

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CRISTIANE RAMOS DOS SANTOS

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE
COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIAMIDA 12 E
MONTMORILONITA**

**SÃO CRISTÓVÃO- SE
2014**

CRISTIANE RAMOS DOS SANTOS

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE
COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIAMIDA 12 E
MONTMORILONITA**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wilton Walter Batista

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

**SÃO CRISTÓVÃO- SE
2014**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237p Santos, Cristiane Ramos dos
Propriedades reológicas e mecânicas de compósitos e
nanocompósitos poliamida 12 e montmorilonita / Cristiane Ramos dos
Santos ; orientador Wilton Walter Batista. – São Cristóvão, 2014.
100 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade
Federal de Sergipe, 2014.

1. Matéria - propriedades. 2. Nanocompósitos (Materiais) – propriedades
reológicas. 3. Nanocompósitos (Materiais) – propriedades mecânicas. I.
Batista, Wilton Walter, orient. II. Título.

CDU 66.095.26

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS E
NANOCOMPÓSITOS POLIAMIDA 12 E MONTMORILONITA .

Cristiane Ramos dos Santos

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. Wilton Walter Batista



Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida



Prof. Dr. Edcleyde Maria Araújo

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

ABRIL/2014

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu querido avô Manoel Antônio por ensinar-me com mansidão e honradez os mais importantes valores morais.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus.

Aos meus amados avós, aos meus pais, Divací e Lindalva, e irmãos, Willams, Jefferson e Williane, pelo apoio e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus queridos amigos Marcelo Oliveira e Shirlei Santana.

A toda a minha família e parentes pela força, carinho e amor. Em especial a minha tia Josete Ramos.

A todos os meus irmãos da Igreja O Brasil para Cristo pelo carinho e orações.

Ao meu orientador querido, Wilton Walter Batista, pelos ensinamentos e confiança.

Aos professores Marcelo Massayoshi e Zora Ionara pelo desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos professores do DCEM e da UFS pelos ensinos e conselhos.

Aos meus colegas e amigos do DCEM, aos secretários e funcionários, em especial a Edinaldo Cavalcante, e aos colegas e amigos de pesquisa do P2CEM, em especial ao Dr. José Rezende e a Dr. Liliane Cardoso pelas contribuições neste trabalho.

A todos que me ajudaram de forma direta ou indireta para obtenção deste estudo.

Às empresas Evonik Industries AG, CooperStandard Brasil Automotive, Soleminas Indústria e Comércio de Minerais e Plasteng Ltda pelas doações de material.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIAMIDA 12 E MONTMORILONITA

Cristiane Ramos dos Santos

Abril/2014

Orientador: Prof. Dr. Wilton Walter Batista

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Este trabalho estudou as propriedades reológicas e mecânicas de poliamida 12 modificadas com montmorilonitas, sendo uma montmorilonita organofílica comercial (I44P) e montmorilonita sódica (bentonita) modificada por diversas rotas. Para a matriz de poliamida, foram utilizadas duas poliamidas 12, sendo uma virgem e a outra reprocessada oriunda de rejeito de linhas de transporte de fluídos em veículos automotores. Foram preparadas dez composições diferentes em extrusora monorrosca e, posteriormente, moldados corpos de prova por injeção. Para as formulações de poliamida 12 reprocessada, foram adicionados 5 e 7% em massa de montmorilonita organofílica comercial e para a poliamida 12 virgem, 3 e 5%. Para esta mesma matriz de poliamida virgem, também foram estudadas formulações com 3 e 5% em massa das bentonitas tratadas com agente titanato. A formação de estrutura de nanocompósitos foi avaliada por difração de raios-X. Para todas as formulações desenvolvidas, foram realizados ensaios mecânicos e reológicos, e seus resultados correlacionados com: as matrizes de poliamida, o teor e os tratamentos das argilas. A dispersão da argila e a morfologia da superfície de fratura foram avaliadas por MEV. Os resultados das análises mostraram comportamentos mecânicos e reológicos distintos em função do tipo de matriz, grau de dispersão das argilas, o teor e o tipo de tratamento das argilas. Houve formação de nanocompósitos para poliamida 12 modificada com a argila I44P e de compósitos para poliamida 12 modificada com bentonitas. As propriedades reológicas confirmam o aumento das propriedades elásticas dos nanocompósitos devido à restrição a mobilidade macromolecular. A adição da montmorilonita organofílica comercial (I44P) promoveu o aumento da rigidez dos nanocompósitos sem perdas significativas da tenacidade.

Palavras-Chave: propriedades reológicas, propriedades mecânicas, poliamida 12, montmorilonita, nanocompósitos.

RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE AND
NANOCOMPOSITES POLIAMIDA 12 AND MONTMORILLONITE

Cristiane Ramos dos Santos

April/2014

Advisors: Dr. Wilton Walter Batista

Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

This work studied the rheological and mechanical properties of polyamide 12 modified montmorillonite clays and bentonita (the organo-modified commercial montmorillonite and a bentonite modified by various routes. Two polyamides 12 were used for the polyamide matrix, a virgin and another reprocessed. The polyamide 12 reprocessed was derived from tailings lines of fluid transport in automotive vehicles. Ten different compositions were prepared in single-screw extruder, and subsequently molded test specimens by injection. For formulations reprocessed polyamide 12, were added 5 to 7 wt.% of a commercial organo-modified montmorillonite (I44P) and the virgin polyamide 12 , 3 and 5 wt.%. For virgin polyamide matrix, also formulations were studied with 3 and 5% by weight of bentonite treated with Agent Titanate. The nanocomposite structure formation was evaluated by X-ray diffraction. For all developed formulations, mechanical and rheological tests, and their results were correlated performed: polyamide matrices, the content and the treatments of the clays. Clay dispersion and morphology of the fracture surface were analyzed by SEM. The analysis results showed distinct mechanical and rheological behaviors depending on the type of matrix, the degree of dispersion of clay, content and type of treatment of clays. There was formation of nanocomposites for polyamide 12 modified with I44P clay and composites for polyamide 12 modified bentonite. The rheological properties confirm the increase of the elastic properties of the nanocomposites due to the restriction to macromolecular mobility. The addition of organophilic commercial montmorillonite (I44P) promoted the increased stiffness of the nanocomposites without significant loss of toughness.

Keywords: rheological properties, mechanical properties, polyamide 12, montmorillonite, nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da poliamida 12 (ALEXANDREA et al., 2009).....	6
Figura 2. Estrutura cristalina da montmorilonita adaptada, sem a representação dos átomos de silício (CHOUDALAKIS et al., 2009).....	10
Figura 3. Representação esquemática dos tipos de estrutura de nanocompósitos. (a) intercalada (b) intercalada-esfoliada (c) esfoliada (CHOUDALAKIS et al., 2009).	13
Figura 4 - Gráficos de (a) tensão versus tempo, (b) deformação versus tempo e (c) compliância versus tempo num ensaio de fluência sob cisalhamento. MACOSKO (1994).	25
Figura 5 – Estrutura molecular do agente titanato LICA 12WE33.	28
Figura 6 - Fluxograma geral da parte experimental.	29
Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos de tratamento da bentonita.	30
Figura 8 - Elemento de mistura MADDOCK na zona de dosagem da rosca.	31
Figura 9 - Visão geral da extrusora monorrosca utilizada no desenvolvimento das misturas.....	32
Figura 10 - Fotografia dos tubinhos de onde originou a poliamida reprocessada, a sua moagem em moinho de facas.	33
Figura 11 - Fotografia da disposição das cavidades dos corpos de prova no porta-molde conforme layout ISO A.	33
Figura 12 - Fotografia da máquina injetora BATTENFELD HM 45/210 do DCEM.	34
Figura 13 - Disposição do corpo de prova injetado no goniômetro do difratômetro de raios-X do DCEM. No lado esquerdo a fonte de raios-X.....	35
Figura 14 - Máquina Universal de Ensaios do INSTRON 3367 do DCEM.....	36
Figura 15 - Máquina de impacto pendular CEAST 9050 (esquerda) e entalhador CEAST NOTCHVIS da CEAST (direita).....	37
Figura 16 - Fotografia do reômetro oscilatório Anton Paar MCR 302 do DCEM.....	38
Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JCM-5700 Carry Scope do DCEM.....	38
Figura 18 - Difratogramas de raios X das argilas, montmorilonita organofílica comercial (I44P) e bentonitas ativada (BA) e natural (BN) sem titanato e com titanato (BA-Ti e BN-Ti).	39

Figura 19 - Difratogramas de raios-X. (a) bentonita (BN) e composto V-5BN; (b) bentonita (BA-Ti) e composto V-3BA-Ti; (c) bentonita (BA) e composto V-3BA; (d) bentonita (BN-Ti) e composto V-5BN-TI.....	40
Figura 20 - Difratogramas de raios X da argila montmorilonita comercial (I.44P) e dos compostos poliamida 12 reprocessada (R-5C e R-7C) e virgem (V-3C e V-5C).	41
Figura 21 - Perfis de viscosidade complexa das poliamidas processadas (100R e 100V) e da poliamida 12 virgem como recebida (<i>pellet</i>).	43
Figura 22 - Perfis de viscosidade complexa da poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos para teores de 5 e 7% em massa de argila organofilica comercial.	44
Figura 23 - Perfis de viscosidade complexa da poliamida 12 pura virgem e seus compostos para teores de 3 e 5% em massa de argila organofilica comercial.	45
Figura 24 - Perfis de viscosidade complexa em função da frequência angular da poliamida 12 pura virgem e seus compostos para teores de 3 e 5% em massa de argila bentonita sem e com tratamento superficial.	46
Figura 25 - Perfis de viscosidade complexa em função da frequência angular da poliamida 12 pura virgem e seus compostos a 5% em massa das argilas comercial e bentonita.	47
Figura 26 - Perfis do módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e reprocessada.	48
Figura 27 - Perfis do módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com montmorilonita organofilica comercial.	49
Figura 28 - Perfis do módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com montmorilonita organofilica comercial.	49
Figura 29 - Perfis do módulo de armazenamento em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com bentonita.	50
Figura 30 - Perfis do módulo de armazenamento em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com as argilas montmorilonita organofilica comercial e a bentonita.	51
Figura 31 - Análise da intersecção das curvas dos módulos ($G' = G''$) para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com incorporação da montmorilonita organofilica comercial.	53

Figura 32 - Análise da intersecção das curvas dos módulos ($G' = G''$) para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com incorporação da montmorilonita organofílica comercial	54
Figura 33 - Análise da intersecção das curvas dos módulos ($G' = G''$) para poliamida 12 pura virgem e seus compostos de bentonita	55
Figura 34 - Curvas de compliância em fluência das poliamidas 12 puras, virgem e reprocessada.....	57
Figura 35 - Curvas de compliância em fluência para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com 5 e 7% em massa de argila comercial.....	58
Figura 36 - Curvas de compliância em fluência para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila comercial.....	58
Figura 37 - Curvas de compliância em fluência para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila bentonita.....	59
Figura 38 - Curvas de compliância em fluência para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 5% em massa das argilas comercial e bentonita.....	59
Figura 39 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo das poliamidas 12 puras virgem e reprocessada.....	61
Figura 40 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com 5 e 7% em massa de argila comercial (γ_r – deformação recuperada).....	61
Figura 41 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila comercial	62
Figura 42 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila bentonita	62
Figura 43 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 5% em massa das argilas comercial e bentonita.....	63
Figura 44 - Aspecto da fratura após ensaio de impacto. (a) imagens dos corpos de prova de impacto dos compósitos poliamida 12 virgem com bentonitas; e (b) imagens dos corpos de prova de impacto dos nanocompósitos poliamida 12 reprocessada com montmorilonita organofílica comercial	66

Figura 45 - Imagens de MEV da superfície de fratura do composto poliamida 12 virgem com 5% de bentonita natural (V-5BN). (a), (b) e (c) imagens da região central da superfície de fratura do corpo de prova para diferentes ampliações com indicação de aglomerados de argila e microvazios na matriz de poliamida 12.....	69
Figura 46 - Imagens de MEV da superfície de fratura do composto poliamida 12 virgem com 5% de bentonita ativada e tratada com titanato (V-5BN-TI). (a) e (b) imagens da região central da superfície de fratura do corpo de prova do compósito V-5BN-TI com indicação dos aglomerados de argila e dos microvazios; (c) imagem da superfície de fratura do compósito V-5BN para comparação de morfologia com o compósito V-5BN-TI.	70
Figura 47 - Imagens de MEV da superfície de fratura do composto poliamida 12 reprocessada e 5% de montmorilonita organofílica comercial (R-5C). (a) imagem da região central da superfície de fratura do corpo de prova com indicação dos fragmentos de argila; (b) e (c) regiões microfibrosas.....	71
Figura 48 - Imagens de MEV da superfície de fratura do nanocompósito poliamida 12 virgem com 5% de montmorilonita organofílica comercial (V-5C). (a) e (b) imagens da região central da superfície de fratura do corpo de prova com indicação dos fragmentos de argila; (c) região de ruptura final com microfibras.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades das poliamidas conforme o fabricante.....	28
Tabela 2. Nomenclatura e composição dos compostos preparados.....	31
Tabela 3- Condições de moldagem dos corpos de prova.	34
Tabela 4 - Média dos resultados obtidos no ensaio de tração e impacto.....	64

NOMENCLATURA

Letras Gregas

γ – deformação em fluência

γ_r – deformação recuperada

ϵ – deformação em tração

σ – tensão

ω – frequência angular

η^* – viscosidade complexa

Abreviações

DRX – difração de raios X.

DSC – calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

E – módulo de elasticidade

Fig. – figura

G' – módulo de armazenamento

G'' – módulo de perda

J(t) – complância em fluência

MEV – microscopia eletrônica de varredura

I.44P ou C – argila montmorilonita organofílica comercial

RI – resistência ao impacto

t – tempo

Siglas

ASTM – American Society for Testing and Material

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA.....	xiv
SUMÁRIO.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 Poliamidas	5
3.1.1 Poliamida 12	5
3.2 Plastificantes.....	7
3.2.1 Influência do Uso de Plastificantes nas Propriedades dos Polímeros.....	7
3.2.2 Mecanismos de Plastificação dos Polímeros	8
3.3 Cargas	9
3.3.1 Argila Bentonítica.....	9
3.4 Compósitos Poliméricos.....	10
3.5 Nanocompósitos Poliméricos	11
3.5.1 Obtenção de Nanocompósitos por Intercalação no Estado Fundido	14
3.6 Etapas de Mistura e Processamento dos Polímeros.....	14
3.7 Propriedades Mecânicas	16
3.8 Propriedades Reológicas.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Materiais	27
4.1.1 Poliamidas 12 reprocessada e virgem.	27
4.1.2 Argila Montmorilonita Comercial (Montmorilonita Organofílica)	27
4.1.3 Argila Montmorilonita Sódica (Argila Bentonítica Sódica)	28
4.1.4 Agente de acoplamento à base de titanato LICA 12 WE33.....	28
4.2 Metodologia.....	29
4.2.1 Tratamento e Modificação da Montmorilonita Sódica (Bentonita)	30
4.2.2 Preparação das Formulações por Extrusão em Rosca Simples.....	31
4.2.3 Moldagem dos Corpos de Prova por Injeção.....	33

4.2.4	Difratometria de Raios X	35
4.2.5	Ensaio de tração uniaxial e impacto pendular IZOD com entalhe.....	35
4.2.6	Caracterização Reológica em Regime Cisalhante (Dinâmico Oscilatório e Fluênciा).....	37
4.2.7	Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 38	
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Determinação da Formação de Nanocompósitos por Difração de Raios X	39
5.2	Propriedades Reológicas.....	42
5.2.1	Viscosidade Complexa ($ \eta^* $).....	42
5.2.2	Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'')	47
5.2.3	Intersecção das Curvas dos Módulos G' e G'' ($G' = G''$)	52
5.2.4	Fluênciа sob Cisalhamento	56
5.2.5	Deformação e Recuperação em Cisalhamento	60
5.3	Propriedades Mecânicas	63
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
6	CONCLUSÕES.....	74
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

Os termoplásticos de engenharia estão ganhando cada vez mais espaço na indústria automobilística e aeroespacial (JÖRDENS et al., 2010). O alto desempenho mecânico e a possibilidade de reprocessamento são alguns dos atrativos desses materiais. Nanocompósitos com matriz termoplástica de engenharia estão sendo desenvolvidos para melhorar propriedades e ampliar as aplicações dessa classe de polímeros (HALIM et al., 2013; LECOUVET et al., 2011).

O setor automotivo busca constantemente desenvolver materiais de menor custo, mais leves e resistentes, que reduzam a emissão de CO₂ (LAUNAY et al., 2013). O emprego de materiais poliméricos em automóveis de pequeno porte passou de 50 Kg em 1970 para 150 Kg em 2010, com aumento anual previsto para cerca de 7% (RODRIGUES et al., 2011). Aproximadamente 8 Kg desses plásticos são poliamidas, termoplásticos semicristalinos de propriedades e aplicações bastante variadas (RODRIGUES et al., 2011; SHABANIAN et al., 2014). A poliamida 12 é um termoplástico de engenharia da família das poliamidas, utilizada, principalmente, na confecção de moldados de precisão para fins de engenharia, e linhas de combustível e de freio para automóveis. Esses materiais possuem alta tenacidade e rigidez (VILLE et al., 2012), boa resistência à fadiga (SALAZAR et al., 2014), a solventes químicos e a hidrocarbonetos (HNILICA et al., 2014).

Estudos desenvolvidos a partir da década de 80, já avaliavam o uso de nanopartículas de argila como reforço de compósitos poliméricos para melhoria do desempenho mecânico, com a vantagem de se utilizar menos material de reforço, cerca de 5% em massa, para obter propriedades semelhantes às observadas nos compósitos convencionais (ALDOUSIRI et al., 2012; MOGHRI et al., 2010). Atualmente, existe um número considerável de nanocargas para compósitos, (TJONG et al., 2002). A origem natural, alta capacidade de troca catiônica, a relativa facilidade de beneficiamento, e, sobretudo, a alta razão de aspecto e área superficial específica das estruturas lamelares, torna a montmorilonita uma das nanocargas mais estudadas para aplicações em nanocompósitos (ADAME et al., 2009; ETELÄAHO et al., 2009; HONG et al., 2011).

A adição de pequenas quantidades de nanoargila ao polímero promove alterações nas propriedades mecânicas, térmicas, retardamento de chamas, propriedades

de barreira e estabilidade dimensional, sem prejuízos à aparência superficial ou à transparência (ALEXANDREA et al., 2009; HASSOK et al., 2008). A eficiência dos nanocompósitos não se deve apenas ao tamanho nanométrico dessas partículas. Ela pode ser associada às propriedades das partículas como o tamanho, a forma, a natureza química e o uso de modificadores de superfície (LECOUVET et al., 2011; PHANG et al., 2005). Estudos sugerem que a melhoria de propriedades mecânicas dos nanocompósitos reforçados com nanoargilas organofílicas, devem-se às alterações morfológicas na estrutura molecular do polímero provocadas pela nanoargila, como o aumento da restrição à movimentação de cadeias em função da capacidade de dispersão da montmorilonita (GAWAD et al., 2010; MOGHRI et al., 2010). Segundo ALEXANDREA et al. (2009), a dispersão da montmorilonita nos nanocompósitos pode ser classificada como intercalado, esfoliada ou parcialmente intercalada/esfoliada (HONG et al., 2011).

Grande parte das propriedades desejáveis em um nanocompósito é determinada pela afinidade e grau de dispersão das nanocargas na matriz polimérica. Para uma boa dispersão da carga na matriz polimérica é necessário selecionar adequadamente o método de processamento em função das interações polímero/nanocarga (GOITISOLO et al., 2008; MOGHRI et al., 2010). As principais técnicas de preparação de nanocompósitos são a intercalação no estado fundido, a polimerização *in situ* (HOFFMANN et al., 2000) e a intercalação por solução (CHOUDALAKIS et al., 2009; LIU et al., 2002; TJONG et al., 2002). Em comparação aos outros métodos de obtenção de nanocompósitos termoplásticos, a intercalação no estado fundido apresenta custos de operação relativamente baixos e, processabilidade rápida e fácil, através de equipamentos comuns à indústria de transformação de plásticos (GONZÁLEZ et al., 2006; HASSOK et al., 2008).

As propriedades dos materiais compostos termoplástico/nanocarga são fortemente influenciadas pelo tamanho, forma, orientação e dispersão das fases presentes (LECOUVET et al., 2011; PHANG et al., 2005). No processo de extrusão por rosca simples, a mistura polímero/nanoargila é fundida por fricção viscosa do material cisalhando entre as paredes do cilindro e a rosca. Segundo GAWAD et al. (2010), a eficiência dispersiva da mistura de nanocompósitos em equipamentos de rosca simples pode ser melhorada passando o composto mais de uma vez na extrusora, ou seja, realizando um reprocessamento dos nanocompósitos.

Análises reológicas em regime oscilatório de pequenas amplitudes e em fluência podem ser usadas para avaliar mudanças na estrutura molecular do polímero através de propriedades viscoelásticas lineares (LECOUVET et al., 2011). Uma importante propriedade elástica do polímero, observada durante o processamento, é a capacidade de inchamento do extrudado, que pode estar associada à deformação reversível do fundido em fluência (RIAHINEZHAD et al., 2010).

Propriedades reológicas em regime de viscoelasticidade linear podem ser relacionadas à microestrutura do polímero através de análises da viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''). Propriedades viscoelásticas lineares são bastante sensíveis a pequenas variações no peso molecular e na distribuição do peso molecular (BRETAS e D'AVILA, 2005; ZHANG et al., 2008).

Em vários estudos sobre propriedades reológicas de nanocompósitos, observa-se que a inclinação das curvas dos módulos de armazenamento e de perda em função da frequência angular tende a zero, diminuindo progressivamente com o aumento do teor de argila na matriz polimérica (RAY et al., 2006; SHOKUHFAR et al., 2012; TRIEBEL et al., 2011). A dispersão da nanoargila de forma intercalada ou esfoliada na matriz polimérica pode interagir com as cadeias poliméricas, formando uma rede tridimensional predominantemente elástica, o que causa um aumento dos valores de G' e G'' , e antecipa o comportamento pseudoplástico dos nanocompósitos (LECOUVET et al., 2011; HANDGE et al., 2011).

Esse comportamento mais elástico, semelhante aos sólidos em baixas frequências, pode ser verificado nas análises de propriedades mecânicas, como o aumento do módulo de elasticidade e a diminuição da tenacidade (ALDOUSIRI et al., 2012). Nanocompósitos são sistemas bastante complexos, nos quais as interações conjuntas das variáveis de processamento, propriedades da carga e do polímero irão influenciar as propriedades dos compostos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o comportamento mecânico e reológico de dois tipos de poliamida 12 (virgem e reprocessada) e após a modificação destas pela incorporação, no estado fundido, de diferentes tipos de argilas montmorilonitas.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar modificação da montmorilonita sódica (argila bentonítica) com aditivo à base de titanato;
- Preparar misturas no estado fundido, em extrusora monorrosca, das poliamidas com a argila bentonítica modificada e com a montmorilonita organofilizada comercial;
- Realizar a caracterização por: difração de raios-X, ensaios mecânicos e reológicos e por microscopia eletrônica de varredura das formulações desenvolvidas;
- Correlacionar os resultados das caracterizações com: os tratamentos realizados, o teor das argilas, o tipo de matriz e a dispersão das argilas na matriz.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Poliamidas

As poliamidas são termoplásticos semicristalinos, utilizados em diversas aplicações como embalagens, tecidos, artigos esportivos, tanques de armazenamento, tubulações, componentes para automóveis e moldados de precisão para fins de engenharia, etc, (PICARD et al., 2008). As poliamidas podem ser obtidas pela reação de policondensação entre um ácido carboxílico e um grupo amina. Nessa reação são formadas as amidas, principal grupo químico da família das poliamidas. Os diferentes tipos de poliamidas se distinguem pelo número de carbonos presentes entre os grupos amida de cada monômero, o que lhes conferem características específicas (KOHAN, 1995).

Algumas propriedades comuns à família das poliamidas são: a boa resistência ao impacto; a alta tenacidade; a capacidade de formar fio; a resistência à abrasão e à fadiga (KOHAN, 1995). A higroscopicidade é um problema comum a muitas poliamidas. Na presença de umidade ambiente, os grupos amidas tendem à ligarem-se às moléculas de água, causando um efeito plastificante, que reduz as propriedades mecânicas de resistência à tração e o módulo de elasticidade (GARCÍA et al., 2007; MICHAELI et al., 2011; PEDROSO et al., 2002).

O percentual de cristalinidade de uma classe de poliamida sofrerá alterações em função das condições de processamento adotadas e o uso de aditivos (PICARD e VERMOGEN et al., 2007; ZHANG et al., 2006). O grau de cristalinidade tem efeito sobre muitas propriedades físicas dos materiais poliméricos como a dureza, a densidade, a permeabilidade, a elongação até a ruptura, a tenacidade, o módulo de elasticidade, as propriedades elétricas e ópticas, a expansão térmica e a resistência ao impacto (CANEVAROLO, 2006; CORTE et al., 2005; ELZEIN et al., 2002).

3.1.1 Poliamida 12

A poliamida 12 possui um segmento de 12 átomos de carbono ligado ao grupo amida em sua unidade de repetição (o monômero), como ilustrado na Figura 1. Os grupos amidas são responsáveis pelas ligações secundárias entre as macromoléculas em uma poliamida. A maior distância entre grupamentos amida em uma mesma molécula diminui a atração intermolecular e, consequentemente, a capacidade de cristalização, o

que afeta muitas propriedades físicas da poliamida como a temperatura de fusão e as resistências mecânica e química (LECOUVET et al., 2011; MEDELLÍN et al., 2010).

Quando comparada a outras poliamidas, a poliamida 12 possui a menor concentração de grupos amida em sua estrutura molecular, o que lhe confere propriedades bem específicas como: a baixa absorção de água que resulta em menos alterações de propriedades físicas em aplicações onde a umidade relativa varia consideravelmente; uma boa resistência química a solventes, fluidos hidráulicos, graxas, combustíveis, óleos e soluções salinas; melhores resistências à abrasão, à fadiga e ao *stress cracking*; baixo coeficiente de atrito durante o deslizamento, alto valor de módulo de elasticidade (BESCO et al., 2011; DENCHEVA et al., 2008; PHANG et al., 2005).

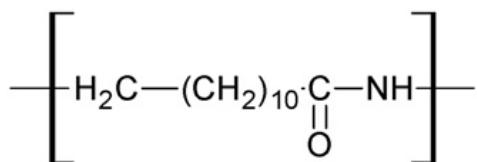


Figura 1. Estrutura molecular da poliamida 12 (ALEXANDREA et al., 2009).

As classes de poliamidas 12 caracterizam-se por apresentar massa molecular média em número entre 15.000 e 40.000. O intervalo de temperatura de fusão é o menor da família das poliamidas, em torno de 172-178 °C; a viscosidade da massa fundida é facilmente afetada pela umidade; a absorção de equilíbrio em 50% de umidade relativa varia entre 0,7% e 0,8% e para imersão em água à temperatura ambiente, o equilíbrio só é alcançado a partir de 1,4% (KOHAN, 1995).

A maior parte da poliamida 12 comercializada encontra-se na forma de resina composta, principalmente as plastificadas. Na preparação dos compostos poliamida 12 é fundamental o uso de estabilizantes térmicos. Também, podem ser utilizados lubrificantes para auxiliar na liberação de peças moldadas, agentes nucleantes para diminuir o tempo de resfriamento do ciclo de injeção, e plastificantes quando se deseja aumentar a flexibilidade desses materiais. Uma grande variedade de aditivos pode ser utilizada para fins diversos como os agentes reforçantes (fibras e cargas), retardantes de chama, estabilizantes térmicos e de ultravioleta, etc (KOHAN, 1995).

O processamento das poliamidas pode ser realizado em qualquer equipamento usado para processar termoplásticos, como extrusoras e injetoras. A poliamida 12 pode

ser processada em temperaturas de 200 °C a 300°C. Nos moldes, a faixa de temperaturas pode variar de 10°C a 120°C, usualmente usa-se o intervalo de 60°C - 90°C. As temperaturas exatas de operação serão determinadas pela composição do composto (KOHAN, 1995).

Os compostos poliamida 12, geralmente, apresentam preços superiores às demais classes de poliamidas. Por isso, seu uso está limitado a aplicações muito específicas, onde suas propriedades são essenciais, como por exemplo: moldados de precisão para fins de engenharia, tubulações de combustível e de freio para automóveis, etc (KALLIO et al. 2008; KOHAN, 1995).

3.2 Plastificantes

Os plastificantes podem ser sólidos ou líquidos e são incorporados aos polímeros com o objetivo de aumentar a flexibilidade e/ou melhorar a processabilidade. Em alguns casos, eles são essenciais para evitar a degradação de polímeros muito rígidos durante o processamento. Esses aditivos aumentam a mobilidade das macromoléculas, o que causa alterações na viscosidade do sistema e nas temperaturas de fusão e de transição vítreo, afetando propriedades físicas e mecânicas dos polímeros (RABELLO, 2000).

Os aditivos plastificantes classificados como externos, não alteram quimicamente as macromoléculas do polímero. A vantagem de uso dos plastificantes externos está na maior possibilidade de alternar as classes de plastificantes e os teores adicionados por meio de técnicas convencionais para transformação de plásticos. Os plastificantes externos devem ser compatíveis, gerando atrações ou ligações momentâneas por meio de interações dipolo entre grupos polares do polímero e do plastificante. Em condições ideais, as interações moleculares entre o plastificante e o polímero promoverão um aumento no espaçamento intermolecular do polímero, que facilitará a mobilidade das macromoléculas (RABELLO, 2000; Wypych, 2004).

3.2.1 Influência do Uso de Plastificantes nas Propriedades dos Polímeros

A adição de plastificantes promove alterações nas propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos. As temperaturas de transição vítreo e de fusão do polímero diminuem gradualmente com o aumento da porcentagem de plastificante adicionado. Essa queda nos valores das temperaturas é maior para os polímeros de

cadeias rígidas e mais suave em polímeros flexíveis. A diminuição da temperatura de transição vítreia causa uma redução da resistência ao calor e o aumento da resistência ao impacto em baixas temperaturas (RABELLO, 2000).

No estado fundido, a incorporação de plastificante aumenta a mobilidade molecular e o volume livre entre as cadeias do polímero, facilitando o escoamento da massa fundida durante o processamento. Também são verificadas reduções da viscosidade e do comportamento pseudoplástico na presença dos agentes plastificantes, em virtude da diminuição do número de emaranhados formados na estrutura molecular do polímero sob tensões cisalhantes (RABELLO, 2000).

Muitas propriedades mecânicas do polímero são substancialmente alteradas pelo processo de plasticização. Para baixos teores de plastificante pode haver um aumento da resistência à tração em função do fenômeno antiplastificação, mas em geral, observa-se o aumento da deformação elongacional e a diminuição do módulo de elasticidade e da resistência tênsil. A redução de dureza é causada pelo aumento do espaçamento intermolecular. É essencialmente importante o ajuste da concentração de plastificante a ser adicionada ao polímero, para equilibrar processabilidade à flexibilidade desejada, sem que haja perdas significantes de rigidez e resistência mecânica (RABELLO, 2000; Wypych, 2004).

3.2.2 Mecanismos de Plastificação dos Polímeros

Os mecanismos de plastificação em polímeros podem ser mais bem compreendidos através das teorias de lubrificação e do gel. Na teoria da lubrificação, a resistência à deformação resulta da fricção entre moléculas. A facilidade de movimentação macromolecular e de processamento seria uma função da ação de lubrificação interna entre moléculas, promovida pelas moléculas do plastificante. Essa teoria é mais aceita para explicar a melhoria de processabilidade com o uso de pequenas quantidades de plastificante e ajuda a entender os movimentos curtos de segmentos (RABELLO, 2000; Wypych, 2004).

Na teoria do gel, aplicada a polímeros amorfos, a resistência à deformação é resultado da formação de uma estrutura tridimensional (ou gel) a partir do contato entre cadeias (os emaranhados), que causam a baixa capacidade de deformação pela fixação de pontos da cadeia. Nessa teoria, o plastificante funciona como um solvente, penetrando entre as cadeias para desfazer pontos de contato e solvatá-las. As moléculas do plastificante estariam em um estado de troca contínua com as macromoléculas do

polímero, não se ligando a uma em particular, o que gera um equilíbrio dinâmico entre dessolvatação e solvatação (RABELLO, 2000; Wypych, 2004).

3.3 Cargas

Cargas são materiais sólidos e insolúveis. Quando incorporadas ao polímero, podem diminuir a quantidade de material polimérico necessário à produção de uma peça ou componente. As cargas podem promover alterações nas propriedades físicas do material, na aparência visual, no aspecto superficial e, nas condições de processamento como o aumento da viscosidade da massa fundida. Geralmente, a adição de cargas reduz a resistência ao impacto, contribui para a formação e propagação de trincas e, consequentemente, a falha por fadiga. Apenas em casos específicos, como das nanocargas ativas, a contribuição é reforçante e produz um aumento das resistências à tração e ao impacto nos polímeros (RABELLO, 2000).

3.3.1 Argila Bentonítica

Uma classe de carga inorgânica utilizada em diversas aplicações são as argilas, materiais terrosos, encontrados na natureza, formados por silicatos hidratados de granulometria fina e, quando umedecidos adquirem plasticidade. Os silicatos hidratados ou argilominerais possuem dimensões de até $4\mu\text{m}$ e são classificados segundo a organização de sua estrutura cristalina e composição química. A bentonita é um tipo de argila, formada por argilominerais do grupo esmectita ou montmorilonita. As bentonitas podem ser sódicas ou cárnicas em função do tipo de cátion trocável presente entre as lamelas do argilomineral da montmorilonita (SANTOS, 1975).

A principal característica das bentonitas sódicas é a capacidade de inchar cerca de vinte vezes o seu volume na presença de água, formando uma suspensão tixotrópica. O cátion trocável predominante confere à bentonita propriedades específicas, restringindo suas aplicações. A possibilidade de alteração dos cátions trocáveis do argilomineral da montmorilonita, através de tratamentos ácidos e, a partir disso, mudar suas propriedades, é um dos principais atrativos das argilas bentonitas como carga em materiais nanocompósitos (SANTOS, 1975).

Os argilominerais do grupo montmorilonita são constituídos por três folhas, que se encaixam perfeitamente, formando uma única estrutura cristalina compacta e continua (a lamela). Cada lamela possui duas folhas de silicato tetraédrica, intercaladas por uma folha de alumínio octaédrica, unidas pelos átomos de oxigênio comuns às

folhas, como representado na Figura 2, (HONG et al., 2011; PICARD e GAUTHIER et al., 2007).

O arranjo cristalino das lamelas de montmorilonita apresenta um desequilíbrio de cargas elétricas positivas, causado pelas substituições isomórficas do alumínio por silício em posições tetraédricas, e pelas inclusões dos átomos de alumínio, magnésio e ferro nas posições octaédricas das folhas. Os cátions trocáveis existentes entre as lamelas da montmorilonita auxiliam no equilíbrio de cargas da estrutura cristalina. Esses cátions são fundamentais para a propriedade de inchamento e o tratamento de organofilização da superfície das lamelas da montmorilonita (CHOUDALAKIS et al., 2009; PICARD e GAUTHIER et al., 2007).

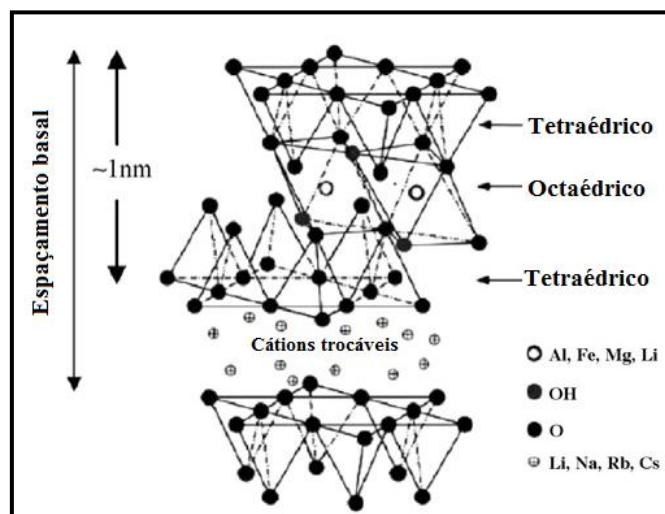


Figura 2. Estrutura cristalina da montmorilonita adaptada, sem a representação dos átomos de silício (CHOUDALAKIS et al., 2009).

3.4 Compósitos Poliméricos

O compósito é uma combinação de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, formando um novo material com propriedades distintas dos materiais que o constitui. Os compósitos também podem ser chamados materiais híbridos por apresentarem fases quimicamente distintas. A região de interface entre as diferentes fases desses materiais é alvo de vários estudos devido à sua relação com o desempenho de propriedades do composto como um todo (PHANG et al., 2005; PICARD e GAUTHIER et al., 2007).

Em compósitos, onde se busca a melhoria de propriedades mecânicas, a transferência de esforços da matriz à fase reforçante é papel da região de interface entre as fases presentes (PICARD e GAUTHIER et al., 2007). Possíveis defeitos ou até mesmo a falta de interação interfacial pode conduzir à falha abrupta do material e, consequentemente, do sistema (PHANG et al., 2005). Para aumentar a adesão entre fases podem ser realizados tratamentos superficiais no reforço com agentes de acoplamento (ÖZDILEK et al., 2005).

3.5 Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos são compósitos formados por uma fase ou matriz polimérica e uma ou mais fases dispersas (cargas), em que, ao menos, uma de suas dimensões é na faixa de 100 nm. Esses materiais apresentam propriedades particularmente determinadas pela dimensão nanométrica da carga e pelo grau de afinidade nanocarga/matriz polimérica (GARCÍA et al., 2007; LECOUVET et al., 2011; LIU et al., 2002; MÉDÉRIC et al., 2006; ZHĀO et al., 2012).

Estudos desenvolvidos a partir da década de 80, já avaliavam o uso de nanopartículas de argila como reforço de compósitos poliméricos para melhoria do desempenho mecânico, com a vantagem de se utilizar muito menos material, cerca de 5% em massa da fase dispersa e, assim, obter propriedades semelhantes às observadas em compósitos convencionais (ALDOUSIRI et al., 2012; FORNES et al., 2004; MOGHRI et al., 2010; ZHANG et al., 2006).

Atualmente, existe um número considerável de nanopartículas de diferentes naturezas química, sendo utilizadas como nanocargas em poliolefinas (HOFFMANN et al., 2000; TJONG et al., 2002;). A origem natural, alta capacidade de troca catiônica, a relativa facilidade de beneficiamento e, sobretudo, a alta razão de aspecto e área superficial específica das estruturas lamelares, torna a montmorilonita uma das nanocargas mais estudadas para aplicação de reforço em nanocompósitos (ADAME et al., 2009; ETELÄÄHO et al., 2009; HONG et al., 2011; KIM et al., 2001).

As partículas de montmorilonita encontram-se organizadas em blocos ou empilhamentos de lamelas de cerca de 1nm de espessura, que podem ser separados (esfoliados) durante a preparação do nanocompósito (CHOUDALAKIS et al., 2009; SHENG et al., 2011). Cada lamela possui a propriedade de resistir a temperaturas muito superiores às alcançadas pelos polímeros, resistir a diferentes tipos de ataques químicos

e ser passível de tratamentos com agentes compatibilizantes e de organofilização (TJONG et al., 2002).

Para melhorar a afinidade da carga ao polímero nos materiais nanocompósitos podem ser empregados tratamentos de organofilização da carga, particularmente necessários para matrizes de poliolefina (ALEXANDREA et al., 2009; PHANG et al., 2005). A organofilização é um tratamento à base de surfactantes que alteram o caráter inorgânico e hidrofílico da superfície da carga através de segmentos moleculares que se ligam à superfície da carga e interagem com o polímero (MCNALLY et al., 2003; SHENG et al., 2011). Os agentes de acoplamento são utilizados para aumentar o ancoramento das cargas às cadeias do polímero através de ligações covalentes entre o polímero e a carga (ÖZDILEK et al., 2005; TJONG et al., 2002).

As argilas montmorilonitas apresentam grupos polares na superfície da estrutura das lamelas, enquanto que, grande parte das poliolefinas apresenta grupos apolares, o que dificulta a compatibilidade de mistura. Frente a esse impasse químico, faz-se necessário o uso de compostos surfactantes e/ou agentes de acoplamento que promovam interações entre os materiais (TJONG et al., 2002; ZHĀO et al., 2012).

Vários estudos sugerem que o aumento de propriedades mecânicas de tração, flexão, impacto e do módulo de elasticidade observados para os nanocompósitos reforçados com nanoargilas organofílicas, devem-se às alterações morfológicas na estrutura molecular do polímero provocadas pela presença da nanoargila, como o aumento da restrição à movimentação de cadeias em função da capacidade de dispersão e grau de delaminação da montmorilonita (FORNES et al., 2004; GAWAD et al., 2010; MOGHRI et al., 2010; PHANG et al., 2005).

Segundo ALEXANDREA et al. (2009), os nanocompósitos polímero/montmorilonita podem ser classificados segundo a forma de dispersão da argila na matriz polimérica. Quando as cadeias do polímero conseguem penetrar entre as lamelas do empilhamento de argila e promover o aumento do espaçamento interbasal da argila, diz-se que houve a formação de um nanocompósito intercalado. Quando as lamelas estão totalmente afastadas e dispersas em toda a matriz polimérica, diz-se que houve a esfoliação da montmorilonita. Essa é a condição considerada ideal para promoção e homogeneização das propriedades físicas e mecânicas nos nanocompósitos. Caso os empilhamentos lamelares (tactóides) possuam dimensões micrométricas, o composto não pode ser considerado um nanocompósito (CHOUDALAKIS et al., 2009; HONG et

al., 2011; LIU et al., 2003; MCNALLY et al., 2003). Os possíveis tipos de estruturas apresentadas pelos nanocompósitos são representados no esquema da Figura 3.

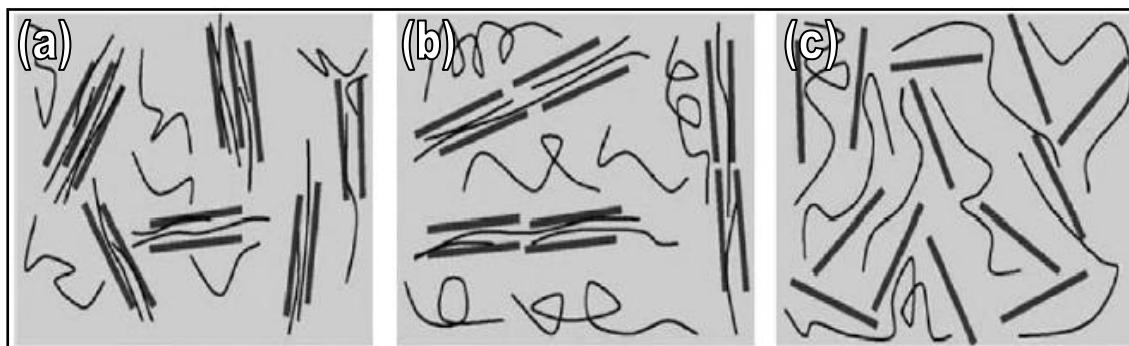


Figura 3. Representação esquemática dos tipos de estrutura de nanocompósitos.

(a) intercalada (b) intercalada-esfoliada (c) esfoliada (CHOUDALAKIS et al., 2009).

Mesmo a adição de pequenas quantidades de nanoargila ao polímero é capaz de promover alterações nas propriedades mecânicas, térmicas, resistência a solventes, retardamento de chamas, propriedades de barreira e estabilidade dimensional, sem prejuízos à aparência superficial ou à transparência (ALEXANDREA et al., 2009; HASSOK et al., 2008; KIM et al., 2001; LIU et al., 2002; TJONG et al., 2002;). A eficiência dos nanocompósitos não se deve apenas ao tamanho nanométrico de suas partículas. O desenvolvimento dos compósitos nanoestruturados é fruto de muitos outros fatores relacionados à nanotecnologia das partículas como o tamanho, a forma, a natureza química, o caráter cristalino e o uso de modificadores de superfície (LECOUVET et al., 2011; PHANG et al., 2005).

Grande parte das propriedades desejáveis em um nanocompósito é determinada pela afinidade e grau de dispersão das nanocargas na matriz polimérica. Para uma boa dispersão da carga na matriz polimérica é necessário selecionar adequadamente o método de processamento em função das interações polímero/nanocarga e variáveis de processo (GOITISOLO et al., 2008; LIU et al., 2003; MOGHRI et al., 2010).

3.5.1 Obtenção de Nanocompósitos por Intercalação no Estado Fundido

Os principais métodos de obtenção de nanocompósitos são fundamentados nos princípios técnicos de incorporação da nanocarga ao polímero, como a intercalação por fusão, a polimerização *in situ* (HOFFMANN et al., 2000) e a intercalação por solução (CHOUDALAKIS et al., 2009; LIU et al., 2002; TJONG et al., 2002).

No método de intercalação por fusão a argila é adicionada ao polímero no estado fundido, geralmente, por meio de equipamentos que promovam a mistura mecânica dos materiais. O processamento dos materiais nanocompósitos pode ser realizado em diferentes tipos de misturadores, extrusoras e injetoras (ETELÄAHO et al., 2009; GAWAD et al., 2010; MCNALLY et al., 2003; PHANG et al., 2005).

As vantagens do método por fusão em comparação a outros métodos de obtenção de nanocompósitos termoplásticos são: os custos de operação relativamente baixos; a rapidez e facilidade de processamento, através de equipamentos comuns à indústria de transformação de plásticos e a não utilização de solventes (FORNES et al., 2004; GONZÁLEZ et al., 2006; HASSOK et al., 2008).

As maiores dificuldades encontram-se no ajuste de algumas variáveis de processo relacionadas principalmente à homogeneização da mistura (ALEXANDREA et al., 2009). Muitas propriedades dos nanocompósitos poliolefinas/montmorilonita estão associadas ao grau de dispersão e de esfoliação das lamelas da argila na matriz, obtido durante o processamento no estado fundido (MÉDÉRIC et al., 2006).

3.6 Etapas de Mistura e Processamento dos Polímeros

Selecionar adequadamente o método de mistura para incorporação da carga ao polímero é essencial para garantir a qualidade do produto final. Na etapa de incorporação de cargas são desenvolvidas as formulações dos materiais compósitos, levando-se em consideração as condições de processamento e de uso, os efeitos sinérgicos e antagônicos dos aditivos, os custos de produção, etc. A composição ideal é função do método de preparação e do conjunto de propriedades requeridas ao uso final do produto (GAWAD et al., 2010; RABELLO, 2000).

Algumas nanoargilas podem ser incorporadas ao polímero durante a polimerização, com o polímero na forma de monômero; em uma etapa específica do processo de fabricação ou diretamente na massa fundida durante o processamento do polímero (CHOUDALAKIS et al., 2009; TJONG et al., 2002).

Outros aditivos como as cargas são incorporadas antes ou durante o processamento. A composição é uma importante operação na preparação de compósitos. A operação de composição possui varias etapas como o armazenamento do polímero e dos aditivos de partida, a dosagem, a pré-mistura, a mistura dispersiva ou intensiva. Dentre as etapas de composição, a pré-mistura é fundamental para incorporação de aditivos. Ela consiste basicamente na agitação dos materiais de partida juntos. Nessa operação, os aditivos na forma de pó, líquido ou partículas são misturados aos grânulos do polímero sem que haja a fusão dos materiais (MEDELLÍN et al., 2010; RABELLO, 2000).

Com a conclusão da pré-mistura, a composição deve ser submetida a intenso cisalhamento e aquecimento para uma boa dispersão da carga na massa fundida. Na fase de mistura dispersiva ocorre à mudança física dos polímeros para o estado borrachoso e fundido. Após a mistura intensiva ou dispersiva, a composição de todos os grânulos do composto deve ser a mesma (MEDELLÍN et al., 2010; RABELLO, 2000).

Na preparação da composição dos materiais termoplásticos não é necessária uma etapa em separado para a mistura intensiva, podendo ser processados logo após a pré-mistura. Para esses materiais, a maneira mais fácil e rápida de preparar as composições é utilizando máquinas extrusoras (HASSOK et al., 2008).

As propriedades dos materiais compostos termoplástico/nanocarga e sistemas heterofásicos são fortemente influenciadas pelo tamanho, forma e dispersão das fases presentes (LECOUVET et al., 2011; PHANG et al., 2005). Muitos estudos sobre nanocompósitos foram desenvolvidos com o objetivo de determinar as condições apropriadas de mistura para obter melhores propriedades dos compostos (FORNES et al., 2004; GOITISOLO et al., 2008).

A eficiência da mistura é maior quando realizada em extrusora dupla rosca. Roscas simples possuem menor capacidade de produção e baixa uniformidade da dispersão de cargas. As extrusoras de dupla rosca são os equipamentos mais utilizados para melhorar a dispersão e esfoliação de nanocargas de montmorilonita em nanocompósitos poliamida, conforme relatado por GAWAD et al. (2010). Na extrusão de compósitos, a nanocarga ou aditivo pode ser adicionado ao polímero na zona de alimentação, junto ao polímero sólido, ou na zona fluída, junto à massa plastificada.

No processo de extrusão por rosca simples, a mistura polímero/nanoargila é fundida por fricção viscosa do material, cisalhando entre as paredes do cilindro e a rosca. Segundo GAWAD et al. (2010), a eficiência dispersiva da mistura de

nanocompósitos em equipamentos de rosca simples pode ser melhorada passado o composto mais de uma vez na extrusora, ou seja, realizando um reprocessando dos nanocompósitos.

3.7 Propriedades Mecânicas

Pequenas quantidades de camadas de silicato bem dispersas na matriz polimérica melhoram varias propriedades físicas dos nanocompósitos. A incorporação de argila montmorilonita organofílica promove mudanças no comportamento mecânico dos polímeros. Geralmente, o aumento da percentagem de argila adicionada à poliamida 12 pode acentuar suas propriedades mecânicas (ALDOUSIRI et al., 2012; FORNES et al., 2004; PHANG et al., 2005; ZHANG et al., 2006). A adição de argila ao polímero aumenta, principalmente, a resistência do polímero. Para auxiliar na quantificação da resistência mecânica dos polímeros podem ser realizados ensaios em tração para construção da curva tensão-deformação e averiguação dos valores do módulo de elasticidade, da tenacidade, da tensão e da deformação nas regiões de escoamento e de ruptura (CANEVAROLO, 2006).

O módulo de elasticidade em tração é uma propriedade determinada a partir de pequenas deformações do corpo de prova, cerca de 0,2 %, e está diretamente associada ao nível de rigidez do polímero. Logo, o aumento do módulo de elasticidade representa o crescimento da rigidez molecular entre cadeias poliméricas. A tensão pode ser calculada em qualquer região da curva tensão-deformação, e é determinada pela razão entre a força e a área da seção transversal da amostra. A deformação é uma medida da capacidade de escoamento das moléculas do polímero durante o estiramento do corpo de prova. A tenacidade é uma medida da energia absorvida pelo polímero até a ruptura, e pode ser calculada pela integração da área abaixo da curva tensão-deformação obtida após a ruptura do corpo de prova. Quanto ao comportamento da tenacidade em fratura, o polímero pode ser classificado como frágil ou dúctil (CANEVAROLO, 2004 e CANEVAROLO, 2006).

A resistência ao impacto é uma propriedade, muitas vezes, decisiva no processo de seleção de polímeros para confecção de componentes ou peças do setor automobilístico, suscetíveis a diferentes choques mecânicos. Nos ensaios de impacto Izod, a resistência ao impacto quantifica a energia absorvida pelo corpo de prova entalhado durante o impacto com um pêndulo de energia potencial controlada. O

entalhe do corpo de prova funciona como um concentrador de tensão, que minimiza a deformação plástica e reduz o espalhamento da energia para fraturar a amostra (CANEVAROLO, 2004 e CANEVAROLO, 2006).

O comportamento da fratura produzida por esforços de impacto pode ser classificado como dúctil para materiais de alta tenacidade ou frágil para materiais de baixa tenacidade. Mas também existem os materiais de considerados semi frágeis, que apresentam valores de tenacidade intermediaria e aspecto da fratura predominantemente frágil. A energia de impacto suportada pelo corpo de prova até a ruptura é proporcional a soma das energias necessárias para iniciar e propagar a trinca. O caráter da fratura pode ser alterado pela presença de elementos, que atuam como agentes concentradores de tensão, diminuindo a energia de impacto necessária para promover a ruptura do corpo de prova. Podem atuar como concentradores de tensão elementos tais como: defeitos microestruturais, vazios, poros, cargas, aglomerados e o próprio design da peça ou componente (CANEVAROLO, 2004 e CANEVAROLO, 2006).

O desempenho mecânico dos materiais nanocompósitos, geralmente, aumenta com o aumento do teor de montmorilonita organofílica incorporada ao polímero. A melhoria de propriedades como o módulo de elasticidade e da tensão dos nanocompósitos é atribuída a alta razão de aspecto das nanocamadas de montmorilonita bem dispersas na matriz polimérica, que promove maior contato interfacial entre as cadeias do polímero e superfície da nanoargila (ARAÚJO et al., 2012). As interações iônicas (ou afinidade) entre o polímero e argila também influenciam fortemente o grau de esfoliação, o que, consequentemente irá afetar os valores do módulo de elasticidade e da tensão, que tendem a aumentar em função do grau de esfoliação da argila na matriz polimérica (GONZÁLEZ et al., 2006; KOTEK et al., 2008; LIU et al., 2002; PHANG et al., 2005; SHENG et al., 2011).

No trabalho de MOGHRI et al. (2010) foram avaliada varias propriedades mecânicas de nanocompósitos poliamida 6/nanoargila de estrutura parcialmente intercalada-esfoliada. Para nanocompósitos com 5phr de nanoargila, os valores de módulo de elasticidade aumentaram 53,2% e os valores de tensão aumentaram 27% em comparação com a poliamida 6 pura. Em teores superiores a 5phr houve uma redução da taxa de crescimento atribuída a diminuição da fração de argila esfoliada dispersa na matriz polimérica e tendência de formação de aglomerados para altos teores de nanocarga.

A elongação ou deformação até a ruptura é um indicativo do nível de ductilidade dos polímeros. E ao contrário do que acontece com os valores de módulo de elasticidade e de tensão nos nanocompósitos, a adição de argila geralmente reduz a capacidade de deformação dos polímeros em função do aumento da rigidez promovida pela imobilização de cadeias poliméricas que interagem com as lamelas de silicatos uniformemente dispersas na matriz (TJONG et al., 2002; PHANG et al., 2005; KOTEK et al., 2008)

Alguns trabalhos da literatura vão de encontro a esses resultados. Um estudo de nanocompósitos poliamida 12/nanoargila organofílica com diferentes teores de argila (1, 3, 5 e 7% em massa) realizado por ALDOUSIRI et al. (2012). Foi relatado um aumento de 35% na elongação de ruptura dos nanocompósitos com 3% em massa de nanoargila, atribuído a fenômenos interfaciais de conformação entre a argila e a matriz polimérica. Outras propriedades em tração como o módulo de elasticidade e resistência a tração também aumentaram com o aumento do teor de argila. Contudo, em teores superiores a 5% em massa houve uma redução do crescimento das propriedades mecânicas devido ao aumento da viscosidade durante o processamento, o que diminui a capacidade de dispersão da nanoargila na matriz da poliamida 12.

Outro estudo de nanocompósitos poliamida 12 plastificada com 4% de argila fluoromica organofílica. MCNALLY et al. (2003) observaram valores de elongação até a ruptura superior a 500% para os nanocompósitos de estrutura intercalada-esfoliada contra 180% para poliamida 12 pura, que os autores atribuíram a atuação individual ou combinada de três possíveis mecanismos de deformação: o primeiro, foi associado a formação de microvazios que facilitam a dissipação de calor durante a deformação; o segundo, a transferência de tensão entre o polímero e a nanoargila; e por fim, o aumento da elongação foi relacionado ao fracionamento, deslizamento e abertura de camadas da argila. O módulo de elasticidade e a resistência a tração dos nanocompósitos também aumentaram aproximadamente de 27% e 50%, respectivamente, em comparação com a poliamida 12 pura. Já as propriedades de resistência ao impacto da poliamida 12 pura apresentaram uma redução de desempenho após a adição de argila, a queda no valor da resistência ao impacto foi mais acentuada para os nanocompósitos testados a -40°C , para temperatura de 23°C as reduções foram bem menores passou $14,5\text{ j/m}^2$ para $13,4\text{ j/m}^2$ nos nanocompósitos com 4% em massa de argila organofílica.

ETELÄÄHO et al. (2009), utilizaram a nanoargila montmorilonita organofílica (I44P) como carga em um estudo para comparação de propriedades entre

nanocompósitos com matrizes de polipropileno e de polietileno de alta densidade. Para melhorar a compatibilidade carga/polímero foi usado um promotor de adesão a base de anidrido maléico. Nos nanocompósitos com teor de 8% em massa da nanoargila, os valores do módulo de elasticidade aumentaram 75% para matriz de polipropileno e 60% para a matriz de polietileno de alta densidade. Também houve aumento de 20% na resistência ao impacto dos nanocompósitos com matriz de polipropileno, enquanto que, os nanocompósitos polietileno de alta densidade apresentaram uma redução da resistência em comparação com o polietileno puro. Segundo os autores, o desempenho mecânico inferior dos nanocompósitos com matriz de polietileno em comparação a matriz de polipropileno foi atribuído ao maior caráter hidrofóbico do polietileno, que prejudica a esfoliação da nanoargila durante o processamento dos nanocompósitos, e a maior tendência à formação de aglomerados de argila. Também, devem-se considerar as diferenças de propriedades dos polímeros puros, como a resistência ao impacto do polipropileno que é bem menor do que a do polietileno de alta densidade. Para o autor, a melhoria de resistência ao impacto pode ser atribuída a maior eficiência do promotor de adesão na matriz de polipropileno, que permitiu uma boa distribuição da energia de impacto entre as nanocargas de argila.

Uso de promotores de adesão ou agentes de acoplamento é uma prática comum na tentativa de melhorar a afinidade química em compósitos carregados com partículas inorgânicas (ZHĀO et al., 2012). ÖZDILEK et al. (2005) estudaram o efeito do agente de acoplamento a base de titanato para tratar partículas de boemita usadas como nanocarga em nanocompósitos poliamida 6/boemita, que apresentaram um aumento dos valores de módulo de armazenamento atribuída a maior interação interfacial carga/polímero e a melhor dispersão das nanopartículas na matriz de poliamida 6 proporcionada pelo agente de acoplamento. Em outro trabalho realizado por NABIL et al. (2005), foi sugerido que o agente de acoplamento a base de titanato usado para tratar cargas de argila e de talco promoveu o aumento da adesão da carga a matriz de borracha estireno butadieno, levando a um aumento considerável da dureza, resistência a tração e do módulo de elasticidade dos compósitos.

3.8 Propriedades Reológicas

O estudo de propriedades reológicas em regime oscilatório de pequenas amplitudes em viscoelasticidade linear fornece informações importantes sobre a

estrutura molecular e a viscoelasticidade do polímero fundido (GUPTA, 2000). As propriedades viscoelásticas dos compostos poliméricos podem ser alteradas com adição de plastificante, nanocargas e as condições de processamento (GOITISOLO et al., 2008; MOGHRI et al., 2010; RAY, 2006).

Conforme RABELLO (2000), a adição de plastificante, aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, o que reduz a resistência ao fluxo do fundido e, consequentemente, diminui a viscosidade. Segundo MANRICH (2005), os esforços cisalhantes e o aquecimento sofrido pelo polímero durante o processamento, provoca a quebra de macromoléculas e diminui a viscosidade dos compostos. Para RAY et al. (2003), a adição de nanopartículas também afeta o comportamento da viscosidade complexa ($|\eta^*|$) dos sistemas poliméricos. Nanocargas de montmorilonita organofílica promovem restrições à movimentação de segmentos de cadeia, o que aumenta a resistência ao escoamento e eleva a viscosidade. O aumento da viscosidade dos nanocompósitos também está relacionado ao teor de argila incorporado ao polímero, quanto maior o teor de argila maior o número de pontos de interação argila/polímero e possivelmente maior será o nível de restrições impostas ao fluxo das cadeias poliméricas.

As curvas de viscosidade complexa dos nanocompósitos, geralmente não possuem um platô Newtoniano em baixas frequências, ao invés disso, ocorre um aumento considerável da viscosidade e o caráter pseudoplástico do perfil inicia-se em frequências mais baixas (RAY et al., 2003; RAY, 2006). Segundo ALDOUSIRI et al. (2012), o comportamento da viscosidade complexa dos nanocompósitos é atribuído a redução da mobilidade das cadeias poliméricas na presença de nanocargas, quando estas possuem uma boa interação com o polímero e estão bem dispersas na matriz polimérica.

Na maioria dos processos de transformação de plásticos é necessário fundir o polímero. Todo polímero no estado fundido comporta-se como um material viscoelástico (MANRICH, 2005). A viscoelasticidade do fundido é uma propriedade que designa o comportamento do polímero em resposta temporal à aplicação de uma tensão ou deformação cisalhante. A resposta de um fluido viscoelástico (polímero fundido) à solicitação imposta pode ser desmembrada em duas componentes, mensuradas pelo módulo de armazenamento (G') em fase com a deformação e pelo módulo de perda (G'') fora de fase com a deformação e a relação entre viscosidade complexa e os módulos cisalhantes é dada por (BRETAS e D'AVILA, 2005; MASCOKO, 1994):

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2) = \sqrt{\left[\left(\frac{G''}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega}\right)^2\right]} = \frac{1}{\omega}|G^*|$$

Onde: η' e η'' são a viscosidades dinâmica e imaginária, respectivamente; e ω a frequência angular.

Para os ensaios reológicos em regime viscoelástico linear, o módulo de armazenamento pode ser associado ao armazenamento de energia ou contribuição elástica em cada ciclo de deformação do polímero, e o módulo de perda, à dissipação de energia ou contribuição viscosa. As propriedades viscoelásticas lineares são sensíveis a pequenas alterações no peso molecular, na distribuição de peso molecular e ramificações dos sistemas poliméricos; e permitem avaliar interações entre fases dos compostos (BRETTAS e D'AVILA, 2005; DEALY, 2006; LECOUVET et al., 2011).

Em altas frequências, o comportamento das curvas G' e G'' dos nanocompósitos são bastante semelhantes. Contudo, em baixas frequências ocorre um aumento considerável dos valores de módulo. O aumento dos valores de G' , geralmente, são superiores aos valores de G'' devido a maior sensibilidade do módulo de armazenamento a alterações na estrutura molecular do polímero (ZHANG et al., 2008). A incorporação de nanoargila ao polímero eleva os valores dos módulos e modifica os perfis das curvas G' e G'' , formando um platô na zona terminal devido à interações polímero/nanocarga, que quanto melhor for a dispersão das camadas de argila aumenta a restrição à movimentação das macromoléculas, dificultando o desemaranhamento das cadeias poliméricas (CHRISSOPOULOU et al., 2011; MOGHRI et al., 2010; RAY et al., 2006).

MOGHRI et al. (2010) avaliou o comportamento reológico de G' , G'' e $|\eta^*|$ de nanocompósitos poliamida 6/nanoargila organofílica. Foi constado que a viscosidade complexa da poliamida 6 pura possui comportamento semelhante a um fluido Newtoniano, enquanto que, os nanocompósitos apresentaram valores de viscosidade superiores e caráter mais pseudoplástico em baixas frequências. A inclinação das curvas G' e G'' diminuíram consideravelmente, na região de baixas frequências, com o aumento do teor de argila. Segundo os autores, esse comportamento dos nanocompósitos é atribuído à formação de redes tridimensionais entre as camadas de argila, o que afeta, principalmente, as propriedades elásticas da matriz polimérica. O caráter mais elástico dos nanocompósitos fica evidente nas análises de módulo de

armazenamento (G'), que apresentam comportamento semelhante de sólidos em baixas frequências.

O comportamento dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') no regime viscoelástico linear também foi avaliado por HOFFMANN et al. (2000). Em um estudo de propriedades reológicas de nanocompósitos poliamida 12/silicato em camadas, no qual o autor atribui a redução da inclinação de G' e G'' na zona terminal das curvas dos nanocompósitos à formação de uma super estrutura no estado fundido devido a boa interação química nanocarga/poliamida 12.

Segundo BRETAS e D'AVILA (2005), o platô está associado à presença de emaranhados não desfeitos com a diminuição da frequência. Vários autores, HOFFMANN et al. (2000), sugerem que a intercalação de segmentos da cadeia entre lamelas de argila limitam a mobilidade e dificultam o desemaranhamento das macromoléculas do fundido, dando ao nanocompósito um comportamento pseudosólido em baixas frequências devido ao aumento do caráter elástico das cadeias poliméricas, enrijecidas pela formação de redes tridimensionais próximas as lamelas de argila (MOGHRI et al., 2010 e RAY, 2006).

Em um estudo realizado por RIAHINEZHAD et al. (2010), o aumento do caráter elástico em materiais nanocompósitos foi atribuído as interações de fricção entre as lamelas de silicato. Em compósitos convencionais, em que não há uma boa interação entre componentes, a alta densidade das lamelas de argila aumenta o peso molecular do polímero e as propriedades reológicas dos compostos com carga respondem aos esforços como um polímero de maior peso molecular.

Segundo KRISHNAMOORT et al., (2001), a simples presença da argila na massa fundida causa o aumento da resistência ao fluxo, durante uma solicitação mecânica, as lamelas ou tactóides de argila podem girar e orientar-se na direção do fluxo. A maior interação e dispersão da argila na matriz polimérica geram alterações estruturais superiores à resistência ao fluxo (PAVLIDOU et al., 2008; RAY et al., 2006; TRIEBEL et al., 2011).

Em outro estudo de nanocompósitos poliamida 12/nanotubos de haloisita para dois métodos de mistura, realizado por LECOUVET et al. (2011). Foi observado o aumento das propriedades viscoelásticas lineares (G' , G'' e $|\eta^*|$) dos nanocompósitos com o aumento do teor de nanotubos incorporados a poliamida 12. O autor também relata a presença de um platô nas curvas de G' a baixas frequências, característico da transição do comportamento tipo líquido para tipo sólido dos nanocompósitos. A

mudança no comportamento viscoelástico mais acentuado para os nanocompósitos preparados no mini-misturador dupla-rosa (TSMC) foi a atribuída a elevada rigidez intrínseca da nanocarga, a boa dispersão e orientação dos nanotubos preparados no TSMC, e a boa interação entre a carga e a matriz.

Resultados semelhantes de propriedades viscoelásticas lineares foram obtidos para nanocompósitos de poliuretano com diferentes teores de argila organofilica, em um trabalho realizador por BARICK et al. (2011). Neste estudo, o aumento do caráter elástico dos nanocompósitos foi atribuído a redução de mobilidade das cadeias poliméricas na presença das camadas de argila organofilica causada pela forte interação interfacial polímero/nanoargila. Os autores ressaltam que o crescimento monotônico de G' está associado à dispersão uniforme e a grande área superficial das camadas de argila, que dificultam o desenrolar dos emaranhados de cadeias poliméricas nas regiões de baixas frequências. Análises do deslocamento do ponto de intersecção dos módulos G' e G'' constataram que o aumento do teor de argila desloca o ponto de intersecção para baixas frequências, causado pelo aumento do comportamento pseudo-sólido dos nanocompósitos. O aumento da viscosidade complexa a baixas frequências observado após a incorporação de argila, indica o crescimento da resistência ao fluxo do fundido e aumento do caráter pseudoplástico dos nanocompósitos.

A posição do ponto de intersecção dos módulos G' e G'' é determinada pelo peso molecular e distribuição do peso molecular. Geralmente, pequenas mudanças nessas propriedades desloca a intersecção dos módulos em função da frequência e dos valores de módulo. A posição do ponto de intersecção das curvas G' e G'' em altas frequências do polímero puro pode ser usado como referência para avaliar mudanças na estrutura molecular de seus compostos. O deslocamento do ponto de intersecção em função da frequência (eixo x) está associado à alterações no peso molecular; e em função dos valores dos módulos (eixo y), à distribuição de peso molecular. Nas análises reológicas de propriedades viscoelásticas a adição de argila ao polímero também afeta o ponto de intersecção dos módulos. O aumento do teor de argila pode deslocar a intersecção para a mesma direção que o aumento do peso molecular, mudanças no peso molecular irão afetar a distribuição do peso molecular do sistema, (BRETAS e D'AVILA, 2005).

No trabalho de ZHANG et al. (2008), foram realizadas análises do deslocamento do ponto de intersecção dos módulos ($G' = G''$) para nanocompósitos poli(carbonato de propileno) com diferentes tipos de argilas organofílicas. O ponto de

intersecção do polímero puro foi deslocado para regiões de frequência mais baixas com a adição das argilas organofílicas, indicando um comportamento tipo sólido e o caráter mais elástico dos nanocompósitos com o aumento da dispersão da argila na matriz polimérica.

O cruzamento das curvas G' e G'' para fluidos fundidos em regime oscilatório de cisalhamento também pode ser corelacionado ao comportamento reológico viscoelástico sólido-líquido dos materiais. Para os segmentos da curva em que $G' < G''$, diz-se que predomina o comportamento viscoso característico dos líquidos; e nos segmentos em que $G' > G''$, prevalece o comportamento elástico semelhante aos sólidos (BARICK et al., 2011; BRETAS e D'AVILA, 2005; RIAHINEZHAD et al., 2010).

Materiais nanocompósitos podem apresentar mais de um ponto de intersecção em função do teor de argila, da dispersão e da faixa de frequências do ensaio reológico. Geralmente, esse comportamento é associado as propriedades elásticas dos nanocompósitos de estrutura intercalada ou esfoliada. O caráter mais elástico dos nanocompósitos pode ser confirmado pela sobreposição da curva G' em dois intervalos da faixa de frequência. Nos segmentos das curvas em que o módulo de armazenamento é superior a G'' , as propriedades elástica da estrutura molecular do polímero superam as características viscosa e o composto comporta-se como sólido (KRISHNAMOORT et al., 2001; ZHANG et al., 2008). Em materiais compósitos, a sobreposição, geralmente, acontece em apenas um segmento da curva G' à altas frequências.

Os ensaios de fluência são importantes ferramentas para avaliar o comportamento de deformação de materiais projetados para aplicações em condições específicas de temperatura e tensão. Para os polímeros, as análises de fluência dentro do regime de viscoelasticidade linear podem ser usadas para melhor compreensão do comportamento viscoelástico desses materiais (RIAHINEZHAD et al., 2010).

Segundo o modelo de Burgers, a resposta de um polímero submetido à fluência possui três componentes de deformação: uma resposta instantânea a solicitação em tempos muito próximos de zero ($t = 0$), que é a deformação puramente elástica; em seguida, tem-se um aumento da deformação em função do tempo, que é a deformação da fase viscoelástica; e a ultima resposta, corresponde a um aumento continuo da deformação devido à taxa de deformação cisalhante constante, na fase de deformação viscosa. Quando a inclinação da curva começa a cair, tendendo a zero, no final da ultima fase de deformação, diz-se que o polímero atingiu o estado estacionário em que as moléculas encontram-se relaxadas (MEZGER et al., 2006).

A compliância em cisalhamento ($J(t)$) é uma propriedade reologia obtida na primeira etapa do ensaio de fluênci, onde o material está submetido à uma tensão constante, τ_0 e sua deformação ($\gamma(t)$) é medida ao longo do tempo é dada por:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$

Com o decorrer do tempo a deformação cresce linearmente com o tempo e é agora possível determinar a compliância no estado estacionário, J_e^0 ao extrapolar uma reta tangente a curva de compliância versus tempo, na região de regime estacionário e a intersecção com eixo y para $t = 0$ nos dá o valor da compliância no regime estacionário. A inclinação desta reta é o inversa da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, η_0 . Nesta condição em regime estacionário sob fluênci tem-se:

$$J(t) = \frac{\gamma_0}{\tau_0} + \frac{\dot{\gamma}_\infty t}{\tau_0}$$

ou

$$J(t) = J_e^0 + \frac{t}{\eta_0}$$

A Figura 4 apresenta esquematicamente a aplicação da tensão, τ_0 (gráfico (a)) durante um tempo t suficiente para atingir regime estacionário e a determinação de J_e^0 na curva de compliância J versus tempo (gráfico (c)). O gráfico (b) apresenta a curva de deformação versus tempo.

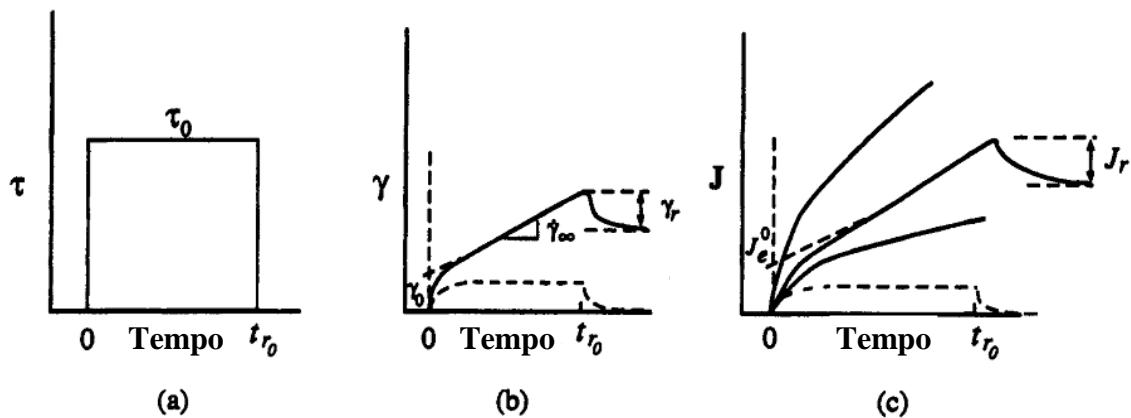


Figura 4 - Gráficos de (a) tensão versus tempo, (b) deformação versus tempo e (c) compliância versus tempo num ensaio de fluênci sob cisalhamento. MACOSKO (1994).

A compliância J_r é a compliância de recuperação e sua determinação se faz após retirada da tensão e é definida como:

$$J_r(t) = \frac{\gamma_r(t)}{\tau_0}$$

Para tempos muito longos de recuperação, a compliância de recuperação no equilíbrio é igual a J_e^0 .

As curvas de compliância representam o comportamento da deformação dividido pela tensão aplicada (BRETAS e D'AVILA, 2005; MEZGER et al., 2006). Os valores de compliância em fluência dos nanocompósitos polímero/nanoargila são bem menores do que os do polímero puro, e diminuem consideravelmente com o aumento do teor de argila (KRISHNAMOORT et al., 2001). A diminuição dos valores de compliância indica maior dificuldade de deformação da estrutura polimérica, em função do aumento da restrição à mobilidade das macromoléculas do polímero na presença da argila. Em nanocompósitos de estrutura intercalada, essa restrição é maior devido à intercalação de segmentos da cadeia polimérica entre lamelas da argila, que formam uma rede de emaranhados, na estrutura molecular do polímero, muito mais difíceis de desfazer (HANDGE et al., 2011).

Segundo o modelo de Burgers, a curva de deformação em fluência é uma função do tempo, composta por diferentes componentes de deformação para as contribuições elásticas, viscoelásticas e viscosas do material (MEZGER et al., 2006). A deformação recuperável (γ_r) ou elástica da viscoelástica acontece depois de cessada à atuação do cisalhamento, numa tentativa das macromoléculas retornarem ao seu estado energético de equilíbrio inicial, antes da aplicação da tensão (BRETAS e D'AVILA, 2005). A deformação recuperável (ou inchamento do extrudado) dos polímeros no estado fundido é um fenômeno observável em todos os extrudados. Logo após a saída da matriz da extrusora, as macromoléculas tensionadas e orientadas durante o fluxo dentro dos canais da matriz iniciam um processo de reemaranhamento para a estrutura de maior equilíbrio energético (BRETAS e D'AVILA, 2005; HANDGE et al., 2011; MANRICH, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizadas como matriz polimérica: duas poliamidas 12: uma virgem, como recebido do fabricante e, a outra obtida do reprocessamento de rejeitos do processo de montagem de linhas de transmissão de fluidos de veículos automotores. Estas duas matrizes foram modificadas com argilas tratadas, com o objetivo de produzir compósitos de poliamida 12/argila com estrutura esfoliada. As argilas foram incorporadas aos polímeros através do processo de extrusão em extrusora monorrosca e o material produzido moldados na forma de corpos de prova de ensaio de tração pelo processo de moldagem por injeção. A partir destes corpos de prova foram realizadas todas as caracterizações apresentadas no trabalho. A seguir estão apresentados os detalhes dos materiais e metodologias utilizadas no estudo.

4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados os materiais: poliamida 12 virgem, poliamida 12 reprocessada, argila montmorilonita organofílica comercial, argila bentonítica sódica e um agente de acoplamento a base de titanato utilizado no tratamento da bentonita sódica.

4.1.1 Poliamidas 12 reprocessada e virgem.

A poliamida 12 virgem é a resina VESTAMID® L2140 de alta viscosidade, estabilizada com antioxidante, anti UV e com lubrificante auxiliar de processamento, fabricada e gentilmente fornecida pela EVONIK AG. A poliamida 12 reprocessada é a resina VESTAMID® L1723 de baixa viscosidade devido ao alto teor de plastificante, fornecida gentilmente pela Cooper Standard Automotive Brasil Fluid System Ltda. A Tabela 1 apresenta os valores das principais propriedades obtidas do fabricante para as duas poliamidas.

4.1.2 Argila Montmorilonita Comercial (Montmorilonita Organofílica)

A argila montmorilonita organofílica comercial usada foi a Nanomer® I44P da Nanocor, com tamanho de partícula entre 14 - 20 μm , fornecida pela Plasteng.

4.1.3 Argila Montmorilonita Sódica (Argila Bentonítica Sódica)

A argila bentonítica utilizada neste estudo é uma montmorilonita sódica, fornecida na forma de pó (passante em peneira de 325 mesh), que foi gentilmente cedida pela empresa Soleminas Indústria e Comércio de Minerais Ltda.

Tabela 1 - Propriedades das poliamidas conforme o fabricante.

Propriedade	VESTAMID® L2140 (V)	VESTAMID® L1723 (R)	unidade
Densidade à 23°C	1,01	1,03	g/cm ³
Módulo de elasticidade	1400	480	MPa
Tensão no escoamento	47,0	30,0	MPa
Deformação no escoamento	5	27	%
Deformação na ruptura	> 50	> 50	%
Resistência Impacto CHARPY com entalhe 23°C	16 (rompe completo)	24 (rompe completo)	kJ/m ²
Temperatura de fusão	178	173	°C

4.1.4 Agente de acoplamento à base de titanato LICA 12 WE33

O agente de acoplamento a base de titanato é um composto líquido solúvel em água de nome comercial Ken-React® LICA® 12 WE33, fornecido pela Kenrich Petrochemicals. Uma mistura de neopentil(dialil)oxi, tri(dioctil)-fostato titanato (Titânio IV 2,2 (bis 2-propenolatometil)butanolato, tris(dioctil) fosfato-O) com igual quantidade de ENP (nonil-fenol etoxilatado) e DMAPMA (dimetil aminopropil metacrilamida). A sua estrutura molecular provável obtida da ficha do fabricante está na Figura 5.

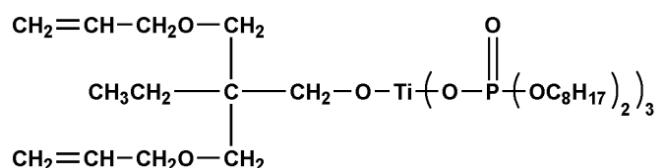


Figura 5 – Estrutura molecular do agente titanato LICA 12WE33.

Sua viscosidade a 25°C é de 200 a 1000 cps, o ponto de ebulição de 121,11°C, o pH em solução saturada é de 9,0 ± 1. O agente de acoplamento a base titanato é

completamente solúvel até 5% de concentração em soluções de isopropanol, xileno, tolueno, hexano, dioctil ftalato, óleo mineral, etileno glicol e água.

4.2 Metodologia

O fluxograma da Figura 6 apresenta de forma esquemática as principais etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho. Numa primeira etapa as argilas montmorilonita sódica (ou argila bentonítica) e montmorilonita organofílica (argila comercial, I44P) foram caracterizadas quanto à sua composição mineralógica (difração de raios-X, DRX). Estas informações obtidas são as de caracterização básica de controle das argilas. Para a modificação da argila bentonítica com titanato e outras condições de tratamento, a argila bentonítica como recebida do fabricante foi purificada para eliminação de possíveis impurezas minerais. Em seguida, uma parte da bentonita passou pelo tratamento ácido para remoção de íons sódio e incorporação do agente titanato. Também foram preparadas bentonitas com agente titanato sem a remoção dos íons sódio. Após toda etapa de preparação, as bentonitas foram novamente caracterizadas por difração de raios-X. As bentonitas tratadas foram incorporadas a poliamida 12 virgem por extrusão em rosca simples e as formulações produzidas foram moldadas por injeção para posterior caracterização das suas propriedades mecânicas e reológicas. Para subsidiar a discussão dos resultados, caracterizações por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nos corpos de prova moldados por injeção.

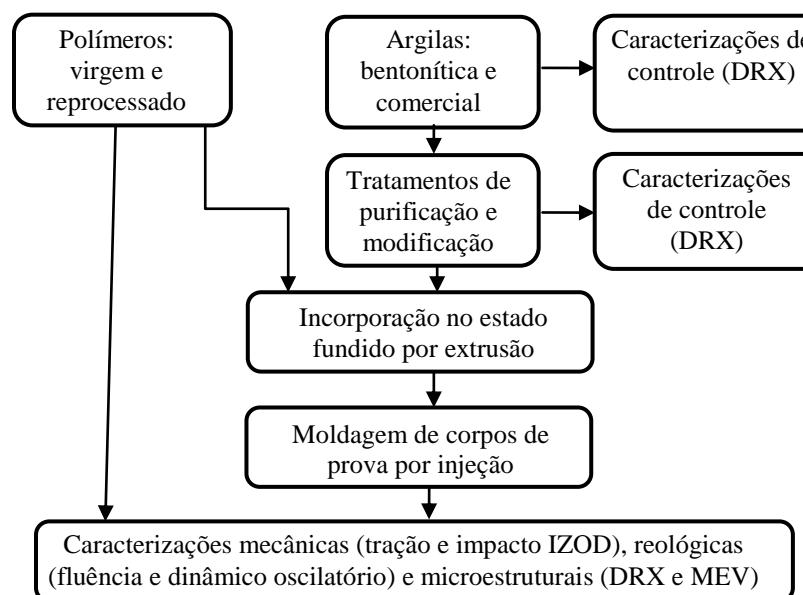


Figura 6 - Fluxograma geral da parte experimental.

4.2.1 Tratamento e Modificação da Montmorilonita Sódica (Bentonita)

Inicialmente, a bentonita foi submetida a um processo de purificação para obtenção da fração argilomineral montmorilonita da bentonita. Após o inchamento da bentonita em água destilada, foi realizada a coleta da fração argilomineral da mistura, que passou pelas operações de secagem em estufa, moagem em moinho de bolas planetário e seleção em peneira de 400 mesh. A fração purificada da bentonita (BN), então, foi usada como argila base para os tratamentos posteriores.

Os cátions sódio trocáveis da montmorilonita sódica, geralmente, interferem no tratamento com agentes de acoplamento (MONTE et al., 1993). Para facilitar a ação de acoplamento, os cátions sódio da BN foram removidos por uma solução a 4% de ácido clorídrico. Após a remoção dos cátions sódio, a argila obtida foi denominada BA (bentonita ativada). Na etapa posterior, iniciou-se o tratamento com o agente de acoplamento a base de titanato na percentagem de 0,5% em massa da quantidade de argila, segundo a metodologia recomendada pelo manual do fabricante do agente de acoplamento, no trabalho de MONTE et al. (1993). Para efeito de comparação das propriedades do agente de acoplamento, foram preparadas as argilas: BA, é a bentonita tratada até a etapa de remoção dos cátions sódio (ativada) sem agente titanato; BA-Ti, é a bentonita ativada (BA) tratada com 0,5% massa de agente titanato; e BN-Ti, é a bentonita purificada tratada com 0,5% em massa de agente titanato, sem a eliminação de cátions trocáveis (sem ativação). As principais etapas do processo de tratamento da bentonita foram esquematizadas na Figura 6.

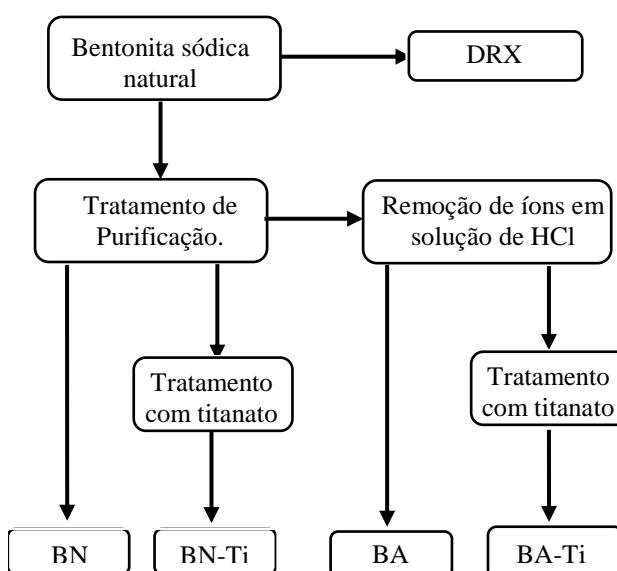


Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos de tratamento da bentonita.

4.2.2 Preparação das Formulações por Extrusão em Rosca Simples

Foram preparadas 10 (dez) composições diferentes: 02 (duas) composições com poliamida reprocessada e argila montmorilonita organofílica comercial (I44P); 06 (seis) composições de poliamida virgem com argila montmorilonita organofílica comercial (I44P) e bentonitas com tratamentos diferentes. Foi utilizado 1,00 Kg de cada composição para extrusão, nas proporções mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura e composição dos compostos preparados.

FORMULAÇÃO	COMPOSIÇÃO (% EM MASSA)	
	Polímero	Argila
100R	100% PA12 reprocessada	---
R-5C	95% PA12 reprocessada	5% Nanomer I.44P
R-7C	93% PA12 reprocessada	7% Nanomer I.44P
100V	100% PA12 virgem	---
V-3C	97% PA12 virgem	3% Nanomer I.44P
V-5C	95% PA12 virgem	5% Nanomer I.44P
V-5BN	95% PA12 virgem	5% BN
V-3BA	97% PA12 virgem	3% BA
V-3BA-Ti	97% PA12 virgem	3% BA-Ti
V-5BN-Ti	95% PA12 virgem	5% BN-Ti

As composições passaram por uma etapa de pré-mistura física, antes do processo de intercalação em uma extrusora monorosca WORTEX modelo WEX 30. A rosca utilizada tem $L/D = 34$, com duplo filete na zona de compressão/fusão e elemento de mistura MADDOCK no final da zona de dosagem. A zona de alimentação equivale a 9 passos de rosca (aprox. 315 mm), a zona de compressão com 11 passos (aprox. 423 mm) e a zona de dosagem com 9 passos de rosca (aprox. 315 mm) onde 75 mm são ocupados pelo elemento MADDOCK. Uma fotografia do elemento de mistura MADDOCK próximo ao final da rosca é apresentada na Figura 8.



Figura 8 - Elemento de mistura MADDOCK na zona de dosagem da rosca.

O perfil de temperaturas de extrusão sofreu algumas alterações em função do polímero e das formulações de mistura. Sendo que as maiores temperaturas alcançadas durante a extrusão dos compostos foram 220°C para poliamida reprocessada e 245°C para poliamida virgem, nas temperaturas da região de dosagem. A rotação da rosca utilizada foi de 70 rpm. Antes da operação de pré-mistura e extrusão, as poliamidas e as argilas foram secas em estufa a vácuo por no mínimo 4h à 80°C, para evitar problemas relacionados à presença de umidade nos compostos produzidos. Para melhorar a dispersão das argilas na matriz polimérica, os compostos foram passados duas vezes pelo processo de extrusão (GAWAD et al., 2010). Na fotografia da Figura 9 é mostrada a máquina extrusora monorrosca utilizada no desenvolvimento da etapa de mistura.



Figura 9 - Visão geral da extrusora monorrosca utilizada no desenvolvimento das misturas.

A poliamida nomeada de reprocessada foi recebida na forma de tubinhos, conforme ilustração da Figura 10. Antes da mistura com as argilas, os tubos de poliamida 12 foram moídos num moinho de facas e somente após esta etapa utilizada na extrusão.

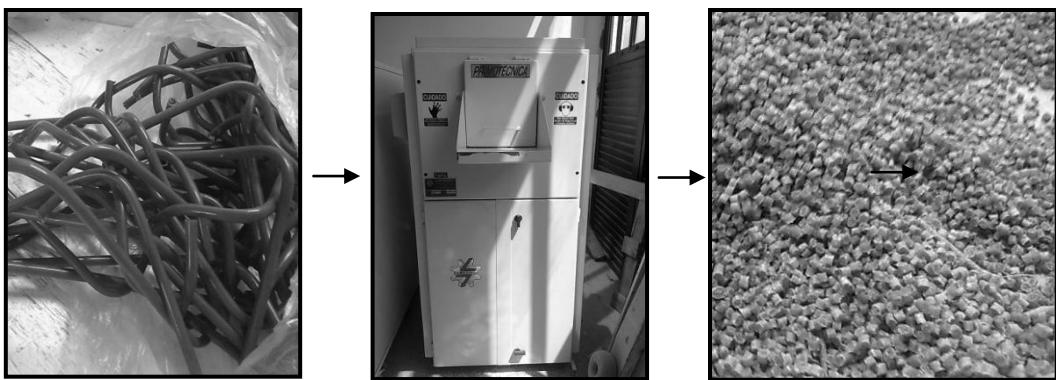


Figura 10 - Fotografia dos tubinhos de onde originou a poliamida reprocessada, a sua moagem em moinho de facas.

4.2.3 Moldagem dos Corpos de Prova por Injeção.

Os compostos extrudados na forma de grânulos foram primeiramente secos em estufa a vácuo por 4h na temperatura de 80°C. Em seguida, os compostos foram moldados na forma de gravata com dimensões do corpo de prova universal ISO 3167. Para a moldagem destes corpos de prova, a máquina de injeção do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (DCEM) possui moldes na configuração ISO A (canais de distribuição em Z) com ponto de injeção na forma de lâmina, ilustrado na fotografia da Figura 11.

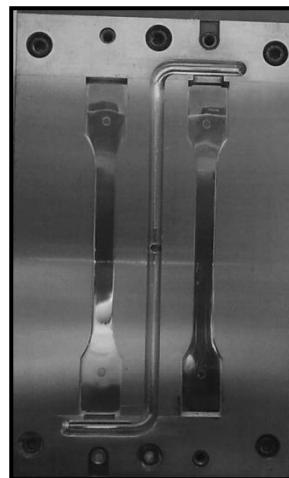


Figura 11 - Fotografia da disposição das cavidades dos corpos de prova no porta-molde conforme layout ISO A.

O porta-molde utilizado para confecção dos corpos de prova foi montado em máquina injetora modelo BATTENFELD HM 45/210 do DCEM, mostrada na fotografia da Figura 12.



Figura 12 - Fotografia da máquina injetora BATTENFELD HM 45/210 do DCEM.

Os ensaios mecânicos (tração e impacto IZOD), reológicos (fluência e dinâmico oscilatório), de difração de raios-X, e de caracterização microestrutural foram realizados utilizando os corpos de prova injetados, inteiros ou partes destes. As condições de moldagem estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Condições de moldagem dos corpos de prova.

Etapa do ciclo	Condições de processamento
Temperaturas	Alimentação = 190°C Compressão = 210°C Dosagem = 240°C Bico = 240°C Molde = 40°C
Injeção	Vazão = 50cm ³ /s Comutação por pressão = 950 bar.
Recalque	Pressão = 700 bar Tempo = 15 s.
Dosagem	Rotação da rosca = 200m/s Volume dosado = 40 cm ³ Volume de descompressão = 8 cm ³ Contra-pressão = 50 bar
Resfriamento	Tempo = 35 s.
Força de fechamento	450 kN
Tempo de ciclo médio	53-55 s.

4.2.4 Difratometria de Raios X

Tanto as argilas quanto às formulações, após moldagem por injeção, foram submetidos a análises pela técnica de difração de raios X. As argilas para identificação mineralógica e as formulações para verificação de alterações no espaçamento interplanar basal das argilas incorporadas. Todas as amostras das formulações foram retiradas de corpos de prova injetados. O difratômetro de raios X utilizado para as análises foi o SHIMADZU XRD-6000 com radiação Cu-K α ($\lambda=1,54$ Å) nas condições de 40 kV de tensão, 30 mA de corrente, modo contínuo, taxa de varredura de 1°/min. com variação 2 θ de 2 a 15°. Para o cálculo da distância interplanar das argilas foi utilizada a lei de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$). A Figura 13 apresenta uma foto da amostra do corpo de prova injetado fixado no goniômetro do DRX.

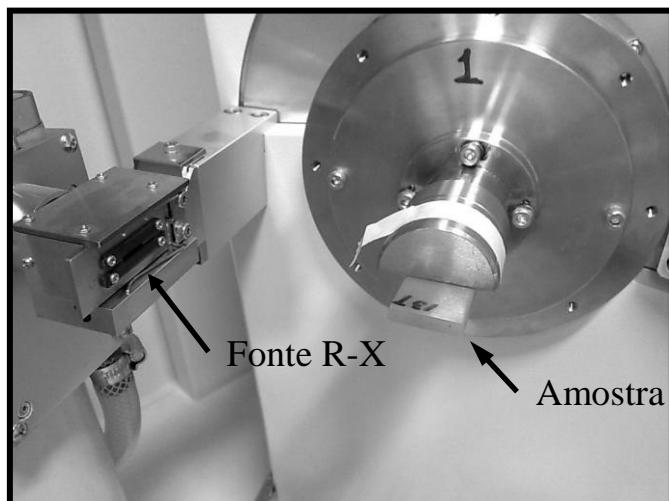


Figura 13 - Disposição do corpo de prova injetado no goniômetro do difratômetro de raios-X do DCEM. No lado esquerdo a fonte de raios-X.

4.2.5 Ensaio de tração uniaxial e impacto pendular IZOD com entalhe.

Os diferentes compostos preparados foram submetidos a testes de tração uniaxial numa máquina universal de ensaios modelo INSTRON 3367 com célula de carga de 30kN. Como procedimento de ensaio foi adotado a norma ISO 527 – 1A. A velocidade de deslocamento do travessão adotada foi de 50 mm/min e como medida de elongação foi adotado o deslocamento do travessão e o comprimento inicial, L_0 , utilizado foi a distância entre garras inicial, ou seja, de 115 mm. A dimensões nominais da secção transversal, na região útil dos corpos de prova foi de 4 x 10 mm. Para cada

corpo de prova, estas dimensões foram medidas e atualizadas no programa de controle da máquina de tração. Antes da realização do teste, os corpos de prova foram acondicionados no ambiente de ensaio por no mínimo 48 h. Deste ensaio, foram obtidos o módulo de elasticidade (E), a tensão (σ_y) e a deformação no escoamento (ε_y), a tensão (σ_r) e deformação na ruptura (ε_r). A Figura 14 ilustra a fotografia do equipamento utilizado no ensaio de tração.



Figura 14 - Máquina Universal de Ensaios do INSTRON 3367 do DCEM.

Para o ensaio de determinação da resistência ao impacto, foi utilizada a região do comprimento útil dos corpos de prova injetados. O ensaio de impacto foi realizado em um equipamento de impacto pendular CEAST 9050 com martelo de 2,75J na configuração de impacto IZOD segundo a norma ISO 180. O entalhe foi produzido utilizando um entalhador da CEAST, modelo NOTCHVIS com indentador de raio 0,25mm. A máquina de impacto e o entalhador estão apresentados nas fotografias da Figura 15. A profundida do entalhe foi calculada de modo a manter o comprimento de ligamento em $8,0 \pm 0,1$ mm. Após a realização do entalhe, os corpos de prova foram acondicionados por no mínimo 48 h no local do ensaio. A dimensão do comprimento do ligamento e da espessura foi corrigida por ajuste do valor de medida no cálculo da resistência ao impacto para cada corpo de prova ensaiado.

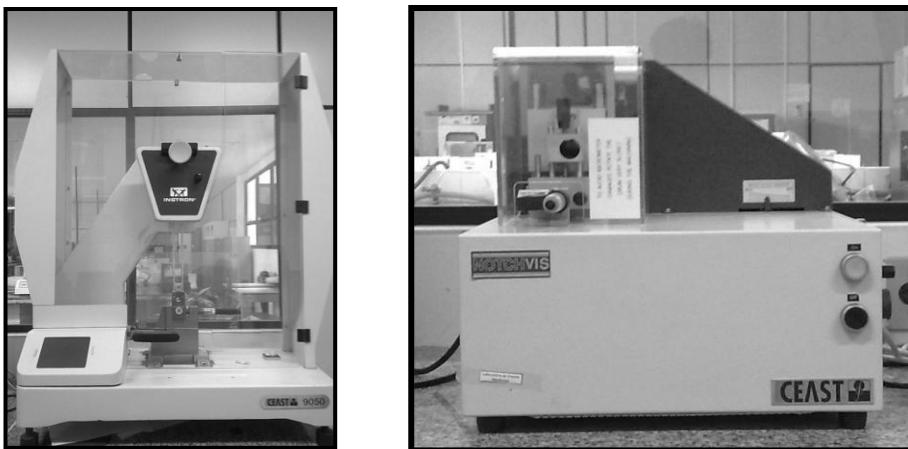


Figura 15 - Máquina de impacto pendular CEAST 9050 (esquerda) e entalhador CEAST NOTCHVIS da CEAST (direita).

4.2.6 Caracterização Reológica em Regime Cisalhante (Dinâmico Oscilatório e Fluênciа).

As propriedades reológicas viscoelásticas dos compostos foram determinadas em um reômetro MCR 302 Anton Paar, com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espaçamento entre placas. As amostras foram retiradas dos corpos de prova injetados e antes da realização dos ensaios foram secos em estufa a vácuo a 80°C durante no mínimo 4 h. Os testes foram conduzidos em regime dinâmico oscilatório de pequena amplitude de deformação e fluênciа sob cisalhamento. Todos os testes oscilatórios foram realizados em regime de viscoelasticidade linear, com amplitude de deformação de 1% e intervalo de frequência de 500 a 0,01 rad/s. As propriedades reológicas obtidas neste experimento foram o módulo de armazenamento sob cisalhamento, G' , e de perda, G'' , em função da frequência de oscilação. Com estes dados calcula-se também a viscosidade complexa, η^* . Nos testes de fluênciа em regime de viscoelasticidade linear, uma tensão de 20 Pa foi aplicada por 300s para obtenção da propriedade de compliância em fluênciа. O nível de recuperação elástica dos compostos foi verificado pela propriedade de deformação elástica recuperável observada durante 1.200s, após a remoção da tensão. A temperatura de teste adotada para os ensaios reológicos foi 190 °C. A fotografia da Figura 16 apresenta o reômetro utilizado.



Figura 16 - Fotografia do reômetro oscilatório Anton Paar MCR 302 do DCEM.

4.2.7 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica da superfície de fratura dos corpos de prova testados em impacto foi realizada através de imagens de alta resolução obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE). Devido ao caráter isolante dos compostos, antes da análise por MEV, as amostras foram recobertas com um filme de ouro de 50 nm de espessura em um equipamento *Sputter*. Como parâmetro para aquisição das imagens foi adotado a distância de trabalho de 10 mm para o feixe de elétrons secundários com energia de 5 kV. A Figura 17 apresenta o microscópio eletrônico de varredura do DCEM.

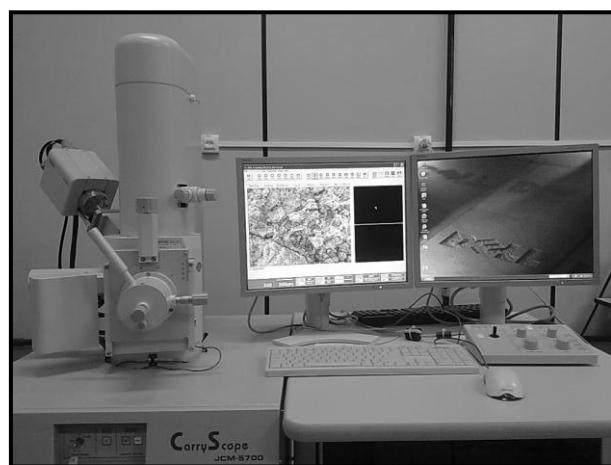


Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JCM-5700 Carry Scope do DCEM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da Formação de Nanocompósitos por Difração de Raios X

A Figura 18 ilustra os difratogramas das argilas montmorilonita organofílica comercial e bentonitas sem e com modificação por tratamentos à base de ácido clorídrico e titanato.

Nos difratogramas das bentonitas observar-se um único pico característico da montmorilonita sódica natural com $d_{001} = 1,23$ nm, o que indica que os tratamentos não promoveram alterações na distância interplanar da bentonita. Para argila montmorilonita organofílica comercial (I44P), foi verificado o mesmo pico deslocado para um ângulo menor pelo tratamento de organofilização com espaçamento $d_{001} = 2,57$ nm e um pequeno ombro no difratograma, próximo de $2\theta = 7^\circ$ que pode indicar uma falha no processo de organofilização da argila comercial.

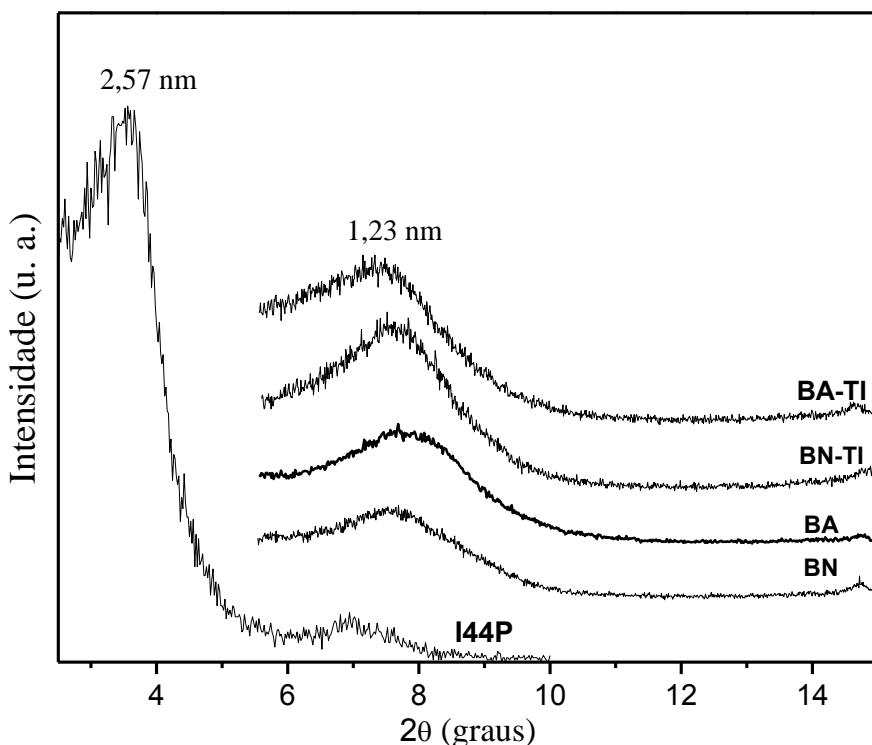


Figura 18 - Difratogramas de raios X das argilas, montmorilonita organofílica comercial (I44P) e bentonitas ativada (BA) e natural (BN) sem titanato e com titanato (BA-Ti e BN-Ti).

A difração de raios X é uma técnica bastante utilizada para auxiliar na análise da formação de um nanocompósito, conforme HASOOK et al. (2008) e MOGHRI et al., (2010). Através de alterações no espaçamento interplanar da argila incorporada ao

composto é possível classificar a estrutura do nanocompósito como intercalada, esfoliada ou uma mescla das duas formas, além de, inferir sobre a formação de um nanocompósito (GARCÍA et al., 2007; KOTEK et al., 2008). Na Figura 19 e na Figura 20, são mostrados os difratogramas das argilas e seus respectivos compostos para verificação da obtenção da estrutura cristalina característica de um nanocompósito.

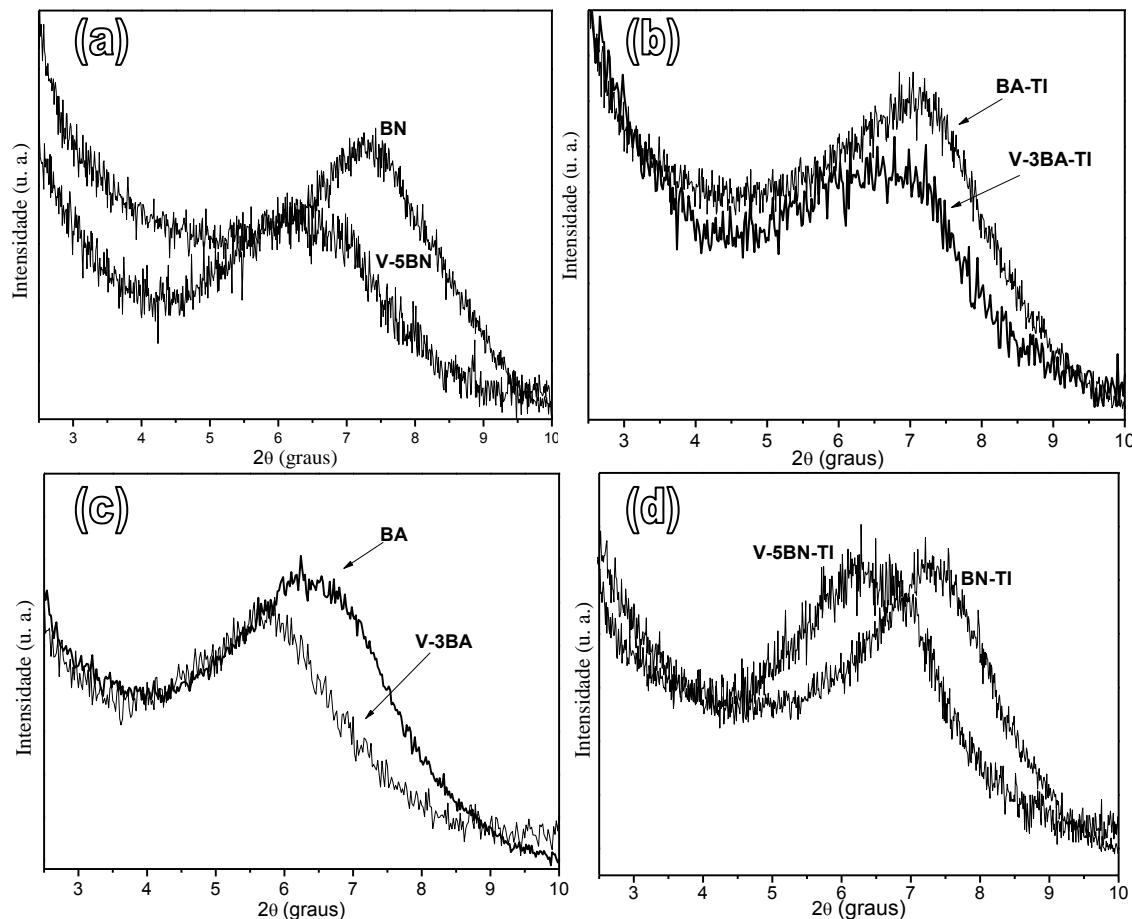


Figura 19 - Difratogramas de raios-X. (a) bentonita (BN) e composto V-5BN; (b) bentonita (BA-Ti) e composto V-3BA-Ti; (c) bentonita (BA) e composto V-3BA; (d) bentonita (BN-Ti) e composto V-5BN-Ti.

Nos compostos em que foram utilizadas as bentonitas como fase dispersa, observa-se que houve uma pequena variação no tamanho do espaçamento interplanar de aproximadamente 0,31 nm em torno do pico característico da montmorilonita sódica ($d_{001} = 1,23$ nm), o que indicando que não ocorreu separação significativa das lamelas, durante o processo de intercalação no estado fundido e, como indicado a seguir, nas análises de propriedades reológicas e mecânicas, os compostos poliamida 12/bentonita

não apresentam comportamento típico de nanocompósitos. Logo, o pequeno aumento do espaçamento interplanar observado nos difratogramas da Figura 19, não caracteriza a formação de nanocompósitos para poliamida 12 virgem modificada com as diferentes bentonitas (PICARD e VERMOGEN et al., 2007; SHENG et al., 2011).

Na Figura 20 são mostrados os difratogramas da montmorilonita organofílica comercial e dos seus compósitos com poliamida 12 virgem e reprocessada. Como proposto por KOTEK et al. (2008), a variação da quantidade de argila adicionada ao composto não alterou o perfil dos difratogramas. Em todos os compostos preparados foi observado o deslocamento do pico da montmorilonita ($d_{001} = 2,57$ nm) para ângulos mais baixos, causado pelo aumento do espaçamento interlamelar, o que indica a penetração de segmentos moleculares do polímero entre as lamelas da argila e classifica os compostos poliamida12 com argila comercial I44P como nanocompósitos de estrutura intercalada (GARCÍA et al.; 2007; PICARD e VERMOGEN et al., 2007; SHENG et al., 2011; YAN et al., 2011).

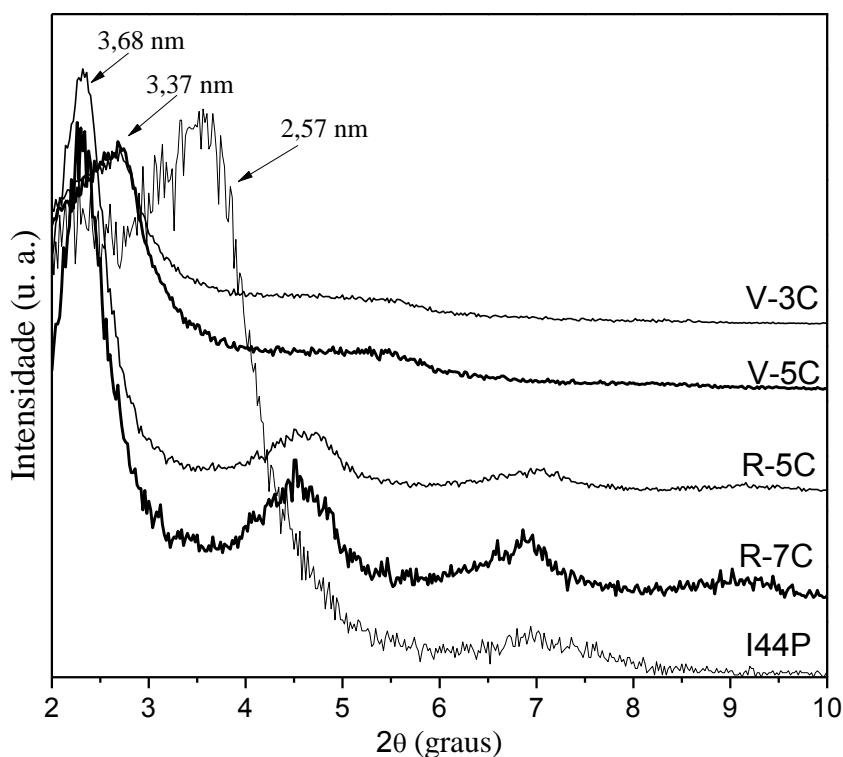


Figura 20 - Difratogramas de raios X da argila montmorilonita comercial (I.44P) e dos compostos poliamida 12 reprocessada (R-5C e R-7C) e virgem (V-3C e V-5C).

O aumento do espaçamento basal dos compostos poliamida 12 com argila organofílica comercial foi maior para os compostos de poliamida 12 reprocessada R-5C e R-7C. Nesses materiais também é possível observar a presença de picos de difração nos planos (002) e (003). Segundo ZHANG et al. (2008), o surgimento de picos de menor espaçamento basal pode ser atribuído à saída do agente organofertilizante do interior das lamelas em parte da argila adicionada ao polímero durante o processamento. O pico do plano (003) possui espaçamento basal de $d_{003} = 1,22$ nm, semelhante ao da montmorilonita sem tratamento. Para essa porção de argila pode-se afirmar que o agente organofertilizante foi totalmente extraído da superfície das lamelas da montmorilonita. Outros autores sugerem que esses picos estão relacionados à organização da estrutura cristalina na forma de tactoides, conforme relatado por HONG et al. (2011); ou à falhas no tratamento de organofertilização da montmorilonita natural, SHENG et al. (2011).

Segundo MCNALLY et al. (2003), o agente de plastificação da poliamida 12 pode ser encontrado no interior das lamelas da montmorilonita, em virtude do grau de interação entre o agente organofertilizante da argila e o plastificante da poliamida. Durante o processamento do composto, ambas as moléculas do plastificante e da poliamida poderão penetrar entre as lamelas de argila, promovendo o aumento do espaço interlamelar. O uso de plastificantes dá maior flexibilidade às cadeias poliméricas e diminui a viscosidade da massa fundida, através do aumento da mobilidade da macromolécula da poliamida 12. Para ETELÄAHO et al. (2009), a maior taxa de fluxo do fundido facilita a intercalação das cadeias poliméricas para o interior das lamelas da argila.

5.2 Propriedades Reológicas

Os sistemas poliméricos no estado fundido são extremamente sensíveis: à adição de aditivos plastificante; à incorporação de partículas de argilas com ou sem tratamento superficial e ao tipo de agente modificador superficial; à forma, tamanho e quantidade de argila e, à eficiência da dispersão da argila na massa fundida promovida pelo processamento (MOGHRI et al., 2010; RAY, 2006).

5.2.1 Viscosidade Complexa ($|\eta^*|$)

Da Figura 21 até a Figura 25 são apresentados os perfis de comportamento da viscosidade complexa para poliamida 12 e seus compostos em função da frequência

angular, obtidos em ensaio dinâmico oscilatório em regime de viscoelasticidade linear a temperatura de 190° C.

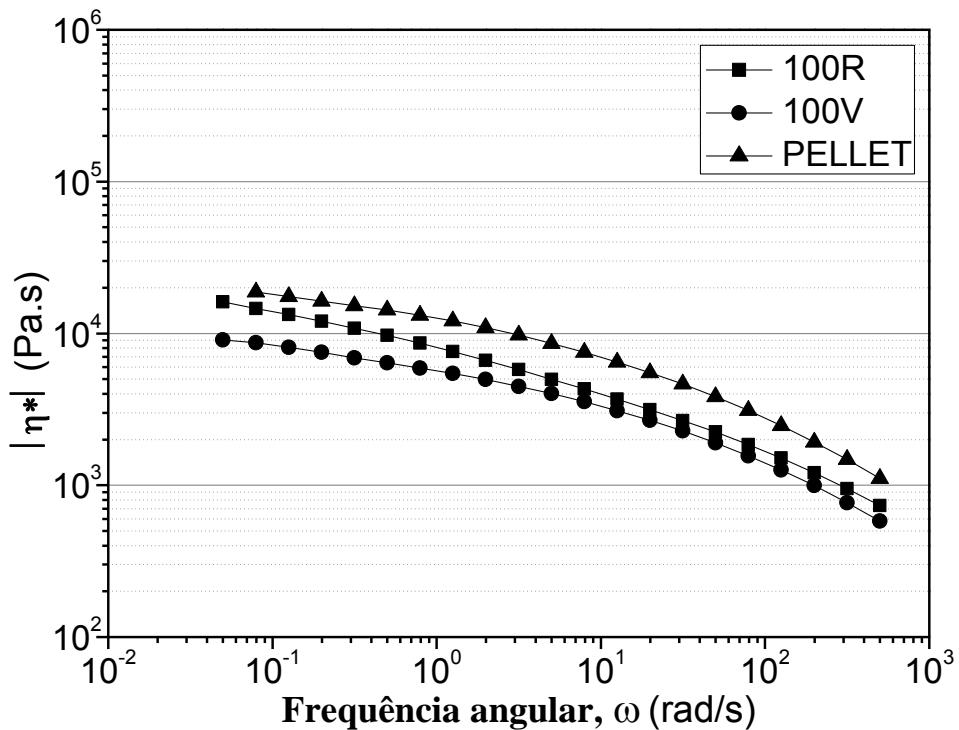


Figura 21 - Perfis de viscosidade complexa das poliamidas processadas (100R e 100V) e da poliamida 12 virgem como recebida (*pellet*).

Para as curvas de viscosidade complexa da Figura 21, foi observado que a poliamida na forma de pellet apresenta viscosidade superior as demais, o que é normal em polímeros não processados. Entre as poliamidas processadas, foi observado um fato atípico, a poliamida virgem (100V) apresentou viscosidade inferior à poliamida reprocessada. Conforme RABELLO (2000), a adição de plastificante em um polímero, como o caso da poliamida reprocessada, facilita a mobilidade das cadeias poliméricas, levando a uma diminuição na resistência ao fluxo das macromoléculas e, consequentemente, diminui a viscosidade.

Segundo MANRICH (2005), após o processamento, os polímeros geralmente apresentam uma diminuição no valor de viscosidade devido à quebra de macromoléculas submetidas a grandes esforços de cisalhamento (GOITISOLO et al., 2008). Como pode ser constatada pela análise de viscosidade complexa dos compostos puros, a provável redução do tamanho das macromoléculas durante o processamento

afetou mais a viscosidade da poliamida 12 do que a adição de plastificante. Embora as condições de processamento tenham sido as mesmas para todos os compostos, a temperatura de processo da poliamida virgem foi cerca de 20 °C superior, o que pode ter acentuado a degradação de pontos da cadeia polimérica durante a extrusão e a injeção dos compostos. A diminuição do tamanho das macromoléculas reduz o peso molecular e afeta muitas propriedades da poliamida, principalmente, as propriedades reológicas.

Na Figura 22 e Figura 23, observa-se o comportamento da viscosidade das poliamidas puras (100R e 100V) e seus nanocompósito com montmorilonita organofílica para dois teores distintos. As mudanças de comportamento nos perfis de viscosidade dos nanocompósito a baixas frequências são causadas pela presença da montmorilonita organofílica que promove restrições à movimentação dos segmentos que interagem a longa distância, responsáveis pela resistência ao escoamento, o que eleva os valores de viscosidade e antecipa o comportamento pseudoplástico do polímero em regiões de baixa frequência. Em frequências mais altas os esforços impostos são suficientemente grandes para desfazer emaranhados e orientar as macromoléculas e a argila na direção do fluxo, aproximando os valores de viscosidade da poliamida pura e seus compostos (BRETTAS e D'AVILA, 2005).

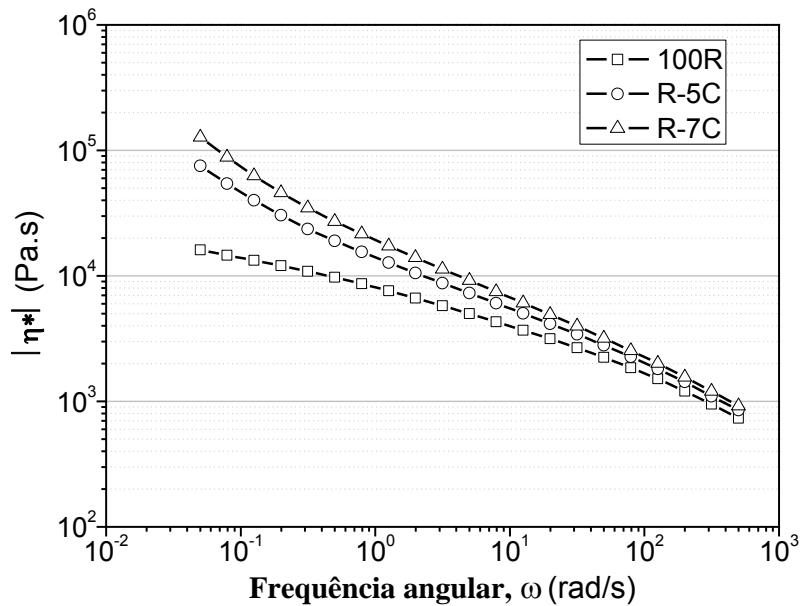


Figura 22 - Perfis de viscosidade complexa da poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos para teores de 5 e 7% em massa de argila organofílica comercial.

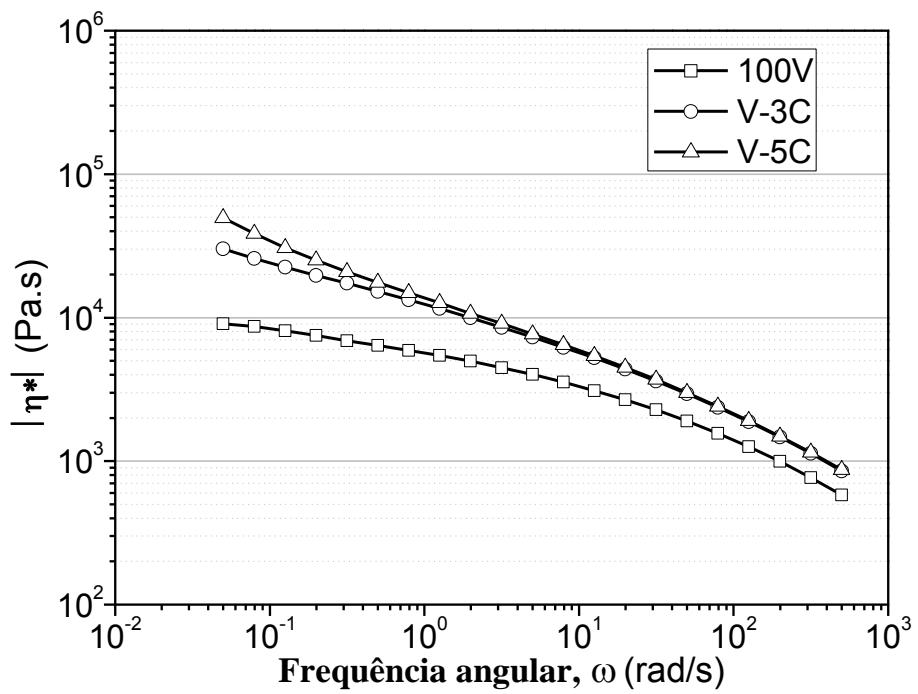


Figura 23 - Perfis de viscosidade complexa da poliamida 12 pura virgem e seus compostos para teores de 3 e 5% em massa de argila organofílica comercial.

O aumento da viscosidade dos nanocompósitos também está relacionado ao teor de argila incorporado ao polímero: quanto maior o teor de argila maior o número de pontos de interação argila/polímero e, possivelmente, maior será o nível de restrições impostas ao fluxo das cadeias poliméricas. Resultados semelhantes foram apresentados em um estudo realizado por MOGHRI et al. (2010).

Na Figura 24 são mostrados os perfis de viscosidade da poliamida 12 virgem e seus compostos para diferentes tratamentos da bentonita. Os perfis de viscosidade dos compostos são bem semelhantes entre si e seguem o comportamento da poliamida pura, com um acréscimo dos valores de viscosidade em função do teor argila incorporado para toda a faixa de frequência avaliada devido ao aumento de restrição ao fluxo na presença da argila. Os diferentes tratamentos realizados nas bentonitas não influenciaram os resultados reológicos de viscosidade complexa.

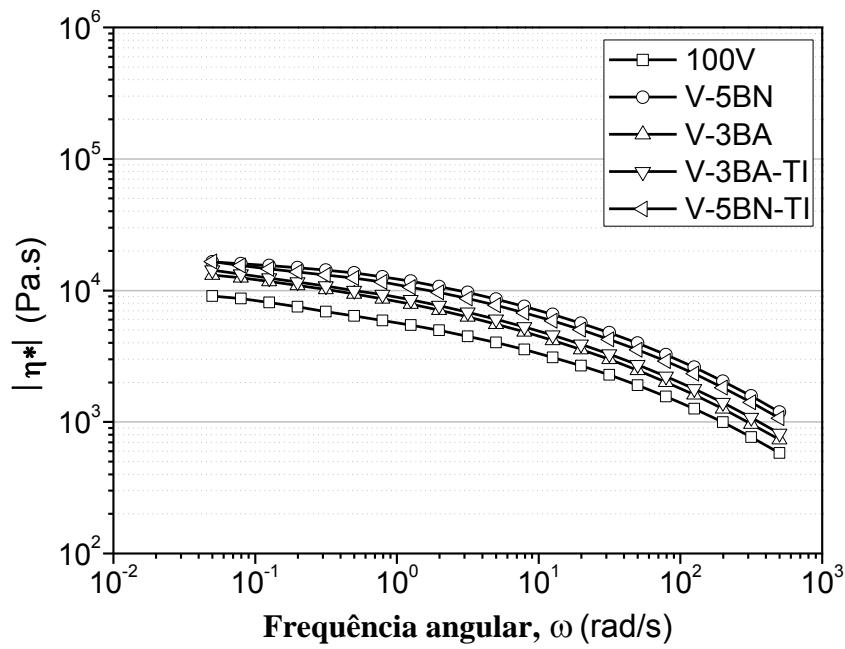


Figura 24 - Perfis de viscosidade complexa em função da frequência angular da poliamida 12 pura virgem e seus compostos para teores de 3 e 5% em massa de argila bentonita sem e com tratamento superficial.

Na Figura 25 podem ser comparados os comportamentos das viscosidades para poliamida virgem e os compostos, bentonita (V-5BN-TI) e montmorilonita organofílica (V-5C), com o mesmo percentual de argila incorporado (5% em massa). Nesses perfis podem ser observados os diferentes comportamentos da viscosidade entre materiais compósitos e nanocompósitos. O aumento da viscosidade com a adição da argila acontece para os dois compostos devido à maior resistência ao fluxo na presença de partículas de argila. Em muitos trabalhos da literatura para nanocompósitos, foram descritos os comportamentos reológicos desses materiais. Diferentemente dos materiais compósitos, as curvas de viscosidade complexa dos nanocompósitos, geralmente, não possuem um platô Newtoniano em baixas frequências, ao invés disso, ocorre um aumento considerável da viscosidade e o caráter pseudoplástico do perfil inicia-se em frequências mais baixas (RAY et al., 2003; RAY et al., 2006). Segundo ALDOUSIRI et al. (2012), o comportamento dos nanocompósitos é atribuído à redução da mobilidade das cadeias poliméricas na presença de nanocargas, quando estas possuem uma boa interação com o polímero e estão bem dispersas na matriz polimérica.

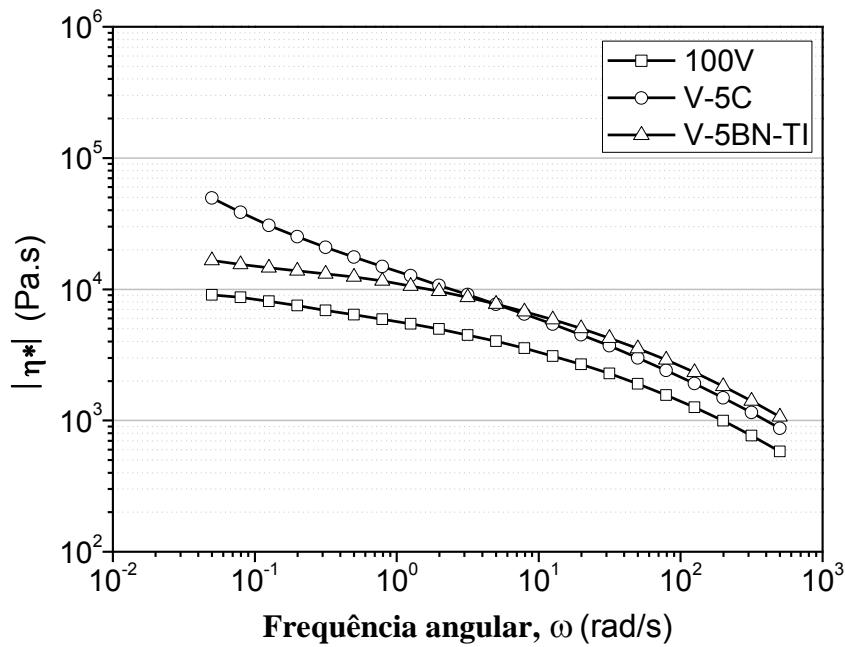


Figura 25 - Perfis de viscosidade complexa em função da frequência angular da poliamida 12 pura virgem e seus compostos a 5% em massa das argilas comercial e bentonita.

5.2.2 Módulos de Armazenamento (G') e Perda (G'')

Da Figura 26 até a Figura 30 podem ser observados os perfis da zona terminal de varredura para os valores dos módulos de armazenamento e perda da poliamida 12 e seus compostos em função da frequência angular na faixa de 500 a 0,01 rad/s, obtidos nos ensaios oscilatórios de cisalhamento dentro do regime de viscoelasticidade linear a temperatura de 190° C.

O estudo de propriedades reológicas em regime oscilatório de pequenas amplitudes em viscoelasticidade linear fornece informações importantes sobre a estrutura molecular e a viscoelasticidade do polímero fundido (GUPTA, 2000).

Na maioria dos processos de transformação de plásticos é necessário fundir o polímero. Todo polímero processado no estado fundido comporta-se como um material viscoelástico (MANRICH, 2005). A viscoelasticidade do fundido é uma propriedade que designa o comportamento do polímero em resposta à aplicação de uma tensão cisalhante (ou a deformação). A resposta do fundido à solicitação sofrida pode ser desmembrada em duas componentes, mensuradas pelo módulo de armazenamento (G') em fase com a deformação e pelo módulo de perda (G'') fora de fase com a deformação (BRETAS e D'AVILA, 2005; MASCOKO, 1994).

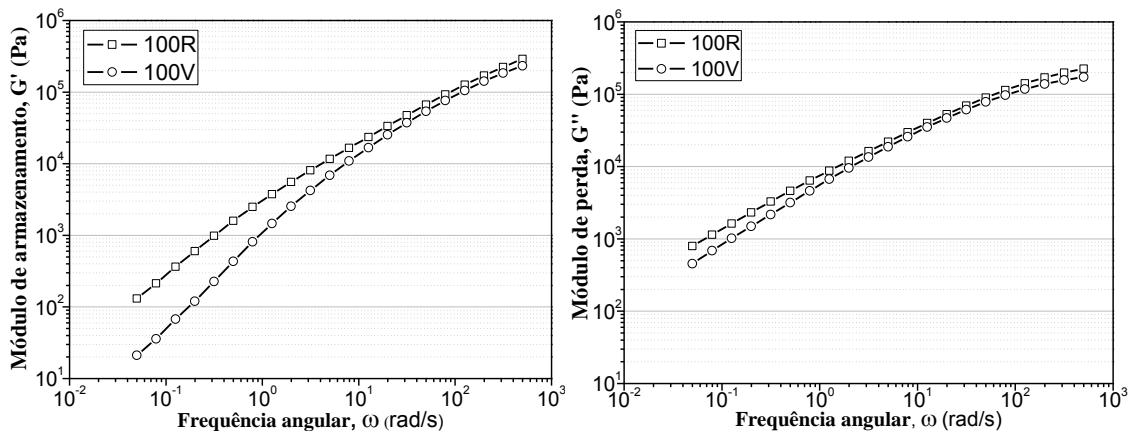


Figura 26 - Perfis do módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e reprocessada.

Para os ensaios reológicos em regime viscoelástico linear, o módulo de armazenamento pode ser associado ao armazenamento de energia ou contribuição elástica em cada ciclo de deformação do polímero, e o módulo de perda, à dissipação de energia ou contribuição viscosa. As propriedades viscoelásticas lineares são sensíveis a pequenas alterações no peso molecular, na distribuição de peso molecular e ramificações dos sistemas poliméricos e, permitem avaliar interações entre fases dos compostos (BRETAS e D'AVILA, 2005; DEALY, 2006; LECOUVET et al., 2011).

Na Figura 26 podem ser observados os perfis de G' e G'' para as poliamidas puras. Polímeros de maior peso molecular apresentam maiores valores de módulo (HOFFMANN et al., 2000; RAY et al., 2006). Como havia sido verificado nas análises de viscosidade complexa, os compostos 100R comportam-se como materiais de maior peso molecular do que os 100V devido a degradação ocorrida durante o processamento. O comportamento das curvas G' e G'' são bastante semelhantes em altas frequências. Contudo, em baixas frequências existe uma diferença considerável nos valores de G' entre as curvas dos compostos, devido a maior sensibilidade do módulo de armazenamento a alterações na estrutura molecular do polímero (ZHANG et al., 2008). Segundo BRETAS e D'AVILA (2005), geralmente, em regiões de baixas frequências, o desemaranhamento das cadeias poliméricas produz a zona terminal da curva G' , que traz informações importantes sobre o peso e a distribuição do peso molecular.

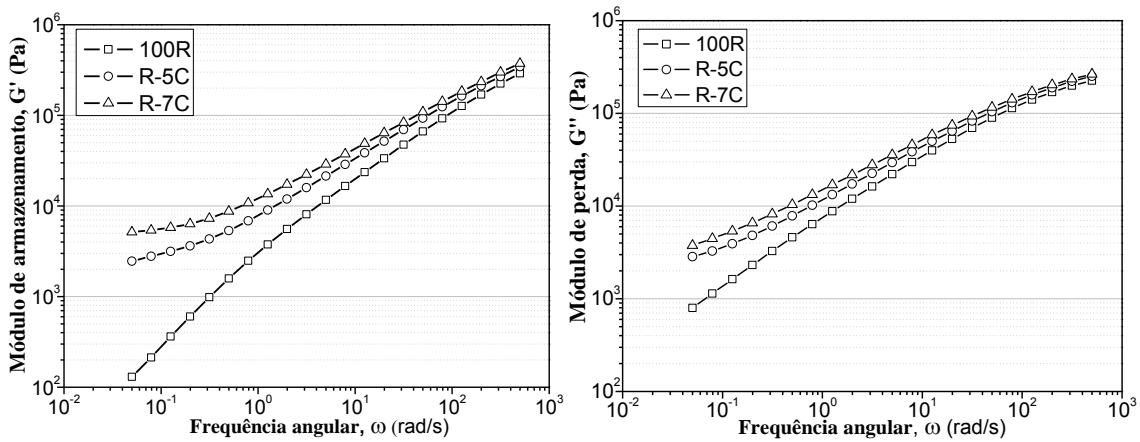


Figura 27 - Perfis do módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com montmorilonita organofílica comercial.

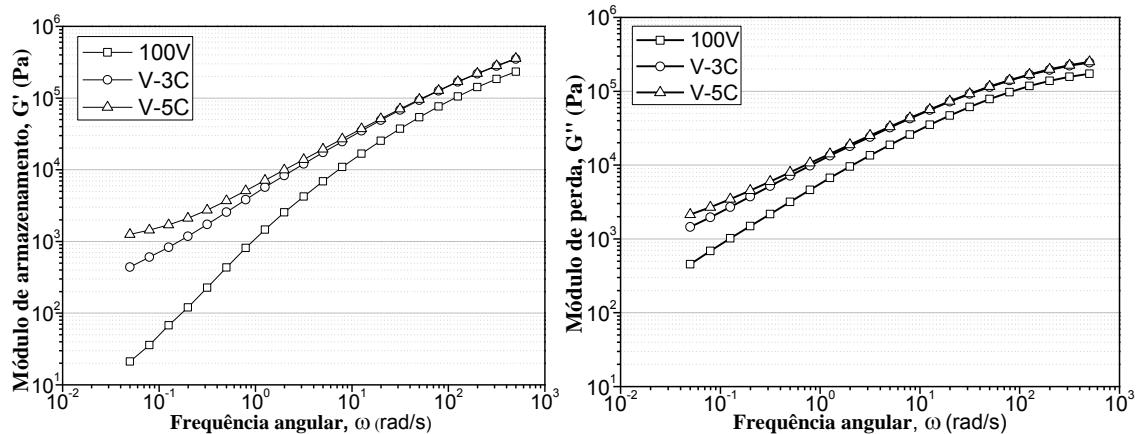


Figura 28 - Perfis do módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com montmorilonita organofílica comercial.

Na Figura 27 e Figura 28, observa-se o comportamento de G' e G'' para poliamida 12 e seus nanocompósitos com montmorilonita organofílica em diferentes percentuais. Em altas frequências os módulos comportam-se de forma semelhante, com valores de G' e G'' bem próximos ao do polímero puro. Mas, em baixas frequências, alterações morfológicas na estrutura molecular dos nanocompósitos elevam os valores dos módulos e modificam os perfis das curvas (ZHANG et al., 2008), formando um platô elastomérico na zona terminal devido à interações entre a nanoargila organofílica e a poliamida, que promovem restrições à movimentação de macromoléculas e dificultam

o desemaranhamento das cadeias poliméricas em resposta à frequência aplicada (MOGHRI et al., 2010). A diferença nos valores de módulo entre os compostos poliamida reprocessada e virgem para um mesmo teor de argila pode estar relacionada ao peso molecular das poliamidas 12, ao nível de interação polímero/argila organofílica e ao grau de dispersão da montmorilonita na matriz da poliamida 12.

Nos perfis dos compostos com argila bentonita para diferentes tratamentos superficiais da argila, apresentados na Figura 29, observa-se um aumento nos valores de módulos com aumento do teor de bentonita incorporado. Aparentemente, o tratamento superficial da bentonita não afetou o comportamento dos módulos. Para a faixa de frequência adotada, os perfis de G' e G'' dos compostos com bentonita seguem o mesmo comportamento do polímero puro.

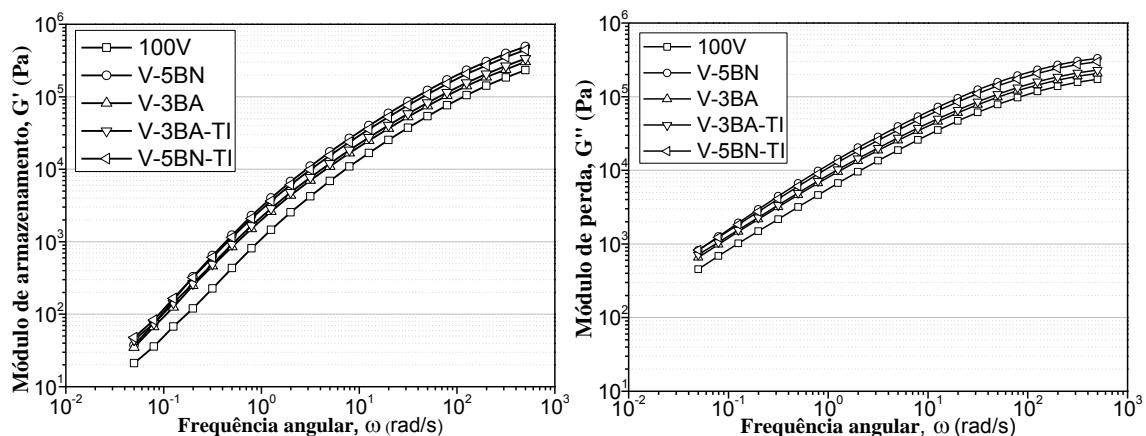


Figura 29 - Perfis do módulo de armazenamento em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com bentonita.

Analizando os perfis apresentados na Figura 30 é possível avaliar a interação polímero/argila dos compostos fundidos para argila bentonita e montmorilonita. Para tanto, foram comparados os perfis de dois compostos de mesma matriz e igual teor de argila adicionado (5% em massa). Em altas frequências, não são observadas mudanças significativas nos perfis, mas com a diminuição da frequência a curva do composto com montmorilonita organofílica apresenta uma tendência à formação de platô (CHRISSOPOULOU et al., 2011; RAY et al., 2006;).

Segundo BRETAS e D'AVILA (2005), o platô elastomérico está associado à presença de emaranhados não desfeitos com a diminuição da frequência. Nas análises

por difração de raios-x foram observados que os compostos com argila bentonita não apresentaram alteração do espaçamento interplanar da argila e os compostos com montmorilonita organofílica aumentaram o espaçamento em função da penetração de cadeias poliméricas entre as lamelas de argila.

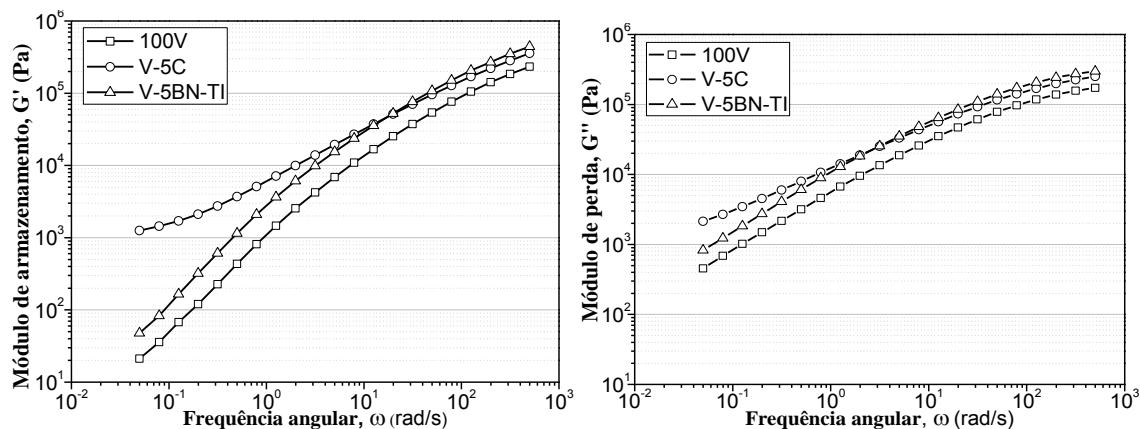


Figura 30 - Perfis do módulo de armazenamento em função da frequência angular para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com as argilas montmorilonita organofílica comercial e a bentonita.

Alguns autores sugerem que a intercalação de segmentos da cadeia entre lamelas de argila limita a mobilidade e dificulta o desemaranhamento das macromoléculas do fundido. Isto pode ser atribuído ao comportamento pseudosólido dos nanocompósitos em baixas frequências devido ao aumento do caráter elástico das cadeias poliméricas, enrijecidas pela formação de redes tridimensionais próximas às lamelas de argila (CHRISSOPOULOU et al., 2011; HOFFMANN et al., 2000; MOGHRI et al., 2010; RAY et al., 2005; RAY et al., 2006).

Em outro estudo realizado por RIAHINEZHAD et al., (2010), o aumento do caráter elástico em materiais nanocompósitos foi atribuído às interações de fricção entre as lamelas de silicato. Em compósitos convencionais, em que não há uma boa interação entre os componentes, a alta razão de aspecto das lamelas de argila aumenta a resistência ao fluxo do polímero fundido e as propriedades reológicas dos compostos com carga respondem aos esforços como um polímero de maior viscosidade.

Segundo KRISHNAMOORT et al., (2001), a simples presença da argila na massa fundida causa o aumento da resistência ao fluxo. Durante uma solicitação

mecânica, as lamelas ou tactóides de argila podem realizar vários movimentos de rotação ou translação e se orientar na direção do fluxo. A maior interação e/ou dispersão da argila na matriz polimérica pode gerar alterações estruturais moleculares superiores à simples resistência ao fluxo (PAVLIDOU et al., 2008; RAY et al., 2006; TRIEBEL et al., 2011).

5.2.3 Intersecção das Curvas dos Módulos G' e G'' ($G' = G''$)

Da Figura 31 até a Figura 34 podem ser observados os pontos de intersecção dos perfis dos módulos de armazenamento e de perda para as poliamidas 12 e seus compostos. A posição do ponto de intersecção dos módulos G' e G'' é determinada pelo peso molecular e distribuição do peso molecular. Pequenas mudanças nessas propriedades deslocam a intersecção dos módulos em função da frequência e dos valores de módulo.

A posição do ponto de intersecção das curvas G' e G'' em altas frequências do polímero puro pode ser usado como referência para avaliar mudanças na estrutura molecular de compósitos e nanocompósitos (BRETAS e D'AVILA, 2005). O deslocamento do ponto de intersecção em função da frequência (eixo x) está associado à alterações no peso molecular e em função dos valores dos módulos (eixo y), à distribuição de peso molecular. A adição de argila ao polímero desloca o ponto de intersecção dos módulos viscoelásticos para valores de frequência menores, e o nível de dispersão da argila (carga) na matriz polimérica também irá afetar o deslocamento da intersecção para o eixo y.

Na Figura 31 são apresentados os resultados do cruzamento de G' e G'' para poliamida pura reprocessada e seus nanocompósitos com montmorilonita organofílica. O deslocamento do ponto de intersecção dos compostos com adição da montmorilonita organofílica é semelhante ao deslocamento provocado pelo aumento do peso molecular e pelo alargamento da distribuição de peso molecular, o que pode indicar uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica dos compostos (ZHANG et al., 2008). Na Figura 32 são ilustrados os resultados para poliamida virgem. Para esses compostos, observa-se um fato interessante: os valores de frequências do ponto de intersecção para os dois compostos são muito próximos e que o V-3C com 3% de argila possui teoricamente a mesma quantidade de argila do V-5C com 5%. Os valores de módulo do V-5C foi um pouco menor do que os V-3C, indicando uma possível maior tendência à aglomeração dos compostos V-5C. Esse comportamento de deslocamento do ponto de

intersecção dos módulos G' e G'' ratifica o desempenho mecânico do V-5C, que apresentou propriedades em tração inferior às do V-3C que será apresentado a seguir.

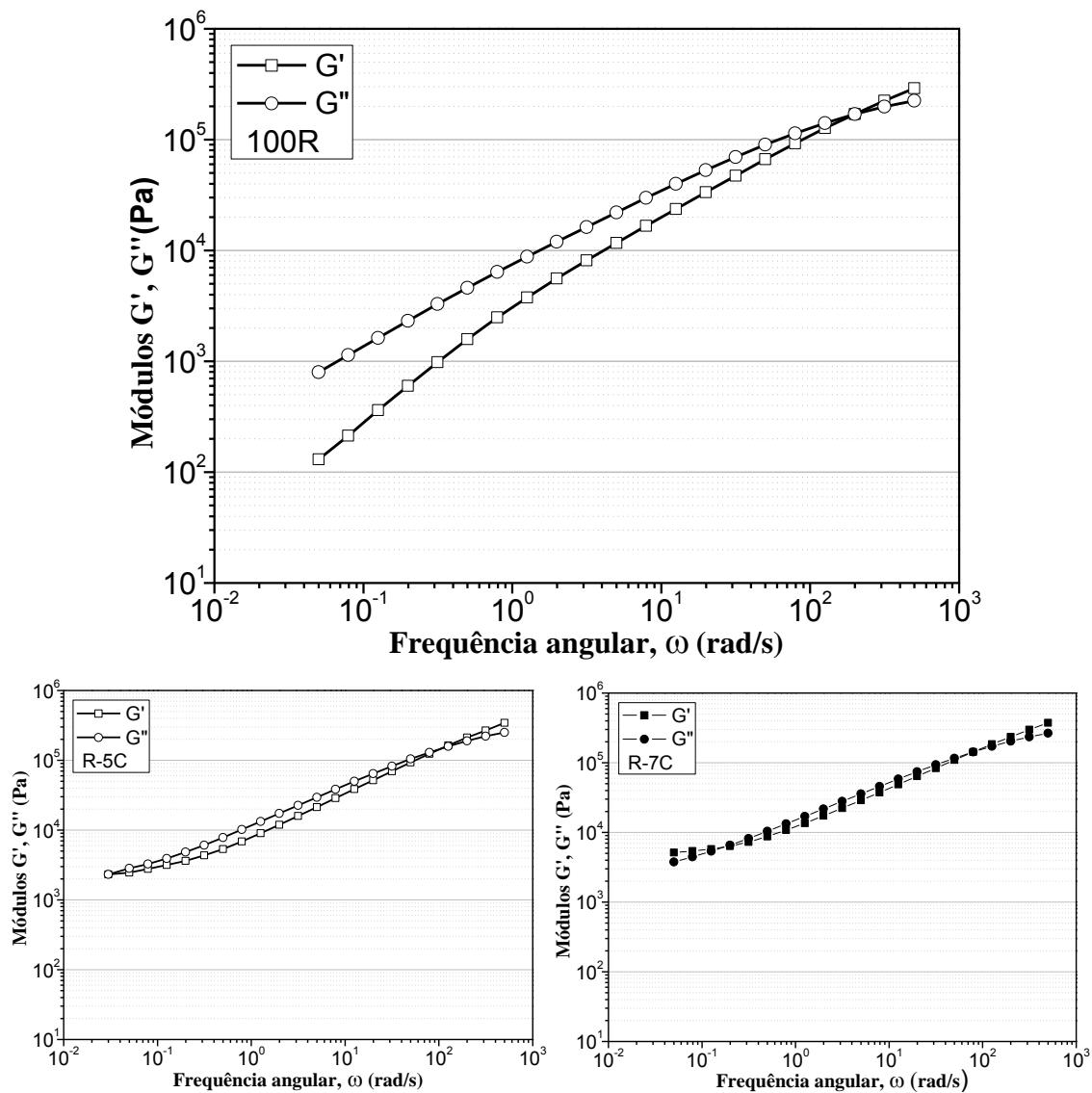


Figura 31 - Análise da intersecção das curvas dos módulos ($G' = G''$) para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com incorporação da montmorilonita organofilica comercial.

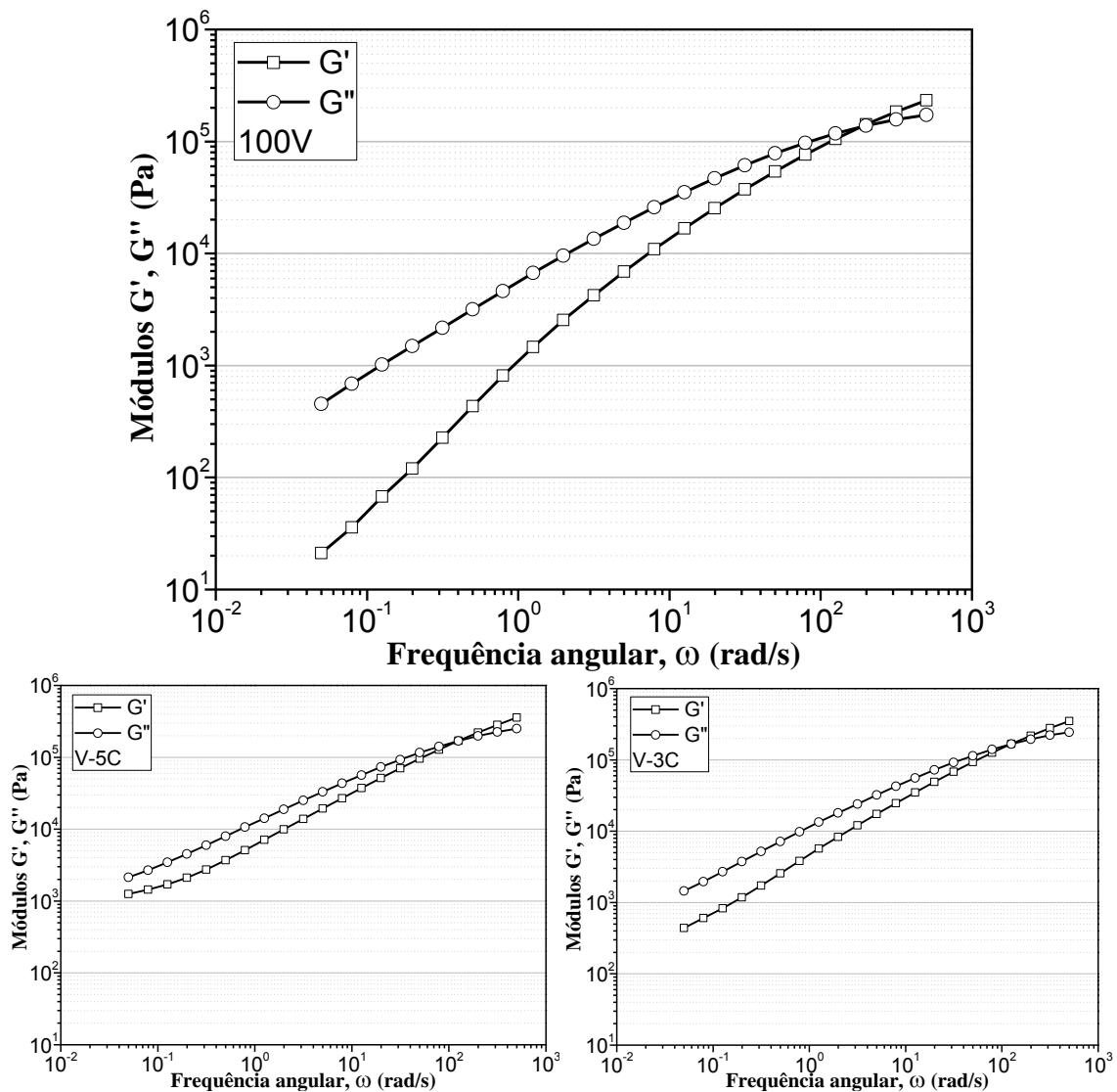


Figura 32 - Análise da intersecção das curvas dos módulos ($G' = G''$)

para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com incorporação da montmorilonita organofilica comercial.

Na Figura 33 são ilustradas as curvas dos módulos para os compostos poliamida 12 virgem/bentonita. Os compostos de mesmo teor de carga apresentam deslocamento da intersecção muito próximos. Analisando o deslocamento no eixo dos módulos foi possível fazer algumas inferências sobre o tratamento da bentonita em relação à dispersão da carga na matriz polimérica. Verifica-se para os compostos com 3% em carga que os tratamentos da bentonita não favoreceram à dispersão da argila na matriz de poliamida. Nos compostos com 5%, houve um deslocamento da intersecção para menores valores de módulos dos compostos V-5BN-TI, indicando melhorias na

dispersão da bentonita em função do tratamento com o agente de acoplamento à base de titanato.

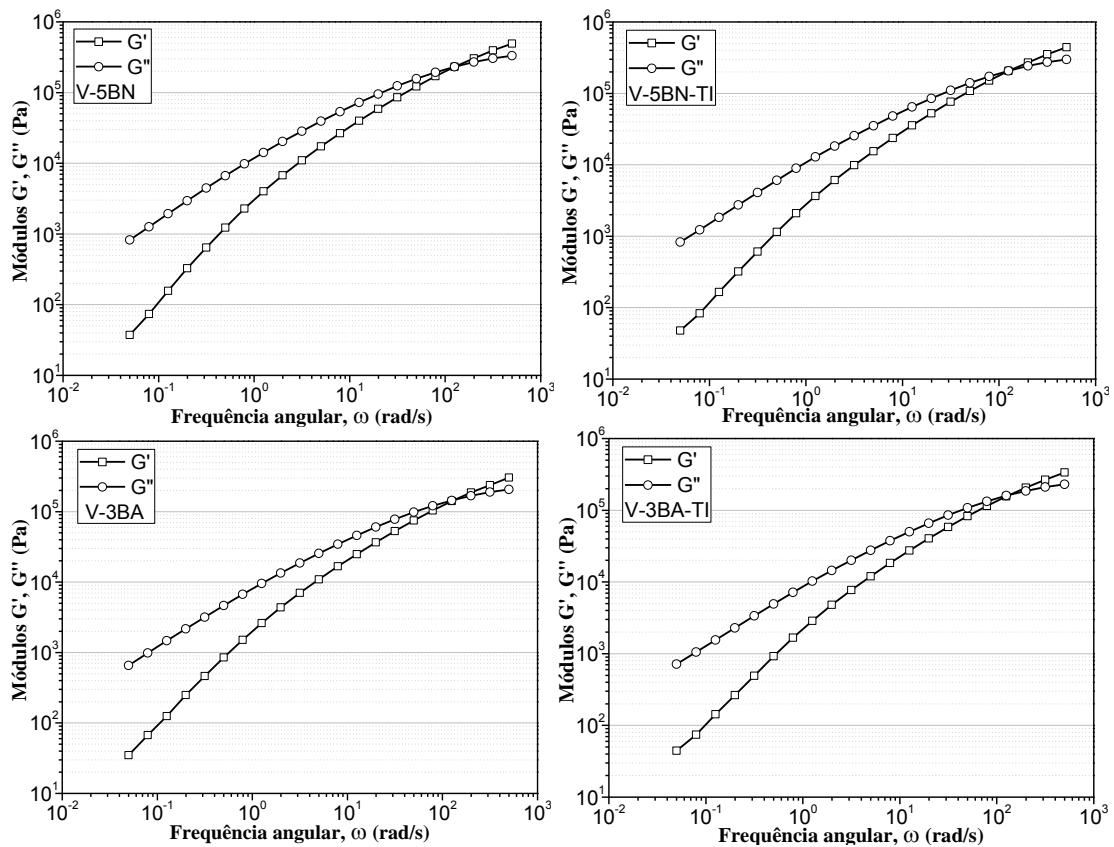


Figura 33 - Análise da intersecção das curvas dos módulos ($G' = G''$) para poliamida 12 pura virgem e seus compostos de bentonita.

O cruzamento das curvas G' e G'' para fluidos fundidos em regime oscilatório de cisalhamento também pode ser corelacionado ao comportamento reológico viscoelástico sólido-líquido dos materiais. Para os segmentos da curva em que $G' < G''$, diz-se que predomina o comportamento viscoso característico dos líquidos e, nos segmentos em que $G' > G''$, prevalece o comportamento elástico semelhante aos sólidos (BARICK et al., 2011; BRETAS e D'AVILA, 2005; RIAHINEZHAD et al., 2010).

Nos perfis da Figura 31 e Figura 32, observa-se o deslocamento dos pontos de intersecção ($G' = G''$) em função da percentagem de argila incorporada aos compostos. Para as curvas dos compostos poliamida reprocessada (R-5C e R-7C) foram verificados dois pontos de intersecção dos módulos, um em alta frequência e o outro em baixa frequência. Materiais nanocompósitos podem apresentar mais de um ponto de intersecção em função do teor de argila, da dispersão e da faixa de frequências do ensaio reológico. Geralmente, esse comportamento é associado às propriedades elásticas dos

nanocompósitos de estrutura intercalada ou esfoliada. O caráter mais elástico dos nanocompósitos pode ser confirmado pela sobreposição da curva G' em dois intervalos da faixa de frequência. Nos segmentos das curvas em que o módulo de armazenamento é superior a G'' , as propriedades elásticas da estrutura molecular do polímero superam as características viscosas e o composto comporta-se como sólido (KRISHNAMOORTI et al., 2001; ZHANG et al., 2008). Para os materiais compósitos poliamida/bentonita, a sobreposição acontece em apenas um segmento da curva G' à altas frequências. Os nanocompósitos de poliamida virgem e reprocessada apresentaram comportamentos muito semelhantes, com pequenas variações em virtude de diferenças no teor e na dispersão da argila.

5.2.4 Fluência sob Cisalhamento

Da Figura 34 até a Figura 43 são apresentados os resultados de fluência para as propriedades reológicas de compliância em cisalhamento, deformação e recuperação em fluência em função do tempo. Os ensaios foram realizados no regime de viscoelasticidade linear, para tensão de 20 Pa por 300s a temperatura de 190° C.

Para os polímeros, as análises de fluência dentro do regime de viscoelasticidade linear podem ser usadas para melhor compreensão do comportamento viscoelástico desses materiais (RIAHINEZHAD et al., 2010). Segundo o modelo de Burgers, a resposta de um polímero submetido à fluência possui três componentes de deformação: uma resposta instantânea à solicitação em tempos muito próximos de zero ($t = 0$), que é a deformação puramente elástica; em seguida, tem-se um aumento não-linear da deformação em função do tempo, que é a deformação da fase viscoelástica; e a última resposta, corresponde a um aumento contínuo da deformação devido à taxa de deformação cisalhante constante, na fase de deformação viscosa (MEZGER et al., 2006).

A compliância em cisalhamento é uma propriedade reológica obtida na primeira etapa do ensaio de fluência, onde o material está submetido à tensão. As curvas de compliância representam o comportamento da deformação dividido pela tensão aplicada (BRETAS e D'AVILA, 2005; MEZGER et al., 2006). Nas Figura 34 até Figura 38, são ilustrados os comportamentos de compliância em cisalhamento para poliamida 12 virgem, reprocessada e seus compostos. Observa-se o deslocamento das curvas para menores valores de compliância com o aumento do peso molecular e que apenas os nanocompósitos R-5C e R-7C apresentaram, dentro do intervalo de tempo do

ensaio, uma diminuição da inclinação da curva de compliância na fase de deformação viscosa, indicando a entrada do polímero no estado de regime estacionário (HANDGE et al., 2011; RIAHINEZHAD et al., 2010).

Não foram observadas alterações no comportamento das curvas de compliância entre compósitos e nanocompósitos. Contudo, verifica-se que os valores de compliância dos materiais compósitos são muito próximos aos valores obtidos para poliamida pura, enquanto, nos materiais nanocompósitos, os valores de compliância são bem menores do que os da poliamida pura, e diminuem consideravelmente com o aumento do teor de argila (KRISHNAMOORT et al., 2001).

Menores valores de compliância em fluência indica maior dificuldade de deformação dos compostos, que pode ser atribuído ao nível de restrição à mobilidade das macromoléculas do polímero na presença da argila. Em nanocompósitos de estrutura intercalada, essa restrição é maior devido à intercalação de segmentos da cadeia polimérica entre lamelas da argila, que formam uma rede de emaranhados, na estrutura molecular do polímero, muito mais difíceis de desfazer (HANDGE et al., 2011).

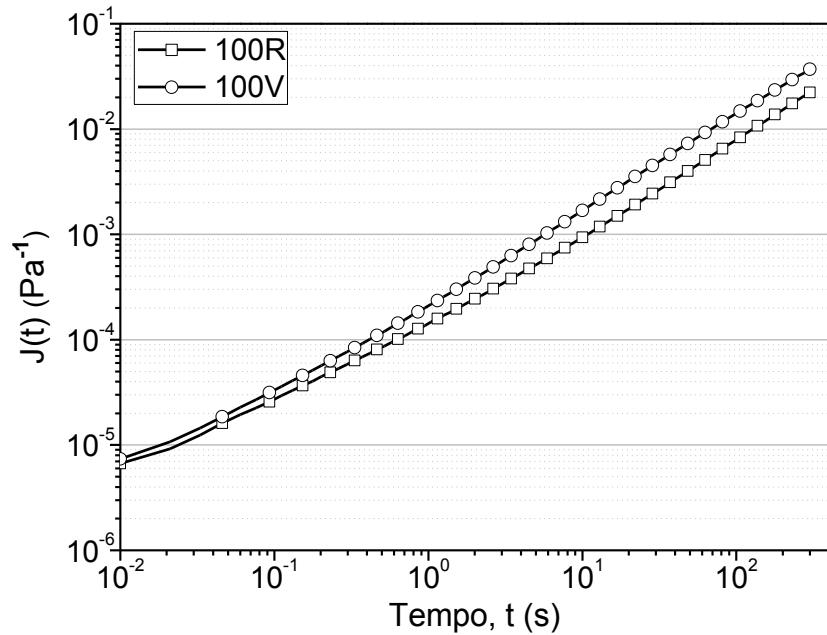


Figura 34 - Curvas de compliância em fluência das poliamidas 12 puras, virgem e reprocessada.

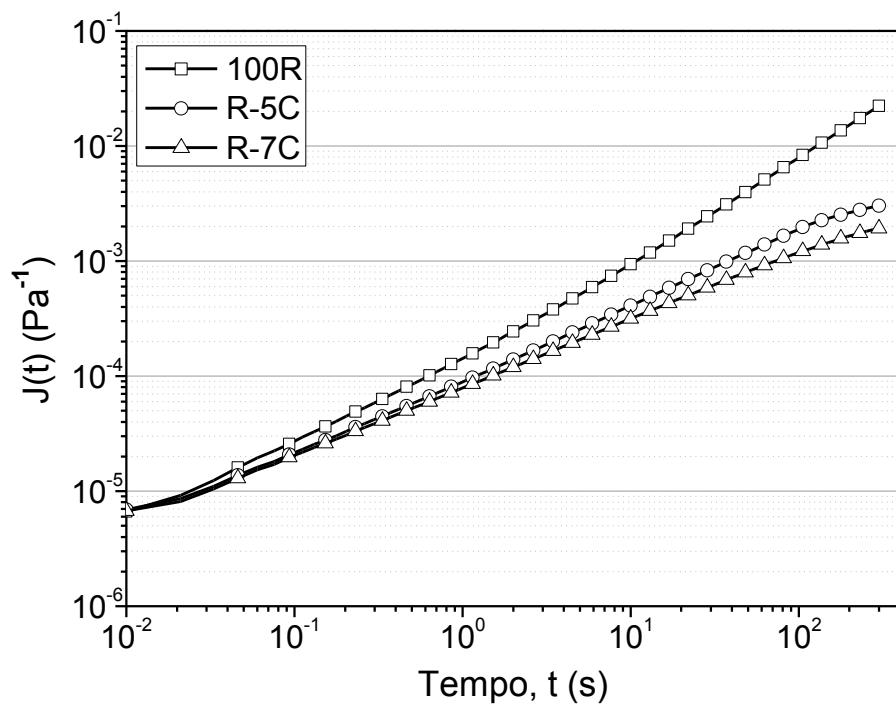


Figura 35 - Curvas de compliância em fluênci a para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com 5 e 7% em massa de argila comercial.

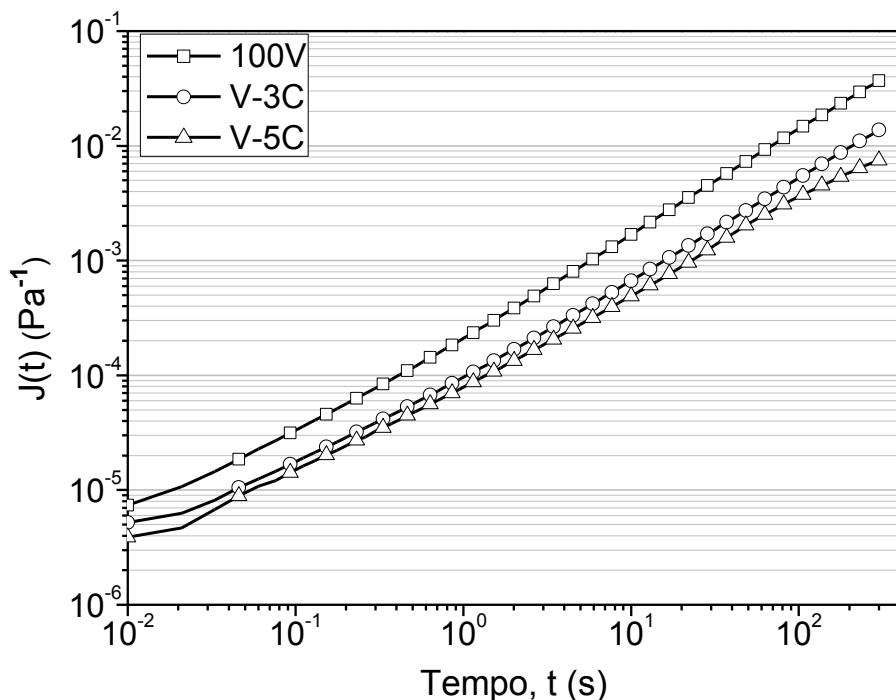


Figura 36 - Curvas de compliância em fluênci a para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila comercial.

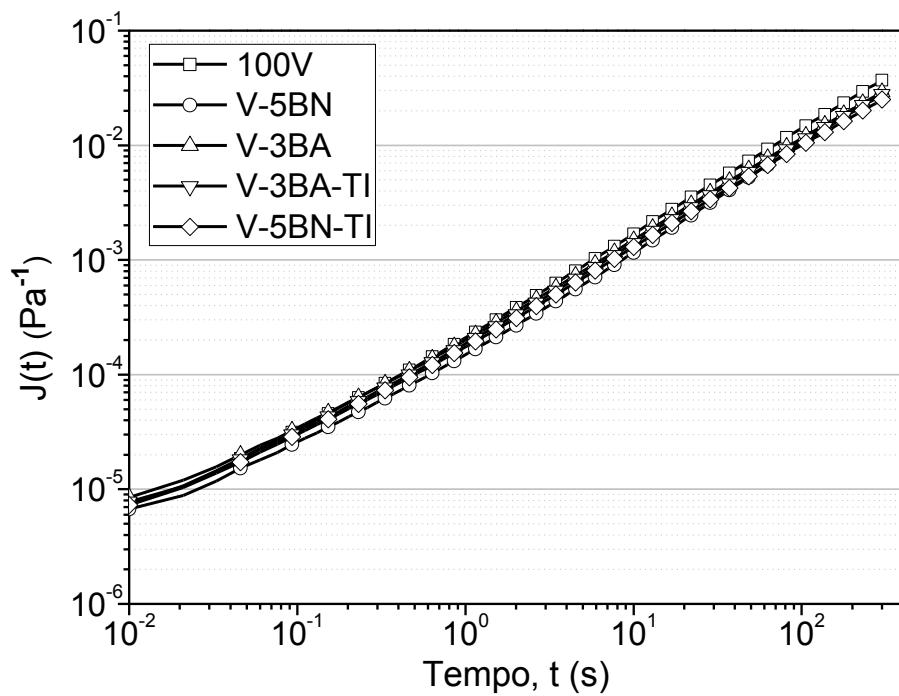


Figura 37 - Curvas de compliância em fluênci a para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila bentonita.

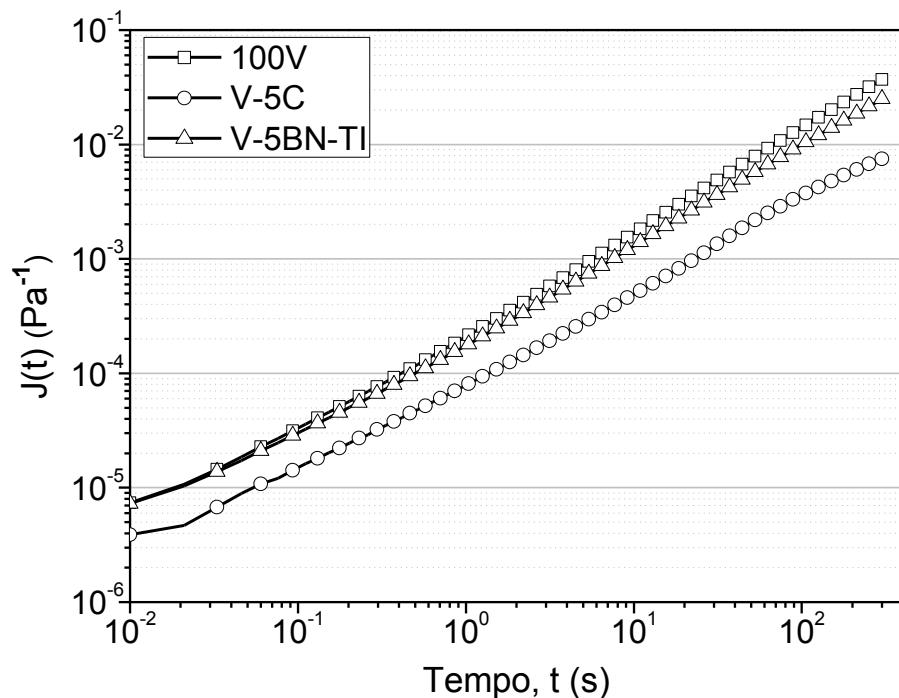


Figura 38 - Curvas de compliância em fluênci a para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 5% em massa das argilas comercial e bentonita.

5.2.5 Deformação e Recuperação em Cisalhamento

Da Figura 39 até a Figura 43 são apresentadas as análises da deformação percentual em cisalhamento, durante a aplicação da tensão (20 Pa) e a deformação recuperável (γ_r), ou nível de reemaranhamento das cadeias poliméricas, após a remoção da tensão.

Como explicado pelo modelo Burgers, a curva de deformação em fluência é uma função do tempo, composta por diferentes componentes de deformação para as contribuições elásticas, viscoelásticas e viscosas do material (MEZGER et al., 2006). A deformação recuperável ou elástica da viscoelástica acontece depois de cessada à atuação do cisalhamento, numa tentativa das macromoléculas retornarem ao seu estado energético de equilíbrio inicial, antes da aplicação da tensão (BRETAS e D'AVILA, 2005).

A deformação recuperável (ou inchamento do extrudado) dos polímeros no estado fundido é um fenômeno observável em todos os extrudados. Logo após a saída da matriz da extrusora, as macromoléculas tensionadas e orientadas durante o fluxo dentro dos canais da matriz iniciam um processo de reemaranhamento para a estrutura de maior equilíbrio energético (BRETAS e D'AVILA, 2005; HANDE et al., 2011; MANRICH, 2005). Para todos os compostos avaliados, assim como nas análises de compliância, observou-se uma diminuição no nível de deformação com o aumento da adição de argila (KRISHNAMOORT et al., 2001; SHOKUHFAR et al., 2012)

O comportamento da deformação e da recuperação em cisalhamento dos compostos com bentonita (compósitos), mostrados Figura 30, foi muito semelhante ao do polímero puro. Os compostos com montmorilonita organofílica (nanocompósitos) possuem valores de deformação bem menores do que a poliamida pura, devido a maior rigidez da estrutura molecular, dificultando a deformação dos emaranhados nos materiais nanocompósitos (HANDE et al., 2011; SHOKUHFAR et al., 2012; TRIEBEL et al., 2011).

A deformação recuperável foi mais expressiva para os compostos R-5C e R-7C, o que confirma o aumento do caráter elástico desses compostos, conforme observado nos testes em regime oscilatório de cisalhamento. Todos os outros compostos analisados apresentaram níveis de recuperação elástica muito baixa, o que pode ser atribuído as propriedades viscosas dos compostos ou ao tamanho do intervalo de tempo dos ensaios (MEZGER et al., 2006).

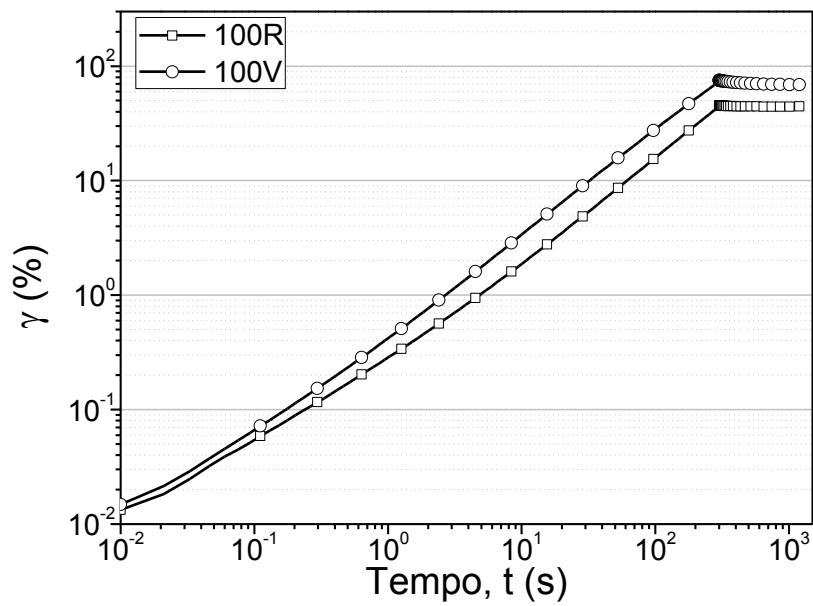


Figura 39 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo das poliamidas 12 puras (virgem e reprocessada).

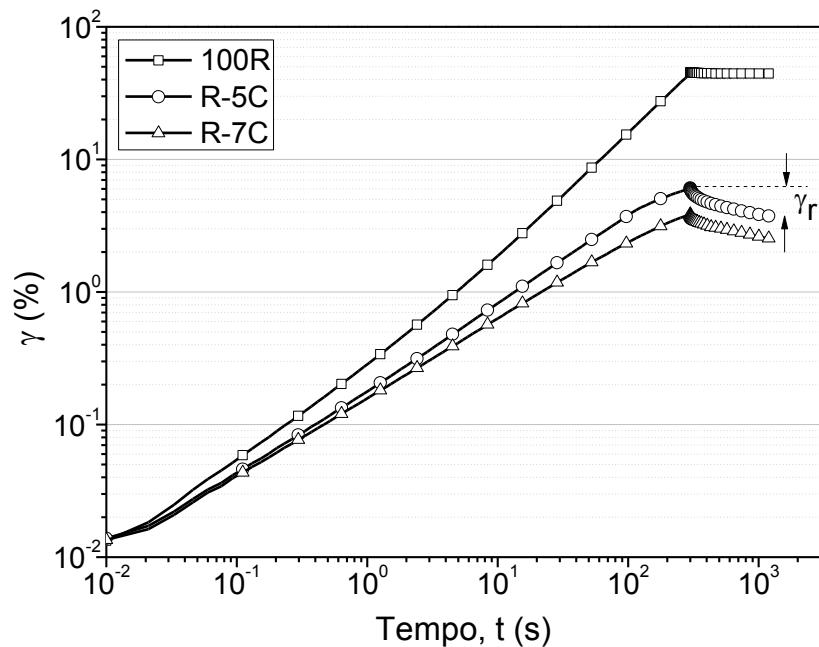


Figura 40 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura reprocessada e seus compostos com 5 e 7% em massa de argila comercial (γ_r – deformação recuperada).

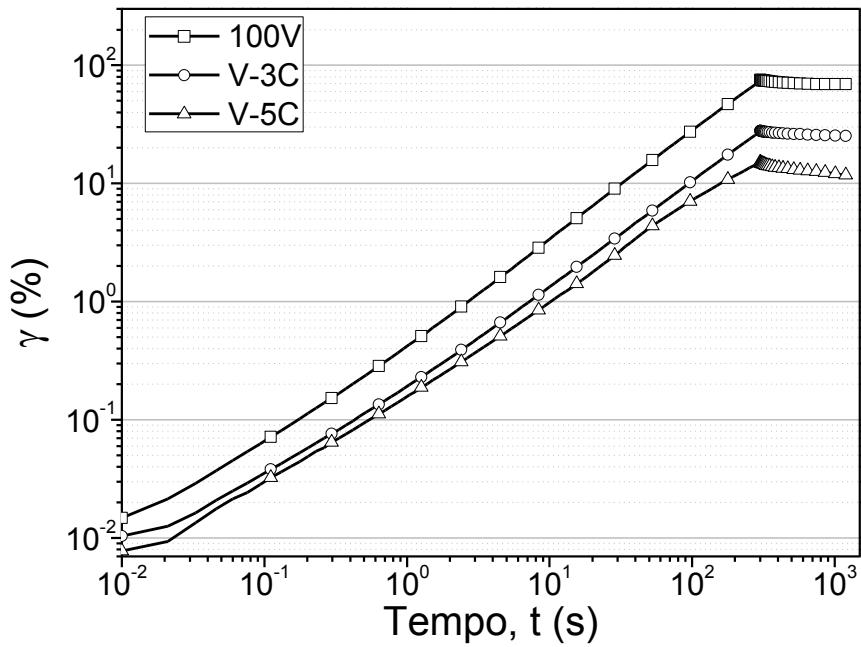


Figura 41 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila comercial.

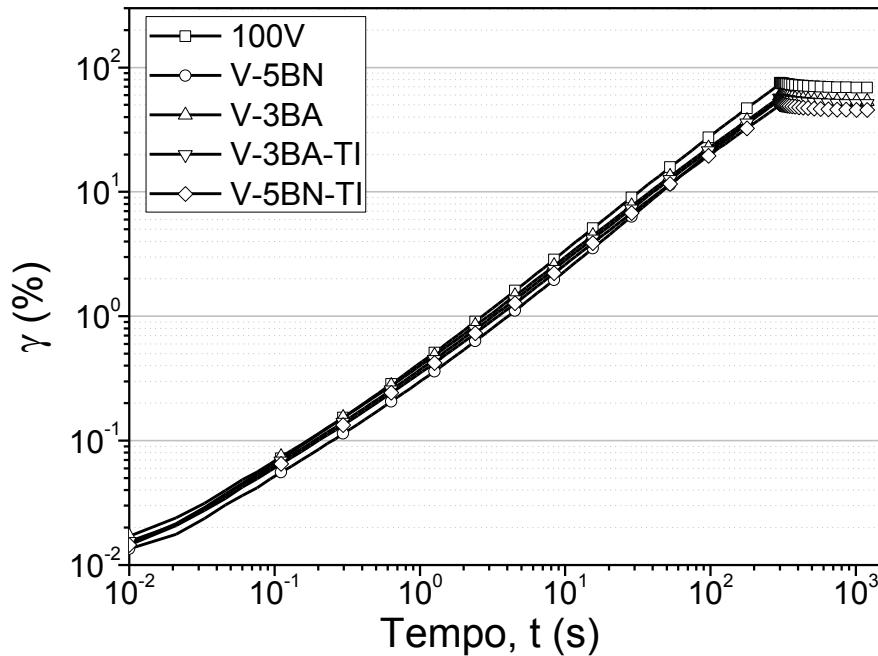


Figura 42 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 3 e 5% em massa de argila bentonita.

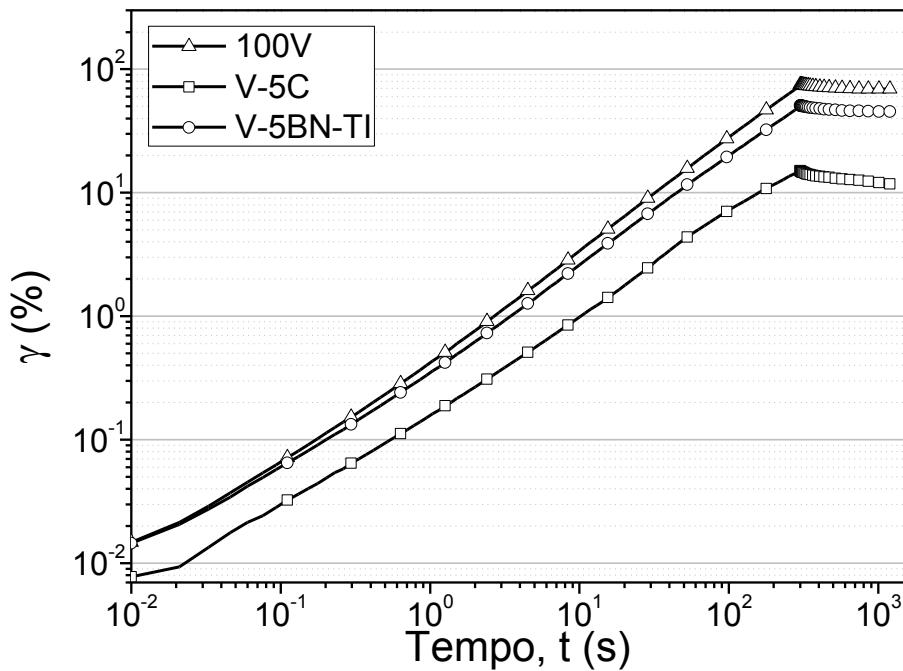


Figura 43 - Curvas de deformação em cisalhamento e em recuperação em função do tempo para poliamida 12 pura virgem e seus compostos com 5% em massa das argilas comercial e bentonita.

5.3 Propriedades Mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas em tração e da resistência ao impacto dos compostos estudados foram organizados na Tabela 4. Nela são apresentadas as médias da resistência ao impacto (RI), da tensão e da deformação para o limite elástico e a ruptura e o módulo de elasticidade.

O uso de plastificante causa uma diminuição considerável da rigidez dos materiais poliméricos. O efeito do aditivo plastificante sobre as propriedades mecânicas da poliamida 12 pode ser verificado comparando-se os compostos 100R e 100V, na Tabela 1.

Como consequência da diminuição da rigidez, o módulo de elasticidade e a tensão no limite elástico para poliamida reprocessada (100R) são aproximadamente 65% e 50% menores, respectivamente, do que os valores observados para poliamida virgem. A melhora da tenacidade pode ser confirmada pelo aumento significativo das deformações e da resistência ao impacto. Já os valores de tensão na ruptura foram muito próximos para as duas poliamidas.

Grande parte da poliamida 12 comercializada, atualmente, encontra-se na forma de resina plastificada, empregada principalmente para confecção de tubos do setor automotivo (KALLIO et al. 2008; KOHAN, 1995). Os aditivos plastificantes melhoram a processabilidade e aumentam a flexibilidade do polímero, conferindo lhes propriedades específicas à aplicação desejada. Esses aditivos atuam diminuindo as forças intermoleculares das cadeias poliméricas através de moléculas de baixo peso molecular, que se ligam as macromoléculas do polímero e reduzem os pontos de interação, dando às cadeias maior liberdade para movimentação e, consequentemente, menor rigidez (RABELLO, 2000).

Tabela 4 - Média dos resultados obtidos no ensaio de tração e impacto.

FORMUL.	LIMITE ELÁSTICO (2%)		RUPTURA		MÓDULO	Impacto IZOD
	σ_y (MPa)	ε_y (%)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)	RI (kJ/m ²)
100R	16,4 ± 0,4	6,9 ± 0,40	42,1 ± 0,8	243,4 ± 3,60	481,2 ± 2,20	76,1 ± 2,7
R-5C	16,4 ± 0,5	5,1 ± 0,10	48,0 ± 0,3	309,4 ± 6,5	735,4 ± 12,2	75,9 ± 2,0
R-7C	16,9 ± 0,3	4,7 ± 0,10	47,1 ± 0,5	310,6 ± 7,7	873,1 ± 11,4	79,3 ± 1,6
100V	31,4 ± 0,3	4,3 ± 0,02	41,4 ± 1,1	179,2 ± 5,8	1392,3 ± 5,6	9,0 ± 1,1
V-3C	33,7 ± 0,8	3,9 ± 0,02	42,6 ± 1,7	176,7 ± 9,20	1761,3 ± 35,5	34,1 ± 2,8
V-5C	30,5 ± 0,6	3,7 ± 0,01	35,7 ± 2,0	155,9 ± 17,7	1754,3 ± 31,7	34,1 ± 6,2
V-5BN	30,0 ± 0,8	4,2 ± 0,01	41,1 ± 1,2	178,2 ± 12,5	1371,2 ± 28,2	6,9 ± 0,3
V-3BA	29,0 ± 1,1	4,2 ± 0,02	38,7 ± 5,6	156,2 ± 52,7	1345,4 ± 42,1	7,3 ± 0,4
V-3BA-TI	29,6 ± 0,4	4,2 ± 0,01	39,8 ± 1,7	154,2 ± 12,4	1378,0 ± 15,5	7,2 ± 0,6
V-5BN-TI	29,9 ± 0,3	4,2 ± 0,01	39,6 ± 3,4	176,8 ± 4,0	1383,8 ± 9,9	9,2 ± 1,6

A incorporação de argila montmorilonita organofílica à poliamida 12 também promove mudanças no comportamento mecânico desses compostos. Em alguns casos, o aumento da percentagem de argila adicionada à poliamida 12 pode acentuar suas propriedades mecânicas (ALDOUSIRI et al., 2012; FORNES et al., 2004; MCNALLY et al., 2003; PHANG et al., 2005; ZHANG et al., 2006).

Para os compostos plastificados a adição de argila melhorou significativamente o módulo de elasticidade, a tensão e a deformação na ruptura. O módulo de elasticidade dos compostos R-7C aumentou cerca de 80% em relação à poliamida reprocessada sem argila (100R). No limite elástico não houve mudanças significativas de propriedades, a tensão não alterou e a deformação sofreu uma pequena redução. Também houve pouca

variação nos resultados de resistência ao impacto após a introdução de argila. O aumento do teor de argila organofílica de 5 para 7% praticamente não influenciou a maioria das propriedades dos compostos, com exceção do módulo de elasticidade que subiu 18,7%.

A adição de 3% de argila montmorilonita organofílica à poliamida 12 virgem só afetou significativamente o módulo de elasticidade e a resistência ao impacto, que aumentaram 26,5% e 277%, respectivamente. O aumento do teor de argila para 5% nos compostos V-5C causou uma pequena redução das propriedades mecânicas quando comparado aos compostos V-3C.

Durante a análise reológica de intersecção dos módulos G' e G'' , observou-se que o peso molecular e a distribuição de peso molecular do V-5C, provavelmente, são ligeiramente inferiores aos do V-3C. Tanto o peso molecular quanto à sua distribuição são variáveis determinantes para o comportamento de muitas propriedades dos polímeros. Esse resultado reológico pode ser interpretado como um indício da possível maior aglomeração da argila na matriz dos compostos V-5C.

Segundo ETELÄAHO et al. (2009), a formação de aglomerados está relacionada à dificuldade de dispersão da nanoargila durante o processamento dos compostos no estado fundido em função do aumento da viscosidade do sistema. Muitos autores concordam que a formação de aglomerados da fase dispersa (ou agregados) é a principal causa da diminuição do desempenho mecânico em nanocompósitos. Nos trabalhos, ALDOUSIRI et al. (2012); LIU et al. (2002); e SHENG et al. (2011) constatou-se que a partir de uma percentagem (teor) específica para cada composto polimérico, a argila tende a formar aglomerados, conduzindo à redução das propriedades mecânicas.

A análise do comportamento mecânico dos materiais nanocompósitos foi relatada por GONZÁLEZ et al. (2006); KOTEK et al. (2008); LECOUVET et al. (2011); PHANG et al. (2005) e TJONG et al. (2002), que concordam no seguinte quesito: a melhoria de propriedades mecânicas depende da boa afinidade química entre grupamentos da argila organofílica e o polímero, o que proporciona maior interação argila/polímero e facilita a dispersão da argila na matriz polimérica.

O desempenho mecânico dos compostos poliamida 12/bentonita foi muito semelhante ao observado para poliamida virgem (100V), independentemente da quantidade e do tratamento superficial da bentonita. Em geral, as propriedades mecânicas em tração da poliamida 12 virgem não sofreram mudanças significativas com

a adição das bentonitas. Houve uma redução da resistência ao impacto para a maioria dos compostos, com exceção do V-5BN-TI cujo valor de resistência foi muito próximo ao da poliamida pura.

A avaliação da influência do tratamento da bentonita sobre a resistência ao impacto foi realizada por comparação dos valores de resistência dos compostos com mesmo teor de bentonita. Para os compostos com 3% de bentonita, V-3BA e V-3BA-TI, as resistências foram praticamente iguais ($7,3 \pm 0,4$ kJ/m² e $7,2 \pm 0,6$ kJ/m²), indicando que o tratamento da bentonita não afetou a propriedade de impacto. Para o teor de 5% de bentonita, a resistência do composto V-5BN-TI foi 33% maior que a do composto V-5BN. Esse aumento pode ser associado a maior adesão interfacial bentonita/matriz de poliamida, promovida pelo agente de acoplamento de Titanato usado para tratar a bentonita ativada (BA) do composto V-5BN-TI. Na Figura 44 foi apresentado o aspecto da fratura após ensaio de impacto, ilustrando ruptura completa para a formulação com argilas bentoníticas (Figura 44a), enquanto que para as composições com argila comercial, apresentadas na Figura 44 (b), não houve ruptura completa.

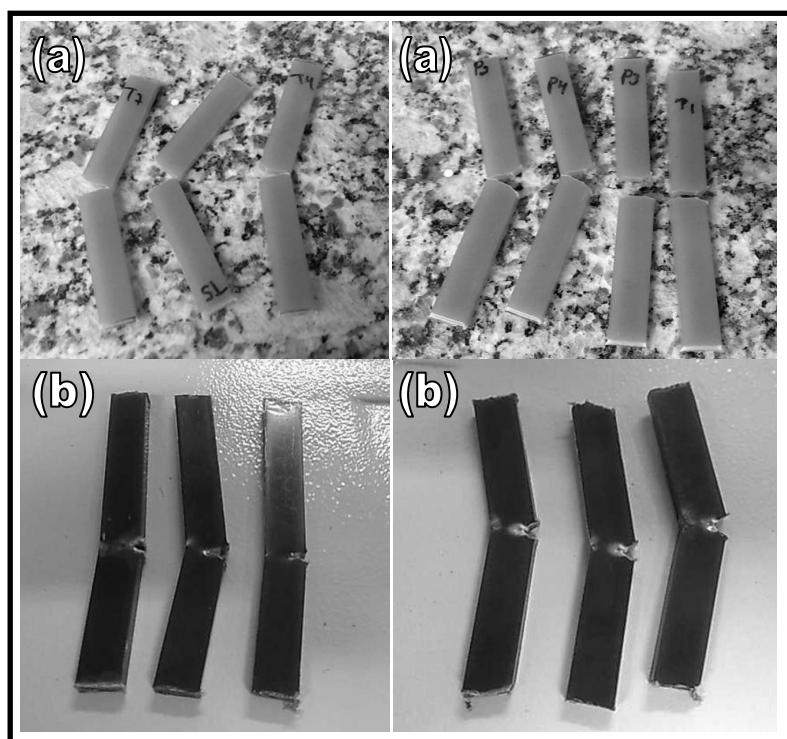


Figura 44 - Aspecto da fratura após ensaio de impacto. (a) imagens dos corpos de prova de impacto dos compósitos poliamida 12 virgem com bentonitas; e (b) imagens dos corpos de prova de impacto dos nanocompósitos poliamida 12 reprocessada com montmorilonita organofílica comercial.

O efeito do agente de acoplamento titanato no tratamento de argila foi estudado por NABIL et al. (2005), que atribuíram a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos à maior adesão interfacial carga/matriz proporcionada pelo titanato. Em outro trabalho, ÖZDILEK et al. (2005) sugerem que o agente de acoplamento à base de titanato, utilizado para tratar a fase reforço, promoveu maior interação e dispersão das nanopartículas na matriz de poliamida 6.

As propriedades mecânicas observadas para os compostos poliamida 12/montmorilonita organofílica comercial (I44P), classificados como nanocompósitos pela análise de difração de raios X, podem ser explicados pelas propriedades das nanopartículas organofílicas em interagir com as cadeias poliméricas, promovendo alterações na mobilidade do polímero.

Para MOGHRI et al. (2010), a adição de uma pequena quantidade de argila a poliamida causa a restrição da flexibilidade das cadeias pela imobilização de macromoléculas na interface das lamelas de argila. Uma consequência dessa restrição é o aumento da rigidez da poliamida, que provoca o aumento do módulo de elasticidade e da tensão e diminui a deformação. Esses resultados estão de acordo com os estudos de LIU et al. (2003) e HASSOK et al. (2008).

O aumento da deformação na ruptura com a adição de argila observado para os compostos de poliamida reprocessada e argila montmorilonita organofílica comercial, não é comum, visto que muitos autores relatam a diminuição dessa propriedade devido à restrição à movimentação de cadeias poliméricas promovida pela presença de lamelas de argila na matriz polimérica (KOTEK et al., 2008; MOGHRI et al., 2010; PHANG et al., 2005; TJONG et al., 2002; ZHANG et al., 2006). Esse aumento pode estar relacionado a um efeito sinergético entre o agente de plastificação da poliamida e o agente organofertilizador da argila.

Para MCNALLY et al. (2003), o aumento da deformação em nanocompósitos poliamida 12 reprocessada/montmorilonita organofílica acontece quando mecanismos de deformação microalveolados são formados na interface entre a superfície organofílica das lamelas de argila e as cadeias poliméricas. Ainda, segundo os mesmos autores, a melhoria combinada da rigidez, resistência e tenacidade dos nanocompósitos foi associada à capacidade da argila em promover interações que resultem na formação de microalveolos e em mudanças da morfologia cristalina da matriz de poliamida 12. O que explicaria o aumento da resistência ao impacto observado para os compostos V-3C e V-5C. Segundo ALDOUSIRI et al. (2012), a boa dispersão e as interações interfaciais

argila/polímero são as responsáveis pelo aumento da elongação na ruptura. Em um estudo realizado por ETELÄAHO et al. (2009), o aumento da resistência ao impacto foi atribuído à boa aderência das lamelas de argila na matriz polimérica, que contribui para distribuição eficiente da energia de impacto.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície de fratura em impacto dos compostos foi avaliada através de imagens de obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas da Figura 45 até a Figura 48. Nesse estudo, foram utilizados apenas os compostos com 5% em massa de argila para facilitar possíveis comparações de propriedades.

Na Figura 45 e Figura 46 são apresentadas as micrografias da superfície de fratura dos compostos V-5BN e V-5BN-TI, respectivamente. Em ambos os compostos foram verificados aglomerados de argila e microporos (pequenas cavidades) na matriz de poliamida 12. Para os compostos V-5BN-TI foi observada uma menor quantidade de aglomerados e cavidades, indicando uma melhor adesão interfacial argila/poliamida, conforme observado na literatura para outros sistemas (LECOUVET et al., 2011; MEDELLÍN et al., 2010). A melhor adesão pode estar relacionada ao tratamento superficial a base de titanato da bentonita (BA-Ti); e corrobora com os resultados de resistência mecânica, em que a resistência ao impacto do V-5BN-TI foi 33% maior do que a resistência dos compostos V-5BN com bentonita natural sem titanato. O efeito do tratamento de cargas com agentes de acoplamento a base de titanato foi estudado por NABIL et al. (2005) e ÖZDILEK et al., (2005), que obtiveram melhorias significativas da adesão interfacial e das propriedades mecânicas em compósitos com carga mineral.

A existência de microporos, geralmente, pode estar associada à formação de voláteis pela degradação térmica de algum componente ou, até mesmo, a presença de umidade durante o processamento dos compostos (MÉDÉRIC et al., 2006). Os aglomerados e microporos podem atuar como concentradores de tensão e são considerados regiões de fragilização na estrutura polimérica, por reduzirem a energia necessária para formação de trincas na matriz polimérica submetida à solicitação mecânica (SHENG et al., 2011). A superfície lisa e regular, observada nas micrografias de V-5BN e V-5BN-TI, é característica de fratura frágil dos compostos (PHANG et al., 2005; YAN et al., 2011).

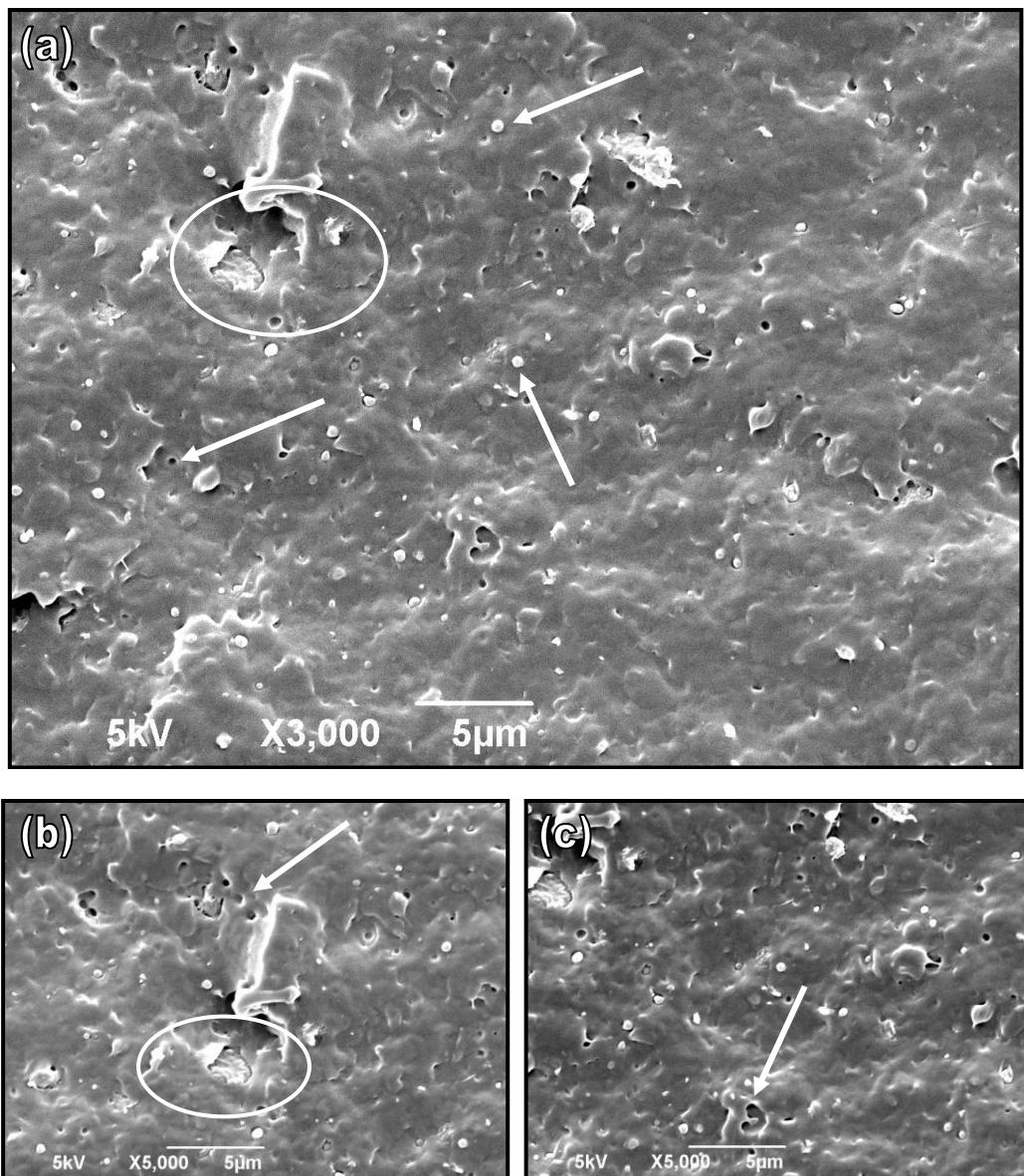


Figura 45 - Imagens de MEV da superfície de fratura do composto poliamida 12 virgem com 5% de bentonita natural (V-5BN). (a), (b) e (c) imagens da região central da superfície de fratura do corpo de prova para diferentes ampliações com indicação de aglomerados de argila e microvazios na matriz de poliamida 12.

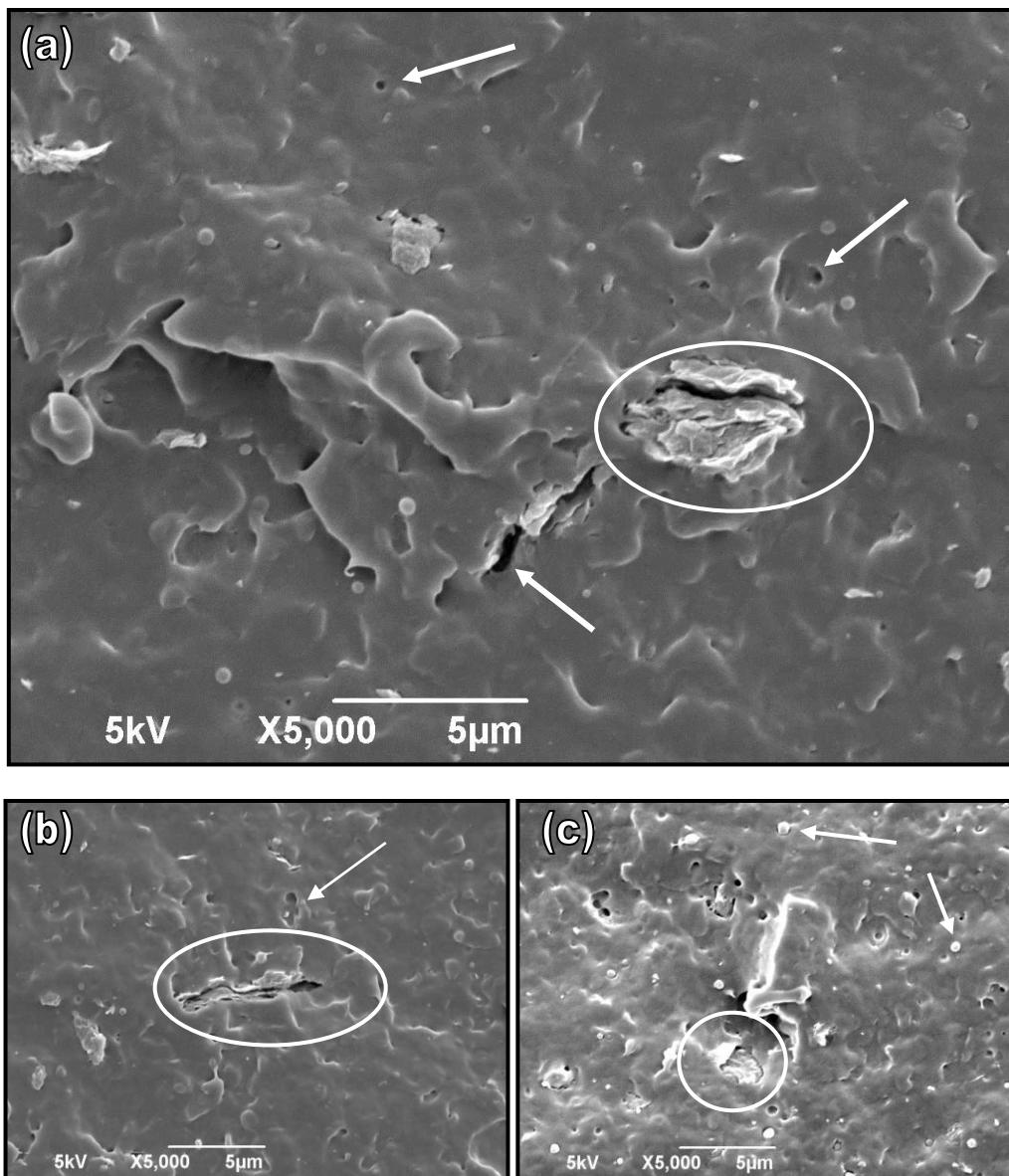


Figura 46 - Imagens de MEV da superfície de fratura do composto poliamida 12 virgem com 5% de bentonita ativada e tratada com titanato (V-5BN-TI). (a) e (b) imagens da região central da superfície de fratura do corpo de prova do compósito V-5BN-TI com indicação dos aglomerados de argila e dos microvazios; (c) imagem da superfície de fratura do compósito V-5BN para comparação de morfologia com o compósito V-5BN-TI.

Nas micrografias da Figura 47 e da Figura 48, são ilustradas as superfícies de fratura dos nanocompósitos (R-5C e V-5C). Em ambos os nanocompósitos analisados por MEV, a argila montmorilonita organofílica encontra-se uniformemente dispersa e

não foi constatada a presença de aglomerados na matriz de poliamida 12. Embora, em uma análise a olho nu dos corpos de prova dos compostos V-5C, tenha sido verificada a existência de aglomerados de argila que não foram encontrados durante a obtenção das imagens por MEV.

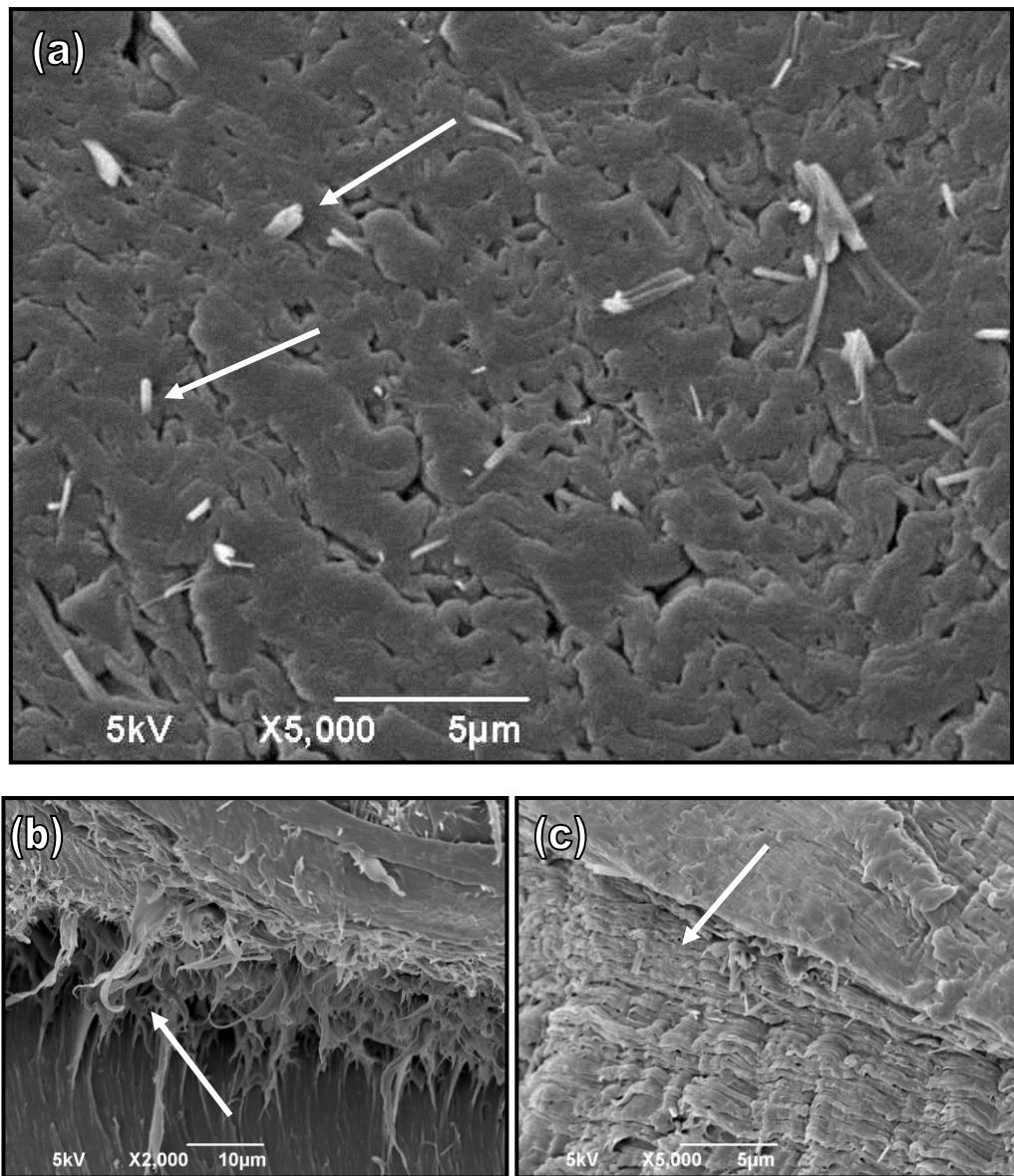


Figura 47 - Imagens de MEV da superfície de fratura do composto poliamida 12 reprocessada e 5% de montmorilonita organofílica comercial (R-5C). (a) imagem da região central da superfície de fratura do corpo de prova com indicação dos fragmentos de argila; (b) e (c) regiões microfibrosas.

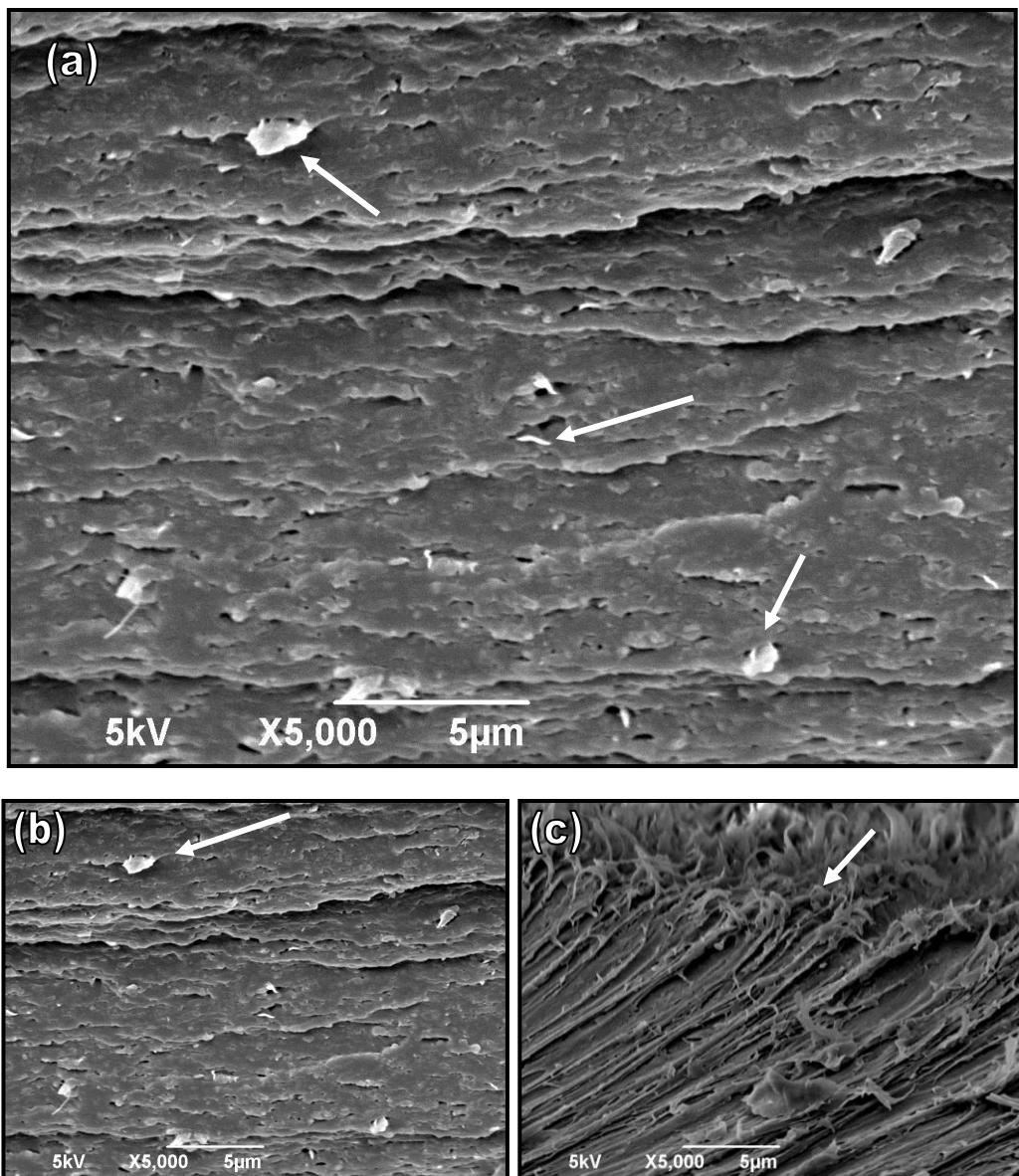


Figura 48 - Imagens de MEV da superfície de fratura do nanocompósito poliamida 12 virgem com 5% de montmorilonita organofílica comercial (V-5C). (a) e (b) imagens da região central da superfície de fratura do corpo de prova com indicação dos fragmentos de argila; (c) região de ruptura final com microfibras.

Para obter-se uma dispersão homogênea na matriz poliamida 12 é necessário que o agente organofilizador da argila possua uma boa interação com a matriz de poliamida. A boa dispersão das lamelas da montmorilonita influencia várias propriedades da poliamida 12 e, principalmente, as propriedades mecânicas de

resistência ao impacto, que melhoram consideravelmente com o aumento do grau de dispersão da argila na matriz polimérica, conforme relatado nos trabalhos de ALDOUSIRI et al. (2012) e YAN et al. (2011);

O aspecto da superfície de fratura foi advinda do ensaio de resistência ao impacto da poliamida virgem (V-5C) que rompeu totalmente e da poliamida reprocessada (R-5C) que rompeu parcialmente. Em ambas as superfícies de fratura dos compostos, nas Figuras 47 (b) e (c), foram observadas regiões de orientação molecular na direção da deformação, com formação de estruturas microfibrosas, característica da fratura dúctil. Para os compostos V-5C, essas regiões microfibrosas foram bem menores e localizam-se na região de ruptura final (Figura 48c), conferindo um caráter de fratura frágil e comportamento de fratura semi-frágil. Apesar dessa aparente fragilidade, a resistência ao impacto desses compostos foi 277% maior do que a resistência obtida para poliamida pura virgem (100V). Em comparação com a formulação (R-5C) que possui alta tenacidade, a resistência ao impacto da formulação V-5C foi realmente bem menor, em torno de 55%.

6 CONCLUSÕES

Os resultados das análises de difração de raios X dos compostos sugerem que houve a formação de compósitos para os compostos com argila bentonita e de nanocompósitos para os compostos com argila organofílica comercial, o que foi confirmado pelo comportamento característico dessa classe de materiais pelas análises reológicas e mecânicas. A dispersão de argila na superfície de fratura dos compostos investigados por MEV, também contribuiu para ratificação dos resultados de DRX.

Todas as propriedades reológicas indicaram uma redução significativa do peso molecular da poliamida 12 virgem, ocorrida, provavelmente, pela quebra de macromoléculas da poliamida durante as etapas de processamento. A adição de argilas à poliamida causou o aumento da resistência ao fluxo do fundido em todos os compostos. Nos materiais nanocompósitos, a incorporação de argila organofílica, antecipou o comportamento pseudoplástico das curvas de viscosidade complexa e alterou consideravelmente as propriedades viscoelásticas. Para os ensaios em regime oscilatório de pequenas amplitudes (G' e G''), o caráter mais elástico da estrutura molecular dos nanocompósitos em comparação aos materiais compósitos, foi caracterizado pela presença de um platô elastomérico nas curvas dos módulos em baixas frequências e pela intersecção dos módulos ($G' = G''$) em dois pontos das curvas, devido a formação de redes de emaranhados que interagem com as lamelas organofílicas de argila, dificultando o desemaranhamento das macromoléculas. Análises de deslocamento do ponto de cruzamento ($G' = G''$) a altas frequências, também, possibilitaram comparações de peso molecular e distribuição de peso molecular entre compostos, associando-os ao teor e ao nível de dispersão da argila adicionada à poliamida.

Nos ensaios de fluência, os nanocompósitos apresentaram maior resistência à deformação devido às interações entre a montmorilonita organofílica e a poliamida 12, que promovem a intercalação de segmentos da cadeia polimérica nas lamelas da montmorilonita, tornando a restrição à mobilidade macromolecular dos nanocompósitos bem mais eficiente do que a dispersão simples obtida nos compósitos com argila bentonita. O nível de deformação recuperável observado nas análises de fluência sugerem a predominância do caráter viscoso para quase todos os compostos, com exceção dos nanocompósitos poliamida 12 reprocessada que apresentaram um grau de recuperação considerável dentro do intervalo de tempo dos testes.

A avaliação do efeito do plastificante sobre as propriedades dos compostos poliamida 12 foi mais expressiva nas análises de desempenho mecânico em tração e impacto. Para a poliamida pura, a adição do plastificante promoveu uma diminuição significativa da rigidez caracterizada pela redução da tensão no limite elástico e do módulo de elasticidade, acompanhado de um aumento da tenacidade caracterizado pela elevação dos valores das deformações e da resistência ao impacto, devido à flexibilidade de cadeias com a adição de moléculas de baixo peso molecular que diminui a força de interação entre as macromoléculas da poliamida 12.

A adição da montmorilonita organofilica aumentou a rigidez dos nanocompósitos, sem prejuízos da resistência ao impacto dos nanocompósitos plastificados. Para os nanocompósitos de matriz de poliamida virgem, foi observado o aumento da resistência ao impacto atribuído à boa distribuição da energia de impacto na matriz polimérica e à intercalação de macromoléculas entre as lamelas da argila nos nanocompósitos. Os compostos com argila bentonita apresentaram propriedades mecânicas em tração semelhantes à poliamida pura, com pequenas alterações em função do teor de argila e do tratamento superficial da bentonita, o que indica uma fraca interação poliamida/argila. A resistência ao impacto da poliamida diminuiu após a incorporação da bentonita, com exceção dos compósitos V-5BN-TI, tratados com agente de acoplamento a base de titanato, que melhorou a interação da poliamida à bentonita.

As análises morfológicas da superfície de fratura dos compostos revelaram o caráter da dispersão das argilas e características do comportamento de fratura. A maior interação argila organofilica/poliamida dos nanocompósitos foi confirmada pela boa dispersão da montmorilonita na matriz de poliamida 12. As propriedades mecânicas inferiores dos compósitos bentonita podem ser atribuídas à baixa interação bentonita/poliamida, evidenciada pelos aglomerados observados na superfície de fratura desses compostos. A presença de microfibras e deformação plástica na direção da fratura caracteriza o comportamento dúctil da fratura dos nanocompósitos. Nos compósitos bentonita, as superfícies de fratura foram planas e lisas, o que indica o caráter frágil da fratura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Propor alterações nas condições de processo para minimizar os níveis de degradação durante o processamento da poliamida 12 virgem (a resina L2140);
- Propor alterações da metodologia de tratamento das argilas bentonitas para incorporação nos compostos poliamida 12 e elevar o teor de agente titanato;
- Preparar compostos com argila organofilica e titanato. Avaliar o efeito da adição do agente de acoplamento a base de titanato nos compostos de poliamida 12 com a argila montmorilonita organofilica nas propriedades da poliamida 12;
- Avaliar a influência das argilas organofilica e bentonita no grau de cristalinidade e no tamanho dos esferulitos dos compostos com poliamida virgem e a com plastificante (reprocessada);
- Realizar um estudo das propriedades de permeabilidade nos compostos para avaliar a permeabilidade a hidrocarbonetos líquidos;
- Ampliar o intervalo dos ensaios reológicos, principalmente, para as análises de fluência.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAME, D., BEALL, G. W., 2009, "Direct Measurement of the Constrained Polymer Region in Polyamide/Clay Nanocomposites and the Implications for Gas Diffusion", *Applied Clay Science*, v. 42, pp. 545-552.
- ALDOUSIRI, B., DHAKA, H. N., ONUH, S. et al., 2012, "Effect of Layered Silicate Reinforcement on the Structure and Mechanical Properties of Spent Polyamide-12 Nanocomposites", *Composites: Part B*, v. 43, pp. 1363-1367.
- ALEXANDREA, B., LANGEVINA, D., MÉDÉRICB, P. et al., 2009, "Water Barrier Properties of Polyamide 12/Montmorillonite Nanocomposite Membranes: Structure and Volume Fraction Effects", *Journal of Membrane Science*, v. 328, pp. 186-204.
- ARAÚJO, E. M., DE MÉLO, T. J. A., 2012, *Nanocompósitos Poliméricos: Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas*, 1 ed., Campina Grande, Paraíba, EDUFCG.
- BARICK, A. K., TRIPATHY, D. K., 2011, "Effect of Organically Modified Layered Silicate Nanoclay on the Dynamic Viscoelastic Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites", *Applied Clay Science*, v. 52, pp. 312-321.
- BESCO, S., LORENZETTI, A., ROSO, M. et al., 2011, "PA66/PA12/Clay Based Nanocomposites: Structure and Thermal Properties", *Polymers for advanced Technologies*, v. 22, pp. 1518-1528.
- BRETAS, R. E. S., D'AVILA, M. A., 2005, *Reologia de polímeros fundidos*, 2 ed., São Carlos, São Paulo, UFSCar.
- CANEVAROLO, S. V. JR., 2004, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, 1 ed., São Paulo, Artliber.
- CANEVAROLO, S. V. JR., 2006, *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*, 2 ed., São Paulo, Artliber.
- CHOUDALAKIS, G., GOTSIS, A. D., 2009, "Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review", *European Polymer Journal*, v. 45, pp. 967-984.
- CHRISSSOPOULOU, K., ANASTASIADIS, S. H., 2011, "Polyolefin/Layered Silicate Nanocomposites with Functional Compatibilizers", *European Polymer Journal*, v. 47, pp. 600-613.

- CORTE, L., BEAUMEB, F., LEIBLER, L., 2005, "Crystalline Organization and Toughening: Example of Polyamide-12", *Polymer*, v. 46, pp. 2748-2757.
- DEALY, J. M., LARSON, R. G., 2006, *Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again*, Cincinnati, Hanser.
- DENCHEVA, N., DENCHEV, Z., OLIVEIRA, M. J. et al., 2008, "Relationship Between the Crystalline Structure and Mechanical Behavior in Isotropic and Oriented Polyamide 12", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, pp. 288-302.
- ELZEIN, T., BROGLY, M., SCHULTZ, J., 2002, "Cristallinity Measurements of Polyamides Adsorbed as Thin Films", *Polymer*, v. 43, pp 4811-4822.
- ETELÄAHO, P., NEVALAINEN, K., SUIHKONEN, R. et al., 2009, "Effects of Direct Melt Compounding and Masterbatch Dilution on the Structure and Properties of Nanoclay-filled Polyolefins", *Polymer Engineering and Science*, v. 49, pp. 1438-1446.
- FORNES, T. D., PAUL, D. R., 2004, "Structure and Properties of Nanocomposites Based on Nylon-11 and -12 Compared with Those Based on Nylon-6", *Macromolecules*, v. 37, pp. 7698-7709.
- GARCÍA, A., ECEOLAZA, S., IRIARTE, M. et al., 2007, "Barrier Character Improvement of an Amorphous Polyamide (Trogamid) by the Addition of a Nanoclay", *Journal of Membrane Science*, v. 301, pp. 190-199.
- GAWAD, A. A., ESAWI, A. M. K., RAMADAN, A. R., 2010, "Structure and Properties of Nylon 6-Clay Nanocomposites: Effect of Temperature and Reprocessing", *Journal of Materials Science*, v. 45, pp. 6677-6684.
- GOITISOLO, I., EGUIAZÁBAL, J. I., NAZÁBAL, J., 2008, "Effects of Reprocessing on the Structure and Properties of Polyamide 6 Nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, pp. 1747-1752.
- GONZÁLEZ, I., EGUIAZÁBAL, J. I., NAZÁBAL, J., 2006, "Rubber-Toughened Polyamide 6/Clay Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, v. 66, pp. 1833-1843.
- GUPTA, R. K., 2000, *Polymer and Composite Rheology*, 2 ed., New York, Marcel Dekker.

- HALIM, K. A. A., FARRELL, J. B., KENNEDY, J. E., 2013, "Preparation and Characterisation of Polyamide 11/Montmorillonite (MMT) Nanocomposites for Use in Angioplasty Balloon Applications", *Materials Chemistry and Physics*, v. 143, pp. 336-348.
- HANDGE, U. A., ZEILER, R., DIJKSTRA, D. J. et al., 2011, "On the Determination of Elastic Properties of Composites of Polycarbonate and Multi-Wall Carbon Nanotubes in the Melt", *Rheologica Acta*, v. 50, pp. 503-518.
- HASOOK, A., MURAMATSU, H., TANOUYE, S. et al., 2008, "Preparation of Nanocomposites by Melt Compounding Polylactic Acid/Polyamide 12/Organoclay at Different Screw Rotating Speeds Using a Twin Screw Extruder", *Polymer Composites*, v. 29, pp. 1-8.
- HNILICA, J., POTOČNÁKOVÁ, L., STUPAVSKÁ, M. et al., 2014, "Rapid Surface Treatment of Polyamide 12 by Microwave Plasma Jet", *Applied Surface Science*, v. 288, pp. 251-257.
- HOFFMANN, B., KRESSLER, J., STÖPPELMANN, G. et al., 2000, "Rheology of Nanocomposites Based on Layered Silicates and Polyamide-12", *Colloid and Polymer Science*, v. 278, pp. 629-636.
- HONG, S. I., LEE, J. H., BAE, H. J. et al., 2011, "Effect of Shear Rate on Structural, Mechanical, and Barrier Properties of Chitosan/Montmorillonite Nanocomposite Film", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, pp. 2742-2749.
- JÖRDENS, C., WIETZKE, S., SCHELLER, M. et al., 2010, "Investigation of the Water Absorption in Polyamide and Wood Plastic Composite by Terahertz Time-Domain Spectroscopy", *Polymer Testing*, v. 29, pp. 209-215.
- KALLIO, K. J., HEDENQVIST, M. S., 2008, "Ageing Properties of Polyamide-12 Pipes Exposed to Fuels with and Without Ethanol", *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, pp. 1846-1854.
- KIM, G.-M., LEE, D.-H., HOFFMANN, B. et al., 2001, "Influence of Nanofillers on the Deformation Process in Layered Silicate/Polyamide-12 Nanocomposites", *Polymer*, v. 42, pp. 1095-1100.

- KOTEK, J., KELNAR, I., BALDRIAN, J. et al., 2008, "Deformation and Fracture Behavior of Polyamide Nanocomposites: The Effect of Clay Dispersion", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, pp. 3752-3757.
- KOHAN, M. I., 1995, *Nylon Plastics Handbook*, New York, Hanser.
- KRISHNAMOORT, K., YUREKLI, K., 2001, "Rheology of Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 6, pp. 464-470.
- LAUNAY, A., MARCO, Y., MAITOURNAM, M. H. et al., 2013, "Modelling the Influence of Temperature and Relative Humidity on the Time-Dependent Mechanical Behaviour of a Short Glass Fibre Reinforced Polyamide", *Mechanics of Materials*, v. 56, pp. 1-10.
- LECOUVET, B., GUTIERREZ, J. G., SCLAVONS, M. et al., 2011, "Structure-Property Relationships in Polyamide 12/Halloysite Nanotube Nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, pp. 226-235.
- LIU, X., WU, Q., 2002, "Polyamide 66/Clay Nanocomposites via Melt Intercalation", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 287, pp. 180-186.
- LIU, T.X., LIU, Z.H., MA, K.X. et al., 2003, "Morphology, Thermal and Mechanical Behavior of Polyamide 6/Layered-Silicate Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, v. 63, pp. 331-337.
- MANRICH, S., 2005, *Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes*, São Paulo, SP, Artliber.
- MASCOKO, C. W., 1994, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, New York, Estados Unidos, Wiley-VCH.
- MCNALLY, T., MURPHY, W.R., LEW, C. Y. et al., 2003, "Polyamide-12 Layered Silicate Nanocomposites by Melt Blending", *Polymer*, v. 44, pp. 2761-2772.
- MEDELLÍN, R. M., PRADO, L. A. S. A., SCHULTE, K., 2010, "Polyamide-12/Functionalized Carbon Nanofiber Composites: Evaluation of Thermal and Mechanical Properties", *Macromolecular Materials Engineering*, v. 295, pp. 397-405.

- MÉDÉRIC, P., RAZAFINIMARO, T., AUBRY, T., 2006, "Influence of Melt-Blending Conditions on Structural, Rheological, and Interfacial Properties of Polyamide-12 Layered Silicate Nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, v. 46, pp. 986-994.
- MEZGER, T. G., 2006, *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, 2 nd revised edition, Hannover: Vincentz.
- MICHAELI, W., FRAGSTEIN, F. V., BAHROUN, K. et al., 2011, "Investigations on the Influence of Hygroscopic Surfaces on the Plasma-Assisted Modification of Polyamide", *Surface & Coatings Technology*, v. 205, pp. S506-S510.
- MOGHRI, M., GARMABI, H., MOLAJAVADI, V., 2010, "Correlation of Morphology, Rheology, and Performance Improvement in Gasoline Tubes Based on PA-6 Nanocomposites", *Journal of Vinyl of Additive Technology*, v. 16, pp. 195-203.
- MONTE, S. J., 1993, *Kent-React Reference Manual: Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents*. 2 ed., U. S. A., Kenrich P., Inc.
- NABIL, A. N., HUNDIWALE, D. G., KAPADI, U. R., 2005, "Studies on Effect of Titanate Coupling Agents on the Mechanical Properties of Clay and Talc Filled Styrene Butadiene Rubber", *Journal of Scientific Industrial Research*, v. 64, pp. 679-683.
- ÖZDILEK, C., KAZIMIERCZAK, K., PICKEN, S., 2005, "Preparation and Characterization of Titanate-Modified Boehmite-Polyamide-6 Nanocomposites", *Polymer*, v. 46, pp. 6025-6034.
- PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D., 2008, "A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, v. 33, pp. 1119-1198.
- PEDROSO, A. G., MEI, L. H. I., AGNELLI, J. A. M. et al., 2002, "The Influence of the Drying Process Time on the Final Properties of Recycled Glass Fiber Reinforced Polyamide 6", *Polymer Testing*, v. 21, pp. 229-232.
- PHANG, I. Y., LIU, T., MOHAMED, A. et al., 2005, "Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Nylon 12/Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Compounding", *Polymer International*, v. 54, pp. 456-464.

- PICARD, E., VERMOGEN, A., GERARD, J. -F. et al., 2007, "Barrier Properties of Nylon 6-Montmorillonite Nanocomposite Membranes Prepared by Melt Blending: Influence of the Clay Content and Dispersion State Consequences on Modeling", *Journal of Membrane Science*, v. 292, pp. 133-144.
- PICARD, E., GAUTHIER, H., GÉRARD, J.-F. et al., 2007, "Influence of the Intercalated Cations on the Surface Energy of Montmorillonites: Consequences for the Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene/Montmorillonites Nanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 307, pp. 364-376.
- PICARD, E., GÉRARD, J. -F, ESPUCHE, E., 2008, "Water Transport Properties of Polyamide 6 Based Nanocomposites Prepared by Melt Blending: On the Importance of the Clay Dispersion State on the Water Transport Properties at High Water Activity", *Journal of Membrane Science*, v. 313, pp. 284–295.
- RABELLO, M. S., 2000, *Aditivação de Polímeros*, São Paulo, Artliber.
- RAY, S. S., OKAMOTO, M., 2003, "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 1539-1641.
- RAY, S. S., BOUSMINA, M., 2005, "Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: In Greening the 21st Century Materials World", *Progress in Materials Science*, v. 50, pp. 962-1079.
- RAY. S. S., 2006, "Review Rheology of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 12, pp. 811-842.
- RIAHI NEZHAD, M., GHASEMI, I., KARRABI, M. et al., 2010, "An Investigation on the Correlation Between Rheology and Morphology of Nanocomposite Foams Based on Low-Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Blends", *Polymer Composites*, v. 31, pp. 1808-1816.
- RODRIGUES, A., BARROS, A., 2011, "Novos Materiais: Matérias-Primas em Questão", *AUTODATA*, pp. 104-116.
- SALAZAR, A., RICO, A., RODRÍGUEZ, J. et al., 2014, "Fatigue Crack Growth of SLS Polyamide 12: Effect of Reinforcement and Temperature", *Composites: Part B*, v. 59, pp. 285-292.

SANTOS, P. S., 1975, *Tecnologia de Argilas Aplicadas às Argilas Brasileiras*, São Paulo, E. Blucher, EdUSP.

SHABANIAN, M., BASAKI, N., KHONAKDAR, H. A. et al., 2014, "Novel Nanocomposites Consisting of a Semi-Crystalline Polyamide and Mg-Al LDH: Morphology, Thermal Properties and Flame Retardancy", *Applied Clay Science*, v. 90, pp. 101–108.

SHENG, D., TAN, J., LIU, X. et al., 2011, "Effect of Organoclay with Various Organic Modifiers on the Morphological, Mechanical, and Gas Barrier Properties of Thermoplastic Polyurethane/Organoclay Nanocomposites", *Journal of Materials Science*, v. 46, pp. 6508-6517.

SHOKUHFAR, A., ZARE, A. -S., ATAI, A. -A. et al., 2012, "Predictive Modeling of Creep in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites", *Polymer Testing*, v. 31, pp. 345-354.

TRIEBEL, C., MÜNSTER, H., 2011, "Temperature Dependence of Rheological Properties of Poly(Methyl Methacrylate) Filled with Silica Nanoparticles", *Polymer*, v. 52, pp. 1596-1602.

TJONG, S. C., MENG, Y. Z., XU, Y. et al., 2002, "Structure and Properties of Polyamide-6/Vermiculite Nanocomposites Prepared by Direct Melt Compounding", *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, v. 40, pp. 2860-2870.

VILLE, J., MÉDÉRIC, P., HUITRIC, J., et al., 2012, "Structural and rheological investigation of interphase in polyethylene/polyamide/ nanoclay ternary blends", *Polymer*, v. 53, pp. 1733-1740.

WYPYCH, G., 2004, *Handbook of Plasticizers*, Canada, ChemTec Publishing.

YAN, C. Z., SHI, Y. S., YANG, J. S. et al., 2011, "An Organically Modified Montmorillonite/Nylon-12 Composite Powder for Selective Laser Sintering", *Rapid Prototyping Journal*, v. 17, pp. 28-36.

ZHANG, Y., YANG, J. H., ELLIS, T. S. et al., 2006, "Crystal Structures and Their Effects on the Properties of Polyamide 12/Clay and Polyamide 6–Polyamide 66/Clay Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, pp. 4782-4794.

ZHANG, Z., LEE, J. -H., LEE, S. -H., et al., 2008, "Morphology, Thermal Stability and Rheology of Poly(Propylene Carbonate)/Organoclay Nanocomposites with Different Pillaring Agents", *Polymer*, v. 49, pp. 2947-2956.

ZHĀO, S., XIN, Z., ZHANG, J. et al., 2012, "Combined Effect of Organic Phosphate Sodium and Nanoclay on the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, pp. 617-626.