

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOÍSA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

ENZO ERBISTI GARCIA

**PREPARAÇÃO *IN SITU* DE NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA-6 E FOSFATO
DE ZIRCÔNIO LAMELAR**

Rio de Janeiro

2018

Enzo Erbisti Garcia

**PREPARAÇÃO *IN SITU* DE NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA-6 E FOSFATO
DE ZIRCÔNIO LAMELAR**

Dissertação apresentada ao programa de pós graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientador: Prof. Luis Cláudio Mendes.

Coorientadora: Daniela de França da Silva Freitas

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

G216p GARCIA, ENZO ERBISTI
PREPARAÇÃO IN SITU DE NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA
6 E FOSFATO DE ZIRCÔNIO LAMELAR / ENZO ERBISTI
GARCIA. -- Rio de Janeiro, 2018.
80 f.

Orientador: LUIS CLAUDIO MENDES.
Coorientadora: DANIELA DE FRANÇA DA SILVA
FREITAS.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. POLIAMIDA. 2. FOSFATO DE ZIRCÔNIO. 3.
OCTADECILAMINA. 4. POLIMERIZAÇÃO IN SITU. 5.
NANOCOMPÓSITO. I. MENDES, LUIS CLAUDIO, orient. II.
DE FRANÇA DA SILVA FREITAS, DANIELA, coorient. III.
Título.

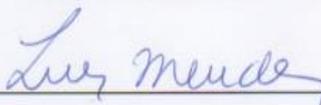
Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**PREPARAÇÃO IN SITU DE NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA-6 E FOSFATO
DE ZIRCÔNIO LAMELAR**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

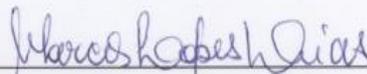
Aprovada em: 19/02/2018

BANCA EXAMINADORA



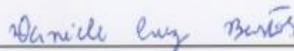
Professor Luis Claudio Mendes

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Professor Marcos Lopes Dias

Universidade Federal do Rio de Janeiro



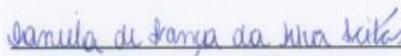
Professora Daniele Cruz Bastos

Universidade Estadual da Zona Oeste



Professora Patrícia Soares da Costa Pereira

Universidade Estadual da Zona Oeste



Professora Daniela de França da Silva Freitas

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho a meu irmão e minha mãe

Bruno e Liberina

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por permitir que eu chegasse até aqui e por me dar uma vida maravilhosa.
- Agradeço à minha mãe e meu irmão, sem os quais não estaria aqui, e por terem me fornecido condições para me tornar o homem que sou.
- Ao professor e orientador Professor Luís Cláudio Mendes por seu apoio, estímulo e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a execução e conclusão desta dissertação.
- A todos do laboratório J-113 pelo auxílio na execução dos experimentos, interpretação dos resultados e os momentos de diversão.
- A equipe do LAPIN pelas análises térmicas e de FTIR.
- Ao João Victor Nicolini (Pesquisador pós doutorado Programa de Engenharia Química/COPPE) pela utilização do goniômetro.
- à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa;

RESUMO

Fosfato de zircônio, como preparado e modificado com octadecilamina, foi utilizado como carga nanométrica na preparação de nanocompósitos polimérico de poliamida-6 utilizando polimerização *in situ*. A caracterização da estrutura química e cristalográfica bem como as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas das cargas e os nanocompósitos foram avaliadas por técnicas convencionais. A difratometria de raios-X a alto ângulo (WAXD) do nanocompósito contendo a carga intercalada com octadecilamina (PA-6/ZrPOct) indicou a esfoliação durante a polimerização. A espectrometria na região do infravermelho revelou a diminuição de intensidade e o deslocamento para maior comprimento de onda da absorção referente ao grupamento P-OH devido à interação polímero-carga. Em ambos os nanocompósitos, foi observada a diminuição da temperatura de cristalização (T_c) da PA-6 indicando ação de retardamento das nanocargas no processo de cristalização do polímero. Nos nanocompósitos, a temperatura de fusão cristalina (T_m) da PA-6 indicou a formação da estrutura cristalina do tipo α . A análise dinâmico-mecânica mostrou a diminuição acentuada da temperatura de transição vítrea (T_g) da PA-6 no nanocompósitos PA-6/ZrPOct devido ao efeito plastificante da octadecilamina.

Palavras-chave: Poliamida. Fosfato de Zircônio. Octadecilamina. Polimerização *in situ*. Nanocompósito.

ABSTRACT

Zirconium phosphate, as prepared and modified with octadecylamine, was used as nanometric filler in the preparation of polyamide-6 nanocomposites by *in situ* polymerization. The characterization of the chemical and crystallographic structure as well as the thermal and dynamic-mechanical properties of the fillers and the nanocomposites were evaluated by conventional techniques. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) of the nanocomposite containing octadecylamine intercalated filler (PA-6 / ZrPOc) indicated exfoliation during polymerization. Infrared spectrometry revealed the decrease in the intensity and the shift towards higher wavelength related to the P-OH group due to the polymer-filler interaction. In both nanocomposites, the decrease in the crystallization temperature (T_c) of the PA-6 indicated the action of the nanofillers in the retardation of the polymer crystallization process. In the nanocomposites, the crystalline melting temperature (T_m) of PA-6 indicated the formation of the α -type crystalline structure. The dynamic-mechanical analysis showed the marked decrease in the glass transition temperature (T_g) of PA-6 in the PA-6 / ZrPOct nanocomposites due to the plasticizing effect of octadecylamine.

Keywords: Polyamide. Zirconium Phosphate. Octadecylamine. *In situ* polymerization. Nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: a) poliamida obtida por um único monômero; b) poliamida obtida por dois monômeros. | 18 |
| Figura 2: Estruturas cristalinas da poliamida-6 : (a) forma α e (b) forma γ | 20 |
| Figura 3: Representação esquemática dos vários tipos de ligação PA-água. (1) água fortemente ligada. (2) água fracamente ligada. (3) locais de água condensada. | 21 |
| Figura 4: Curva DSC de compósitos moleculares de PA-6/PA6.6 contendo a) 0% PA 6.6 b) 2% PA 6.6 c) 4% PA 6.6 d) 6% PA 6.6 e) 8% PA 6.6 f) 10% PA 6.6 g) 12% PA 6.6 h) mistura com 10% de PA 6.6 | 23 |
| Figura 5: Representação esquemática do processo de intercalação de polímero em uma carga organofilizada. | 25 |
| Figura 6: Padrão XRD Zircônio e zircônio modificado com DMA18 | 26 |
| Figura 7: Padrões XRD de R-ZrP intercalados por TBA + OH ⁻ a 0 ° C em dispersão aquosa. | 27 |
| Figura 8: Esquema do mecanismo de intercalação / exfoliação R-ZrP quando tratado com TBA em dispersão aquosa. Os pontos representam moléculas TBA e as curvas adjacentes aos pontos representam moléculas de água. As linhas retas representam as camadas α -ZrP | 28 |
| Figura 9: Variação da condutividade elétrica DC com a fração volumétrica de carga do a) PA6/ óxido de grafeno reduzido (RGO) com fração volumétrica de GO b) nanocompósito de PA6/grafeno e c) PA6/ óxido de grafeno reduzido (RGO) fração volumétrica corrigida | 29 |
| Figura 10: a) microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito da PA-6 contendo 1% de MWCNT. b) microscopia eletrônica de transmissão de uma seção ultrafina. | 30 |
| Figura 11: Curvas de degradação térmica de Fe ₂ O ₃ / PA-6 e PA-6 puro. (a) TGA do PA-6 puro; (b) TGA de Fe ₂ O ₃ / PA-6; (c) DTA de Fe ₂ O ₃ / PA-6. | 31 |
| Figura 12: Cromatografia de permeação de gel com repetições mostrando a distribuição do peso molecular do PA6 (preto), PA6 / 0,076wt% GO (verde), PA6/0,035% em peso GO (vermelho), PA6/0,44% em peso GO (rosa), PA6 /0,65% em peso GO (preto). PA6: poliamida-6; GO: Óxido de grafeno. | 32 |
| Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito de PA6,6 contendo 10% de ZrP . | 33 |
| Figura 14: Curvas de Tan δ da poliamida-6 e nanocompósitos. | 34 |
| Figura 15: difratogramas de WAXD da octadecilamina, Zrp e ZrpOct. | 42 |
| Figura 16: Espectro FTIR da octadecilamina e do fostato de zircônio (precursor e modificado) | 43 |
| Figura 17: Curvas de TG octadecilamina e do fostato de zircônio (precursor e modificado) | 44 |
| Figura 18: Curvas de DTG octadecilamina e do fostato de zircônio (precursor e modificado) | 45 |
| Figura 19: Curva de DSC da Octadecilamina | 46 |
| Figura 20: Curva de DSC do ZrP | 46 |
| Figura 21: Curva de DSC do ZrPOct | 47 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22: : difratogramas de WAXD da PA-6 e dos nanocompósitos | 48 |
| Figura 23: Espectro FTIR da PA6 e dos nanocompósitos | 50 |
| Figura 24: Ampliação da região espectral 1,100–1000 cm ⁻¹ do FT-IR da PA-6 e nanocompósitos | 50 |
| Figura 25: Interação sugerida entre PA-6 e [PO ⁻ + ₃ HN-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃] no ZrPOct | 51 |
| Figura 26: Curvas E' para a PA-6 e nanocompósitos | 52 |
| Figura 27: Curvas E'' para a PA-6 e nanocompósitos | 53 |
| Figura 28: Curvas de Tanδ para a PA-6 e nanocompósitos | 53 |
| Figura 29: Curvas de TG da PA-6 e nanocompósito. | 55 |
| Figura 30: Curvas de DTG da PA-6 e nanocompósitos. | 56 |
| Figura 31: Curvas de T _m para a PA-6 e nanocompósitos | 57 |
| Figura 32: Curvas de T _c para a PA-6 e nanocompósito | 57 |
| Figura 33: Curvas de domínio do 1 H LFNMR da PA-6 e nanocompósitos. | 59 |
| Figura 34: Curvas de absorção de água para a PA6 e nanocompósitos | 60 |
| Figura 35: Gráfico comparativo de ângulo de contato para diferentes líquidos para a PA-6 e nanocompósitos. | 61 |
| Figura 36: Representação esquemática da possível organização das cargas ao longo da superfície dos nanocompósitos. | 62 |
| Figura 37: Módulo de armazenamento em função da deformação para a PA6 e nanocompósitos a frequência de 1 Hz e 250°C. | 64 |
| Figura 38: Módulo de armazenamento em função da frequência para a PA6 e nanocompósitos. | 64 |
| Figura 39: Módulo de Perda em função da frequência para a PA6 e nanocompósitos. | 65 |
| Figura 40: Viscosidade complexa em função da frequência para a PA6 e nanocompósitos. | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Influência da absorção de água na temperatura de transição vítrea da PA-6. | 22 |
| Tabela 2 - Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA-6/ZrP | 33 |
| Tabela 3 – Ângulos de difração e espaçamento basal das cargas | 42 |
| Tabela 4 - Dados termogravimétricos do fostato de zircônio (precursor e modificado) | 44 |
| Tabela 5 – ângulo de difração e espaçamento basal da PA-6 e dos nanocompósitos | 48 |
| Tabela 6 – Índice de amina livre e carbonila livre para o PA-6 e os nanocompósitos | 51 |
| Tabela 7 - Dados DMA pra a PA-6 e nanocompósitos | 54 |
| Tabela 8 - Dados termogravimétricos do PA-6 e nanocompósitos | 55 |
| Tabela 9 - Dados calorimétricos da PA-6 e nanocompósitos | 58 |
| Tabela 10 - T ₁ H e percentual de área de domínio da PA6 e nanocompósito. | 59 |
| Tabela 11 - G', G'' e razão G''/G para a PA-6 e nanocompósitos na frequência de 1 Hz | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PA-6 – Poliamida-6

PA-6/ZrP – Nanocompósitos de poliamida-6 e fosfato de zircônio

PA-6/ZrPOct- Nanocompósitos de poliamida-6 e fosfato de zircônio modificado com Octadecilamina

WAXD – Difractometria de raios x a alto ângulo

FTIR – espectrometria na região do infravermelho

DMA – análise mecânico-dinâmica

TG - Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivativa

DSC- Calorimetria de varredura diferencial

RMN- Ressonância magnética nuclear

X_c – grau de cristalinidade

E' - Módulo de armazenamento na análise mecânico-dinâmica

E'' - Módulo de perda na análise mecânico-dinâmica

G' - Módulo de armazenamento na análise de reologia

G'' - Módulo de perda na análise de reologia

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|-------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVOS | 16 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 17 |
| 2.2 | OBJETIVO ESPECIFICO..... | 17 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1 | POLIAMIDAS..... | 18 |
| 3.1.1 | Poliamida-6 | 18 |
| 3.2 | FOSFATO DE ZIRCÔNIO..... | 23 |
| 3.3 | MODIFICAÇÃO DE COMPOSTOS LAMELARES..... | 24 |
| 3.4 | POLIAMIDA-6 <i>IN SITU</i> | 28 |
| 3.5 | COMPÓSITOS DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO..... | 32 |
| 4 | METODOLOGIA | 34 |
| 4.1 | MATERIAIS E EQUIPAMENTOS..... | 34 |
| 4.2 | SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DO FOSFATO DE ZIRCÔNIO..... | 35 |
| 4.3 | PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POR POLIMERIZAÇÃO IN SITU..... | 36 |
| 4.4 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE..... | 36 |
| 4.5 | CARACTERIZAÇÃO DOS FOSFATOS DE ZIRCÔNIO E DOS NANOCOMPÓSITOS..... | 36 |
| 4.5.1 | Difratometria de raios X a alto ângulo (WAXD)..... | 37 |
| 4.5.2 | Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)..... | 37 |
| 4.5.3 | Análise mecânico-dinâmica (DMA)..... | 38 |
| 4.5.4 | Termogravimetria/ termogravimetria derivativa (TG/DTG)..... | 38 |
| 4.5.5 | Calorimetria de varredura diferencial (DSC)..... | 39 |
| 4.5.6 | Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... | 39 |
| 4.5.7 | Absorção de água..... | 40 |
| 4.5.8 | Ângulo de contato..... | 40 |

| | | |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.5.9 | Reologia..... | 41 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 41 |
| 5.1 | FOSFATO DE ZIRCÔNIO COMO PREPARADO E MODIFICADO..... | 41 |
| 5.1.1 | Difratometria de raios-x a alto ângulos (WAXD)..... | 41 |
| 5.1.2 | Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)..... | 43 |
| 5.1.3 | Termogravimetria/ termogravimetria derivativa (TG/DTG)..... | 43 |
| 5.1.4 | Calorimetria de varredura diferencial (DSC)..... | 45 |
| 5.2 | NANOCOMPÓSITOS..... | 47 |
| 5.2.1 | Difratometria de raios-x a alto ângulos (WAXD)..... | 47 |
| 5.2.2 | Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)..... | 49 |
| 5.2.3 | Análise mecânico-dinâmica (DMA)..... | 51 |
| 5.2.4 | Termogravimetria/ termogravimetria derivativa (TG/DTG)..... | 54 |
| 5.2.5 | Calorimetria de varredura diferencial (DSC)..... | 56 |
| 5.2.6 | Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... | 58 |
| 6.2.7 | Absorção de água..... | 59 |
| 5.2.8 | Ângulo de Contato..... | 61 |
| 5.2.9 | Reologia..... | 62 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 66 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 66 |
| | REFERÊNCIAS..... | 67 |
| | APÊNDICE A – TRABALHOS APRESENTADOS EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS..... | 80 |

1- INTRODUÇÃO

A modificação das propriedades de um polímero utilizando carga surgiu no início do século XX. A introdução de uma fibra à matriz polimérica permite a transferência de tensão da fibra para o componente aglutinante, o polímero. A transferência e distribuição do estresse são fundamentais para a manutenção da integridade do artefato. (BUCHENAUER, 2016)

Nanocompósito é uma classe de material – compósito - que nos últimos anos vem despertando bastante interesse, tanto na área acadêmica quanto na área industrial. Uma das vantagens do nanocompósito é o aumento da propriedade do material com a adição de quantidade mínima de carga. As propriedades do nanocompósito dependem da dispersão da carga e de alterações na microestrutura, induzidas pela adição da partícula. Devido às excelentes propriedades físico-mecânicas, matrizes poliméricas à base de poliamida vêm sendo usadas para o desenvolvimento de nanocompósitos. Está disseminado no meio acadêmico um volume apreciável de trabalhos de pesquisa visando o melhoramento das propriedades termomecânicas, reológicas e de barreira de polímeros, em particular de poliamidas, com a incorporação, por exemplo, de montmorilonita, nanofibras, nanotubos de carbono, dentre outros. (STOCLET; SCLAVONS, 2013)

Atualmente, uma ampla gama de nanopartículas e nanoestruturas podem ser adicionadas a matriz polimérica, o que confere novas propriedades para o produto final. No entanto, nenhuma dessas partículas ganhou tanta atenção quanto as argilas e os nanotubos de carbono. (DAMERCHELY, 2011; KUMAR, 2009)

As poliamidas são materiais que se encontram disseminados na natureza tendo importância vital nos reinos animal e vegetal. Através da investigação científica, desde os primórdios do século XX é possível obter poliamidas sintéticas, por diferentes rotas químicas. Em geral, são sintetizadas através de reação de policondensação de ácidos carboxílicos e diaminas ou ainda por abertura de anel de lactâmico. (WINNACKER; RIEGER, 2016) As poliamidas são polímeros termoplásticos amplamente usados em aplicações industriais, desde setor automobilístico até o biomédico. Apresentam destacadas propriedades mecânicas e

térmicas embora haja limitações no que concerne à absorção de água, resistência ao impacto e à estabilidade dimensional. A superação das deficiências pode ser atingida de diversas maneiras, onde a adição de carga é a forma que tem atraído a maior atenção. (ISHAK; CHOW, 2015)

As duas rotas mais convenientes para a preparação de nanocompósitos de PA-6 envolvem mistura mecânica e preparação *in situ*. Destes, a polimerização *in situ* pode ser considerada adequada para preparar nanocompósitos poliméricos, nos quais a carga é primeiramente dispersa no monômero seguido do processo de polimerização. Neste processo, geralmente as nanopartículas podem ser dispersas uniformemente na matriz de polímero, de forma a obter nanocompósito com boa processabilidade e melhores propriedades. (DUAN, 2014; PENG, 2009)

Os fosfatos metálicos constituem uma importante família de materiais inorgânicos em camadas. O fosfato de zircônio (ZrP) tem sido extensivamente estudado desde que foi relatado por Clearfield e Stynes em 1964. O ZrP é um material cristalino com muitas características interessantes, como propriedades de troca iônica, estabilidade térmica e química, atividade catalítica, condutividade iônica e propriedades de intercalação. O fosfato de zircônio possui grupos ácidos na superfície interna das camadas, permitindo a intercalação direta de uma variedade de substâncias, especialmente compostos básicos, tais como alquilaminas. A introdução da funcionalidade orgânica no ZrP é ideal como meio de produzir materiais híbridos com diversas aplicações. (BRANDÃO, 2006; MOSBY, 2014)

Nesta pesquisa, fosfato de zircônio lamelar, como preparado e modificado com octadecilamina, foi utilizado na preparação de nanocompósitos durante a polimerização *in situ* da caprolactama. O efeito nas propriedades da poliamida-6 foi investigado.

2- OBJETIVOS

Esta seção contém a descrição dos objetivos principal e secundários buscados nesta pesquisa.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta Dissertação de Mestrado foi a obtenção de nanocompósitos de poliamida-6 e fosfato de zircônio lamelar, como preparado e organomodificado com octadecilamina, a partir da polimerização *in situ* da caprolactama. Visa o aprimoramento das propriedades da PA-6, em particular, a absorção de água para aplicação na área de extração de petróleo.

2.2 OBJETIVO ESPECIFICO

- Obter informações sobre a intercalação/esfoliação da carga e caracterizar a mesma através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG), calorimetria de varredura diferencial (DSC), difração de raios X a altos ângulos (WAXD).
- Preparar nanocompósitos de PA-6/fosfato de zircônio, como preparado e modificado quimicamente, com teor fixo de 2% em massa, durante a polimerização *in situ* da caprolactama.
- Caracterizar os nanocompósito através das técnicas: calorimetria de varredura diferencial (DSC), termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG) análise mecânico-dinâmica (DMA), difratometria de raios x a altos ângulos (WAXD), ressonância magnética nuclear de baixo campo com núcleo de hidrogênio (¹HLFNMR), análise de absorção de água, ângulo de contato e avaliação estrutural (química) através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

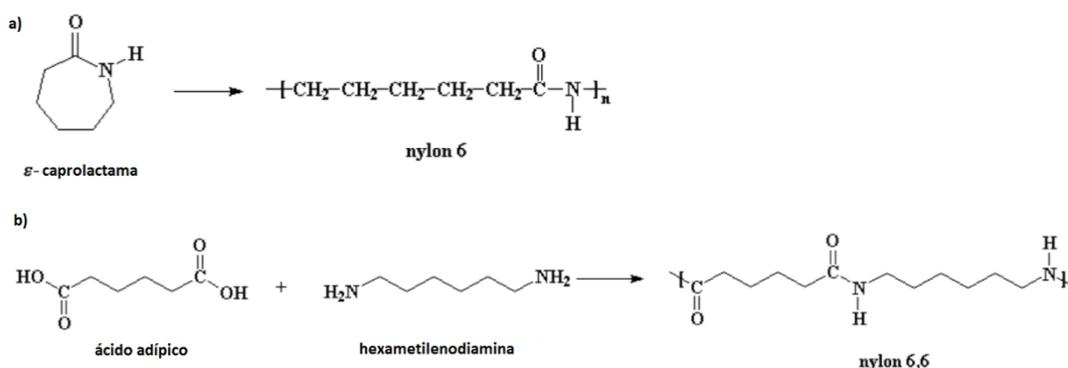
Nesta seção serão descritos aspectos relevantes sobre as poliamidas, polimerização *in situ* da PA-6, fosfato de zircônio, nanocompósitos dentre outros, buscando informações sobre trabalhos já desenvolvidos relacionados ao tema desta pesquisa.

3.1 POLIAMIDAS

Quando de origem sintética, o termo poliamida se refere normalmente a polímeros de cadeia linear, alifática ou aromática, com unidade repetitiva NH-R-C=O. Foi sintetizada pela primeira vez pela empresa Dupont, que cunhou o nome *nylon* para esse produto. Desde então é o termo comumente utilizado para designá-las. (BUCHENAUER, 2016)

Pode ser obtida pela reação de policondensação de um monômero bifuncional ou pela reação de policondensação entre monômeros do tipo diácido e diamina (Figura 1). A nomenclatura de poliamida é caracterizada pelo número de átomos de carbono do(s) monômero(s) que estão situados entre as ligações amídicas presentes na unidade repetitiva. PA-4 [polibutirolactama], PA-6 [policaprolactama], PA-6.6 [poli(hexametileno-adipamida)], PA-6.T [poli(hexametileno-tereftalimida)], PA-6.10 [poli(hexametileno-sebacamida)], PA-6.12 [poli(hexametileno-dodecanamida)], PA-11 [poliundecamida] e PA-12 [polilaurilactama ou polidodecanamida] são exemplos de poliamidas comerciais. Esta série de poliamidas sintéticas ainda pode ser categorizada quanto à origem monomérica - renovável ou não renovável. (BUCHENAUER, 2016; RIOS DE ANDA *et al.*,2011; GOOCH, 2011)

Figura 1: a) poliamida obtida por um único monômero; b) poliamida obtida por dois monômeros.



Fonte: Adaptado de BUCHENAUER (2016)

Dependendo da estrutura química do monômero, as poliamidas podem ser obtidas através de reação de polimerização de aminoácidos (proteínas), pela abertura do anel lactâmico, como ocorre com a PA-6 e a PA-12, ou ainda através de

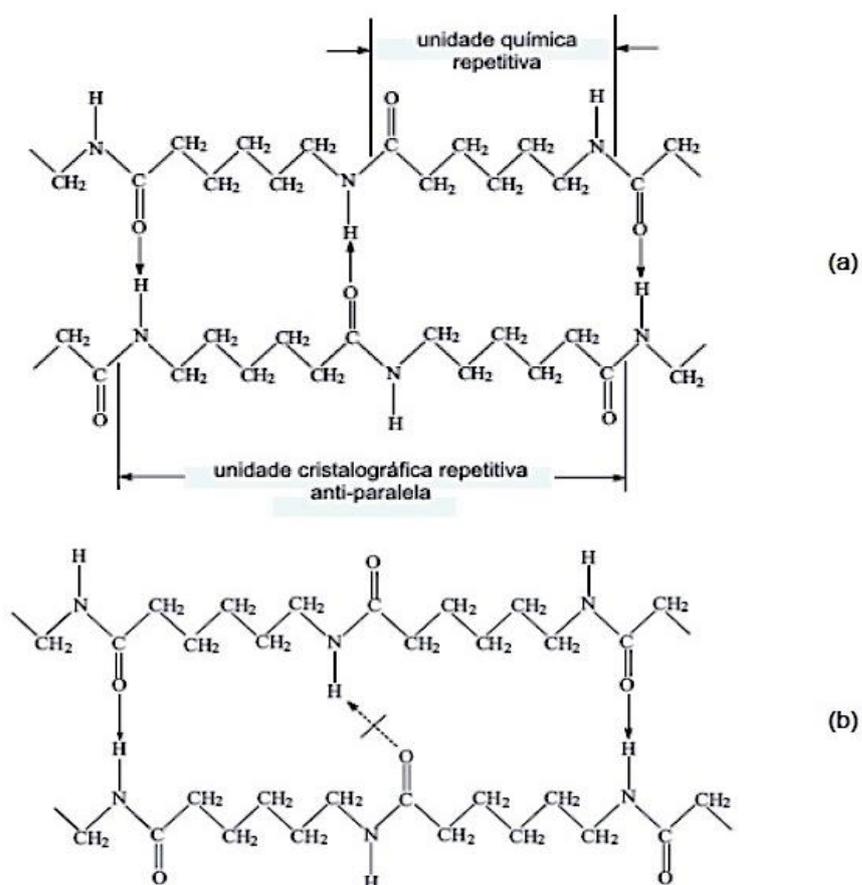
policondensação entre monômeros bifuncionais – diácido e diamina – que em condições adequadas de temperatura, tempo e pressão geram as poliamidas PA-6.6, PA-6.10 e PA-12. Na área industrial, as rotas de obtenção destes polímeros já estão estabelecidas há décadas. (WINNACKER; RIEGER,2016)

3.1.1 Poliamida-6

Poliamida-6 é um polímero linear cujo polimorfismo (diferentes estruturas cristalinas) é derivado da taxa de resfriamento a partir da massa fundida. A estrutura α -monoclínica é considerada a mais estável termodinamicamente. Nesta estrutura os grupamentos CH_2 e NH estão totalmente estendidos e as ligações de hidrogênio amida-amida dispostas na forma de folha. Isto resulta em maior empacotamento entre as cadeias vizinhas, paralelas e alinhadas, resultando em intensa força anisotrópica. A solidificação da massa fundida em alta taxa de resfriamento (*quenching*) resulta na formação de uma estrutura pseudo-hexagonal, denominada de estrutura γ . Esta é descrita como uma mesofase sólida, consistindo em pequenos agregados. As ligações de hidrogênio amida-amida no interior da mesofase são quase completas embora não se restringindo a uma direção cristalográfica única, específica, como na forma α -monoclínica. Esquemáticamente, na Figura 2 estão mostradas estruturas cristalinas da PA-6. (ANDROSCH *et al.*, 2011; SAEED; PARK, 2012)

A PA-6 tem sido amplamente utilizada como termoplástico de engenharia desde o surgimento comercial pela I. G. Farbenindustrie, em 1940. Esta poliamida tem sido aplicada em forma de fibra e em peças moldadas devido à excelente propriedade mecânica e elevada resistência térmica. (LIN YE *et al.*,2013; BUCHENAUER, 2016; MAZRY *et al.*, 2012). Para suprir a deficiência na propriedade de deslizamento (coeficiente de atrito), há estudos em que a PA-6 é reforçada com cargas (DU-XIN *et al.*,2012).

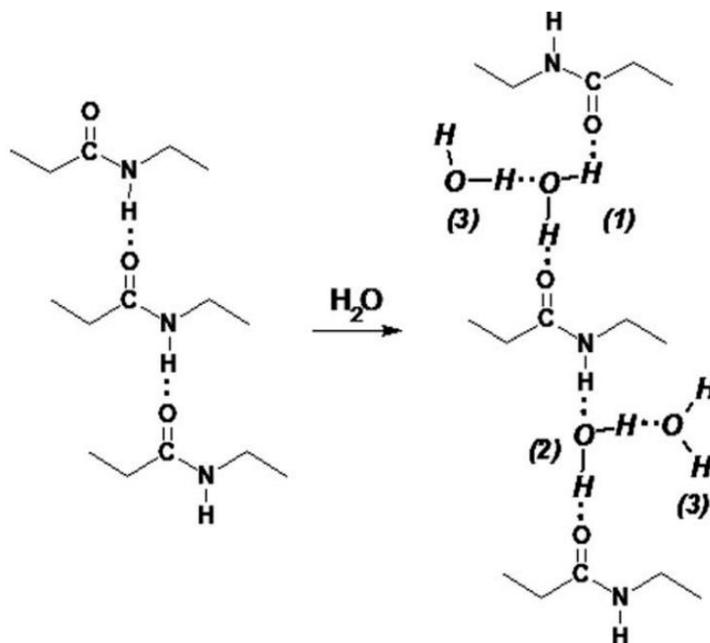
Figura 2: Estruturas cristalinas da poliamida-6 : (a) forma α e (b) forma γ



Fonte: SAEED; PARK (2012)

De uma forma geral, as poliamidas são muito sensíveis à umidade sendo este efeito bastante pronunciado sobre as propriedades. A polaridade do grupamento amida permite a formação de uma rede de ligações de hidrogênio do tipo amida-amida que concede às poliamidas excelentes propriedades mecânicas e térmicas. No entanto, através da interação com a água, são geradas ligações de hidrogênio, água-amida, impedindo a manutenção da rede de ligação amida-amida, como mostrado na Figura 3. (RIOS DE ANDA *et al.*,2011)

Figura 3: Representação esquemática dos vários tipos de ligação PA-água. (1) água fortemente ligada. (2) água fracamente ligada. (3) locais de água condensada.



Fonte: RIOS DE ANDA *et al.* (2011).

Embora apresente as vantagens de alto desempenho e de fácil processamento, a absorção de água é um problema nas poliamidas. A água é um poderoso agente de permeação quando presente no ambiente onde os produtos são utilizados. A absorção de água causa o efeito de plastificação da cadeia, reduzindo o emaranhamento e aumentando a mobilidade molecular. Este efeito provoca ação direta na processabilidade, na estabilidade dimensional e nas propriedades mecânicas, acústicas, óticas e químicas, afetando assim o desempenho do produto. Na Tabela 1 é apresentado o efeito da absorção de água na temperatura de transição vítrea (T_g) da PA-6. (ESLAMI *et al.*, 2011; DU-XIN *et al.*, 2012; HASSAN *et al.*, 2011)

Tabela 1 - Influência da absorção de água na temperatura de transição vítrea da PA-6.

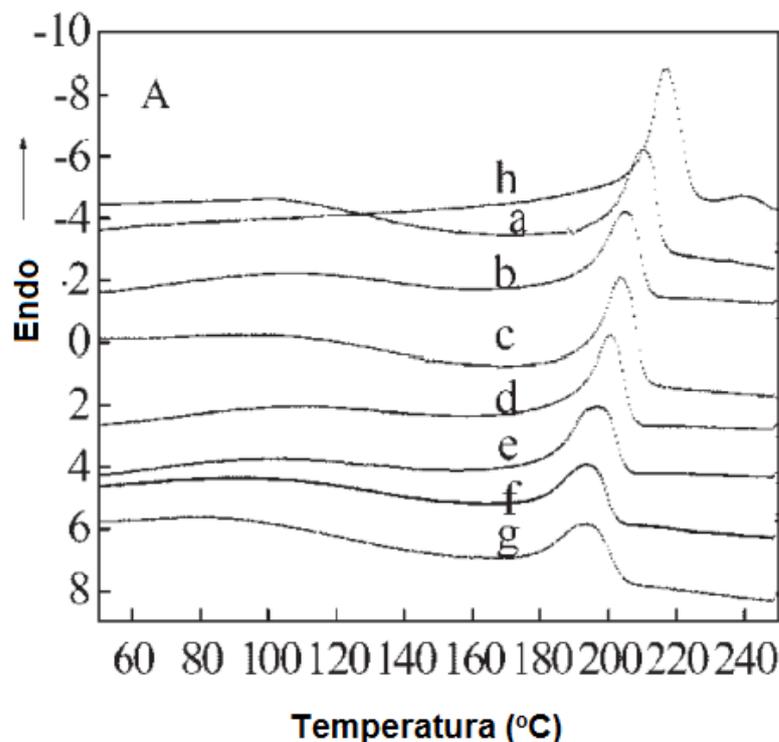
| % H ₂ O | T _g , °C | Temperatura (°C)/ umidade relativa (%) |
|--------------------|---------------------|----------------------------------------|
| 0,150 | 47 | 23/50 |
| 0,258 | 37 | 23/50 |
| 0,740 | 25 | 23/50 |
| 1,360 | 8 | 23/50 |

Fonte: KAGAN; JIA; FRAENKEL, (2004)

Visando superar as deficiências encontradas nestes materiais, há diversos estudos buscando melhorar as propriedades. Em geral, as mudanças ocorrem através de reação de copolimerização ou de preparação de misturas, também denominadas de compósitos.

Yulin Li e Guisheng Yang (2004) estudaram uma série de compósitos moleculares à base de PA-6/PA-6.6 através da dissolução da PA-6.6 (2–10 %m) no monômero caprolactama, seguida da polimerização *in situ*, por abertura do anel lactâmico. Os autores concluíram que a inserção de PA-6.6 interferiu na formação da ligação de hidrogênio amida-amida da matriz de PA-6 e evitou a sua cristalização. De acordo com análise térmica (Figura 4), apenas um pico de fusão foi detectado. O valor da temperatura de fusão cristalina diminuía à medida que o teor de PA-6.6 foi crescendo na mistura. (LI; YANG, 2004)

Figura 4: Curva DSC de compósitos moleculares de PA-6/PA6.6 contendo a) 0% PA 6.6 b) 2% PA 6.6 c) 4% PA 6.6 d) 6% PA 6.6 e) 8% PA 6.6 f) 10% PA 6.6 g) 12% PA 6.6 h) mistura com 10% de PA 6.6



Fonte: LI; YANG (2004)

3.2 FOSFATO DE ZIRCÔNIO

Os fosfatos de metais de transição vêm sendo aplicados em nanocompósitos como uma alternativa sintética às cargas lamelares de argilas. Dentro desta categoria, o α -fosfato de zircônio (ZrP) é bastante utilizado. Na sua estrutura, as lâminas de átomos de zircônio, planares, estão ligadas aos grupamentos fosfato – três átomos de zircônio para um grupamento fosfato – nas duas faces da lâmina. Apresenta maior pureza, energia de superfície, facilidade de intercalação e esfoliação - fraca interação do tipo van der Waals entre as lâminas de ZrP - quando comparado às argilas. (YANG et al., 2010; PICA et al., 2011; AUERBACH, CARRADO e DUTTA, 2004 HONGDIAN et al., 2011)

Por ser obtido através de síntese, em excesso de ácido fosfórico, o tamanho de partícula e a razão de aspecto podem ser manipulados variando-se as condições reacionais. Assim, torna-se possível investigar fundamentalmente como a razão de aspecto das nanoplacas afeta o comportamento físico e mecânico dos nanocompósitos de polímeros. O controle das dimensões pode ser usado para preparar diferentes nanocompósitos de forma a atingir diversos requisitos comerciais. Além disso, essa característica pode permitir que o nanocompósito polimérico possua maiores resistência mecânica e propriedade da barreira. (YANG *et al.*, 2010, SUN, 2007)

O fosfato de zircônio pode ser sintetizado em laboratório através da reação de oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), em excesso de ácido fosfórico. O produto dessa reação é um gel branco que, após refluxo prolongado, se torna um sólido branco, cristalino; onde o grau de cristalinidade varia de acordo com o tempo de refluxo, temperatura e concentração do ácido (Auerbach, Carrado e Dutta, 2004; Souza, Rangel e Alves, 2005)

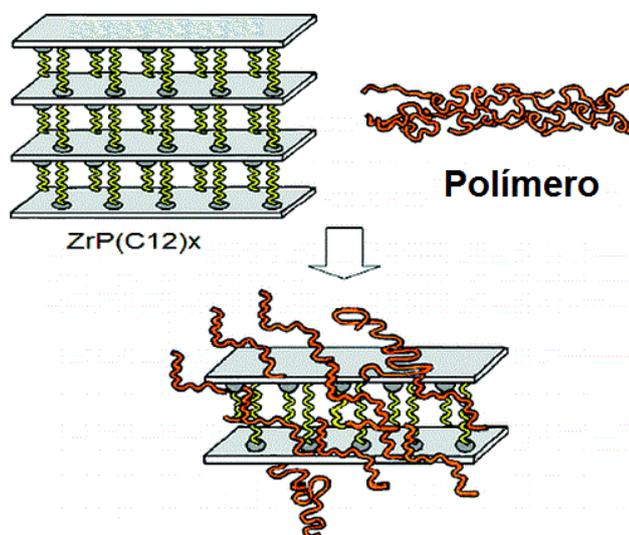
As formas alfa e gama do fosfato de zircônio são obtidas sob diferentes concentrações de ácido fosfórico, utilizado no refluxo. O grau de cristalinidade aumenta proporcionalmente ao tempo de refluxo e à concentração de ácido. O fosfato de zircônio lamelar do tipo gama tem acidez mais elevada que o seu correspondente alfa, fato atribuído à presença de dois grupamentos hidroxila, ligados a um mesmo átomo de fósforo; por esse motivo apresenta distância interlamelar ligeiramente maior que a fase alfa e suficiente para acomodar dois moles de água por mol do composto. (Nunes e Airoidi, 2001)

3.3 MODIFICAÇÃO DE COMPOSTOS LAMELARES

Devido à fraca interação entre as lâminas de zircônio, substâncias neutras ou polares podem ser intercaladas a fim de propiciar a compatibilização com a matriz polimérica. Através de uma reação do tipo ácido-base, onde o próton é transferido do grupo -POH para o nitrogênio por ligação de hidrogênio, estes grupos -OH podem ser facilmente reagidos com aminas. Por este motivo, as aminas - por exemplo, a propilamina ou a dodecilamina - têm sido bastante utilizadas. A quantidade máxima

possível de amina intercalada é de dois moles de amina por molécula de fosfato lamelar do α -ZrP. A intercalação de n-alquilaminas nas galerias do fosfato é um processo espontâneo onde cada grupamento NH_2 reage com um átomo de hidrogênio da carga, formando uma interação estável. No fosfato de zircônio, a reação de intercalação ocorre em etapas, com a formação de uma série de estruturas com diferentes níveis de intercalação, antes que a intercalação plena ocorra. A Figura 5 mostra esquematicamente o processo de intercalação de polímero em uma carga organofilizada. (DONNADIO *et al.*, 2010; Sun, 2007, Guang, Hong e Mallouk, 1992; Espina *et al.*, 1998 HONGDIAN *et al.*, 2011)

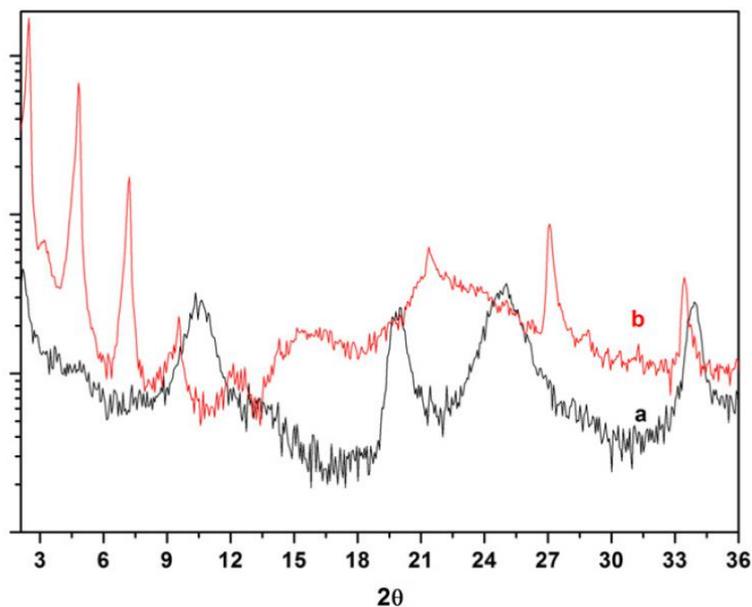
Figura 5: Representação esquemática do processo de intercalação de polímero em uma carga organofilizada.



Fonte: DONNADIO *et al.* (2010)

Wang e colaboradores realizaram a organomodificação do fosfato de zircônio utilizando octadecil dimetil-amina (DMA18). Os autores observaram um aumento no espaçamento basal para 3,58 nm, indicando intercalação. A Figura 6 mostra o difratograma obtido por análise de difratometria de raios-x a altos ângulos (WAXD). É possível observar o deslocamento dos ângulos de $2\Theta = 10.5^\circ$, 20° e 25° para 2.5° , 4.82° e 7.2° . (LIU *et al.*, 2011)

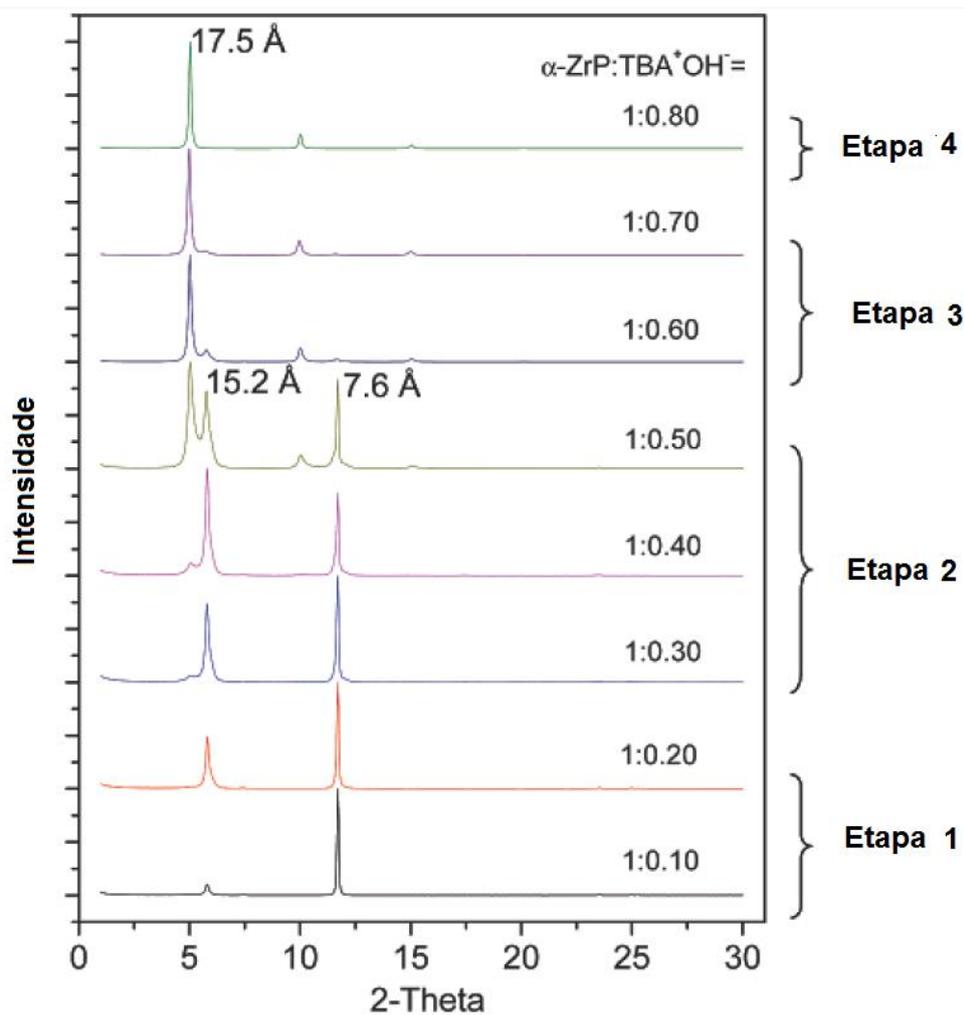
Figura 6: Padrão XRD Zircônio e zircônio modificado com DMA18



Fonte: LIU *et al.* (2011)

Sun e colaboradores estudaram a organomodificação do fosfato de zircônio utilizando hidróxido de tetra-n-butilamônio (TBA) em dispersão aquosa. A Figura 7 mostra o difratograma de WAXD obtido pelos pesquisadores. A baixas razões molares de α -ZrP:TBA⁺OH⁻ (1:0,10 e 1:0,20) é possível observar um pequeno pico a 5,8° (15,2 Å) e um em 11,7° (7,6 Å), onde os autores atribuíram ao pico de 5,8° a intercalação monocamada de íons TBA⁺ nas galerias da carga e o pico em 11,7° ao espaçamento normal do fosfato de zircônio que permaneceu intacto. Com o aumento da razão molar, mais íons foram intercalados na camada de ZrP, correspondendo a um pico mais intenso em 5,8° e um pico menos intenso em 11,7°. Paralelamente, um segundo pico a 5,0° (17,5 Å) surgiu devido à maior intercalação do ZrP pelo arranjo monocamada de TBA e íons de algumas moléculas de água. A incorporação de água entre o espaço intercalar pode ser confirmada pelo autores pelo padrão de WAXD obtido após o aquecimento das amostras, onde foi observado uma pequena diminuição da distância interlamelar. O aumento da razão até 1: 0,50 permitiu uma maior esfoliação, resultando em uma mudança nas intensidades entre os dois picos a 5,0° (17,5 Å) e 5,8° (15,2 Å). A Figura 8 mostra um esquema de mecanismo proposto de intercalação/esfoliação para o sistema. (SUN *et al.*, 2007)

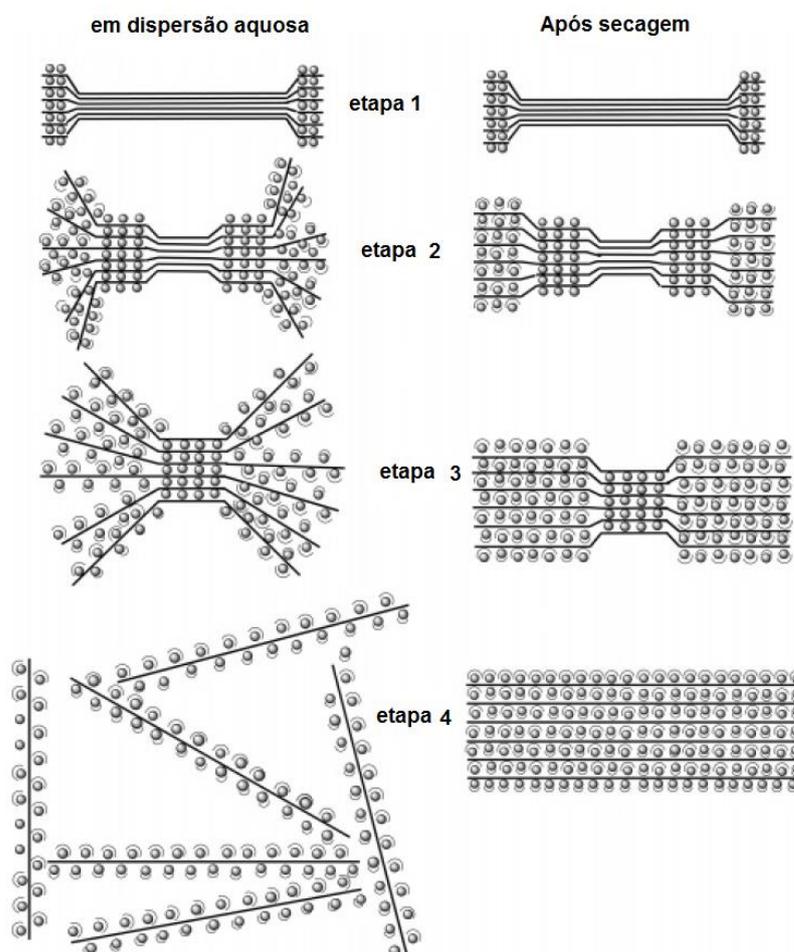
Figura 7: Padrões XRD de R-ZrP intercalados por TBA + OH⁻ a 0 ° C em dispersão aquosa.



Fonte: SUN *et al.*, 2007

Além de atuar como reforço mecânico, o ZrP é um candidato promissor para melhorar a resistência à chama de materiais poliméricos. Compósitos poliméricos contendo α -fosfato de zircônio mostraram redução na flamabilidade e ação sinérgica quando combinado com retardadores de chama. (WANG *et al.*, 2011)

Figura 8: Esquema do mecanismo de intercalação / exfoliação R-ZrP quando tratado com TBA em dispersão aquosa. Os pontos representam moléculas TBA e as curvas adjacentes aos pontos representam moléculas de água. As linhas retas representam as camadas α -ZrP



Fonte: SUN *et al.*, 2007

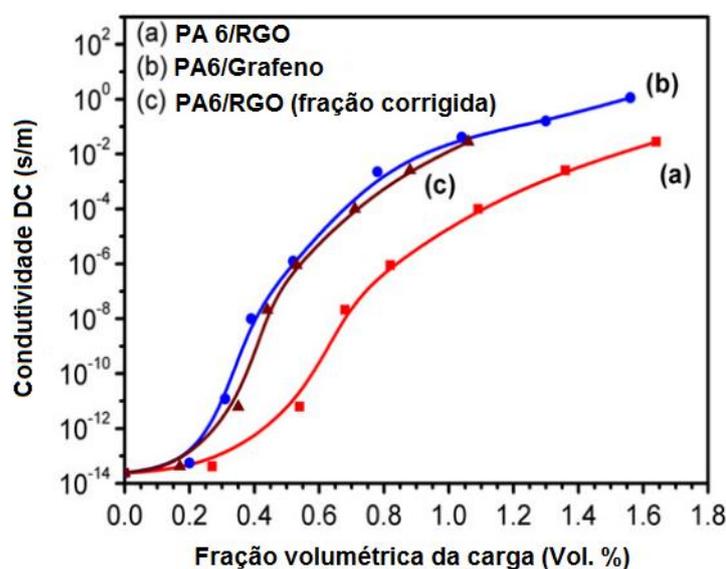
3.4 POLIAMIDA-6 *IN SITU*

Os compósitos poliméricos atraíram um forte interesse por um longo tempo devido as suas diversas aplicações. Os fatores mais importantes que afetam as propriedades de um compósito são a dispersão e a adesão das interfaces de polímero e carga. Na polimerização *in situ*, as partículas inorgânicas estão dispersas em um monômero, seguido pelo tratamento térmico da mistura reacional para induzir polimerização. Este método tem sido utilizado para preparar compósitos, onde as partículas inorgânicas podem ser assim uniformemente dispersas na matriz

polimérica, criando compósitos com boa processabilidade devido à obtenção de materiais com boas propriedades térmicas e mecânicas. (YANG *et al.*,1998; SHEN *et al.*,2004)

Nanocompósitos *in situ* à base de PA-6 contendo óxido de grafite (GO) e nanolâminas de grafeno foram investigados por Zhong-Zhen Yu *et al.* (2012). Os autores observaram que o carregamento de GO melhorou a condutividade elétrica do polímero e que houve uma evidente transição de material isolante para condutor elétrico (Figura 9). A percolação ocorreu quando a concentração de carga atingiu cerca de 0,41 vol.%. Quando a fração volume da carga aumentou de 0,27 para 1,09 vol.%, a condutividade elétrica rapidamente cresceu dez ordens de magnitude – de cerca de $4,2 \times 10^{-14}$ para $1,0 \times 10^{-4}$ S/m. Com apenas 1,64 vol.% de GO, a condutividade se aproximou de 0,028 S/m. (ZHANG *et al.*,2012)

Figura 9: Variação da condutividade elétrica DC com a fração volumétrica de carga do a) PA6/ óxido de grafeno reduzido (RGO) com fração volumétrica de GO b) nanocompósito de PA6/grafeno e c) PA6/ óxido de grafeno reduzido (RGO) fração volumétrica corrigida

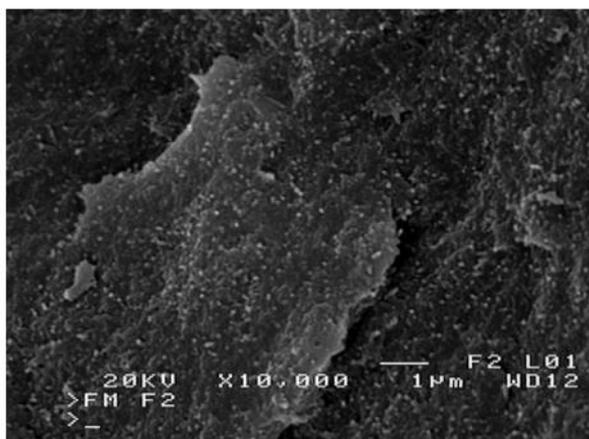


Fonte: ZHANG *et al.* (2012)

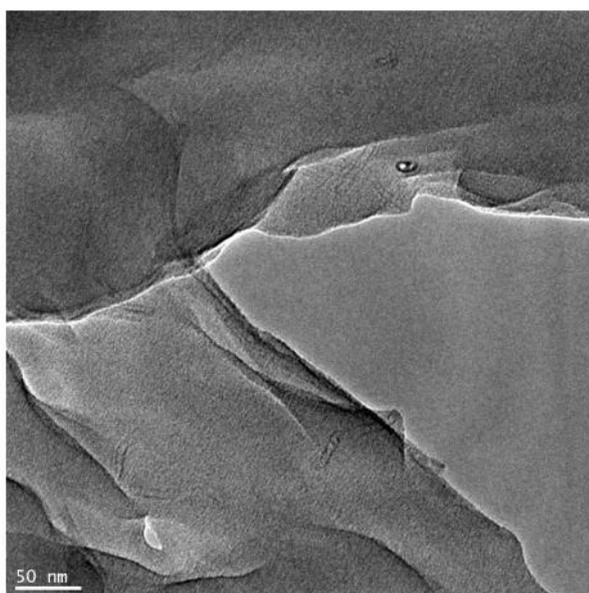
Mirosława el Fray *et al.* (2015) publicaram resultados sobre nanocompósitos produzido *in situ*, a partir da polimerização da PA-6, carregada com nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT). A Figura 10 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do

nanocompósito contendo 1% de MWCNT. Segundo os autores, a carga está bem dispersa na matriz polimérica. Não foram observadas cavidades sobre a superfície de fratura e se apresentaram como nanotubos, longos e individualizados. A morfologia foi confirmada pela imagem de TEM. (FRAY *et al.*, 2015)

Figura 10: a) microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito da PA-6 contendo 1% de MWCNT. b) microscopia eletrônica de transmissão de uma seção ultrafina.



(a)



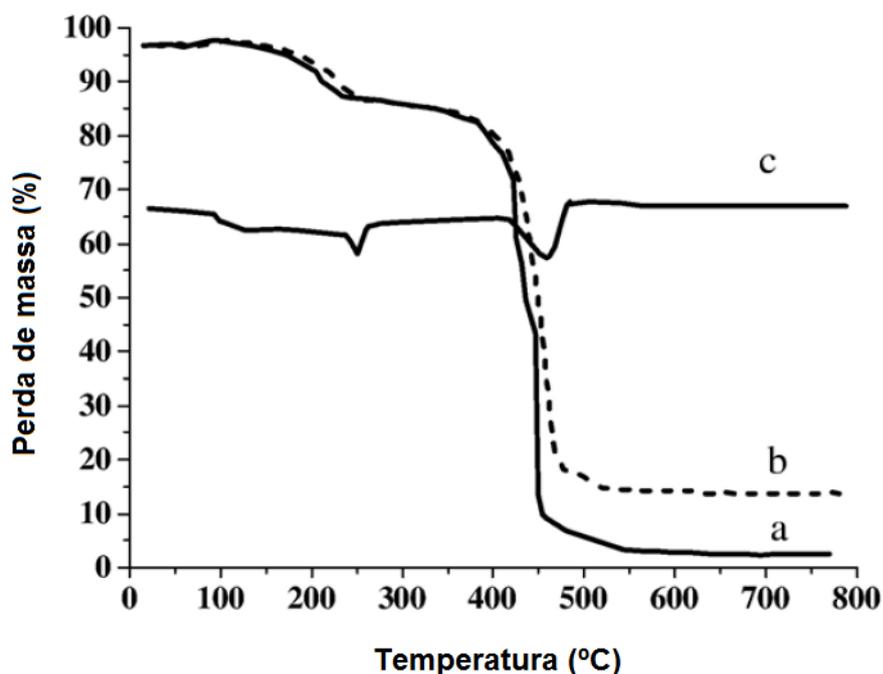
(b)

Fonte: FRAY *et al.* (2015)

Nanocompositos à base de poliamida-6 e nanopartículas de Fe_2O_3 , obtidos durante a polimerização *in situ* de caprolactama, foram estudados por Liang *et al.* A Figura 11 mostra as curvas de degradação térmica. Os autores observaram um

aumento na temperatura máxima de degradação térmica e na estabilidade térmica do nanocompósito com a adição de Fe_2O_3 . (LIANG *et al.*, 2007)

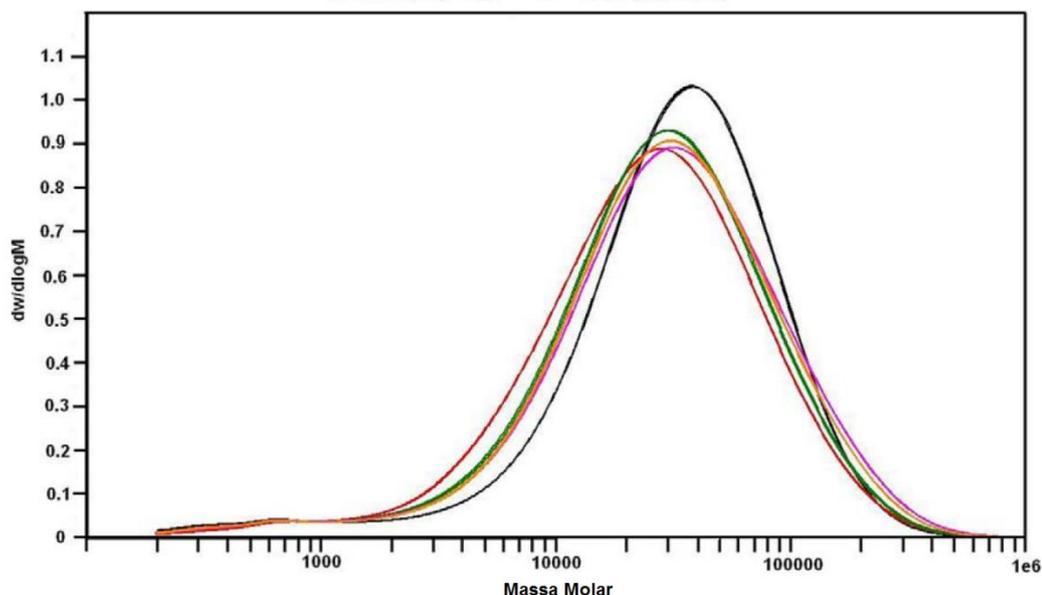
Figura 11: Curvas de degradação térmica de Fe_2O_3 / PA-6 e PA-6 puro. (a) TGA do PA-6 puro; (b) TGA de Fe_2O_3 / PA-6; (c) DTA de Fe_2O_3 / PA-6.



Fonte: LIANG *et al.* (2007)

Nanocompósitos de PA-6/óxido de grafeno obtidos a partir da polimerização *in situ* de caprolactama foram estudados por Dixon *et al.* A Figura 12 mostra o resultado de cromatografia de permeação em gel (GPC). Os pesquisadores observaram que a adição de GO conduziu à mudança na distribuição da massa molar, com o pico de distribuição ocorrendo em valores mais baixos nas amostras dos compósitos. Segundo os autores, os ácidos carboxílicos nas lâminas de GO atuam terminando as cadeias de propagação durante a reação de polimerização de condensação, conduzindo à diminuição da massa molar. (Dixon *et al.*, 2015)

Figura 12: Cromatografia de permeação de gel com repetições mostrando a distribuição do peso molecular do PA6 (preto), PA6 / 0,076wt% GO (verde), PA6/0,035% em peso GO (vermelho), PA6/0,44% em peso GO (rosa), PA6 /0,65% em peso GO (preto). PA6: poliamida-6; GO: Óxido de grafeno.



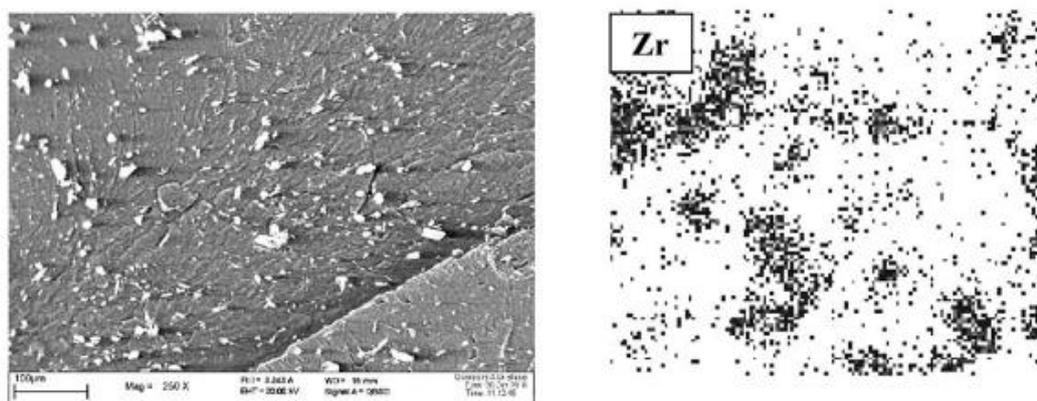
Fonte: Dixon *et al.* (2015)

3.5 COMPÓSITOS DE FOSFATO DE ZIRCÔNIO

A pesquisa acadêmica de nanocompósito à base de poliamidas e fosfato de zircônio lamelar é escassa.

Enescu e colaboradores prepararam nanocompósitos de PA-6,6 com 10 % em peso de fosfato de zircônio lamelar, através de processamento no estado fundido, em extrusora dupla rosca - temperatura de processamento 270 °C (alimentação), 260 °C (saída) e rotação de 150 rpm. A Figura 13 mostra fotomicrografias de SEM onde é possível observar a existência de agregados na matriz polimérica. (Enescu, Alongi e Frache, 2012)

Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito de PA6,6 contendo 10% de ZrP .



Fonte: Adaptado de Enescu, Alongi e Frache, 2012

Compósitos à base de α -ZrP foram preparados no estado fundido por Alongi e colaboradores para melhorar as propriedades de retardamento de chama da poliamida 6 (PA-6), politereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP) e copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA).

Para a poliamida-6 foi observado um aumento significativo do módulo e a diminuição no alongamento na ruptura, além da redução de calor emitido pelo material durante a combustão, indicativo de maior efeito de retardamento à chama (Tabela 2). (Alongi e Frache, 2010)

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA-6/ZrP

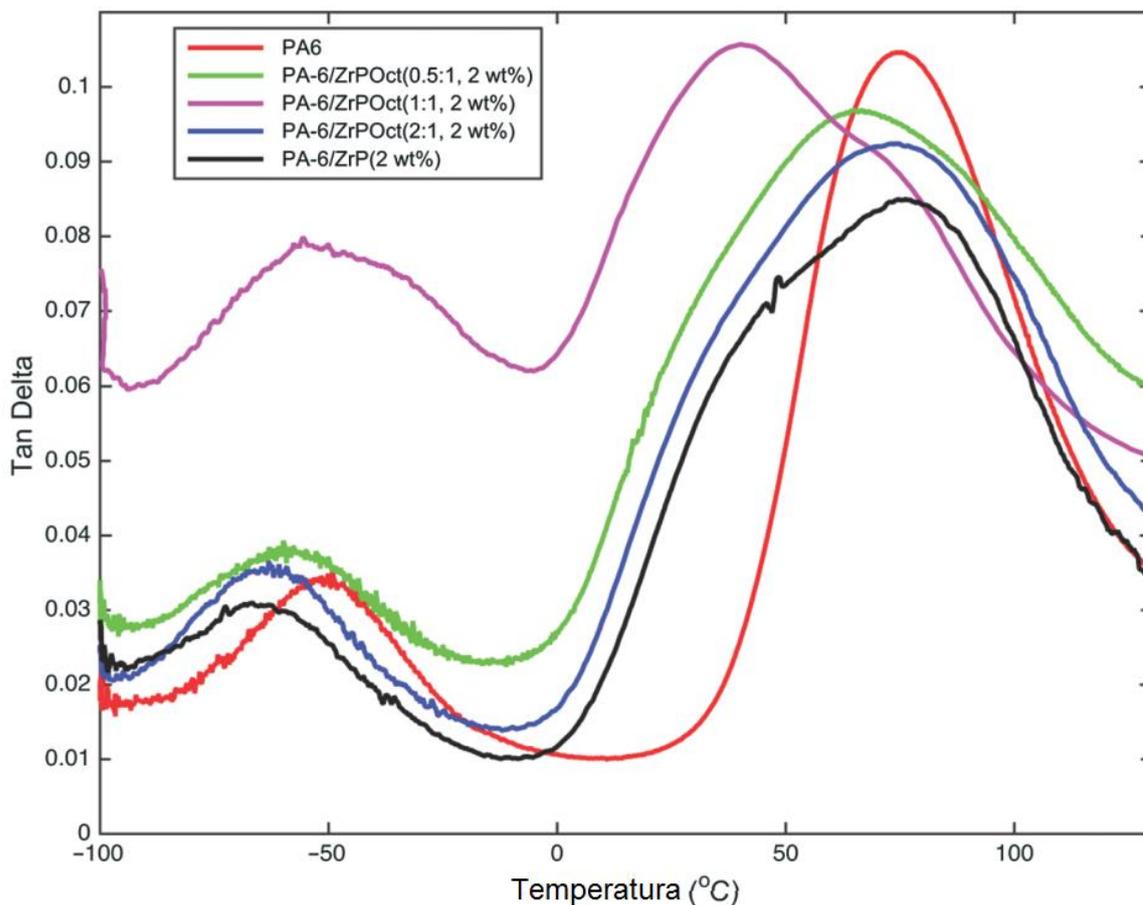
| Amostra | Módulo (N/mm ²) | Alongamento na ruptura (N/mm ²) |
|----------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| PA-6 | 3055 ± 301 | 189 ± 92 |
| PA-6/Zrp | 4136 ± 502 | 7 ± 2 |

Fonte: adaptado de Alongi e Frache, 2010)

Nanocompósitos de PA-6 com ZrP modificado com octadecilamina em diferentes proporções amina:fosfato foram preparados no estado fundido por Freitas e colaboradores. Foi observado uma grande diminuição na sub-T_g. (figura 14). Segundo os autores, essa mudança foi atribuída a ação da carga nas

ligações de hidrogênio da PA-6 e a extensão da cadeia da octadecilamina que atua como um plastificante.

Figura 14: Curvas de Tan δ da poliamida-6 e nanocompósitos.



Fonte: Freitas *et al.* (2017)

4 METODOLOGIA

As etapas da parte experimental deste trabalho estão descritas a seguir.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais e equipamentos utilizados nesta Dissertação estão listados a seguir:

- Caprolactama 99%; procedência Sigma Aldrich
- Ácido aminocapróico; procedência Sigma Aldrich
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85% P.A., procedência Vetec
- Oxicloreto de zircônio hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) P.A., procedência Vetec
- Octadecilamina 99%, procedência Spectrum - Tedia
- Álcool etílico P.A., procedência Vetec
- Moinho IKA A11 basic
- Prensa hidráulica Carver aquecida e prensa hidráulica Carver resfriada a água, modelo C, capacidade 16 ton, com molde e espaçador de aço inoxidável.
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier FTIR- Varian, modelo Excalibur. (IMA)
- Difratorômetro de raio-x Rigaku, modelo Ultima IV (IMA)
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC) Q1000, TA Instruments (IMA)
- Analisador Termodinâmico-mecânico (DMA), modelo Q800, TA Instrument (IMA)
- Goniômetro Dataphysics OCA 15 (COPPE-GRIFIT)
- Analisador de Ressonância Magnética Nuclear em Baixo Campo Maran Ultra 23 (IMA)

4.2 SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DO FOSFATO DE ZIRCÔNIO

A síntese do fosfato de zircônio lamelar foi realizada pelo método de precipitação direta. O sistema reacional constituiu-se de um balão de 3 bocas, condensador de refluxo, placa de aquecimento, termômetro e agitador mecânico. Ao balão, foi adicionada uma solução ácida 12M de ácido fosfórico e oxicloreto de zircônio na proporção $\text{Zr/P} = 18$, mantendo-se sob agitação e refluxo a temperatura de 110°C por 24 horas. Ao final da reação, o material obtido foi centrifugado e lavado sucessivas vezes utilizando-se água deionizada até que a água de lavagem atingisse pH em torno de 5 e o teste de cloreto na água fosse negativo. O fosfato de zircônio obtido foi congelado a -80°C durante 24 horas e liofilizados durante 4 dias. (ALBERTI, 1978; BRANDAO, 2006; RAMIS, 2007; SILVA, 2011).

A intercalação da octadecilamina nas galerias do fosfato de zircônio seguiu procedimento aplicado por nosso grupo pesquisa. Foi realizada através da mistura de soluções aquosa/alcoólica de octadecilamina e de fosfato de zircônio, na proporção molar de amina:fosfato 2:1, a 40 °C, mantendo-se contato por 24 horas para promover a troca iônica (SILVA, 2011).

4.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POR POLIMERIZAÇÃO IN SITU

A polimerização *in situ* da caprolactama foi realizada em balão de 3 bocas de 250 mL onde foram adicionados 24 g de monômero e 0,5 g de fosfato de zircônio (como preparado e modificado com octadecilamina, na proporção molar amina/fosfato 2:1), sob agitação, em atmosfera de nitrogênio. O Balão foi aquecido com banho de silicone até 110 °C e após a fusão total da caprolactama, 2,4 g de ácido amino capróico foi adicionado ao meio reacional sendo a temperatura de reação aumentada para 250 °C e mantida por 4 horas e meia. Ao final desse tempo, o produto foi removido e purificado. A purificação foi feita com extrator Soxhlet tendo água deionizada como solvente, durante 5 horas. O material foi posteriormente seco a 80°C por 24 horas. Uma amostra de caprolactama, sem a nanocarga, foi polimerizada e utilizada como referência. (SAEED,2007; O'NEILL,2014; XU,GAO,2010)

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

Visando a caracterização por técnicas convencionais, o material foi submetido à moagem criogênica. Através de processamento por compressão, em prensa Carver, a 260°C, com 5 minutos de aquecimento, pressão de 3.000 lbf, e 5 minutos de resfriamento foi obtida placa de 1 mm de espessura. A placa foi cortada de modo a se obter corpo de prova apropriado para cada tipo de caracterização.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FOSFATOS DE ZIRCÔNIO E DOS NANOCOMPÓSITOS.

O fosfato de zircônio precursor e modificado bem como os nanocompósitos foram analisados segundo diferentes técnicas para a caracterização química, estrutural e térmica, conforme descrito a seguir

4.5.1 Difractometria de raios X a alto ângulo (WAXD)

A difratometria de raios-X a alto ângulo permite avaliar a organização cristalográfica dos materiais através da avaliação da manutenção ou alteração dos planos cristalográficos e dos ângulos de difração. Através da equação de Bragg (Equação 1) foi possível calcular a distância interplanar (d_{hkl}) dos materiais. A análise de WAXD no fosfato de zircônio, antes e após a modificação com a octadecilamina, e nos nanocompósitos foi realizada utilizando um equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, empregando a radiação de $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de 1,5418 Å, filtro de Ni, com tensão 20 kV e corrente de 40 mA, com 2θ variando entre 2-40°, resolução de 0,02°.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Equação 1

onde:

n – ordem de difração (n=1)

λ – comprimento de onda (Å)

d_{hkl} – distância interplanar (Å)

θ - ângulo de difração (°)

4.5.2 Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta analítica confiável que permite a identificação da estrutura química dos polímeros e possível mudança estrutural. A análise de FTIR dos materiais foi conduzida em equipamento Varian, modelo Excalibur, considerando comprimento de onda entre 4000-500 cm^{-1} . A partir de um disco produzido pela mistura de brometo de potássio (KBr) com a amostra e do pulverizado da amostra foi obtido o espectro pela técnica de refletância total atenuada (ATR), considerando 50

varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . Para verificação de interação polímero/carga, foi feita a determinação dos índices de amina livre e carbonila livre. Para tanto, foram determinadas as razões de absorbâncias $3298/2933 \text{ cm}^{-1}$ (índice de amina) e $1635/2933 \text{ cm}^{-1}$ (índice de carbonila) considerando as absorções a 3298 cm^{-1} (N-H) e 1635 cm^{-1} (C=O) relacionando-as a uma absorção invariável (2933 cm^{-1} , vibração C-H). (FREITAS *et al.*, 2017; RAMAZANI, MORSHED, GHANE. 2011)

4.5.3. Análise mecânico-dinâmica (DMA)

A análise mecânico-dinâmica estuda a dependência dos módulos de armazenamento e perda e da temperatura de transição vítrea com a temperatura. A análise de DMA foi realizada em equipamento TA modelo DMA-298, utilizando corpo de prova retangular, com dimensão de $8 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}$, faixa de -100 e $150 \text{ }^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e frequência de 1 Hz , sob o modalidade filme. Foram determinados o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e a tangente de perda ($\tan\delta - E''/E'$) dos nanocompósitos. (LORANDI,CIOFFI, ORNAGHI, 2016; SERPE,CHAUPART,VERDU, 1997)

4.5.4 Termogravimetria/ termogravimetria derivativa (TG/DTG)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra. As curvas de TGA podem ser derivadas (primeira ordem) registrando-se a DTG (termogravimetria derivada) que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT). A estabilidade térmica das cargas, PA-6, e dos nanocompósitos foi determinada através de termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG), em equipamento TA, modelo Q500, entre $30-700 \text{ }^\circ\text{C}$, a $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, sob atmosfera de nitrogênio,. Foram determinadas as temperaturas de degradação inicial, máxima e final, T_{onset} , T_{max} e T_{final} , respectivamente, assim como o resíduo de queima.

4.5.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada para avaliação das propriedades térmicas do PA 6 e dos nanocompósitos. A avaliação foi conduzida em calorímetro diferencial de varredura, TA Instruments, modelo Q1000, empregando cinco ciclos conforme a ASTM D3418. No primeiro ciclo, a amostra foi aquecida de 0 a 250 °C a 10 °C.min⁻¹, mantendo o material a 250 °C por 1 min, para eliminar a história térmica. Em seguida, a amostra foi resfriada com a taxa máxima até 0 °C; No terceiro ciclo, foram aplicadas as condições de aquecimento do primeiro ciclo. Seguindo, a amostra foi resfriada a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, até 0 °C. Finalmente, o último ciclo foi conduzido com a mesma faixa de temperatura e taxa de aquecimento do primeiro ciclo. Durante o resfriamento foi determinada a temperatura de cristalização (T_c). A temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_m) foram registradas na curva do segundo aquecimento. Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c), foi feita a razão entre a entalpia de fusão experimental e a entalpia de fusão da PA-6 100% cristalina (190 J/g), descontando a quantidade de fosfato de zircônio utilizada no nanocompósito. (Equação 3) (Serpe, Chaupart e Verdu, 1997; Naffakh *et al.*, 2011)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} \left[1 - \left(\frac{x}{100}\right)\right]} \quad \text{Equação 2}$$

onde x = teor de carga adicionado (neste estudo 2%)

4.5.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear de baixo campo (¹H LFNMR) foi realizada com o intuito de obter o tempo de relaxação longitudinal (T_{1H}), em uma ampla faixa de frequência. A análise foi realizada com tempo de reciclo de 2 s e 30°C. O resultado foi expresso sob a forma de curvas de domínio.

4.5.7 Absorção de água

A curva de absorção de água foi obtida através da avaliação de ganho de massa do corpo de prova, à temperatura ambiente, seguindo o método ASTM D570. Com tamanho específico de 2,6 por 7,8 cm e 1 mm de espessura, cada amostra foi condicionada a 80°C, por 24h, pesada e depois imersa em água. Periodicamente, cada amostra foi pesada até que fosse atingido um valor de massa constante. A partir da massa inicial (M_i) e da massa final (M_f) de cada amostra, foi determinada a variação da massa em porcentagem, de acordo com a equação 2, que fornece o valor de massa de água absorvida. O resultado foi expresso pela média de três corpos de provas (MACIEL, 2005; ASTM D570, 2010)

$$\Delta M_f\% = \frac{M_f - M_i}{M_f} \times 100$$

Equação 3

Onde M_f = massa final.

M_i = massa inicial

4.5.8 Ângulo de contato

As medidas de molhabilidade caracterizam diretamente as propriedades do polímero, como facilidade de revestimento, oleofobicidade ou hidrofiliidade e são muitas vezes fortemente correlacionadas às propriedades de adesão de uma superfície. O método utilizado para caracterizar a molhabilidade das superfícies de polímero sólido é a medição do ângulo de contato. Tipicamente, o ângulo de contato é avaliado pelo depósito de uma gota de um determinado líquido sobre uma dada superfície sólida e colocando uma tangente à queda na base usando, por exemplo, um goniômetro. O ângulo de contato depende de vários fatores, como energia superficial, rugosidade, forma de preparo e limpeza da superfície (STROBEL, 2015; JUNG, 2006; KWOK, 1999).

A medida do ângulo de contato foi realizada em equipamento Dataphysics OCA 15. Utilizaram-se dois líquidos: água destilada e etanol. Uma gota do líquido foi depositada na superfície da amostra e o ângulo de contato foi registrado e calculado

pelo programa computacional do equipamento. O resultado representa a média de dez determinações.

4.5.9 Reologia

As propriedades reológicas dos compósitos PA6 / ZrP e PA6 / ZrPOct e PA6 puro foram medidas em um reômetro TA, modelo AR-2000 com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, a 250°C. Para observar a região linear de viscoelasticidade dos materiais foram realizados testes de análise de deformação na frequência de 1 Hz. Os módulos de armazenamento e perda além da viscosidade foram determinados..

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

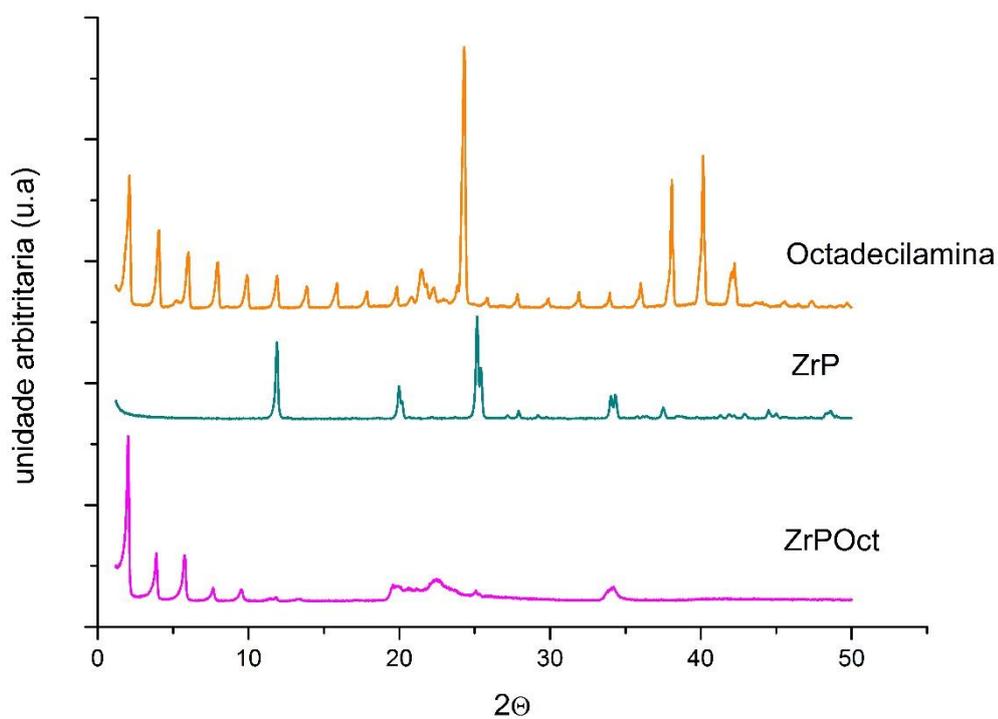
A discussão dos resultados foi feita em tópicos. Na primeira parte foi avaliado o fosfato de zircônio, como preparado e modificado com octadecilamina; na segunda parte foi feita a avaliação dos nanocompósitos.

5.1 FOSFATO DE ZIRCÔNIO COMO PREPARADO E MODIFICADO.

5.1.1 Difratomia de raios-x a altos ângulos (WAXD)

Os padrões de difração das nanocargas são mostrados na Figura 15. Os dados cristalográficos estão listados na Tabela 3. O ZrP mostrou ângulos de difração em torno de $2\theta = 12, 20$ e 25° e espaçamento basal de $7,44 \text{ \AA}$, valores semelhantes aos relatados anteriormente (BRANDAO,2006; HAJIPOUR, 2013; SUN,2007). O difratograma de ZrPOct revelou uma sequência de ângulos de difração abaixo de $2\theta = 10^\circ$, relacionados a diferentes quantidades e disposição de moléculas de octadecilamina inseridas nas lamelas ZrP (XU,GAO, 2010). A ausência do ângulo de difração referente ao plano *hkl* do ZrP é indicativa de que a carga modificada com octadecilamina foi exfoliada durante a polimerização da caprolactama

Figura 15: difratogramas de WAXD da octadecilamina, ZrP e ZrPOct.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Ângulos de difração e espaçamento basal das cargas

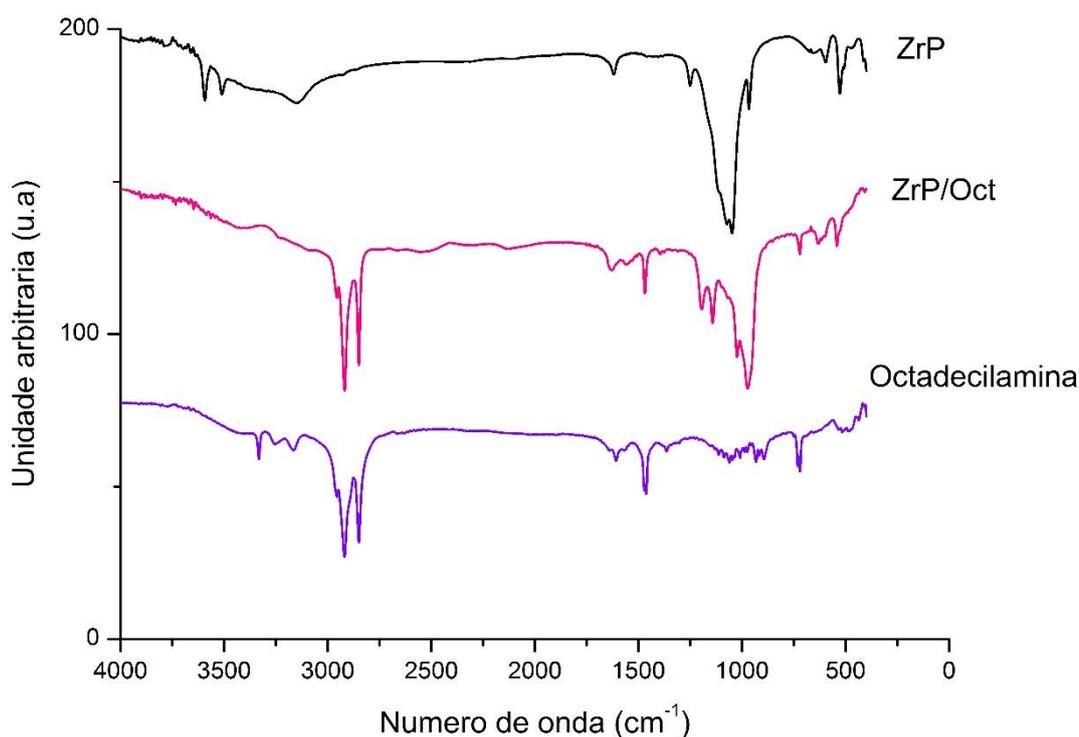
| Amostra | 2θ ($^{\circ}$) | $d_{spacing}$ (Å) |
|---------|--------------------------|-------------------|
| ZrP | 11,88 | 7,44 |
| | 2,02 | 43,73 |
| ZrPOct | 3,90 | 22,65 |
| | 5,78 | 15,28 |
| | 7,62 | 11,60 |
| | 9,54 | 9,27 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR são mostrados na Figura 16. As principais bandas de absorção do espectro de ZrP estão localizadas em torno de 1.050, 1.070 e 966 cm^{-1} ; foram atribuídas ao estiramento das ligações P-O. O fosfato modificado de zircônio mostrou bandas de absorção em 1.026 e 976 cm^{-1} relacionadas às ligações P-O. Uma série de outras bandas, em torno de 2.959, 2.927 e 2.849 cm^{-1} (estiramento assimétrico e simétrico de CH em grupos CH_2 e CH_3), 1.468 cm^{-1} (vibração do grupo NH_3^+ devido à ligação iônica de $[\text{PO}_4^{3-} \text{NH}_3^+ (\text{CH}_2)_{17} \text{CH}_3]$) e 721 cm^{-1} (estiramento de CH) foram atribuídos à inserção de octadecilamina nas galerias do ZrP (MENDES,2014; SILVERSTEIN, 2007; PRETSCH, 2000).

Figura 16: Espectro FTIR da octadecilamina e do fosfato de zircônio (precursor e modificado)



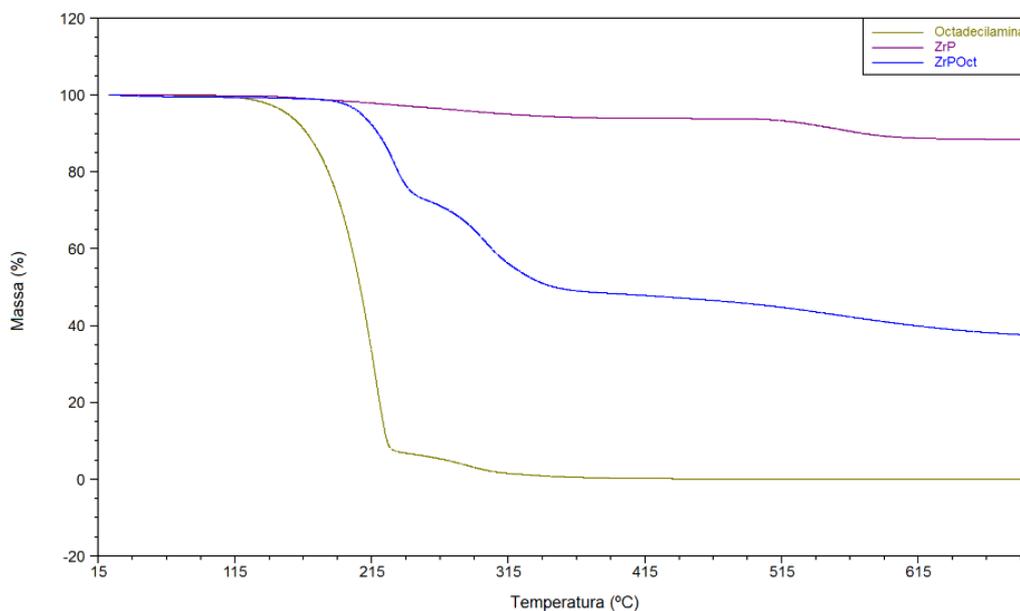
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 Termogravimetria/ termogravimetria derivativa (TG/DTG)

As curvas TG / DTG são mostradas nas Figuras 17 e 18 respectivamente. A Tabela 4 mostra as propriedades térmicas das nanocargas. O ZrP mostrou duas etapas de degradação. A primeira foi relacionada à liberação da água associada a

ligações de hidrogênio do grupamento P-OH e água adsorvida na estrutura cristalina. A segunda foi associada à transformação química do fosfato para pirofosfato (MENDES,2012). O ZrPOct modificado também mostrou duas etapas de degradação. Ambas foram atribuídas à degradação das moléculas de octadecilamina livre e ligada à estrutura do ZrP no interior das lamelas de ZrP. A ausência da transformação química do fosfato foi assumida como devida ao maior grau de intercalação.

Figura 17: Curvas de TG octadecilamina e do fostato de zircônio (precursor e modificado)



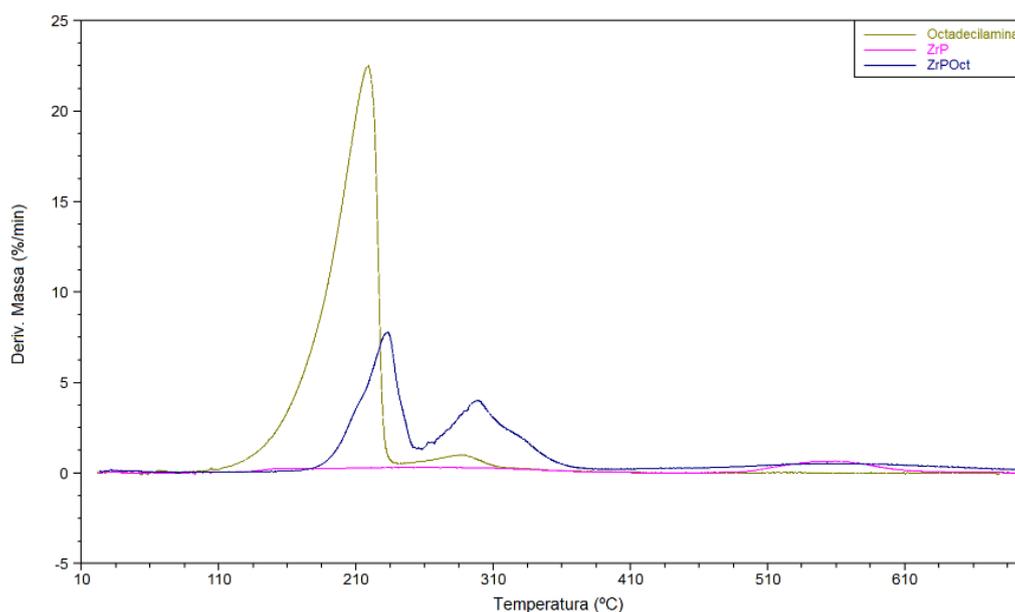
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Dados termogravimétricos do fostato de zircônio (precursor e modificado)

| Amostra | T_{onset} (°C) | T_{1max} (°C) | T_{2max} (°C) | T_{final} (°C) |
|---------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| ZrP | 151 | 259 | 559 | 667 |
| Oct | 184 | 218 | 286 | 325 |
| ZrP/Oct | 209,61 | 232 | 298 | 377 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

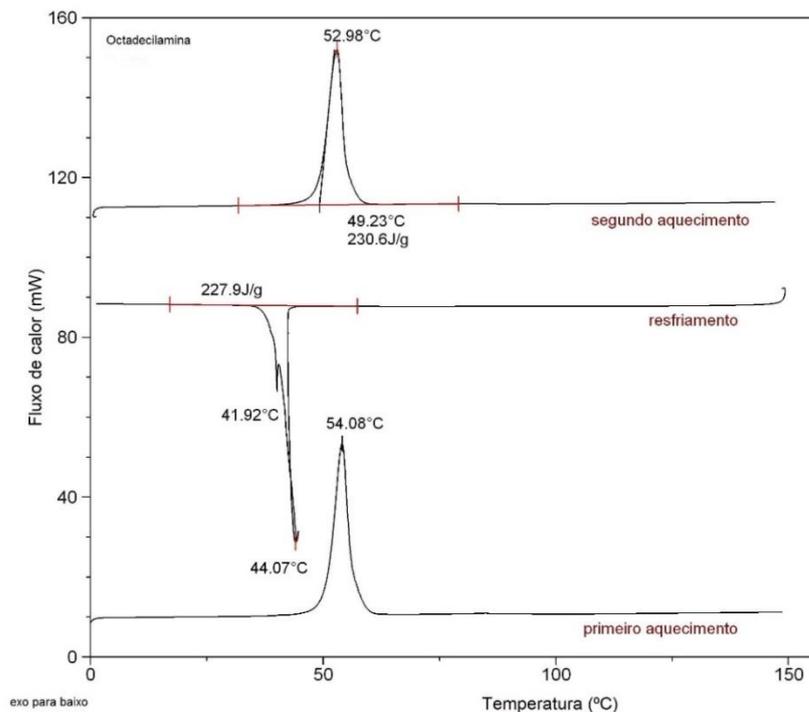
Figura 18: Curvas de DTG octadecilamina e do fostato de zircônio (precursor e modificado)



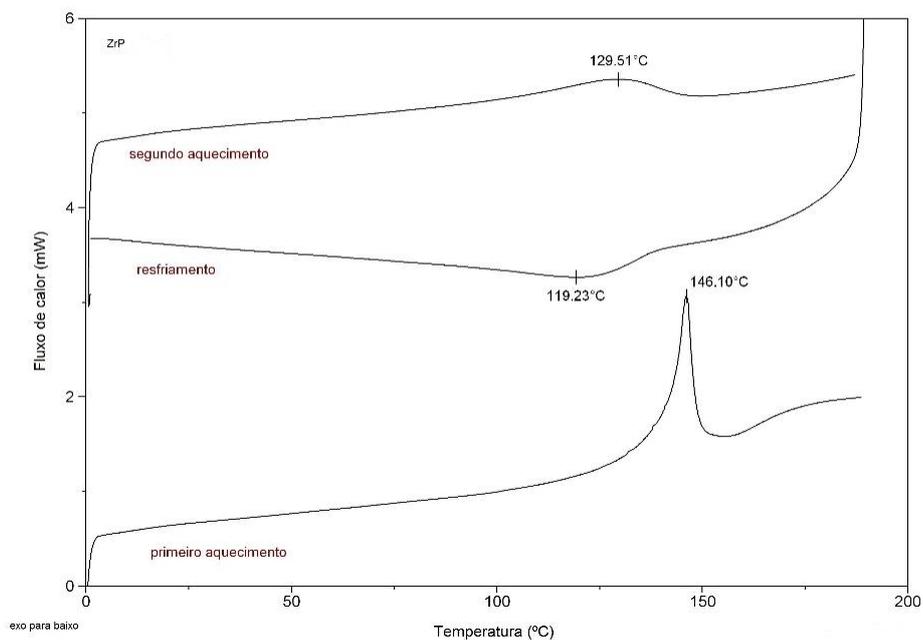
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.4 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

As curvas calorimétricas da octadecilamina e do fosfato de zircônio (precursor e modificado) estão dispostas nas Figuras 19, 20 e 21. A curva térmica da octadecilamina mostrou um pico de fusão, em 53°C. A curva calorimétrica do ZrP apresentou um pico endotérmico relacionado à liberação de água adsorvida nas galerias da nanocarga. Para o ZrP/Oct foi detectada uma série de picos endotérmicos, atribuídos a diferentes arranjos cristalinos da octadecilamina nas galerias da nanocarga. (FREITAS, 2017)

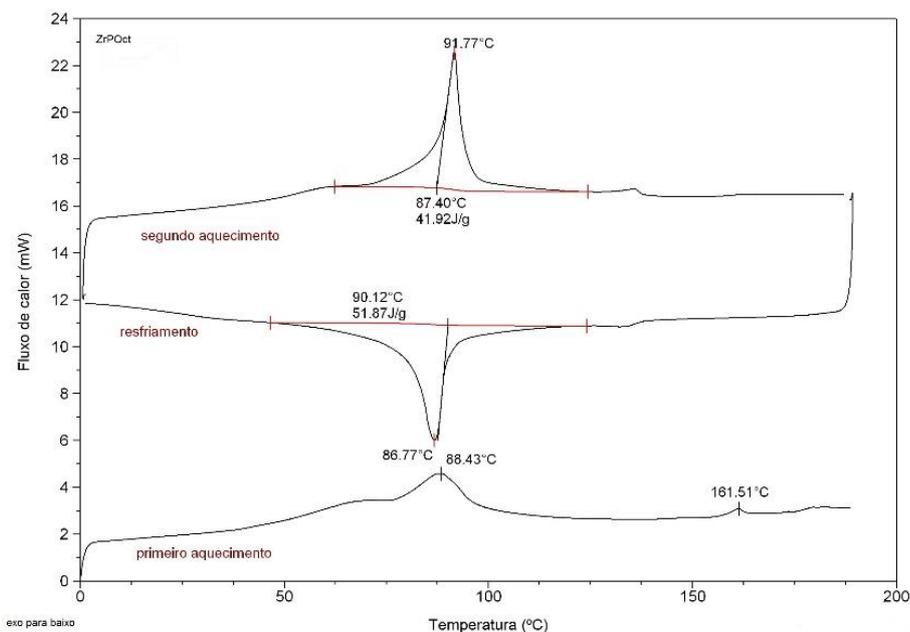
Figura 19: Curva de DSC da Octadecilamina

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20: Curva de DSC do ZrP

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21: Curva de DSC do ZrPOct



Fonte: Elaborado pelo autor.

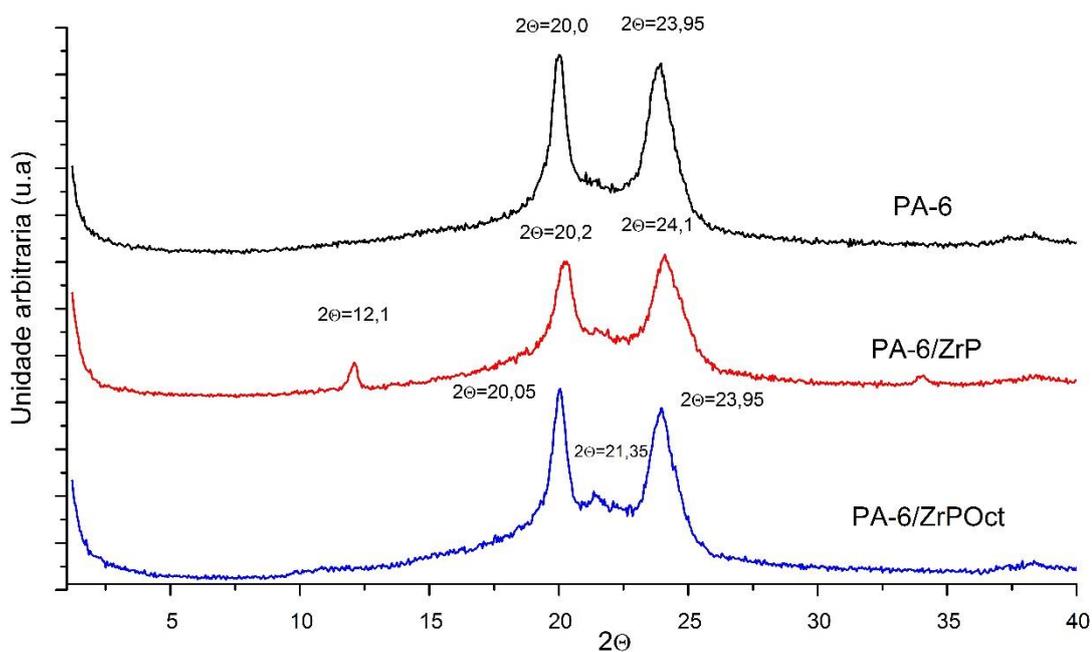
5.2 NANOCOMPÓSITOS

5.2.1 Difractometria de raios-x a alto ângulos (WAXD)

Os padrões de difração dos nanocompósitos são mostrados na Figura 22 e os valores de ângulo e espaçamento basal são mostrados na Tabela 5. Para a PA-6, foram observados dois picos de difração delgados, em cerca de 20 e 24° e atribuídos à forma α -cristalina de poliamida-6 (SAEED,2007; O'NEILL,2014). Por outro lado, os nanocompósitos mostraram um comportamento diferente. No nanocompósito PA-6/ZrP foram observados os ângulos de difração característicos dos precursores – poliamida-6 e ZrP. O nanocompósito PA-6/ZrPOct mostrou apenas os ângulos de difração de poliamida. Foi deduzido que durante a polimerização *in situ* da caprolactama as cadeias de poliamida foram surgindo no interior das galerias da carga ZrPOct. Com a evolução da polimerização, uma

quantidade de cadeias foram formadas e tal modo que forçaram a desestruturação da carga, permitindo inferir que houve a esfoliação.

Figura 22: Difratogramas de WAXD da PA-6 e dos nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – ângulo de difração e espaçamento basal da PA-6 e dos nanocompósitos

| Amostra | 2θ (°) | $d_{spacing}$ (Å) |
|-------------|---------------|-------------------|
| PA-6 | 20,00 | 4,44 |
| | 23,95 | 3,71 |
| PA-6/ZrP | 12,10 | 7,31 |
| | 20,20 | 4,39 |
| | 24,10 | 3,69 |
| PA-6/ZrPOct | 20,05 | 4,43 |
| | 23,95 | 3,71 |

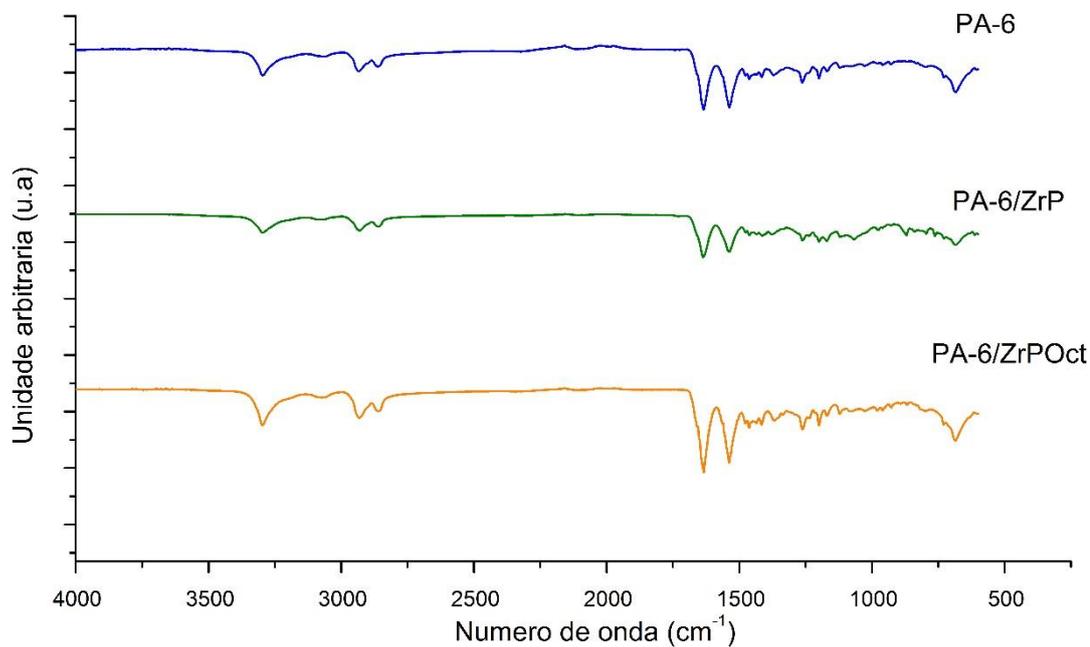
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)

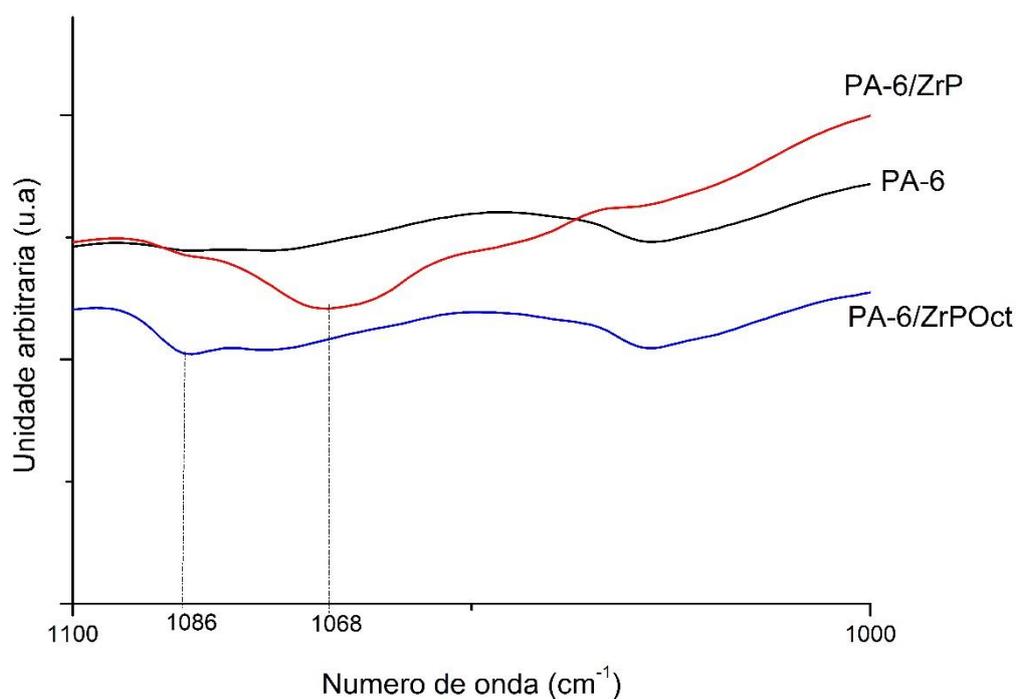
Os espectros FT-IR dos nanocompósitos são mostrados na Figura 23. Em relação à PA-6, foram observadas absorções em 3.295 cm^{-1} (estiramento de NH), 2.933 e 2.862 cm^{-1} (estiramento de CH), 1.633 cm^{-1} (amida I estiramento de C = O), 1.537 cm^{-1} (amida II - flexão de NH e estiramento de CH), 1.462 cm^{-1} (vibração de CH₂), 1.371 (vibração de amida III), 1.199 cm^{-1} (vibração CH₂) e $975-961\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de HN-C = O) (FREITAS, 2017; SILVERSTEIN, 2007; PRETSCH, 2000).

Para o nanocompósito PA-6/ZrP, foram observadas as principais bandas de absorção de PA-6; também foi verificado que as bandas originais da carga em 1.050 e 1.070 cm^{-1} foram mescladas, aparecendo em 1068 cm^{-1} . O espectro no infravermelho do nanocompósito PA-6/ZrPOct também foram observadas as bandas características da PA-6. Em relação às bandas originais da carga, foi observado que foram condensadas, mostrando diminuição da intensidade e o deslocamento para maior comprimento de onda, a 1.086 cm^{-1} . Isto pode denotar interação polímero/carga, conforme pode ser visto na Figura 24, na ampliação da região espectral $1,100-1000\text{ cm}^{-1}$, do espectro de FTIR da PA-6 e do nanocompósito.

Para verificar a ocorrência de interação polímero/carga foi determinada a razão entre as bandas $3,295/2,933\text{ cm}^{-1}$ (amina livre) e $1,633/2,933\text{ cm}^{-1}$ (carbonila livre). Conforme mostrado na Tabela 6, para ambas as cargas a proporção diminuiu, indicando uma forte interação entre a PA-6 e as nanocargas. Essa interação foi mais intensa para o nanocompósito PA-6/ZrPOct. A Figura 25, sugere uma representação esquemática da possível interação entre PA-6 e as nanocargas. Foi proposto que a mudança espectral no nanocompósito PA-6/ZrPOct esta relacionada à esfoliação da nanocarga modificada durante a polimerização *in situ* de caprolactama. O resultado está em concordância ao encontrado na análise de WAXD.

Figura 23: Espectro FTIR da PA-6 e dos nanocompósitos

Fonte: Elaborado pelo autor.

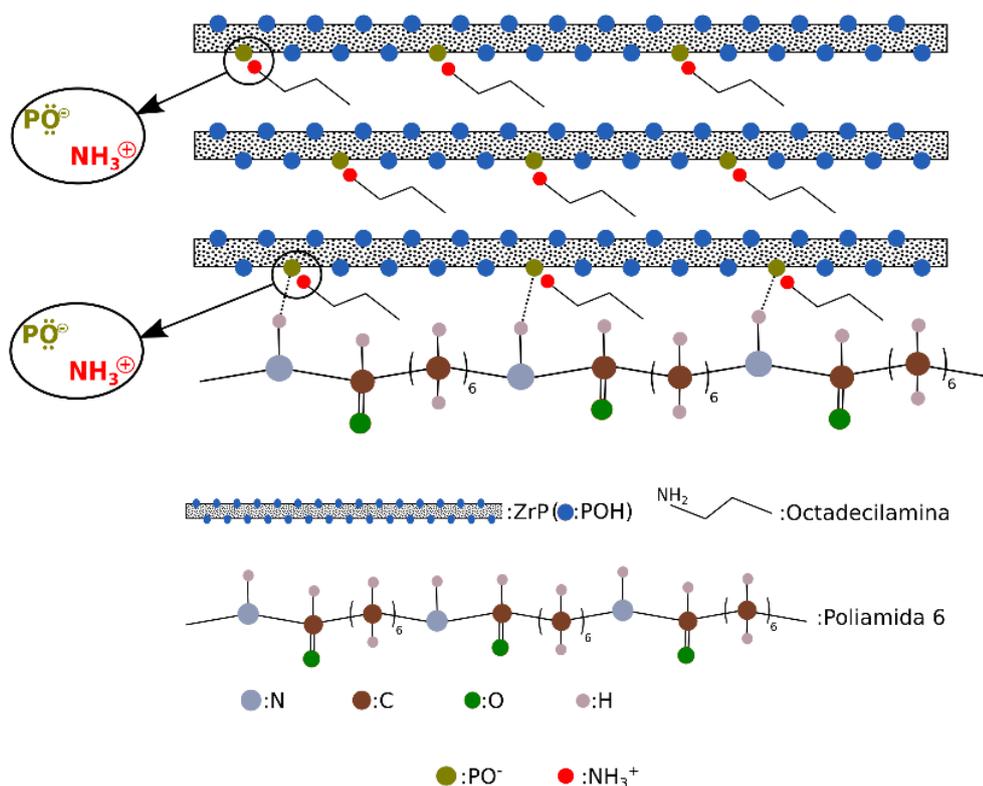
Figura 24: Ampliação da região espectral 1,100–1000 cm⁻¹ do FT-IR da PA-6 e nanocompósitos

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Índice de amina livre e carbonila livre para a PA-6 e os nanocompósitos

| Amostra | Amina Livre | Carbonila Livre |
|-------------|-------------|-----------------|
| PA-6 | 1,18 | 2,72 |
| PA-6/ZrP | 1,12 | 2,65 |
| PA-6/ZrPOct | 0,79 | 2,49 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25: Interação sugerida entre PA-6 e $[\text{PO}^- \text{ } ^+\text{HN}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$ no ZrPOct

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Análise mecânico-dinâmica (DMA)

As Figuras 26, 27 e 28 mostram as curvas de módulo E' , E'' e $\tan\delta$ dos materiais enquanto na Tabela 7 estão dispostas as propriedades mecânico-dinâmicas.

Os valores de E' e E'' foram similares para a PA-6 e os nanocompósitos,.

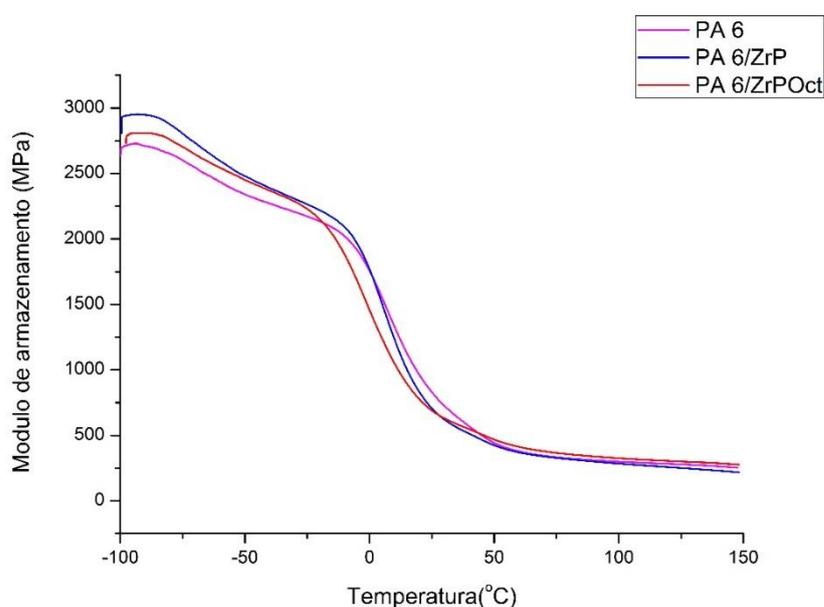
Em geral, os polímeros exibem relaxações abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) (JAMES, 2007 e CHOW et al.,2007).Os artigos sobre a PA-6 mostraram a existência de uma relaxação sub- T_g , em torno de -70C° . Essa relaxação é atribuída ao movimento molecular das ligações de hidrogênio intra e intermolecular entre os grupos amida de PA-6 e água (JAMES, 2007 e CHOW et al.,2007).

Neste estudo, esta sub-relaxação foi denominada de T_β e apareceu em torno de -69C° . Para ambos os nanocompósitos, essa relaxação foi localizada em -64C° . A aumento do valor de T_β sugeriu à interação entre poliamida-6 e as nanocargas, como proposto na análise de FTIR.

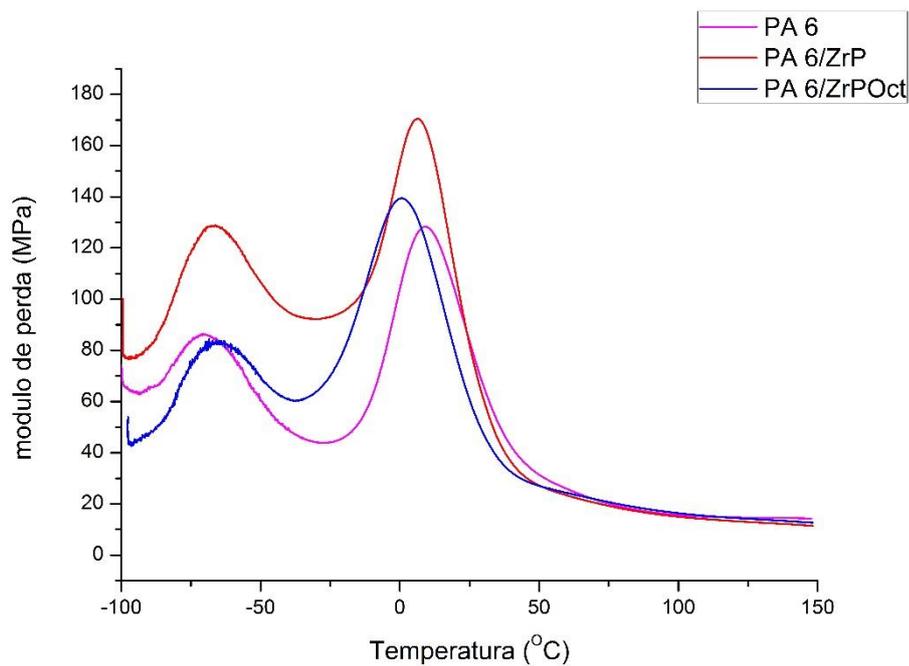
No que diz respeito às curvas $\tan\delta$, o pico de T_g de PA-6 apresenta-se alargado, mostrando um máximo a 18C° e um ombro em torno de 60C° . O mesmo perfil foi observado para ambos os nanocompositos. É importante notar que o primeiro máximo foi em 15 e 10C° para PA-6/ZrP e PA-6/ZrPOct, respectivamente.

O resultado permitiu deduzir que devido ao comprimento da molécula de octadecilamina - sua estrutura química possui dezessete grupos metileno – tenha ocorrido o efeito de plastificação nas cadeias de PA-6. Além disso, a T_g mais baixa para PA-6 / ZrPOct poderia estar relacionada à esfoliação da nanocarga durante a polimerização *in situ* da caprolactama.

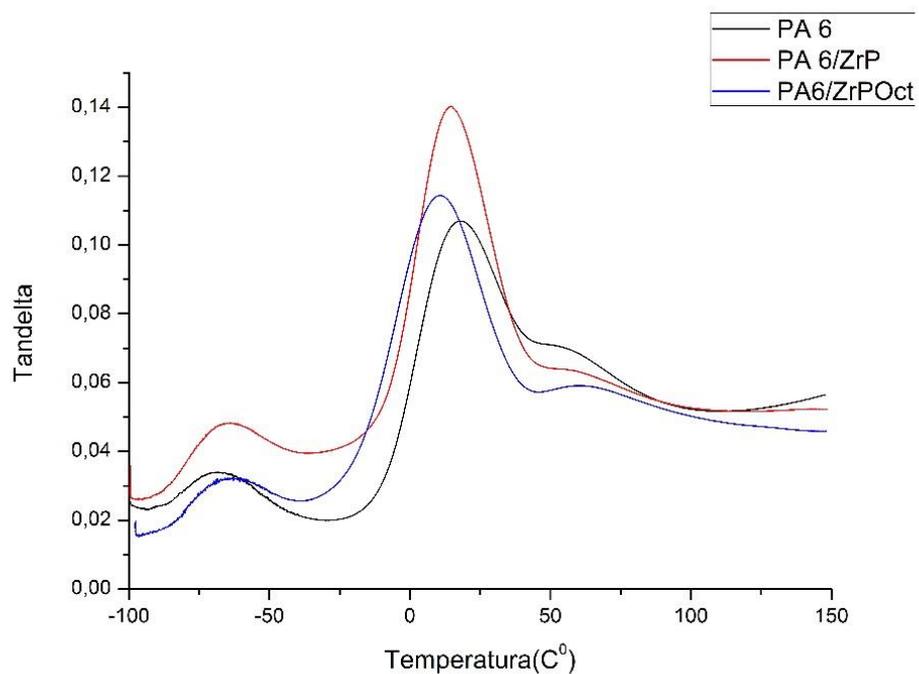
Figura 26: Curvas E' para a PA-6 e nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27: Curvas E'' para a PA-6 e nanocompósitos

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: Curvas de $\text{Tan}\delta$ para a PA-6 e nanocompósitos

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Dados DMA pra a PA-6 e nanocompósitos

| Amostra | T_{β} (°C) | T_g (°C) | E' at T_{β} (MPa) | E' at T_g (MPa) |
|-------------|------------------|------------|------------------------------|------------------------|
| PA-6 | -69 | 18 | 2533 | 1020 |
| PA-6/ZrP | -64 | 15 | 2652 | 998 |
| PA-6/ZrPOct | -64 | 10 | 2584 | 1046 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.4 Termogravimetria/ termogravimetria derivativa (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas são mostradas nas Figuras 29 e 30. Na Tabela 8 estão relacionadas as propriedades térmicas do PA-6 e dos nanocompositos.

As curvas de TG/DTG da PA-6 mostraram três etapas de degradação em torno de 150, 320 e 428 °C. A primeira etapa foi atribuída à liberação de água associada às ligações de hidrogênio intra/intermoleculares. As demais etapas foram relacionadas à degradação do PA-6.

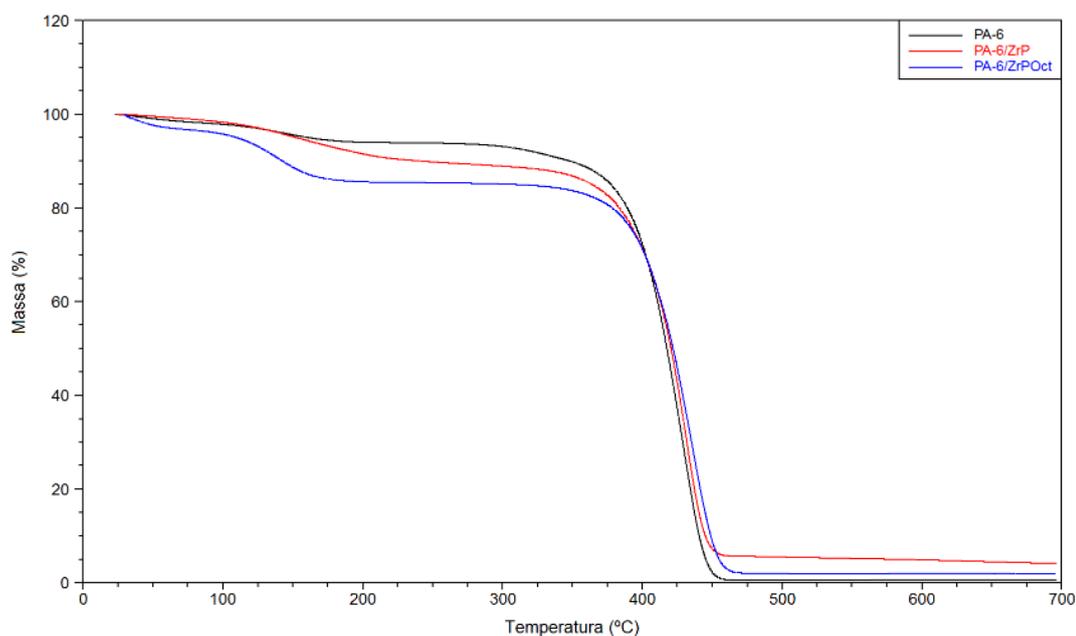
A curva de degradação do nanocompósito PA-6/ZrP mostrou duas etapas de degradação. A primeira foi relacionada à liberação de moléculas de água que estavam constringidas nas lamelas do ZrP. A segunda representou a degradação das cadeias da PA-6 em temperatura ligeiramente superior ao polímero isoladamente. Similarmente, a curva do nanocompósito PA-6/ZrPOct também mostrou duas etapas de degradação. A primeira etapa foi associada à liberação de água adsorvida no interior da lamela da carga. A segunda foi atribuída à degradação conjunta da PA-6 e da octadecilamina ligada às plaquetas de ZrP. A temperatura em que a degradação ocorreu com máxima velocidade (T_{max}) foi 8 °C superior àquela observada para a PA-6 isoladamente. Isto foi indicativo de que a nanocarga aumentou a estabilidade térmica do polímero. Uma conclusão semelhante foi

relatada por Liang *et al.* em pesquisa sobre nanocompósito PA-6/Fe₂O₃ (LIANG *et al.*, 2007)

Tabela 8 - Dados termogravimétricos da PA-6 e nanocompósitos

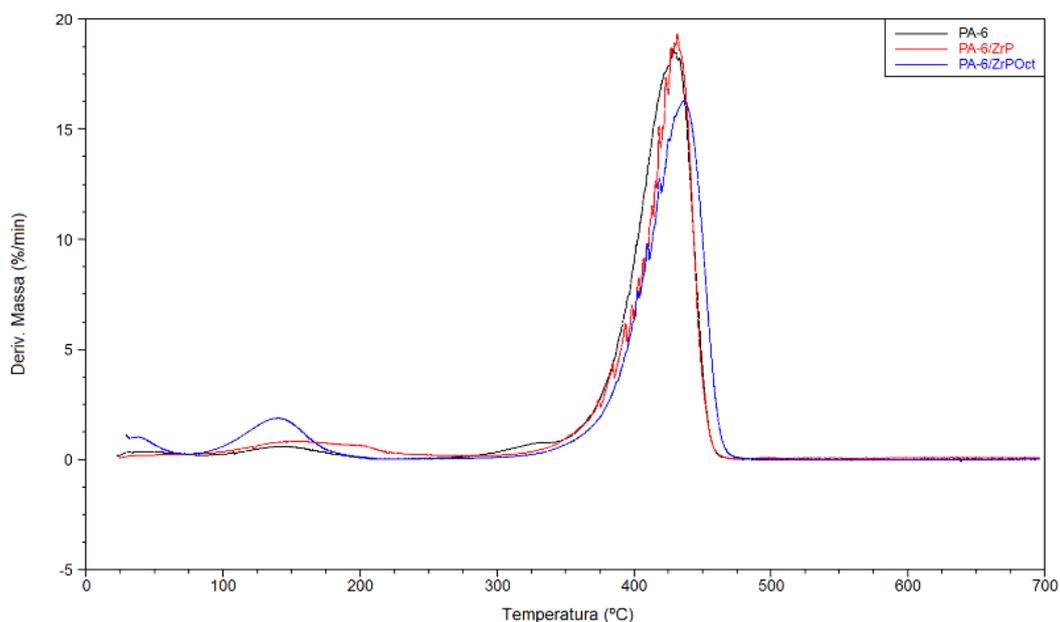
| Amostra | T_{onset} (°C) | T_{1max} (°C) | T_{2max} (°C) | T_{final} (°C) |
|-------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| PA-6 | 394 | 142 | 428 | 475 |
| PA-6/ZrP | 402 | 147 | 431 | 473 |
| PA-6/ZrPOct | 401 | 140 | 436 | 477 |

Figura 29: Curvas de TG da PA-6 e nanocompósito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30: Curvas de DTG da PA-6 e nanocompósitos.

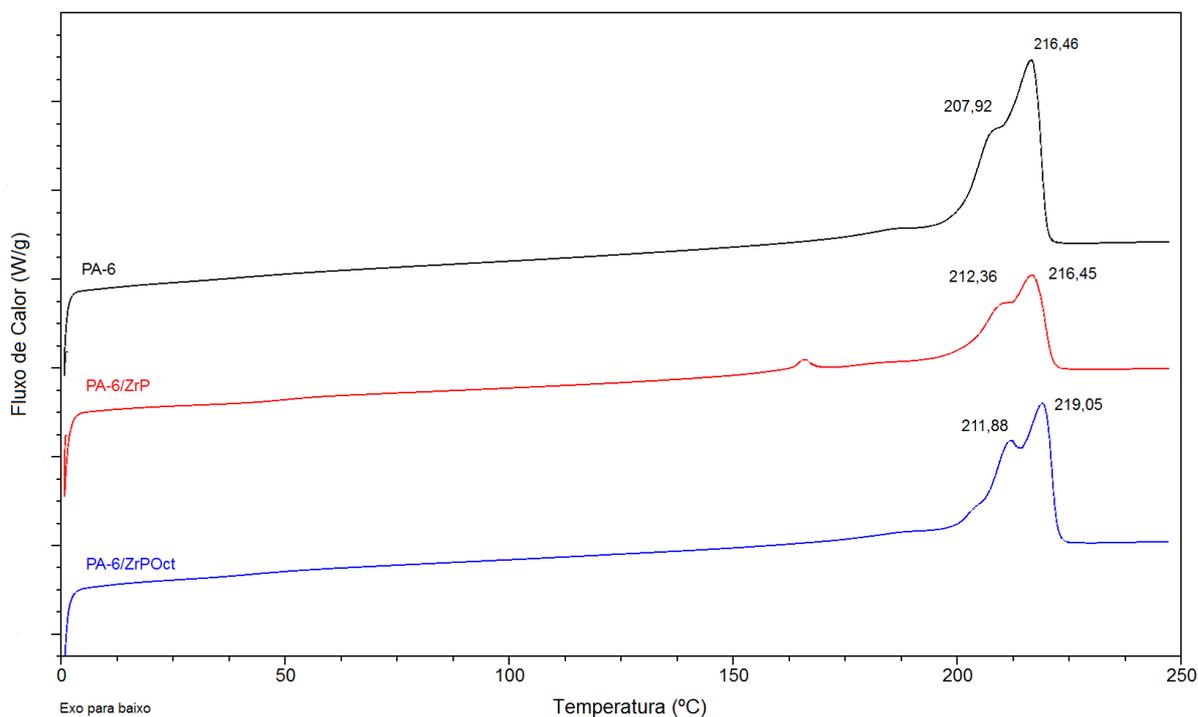


.Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

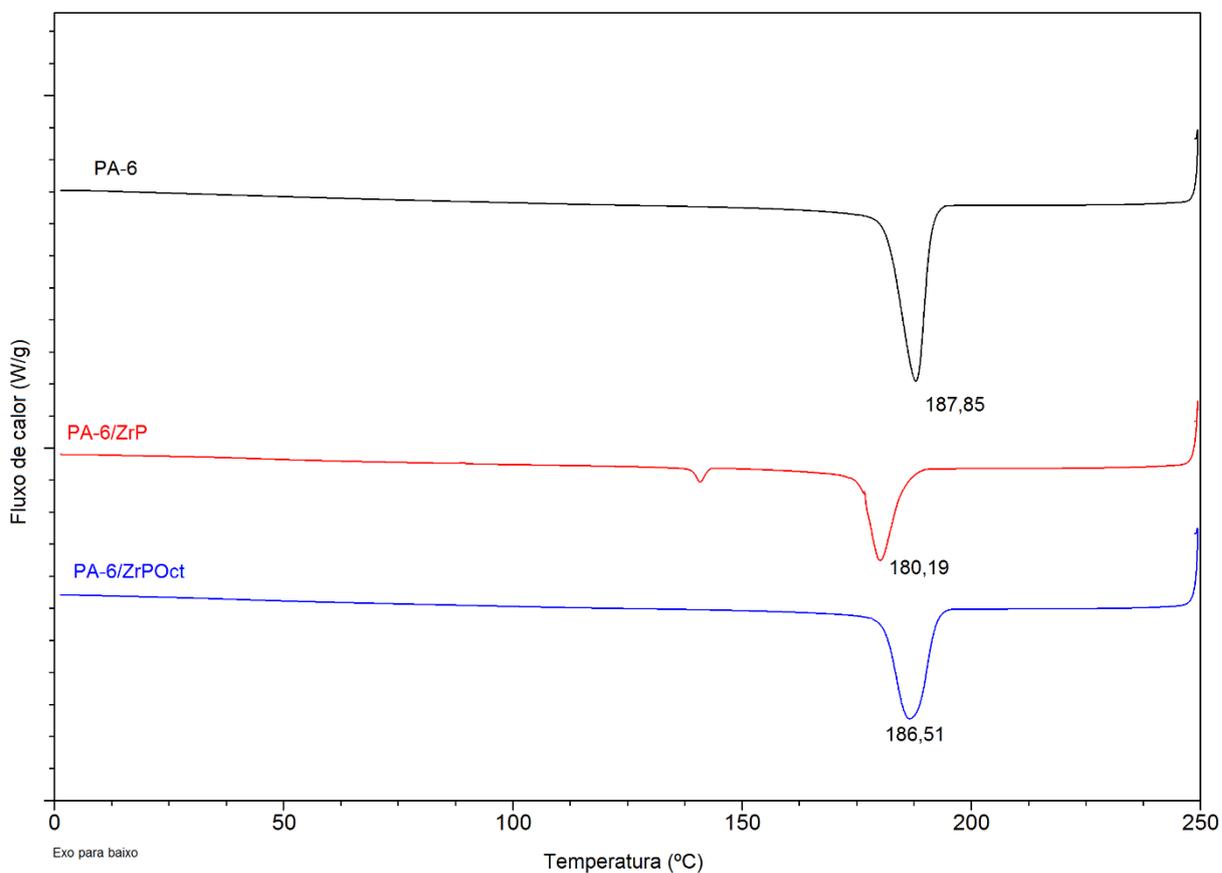
As Figuras 31 e 32 mostram os eventos de fusão e cristalização, e na Tabela 9 são mostrados os dados calorimétricos. O pico de fusão de PA-6 mostrou um máximo de 216 °C e um ombro em temperatura mais baixa (208 °C). O perfil do pico de fusão dos nanocompósitos foi semelhante. Para o nanocompósito PA-6/ZrPOct a temperatura de fusão cristalina (T_m) foi ligeiramente mais elevada (219 °C). A presença de ombro no perfil de fusão das amostras pode ser atribuída à polidispersão de massa molar da PA-6 pois na análise de WAXD foi verificado que os ângulos de difração da PA-6 estavam relacionados à formação da estrutura alfa-cristalina. A temperatura de cristalização (T_c) da PA-6 diminuiu em ambos os nanocompósitos, mostrando que as nanocargas retardaram o processo de cristalização da poliamida. Embora a presença das nanocargas tivesse ocasionado a diminuição do grau de cristalinidade da PA-6, a redução teve pouca influência no E' como observado na análise de DMA. Em ambos os nanocompósitos, a perda de cristalinidade pode ter sido contrabalançada pela ação de reforço das nanocargas.

Figura 31: Curvas de T_m para a PA-6 e nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32: Curvas de T_c para a PA-6 e nanocompósito



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 - Dados calorimétricos da PA-6 e nanocompósitos

| Amostra | T_m (°C) | T_c (°C) | X_c (%) |
|------------|-------------|------------|-----------|
| PA 6 | 208/216 | 188 | 44 |
| PA6/ZrP | 165/212/216 | 141/180 | 23 |
| PA6/ZrPOct | 212/219 | 187 | 29 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Figura 33 mostra as curvas de domínio ^1H LFNMR da PA-6 e dos nanocompósitos. Na Tabela 10 estão dispostos os valores de $T_{1\text{H}}$ e o percentual de domínio para todos os materiais.

As curvas de domínio da PA-6 e do nanocompósito PA-6/ZrP apresentaram dois picos de relaxação enquanto a curva de domínio do nanocompósito PA-6/ZrPOct apresentou três picos de relaxação.

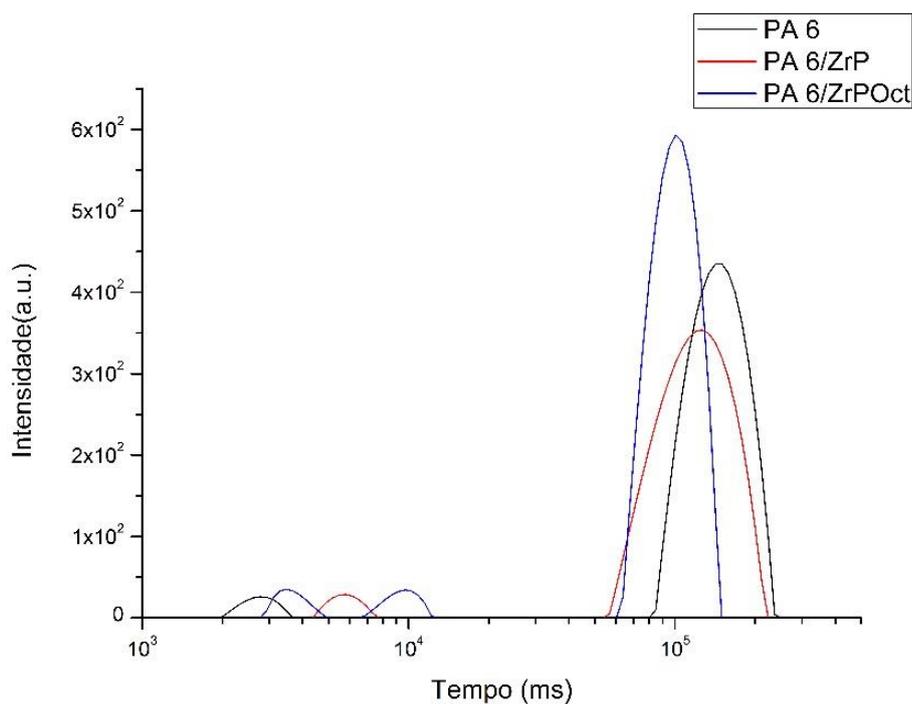
Nas curvas de domínio, a relaxação inferior a 10.000 ms foi relacionado à mobilidade da cadeia da fase amorfa enquanto aqueles entre 50.000-250.000 ms foram associados à mobilidade de cadeias na fase cristalina.

Na curva de domínio do nanocompósito PA-6/ZrPOct, o tempo de relaxação a 9708 ms foi associado à mobilidade de cadeia de PA-6 na qual estão ancoradas moléculas de octadecilamina. Com o tempo de relaxação intermediário e com valor de muito inferior ao tempo de relaxação da fase cristalina, foi possível deduzir que esta porção de cadeias está contida na fase amorfa e é indicativo de que houve esfoliação. Nos nanocompósitos, o deslocamento dos picos iniciais para maior tempo de relaxação confirma conclusões anteriores sobre a ocorrência de interação polímero-carga.

Tabela 10 - T_{1H} e percentual de área de domínio da PA6 e nanocompósito.

| Amostras | T_{1H} (microsegundos) | Area (domínio) |
|---------------|--------------------------|----------------|
| PA 6 | 2767 | 180 |
| | 145890 | 5184 |
| PA 6/ ZrP | 5810 | 181 |
| | 126449 | 5365 |
| PA 6/ ZrP mod | 3477 | 208 |
| | 9708 | 227 |
| | 100653 | 5770 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33: Curvas de domínio do 1 H LFNMR da PA-6 e nanocompósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.7 Absorção de água

A Figura 34 mostra as curvas de absorção de água da PA-6 e dos nanocompósitos. Para todos os materiais, a absorção de água ocorreu em duas

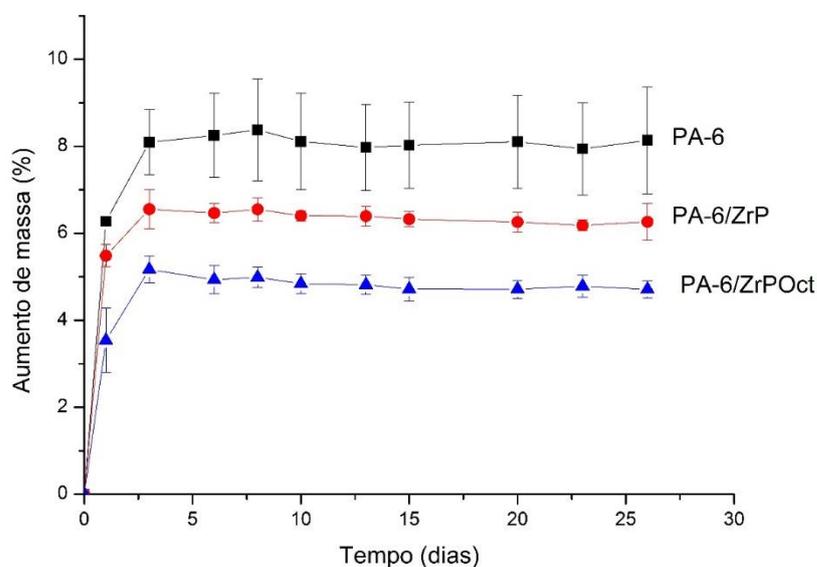
etapas. A taxa de absorção na primeira etapa foi maior do que na segunda. Todas as curvas mostraram uma tendência semelhante com um aumento na absorção de água. Houve um estágio inicial seguido por um patamar após atingir o nível de saturação. O nível de saturação para a PA-6 foi de cerca de 8%, o que está de acordo com a literatura (8-10%). (RUSU, 2017). Nos nanocompósitos PA-6/ZrP e o PA-6/ZrPOct, o nível de saturação foi, respectivamente, 6,25 e 4,71%.

Na primeira etapa, houve um aumento significativo da absorção de água, em torno de 1 dia. Dentre os materiais, a porcentagem de absorção de água foi maior para o PA-6 enquanto o menor teor de absorção (cerca de 5%) foi observado para o nanocompósito PA-6/ZrPOct.

A segunda etapa da absorção ocorreu em torno de dois dias. Semelhante ao observado anteriormente, a PA-6 apresentou a maior absorção de água enquanto o menor percentual ocorreu para o nanocompósito PA-6/ZrPOct.

É evidente que a adição da carga reduziu a absorção de água da PA-6. Isso pode ser explicado pela natureza da carga. Em geral, os fosfatos mostram pouca interação com a água e a presença de um grupo hidrofóbico (octadecilamina) no nanocompósito PA-6/ZrPOct pode ter contribuído para a diminuição da hidrofiliabilidade da PA-6.

Figura 34: Curvas de absorção de água para a PA6 e nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.8 Ângulo de Contato

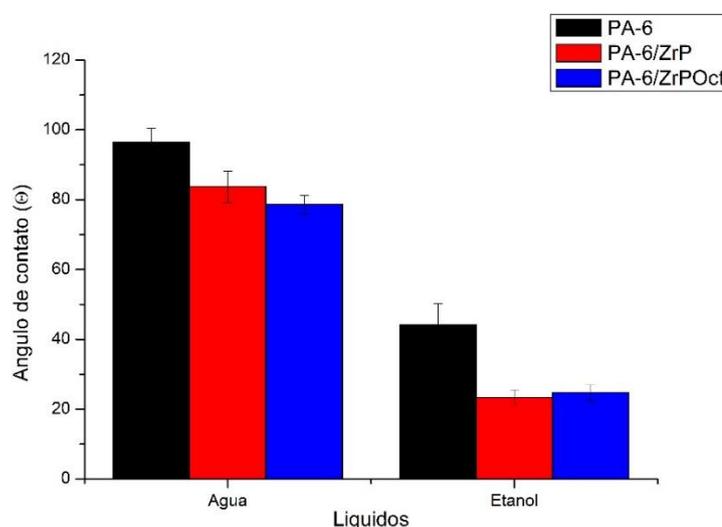
As medidas do ângulo de contato foram feitas para uma avaliação da interação da superfície com diferentes líquidos. A Figura 35 mostra a variação do ângulo de contato na presença de água e etanol. Para a água, o ângulo de contato variou na seguinte ordem PA-6 > PA-6/ZrP > PA-6/ZrPOct. Os valores médios dos ângulos foram: 96,48 para PA-6, 83,69 para PA-6/ZrP e 78,63 para PA-6/ZrPOct. O resultado indica uma alta repelência da PA-6 com água.

Em geral, os fosfatos, independentemente dos cátions, apresentam baixa interação com a água (LIDE, 2000). Contrariamente ao esperado, os nanocompósitos apresentaram ângulos de contato menores do que a PA-6.

A Figura 36 mostra, esquematicamente, uma possibilidade de organização das cargas ao longo da superfície da amostra. Uma possível explicação seria a natureza das cargas utilizadas nos nanocompósitos.

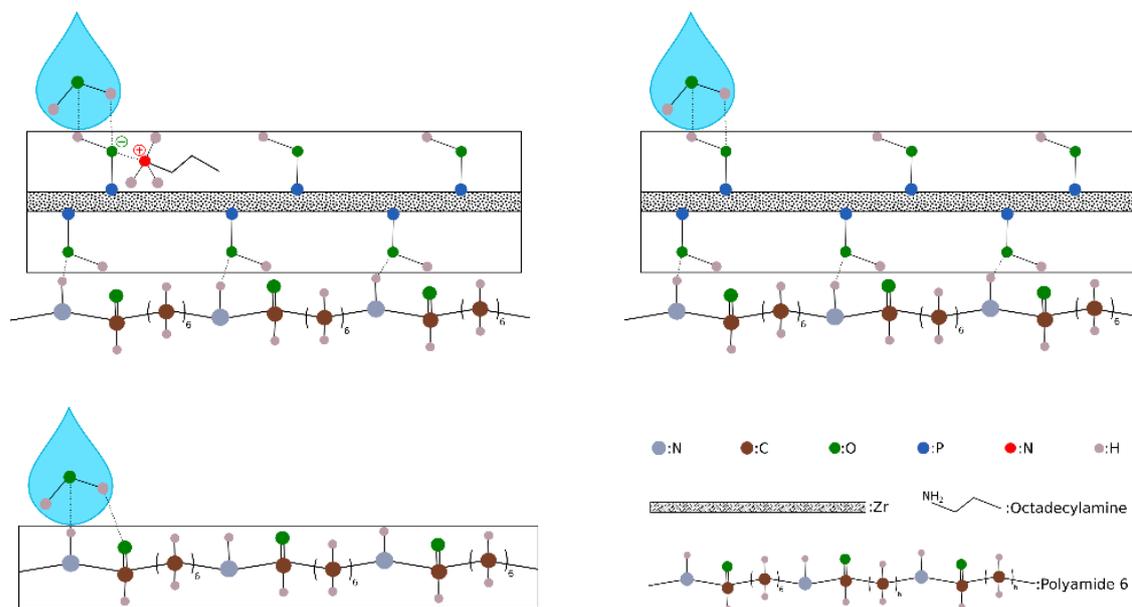
O ZrP tem na sua estrutura grupamentos P-OH que podem ser dispostos na superfície da amostra aumentando a hidrofiliabilidade. No caso do nanocompósito PA-6/ZrPOct, a carga tem na sua estrutura o grupo P-O⁻ +₃HN-(CH₂)₁₇-CH₃. A natureza iônica desta espécie poderia ter um arranjo na superfície da amostra aumentando a hidrofiliabilidade.

Figura 35: Gráfico comparativo de ângulo de contato para diferentes líquidos para a PA-6 e nanocompósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 36: Representação esquemática da possível organização das cargas ao longo da superfície dos nanocompósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.9 Reologia

Para a determinação da faixa linear de viscoelasticidade das amostras, foram realizados testes de variação da deformação. A Figura 37 mostra a relação entre G' e a deformação para o PA-6 e os nanocompósitos.

Para o PA-6, não houve mudança em G' até, aproximadamente 2×10^2 de deformação. O nanocompósito PA-6/ZrP apresentou um patamar até 7×10^1 de deformação. O PA-6/ZrPOct mostrou uma queda contínua do módulo. Considerando a faixa linear, a deformação em 1% foi escolhida para as medições de varredura de frequência.

A Figura 38 mostra a relação entre G' e a frequência. O módulo aumentou com o aumento da frequência, mas esse efeito é mais pronunciado para o nanocompósito PA-6/ZrP. Para os nanocompósitos, o módulo G' , na frequência 10^{-1} Hz, apresentou valores maiores que o PA-6. O módulo de armazenamento mede a capacidade do material para armazenar energia. O aumento do módulo em função da frequência está relacionado às interações mecânicas entre as nanopartículas e a

transferência de estresse entre a matriz e a carga. (SOULESTIN,2012; KIZILTAS, 2014).

As nanopartículas restringiram a deformação das cadeias PA-6 reveladas pelo aumento de G' . Deve-se notar que no nanocompósito PA-6/ZrPOct o efeito de frequência é menos forte do que o observado no nanocompósito PA-6/ZrP, devido à presença da porção hidrocarbônica da octadecilamina na carga. Pode-se concluir que as moléculas intercaladoras (octadecilamina) atuaram como plastificante das cadeias de PA-6.

A Figura 39 mostra a relação entre G'' e a frequência e a Tabela 11 mostra a razão entre G'' e G' na frequência 10^{-1} Hz. O comportamento do G'' foi semelhante ao de G' , ocorrendo um aumento de G'' com o aumento de frequência. A razão G''/G' do nanocomposito PA-6/ZrPOct mostrou que embora houvesse o aumento do G'' foi contrabalançado pelo aumento de G' , tornando o material com melhores propriedades elásticas.

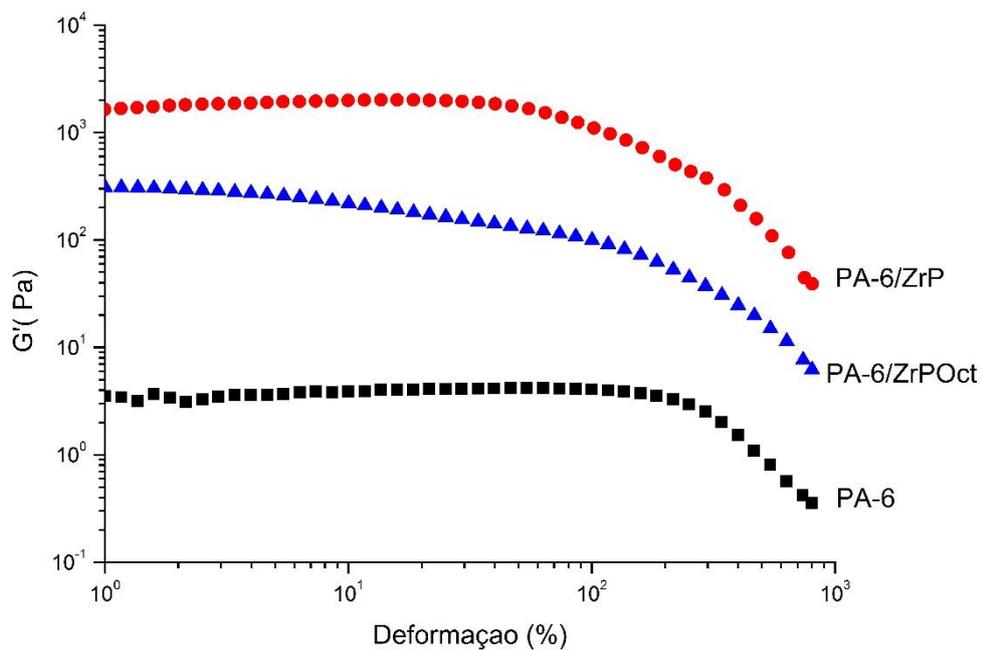
No polímero fundido as cadeias estão mais livres e os emaranhados podem ser desfeitos devido à orientação das cadeias do polímero sob uma alta força de cisalhamento. Sob baixa força de cisalhamento os emaranhados não são desfeitos, exibindo um comportamento newtoniano. (WANG, 2008).

A Figura 40 mostra a relação entre o módulo da viscosidade complexa ($|\eta^*|$) e a frequência. Para a poliamida-6, a viscosidade complexa permaneceu praticamente constante mostrando comportamento newtoniano. O nanocompósito PA-6/ZrP mostrou comportamento newtoniano até $3,4 \times 10^{-1}$ Hz. A partir deste valor de frequência, a viscosidade diminui com o material se comportando como fluido pseudoplástico. Para o nanocompósito PA-6/ZrPOct, em toda a faixa de frequência avaliada, verificou-se uma diminuição da viscosidade complexa. O material exibiu o comportamento de um fluido pseudoplástico.

A viscosidade complexa dos nanocompósitos foi superior àquela apresentada pelo poliamida-6. O nanocompósito PA-6/ZrP foi o que apresentou maior valor. A natureza da carga trouxe repercussão no fluxo dos nanocompósitos.

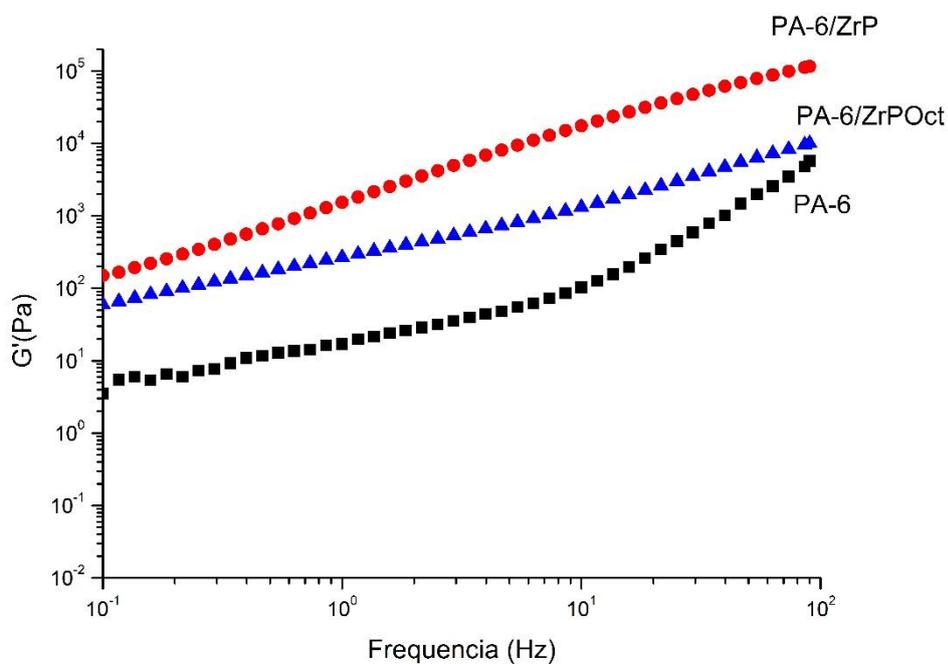
Conforme observado em análises anteriores, foi proposta a ocorrência de interação entre as cadeias de PA-6 e as cargas nos nanocompósitos, isto poderia estar relacionado com o aumento da viscosidade complexa com a frequência. (WANG, 2008).

Figura 37: Módulo de armazenamento em função da deformação para a PA-6 e nanocompósitos a frequência de 1 Hz e 250°C.



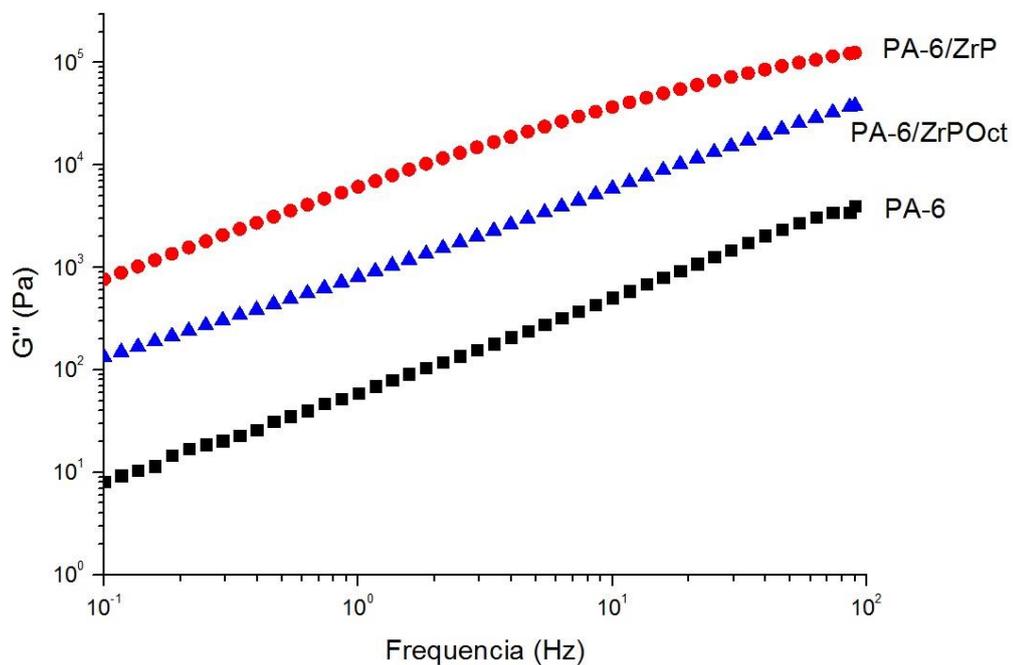
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38: Módulo de armazenamento em função da frequência para a PA-6 e nanocompósitos.



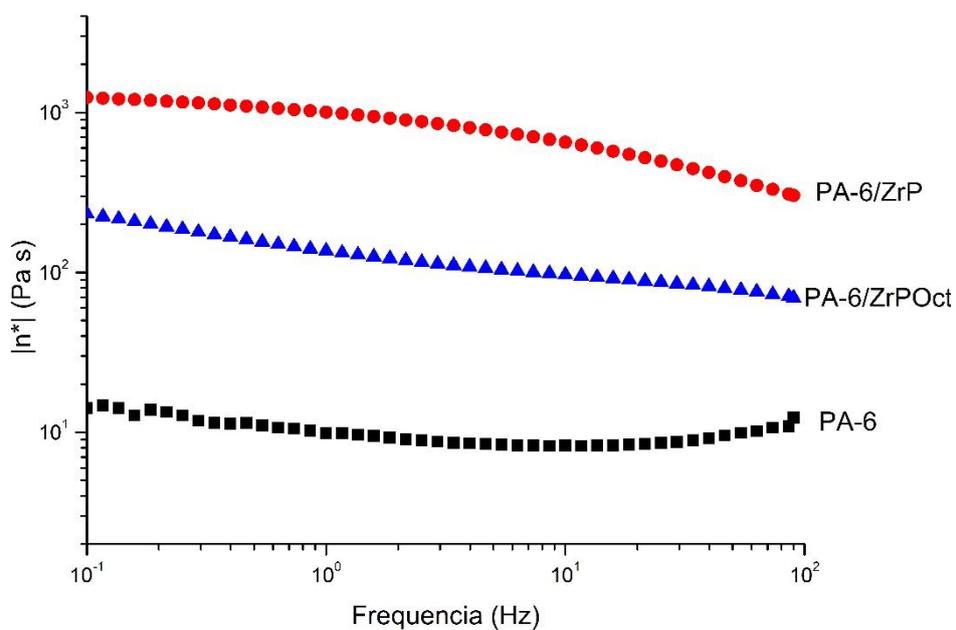
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39: Módulo de Perda em função da frequência para a PA-6 e nanocompósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40: Viscosidade complexa em função da frequência para a PA-6 e nanocompósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - G', G'' e razão G''/G' para a PA-6 e nanocompósitos na frequência de 1 Hz

| Amostra | G' | G'' | G''/G' |
|-------------|------|-----|--------|
| PA-6 | 3512 | 8 | 2,37 |
| PA-6/ZrP | 1511 | 765 | 5,07 |
| PA-6/ZrPOct | 59 | 133 | 2,24 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de poliamida-6 (PA-6) e fosfato de zircônio lamelar (ZrP) foram preparados *in situ* durante a polimerização de caprolactama.

- A análise de FTIR indicou haver forte interação polímero/carga.
- A difratometria de raios-X a alto ângulo revelou a esfoliação da carga no nanocompósito PA-6/ZrPOct.
- A termogravimetria evidenciou a intercalação da PA-6 nas galerias da carga e o aumento da estabilidade térmica.
- A análise calorimétrica mostrou a influência da carga no retardamento da cristalização e na diminuição do grau de cristalinidade da PA-6.
- A análise de DMA também corroborou a interação polímero-carga através da variação dos valores de T_{β} e T_g .
- A absorção de água na PA-6 diminuiu com a presença da carga alterando seu caráter de hidrofiliidade.
- A análise reológica reafirmou a interação polímero-carga com as alterações observadas nos módulos de armazenamento e de perda e também na viscosidade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo sistemático variando a quantidade de carga;
- Analisar os nanocompósitos por microscopia de força atômica (AFM);
- Intercalar a nanocarga com amina de maior massa molar;

REFERÊNCIAS

ALBERTI, G. Syntheses, crystalline-structure, and ion-exchange properties of insoluble acid salts of tetravalent metals and their salt forms. **Accounts of Chemical Research**, Perúgia, v. 11, n. 4, p. 163-170, 1978. DOI: 10.1021/ar50124a007 Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar50124a007>? Journal Code=achre4>. Acesso em: 12 out. 2017

ALONGI, J.; FRACHE, A. Flame retardancy properties of alpha-zirconium phosphate based composites. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.],v. 95, n. 9, p. 1928-1933, 2010. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.007. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010001631>>. Acesso em: 12 out. 2017

ANDROSCH, R.; KOLESOV,I.; MILEVA,D.; SCHICK,C. Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. **Polymer**, [S.l.], v. 52, n. 22, p. 5156–5165, 2011. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.09.007 Disponível em: < [http://www.sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0032386111007488](http://www.sciencedirect.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0032386111007488) >. Acesso em: 25 out. 2016

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of layered materials**. Nova York: Editora M. Dekker,p 313, 2004. 664 f . Disponível em: < <https://www.crcpress.com/Handbook-of-Layered-Materials/Auerbach-Carrado-Dutta/p/book/9780824753498>>. Acesso em: 24 jul. 2017.

BRANDAO, L. S., MENDES, L. C., MEDEIROS, M. E., SIRELLI, L., DIAS, M. L Thermal and mechanical properties of poly (ethylene terephthalate)/lamellar zirconium phosphate nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, [S.l.], v. 102, n. 4, p. 3868-3876, 2006 DOI: 10.1002/app.24096 Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.24096/full>>. Acesso em: 25 out. 2017.

BUCHENAUER, A. **Wood Fiber Polyamide Composites for Automotive Applications**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós – Graduação em engenharia Química, Universidade de Waterloo, Ontario, Canada, 2016 Disponível em: < [https:// uwspace .uwaterloo.ca/handle/10012/10471](https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/10471)>. Acesso em: 26 out 2016.

CHOW, W. S., MOHD ISHAK, Z. A. Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites. **Express Polymer Letters**, [S.l.], v. 1, n. 2, p. 77-83, 2007. DOI: 10.3144/expresspolymleu.2007.14 Disponível em: < <https://core.ac.uk/download/pdf/11950176.pdf>>. Acesso em: 25 out 2017.

DAMERCHELY, R.; YAZDANSHENAS, M.E.; RASHIDI, A.; KHAJAVI, R. Morphology and mechanical properties of antibacterial nylon 6/nano-silver nano-composite multifilament yarns. **Textile Research Journal**, [S.l.], v. 81, n. 16, p. 1694-1701, 2011. DOI: 10.1177/0040517511410104 Disponível em: < <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0040517511410104> >. Acesso em: 15 nov. 2017.

DIXON, D., LEMONINE, P., HAMILTON, J., LUBARSKY, G., ARCHER, E. Graphene oxide–polyamide 6 nanocomposites produced via in situ polymerization. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.l.], v. 28, n. 3, p. 372-389, 2015. DOI: 10.1177/0892705713484749 Disponível em: < <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0892705713484749>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

DONNADIO, A.; CASCIOLA, M.; CAPITANI, D.; MUNARI, G.; PICA, M. Organically Modified Zirconium Phosphate by Reaction with 1,2-Epoxydodecane as Host Material for Polymer Intercalation: Synthesis and Physicochemical Characterization. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 49, n. 7, p. 3329–3336, 2010. DOI: 10.1021/ic902330n Disponível em: < <http://pubs-acs-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ic902330n> >. Acesso em: 12 nov. 2016.

DUAN, J., ZHAO, D., ZHAO, X., XIA, H., LI, P., YANG, G. Successive in situ synthesis of Ag/PA6 nanocomposites. **RSC Advances**, [S.l.], v. 4, n. 85, p. 45311-45317, 2014. DOI: 10.1039/C4RA06555G Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2014/ra/c4ra06555g/unauth#!divAbstract>>. Acesso em: 25 out. 2017.

DU-XIN, L.; WEN-JUAN, L.; YING, X.; XIANG-XIANG, L. Effects of Solid Lubricants on Friction and Wear Behaviors of Polyamide 6. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 124, n. 5, p. 4239–4248, 2012. DOI: 10.1002/app.35409 Disponível em: < <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/app.35409/full>>. Acesso em: 25 out 2016.

EL-MAZRY, C.; CORREC, O.; COLIN, X. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 97, n. 6, p. 1049-1059, 2012. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.003 Disponível em: < <http://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S014139101200081X>>. Acesso em: 26 out 2016.

ENESCU, D.; ALONGI, J.; FRACHE, A. Evaluation of nonconventional additives as fire retardants on polyamide 6,6: Phosphorous-based master batch, alpha-zirconium dihydrogen phosphate, and beta-cyclodextrin based nanosponges. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 123, n. 6, 2012. DOI: 10.1002/app.34874 Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.34874/epdf>> Acesso em: 05 nov. 2017.

ESLAMI H., MEHDIPOUR, N. Grand canonical ensemble molecular dynamics simulation of water solubility in polyamide-6,6. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 13, p. 669-673, 2011. DOI: 10.1039/C0CP00910E Disponível em: < <http://pubs-rsc-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/en/content/articlehtml/2011/cp/c0cp00910e>>. Acesso em: 25 out. 2016.

ESPINA, A. et al. Intercalation of alpha,omega-alkyldiamines into layered A-titanium phosphate from aqueous solutions. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v. 33,n. 5, p. 763-771, 1998. DOI: 10.1016/S0025-5408(98)00045-2 Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540898000452>> Acesso em: 26 out. 2016.

FRAY, M. E.; POEPEL,A.; STANISZEWSKI, Z.; PIEGAT,A. Morphology of polyamide 6 confined into carbon nanotubes. **Materials Science-Poland**, [S.l.], v. 33, n. 2, p. 306-311, 2015. DOI: 10.1515/msp-2015-0043 Disponível em: < <https://www.degruyter.com/view/j/msp.2015.33.issue-2/msp-2015-0043/msp-2015-0043.xml> >. Acesso em: 20 de nov. 2016.

FREITAS, D F S; MENDES, L. C.; LINO, A. S.. Polyamide-6/organointercalated lamellar zirconium phosphate nanocomposites: molecular mobility, crystallography and thermo-mechanical evaluation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S.l.], v. 17, n. 5, p. 3042-3050, 2017. DOI: 10.1166/jnn.2017.13035 Disponível em:< <http://www.ingentaconnect.com/contentone/asp/jnn/2017/00000017/00000005/art00027>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

GOOCH, J. W. **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. Nova York: Springer-Verlag ,p 738,2011. 1256 f Disponível em: < <http://www.springer.com/gp/book/9781441962461>>. Acesso em: 24 jul. 2017.

HASSAN, A.; SALLEH, N. M.; YAHYA, R.; SHEIKH, M.R.K. Fiber length, thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of injection-molded glass-fiber/polyamide 6,6: plasticization effect. **journal of reinforced plastics & composites**, [S.l.], v. 30, n. 6, p. 488-498, 2011. DOI: 10.1177/0731684410397898 Disponível em: < <http://jrp.sagepub.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/content/30/6/488.short>>. Acesso em: 26 out. 2016.

HONGDIAN, L.; WILKIE, C. A. The influence of α -zirconium phosphate on fire performance of EVA and PS composites. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.l.], v. 22, n. 7, p. 1123–1130 2011. DOI: 10.1002/pat.1923 Disponível em: < <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/pat.1923/full> >. Acesso em: 26 out. 2016.

ISHAK, Z. A. M.; CHOW, W. S. Polyamide blend-based nanocomposites: A review. **Express Polymer Letters**, [S.l.], v. 9, n. 3, p. 211-232, 2015. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.22 Disponível em: < <http://eds.a-ebSCOhost-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/eds/detail/detail?sid=b5c7715f-9251-4146-adf1-bf814fde8bfa%40sessionmgr4008&vid=0&hid=4202&bdata=Jmxhbmc9cHQYnlmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#db=aph&AN=100344870> >. Acesso em: 25 out. 2016.

JAMES EM. **Physical Properties of Polymers Handbook**. Ohio: Springer, p 225, 2007. 1038 f. Disponível em: < <http://www.springer.com/la/book/9780387312354> >. Acesso em: 24 jul. 2017.

JUNG, Y C; HUSHAN, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. **Nanotechnology**, [S.l.], v. 17, n. 19, p. 4970, 2006. DOI: 10.1088/0957-4484/17/19/033 Disponível em: < <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/17/19/033/meta> >. Acesso em: 05 nov. 2017.

KAGAN, V. A.; JIA, N.; FRAENKEL, H. A. Effects of Moisture Conditioning Methods on Mechanical Properties of Injection Molded Nylon 6. **Journal of reinforced plastics & composites**, [S.l.], v. 23, n. 7, p. 729-737, 2004. DOI: 10.1177/0731684404030730 Disponível em: < <http://jrp.sagepub.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/content/23/7/729.short> >. Acesso em: 25 out. 2016.

KIZILTAS, A. et al. Polyamide 6-Cellulose Composites: Effect of Cellulose Composition on Melt Rheology and Crystallization Behavior. **Polymer Engineering and Science**, [S.l.], v. 54, n. 4, p. 739-746, 2014. DOI:10.1002/pen.23603 Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23603/epdf>> Acesso em: 10 nov. 2017.

KUMAR, A.P.; DEPAN, D.; TOMER N.S.; SINGH, R.P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. **Progress in polymer science**, [S.l.], v. 34, n. 6, p. 479-515, 2009. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002 Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000112>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in colloid and interface science**, [S.l.], v. 81, n. 3, p. 167-249, 1999. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6 Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868698000876>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

LIANG, Y., XIA, X., LUO, Y., JIA, Z. Synthesis and performances of Fe₂O₃/PA-6 nanocomposite fiber. **Materials Letters**, [S.l.], v. 61, n. 14-15, p. 3269-3272, 2007. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.051 Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X06013656>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

LIDE, R. D. **Handbook of Chemistry and Physics**. Flórida: Editora Boca Raton, p 260, 2000. 2560 f.

LIN, Y.; ZHAO, X.; LI, X.; LI, G. Stress–thermooxidative aging behavior of polyamide 6. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 129, n. 3, p. 1193-1201, 2013. DOI: 10.1002/app.38616 Disponível em: < <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/app.38616/full>>. Acesso em: 26 out. 2016.

Liu, X. Q., Wang, D. Y., Wang, X. L., Chen, L., Wang, Y. Z. Synthesis of organo-modified α -zirconium phosphate and its effect on the flame retardancy of IFR poly (lactic acid) systems. **Polymer degradation and stability**, [S.l.], v. 96, n. 5, p. 771-777, 2011 DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.022 Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011001042>>. Acesso em: 25 out. 2017.

Lorandi, N. P., Cioffi, M. O. H., Ornaghi Jr, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria**, [S.l.], v. 4, n. 1, p. 48-60, 2016. DOI: 10.18226/23185279.v4iss1p48. Disponível em:< <http://www.ingentaconnect.com/content/doi/23185279/2016/00000004/00000001/art00006>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

MACIEL, G. O. **Avaliação comparativa da poliamida 11 e da poliamida 6 em diferentes estágios de envelhecimento**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal Do Rio De Janeiro. Rio de Janeiro. 2005. Disponível em: < http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0308_05.pdf >. Acesso em: 21 mar. 2017.

MENDES, L. C; SILVA, D. F.; ARAUJO, L. J. F.; LINO, A. S. Zirconium phosphate organically intercalated/exfoliated with long chain amine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 118, n. 3, p. 1461-1469, 2014. DOI: 10.1007/s10973-014-4056-0 Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-014-4056-0>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

NAFFAKH, M. et al. Novel melt-processable nylon-6/inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites for critical applications. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v. 129, n. 1-2, 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.05.018 Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411004135>> Acesso em: 01 fev. 2018

NUNES, L. M.; AIROLDI, C. Lamellar titanium hydrogenphosphate: Synthesis, ion-exchange and intercalation. **Quimica Nova**, [S.l.], v. 24, n. 6, p. 799-807, 2001. DOI: 10.1590/S0100-40422001000600018 Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600018&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt > Acesso em: 30 nov. 2016.

O'NEILL, A.; BAKIRTZIS, D.; DIXON, D.. Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 59, p. 353-362, 2014. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.038 Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714002626> >. Acesso em: 30 nov. 2016.

PENG, H., TJIU, W. C., SHEN, L., HUANG, S., HE, C., LIU, T. Preparation and mechanical properties of exfoliated CoAl layered double hydroxide (LDH)/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 69, n. 7-8, p. 991-996, 2009. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.01.005 Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353809000086> >. Acesso em: 25 out. 2017

PICA, M.; DONNADIO, A.; CAPITANI, D.; VIVANI, R.; TRONI, E.; CASCIOLA, M. Advances in the Chemistry of Nanosized Zirconium Phosphates: A New Mild and Quick Route to the Synthesis of Nanocrystals. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 50, n. 22, p. 11623–11630, 2011. DOI: 10.1021/ic2015594 Disponível em: < <http://pubs-acs-org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/abs/10.1021/ic2015594> >. Acesso em: 25 out. 2016

PRETSCH E., BÜHLMANN P., AFFOLTER C., **Structure determination of organic compounds** 3^a ed, Alemanha: Editora Springer, p 10, 2000. 473 f Disponível em: < <http://www.springer.com/us/book/9783540938095> > Acesso em: 5 jun. 2017.

RAMAZANI, S., MORSHED, M., GHANE, M. Effect of service temperature on structure and mechanical properties of polyamide 6 & 66 tyre cords. **Journal of Polymer Research**, [S.l.], v. 18, n. 4, p. 781-792, 2011. DOI: 10.1007/s10965-010-9475-4 . Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-010-9475-4>>. Acesso em: 05 nov. 2017

RAMIS, L.B. **Compósitos termoplásticos contendo fosfatos e fosfonatos lamelares de zircônio e titânio**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<http://objdig.ufrj.br/64/teses/680800.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2017.

RIOS DE ANDA, A. ;FILLOT, L.A.; ROSSI, S.; LONG,D.; SOTTA,P. Influence of the Sorption of Polar and Non-Polar Solvents on the Glass Transition Temperature of Polyamide 6,6 Amorphous Phase. **Polymer Engineering & science**, [S.l.], v. 51, n. 11, p. 2129–2135 2011. DOI: 10.1002/pen.22064 Disponível em: <<http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/pen.22064/epdf>>. Acesso em: 26 out. 2016.

RUSU, G.; RUSU, E.; ZALTARIOV, M.-F. Anionic Nylon 612/TiO₂ Composite Materials: Synthesis, Characterization and Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [S.l.], v. 27, n. 1, p. 225-248, 2017. DOI: 10.1007/s10904-016-0466-8.13035 Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-016-0466-8>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

SAEED, K.; PARK, SY. Preparation of multiwalled carbon nanotube/nylon-6 nanocomposites by in situ polymerization. **Journal of applied polymer science**, [S.l.], v. 106, n. 6, p. 3729-3735, 2007. DOI: 10.1002/app.26942 Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26942/full>>. Acesso em: 30 nov. 2016

SAEED, K.; PARKER, S. Y. Effect of nanoclay on the thermal, mechanical, and crystallization behavior of nanofiber webs of nylon-6. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 33, n. 2, p. 192–195, 2012. DOI: 10.1002/pc.21262 Disponível em: < <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/pc.21262/full> >. Acesso em: 26 out. 2016.

SERPE, G.; CHAUPART, N.; VERDU, J. Ageing of polyamide 11 in acid solutions. **Polymer**, [S.l.], v. 38, n. 8, p. 1911-1917, 1997. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00705-7 Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/Science/article/pii/S0032386196007057>> Acesso em: 01 fev. 2018

Shen, L., Du, Q., Wang, H., Zhong, W., Yang, Y. In situ polymerization and characterization of polyamide-6/silica nanocomposites derived from water glass. **Polymer international**, [S.l.], v. 53, n. 8, p. 1153-1160, 2004. DOI: 10.1002/pi.1520 Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.1520/full>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

SILVA, D. F. **Nanocompósito à base de polietileno linear de baixa densidade e fosfato de zircônio lamelar intercalado com amina de cadeia hidrocarbônica longa**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <www.escavador.com/pessoas/4108118>. Acesso em: 12 out. 2017.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 2007. 550 f

SOULESTIN, J. et al. Mechanical and Optical Properties of Polyamide 6/Clay Nanocomposite Cast Films: Influence of the Degree of Exfoliation. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S.l.], v. 297, n. 5, p. 444-454, 2012. DOI: 10.1002/mame.201100202 Disponível em:< <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.201100202/epdf> > Acesso em: 10 nov. 2017.

SOUZA, A. O.; RANGEL, M. D.; ALVES, O. L. Synthesis and characterization of alpha-zirconium (IV) hydrogenphosphate containing metallic copper clusters. **Quimica Nova**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 46-49, 2005. DOI: 10.1590/S0100-40422005000100009 Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100009&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt> Acesso em: 04 dez. 2017

STOCLET, G.; SCLAVONS, M.; DEVAUX, J. Relations between structure and property of polyamide 11 nanocomposites based on raw clays elaborated by water-assisted extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 127, n. 6, p. 4809-4824, 2013. DOI: 10.1002/app.38053 Disponível em: <<http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/app.38053/full>>. Acesso em: 26 out 2016

STROBEL, M.; KIRK, S.; HEINZEN, L.; MISCHKE, E.; LYONS, C.S; ENDLE, J.; POIRIER, D.; DILLINGHAM, G. Contact angle measurements on oxidized polymer surfaces containing water-soluble species. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [S.l.], v. 29, n. 14, p. 1483-1507, 2015. DOI: 10.1080/01694243.2015.1031443 Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01694243.2015.1031443>>. Acesso em: 05 nov. 2017

SUN, L., BOO, W. J., SUN, D., CLEARFIELD, A., Sue, H. J. Preparation of exfoliated epoxy/ α -zirconium phosphate nanocomposites containing high aspect ratio nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 19, n. 7, p. 1749-1754, 2007. DOI: 10.1021/cm062993r Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm062993r>>. Acesso em: 25 out. 2017.

SUN, L.; BOO, W.; SUE, HJ; CLEARFIELD, A. Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios. **New Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 31, n. 1, p. 39-43, 2007. DOI: 10.1039/B604054C Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2007/nj/b604054c>>. Acesso em: 05 nov. 2017.

WANG, D.; WANG, Y.; CHENG, L.; WANG, X.; LIU, X. Synthesis of organo-modified a-zirconium phosphate and its effect on the flame retardancy of IFR poly(lactic acid) systems. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 96, n. 5, p. 771–777, 2011. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.022 Disponível em : <<http://www.sciencedirect.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0141391011001042>>. Acesso em: 26 out. 2016

WANG, M. et al. Melt rheological properties of nylon 6/multi-walled carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 68, n. 12, p. 2498-2502, 2008. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.05.002 Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353808001838>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

WINNACKER, M.; RIEGER, B. Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. **Macromolecular Rapid Communications**, [S.l.], v. 37, n. 17, p. 1391–1413, 2016. DOI: 10.1002/marc.201600181 Disponível em: <<http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/marc.201600181/full>>. Acesso em: 25 nov 2016.

XU, Zhen; GAO, Chao. In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites. **Macromolecules**, [S.l.], v. 43, n. 16, p. 6716-6723, 2010. DOI: 10.1021/ma1009337 Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma1009337>>. Acesso em: 30 nov. 2016.

YANG, F., OU, Y., YU, Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 69, n. 2, p. 355-361, 1998. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2<355::AID-APP17>3.0.CO;2-V Disponível em:< [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980711\)69:2%3C355::AID-APP17%3E3.0.CO;2-V/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2%3C355::AID-APP17%3E3.0.CO;2-V/full)>. Acesso em: 10 nov. 2017.

YANG, G.; Y. LI. Studies on Molecular Composites of Polyamide 6/Polyamide 66. **Macromolecular Rapid Communications**, [S.l.], v. 25, n. 19, p. 1714–1718, 2004. DOI: 10.1002/marc.200400262 Disponível em: <<http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/marc.200400262/full>>. Acesso em: 26 out. 2016.

YANG, Y.; CHANG.P.R.; LIU,C.; CHENG,Y.; ANDERSON,D.P.; STUMBORG,M. Properties and structural characterization of oxidized starch/PVA/ α -zirconium phosphate composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 115, n. 2, p. 1089–1097, 2010. DOI: 10.1002/app.31099 Disponível em: <<http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/10.1002/app.31099/full>>. Acesso em: 25 out. 2016.

ZHANG, H-B.; ZHENG, D.; TANG,G.; YU,Z.; YAVAR,F.; KORATKAR,N.; LIM,S.; LEE,M. In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide 6 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 72, n. 2, p. 284-289, 2012. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.11.014 Disponível em: <<http://www-sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S0266353811004064>>. Acesso em: 20 de nov. 2016.

APÊNDICE A – TRABALHOS APRESENTADOS EM SEMINÁRIOS E CONGRESSOS

Parte desta Tese de Mestrado foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

GARCIA, E. E., FREITAS, FREITAS, D.F.S., CESTARI, S.P., ALBITRES, G.A.V., MENDES, L.C. Análise Espectrométrica de Nanocompósitos À Base de Poliamida-6 e Fosfato de Zircônio Lamelar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 14., 2017, Águas de Lindóia. **Anais www.cbpol.com.br/anais/2017/pdfs/plenary/08-042.pdf**. Águas de Lindóia: CBPOL, 2017.

GARCIA, E. E., FREITAS, FREITAS, D.F.S., CESTARI, S.P., ALBITRES, G.A.V., MENDES, L.C. Caracterização estrutural de nanocompósitos à base de poliamida-6/fosfato de zircônio lamelar. In: SEMANA DE NANOTECNOLOGIA, 10, 2017., Rio de Janeiro. **Anais <https://docs.google.com/viewerng/viewer?url=http://www.eventweb.com.br/14cbpol/specific-files/grabFile.php?codigo%3D08-042>** Rio de Janeiro: UFRJ, 2017