levando à diminuição do tamanho dos esferulitos. Os efeitos de nucleação heterogênea da nanocarga influenciam o mecanismo de cristalização e o modo de crescimento dos cristais de PA 6.6.

LIU; YAN, (2004a) estudaram a cinética de cristalização não isotérmica da poliamida 10.10 pura (PA 10.10) e do nanocompósito PA 10.10/montmorilonita (PA1010/MMT). Os autores citam que a análise de Avrami modificada por Jeziorny e um novo método desenvolvido por Mo descreveram bem o processo de cristalização não isotérmica do nanocompósito PA 10.10 e PA 10.10/MMT. A diferença no valor do expoente n entre o nanocompósito PA 10.10 e PA 10.10/MMT sugere que as camadas de montmorilonita de tamanho nano agem como agentes de nucleação do PA 10.10. Os valores de meia cristalização e o coeficiente de taxa de cristalização (CRC) mostraram que a taxa de cristalização do nanocompósito PA 10.10/MMT é mais rápida do que a do PA 10.10 a uma determinada taxa de resfriamento.

Neste estudo, LIU et al., 2019 investigaram o comportamento de cristalização não isotérmica de PA6 e PA6/HDPE/MAH/L-101 por DSC, através das análises de Jeziorny e Mo. Os autores obtiveram como resultado maiores valores de K_c , o que confirmou que PA 6/HDPE/MAH/L-101 apresentou maiores taxas de cristalização. As energias de ativação de cristalização não isotérmica obtida pelo método de Kissinger indicou que a energia de ativação de PA6/HDPE/MAH/L-101 foi inferior ao de PA 6.

CUI; YAN; WANG, 2005 estudaram a cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica do nylon par-ímpar 10.11. No estudo a cristalização isotérmica do nylon 10.11 foi descrita pela equação de Avrami, que tende a sair ligeiramente da linha reta, indicando a existência da cristalização secundária. Já a cristalização não isotérmica deste nylon foi analisada pela equação de Avrami modificada por Jeziorny e pela modelo proposto por Mo. Os autores observaram que no processo de cristalização não isotérmica do nylon 10.11, o modo de nucleação e crescimento é complicado no primeiro estágio, enquanto o crescimento no estágio secundário ocorre principalmente no modo bidimensional.

ZHANG et al., 2017 estudaram as morfologias, a cinética de cristalização isotérmica e o crescimento de esferulito da blenda de policetona / poliamida-6. A cinética de cristalização isotérmica foi analisada com base na abordagem de Avrami. Onde os autores observaram um aumento linear nos raios dos esferulitos com o tempo para todas as composições. Todos os esferulitos continuaram a crescer a taxas de crescimento quase idênticas. Com o aumento do teor de poliamida-6, há uma diminuição do tamanho dos esferulitos nas misturas de policetona / poliamida-6, e um aumento na quantidade de esferulitos nas misturas.

WANG et al., 2018 estudaram o comportamento de cristalização não isotérmica das poliamidas PA 5.6, PA 6.6 e blenda de PA 5.6/PA 6.6 através de análises de calorimetria diferencial de varredura. Os autores utilizaram os métodos de Jeziorny e Mo para analisar a cinética de cristalização não isotérmica e obtiveram como resultado um aumento significativo da taxa de cristalização da mistura de PA 5.6/PA 6.6 com o aumento do conteúdo de PA 6.6, quando o conteúdo de PA 6.6 era inferior a 30% em peso. Observaram também que com a incorporação de percentagens acima de 30% do teor de PA 6.6 há apenas um aumento relativamente menor da taxa de cristalização nas misturas de PA 5.6/PA 6.6. Neste trabalho foi concluído que a PA 6.6 pode desempenhar um papel de agente nucleante em relação ao PA 5.6 fazendo o cristalizar mais facilmente nas misturas de PA 5.6/PA 6.6. A cristalinidade das misturas PA 5.6/PA 6.6 é aumentada em comparação com PA 5.6 e PA 6.6 puros devido à interação de dois componentes.

Com a crescente preocupação com o meio ambiente e a sustentabilidade, cada vez mais estudos avançam na avaliação de poliamidas biorenováveis. Dentro desse tema, BATTEGAZZORE et al., 2019 estudaram a influência de argila organo-modificada em poliamidas derivadas de fontes renováveis (PA 10.10 e PA 6.10). Os resultados das análises de DRX demonstraram que a fase α e γ coexistem no PA 6.10, enquanto para a PA 10.10 há a presença apenas da fase γ .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizadas duas poliamidas de fontes renováveis, PA 6.10 e PA 10.10, produzidas e gentilmente doadas pela EVONIK Industries AG, de nome comercial VESTAMID® Terra HS 18 e VESTAMID® Terra DS 18, respectivamente. A poliamida 6.10 (PA 6.10) contém aproximadamente 63% de conteúdo renovável, hexametilenodiamina policondensada de ácido sebácico, um diácido de 10 carbonos extraído das sementes da mamona que pode ser polimerizado com várias diaminas para produzir poliamidas e a poliamida 10.10 é originária da polimerização por condensação do 1,10-decanemetilenediamida e do 1,10 ácido decanóico, ambos sintetizados a partir do óleo de rícino, matéria prima 100% renovável. A Tabela 3 mostra propriedades de fabricação.

Tabela 3: Informações Técnicas VESTAMID® das Poliamidas PA 6.10, PA 10.10.

Propriedades	Unidade	PA 6.10 (VESTAMID TERRA HS18)	PA 10.10 (VESTAMID TERRA DS18)
Densidade	g/cm ³	1,08	1,05
Absorção de água (Tamb)	%	3,3	1,8
Tensão de escoamento	MPa	61	54
Deformação na ruptura	%	>50	>50
Deformação de escoamento	%	5	5
Módulo	MPa	2100	1700
Impacto (Charpy) 23°C	KJ/m ²	7	7
-30°C		6	7
Índice de Viscosidade	cm ³ /g	180	180
Temperatura de fusão	°C	223	200
Temperatura de cristalização	°C	48	37

Para o desenvolvimento dos compósitos foi utilizada a argila montmorilonita Cloisite 30B, gentilmente doada pelo professor Edson N. Ito da UFRN. Trata-se de uma argila comercial quimicamente modificada com um sal quaternário de amônio, fabricada pela BYK Additives and Instruments, as informações técnicas estão especificadas na Tabela 4.

Tabela 4: Especificações técnicas da Cloisite 30B.

Propriedades típicas:	
Umidade	< 3%
Tamanho típico de partícula	< 10 μ m (d ₅₀)
Densidade	1,98 g/cm ³

Fonte: BYK Additives and Instruments.

Para esse trabalho foi utilizado 3%, 5% e 8% massa/massa de argila organofílica Cloisite 30B.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção dos Nanocompósitos

Foram preparados 3 compósitos utilizando as seguintes matrizes: PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10, com o mesmo percentual de concentrações de argila, de 0%, 3%, 5% e 8%, utilizando o método de extrusão para o processamento. Resultando em um total de 12 composições.

Na Figura 13 estão esquematizadas as etapas de processamento dos compósitos. Inicialmente foi utilizada uma extrusora dupla rosca co-rotacional (AX Plásticos Máquinas Técnicas Ltda), pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, com os polímeros, em estudo, na forma de pellets e, a argila simultaneamente adicionada no funil de alimentação, a uma velocidade de rotação da rosca do funil de alimentação de 50 rpm e velocidade de rotação de rosca da extrusora de 230 rpm. O perfil de temperatura utilizado no processo de extrusão foi de 120 a 230°C.

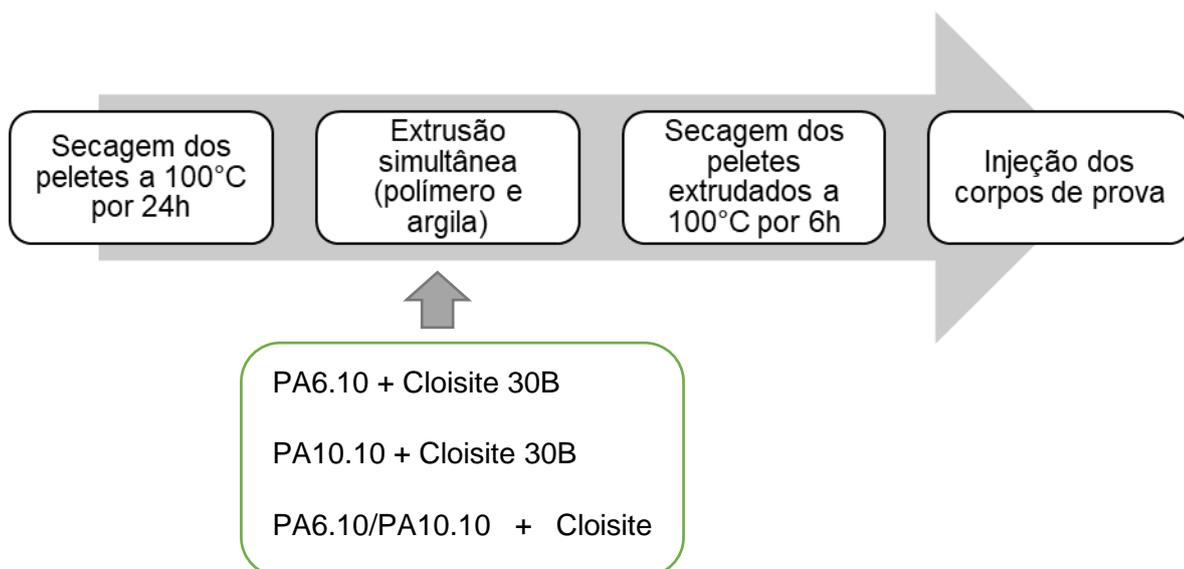


Figura 13: Etapas do processamento das misturas em estudo.

O material extrudado foi granulado e seco em uma estufa a vácuo, da marca Solab modelo SL 102/480 por 6 horas a 100 °C, e em seguida, corpos de prova foram moldados por injeção, em injetora BATTENFELD, modelo HM 45/210. A geometria dos corpos de prova seguiu a norma ISO 527, para ensaio de tração. A Tabela 5 mostra composição e as amostras processadas com suas respectivas identificações.

Tabela 5. Composição e Identificação das amostras em estudo.

Argila % massa	Compósito de Poliamida 6.10 + Cloisite	Compósito de Poliamida 10.10 + Cloisite	Compósito de PA6.10/PA10.10 + Cloisite
0%	PA6.10 - 0%	PA10.10 - 0%	PA6.10/PA10.10 - 0%
3%	PA6.10 - 3%	PA10.10 - 3%	PA6.10/PA10.10 - 3%
5%	PA6.10 - 5%	PA10.10 - 5%	PA6.10/PA10.10 - 5%
8%	PA6.10 - 8%	PA10.10 - 8%	PA6.10/PA10.10 - 8%

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Todas as amostras, após moldagem por injeção, foram submetidas a análise estrutural pela técnica de difração de raios X. As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD- 6000 Shimadzu, no qual as amostras foram submetidas a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV,

corrente de 30 mA, varredura em 2θ de 1 a 35° e velocidade de varredura de $1,0^\circ/\text{min}$.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície de fratura dos corpos de prova foi submetida à avaliação morfológica por meio de imagens de alta resolução obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, utilizando tensão de 15kV. Inicialmente foi realizada fratura por impacto, nos corpos de prova moldados por injeção, e em seguida a superfície de fratura foi recoberta com ouro, via metalizador sputtering, da marca Cressington, de fabricação da Kurt J. Lesker 108, instalado no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da UFS. As imagens de MEV foram obtidas com ampliação de 1000x e 5000x.

4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi realizada no equipamento NETZSCH DSC 200F3 MAIA do DCEM-UFS, no qual foram utilizadas amostras de $8,0 \pm 2,0$ mg, em painéis de alumínio.

As análises foram realizadas em duplicata, com duas etapas de aquecimento, com uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. O primeiro aquecimento, realizado num intervalo de temperatura de 20°C a 220°C , onde nessa última temperatura foi realizada uma isoterma de 5min, para eliminar a história térmica das amostras. Em seguida, as amostras foram resfriadas nas seguintes taxas de resfriamento, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $15^\circ\text{C}/\text{min}$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$, a fim de avaliar a cinética de cristalização não isotérmica utilizando o modelo cinético proposto por Jeziorny.

A temperatura e entalpia de fusão (T_m e ΔH_m) foram determinadas no segundo aquecimento utilizando a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 200°C .

Todas as análises de DSC foram realizadas sob fluxo de nitrogênio, como gás de purga, a um fluxo de 50 mL/min, fluxo de nitrogênio protetivo de 100 mL/min.

Para o cálculo do grau de cristalinidade, foi utilizada a equação 11 a seguir:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 X (1-f)} \times 100$$

Equação 11

Na qual, f corresponde à fração de argila adicionada e ΔH_f^0 a entalpia de fusão do polímero, admitindo-se ser este 100% cristalino. Para a PA 6.10 admite-se $\Delta H_f^0 = 254$ J/c e para a PA 10.10, $\Delta H_f^0 = 244$ J/c (Pagacz et al., 2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 14 a seguir mostra os difratogramas referentes aos compósitos da PA 6.10, PA 10.10 e da PA 6.10/PA 10.10. Por meio dos difratogramas obtidos foi possível avaliar as fases cristalinas dominantes nas poliamidas bem como mudanças estruturais provocadas pela mistura física delas.

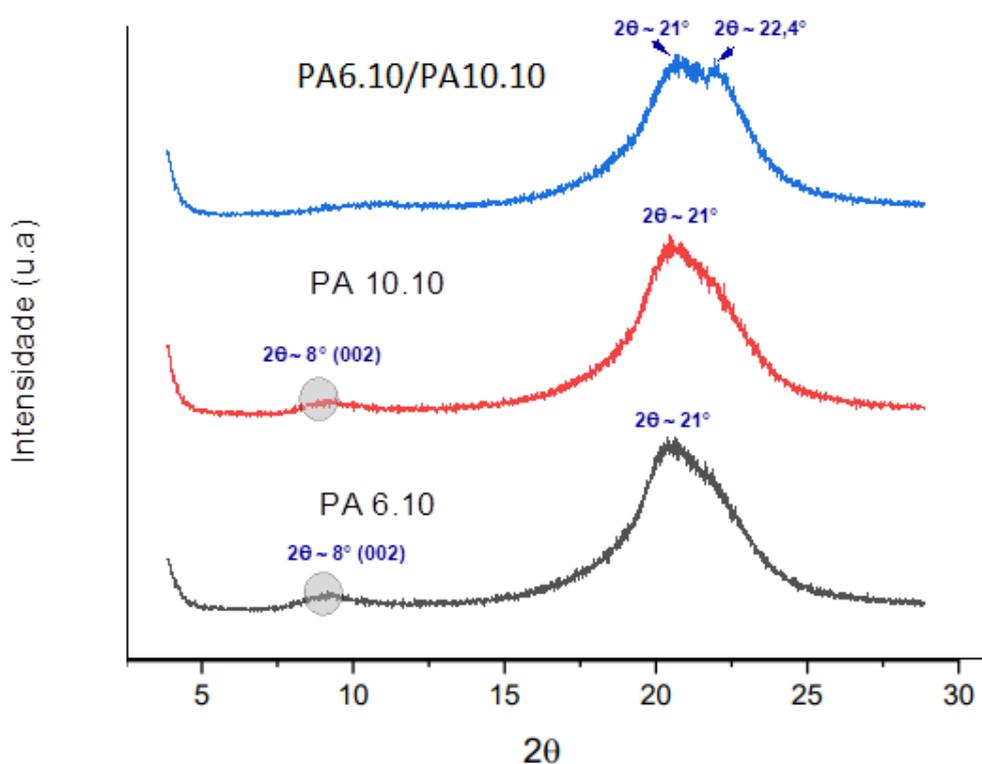


Figura 14: Difratograma de raios X referente às poliamidas e sua blenda.

Observa-se que tanto a PA 6.10 quanto a PA 10.10 apresentam um pico de difração em $2\theta \sim 8^\circ$ referente ao plano (002), ambos os picos estão relacionados ao comprimento da unidade de repetição química, sendo menos visíveis e bastante amplos. Os difratogramas mostram também que as poliamidas apresentam um pico único e intenso de difração em $2\theta \sim 21,0^\circ$, o qual corresponde à distância intercadeia da fase cristalográfica γ . Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores, como YEBRA-RODRÍGUEZ et al. (2009), que estudaram amostras injetadas de

nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita e verificaram também que em amostras com espessuras acima de 2mm e resfriamento rápido houve o favorecimento da fase γ , que se sobrepõe à fase α , mais estável e predominante na PA6. Em relação à blenda, observou-se o surgimento de um segundo plano de difração em torno de $2\theta \sim 21^\circ$ e $22,4^\circ$, o que sugere que a mistura física promoveu uma alteração na distância interplanar das biopoliamidas, essa região está associada à formação da fase cristalina metaestável β . Estudos tais quais os de PAN et al., 2009 e XIE et al., 2019 corroboram com tal dado, que mostram que diferentes formas cristalinas podem coexistir em poliamidas.

Ainda na Figura 14, com relação à blenda PA6.10/PA10.10, observou-se o surgimento de um segundo plano de difração em torno de $2\theta \sim 21^\circ$ e $22,4^\circ$, o que sugere que a mistura física promoveu uma alteração na distância interplanar das biopoliamidas, associada à formação da fase cristalina metaestável β . Estudos realizados por PAN et al., 2009 e XIE et al., 2019 corroboram com esse resultado, o que demonstra que diferentes formas cristalinas podem coexistir em poliamidas.

Segundo a literatura (MORAN et al., 2016; PAGACZ et al., 2016) biopoliamidas tais quais a PA 6.10 e PA10.10 apresentam dois planos de difração na região entre 20° e 24° , correspondentes aos planos (100) e (010/110) da fase α , respectivamente. Todavia, de acordo com ZENG et al. (2006), no processo de aquecimento de poliamidas puras, uma transição de estrutura cristalina chamada de transição de Brill pode ocorrer quando altas temperaturas são atingidas. Esta transformação consiste na mudança da estrutura da célula unitária do cristal em temperatura próxima a 200°C no aquecimento e é reversível. Esse fenômeno, foi visto inicialmente na poliamida 66 (RAMESH; KELLER; ELTINK, 1994).

O que justifica essa transição é a ocorrência de uma fusão local de sequências de metileno entre os grupos amida. Há então uma aproximação gradual das duas difrações em $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$ para uma difração larga em torno de 21° . Esses resultados mostram como as condições de processamento influenciam na cristalização das poliamidas e diferentes formas cristalinas podem ser formadas (RAMESH; KELLER; ELTINK, 1994).

O DRX foi utilizado também para investigar a intercalação e/ou esfoliação da argila organofílica Cloisite 30B nos polímeros. A Figura 15 mostra o difratograma de raios x da argila organofílica Cloisite 30B utilizada neste trabalho. Nela é possível observar que a Cloisite 30B mostra um pico com uma banda larga entre 4° e 6°, com o máximo de intensidade em 4,83° (1,8 nm.) correspondentes ao plano (001). Tal resultado corrobora com o que foi relatado no trabalho de LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008 que obteve membranas microporosas de poliamida 6 com argila organofílica.

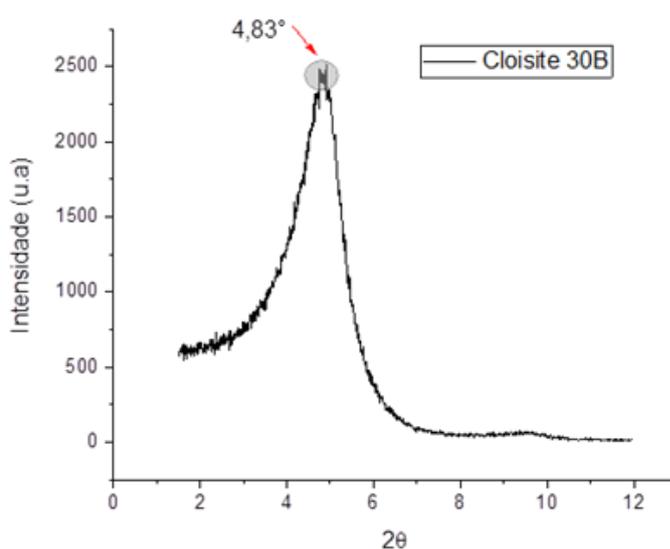


Figura 15: Difratograma de raios X referente à montmorilonita (Cloisite 30B).

As figuras 16, 17 e 18, apresentam os resultados das análises por DRX dos compósitos de PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10 com 0, 3, 5 e 8% em massa de argila.

Observa-se nas figuras 16 e 17, que o PA 6.10 e o PA10.10 puro apresentam um pico de difração em $2\theta \sim 8^\circ$, bem como um pico de difração em $2\theta \sim 21,0^\circ$. Com a incorporação da nanocarga observa-se que o pico de difração relativo ao plano (002) sofreu um deslocamento para valores menores com o aumento do teor da nanocarga.

Em relação aos compósitos, para o compósito de PA 6.10 (Figura 16) a amostra contendo 3% de Cloisite 30B não apresenta pico de difração característicos da nanocarga nos difratogramas, isto sugere que as lamelas de

argila encontram-se completamente esfoliadas ou parcialmente esfoliadas nestes sistemas, uma vez que quando ocorre a supressão do pico de difração significa que o espaçamento entre as lamelas do silicato é muito grande para que a difração ocorra.

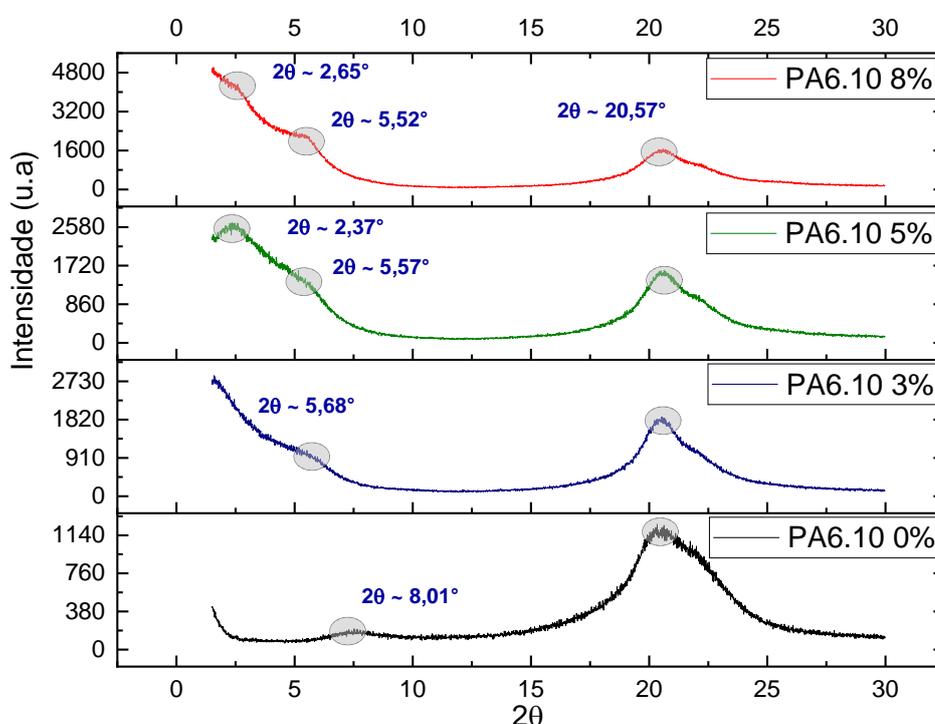


Figura 16: Difratogramas de raios X dos compostos de PA6.10/com 0, 3, 5 e 8% em massa de argila.

Tal fato é justificado no estudo de KANG et al. (2005) quando o teor de argila é baixo, a permeação da massa polimérica leva à desordem e à separação das camadas de silicatos ocasionando a esfoliação. Nas amostras com 5% e 8% de argila Cloisite 30B observa-se picos próximos à região da Cloisite 30B porém com valores de 2θ inferiores ao da argila primitiva e de muita baixa intensidade, o que evidencia a obtenção de compostos esfoliados com um pequeno grau de intercalação, isto é, a grande maioria das partículas de argila devem estar desorientadas umas em relação as outras, mas um pequeno número de partículas elementares devem encontrar-se estruturadas umas em relação as outras contendo polímero entre as lamelas. Isso pode ser explicado pois com o aumento do teor de argila há uma diminuição da orientação das cadeias, gerando uma maior dificuldade no processo de

dispersão da argila e conseqüentemente na sua intercalação, justificando o aparecimento das regiões intercaladas.

Já para os compósitos de PA 10.10 (Figura 17), as amostras contendo 3% e 5% de Cloisite 30B não apresentam pico de difração característicos da nanocarga nos difratogramas, sugerindo que as lamelas de argila se encontram completamente esfoliadas ou parcialmente esfoliadas nestes sistemas. As amostras com 8% de argila na composição apresentam comportamento diferente. No compósito PA 10.10/ 8% montmorilonita nota-se uma região de difração mais intensa em $2\theta \sim 2,60^\circ$, isso pode ser explicado pois com o aumento do teor de argila há uma maior aglomeração e conseqüentemente uma diminuição da orientação das cadeias, gerando uma maior dificuldade no processo de dispersão da argila e conseqüentemente na sua esfoliação.

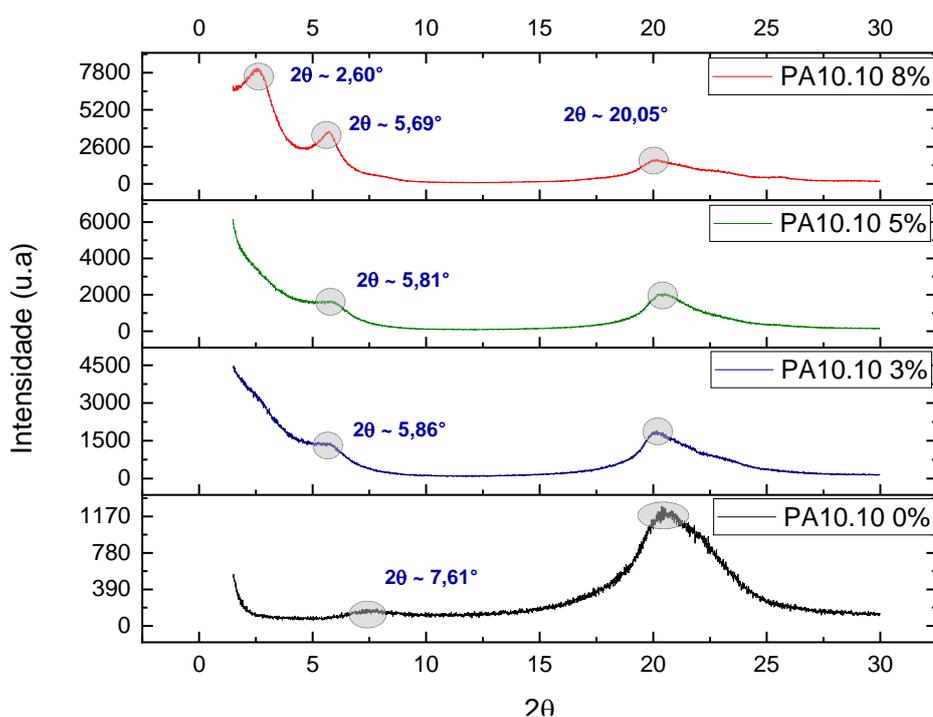


Figura 17: Difratogramas de raios X dos compósitos de PA10.10/com 0, 3, 5 e 8% em massa de argila.

Na Figura 18 são visíveis os difratogramas da blenda de PA6.10/PA10.10 e do compósito de PA6.10/PA10.10. A mistura física promoveu uma mudança na distância interplanar das biopoliamidas com o surgimento de uma segunda região de difração em torno de $22,4^\circ$. Essa região está relacionada à constituição da forma cristalina metaestável β -

pseudo-hexagonal. Contudo, com a adição da argila, nota-se que a região de difração volta a se concentrar em torno de $20,5^\circ$. (BATTEGAZZORE et al., 2019) cita em seu trabalho que a incorporação da nanocarga previne a cristalização na forma α e promove a forma γ . Os espectros obtidos mostraram a presença de apenas um pico em torno de $20,9$ para todos os compósitos. Além disso, observa-se que com 8% de argila ocorre um comportamento similar ao do compósito PA10.10 com 8% de argila na composição, havendo a presença de um pico em $2\theta \sim 2,54^\circ$, com valor aproximado, porém menor ao da argila pura, indicando a presença de regiões

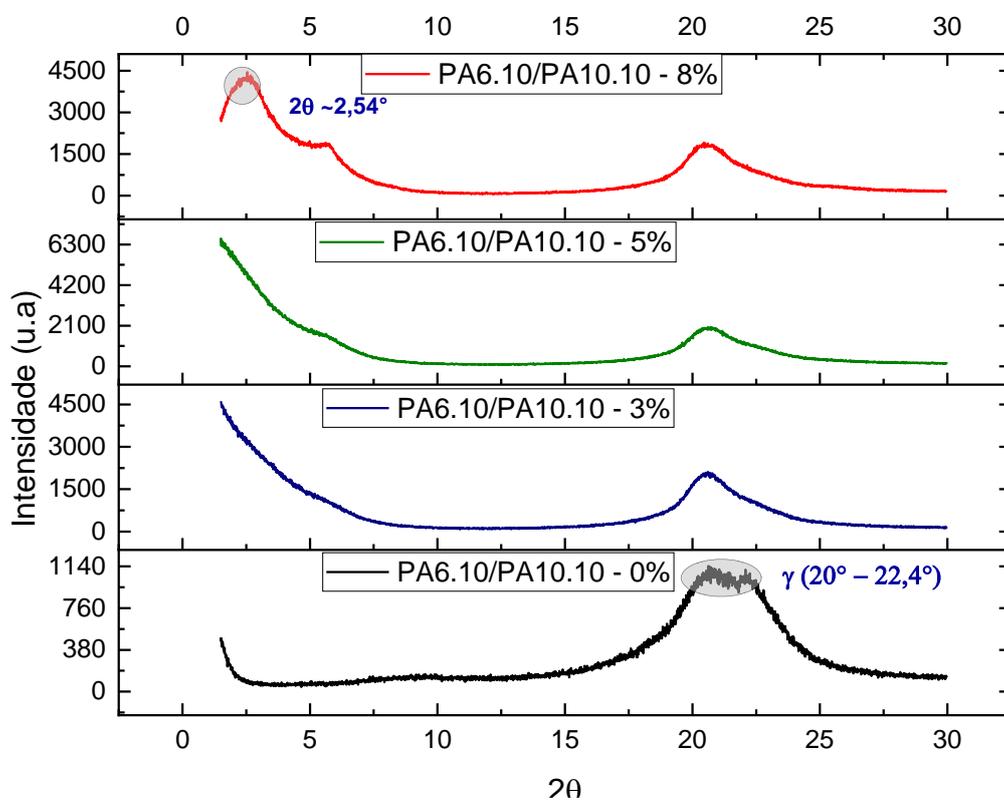


Figura 18: Difratogramas de raios X dos compósitos de PA6.10/PA10.10 com 0, 3, 5 e 8% em peso de argila.

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para complementar os resultados obtidos a partir das análises de DRX, a microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de avaliar a presença de aglomerados de argila na matriz dos polímeros, uma vez que o

grau de dispersão é fator determinante para as propriedades finais dos nanocompósitos. Através da superfície de fratura das amostras foram obtidas as imagens apresentadas a seguir em que é possível identificar, também, o tipo de fratura dominante.

As morfologias das superfícies de fratura por impacto das amostras com Cloisite 30B, com 3% e 5% em massa, foram avaliadas comparativamente por meio das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas das figuras 19 a 24.

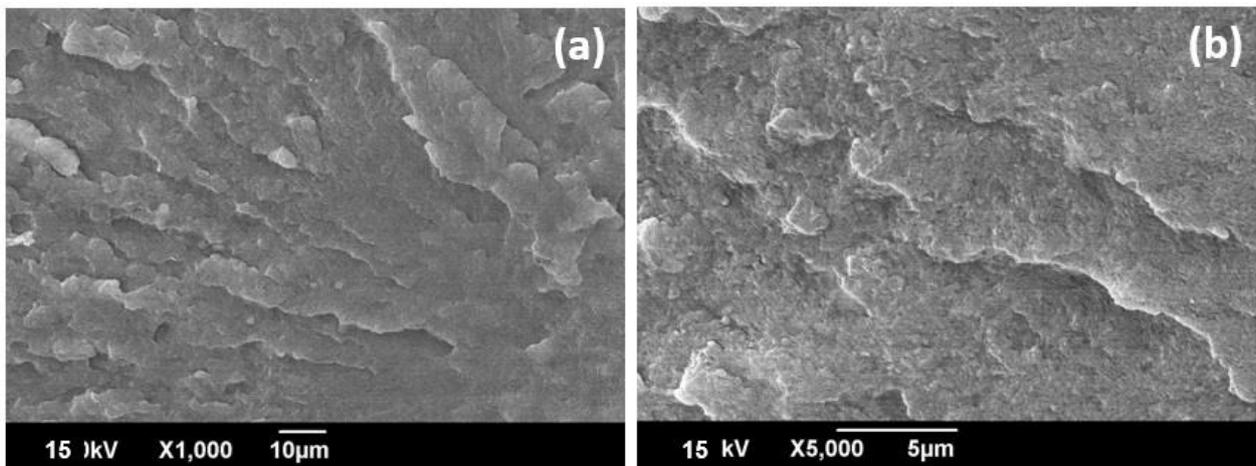


Figura 19: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10 - 3%.

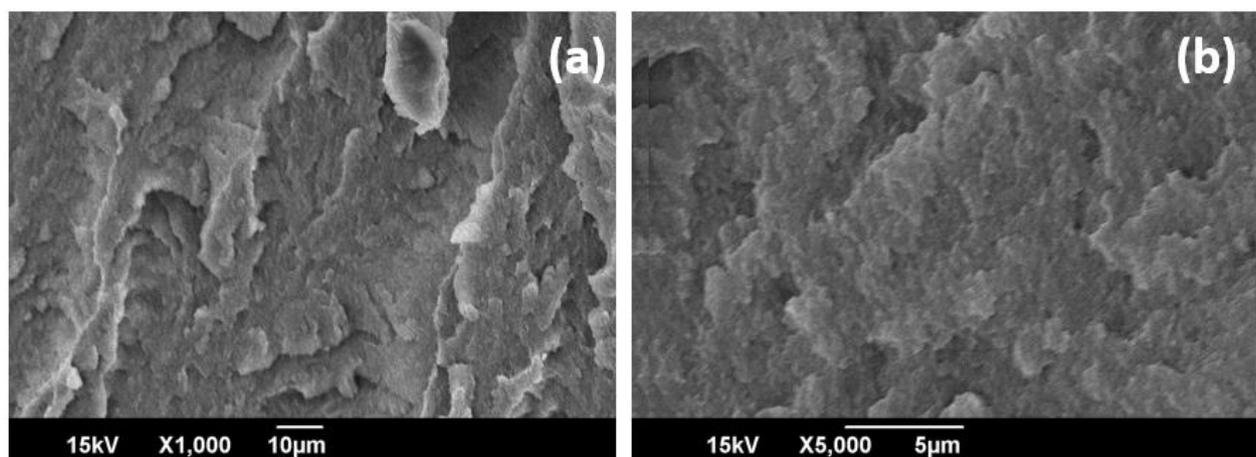


Figura 20: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10 - 5%.

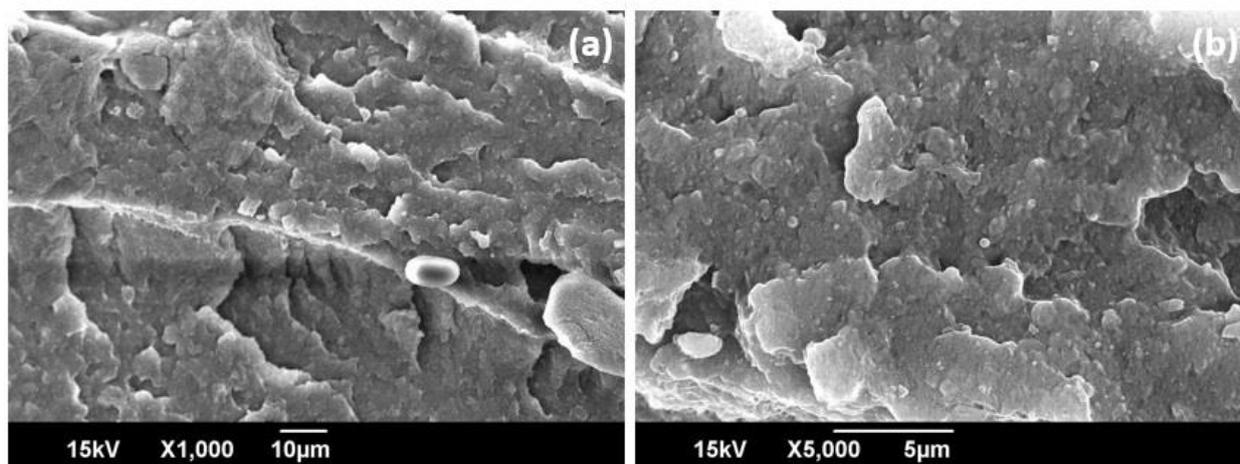


Figura 21: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA10.10 - 3%.

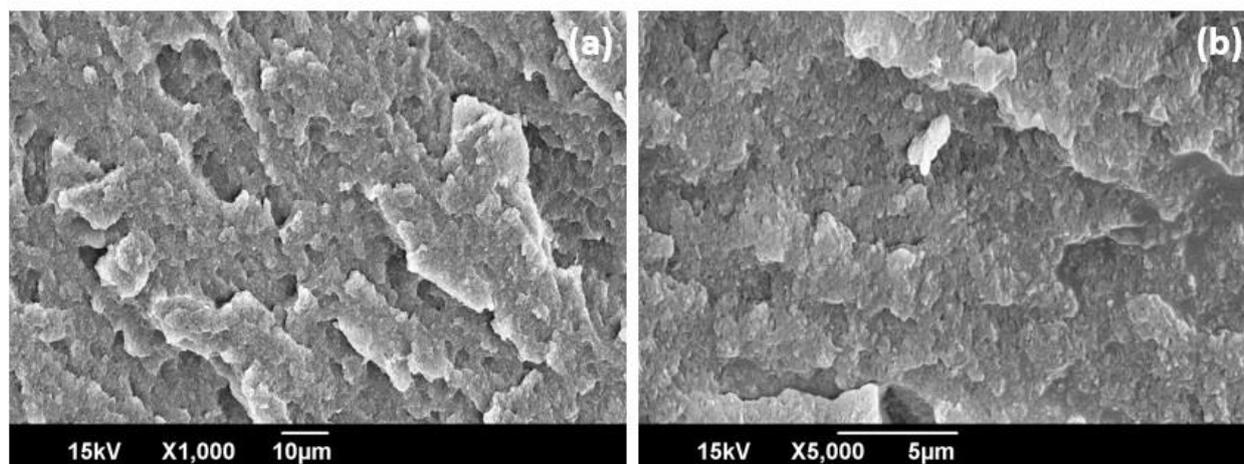


Figura 22: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA10.10 - 5%.

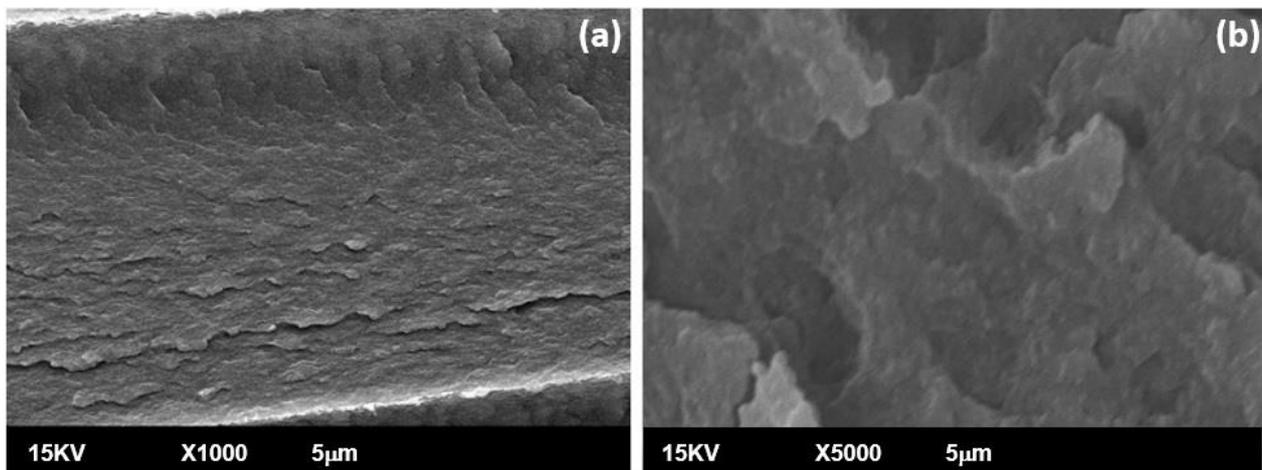


Figura 23: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10/PA10.10 - 3%.

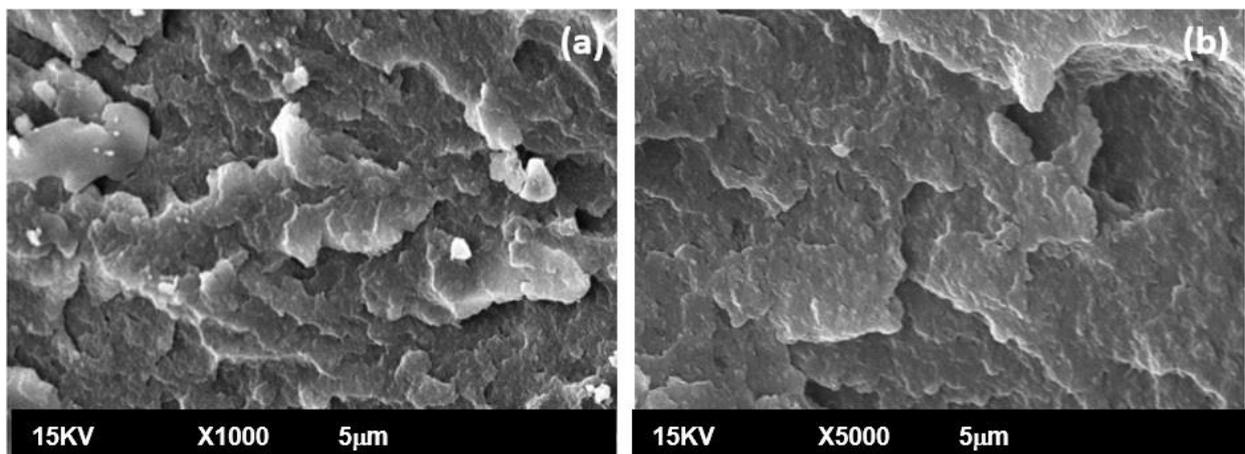


Figura 24: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos compósitos da PA6.10/PA10.10 - 5%.

É possível observar que as superfícies apresentam um aspecto mais liso, o que é um indicativo do comportamento predominantemente frágil dos compósitos. Esses resultados já eram esperados devido à ação fragilizadora da argila, por conferir maior rigidez aos materiais, principalmente em teores mais elevados.

Nas amostras contendo 3% em massa de argila adicionada não se observou contraste suficiente que possa ser relacionado com a presença da nanocarga. No entanto, nos compósitos com 5% de argila em massa, as imagens mostraram pontos claros espalhados na amostra, indicando regiões

de possíveis aglomerações que pode ser atribuído à presença da nanocarga. Esses resultados confirmam a presença dos aglomerados apontados nos difratogramas do DRX indicando a dificuldade de dispersão da argila em concentrações mais altas.

Segundo a literatura, é esperado que durante a extrusão do material, devido ao processo de cisalhamento, a argila se aglomere em determinadas regiões, devido às fortes interações entre as ligações das camadas de silicatos. UTRACK e WILKIE (2014) relata o fato de que, na maioria dos casos, a separação de fases entre o polímero e a argila é o que ocorre de fato, resultando em um aglomerado de partículas.

Em relação aos compósitos de PA6.10/PA10.10, nas micrografias não se observa a separação de fases da blenda, ou seja, a argila não teve interferência nas fases previamente preparadas. Também não são observados tactóides da argila.

No entanto, os resultados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de varredura não são conclusivos para determinar precisamente o grau de dispersão e esfoliação da argila ou classificar as estruturas como intercaladas e esfoliadas.

5.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Para uma mistura de polímeros semicristalinos é muito importante entender como a adição da argila organofílica e o nível de esfoliação dessa mistura afeta o grau de cristalinidade, uma vez que a estrutura cristalina resultante afetará diretamente as propriedades mecânicas e físicas finais, sendo assim a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é útil para analisar o comportamento de cristalização desses materiais (REN et al., 2016).

A partir das análises de DSC, utilizando a taxa de resfriamento de 10°C/min, as propriedades térmicas relacionadas às mudanças de entalpia dos polímeros puros, blendas e seus nanocompósitos tais como: as temperaturas de fusão (T_m), as temperaturas de cristalização (T_c), a entalpia de fusão (ΔH_m), e o grau de cristalinidade (X_c %) foram obtidos e estão apresentados nas tabelas 6 e 7.

5.3.1 Propriedades térmicas dos compósitos de PA6.10 e de PA10.10

A partir das figuras 25 a 28 foram retirados os valores de temperatura de fusão e cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos compósitos de poliamida 6.10 e poliamida 10.10, e estes estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades térmicas das poliamidas e seus compósitos.

Amostras	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PA 6.10 - 0%	192,6 ± 0,7	227,0 ± 0,5	56,32 ± 0,4	22,17 ± 0,5
PA 6.10 - 3%	194,0 ± 0,3	226,3 ± 0,6	50,87 ± 0,8	21,86 ± 0,6
PA 6.10 - 5%	192,8 ± 0,3	226,3 ± 0,3	52,69 ± 0,9	21,83 ± 0,3
PA 6.10 - 8%	192,3 ± 0,4	226,3 ± 0,2	47,32 ± 0,5	20,25 ± 0,2
PA10.10 - 0%	172,1 ± 0,0	203,1 ± 0,5	50,02 ± 0,7	20,5 ± 0,5
PA10.10 - 3%	172,8 ± 0,8	203,2 ± 0,5	51,64 ± 0,7	21,82 ± 0,5
PA10.10 - 5%	172,4 ± 0,8	203,4 ± 0,7	54,35 ± 0,6	23,45 ± 0,7
PA10.10 - 8%	172,6 ± 0,6	203,8 ± 0,4	52,82 ± 0,7	23,53 ± 0,4

Os dados obtidos por meio do DSC e expostos na Tabela 6 exibiram valores de temperatura de fusão das poliamidas similares aos encontrados na literatura. A poliamida 6.10 apresentou uma temperatura de fusão média de 226°C que está dentro da faixa de temperaturas encontradas por MORAN et al. (2016) e por PAGACZ et al. (2016) que obtiveram valores de 230°C e 221°C. Já a poliamida 10.10 apresentou uma temperatura de fusão em torno de 203°C também próxima aos resultados obtidos por PAGACZ et al. (2016) que obteve uma temperatura de 199°C.

Quanto à temperatura de cristalização, a poliamida 6.10 apresentou um valor em torno de 193°C. Resultados semelhantes foram obtidos por MORAN et al. (2016) e PAGACZ et al. (2016) que obtiveram 190°C e 192°C, respectivamente. Já a poliamida 10.10 obteve uma temperatura de cristalização em torno de 177°C, próximo aos resultados apresentados por LIU e YAN (2004), QIAN et al. (2004) e WANG et al. (2006) que obtiveram valores de 177°C, 174°C e 178°C, respectivamente.

Em posse dos valores da Tabela 6, pode-se observar que tanto para a PA6.10 quanto para a PA10.10, de modo geral, a adição da argila contribuiu de forma mínima nos valores de T_c em relação à poliamida pura. Os valores

apresentados foram praticamente idênticos entre si. Resultados semelhantes foram encontrados por GABR e UZAWA (2018) que estudaram nanocompósitos de PA6/montmorilonita e obtiveram tanto para os sistemas nanocompósitos quanto para a PA pura valores de temperaturas de cristalização (T_c) próximos.

Entretanto um pequeno deslocamento para temperaturas maiores é possível ser notado para os compósitos com 3% de argila adicionada. Tal resultado poderia ser um indicativo de que a argila está agindo como agente nucleante. MENG et al. (2008) cita que as cargas inorgânicas têm influências divergentes na cristalização dos polímeros semicristalinos, como a PA, as cargas podem atuar como agentes nucleantes heterogêneos para facilitar a cristalização de polímeros; ou por outro lado, podem impedir o movimento dos segmentos da cadeia polimérica para retardar a cristalização dos polímeros.

Quanto ao grau de cristalinidade (X_c), a adição da argila contribui para um leve aumento da cristalinidade para as composições contendo 3 e 5% de nanocarga, todavia para concentrações maiores tem-se o efeito contrário, ou seja, o grau de cristalinidade das amostras é sensível à presença da carga, do processo de intercalação e/ou esfoliação e das possíveis interações químicas entre as poliamidas e a argila Cloisite 30B (SWAIN; ISAYEV, 2009).

A fase alfa (α) é a fase cristalina termodinamicamente estável nas poliamidas, e como pode ser observada nas figuras 25 e 26 há uma predominância da fase alfa para a maioria das amostras.

No entanto, as análises de DSC revelaram que o pico endotérmico da fusão para a PA10.10 apresenta um padrão bimodal em relação ao observado para a PA6.10, apresentando um pico com temperatura mais baixa (T_{m1}) por volta de 192° e outro com temperatura mais alta por volta de 203° (T_{m2}). A presença do pico endotérmico denominado T_{m1} ligeiramente inferior à T_{m2} está relacionada fusão cristalina da forma cristalina γ da PA10.10. Já a presença do pico endotérmico denominado T_{m2} está relacionada à forma cristalina α da PA10.10. O comportamento para essas temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) sugerem que a forma cristalina α e γ coexistem no compósito formado (OLIVEIRA et al., 2011).

Esse fenômeno foi discutido por alguns autores, como no trabalho de OLIVEIRA et al. (2011) que estudou a influência da argila organofílica na cristalinidade de poliamidas 6, e relatou que a incorporação de argila organofílica favorece a estrutura cristalina e em detrimento à fase α . Isto ocorre devido à morfologia dos silicatos em camadas (tamanho, forma e distribuição) que causa um forte efeito sobre a estrutura e o processo de cristalização, onde a formação da fase γ ocorre pela restrição nos dobramentos de cadeia, causando um distúrbio na formação dos cristais (COELHO; MORALES, 2013).

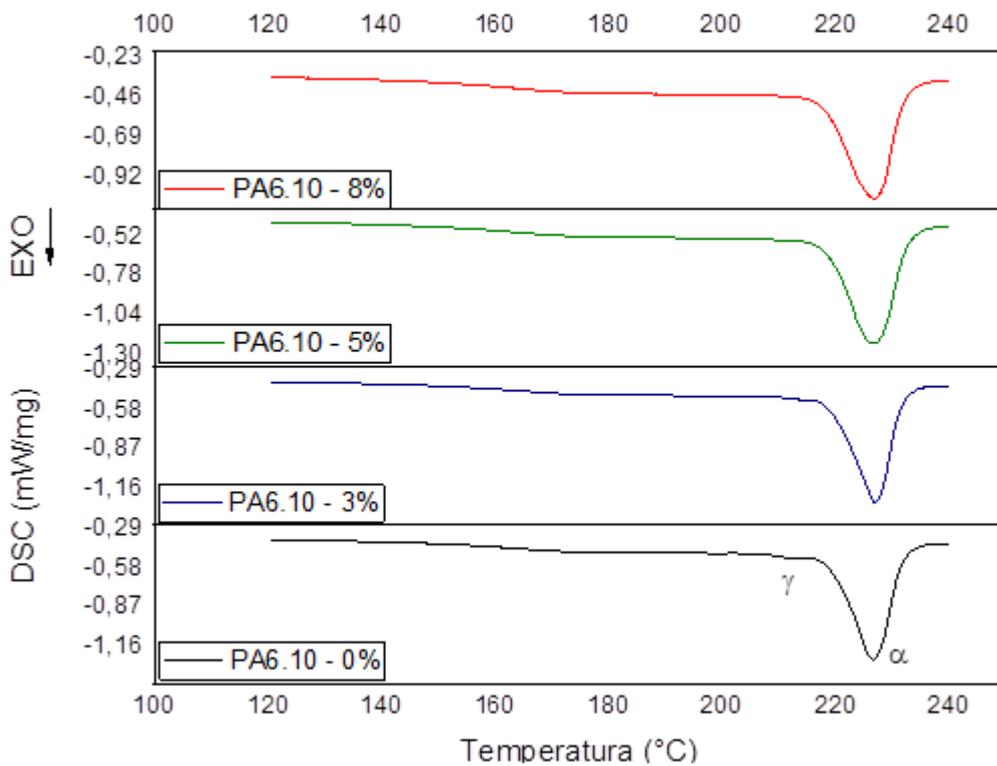


Figura 25 Curvas de aquecimento da poliamida 10.10 e seus nanocompósitos.

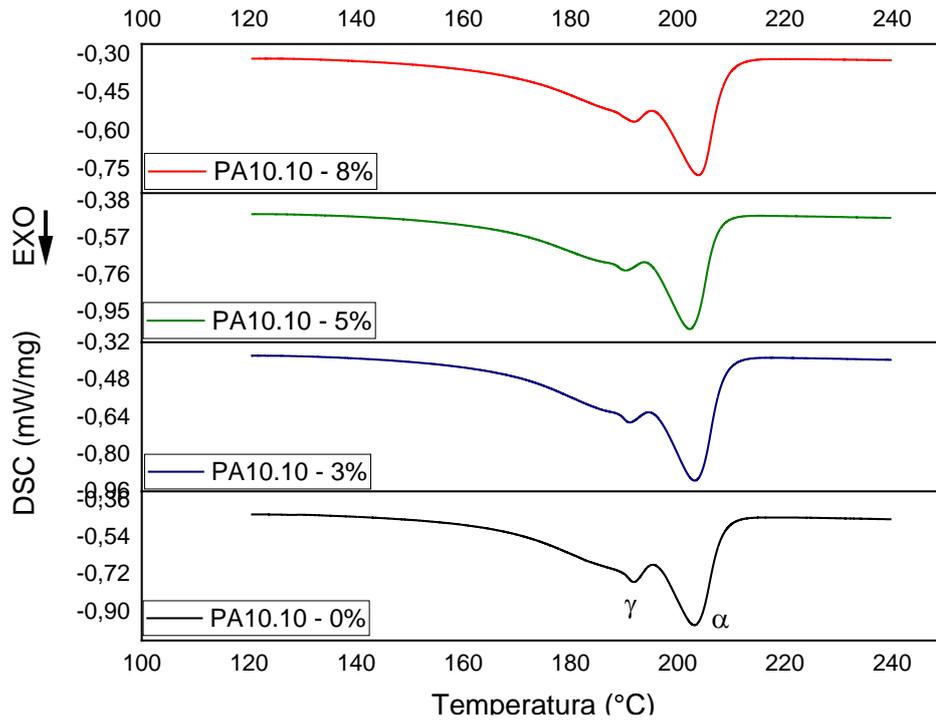


Figura 26: Curvas de aquecimento dos compósitos da poliamida 10.10.

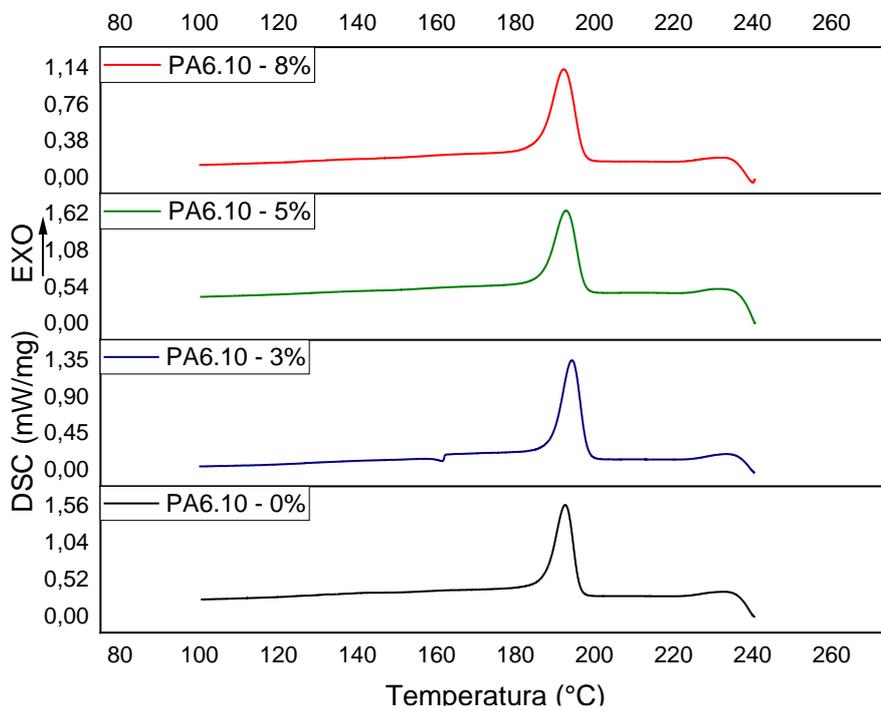


Figura 27: Curvas de resfriamento dos compósitos da poliamida 6.10.

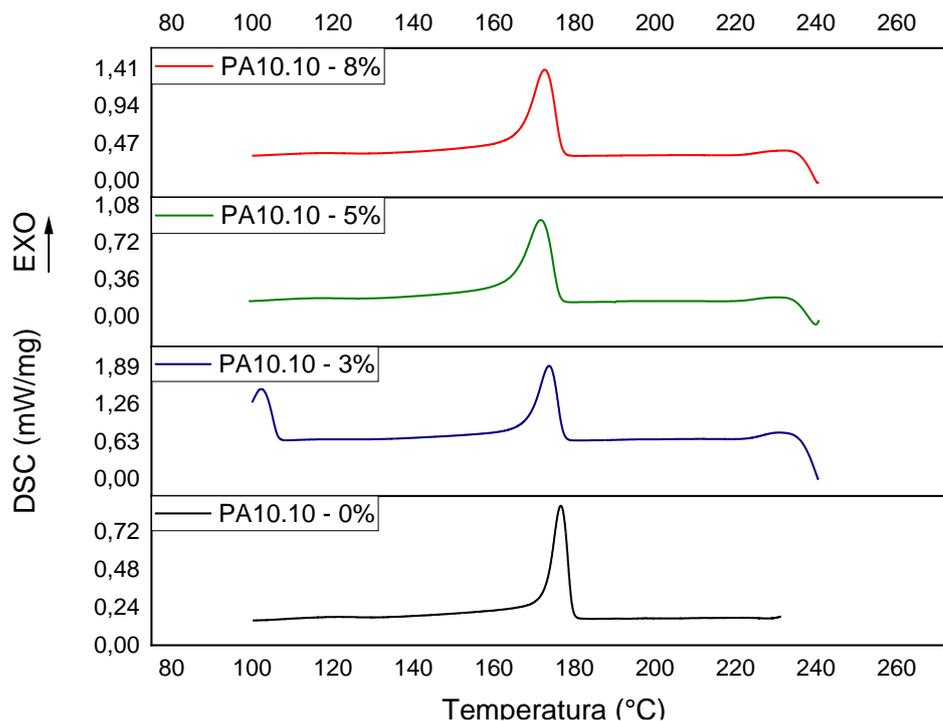


Figura 28: Curvas de resfriamento dos compósitos da poliamida 10.10.

5.3.2 Propriedades térmicas dos compósitos de PA6.10/PA10.10

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos compósitos da PA 6.10/PA 10.10. Os valores foram extraídos das figuras 29 e 30.

Tabela 7: Propriedades térmicas dos compósitos da PA 6.10/PA 10.10.

Composição	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PA6.10 / PA10.10 - 0%	178,0 ± 0,5	189,0 ± 0,2	201,0 ± 0,2	225,2 ± 0,3	56,53 ± 0,9	22,70 ± 0,3
PA6.10 / PA10.10 - 3%	178,7 ± 0,4	189,1 ± 0,4	201,1 ± 0,4	224,6 ± 0,5	52,49 ± 0,8	21,73 ± 0,4
PA6.10 / PA10.10 - 5%	178,4 ± 0,6	189,1 ± 0,5	201,3 ± 0,5	225,7 ± 0,6	52,00 ± 0,7	21,98 ± 0,5
PA6.10 / PA10.10 - 8%	178,1 ± 0,3	187,0 ± 0,4	200,0 ± 0,4	224,6 ± 0,2	53,96 ± 0,7	19,84 ± 0,4

A blenda das poliamidas (PA6.10/PA10.10) exibiu um grau de cristalinidade médio de 22,43%, este valor está dentro do intervalo de valores apresentados na Tabela 6. Ao comparar os dados das tabelas 6 e 7 percebe-se que há um deslocamento da temperatura de cristalização referentes a cada

poliamida na blenda, para valores diferentes ao dos polímeros puros. Tal comportamento indica o caráter miscível dessa blenda, uma vez que se as fases da mistura polimérica fossem imiscíveis entre si, cada poliamida se cristalizaria de forma independente e as temperaturas de cristalização teria o mesmo valor de cada poliamida pura.

Observando as figuras 29 e 30 e os dados da Tabela 7, nota-se que no geral os valores de T_c e T_m não tiveram alterações substanciais com a adição da argila nas blendas. Porém para a blenda com adição de 3% de nanocarga nota-se um pequeno aumento na T_c , nesse sistema a argila pode estar agindo como agente nucleante. Resultados semelhantes foram encontrados por MEHRABZADEH e KAMAL (2002) ao estudar nanocompósitos de blendas de Poliamida 6 e Polietileno. Além disso, pode-se observar que com a adição de nanoargila na blenda PA6.10/PA10.10 tem-se a diminuição dos valores de cristalinidade, pois a carga adicionada dificulta a nucleação diminuindo o grau de cristalinidade dos compósitos. Comportamento similar foi encontrado no trabalho de PASSADOR et al. (2013) que estudou as propriedades térmicas de nanocompósitos de blendas de polietileno de alta densidade (HDPE) com polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e OMMT.

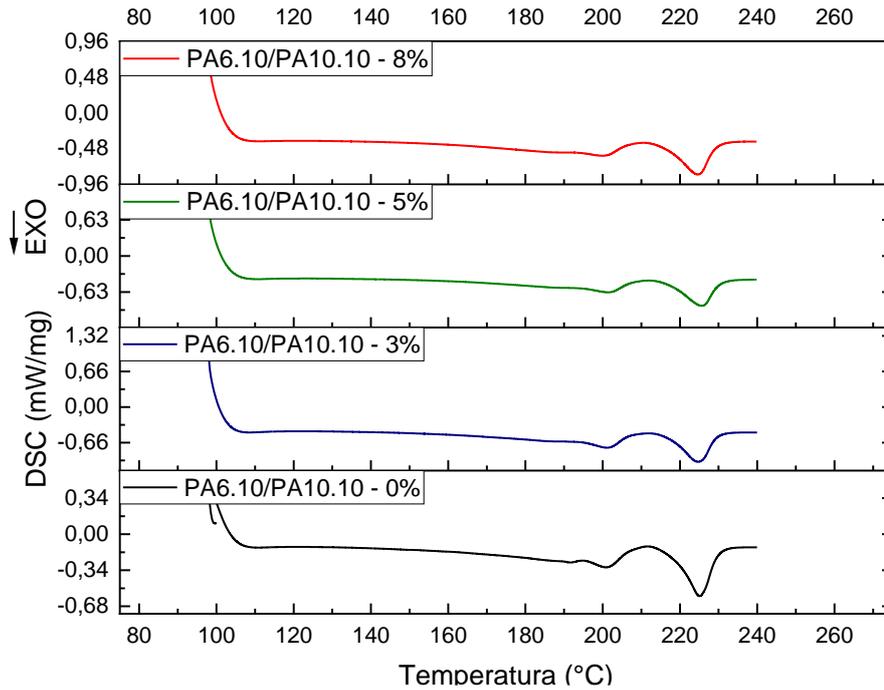


Figura 29: Curvas de aquecimento dos compósitos da PA 6.10/PA 10.10.

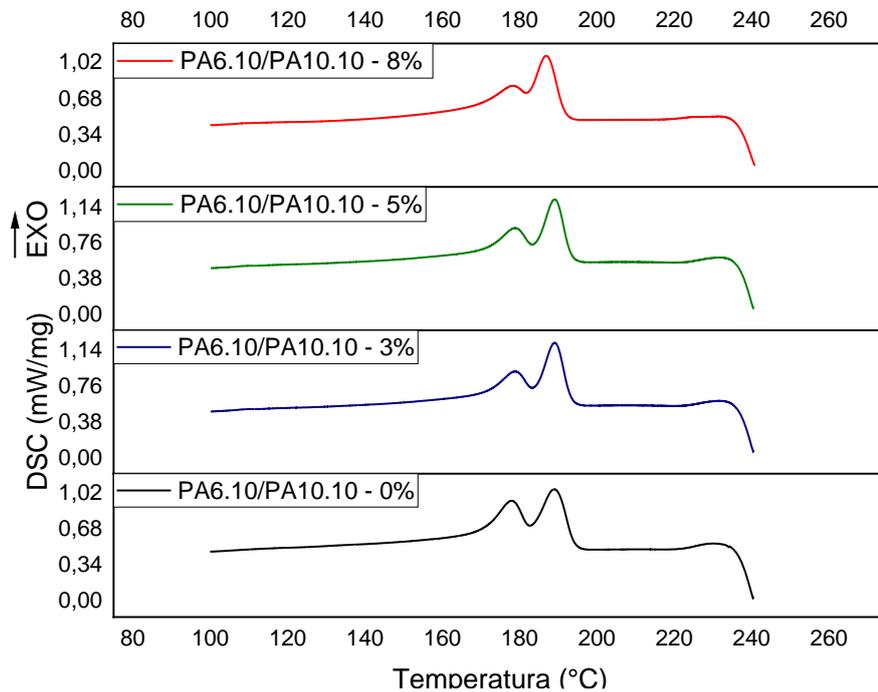


Figura 30: Curvas de resfriamento dos compósitos da PA 6.10/PA 10.10.

5.4 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

No estudo de polímeros, compósitos e blendas poliméricas, a cristalização influencia o processamento e as propriedades dos materiais. A cinética de cristalização não isotérmico é importante, pois embora o tratamento

de cristalização não isotérmico seja mais complexo, ele está mais próximo das condições reais do processamento industrial, uma vez que os processos industriais ocorrem geralmente em um ambiente com contínua mudança de temperatura com o tempo. Portanto, o comportamento de polímeros termoplásticos semicristalinos durante a cristalização não isotérmica, a partir do estado fundido, possui importância tecnológica (BEN SALAH HADJ et al., 2011). A cinética de cristalização dos compósitos de PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10 foram estudadas a partir dos resultados obtidos por DSC.

Os termogramas para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica, nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20°C/min, das poliamidas, de seus compósitos, são apresentados nas figuras 31, 32 e 33 respectivamente. A partir dos termogramas foram obtidos os valores de T_c e ΔH_c para os compósitos de PA6.10, PA10.10 e PA6.10/PA10.10 e estão apresentados nas tabelas 8, 9 e 10.

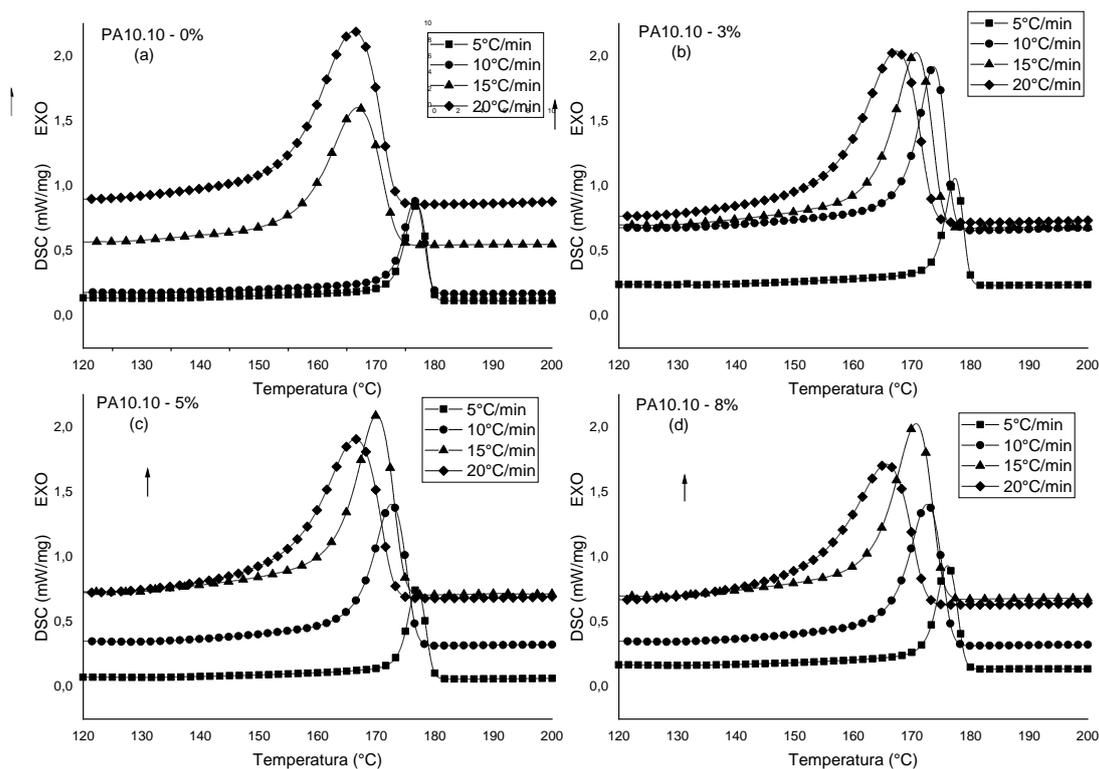


Figura 31: Curvas de resfriamento na formulação: (a) PA10.10 - 0% (b) PA10.10 - 3% (c) PA10.10 - 5% (d) PA10.10 - 8% nas taxas de resfriamento 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min.

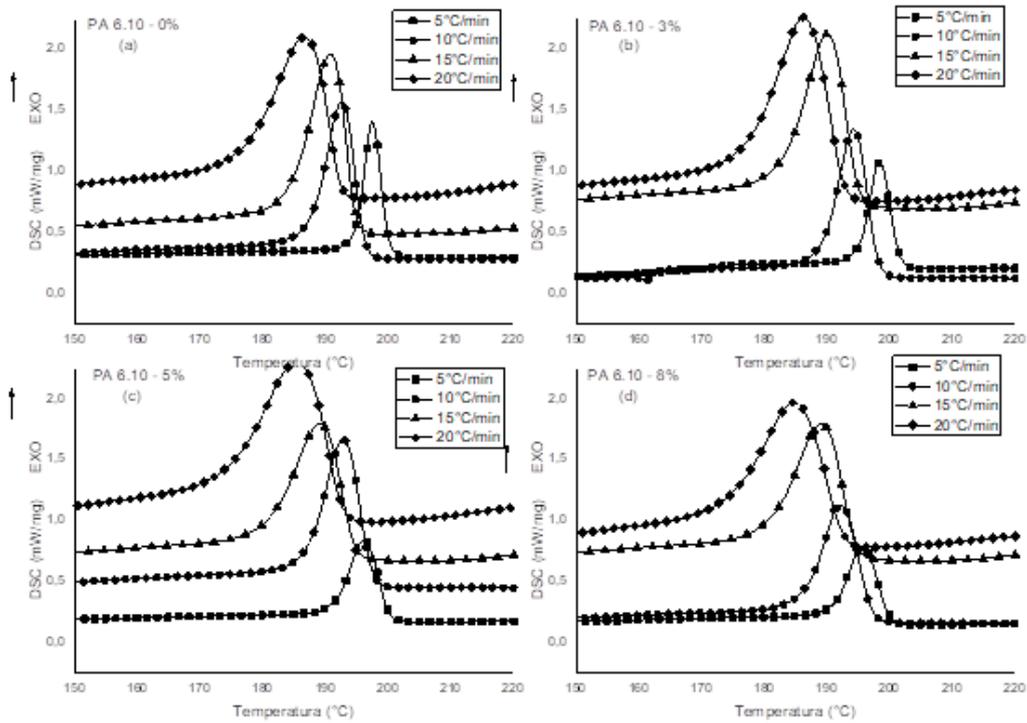


Figura 32: Curvas de resfriamento na formulação: (a) PA6.10 - 0% (b) PA6.10 - 3% (c) PA6.10 - 5% (d) PA6.10 - 8% nas taxas de resfriamento 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min.

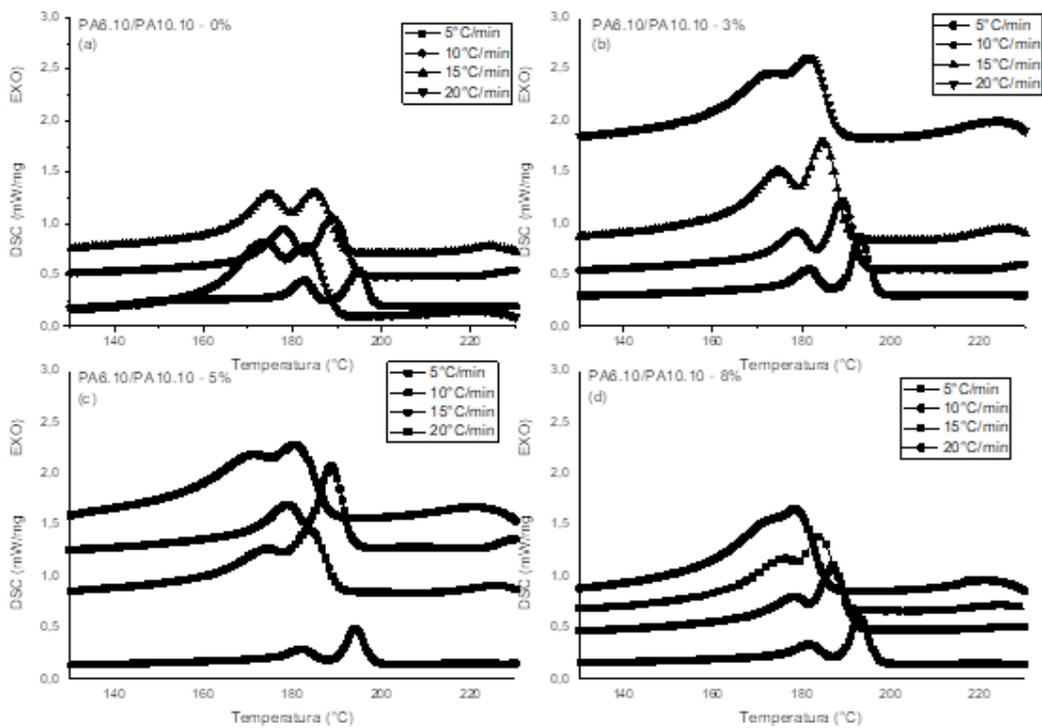


Figura 33: Curvas de resfriamento na formulação: (a) PA6.10/PA10.10 - 0% (b) PA6.10/PA10.10 - 3% (c) PA6.10/PA10.10 - 5% (d) PA6.10/PA10.10

- 8% nas taxas de resfriamento 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min.

Tabela 8: Parâmetros térmicos das amostras dos compósitos de PA 6.10 durante cristalização não isotérmica em diferentes taxas de resfriamento.

Amostra	Composição	$\Phi / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$T_c (^\circ\text{C})$	$\Delta H_c / (\text{J/g})$
PA 6.10	0%	5	197,50 ± 0,3	50,37
		10	192,60 ± 0,7	44,59
		15	191,40 ± 0,4	43,72
		20	190,70 ± 0,9	45,36
	3%	5	187,00 ± 0,6	54,59
		10	198,5 ± 0,0	50,44
		15	194,03 ± 0,3	54,83
		20	190,10 ± 0,8	48,73
	5%	5	187,30 ± 0,8	53,34
		10	196,50 ± 0,3	54,20
		15	192,80 ± 0,3	47,19
		20	188,90 ± 0,2	51,79
	8%	5	186,60 ± 0,4	54,31
		10	196,90 ± 0,5	51,70
		15	193,30 ± 0,4	51,86
		20	187,10 ± 0,5	55,35

Tabela 9: Parâmetros térmicos das amostras dos compósitos de PA 10.10 durante cristalização não isotérmica em diferentes taxas de resfriamento.

Amostra	Composição	$\Phi / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$T_c (^\circ\text{C})$	$\Delta H_c / (\text{J/g})$
PA10.10	0%	5	186,10 ± 0,5	54,95
		10	177,00 ± 0,1	50,22
		15	172,10 ± 0,0	48,53
		20	168,90 ± 0,3	49,32
	3%	5	166,20 ± 0,0	55,29
		10	176,90 ± 0,0	51,02
		15	172,80 ± 0,8	55,71
		20	170,70 ± 0,6	55,60
	5%	5	167,80 ± 0,4	54,57
		10	176,60 ± 0,3	55,30
		15	172,40 ± 0,8	54,13
		20	170,20 ± 0,1	55,82
	8%	5	166,60 ± 0,2	56,89

		10	175,70 ± 0,5	58,84
		15	172,60 ± 0,6	47,14
		20	167,80 ± 0,6	48,90

Tabela 10: Parâmetros térmicos das amostras dos compósitos de PA6.10/PA10.10 durante cristalização não isotérmica em diferentes taxas de resfriamento.

Amostra	Composição	$\Phi / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$T_c (^\circ\text{C})$		$\Delta H_c / (\text{J/g})$
PA6.10/PA10.10	0%	5	182,4 ± 0,1	195,1 ± 0,3	53,21
		10	178,0 ± 0,5	189,0 ± 0,2	54,30
		15	174,8 ± 0,0	184,8 ± 0,5	53,89
		20	173,4 ± 0,0	180,8 ± 0,5	42,55
	3%	5	181,8 ± 0,2	194,0 ± 0,7	52,55
		10	178,7 ± 0,4	189,1 ± 0,4	53,58
		15	175,7 ± 0,7	184,8 ± 0,5	53,57
		20	173,3 ± 0,5	183,3 ± 0,4	48,25
	5%	5	181,8 ± 0,3	194,0 ± 0,5	44,10
		10	178,4 ± 0,6	189,1 ± 0,5	53,34
		15	175,7 ± 0,7	185,3 ± 0,8	47,80
		20	171,3 ± 0,2	180,6 ± 0,4	47,80
	8%	5	182,1 ± 0,2	193,3 ± 0,4	53,77
		10	178,1 ± 0,3	187,0 ± 0,4	50,15
		15	175,5 ± 0,4	183,3 ± 0,3	49,87
		20	164,4 ± 0,5	178,3 ± 0,6	42,31

De acordo com as curvas de cristalização não isotérmica, foi possível verificar que com o aumento das taxas de resfriamento, há uma diminuição na temperatura de cristalização, uma vez que é observado um deslocamento dos picos exotérmicos para temperaturas mais baixas, além disso os picos de cristalização ficam mais largos, devido à heterogeneidade das espessuras lamelares. Isso se deve ao fato de que quando se tem um resfriamento mais rápido, menos tempo será disponível para a nucleação e o crescimento dos cristais. Ou seja, quanto maior for a taxa de resfriamento, menor a faixa de temperatura na qual a cristalização ocorre, portanto, a transformação é controlada pela nucleação. Esta observação pode ser confirmada na Tabela 8 onde estão listadas a temperatura de cristalização (T_c) e a entalpia de cristalização (ΔH_c) de todas as amostras em diferentes taxas de resfriamento. (LIU; WU, 2002).

5.4.1 Cinética de Cristalização não isotérmica dos compósitos de PA6.10 e PA10.10

A cristalinidade relativa (X_t) é obtida através da integração do intervalo de temperatura onde o processo de cristalização em função da temperatura ou do tempo ocorre.

Durante o processo de cristalização não isotérmica, é necessário transformar a escala de temperatura na escala de tempo. A relação entre o tempo de cristalização (t) e a temperatura (T) é dada da seguinte maneira:

$$t = (T_0 - T) / \phi \quad \text{Equação 12}$$

Onde: T_0 : Temperatura de início da cristalização, T : Temperatura final da cristalização, t : tempo de cristalização, ϕ : Taxa de resfriamento

A curva de cristalinidade relativa (X_t) versus t , para as poliamidas puras e seus compósitos com as taxas de 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min estão ilustradas nas figuras 34 e 35 respectivamente.

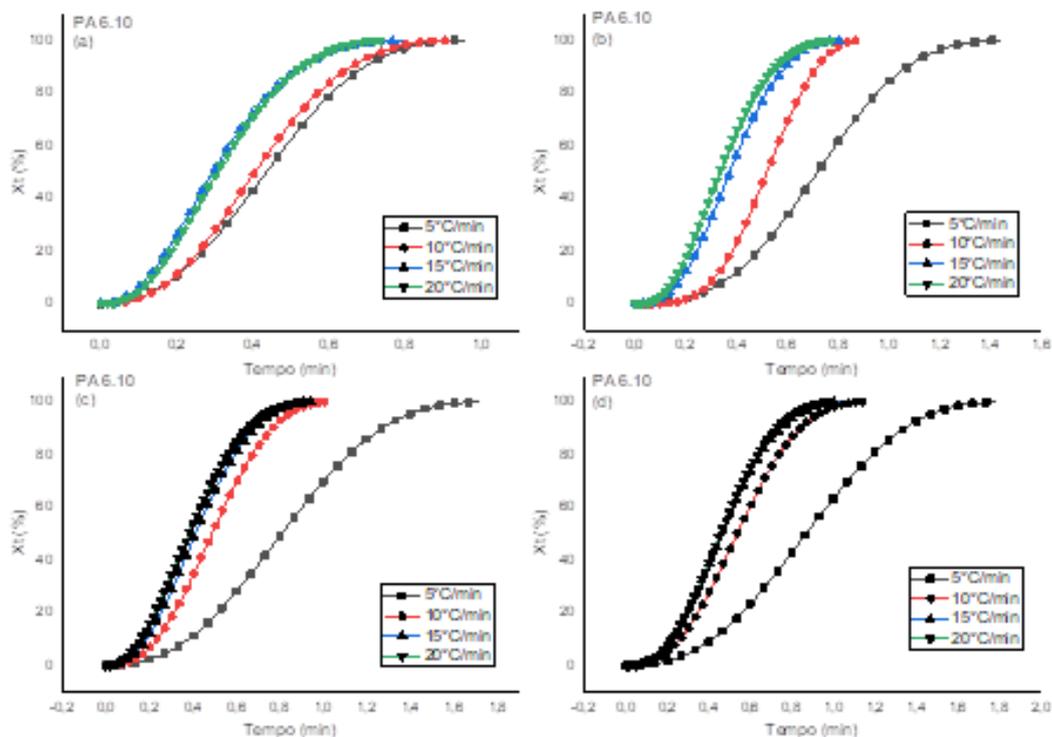


Figura 34: Cristalinidade relativa versus tempo para a cristalização não isotérmica para a composição de (a) PA6.10 - 0% (b) PA6.10 - 3% (c) PA6.10 - 5% (d) PA6.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento.

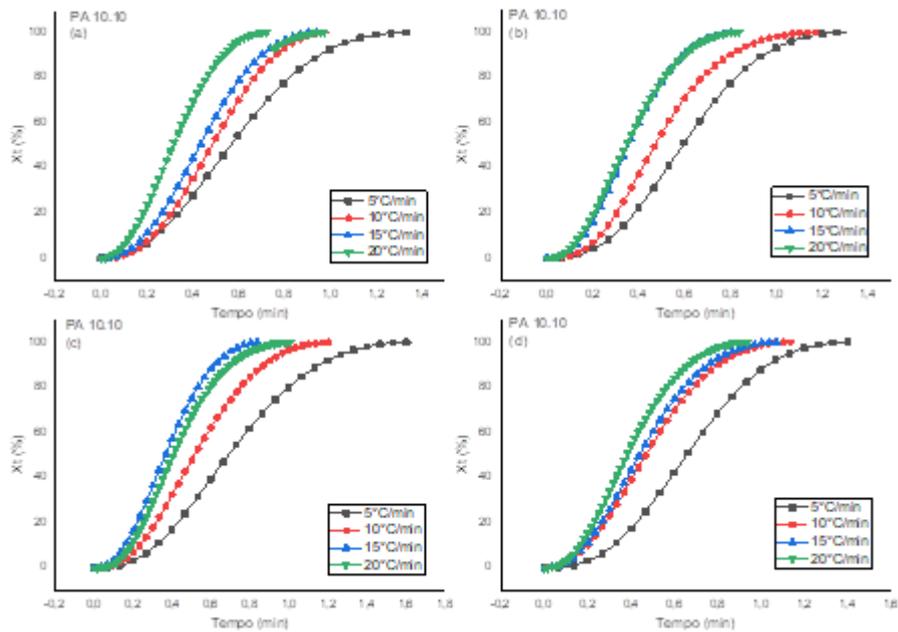


Figura 35: Cristalinidade relativa versus tempo para a cristalização não isotérmica para a composição de (a) PA10.10 - 0% (b) PA10.10 - 3% (c) PA10.10 - 5% (d) PA10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento.

Observa-se que todas as curvas exibem similaridade quanto à forma sigmoidal, indicando a ocorrência de uma cristalização primária durante a fase inicial na qual a formação de cristais segue uma taxa de aceleração rápida até atingir um estágio considerado pseudo-equilíbrio, e a partir desse ponto dá-se início à cristalização secundária no curso posterior, na qual os cristais são formados a uma taxa muito lenta. Verifica-se também que no geral com o aumento das taxas de resfriamento, as formas sigmoidais são deslocadas para valores menores de tempo, isso se deve ao fato de ser necessário um tempo mais curto para completar a cristalização quando se têm taxas maiores (CANEVAROLO JR., 2006; MANDELKERN, 2004).

A forma sigmoidal das curvas sugere que a análise de Avrami modificada é aplicável à cristalização não isotérmica das poliamidas PA6.10 e PA10.10 e de seus nanocompósitos.

Para melhor visualização da influência da taxa de resfriamento sobre o tempo necessário para que ocorra a cristalização, pode-se obter o tempo necessário para que ocorra a cristalização a partir das exotermas de cristalização apresentadas, figuras 34 e 35. Como esse tempo é muito longo,

trabalha-se com o tempo em que a amostra atinge 50% da cristalinidade, o tempo de meia cristalização ($t_{1/2}$), que pode ser calculado diretamente a partir do gráfico da cristalinidade relativa versus tempo e os valores obtidos estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Meio tempo de cristalização $t_{1/2}$ ($X_t = 50\%$) dos polímeros puros, e seus compósitos.

Amostra	ϕ (°C/min)	$t_{1/2}$	Amostra	ϕ (°C/min)	$t_{1/2}$
PA 6.10 0%	5	0,478	PA 10.10 0%	5	0,672
	10	0,461		10	0,499
	15	0,399		15	0,482
	20	0,375		20	0,361
PA 6.10 3%	5	0,857	PA 10.10 3%	5	0,656
	10	0,445		10	0,593
	15	0,479		15	0,415
	20	0,392		20	0,420
PA 6.10 5%	5	0,894	PA 10.10 5%	5	0,817
	10	0,511		10	0,609
	15	0,472		15	0,429
	20	0,460		20	0,526
PA 6.10 8%	5	0,894	PA 10.10 8%	5	0,700
	10	0,572		10	0,570
	15	0,515		15	0,535
	20	0,495		20	0,470

Onde ϕ = taxa de resfriamento

Através dos dados da Tabela 11, observa-se que com o aumento da taxa de resfriamento há uma diminuição dos valores do meio tempo ($t_{1/2}$) para os polímeros puros e todos os compósitos estudados, indicando que há um aumento na velocidade de cristalização, conseqüentemente taxas de cristalização progressivamente mais rápidas à medida que a taxa de resfriamento aumenta. Pela literatura, é esperado a diminuição dos valores de meia cristalização quando há taxas de cristalização mais rápida, QIU et al. (2011) estudaram nanocompósitos de Poliamida 6/Montmorilonita e quanto mais rápida foi a velocidade de resfriamento, menores foram os valores de meia cristalização obtidos, para todos os polímeros puros e nanocompósitos.

Em relação a presença da nanocarga espera-se que a incorporação da nanocarga acarrete na diminuição dos tempos de meia cristalização, quando esta estiver agindo como agente nucleante. Este comportamento indicaria que

a presença das argilas acelerou o seu processo de cristalização. Entretanto neste trabalho tal comportamento não foi obtido, a incorporação da argila elevou os tempos de meia vida.

5.4.2 Cinética de Cristalização não isotérmica do compósito de PA6.10/PA10.10

A curva de cristalinidade relativa (X_t) versus t , para as blendas puras (PA6.10/PA10.10) e seus compósitos com as taxas de 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min está ilustrada na Figura 36.

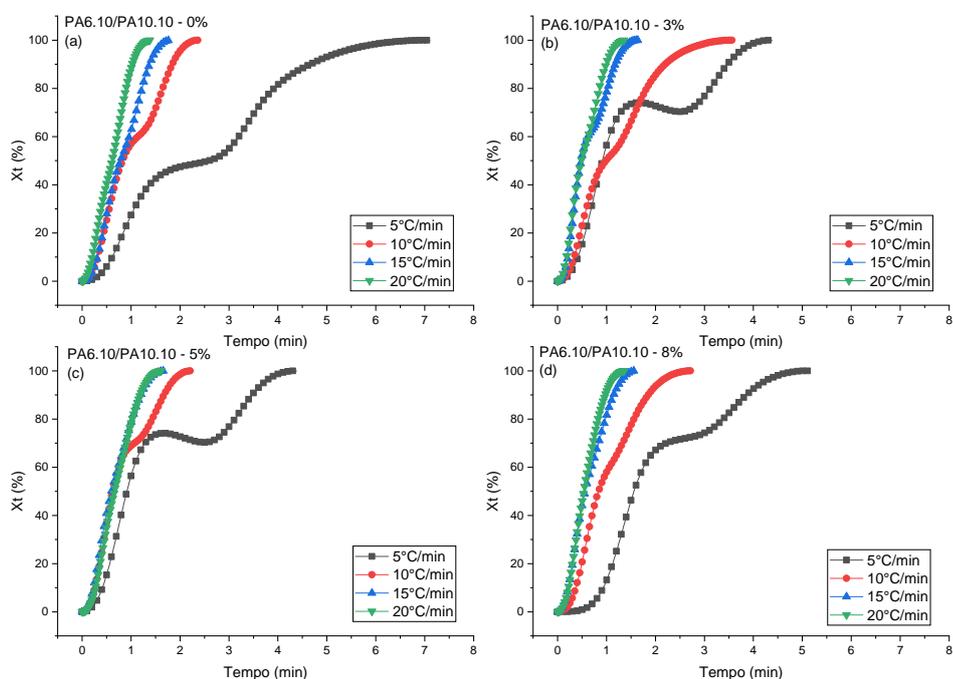


Figura 36: Cristalinidade relativa versus tempo para a cristalização não isotérmica para a composição de (a) PA6.10/PA10.10 - 0% (b) PA6.10/PA10.10 - 3% (c) PA6.10/PA10.10 - 5% (d) PA6.10/PA10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento.

Tabela 12: Meio tempo de cristalização $t_{1/2}$ ($X_t = 50\%$) dos compósitos de PA6.10/PA10.10.

Amostra	Φ (°C/min)	$t_{1/2}$	Amostra	Φ (°C/min)	$t_{1/2}$
PA6.10 / PA10.10 -	5	3,56	PA6.10 / PA10.10 -	5	2,20

0%	10	1,19	5%	10	1,12
	15	0,90		15	0,84
	20	0,70		20	0,81
PA6.10 / PA10.10 - 3%	5	2,19	PA6.10 / PA10.10 - 8%	5	2,55
	10	1,04		10	1,37
	15	0,82		15	0,80
	20	0,69		20	0,68

A Tabela 12 apresenta o tempo de meia cristalização ($t_{1/2}$), obtidos das curvas da Figura 36 para $X_t = 50\%$ para as compósitos de PA6.10/PA10.10. Observou-se que tal qual aconteceu nas poliamidas puras e seus nanocompósitos, que o tempo de meia cristalização ($t_{1/2}$) diminuiu com taxas de resfriamento mais altas para todas as blendas, indicando cristalização mais rápida. Entretanto em relação ao efeito causado pela adição de nanocarga, nota-se que os valores de tempo de meia cristalização não apresentam um padrão definido, o que indicaria que a argila nesse caso não está agindo como agente nucleante. Segundo a literatura, espera-se que a incorporação da nanocarga acarrete no aumento dos tempos de meia cristalização, quando esta estiver agindo como agente nucleante (MANDELKERN, 2001).

Diferentemente do que foi obtido para as poliamidas puras e seus nanocompósitos, nas blendas as curvas obtidas de $X_t \times t$ não apresentaram uma forma sigmoideal bem definida. As curvas (Figura 36) apresentaram algumas inflexões, pois nesse caso, há dois processos de cristalização ocorrendo.

Comparando, em específico, a variação do meio tempo dos sistemas ternários (PA6.10/PA10.10/Montmorilonita) e dos sistemas binários PA6.10/Montmorilonita e PA10.10/Montmorilonitas, para todas as taxas de resfriamento utilizadas, observa-se um aumento no $t_{1/2}$, indicando que a mistura física da blenda (PA6.10/PA10.10) dificultou o crescimento das lamelas dos cristalitos.

5.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA

5.5.1 Modelo de Jeziorny

Para estudar parâmetros cinéticos para o processo de cristalização não isotérmica, vários métodos baseados na equação de Avrami foram desenvolvidos com sucesso. A exemplo do modelo de Jeziorny. Para tornar o modelo de Avrami aplicável ao processo de cristalização não isotérmica, JEZIORNY, (1978) adotou diretamente a equação de Avrami à cinética de cristalização não isotérmica de polímeros. Onde o expoente Avrami n contém informações sobre nucleação e crescimento do cristal, K_t é a constante de taxa de cristalização.

$$1 - X_t = e^{-K_t t^n} \quad \text{Equação 13}$$

A equação 13 pode ser alterada para:

$$\ln [-\ln (1-X_t)] = n \ln t + \ln K_t \quad \text{Equação 14}$$

O modelo cinético de Jeziorny foi utilizado para avaliar a cinética de cristalização não isotérmica dos compósitos utilizando as seguintes matrizes: PA 6.10, PA 10.10 e PA6.10/PA10.10. As figuras 37, 38 e 39 apresentam os gráficos de $\ln[-\ln (1-X_t)]$ versus $\ln t$ das amostras em diferentes taxas de resfriamento. Ao ajustar uma reta para cada curva, determina-se os parâmetros K_t (coeficiente linear), n (coeficiente angular) desta reta (Equação 12), e R^2 (parâmetro de correlação linear).

Considerando o caráter não isotérmico do processo de cristalização investigado, a forma final do parâmetro que caracteriza a cinética da cristalização não isotérmica (K_c) é dada por Jeziorny da seguinte forma:

$$\ln K_c = \ln k / \phi \quad \text{Equação 15}$$

Os resultados dos parâmetros n , k , K_c e R^2 estão apresentados listados nas tabelas 13, 14 e 15.

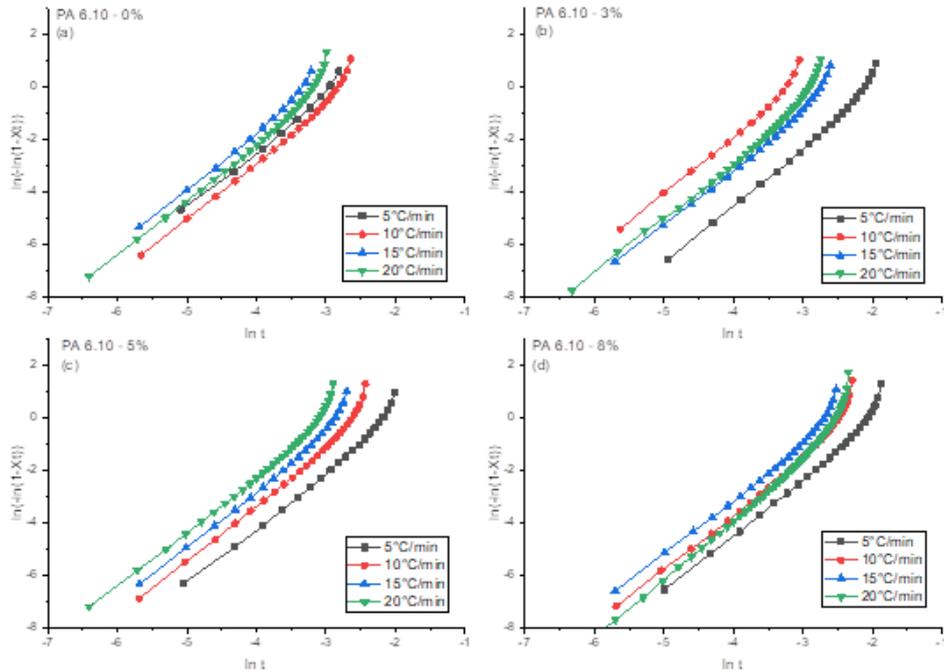


Figura 37: Curvas de Avrami de $\ln(-\ln(1 - X_t))$ versus $\ln t$ para cristalização não isotérmica para a composição (a) PA 6.10 - 0% (b) PA 6.10 - 3% (c) PA 6.10 - 5% (d) PA 6.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento.

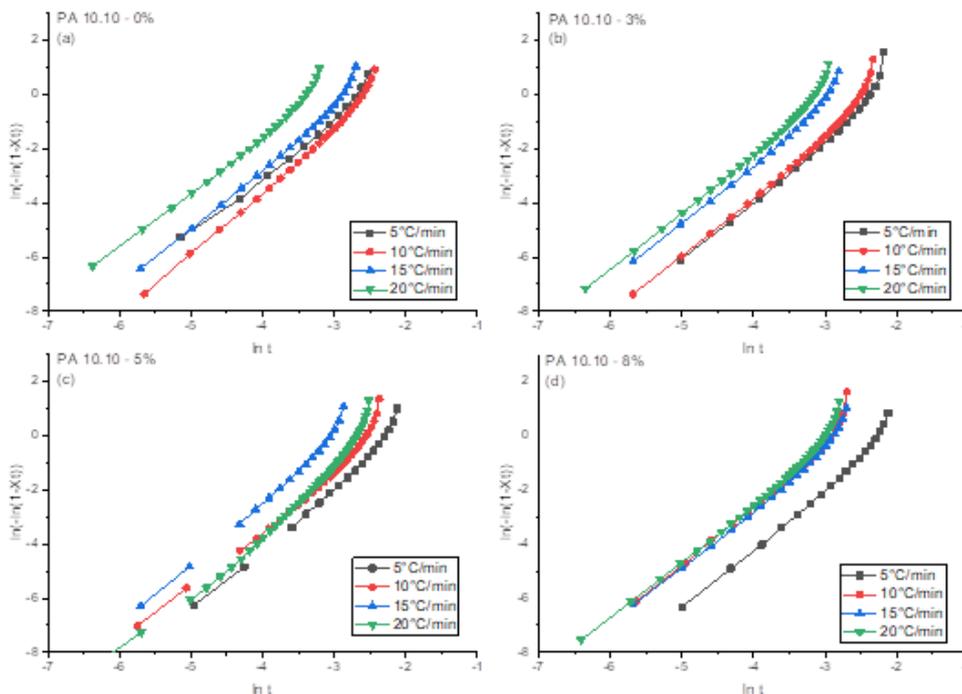


Figura 38: Curvas de Avrami de $\ln(-\ln(1 - X_t))$ versus $\ln t$ para cristalização não isotérmica para a composição (a) PA 10.10 - 0% (b) PA 10.10 - 3% (c) PA 10.10 - 5% (d) PA 10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento.

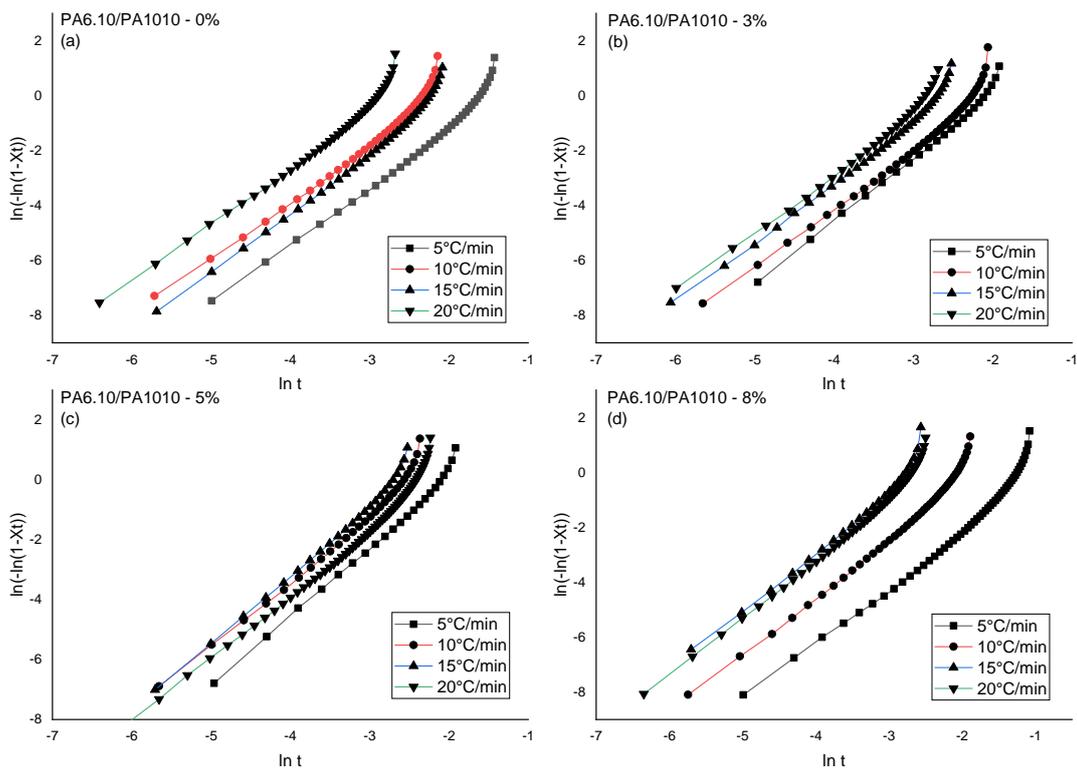


Figura 39: Curvas de Avrami de $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln t$ para cristalização não isotérmica para a composição (a) PA6.10/PA10.10 - 0% (b) PA6.10/PA10.10 - 3% (c) PA6.10/PA10.10 - 5% (d) PA6.10/PA10.10 - 8% nas variadas taxas de resfriamento.

A partir desses gráficos, os parâmetros do modelo foram estimados utilizando os resultados no intervalo de cristalinidade relativa de 1% a 100%. Para todas as amostras foram observadas retas aproximadamente paralelas umas das outras e para a mesma composição, o modelo de Jeziorny apresentou parâmetro de correlação linear (R^2) próximos, o que sugere que o mecanismo de nucleação e as geometrias de crescimento do cristal são semelhantes, apesar das diferentes taxas de resfriamento (TREVÍÑO-QUINTANILLA; KRISHNAMOORTI; BONILLA-RÍOS, 2017).

Considera-se que a interpretação física do parâmetro n (modelo de Jeziorny) não é a mesma do parâmetro n de Avrami, porém alguns autores correlacionam esse parâmetro ao tipo de formação dos cristais. De acordo com a literatura, o expoente de Avrami, n , pode ser igual a 2, 3 ou 4, apontando uma (bastonetes), duas (discos) ou três (esferulitos) dimensões de

crescimento, respectivamente. A morfologia dos polímeros cristalizados obtida indica principalmente a estrutura esferulítica decorrente da nucleação de cristais tridimensionais crescendo radialmente em todas as direções, com um valor n de 3 para nucleação instantânea (CYRAS; D'AMICO; MANFREDI, 2018a; DAS et al., 2018; GROENINCKX; VANNESTE; EVERAERT, 2005; LIU; WU, 2002; QIU et al., 2011).

Tabela 13: Parâmetros obtidos partir do modelo de Jeziorny para os compósitos de PA6.10.

Amostra	Φ (°C/min)	n	Kc	R ²
PA6.10 0%	5	2,264	1,11	0,994
	10	2,319	1,14	0,992
	15	2,336	1,20	0,995
	20	2,358	1,46	0,990
PA 6.10 3%	5	2,344	1,032	0,994
	10	2,357	1,10	0,995
	15	2,365	1,14	0,998
	20	2,364	1,23	0,997
PA 6.10 5%	5	2,321	1,10	0,993
	10	2,344	1,13	0,993
	15	2,354	1,20	0,995
	20	2,395	1,38	0,994
PA 6.10 8%	5	2,355	1,09	0,992
	10	2,378	1,13	0,995
	15	2,396	1,19	0,990
	20	2,509	1,37	0,994

Tabela 14: Parâmetros obtidos a partir do modelo de Jeziorny para o compósito de PA10.10.

Amostra	Φ (°C/min)	n	Kc	R ²
PA1010 - 0%	5	2,242	1,10	0,991
	10	2,367	1,14	0,998
	15	2,374	1,20	0,991
	20	2,418	1,43	0,992
PA1010 - 3%	5	2,372	1,10	0,993
	10	2,444	1,14	0,994
	15	2,451	1,20	0,994
	20	2,461	1,42	0,995

PA1010 - 5%	5	2,325	1,10	0,997
	10	2,337	1,14	0,998
	15	2,475	1,21	0,993
	20	2,547	1,41	0,993
PA1010 - 8%	5	2,301	1,10	0,993
	10	2,339	1,13	0,997
	15	2,343	1,21	0,997
	20	2,355	1,40	0,996

Tabela 15: Parâmetros obtidos a partir do modelo de Jeziorny para o compósito de PA6.10/PA10.10.

Amostra	Φ (°C/min)	n	Kc	R ²
PA6.10/PA10.10 - 0%	5	2,300	1,10	0,990
	10	2,310	1,11	0,992
	15	2,338	1,18	0,998
	20	2,381	1,29	0,992
PA6.10/PA10.10 - 3%	5	2,431	1,09	0,993
	10	2,376	1,13	0,999
	15	2,357	1,18	0,993
	20	2,339	1,39	0,998
PA6.10/PA10.10 - 5%	5	2,431	1,18	0,994
	10	2,360	1,19	0,992
	15	2,423	1,23	0,995
	20	2,340	1,39	0,990
PA6.10/PA10.10 - 8%	5	2,330	1,09	0,994
	10	2,343	1,14	0,991
	15	2,366	1,16	0,998
	20	2,320	1,22	0,996

Através dos resultados, observa-se que há uma variação nos parâmetros n, e Kc com o aumento da taxa de resfriamento, isto indica que o tipo de nucleação e o crescimento dos cristais dependem da velocidade de resfriamento utilizada no processo de cristalização não isotérmico.

No presente trabalho, os valores aparentes do expoente de Avrami, n, estavam no intervalo de 2,21 a 2,55 para os nanocompósitos produzidos com PA 6.10 montmorilonita e PA 10.10/montmorilonita de 2,24 a 2,55 para as os compósitos produzidos com PA6.10/PA10.10/montmorilonita. De acordo com

as tabelas 13, 14 e 15, este parâmetro é influenciado pela taxa de cristalização. No geral, o expoente de Avrami n seguiu o que foi descrito por Jeziorny, que propõe que quanto mais rápido o resfriamento, maior o valor de n . O valor médio de n para todas as formulações foi 2,28 e está de acordo com os valores encontrados em algumas referências (CUI; YAN; WANG, 2005). Esse valor médio indica uma nucleação heterogênea com crescimento bidimensional na forma de discos. Resultado semelhante foi obtido por (DI LORENZO; SILVESTRE, 1999; JEZIORNY, 1978; LIU; WU, 2002).

Em relação a incorporação da nanocarga, não se obteve uma tendência para os valores de n (PAPAGEORGIOU et al. (2014), cita em seu estudo que a incorporação da nanocarga acarreta no aumento nos valores de n para os nanocompósitos, isto é atribuído a diferenciação nos mecanismos de cristalização e a nucleação heterogênea, como mostrado na literatura.

Os valores fracionários encontrados de n são típicos de taxas de crescimento não lineares, as quais podem ser atribuídas a impurezas presentes (nucleação heterogênea) e/ou regimes de crescimento diferentes. A nucleação heterogênea advém da presença de cargas, impurezas, pigmentos, que agem como núcleos de cristalização, diminuindo a energia livre crítica para a estabilização do núcleo e acelerando o processo global de cristalização. A nucleação homogênea é desfavorável termodinamicamente, pois precisa de grandes reduções de temperatura para atingir a energia de ativação necessária para a nucleação. Ademais, na nucleação heterogênea parte da energia necessária é fornecida pelo nucleante (DAS et al., 2018; LIU; WU, 2002; MANDELKERN, 2001).

As curvas apresentaram uma boa relação linear, exceto no curso de cristalização final, esse desvio da linearidade no tempo de cristalização pode indicar a ocorrência de uma cristalização secundária, a qual é causada pelo choque dos esferulitos (impingement) que ocorre em maior intervalo de tempo da cristalização (HEDGE et al., 2013). As curvas que foram resfriadas na taxa de 5°C/min apresentaram menor linearidade, isso pode ser explicado pelo fato de o resfriamento lento levar a formação de cristais mais perfeitos.

O parâmetro cinético de Jeziorny K_c é um indicativo da taxa de cristalização e está condicionado ao mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais. De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 13, 14 e 15, observa-se que para as matrizes e também nos seus compósitos, os valores da constante K_c até uma taxa de resfriamento de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ aumentam com a taxa de resfriamento. No entanto, para a taxa de resfriamento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, pouca diferença é verificada entre as amostras. A taxa de resfriamento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ reduz a mobilidade rapidamente limitando a velocidade de crescimento da fase cristalina, comportamento semelhante foi encontrado no trabalho de JIN et al. (2010). Nas tabelas 13, 14 e 15 também pode-se observar que o valor de R^2 é o coeficiente de determinação e representa uma medida de ajustamento da regressão linear realizada, em relação aos valores observados. O R^2 varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto mais próximo de 1, mais explicativo é o modelo, e melhor ele se ajusta à amostra.

5.6 ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA

A energia de ativação de uma reação química é definida como a quantidade mínima de energia necessária para ativar as moléculas do reagente para uma condição na qual elas podem sofrer a transformação química. Em termos de teoria do estado de transição, a energia de ativação é a diferença na energia contida entre o estado ativado ou de transição e a configuração inicial do reagente (WELLEN; CANEDO; RABELLO, 2011). A energia de ativação pode ser estimada aplicando o método de Kissinger (KISSINGER, 1956). Os valores da energia de ativação (ΔE) das poliamidas puras, seus nanocompósitos e suas blendas e o coeficiente de correlação (r) estão listados na Tabela 16, resultados estes determinados pela inclinação do gráfico de $\ln(\Phi/(T_c)^2)$ versus $1/T_c$.

Tabela 16: Valores da energia de ativação calculada pelo método de Kissinger, ΔE , para a cinética não isotérmica das amostras.

Amostras	$-\Delta E/ \text{kJ/mol}$	R^2
PA 6.10 - 0%	107,56	0,99807
PA 6.10 - 3%	103,57	0,99829
PA 6.10 - 5%	102,57	0,99876

PA 6.10 - 8%	106,64	0,99399
PA 10.10 - 0%	96,97	0,99311
PA 10.10 - 3%	95,92	0,99485
PA 10.10 - 5%	84,55	0,99337
PA 10.10 - 8%	78,03	0,99345
PA6.10/PA10.10 - 0%	102,26	0,99311
PA6.10/PA10.10 - 3%	99,85	0,99485
PA6.10/PA10.10 - 5%	94,65	0,99337
PA6.10/PA10.10 - 8%	92,33	0,99345

Os nanocompósitos apresentaram valores menores para a energia de ativação $|\Delta E|$ em comparação com os valores obtidos para as poliamidas puras. Este resultado é esperado pelo poder nucleante conferido pela argila. Quanto menor for a energia de ativação, mais facilmente o polímero se cristaliza (KUANG; LI; PEI, 2014). PAPAGEORGIOU et al. (2014) estudaram nanocompósitos de PET incorporados com diferentes tipos de argilas, e observou que os valores da energia de ativação para o nanocompósito eram menores do que os valores para o PET puro, indicando que a cristalização do PET foi facilitada pela presença das lamelas das argilas.

6 CONCLUSÕES

Por meio desse estudo, foi possível obter as seguintes conclusões:

- a) As biopoliamidas não apresentaram no DRX picos característicos nas regiões de 22 e 24° o que mostrou que as condições de processamento influenciou na cristalização das poliamidas. Ocorreu o fenômeno de transição cristalina da estrutura α para uma a pseudo-hexagonal o que resultou em uma única região de difração em torno de 20,9°. Fenômeno ficou evidente na curva de aquecimento da PA 10.10 obtida com o DSC;
- b) Em relação a influência da argila na estrutura das poliamidas, os gráficos de DRX mostraram que à medida que a concentração aumenta, há a tendência das estruturas formadas passarem de esfoliadas para intercaladas. Esse aspecto indicou que a formação de agregados de argila pode ocorrer em concentrações maiores. No compósito de PA6.10/PA10.10 observou-se a presença de dois picos que se aglutinaram em um único pico de difração quando a argila foi adicionada;

Em relação a cinética de cristalização:

- c) O modelo de Jeziorny foi adequado para todos os materiais estudados.
- d) Os valores fracionários encontrados de n são típicos de taxas de crescimento não lineares, as quais podem ser atribuídas a impurezas presentes (nucleação heterogênea) e/ou regimes de crescimento diferentes.
- e) Os nanocompósitos apresentaram valores menores para a energia de ativação $|\Delta E|$ em comparação com os valores obtidos para as poliamidas puras. Este resultado é esperado pelo poder nucleante conferido pela argila.

7 TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar a presença de aglomerados de argila na matriz dos polímeros.
2. Realizar as análises de cinética da cristalização não isotérmica usando os modelos cinéticos de Ozawa, e Nakamura, a fim de comparar com os resultados obtidos no modelo cinético de Jeziorny.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 28, n. 1, 2000.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- BARBOSA, R. et al. Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais: Parte I. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, 2010.
- BARRETO LUNA, C. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67, 2015.
- BATTEGAZZORE, D. et al. Mechanical and Barrier Properties Enhancement in Film Extruded Bio-Polyamides With Modified Nanoclay. **Polymer Composites**, v. 40, n. 7, 2019.
- BEDIN ROCETTO, L.; ZENI, M.; NICHELE BRANDALISE, R. Utilização de Elastômeros como Modificadores de Impacto em Poliamidas. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 3, p. 135–147, 2016.
- BEE, S. L. et al. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 57–82, 2018.
- BEN SALAH HADJ, H. et al. Non-isothermal crystallization behavior of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 18, n. 3, 2011.
- BILLMEYER, F. W.; FERINGTON, T. E.; GRACE, W. R. Textbook of Polymer Science, Second Edition (Billmeyer, Fred W., Jr.). **Journal of Chemical Education**, v. 49, n. 7, p. A396, 1 jul. 1972.
- BRITO, A. C. et al. Efeito da adição de PHB na cristalização a frio do PET. **Polimeros**, v. 22, n. 2, p. 111–116, 2012.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127–139, 2011.

- BRYDSON, J. A. **Plastics Materials 7th Edition**. 7th Edition ed. [s.l.] Elsevier Ltd. All, 1999. v. 7
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Callister's materials science and engineering**. 10ª edição ed. [s.l.] LTC, 2020. v. 1
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 5ª ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CHAPMAN, R. D.; CHRUMA, J. L. Nylon Plastics. Em: **Engineering Thermoplastics**. [s.l.] CRC Press, 2020. p. 83–122.
- CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A. Polyamide blend-based nanocomposites: A review. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 3, p. 211–232, 2015.
- COELHO, P. H. DA S. L.; MORALES, A. R. Efeito da Montmorilonita Organofílica na Compatibilização e nas Propriedades Morfológicas, Mecânicas e Térmicas de Blendas de PA6/ PEBD. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, p. 410–416, 2013.
- COLOMBI, B. L. Polimerização da Poliamida 6 , 6: Uma Breve Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2016, p. 121–129, 2017.
- CUI, X.; YAN, D.; WANG, Y. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of novel even-odd nylon 10 11. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 4, 2005.
- CYRAS, V. P.; D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B. Crystallization Behavior of Polymer Nanocomposites. Em: **Crystallization in Multiphase Polymer Systems**. [s.l.] Elsevier, 2018a. p. 269–311.
- CYRAS, V. P.; D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B. Crystallization Behavior of Polymer Nanocomposites. Em: THOMAS, S. et al. (Eds.). **Crystallization in Multiphase Polymer Systems**. 2. ed. Amsterdã: Elsevier, 2018b. p. 269–311.
- CYRAS, V. P.; D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B. Crystallization Behavior of Polymer Nanocomposites. Em: **Crystallization in Multiphase Polymer Systems**. [s.l.] Elsevier, 2018c. p. 269–311.
- DA N. MEDEIROS, V. et al. Development of polyamide6/polyethylene/organoclay nanocomposites: The effect of the PE-g-MA compatibilizer on the rheological behavior of mixture. **Polimeros**, v. 18, n. 4, p. 302–306, 2008.

- DA PAZ, R. A. et al. Polyamide 6/organoclay nanocomposites: Effect of matrix molecular weight on structure and mechanical and thermal- Mechanical properties. **Polimeros**, v. 18, n. 4, 2008.
- DAGLI, S. S.; XANTHOS, M.; BIESENBERGER, J. A. Kinetic studies and process analysis of the reactive compatibilization of nylon 6/polypropylene blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 34, n. 23, p. 1720–1730, 1 dez. 1994.
- DAS, S. et al. Crystallization of Polymer Blend Nanocomposites. Em: **Crystallization in Multiphase Polymer Systems**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 313–339.
- DE ALENCAR MUNIZ GONZAGA, V. et al. Preparation, characterization and photostability of nanocomposite films based on poly(acrylic acid) and montmorillonite. **Materials Research**, v. 21, n. 4, 2018.
- DE OLIVEIRA, M. F. L.; DE OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. M. Nanocompósitos de poliamida 6 e argila organofílica: Estudo da cristalinidade e propriedades mecânicas. **Polimeros**, v. 21, n. 1, p. 78–82, 2011.
- DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Ceramica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.
- DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 24, n. 6, p. 917–950, 1999.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Polymer blend nanocomposites: Effect of selective nanotube location on the properties of a semicrystalline thermoplastic-toughened epoxy thermoset. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 12, p. 1430–1444, 2014.
- DOS SANTOS, C. R. et al. Preparação e caracterização de nanofibras de nanocompósitos de poliamida 6,6 e argila montmorilonita. **Polimeros**, v. 21, n. 5, 2011.
- EERSELS, K.; GROENINCKX, G. Influence of interchange reactions on the crystallization and melting behaviour of polyamide blends as affected by the processing conditions. **Polymer**, v. 37, n. 6, p. 983–989, 1996.
- ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

- FARIDIRAD, F.; AHMADI, S.; BARMAR, M. Polyamide/Carbon Nanoparticles Nanocomposites: A Review. **Polymer Engineering and Science**, 2017.
- GABR, M. H.; UZAWA, K. Mechanical, thermal, and interfacial shear properties of polyamide/nanoclay nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 31, n. 4, 2018.
- GARCÍA-LÓPEZ, D. et al. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. **Polymer**, v. 46, n. 8, 2005.
- GE, H. et al. Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly(L - lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 4, p. 2832–2839, 2013.
- GROENINCKX, G.; VANNESTE, M.; EVERAERT, V. Crystallization, Morphological Structure, and Melting of Polymer Blends. Em: UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer Blends Handbook**. 1st. ed. Dordrecht: Springer Netherland, 2005. p. 203–294.
- HE, M. et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of fully bio-based polyamides. **Polymer Engineering and Science**, v. 56, n. 7, p. 829–836, 2016.
- HEDICKE, K. et al. Crystallisation behaviour of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 3–4, 2006.
- JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by D.S.C. **Polymer**, v. 19, n. 4, p. 1142–1144, 1978.
- JIN, J.; CHEN, S. J.; ZHANG, J. Non-isothermal crystallization kinetics of partially miscible ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene blends. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 3, 2010.
- KANG, X. et al. Studies on crystallization behaviors and crystal morphology of polyamide 66/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, n. 3, p. 756–763, 2005.
- KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217, 1956.
- KUANG, D.; LI, R.; PEI, J. Polyamide 11/poly(vinylidene fluoride)/vinyl acetate-maleic anhydride copolymer as novel blends flexible materials for capacitors. **Polymers**, v. 6, n. 8, p. 2146–2156, 2014.

- LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, 2008.
- LEVCHIK, S. V.; COSTA, L.; CAMINO, G. Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. Part III- Polyamides 6.6 and 6.10. **Polymer Degradation and Stability**, v. 43, n. 1, p. 43–54, 1994.
- LIU, B. et al. The non-isothermal crystallization behavior of polyamide 6 and polyamide 6/HDPE/MAH/L-101 composites. **Journal of Polymer Engineering**, v. 39, n. 2, 2019.
- LIU, T. et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(Aryl Ether Ether Ketone Ketone). **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 3, p. 568–575, 1 mar. 1997.
- LIU, X. et al. Polyamide 6/clay nanocomposites using a cointercalation organophilic clay via melt compounding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 4, 2003.
- LIU, X. et al. Nonisothermal crystallization behavior of highly exfoliated polypropylene/clay nanocomposites prepared by in situ polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 1, p. 162–172, 2011.
- LIU, X.; WU, Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 7, p. 1383–1389, 1 jul. 2002.
- LIU, Z.; YAN, D. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 1010/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 5, p. 861–867, 2004a.
- LIU, Z.; YAN, D. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 1010/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 5, p. 861–867, 2004b.
- LIU, Z.; ZHOU, P.; YAN, D. Preparation and properties of nylon-1010/montmorillonite nanocomposites by melt intercalation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 3, p. 1834–1841, 2004.
- MANDELKERN, L. **Crystallization of Polymers**. [s.l.] Cambridge University Press, 2001. v. 2

- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2004.
- MARTINS, J. C. A.; NOVACK, K. M.; GOMES, A. S. Estudo cinético da cristalização dinâmica de um poliéster líquido-cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 76–80, 1998.
- MCKEEN, L. Polyamides (Nylons). Em: MCKEEN, L. W. (Ed.). **The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers**. Plastics Design Library. 4ª ed. [s.l.] William Andrew Publishing, 2012. p. 183–199.
- MEHRABZADEH, M.; KAMAL, M. R. Polymer-clay nanocomposites based on blends of polyamide-6 and polyethylene. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, n. 6, 2002.
- MELO, J. **DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DESEMPENHO MECÂNICO DE CONCRETOS ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM NANOCOMPÓSITOS**. [s.l.: s.n.].
- MENG, H. et al. Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6. **Polymer**, v. 49, n. 2, 2008.
- MORAN, C. S. et al. Biorenewable blends of polyamide-4,10 and polyamide-6,10. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 45, 2016.
- NEUGEBAUER, F. et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 12 used in laser sintering. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 2, p. 925–933, 2016.
- OLIVEIRA, M. F. L. DE et al. Nanocompósitos de poliamida 6 e argila organofílica: estudo da cristalinidade e propriedades mecânicas. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 78–82, 25 fev. 2011.
- OU, B. et al. Mechanical properties and nonisothermal crystallization kinetics of polyamide 6/functionalized TiO₂ nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 35, n. 2, p. 294–300, 1 fev. 2014.
- OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 150–158, 1971.
- PAGACZ, J. et al. Bio-polyamides based on renewable raw materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, 2016.

- PAI, F. C.; LAI, S. M.; CHU, H. H. Characterization and properties of reactive poly(lactic acid)/polyamide 610 biomass blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 4, p. 2563–2571, 2013.
- PAN, P. et al. Blending effects on polymorphic crystallization of poly(L-lactide). **Macromolecules**, v. 42, n. 9, 2009.
- PAN, P. et al. Nucleation effects of nucleobases on the crystallization kinetics of poly(L-lactide). **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 297, n. 7, p. 670–679, 2012.
- PAPAGEORGIU, G. Z. et al. Effect of clay structure and type of organomodifier on the thermal properties of poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 576, 2014.
- PASSADOR, F. R. et al. Nanocompósitos de blendas hdpe/ldpe e ommt -parte ii: Avaliação das propriedades térmica, óticas e de transporte a gases. **Polimeros**, v. 23, n. 6, 2013.
- PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends: formulation and performance**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2000.
- PIELICHOWSKI, K.; PIELICHOWSKA, K. Polymer Nanocomposites. Em: **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2. ed. Amsterdã: Elsevier Science, 2018. v. 6p. 431–485.
- PIORKOWSKA, E.; RUTLEDGE, G. C. **Preface**. 1st. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- POLKOWSKI, R.; KIZILTAS, A.; UEKI, M. Mechanical Properties of Biorenewable Blends of Polyamide 10,10 and Polyamide 6,10. **SAE Technical Papers**, v. 1, p. 1–14, 2017.
- QIAN, Z. et al. Chain extension of PA1010 by reactive extrusion by diepoxide 711 and diepoxide TDE85 as chain extenders. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 6, 2004.
- QIU, S. et al. Non-isothermal crystallization of monomer casting polyamide 6/functionalized MWNTs nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 9, 2011.
- QIU, Z. Crystallization behavior of miscible semicrystalline polymer blends. Em: **Crystallization in Multiphase Polymer Systems**. 2. ed. Amsterdã: Elsevier Science, 2018. p. 213–237.

- RAMESH, C.; KELLER, A.; ELTINK, S. J. E. A. Studies on the crystallization and melting of nylon-6,6: 1. The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature. **Polymer**, v. 35, n. 12, 1994.
- REN, Q. et al. Toughened polypropylene random copolymer with olefin block copolymer. **Materials & Design**, v. 107, p. 295–301, 5 out. 2016.
- RUEHLE, D. A. et al. Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10. **Polymer**, v. 54, n. 26, p. 6961–6970, 2013.
- SCHOCH, K. F. NYLON PLASTICS HANDBOOK. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 12, n. 5, 2005.
- SILVA, A R. V; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 26–35, 2008.
- SWAIN, S. K.; ISAYEV, A. I. PA6/Clay nanocomposites by continuous sonication process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 4, 2009.
- TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.
- THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. v. 1
- TREVIÑO-QUINTANILLA, C. D.; KRISHNAMOORTI, R.; BONILLA-RÍOS, J. Flash DSC crystallization study of blown film grade bimodal high density polyethylene (HDPE) resins. Part 2. Non-isothermal kinetics. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 55, n. 24, 2017.
- TUTTLE, M. E. **Structural analysis of polymeric composite materials**. 2nd. ed. New Jersey: Chapman and Hall/CRC, 2012.
- UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. 1st. ed. Dordrecht: Springer Netherland, 2014a.
- UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. [s.l.] Springer, Dordrecht, 2014b.

- VILLADA, H.; ACOSTA, H. A.; VELASCO, R. J. Biopolymers naturals used in biodegradable packaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 12, n. 4, p. 5–13, 2007.
- WANG, B. et al. Crystallization behavior of carbon nanotubes-filled polyamide 1010. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 5, 2006.
- WANG, M. S.; HUANG, J. C. Nylon 1010 properties and applications. **Journal of Polymer Engineering**, v. 13, n. 2, p. 155–174, 1994.
- WANG, Y. et al. Crystallization of polyamide 56/polyamide 66 blends: Non-isothermal crystallization kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 26, p. 1–15, 2018.
- WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E.; RABELLO, M. S. Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 9, 2011.
- WINNACKER, M.; RIEGER, B. Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 37, n. 17, 2016.
- XIA, L. et al. Thermal-oxidative degradation and accelerated aging behavior of polyamide 6/epoxy resin-modified montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 19, 5 out. 2014.
- XIE, Q. et al. Fractional crystallization kinetics and formation of metastable β -form homocrystals in poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) racemic blends induced by preceedingly formed stereocomplexes. **Macromolecules**, v. 52, n. 12, 2019.
- YANG, Z. et al. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.
- YEBRA-RODRÍGUEZ, A. et al. Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 91–97, 1 jan. 2009.
- ZENG, H. et al. In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior. **Polymer**, v. 47, n. 1, 2006.
- ZHANG, H. XIN et al. Isothermal-crystallization kinetics and spherulite growth of aliphatic polyketone/polyamide-6 blends. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 35, n. 6, p. 782–792, 2017.

ZHANG, X.; YANG, G.; LIN, J. Crystallization behavior of nylon 11/montmorillonite nanocomposites under annealing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 6, p. 5483–5489, 2006.