

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JONATHAN VAZ MARTINS SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO-ARGILA

Porto Alegre, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JONATHAN VAZ MARTINS SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIETILENO-ARGILA

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de
Curso – QUI” do Curso de Química, como
Requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Química

Prof^a. Dr^a. Katia Bernardo Gusmão
Orientadora

Porto Alegre, 2010.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, meus mais sinceros e profundos agradecimentos para aqueles que sempre estiveram por perto e formaram o meu pilar de sustentação durante este importante período da minha vida, assim como de qualquer outro, pois sempre estão ao meu lado: minha família. Agradeço portanto à minha fantástica mãe, Sandra Terezinha Vaz Martins Silva; meu grande pai, Godofredo da Silva; meu querido irmão gêmeo Tomás Vaz Martins Silva; a caçula da família, Karen Bianca Vaz Martins Silva e também ao meu cunhado, Sílvio Stieven, sem esquecer do mais importante de todos: Deus. Gostaria também de agradecer aos meus avós, tios, tias e a minha prima, que compõem a minha grande família.

No campo acadêmico, é fundamental que eu agradeça à minha orientadora Katia Bernardo Gusmão, que aceitou na hora transformar este projeto em um trabalho de conclusão de curso, sempre motivada e pronta para prestar qualquer auxílio. Também agradeço ao Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, que, apesar de ter tido pouco contato com o trabalho de conclusão de curso, foi meu orientador no período de bolsa, em conjunto com a Katia, o que significa que foi ele que possibilitou que este trabalho hoje seja realizado. Também agradeço aos professores com quem trabalhei como bolsista, professor Jairton Dupont e Profa. Liane Lucy de Lucca Freitas, durante minha graduação, assim como a todos os outros professores que me ensinaram seja dentro da sala de aula e laboratórios, ou fora deles, durante esta graduação.

Não posso esquecer nesta lista meus amigos e colegas. Em especial, os de longa data: Sirlon, Carlos e Robson, mas também os que fiz ou reencontrei na UFRGS, como a Helen, a Bárbara, o William, o Odair, a Priscila, a Letícia, a Eliana, o Daniel e tantos outros que é melhor não tentar listar todos.

Por fim, agradecimentos especiais para Marcelo Mignoni, hoje Mestre, mas que era mestrando no período em que estava trabalhando neste projeto e que tanto me auxiliou.

SUMÁRIO

1. Resumo.....	1
2. Objetivos.....	2
3. Revisão Bibliográfica.....	3
3.1. Mecanismo de polimerização e etapas catalíticas.....	4
3.2. Nanocompósitos poliméricos e silicatos lamelares (argilas).....	6
3.3. Síntese de nanocompósitos polímero-argila.....	8
3.3.1. Intercalação/esfoliação por polimerização <i>in situ</i>	9
3.3.2. Esfoliação/intercalação via solução.....	10
3.3.3. Intercalação por fusão.....	11
3.4. Propriedades físicas de nanocompósitos poliméricos.....	11
4. Metodologia.....	12
4.1. Síntese do ligante 1,4- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina.....	13
4.2. Síntese do complexo dicloro(dimetoxietano)níquel (II) - Ni(DME)Cl ₂	14
4.3. Síntese do complexo 1,4- <i>bis</i> (2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminaníquel (II).....	13
4.4. Pré-tratamento térmico das argilas Montmorillonita KSF [®]	15
4.5. Polimerização do etileno com e sem a presença de argila ativada.....	16
4.6. Métodos utilizados na caracterização dos nanocompósitos.....	17
4.6.1. Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV).....	18
4.6.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	19
4.6.3. Análise Termo-Gravimétrica (TGA).....	20
4.6.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	21
5. Resultados e Discussão.....	23
6. Conclusões.....	29
7. Referências Bibliográficas.....	31

1. Resumo

Este trabalho teve como foco a síntese de nanocompósitos de Polietileno-Argila, utilizando como argila a montmorillonita sódica (KSF[®]), em conjunto com o co-catalisador alquilalumínio TMA (trimetilalumínio) e a diimina 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina com níquel complexado, em reator Parr de aço inoxidável. A polimerização foi realizada *in situ* com diversos percentuais de argila, assim como sem a presença desta, com o objetivo de determinar a influência da argila nas propriedades térmicas e mecânicas do polímero. As técnicas utilizadas na caracterização dos produtos foram: Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termo-Gravimétrica (TGA) e Análises Termodinâmico-Mecânicas (DMA).

Através dos resultados das análises de IV foi possível determinar um aumento na cristalinidade do polímero com o aumento do teor de argila, evidenciada pelo aumento da intensidade da banda a 730 cm⁻¹. As análises de DSC confirmaram o aumento da cristalinidade previsto pelo IV, além de, em combinação com os dados obtidos por TGA, indicarem uma melhora considerável nas propriedades térmicas do composto. Já as análises de DMA evidenciaram melhora nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PE na presença de argila. Estes resultados são um indicativo da ocorrência de intercalação e possível esfoliação da argila na matriz polimérica durante o processo de polimerização do etileno.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanocompósitos de Polietileno-Argila na presença de argila montmorillonita sódica (KSF[®]) *in situ*, cuja polimerização foi catalisada pelo complexo formado pela diimina 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina com níquel complexado e o co-catalisador TMA (trimetilalumínio) e analisar a influência da presença e do teor de argila no sistema reacional nas propriedades térmico-mecânicas do nanocompósito, comparando-as com as do polímero puro.

3. Revisão Bibliográfica

O Polietileno é o polímero comercial de maior utilização, presente na maioria dos recipientes plásticos (como potes, embalagens, etc), entre outras aplicações. Sendo parcialmente cristalino e flexível, as propriedades do polietileno são diretamente relacionadas às quantidades relativas das fases cristalinas e amorfas.

Brookhart e colaboradores^[1], sintetizaram pela primeira vez catalisadores a base de níquel-diiminas, para processos de polimerização de etileno, fornecendo como resultado, polímeros altamente ramificados de alto peso molecular sem tornar necessário a adição de co-mônômeros. Tanto as propriedades dos polímeros, como as térmico-mecânicas e a cristalinidade, quanto a produtividade, dependem da estrutura do catalisador, do co-catalisador, da temperatura e da pressão de polimerização utilizadas^[2,3].

A invenção de nanocompósitos de nylon/montmorillonita (MMT) por pesquisadores da Toyota, nos anos 90^[4], impulsionou o estudo de materiais nanocompósitos de polímero reforçado com MMT^[5]. A principal motivação é que, mediante adição de pequena quantidade de argila com no mínimo uma das dimensões na ordem de nanômetros, durante o processo de polimerização (*in situ*), pode ocorrer intercalação e esfoliação do polímero na argila, gerando assim nanocompósitos de argila e polímero, com alteração nas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas do material resultante, tais como resistência à flamabilidade, barreira para passagem de gases, cristalinidade, temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea^[6], todas propriedades de grande interesse comercial.

Nanocompósitos polímero-argila podem ser obtidos por três métodos diferentes: via solução, por fusão e polimerização com a argila *in situ*. O método via solução baseia-se em dissolver o polímero em um determinado solvente e misturar ao mesmo a argila dispersa neste mesmo solvente. Tal método apresenta algumas dificuldades: exige a escolha de um solvente no qual o polímero seja solúvel, o que nem sempre é possível e utiliza grandes quantidades de solvente para dissolução do polímero obtido. Já por fusão, mistura-se o polímero fundido à argila, o que pode causar perda nas

propriedades físico-químicas do polímero. Outro método, já utilizado na obtenção dos nanocompósitos, é a polimerização utilizando a argila *in situ* no meio reacional, que elimina as dificuldades vistas nos métodos anteriores. Neste trabalho, foi usado o método *in situ*, utilizando 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina com níquel complexado ativado por TMA, com a argila KSF[®], com diferentes percentuais em massa da argila no polímero obtido.

3.1. Mecanismo de polimerização e etapas catalíticas

A participação do catalisador, que envolve um composto de coordenação, em reações de polimerização pode ser dividida em diversas etapas, que podem ocorrer sequencialmente ou simultaneamente. Uma dessas etapas é a coordenação de ligantes ao complexo. Complexos utilizados como catalisadores requerem uma estrutura lábil, para que ocorram eventuais trocas de ligantes necessárias durante o processo. Para tanto, os complexos utilizados contêm um sítio de coordenação livre, ou fracamente coordenado (Figura 1).

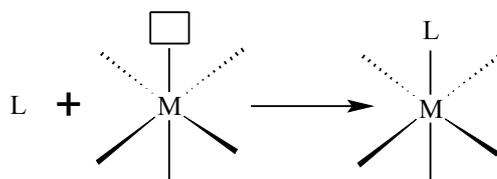


Figura 1. Coordenação do ligante L ao complexo, onde M é o metal.

Outra etapa comum é adição oxidativa (Figura 2), na qual uma molécula sofre dissociação e seus fragmentos se coordenam aos sítios livres do metal (que sofre oxidação). O processo contrário é conhecido como eliminação redutiva.

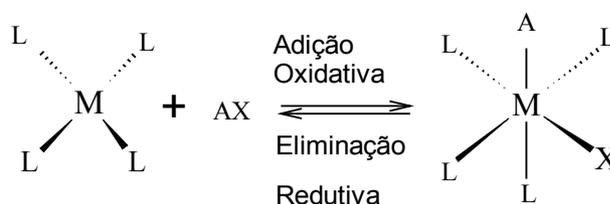


Figura 2. Adição oxidativa e eliminação redutiva ao complexo.

A etapa inserção/migração ocorre em complexos insaturados e corresponde à coordenação

do monômero com o metal, quando ocorre a migração de um ligante, geralmente um hidreto, do complexo metálico para o monômero, que se torna então um ligante alquila (Figura 3). O processo inverso é a β -eliminação, importante etapa de terminação da cadeia e do processo de polimerização (Figura 4).



Figura 3. Formação de um ligante alquila por inserção/migração.

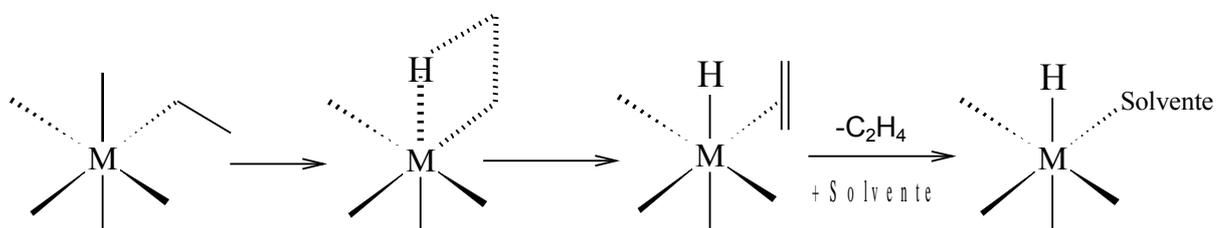


Figura 4. β -Eliminação de um hidrogênio.

Tendo em vista os processos acima mencionados, o mecanismo de reação proposto^[7] para a polimerização do etileno usando complexos de Ni(II)-diimina está demonstrado na Figura 5, no qual é possível observar que o processo ocorre por etapas, primeiramente com a alquilação do metal do complexo, gerando um sítio livre no metal, o que permite a coordenação do etileno, que se transforma em um ligante alquila na etapa de inserção/migração. Após ocorre o crescimento da cadeia por meio de repetidos processos de β -eliminação e inserção/migração. No final, ocorre a terminação por β -eliminação e regeneração do catalisador.

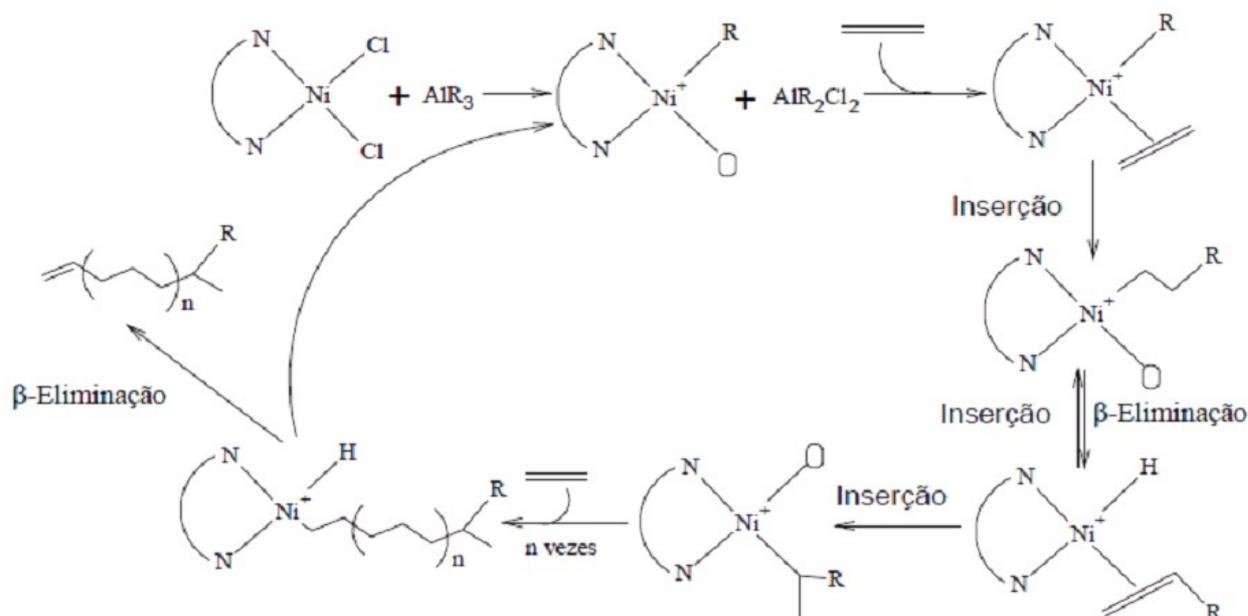


Figura 5. Mecanismo proposto para polimerização do etileno.

Observe que, na primeira etapa do mecanismo, ocorre a ativação do complexo catalítico devido à presença de um co-catalisador, geralmente um alquilalumínio, como o trimetilalumínio (TMA), que gera sítios livres no complexo catalítico, atuando como agente redutor e alquilante, pela formação de haletos de alquilalumínio, que são ácidos de Lewis, que por sua vez estabilizam o complexo catalítico pela formação de complexos bimetalicos, como representado na Figura 6.

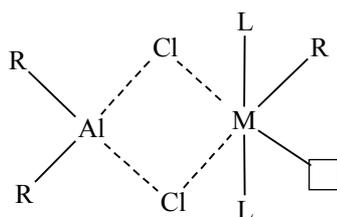


Figura 6. Complexo bimetalico cataliticamente ativo.

3.2. Nanocompósitos poliméricos e silicatos lamelares (Argilas)

Nanocompósitos são combinações entre uma matriz e partículas que atuam como enchimento, na escala de nanômetros^[8]. Podem ser obtidos nanocompósitos com três, duas ou apenas uma dimensão em escala nanométrica encontrada nas partículas dispersas na matriz. Um exemplo de nanocompósitos com apenas uma dimensão nanométrica são polímeros (matriz) com

argila esfoliada (enchimento com dimensões em nanômetros). Enchimentos comumente utilizados em nanocompósitos poliméricos são zeólitas^[9] e a sílica^[10]. Já foi observado que, matrizes poliméricas na presença de enchimentos com dimensões na ordem de 1 a 100 nm apresentam melhorias nas suas propriedades em comparação com outros compósitos^[11]. Em geral, nanocompósitos poliméricos são obtidos pela intercalação de polímeros em silicatos, como argilas (silicatos lamelares) sintéticas ou naturais^[12].

Argila^[13] é definida como um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido com água apresenta plasticidade, constituída principalmente por minerais argilosos cristalinos (silicatos de alumínio e/ou magnésio hidratados de estrutura laminar ou fibrosa^[14]), mas podendo conter também outros minerais, como calcita, dolomita e quartzo, além de impurezas e matéria orgânica. A argila utilizada neste trabalho é a KSF[®], que é a argila montmorillonita ácida (protonada). A montmorillonita foi descoberta em 1847 na França (Montmorillon) por Damour e Salvétat. Sua estrutura é dada na Figura 7. As lâminas de argila possuem uma deficiência de cargas positivas, que é compensada pelos cátions presentes entre as lâminas. A carga negativa da argila é definida como capacidade de troca catiônica (CTC), já que os cátions que compensam estas cargas (e que estão entre as lamelas) podem ser trocados de forma reversível. Em outras palavras, a CTC indica o teor de cátions que podem ser trocados e são indicados por milimol do cátion por 100 g de argila. A natureza do cátion influencia no espaçamento interlamelar. O espaçamento-d (d-spacing) indicado na Figura 7 é a soma da espessura da camada e do espaçamento interlamelar. A fórmula teórica da montmorillonita é dada pela Equação (1) onde x é carga da lâmina^[15].

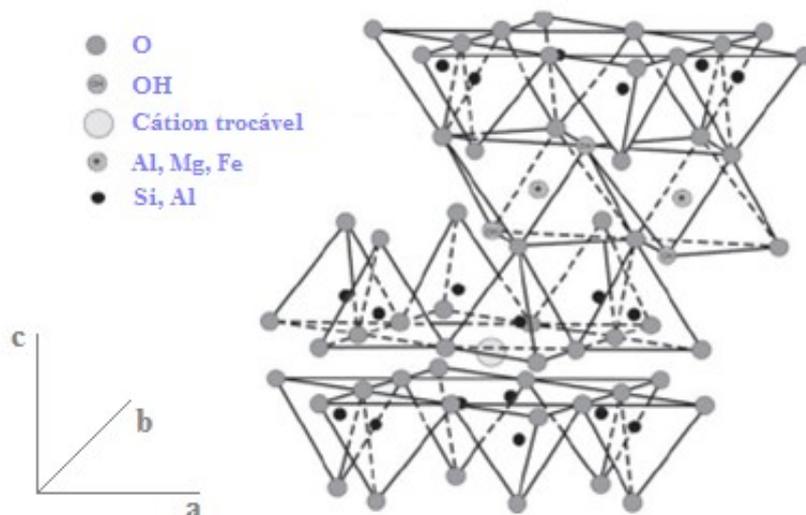
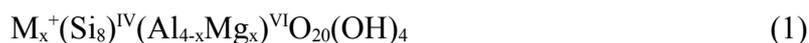


Figura 7. Estrutura da Montmorillonita sódica. Na KSF, o íon entre as lamelas é o H⁺.

Principalmente no caso de argilas naturais, observa-se que é possível obter polímeros com maior viscosidade^[16], aumento da resistência à flamabilidade^[17] e melhoria nas propriedades mecânicas^[18], além de melhoria no comportamento como barreira para passagem de gases^[16], entre outras. Além do uso da argila como enchimento convencional (formando microcompósitos sem intercalação do polímero) e na forma intercalada (nanocompósito), ainda é possível obter nanocompósitos em que ocorre a esfoliação da argila^[19] (Figura 8), pois o aumento da área de contato aumenta as interações polímero-argila, causando uma modificação maior nas propriedades de interesse do nanocompósito quando comparado com o material sem adição de argila.

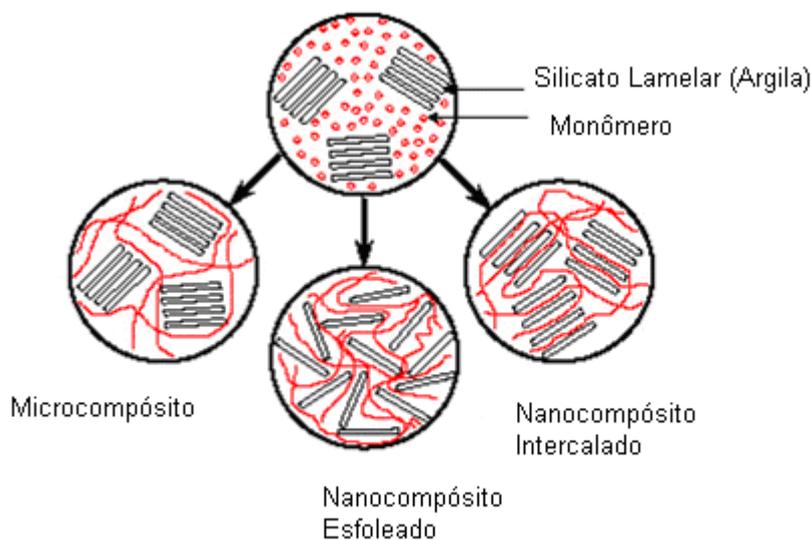


Figura 8. Estruturas idealizadas dos compósitos de polímero-argila.

3.3. Síntese de nanocompósitos polímero-argila

Os três métodos principais utilizados na obtenção de nanocompósitos polímero-argila são: intercalação/esfoliação por polimerização *in situ*; intercalação por fusão do polímero e intercalação/esfoliação em solução.

3.3.1. Intercalação/Esfoliação por polimerização *in situ*

A polimerização *in situ* foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero-argila, inclusive para obtenção do polietileno^[20]. Primeiramente, a argila é inchada com o monômero, o que demanda tempo e depende da temperatura, da polaridade do monômero e do tratamento a que foi submetido a superfície da argila. Após, dá-se início à polimerização, que ocorre entre as camadas de argila, ocasionando a esfoliação, conforme representado na Figura 9.

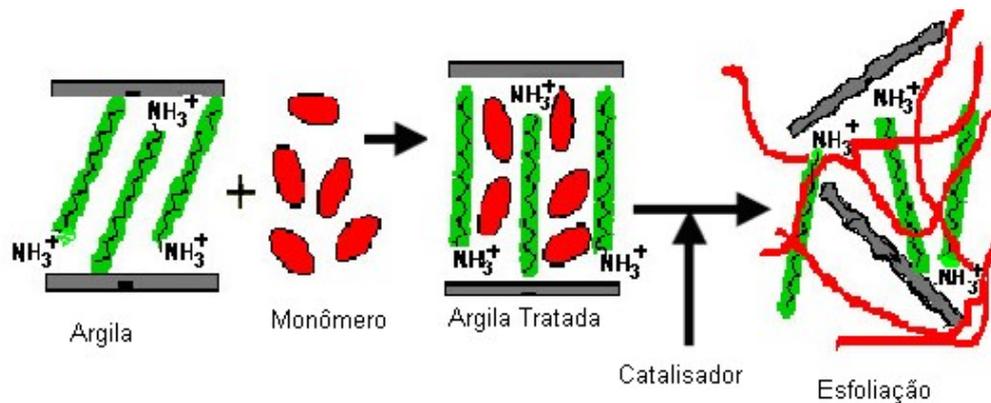


Figura 9. Representação esquemática de preparação de nanocompósitos polímero-argila por polimerização *in situ*.

No caso de se utilizar complexos de coordenação como catalisadores, pode-se impregnar a argila com o mesmo, desta forma o catalisador ficará entre as lamelas da argila (Figura 10), de forma que é possível verificar que tal metodologia resulta na esfoliação da argila na obtenção do polietileno^[21]. Recentemente, He et al^[22] propuseram uma nova estratégia, na qual utilizava-se um catalisador níquel α -diimina e $AlEt_3$ como co-catalisador, com a função de ativar a argila (Figura 11).

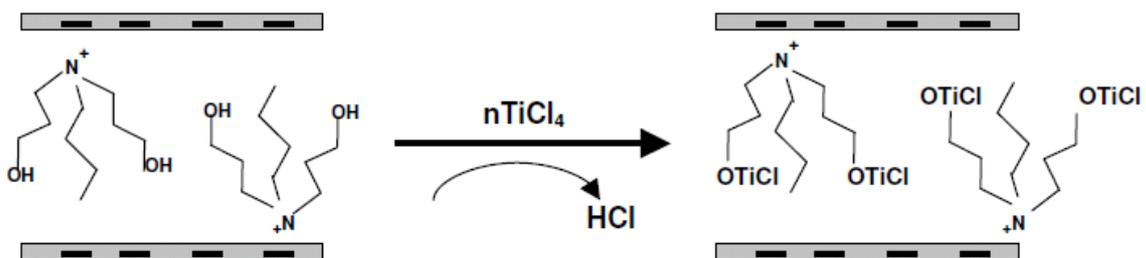


Figura 10. Representação do catalisador impregnado entre as lamelas de argila (catalisador suportado).

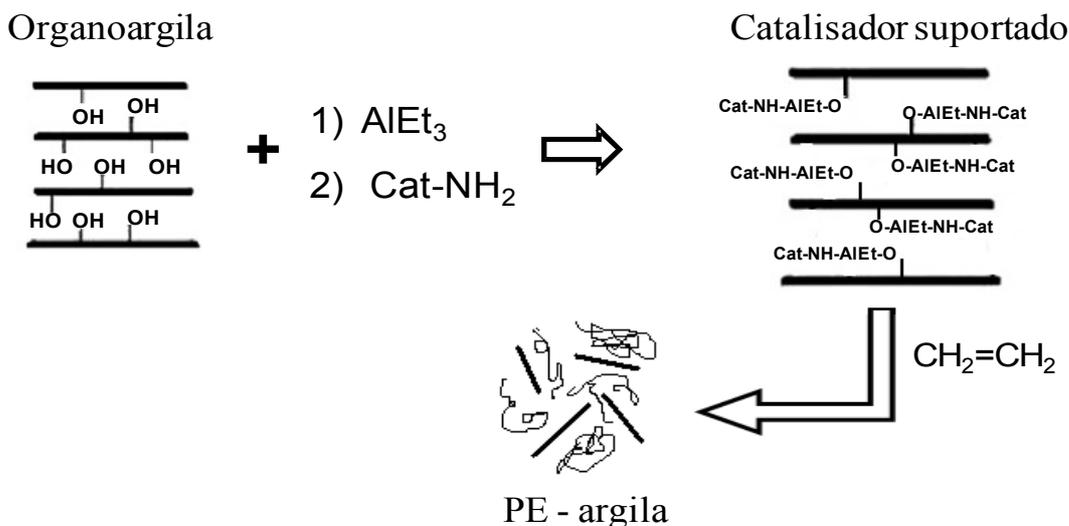


Figura 11. Esquema representativo do método utilizado por He *et al*^[22].

3.3.2. Esfoliação/intercalação via solução

O método em solução baseia-se em, primeiramente, dispersar a argila num solvente polar, para que inchem ao serem tratadas com alquilamônios. Após, adiciona-se o polímero previamente dissolvido no mesmo solvente. Ocorre então a dispersão da argila no polímero, o que pode levar à intercalação do polímero nas camadas de argila^[23], depois evapora-se o solvente, como representado pela Figura 12. Esta técnica foi muito utilizada em polímeros solúveis em água^[8], como a polivinilpirrolidina (PVPyr)^[24].

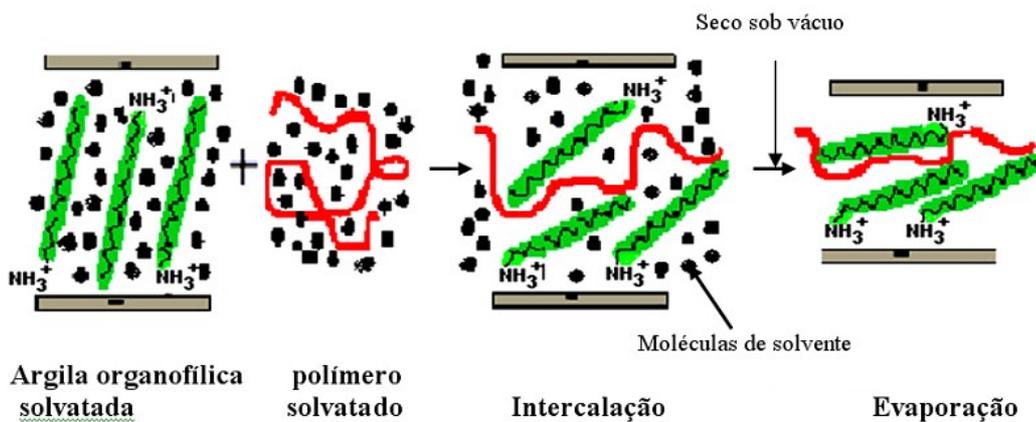


Figura 12. Representação esquemática de preparação de nanocompósitos poliméricos em solução.

3.3.3. Intercalação por fusão

Neste método, geralmente utiliza-se argila tratada organicamente (organoargila), embora Balazs *et al*^[25] demonstraram que é possível haver intercalação com argila natural, desde que o polímero tenha um grupo funcional terminal, que interaja com a argila. Na intercalação por fusão, o polímero é fundido e misturado à organoargila (Figura 13), obtendo-se assim o nanocompósito com argila intercalada. Nanocompósitos de Polietileno^[17] e poliestireno^[26] já foram sintetizados usando este método.

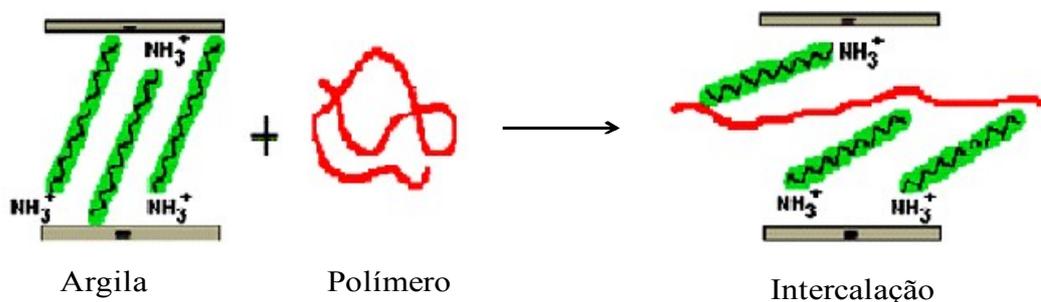


Figura 13. Representação esquemática de preparação de nanocompósitos polímero-argila por fusão.

3.4. Propriedades físicas de nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos polímero-argila apresentam modificações consideráveis nas propriedades mecânicas quando comparadas com polímeros convencionais. Abdalla *et al*^[18] e Chiou *et al*^[27] observaram aumento no módulo de elasticidade em relação a polímeros sem argila, para teores de argila menores do que 5%. Já uma quantidade de argila muito elevada pode levar à perda das melhorias nas propriedades mecânicas. Zhang e Wilkie^[28] demonstraram que com o aumento do percentual de argila ocorre uma redução na resistência mecânica no polietileno e no polipropileno, devido a redução da plasticidade do nanocompósito.

O decréscimo considerável da permeabilidade a gás ou líquido dos nanocompósitos também é uma das grandes vantagens dos nanocompósitos polímero-argila. Foi primeiro reportado pelos pesquisadores da Toyota^[29] que seus nanocompósitos poliamida 6-argila tinham uma taxa de absorção de água reduzida em 40% quando comparado com o polímero puro. Esta propriedade de

barreira é atribuída ao aumento da tortuosidade da difusão através de uma seção transversal do nanocompósito. Como ilustrado na Figura 14, o fator de tortuosidade^[30], definido como $\tau = d'/d$, aumenta na presença de enchimentos que possam atuar como barreiras, aumentando o d' , onde d é o percurso a ser percorrido no polímero puro e d' é o percurso a ser percorrido no nanocompósito. Em outras palavras, para difundir através do material, o gás ou líquido deve percorrer um caminho mais tortuoso em relação ao que teria num polímero convencional devido às lamelas de argila.

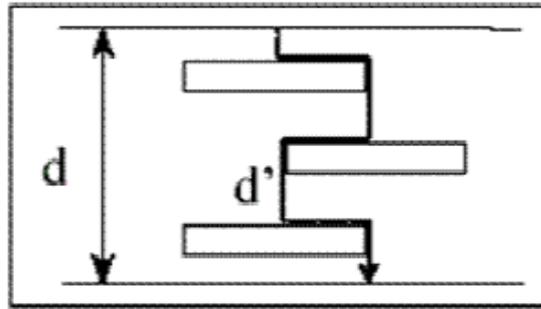


Figura 14. Representação do aumento da propriedade de barreira em um nanocompósito.

Os nanocompósitos apresentam otimização das propriedades térmicas, como resistência à flamabilidade, retardamento de propagação de chama, alteração na temperatura de degradação (decomposição), entre outras, em comparação com os polímeros convencionais. Esta estabilidade térmica é atribuída à diminuição da permeabilidade do oxigênio e permeabilidade/difusibilidade de produtos voláteis que causam ou aceleram a decomposição, devido à presença de argila incorporada na matriz. Porém, estas melhorias são observadas até teores de argila de cerca de 5%^[31]. Calgano *et al*^[32] demonstraram um aumento na temperatura de cristalização (T_c) do PET quando obtidos nanocompósitos pelo método da intercalação por fusão, utilizando argilas Cloisite[®] 15A, 30B e 10A. Araújo *et al*^[33] prepararam nanocompósitos de montmorillonita sódica e montmorillonita modificada com sais de amônio quaternário, também por intercalação por fusão, para o polietileno, obtendo uma maior estabilidade térmica.

Outro conjunto de propriedades que sofrem alteração em nanocompósitos são as óticas. Os compósitos tradicionais tendem a ser muito opacos por causa do espalhamento da luz pelas partículas ou fibras inseridas dentro da matriz^[34]. Em nanocompósitos, como essas partículas tem dimensões muito pequenas, em escala nanométrica, esses materiais são altamente transparentes. Análises de UV visível do PVA puro^[34] e em nanocompósitos com MMT variando de 4 a 10% demonstraram que os nanocompósitos têm uma alta transparência à luz visível, assim como o PVA puro, ao contrário dos compósitos tradicionais (microcompósitos).

4. Metodologia

Para a síntese do polímero, foi necessário sintetizar o precursor catalítico 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina com níquel complexado, obtendo-se primeiramente o ligante 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina e o composto dicloro(dimetoxietano)níquel (II) em separado, após reagindo ambos entre si para obtenção do precursor catalítico de interesse.

4.1. Síntese do ligante 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina

Uma certa quantidade de acenaftenoquinona (9,0 mmol; MM=182,18 g.mol⁻¹; Sigma-Aldrich; 96%) foi misturada com com 2,6-diisopropilanilina (19,1 mmol; MM = 177,29 g.mol⁻¹; ρ = 0,939; Aldrich; 90%) na presença de álcool metílico como solvente (55 mL; Vetec; P.A.) e ácido fórmico (1 mL; Aldrich) sob agitação e atmosfera inerte de argônio por 24 horas. O meio reacional atingiu uma coloração alaranjada. Após, o sistema foi filtrado em filtro Schlenk e o sólido retido lavado com álcool metílico. O filtrado teve o volume reduzido sob vácuo, agitação e aquecimento (para recuperar ligante ainda solubilizado no álcool metílico) e foi refeita a filtração utilizando o mesmo filtro Schlenk. O sólido retido em ambos os casos é o ligante de interesse, por último transferido para um frasco Schlenk e seco sob vácuo até peso constante. A reação de síntese está representada na Figura 15.

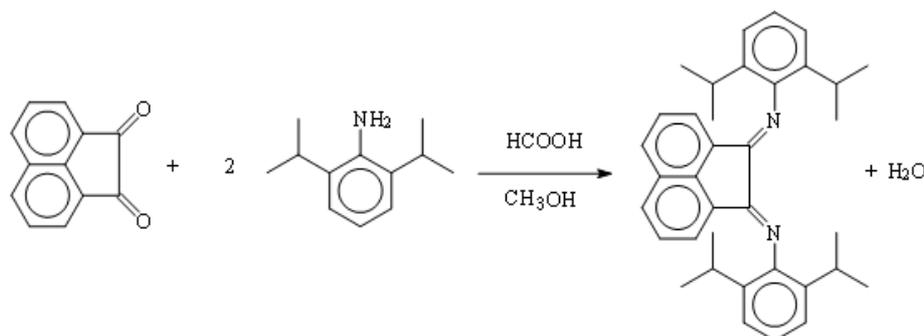


Figura 15. Reação de síntese do ligante 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina.

4.2. Síntese do complexo dicloro(dimetoxietano)níquel (II) - Ni(DME)Cl₂

Uma determinada quantidade de NiCl₂.6H₂O (MM = 237,7 g.mol⁻¹; Aldrich) foi parcialmente desidratada, até a perda de quatro H₂O, acompanhando-se pela mudança de coloração de esverdeada (característica do NiCl₂.6H₂O) para amarelada, correspondente ao NiCl₂.2H₂O e confirmando-se pela variação de massa correspondente a perda das moléculas de água. Em seguida, é pesada uma quantidade de NiCl₂.2H₂O (4,8g; MM=165,7 g.mol⁻¹) num Schlenk e mantida sob refluxo por duas horas à 80°C na presença de 1,2-dimetoxietano (14,8 mL; Aldrich; 99%; seco com Na⁰ e destilado) e trietilortoformiato (1,0 mL; Aldrich; 99%; seco com CaCl₂ e destilado), para obtenção do Ni(DME)Cl₂ - dicloro(dimetoxietano)níquel (II) - que foi posteriormente filtrado em filtro Schlenk, sob argônio, e lavado com 1,2-dimetoxietano (10 mL) e hexano (10 mL; Vetec P.A.; seco com Na⁰ e destilado). Por último, o Ni(DME)Cl₂ é seco sob vácuo cuidadosamente para evitar que o ligante seja removido do complexo e mantido sob atmosfera inerte de argônio.

4.3. Síntese do complexo 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminaníquel (II)

O ligante diimina (2,3 g; 4,6 mmol) previamente preparado foi dissolvido em diclorometano (seco com P₂O₅ e destilado) em um Schlenk sob atmosfera inerte (argônio). O Ni(DME)Cl₂ (1,0 g; 4,6 mmol) foi suspenso em diclorometano nas mesmas condições que o ligante. A solução de ligante em diclorometano foi adicionada sobre a suspensão de Ni(DME)Cl₂ sob atmosfera inerte (argônio), agitação constante e temperatura ambiente por 24 horas, ocorrendo assim a complexação do níquel na diimina. O solvente foi evaporado sob vácuo e o sólido foi lavado com hexano e seco sob vácuo até peso constante. A Figura 16 representa a reação entre o ligante diimina e o Ni(DME)Cl₂.

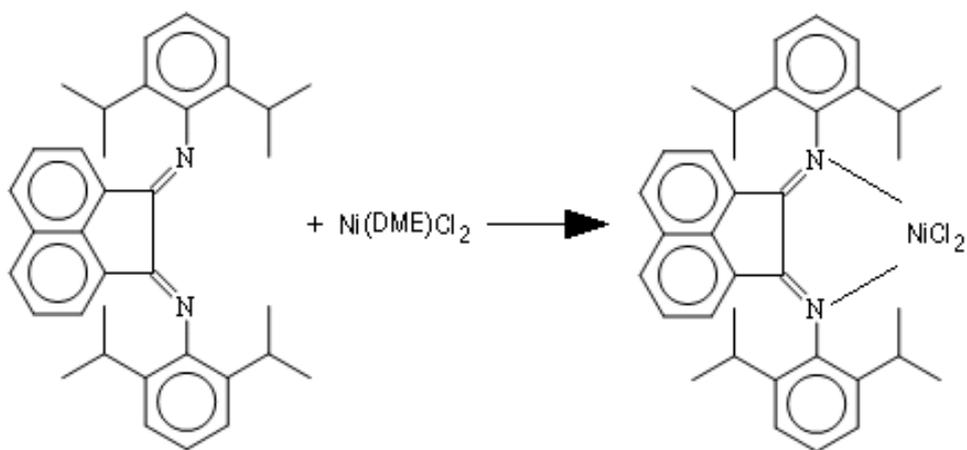


Figura 16. Reação de síntese do complexo 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenediiminaníquel(II).

4.4. Pré-tratamento térmico das argilas Montmorillonita KSF[®]

A argila Montmorillonita KFS[®] utilizada nas reações de polimerização sofreu um pré-tratamento térmico para sua ativação, que consiste na secagem da mesma, com o intuito de remover a água contida na argila, para evitar que o alquilante utilizado (trimetilalumínio) seja desativado pela água. A ativação foi realizada em porções pequenas, para evitar estocagem longa (impedindo, assim, a reabsorção de água na argila armazenada). Para isso, inicialmente, cerca de 1g da KSF[®] foi mantida em estufa a vácuo por 10h. Após, utilizou-se um forno, marca Sanchis, acoplado a uma bomba turbo molecular de alto vácuo, que reduziu a pressão até o valor de cerca de 10⁻² mbar durante o tratamento térmico, com a temperatura sendo mantida em 80°C por 24 horas, sob atmosfera inerte, durante o tratamento. A Figura 17 demonstra a curva de temperatura utilizada no processo de ativação da argila.

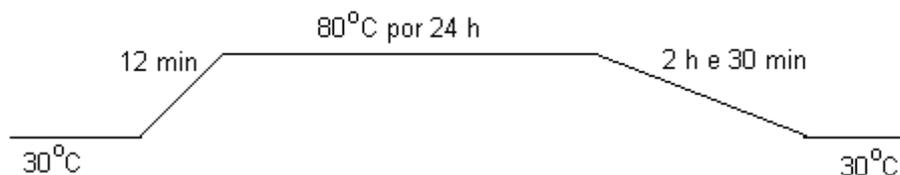


Figura 17. Representação da programação de temperatura do processo de ativação da argila.

4.5. Polimerização do etileno com e sem a presença da argila ativada

O método de polimerização planejado fundamenta-se no princípio de que o alquilante utilizado penetrasse entre as lamelas da argila, forçando com que a reação ocorra, em grande parte, entre as lâminas desta, esfoliando a argila e aumentando consideravelmente a cristalinidade do polímero obtido. A rota de polimerização utilizada assemelha-se com a proposta por He *et al*^[22], porém, o complexo não é suportado diretamente na argila, e sim penetra entre as suas lamelas^[35]. A Figura 18 demonstra o processo de polimerização utilizado.

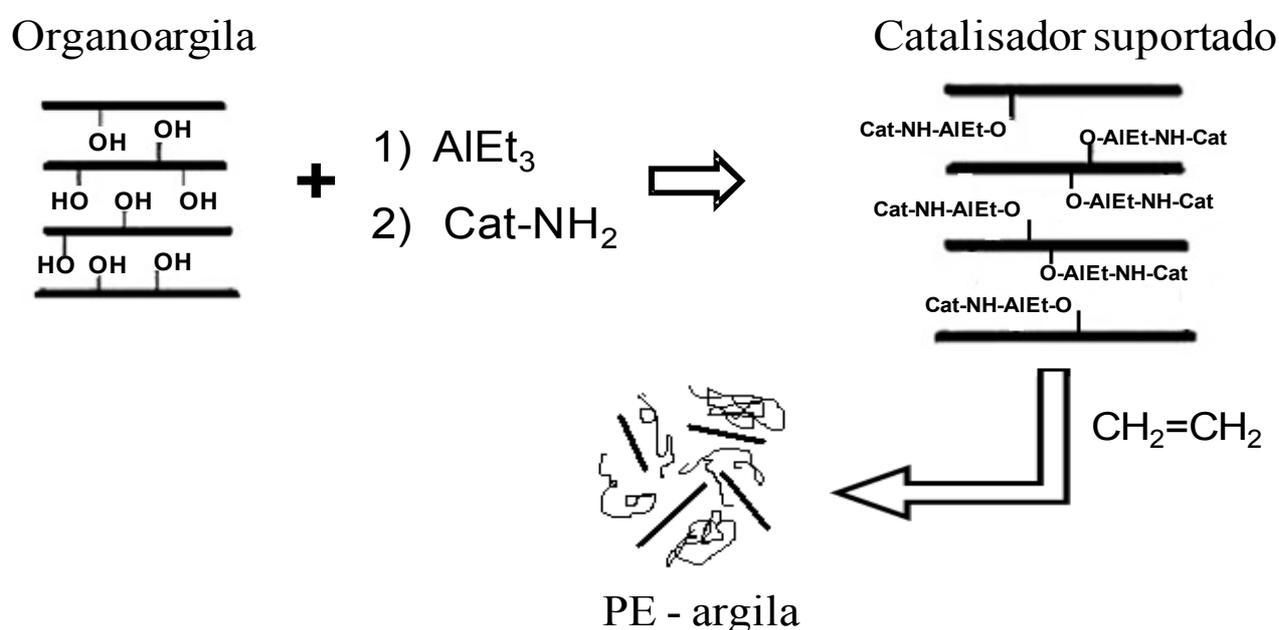


Figura 18. Processo de polimerização proposto por He *et al*^[22].

A pressão de eteno utilizada durante as reações foi de 5 atm, com o reator mantido num banho termostático a 10°C e o tempo utilizado foi de 1 hora de polimerização. Utilizou-se um reator Parr de aço inoxidável de 400 mL, previamente resfriado a vácuo (para não conter oxigênio ou água). Após resfriado, o reator foi mantido sob atmosfera de argônio quando foram adicionados ao reator o ciclohexano (90 mL; seco com Na^0 e destilado), o agente alquilante trimetilalumínio (TMA), previamente diluído a 10% em volume em ciclohexano, na razão de alumínio/níquel ($[\text{Al}]/[\text{Ni}]$) de 200 (cerca 1,9 mL de TMA 10% v/v em ciclohexano). Quando a reação de polimerização foi realizada na presença de argila KSF[®], essa foi suspensa nos 90 mL de ciclohexano citados

anteriormente e o reator foi agitado por 1 hora antes da adição do eteno (este tempo de pré-contato para que o alquilante penetrasse na argila).

Em seguida, eteno foi adicionado ao sistema durante 5 minutos (pressão de eteno de 5 atm), para que saturasse de eteno o solvente. A pressão do sistema foi reduzida à ambiente e adicionou-se o complexo Ni-diimina (10 μ mol) dissolvido em ciclohexano (10 mL, perfazendo um total de 100 mL de ciclohexano no sistema reacional). A reação foi então mantida sob banho termostático, agitação e pressão constante de eteno (5 atm) por 1 hora. O reator foi despressurizado e vertido etanol acidificado (HCl 5%) sobre o meio, para precipitação do polímero, em seguida filtrado à pressão reduzida e lavado com água e etanol, depois colocado em estufa à vácuo a 60°C até peso constante. O teor de argila no polímero resultante foi calculado como o percentual de massa de argila adicionada ao sistema reacional em comparação com a massa total de polímero obtida (confirmada por TGA). Calculou-se também a produtividade do processo de polimerização, definida como a massa de polímero obtido em kg, dividido pelo número de mols de Ni (níquel) utilizados na síntese e pelo tempo de reação em horas. Já a frequência de rotação, também calculada, é definida como o número de mols de eteno consumidos na síntese, pelo número de mols de níquel e pelo tempo de reação em segundos, fornecendo como unidade Hertz (Hz). A frequência de reação indica o número de mols de eteno consumidos para cada mol do metal presente no sistema em cada período de 1 segundo.

O polímero resultante foi homogeneizado por prensagem em prensa Carver, modelo 3710-ASTM, com temperaturas entre 80°C e 130°C, e pressões entre 5 e 10 toneladas, sendo o processo repetido diversas vezes. Em parte do polímero obtido foi adicionado antioxidante IB215[®] na ordem de 0,2 mg de antioxidante por grama de polímero para as análises de DMA. Para os polímeros obtidos com argila *in situ* no meio reacional, o teor de argila foi calculado como sendo a porcentagem em massa de argila adicionada ao sistema no momento da reação em relação ao rendimento total, em massa, de polímero obtido.

4.6. Métodos utilizados na caracterização dos nanocompósitos

Os métodos utilizados para caracterizar os nanocompósitos de polietileno obtidos foram: Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termo-Gravimétrica (TGA) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), sendo as análises em questão as escolhidas por determinar justamente a cristalinidade e propriedades térmicas e

termodinâmico-mecânicas, nas quais eram esperadas alterações devido ao processo de polimerização ocorrer entre as lamelas de argila.

4.6.1. Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho é útil para se obter os modos vibracionais excitados de um conjunto de ligações, uma vez que as frequências observadas são correspondentes às energias exigidas a serem absorvidas para atingir determinados modos vibracionais excitados. Estas frequências são, portanto, características de determinados grupos funcionais, o que permite que a presença de uma ou mais dessas frequências (ou, mais comumente, bandas) sejam usadas para determinar a presença de grupos funcionais específicos na amostra. O gráfico obtido relaciona a intensidade de radiação pela frequência, e recebe o nome de espectrograma de IV. O princípio da técnica consiste em irradiar a amostra com radiação na faixa do infravermelho, medindo a absorção de energia pela amostra irradiada.

Os espectrofotômetros comumente empregados utilizam o método da Transformada de Fourier (FTIR). Este método utiliza um sistema óptico interferométrico que modifica o sinal, obtendo-se como resposta no detector uma função cosseno, da qual pode-se obter os sinais relativos a todo o espectrograma de uma vez só, sem necessidade de dispersão, mediante análise de Transformadas de Fourier.

Para as análises das amostras poliméricas obtidas por infravermelho, foi necessário preparar filmes de espessura homogênea (de 0,1 μm a 0,2 μm), utilizando a prensa Carver, modelo 3710-ASTM, com temperaturas entre 80°C e 130°C, e pressões entre 5 e 10 toneladas. O modelo de espectrofotômetro utilizado foi o FTLA 2000-100 com 64 scans e resolução de 2 cm^{-1} . As principais bandas de interesse consistem nas bandas de 1370 cm^{-1} , característica de PE obtidos com níquel-diiminas, pois é atribuída a deformações angulares simétricas dos grupos metilas sendo proporcional a quantidade de ramificações, e as bandas de 720-730 cm^{-1} atribuídas às deformações angulares assimétricas dos grupos metilênicos da cadeia principal, sendo que a banda a 730 cm^{-1} aparece somente em regiões cristalinas.

4.6.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na DSC, é possível medir a capacidade calorífica específica de uma amostra e suas variações entálpicas^[19], relacionando estas variações com transformações como mudanças de estado, entre outras. O método consiste em aplicar um determinado programa de temperatura, medindo-se o fluxo de energia fornecida. Relacionando o fluxo de energia com a temperatura, é possível obter os pontos em que ocorrem transições térmicas, ou as entalpias relacionadas a estas transições, como a transição vítrea, fusão, amolecimento ou cristalinidade.

O programa de temperatura utilizado nas análises de DSC foi o seguinte: a temperatura foi estabilizada a 40°C por 5 minutos, em seguida, uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto até 180°C; outro patamar de temperatura constante, agora de 180°C, por 5 minutos; taxa de resfriamento constante de 10°C por minuto até -20°C; patamar de temperatura constante de -20°C por 5 minutos; repete-se a taxa de aquecimento de 10°C por minuto até 180°C; temperatura constante de 180°C por 5 minutos; nova taxa de resfriamento de 10°C por minuto agora até 40°C e finalizando com um patamar de temperatura de 40°C por 5 minutos. A repetição do processo de aquecimento e resfriamento foi feita para remover a “memória térmica” do material, oriunda do processo de polimerização e prensagem do material. As medidas de interesse obtidas a partir da DSC foram o teor de cristalinidade e a Temperatura de Amolecimento (T_m). A entalpia de fusão do PE padrão é estimada em 293 J.g⁻¹, que é a do padrão de PE 100% cristalino. A cristalinidade dos polímeros (X_c) sintetizados é obtida a partir da entalpia de fusão observada experimentalmente, que é comparada com a do PE 100% cristalino usando como referência. Quanto mais próximo o valor da entalpia de fusão da referência, mais cristalino é o polímero, possibilitando calcular a cristalinidade em valores percentuais. Nas análises utilizou-se o equipamento DSC-2100 (TA Instruments) com fluxo de nitrogênio constante de 70 mL.min⁻¹. A Figura 19 representa o programa de temperatura utilizado na análise DSC.

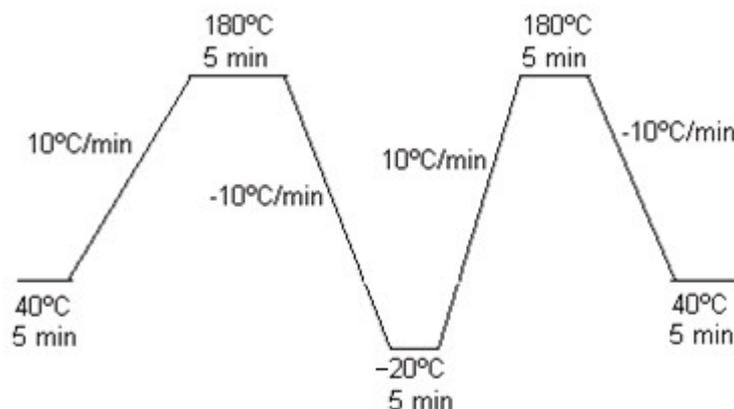


Figura 19. Programa de temperatura utilizado na análise de DSC.

4.6.3. Análise Termo-Gravimétrica (TGA)

A TGA permite observar a variação de massa em função da temperatura. É uma análise utilizada, portanto, para medir a perda de massa devido à volatilização por degradação do material em função do aumento de temperatura, e, por consequência, da estabilidade térmica da amostra^[19]. Essa degradação pode ser oxidativa (na presença de oxigênio) ou não oxidativa (sem a presença de oxigênio). Nas análises executadas, preferiu-se utilizar uma atmosfera não oxidativa (na presença de fluxo de nitrogênio) para determinar a estabilidade térmica da amostra. Através da DTG^[19] (curva da derivada primeira do percentual de massa em função da temperatura), é possível obter a temperatura em que a variação de massa é máxima, sendo esta a temperatura de decomposição do material analisado. Além disso, a integração da curva de DTG fornece a perda de massa durante o processo. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de 10°C por minuto e temperaturas inicial de 40°C e final de 800°C, utilizando o equipamento modelo Q50 V6.4 Build 193, fabricado pela TA Instruments.

4.6.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Nesse ensaio, aplica-se uma tensão ou deformação no corpo de prova (amostra), monitorando-se a resposta fornecida pelo material, a fim de se determinar as propriedades mecânicas no material. O experimento é destrutivo, uma vez que são determinados os pontos limites das propriedades mecânicas da amostra. Nos testes dinâmicos, uma variação senoidal da deformação, ou da tensão, é imposta ao material, e uma variação da tensão necessária à imposição da deformação, ou no segundo caso, a deformação consequente da tensão aplicada, é observada como resposta. Em ambos os casos, a tensão e a deformação devem oscilar de acordo com uma curva do seno, entretanto, com um deslocamento da fase δ entre 0 e $\pi/2$. Se o material for puramente elástico (Hookeano), o deslocamento da fase será 0, mas se esse for viscoso (Newtoniano), o deslocamento será de $\pi/2$ ^[36]. Dentre as propriedades visco-elásticas determinadas nestes testes, estão o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E''), o módulo de resistência (E^*) e o ângulo de fase, normalmente calculado como $\tan\delta$.

Aplicando-se a um material visco-elástico uma deformação oscilatória de acordo com a Equação (2), onde ϵ_0 é a amplitude máxima de tensão, ω é a frequência e t é o tempo; a resposta obtida será a tensão σ , que também variará, de acordo com a Equação (3), mas defasada em função de um ângulo δ , como indicado na Figura 20. Desenvolvendo-se (3), obtêm-se a Equação (4), que pode ser desmembrada em dois componentes: $\sigma_0 \cos(\delta)$, que é a componente em fase com a deformação e está relacionada com a energia elástica armazenada, e $\sigma_0 \sin(\delta)$, que é a componente defasada 90° com a deformação e está relacionada com a energia viscosa dissipada. A equação pode ser ainda rearranjada na forma da Equação (5) definindo-se, assim, as propriedades visco-elásticas, módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''). Por último, obtêm-se a definição de E' e E'' , comparando a Equações (4) e (5), de acordo com a Equação (6) e o módulo de resistência ou módulo de elasticidade complexo (E^*) é obtido pela equação (7).

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t) \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) \cos(\delta) - \sigma_0 \sin(\omega t) \sin(\delta) \quad (4)$$

$$\sigma = \epsilon_0 E' \cos(\omega t) - \epsilon_0 E'' \sin(\omega t) \quad (5)$$

$$E' = \frac{\sigma_0 \cos(\delta)}{\epsilon_0} \quad E'' = \frac{\sigma_0 \sin(\delta)}{\epsilon_0} \quad (6)$$

$$E^* = [(E')^2 + (E'')^2]^{1/2} \quad (7)$$

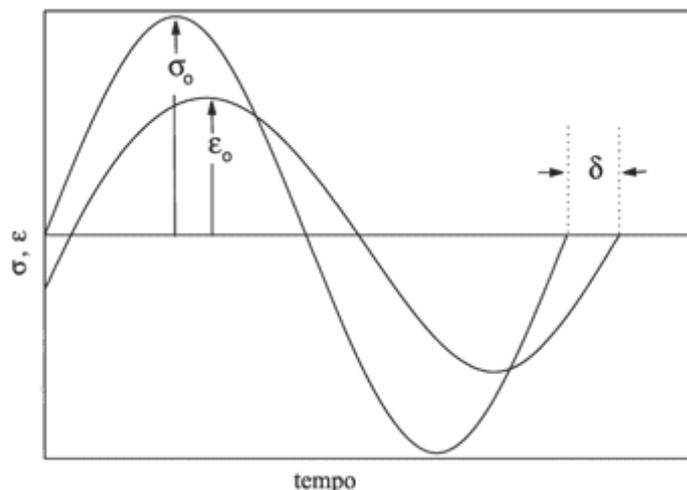


Figura 20. Variação da tensão aplicada e da deformação em função do tempo em uma amostra submetida a uma tensão senoidal.

O módulo de armazenamento representa a energia mecânica armazenada no sistema por ciclo, enquanto que o módulo de perda representa a energia dissipada por ciclo, que pode ser atribuída ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações.

Uma outra propriedade, o ângulo de fase, também conhecida como $\tan\delta$, pode ser calculada como a razão entre os valores de E'' e de E' . O ângulo de fase expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica em calor, e é considerado muito útil na caracterização de sistemas poliméricos^[37].

Nas análises de DMA, o corpo de prova precisa ser previamente preparado. Para tanto, as amostras foram prensadas a temperaturas de 80°C a 130°C, usando a prensa Carver, modelo 3710-ASTM, com pressão de 5 toneladas a 10 toneladas, para se obter filmes homogêneos na faixa de 0,2mm a 0,3mm de espessura, com 10mm de largura e 12mm de comprimento, sendo retangulares. O equipamento utilizado para análise foi DMA TA Instruments no modo elástico, com frequência de 1 Hz e temperatura de trabalho variando de -80°C até 80°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

5. Resultados e Discussão

A Tabela 1 resume os principais resultados obtidos nas polimerizações executadas com diferentes teores de argila Montmorillonita KSF[®] *in situ* no sistema reacional, utilizando o sistema catalítico TMA (trimetilalumínio) e 1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminaníquel (II). O teor de argila está indicado em razão mássica.

Tabela 1. Resultados obtidos nas polimerizações sem e com a presença de argila Montmorillonita

Síntese			DSC		DMA			TGA
% de KSF [®]	F.R. (Hz)	Produtividade kg _{PE} ·mol _{Ni} ⁻¹ ·h ⁻¹	T _m (°C)	X _c (%)	E' (MPa)	E'' (MPa)	E* (MPa)	T _d (°C)
0	16	1.620	-	-	4	0	4	459
1,0	8	780	121	29	52	5	52	464
1,5	7	720	126	31	*	*	*	472
2,5	7	740	123	30	125	13	126	477
5,0	6	560	124	35	408	41	410	463

Resultados das propriedades mecânicas a 25°C

E' (Módulo de armazenamento); E'' (Módulo de perda); E* (Módulo de resistência); * (Ensaio não realizado)

FR (Frequência de Rotação) = (mols de eteno convertidos) / (mols de Níquel x s)

Produtividade = (massa de polímero em kg) / (mols de Níquel x hora)

T_m (Temperatura de amolecimento); T_d (Temperatura de decomposição térmica)

χ_c (cristalinidade)

Primeiramente, observa-se que a presença de argila reduziu drasticamente (cerca da metade do valor original) a frequência de rotação e a produtividade dos polímeros obtidos em comparação com o polietileno sem a presença da argila, porém, não se notam diferenças consideráveis nas mesmas em função da quantidade de argila. Esta diminuição na frequência de rotação pode ser justificada pela reação das hidroxilas presentes na argila com o TMA, consumindo parte dele, sendo que o mesmo é necessário para ativar o complexo de níquel utilizado como catalisador segundo o mecanismo de reação.

No que diz respeito aos resultados obtidos por TGA, referentes à temperatura de decomposição, não observou-se diferenças consideráveis entre a temperatura de decomposição sem e com a presença de argila, o que indica que o método utilizado, no sistema catalítico em questão e com a argila escolhida, não influencia na temperatura de decomposição térmica dos polímeros. As Figuras de 21 à 25 apresentam as curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos preparados em diferentes teores de argila.

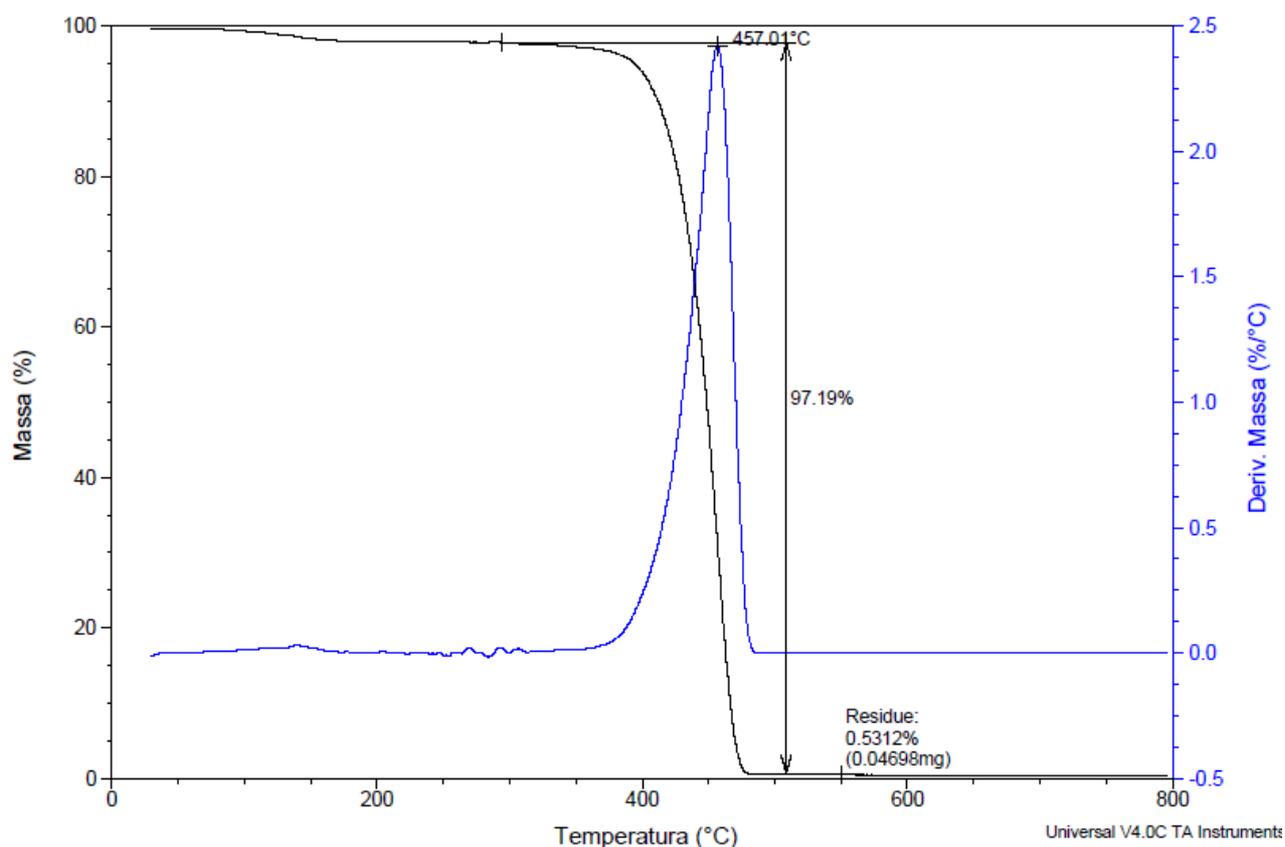


Figura 21. Análise Gravimétrica de um polietileno sem a presença de Argila.

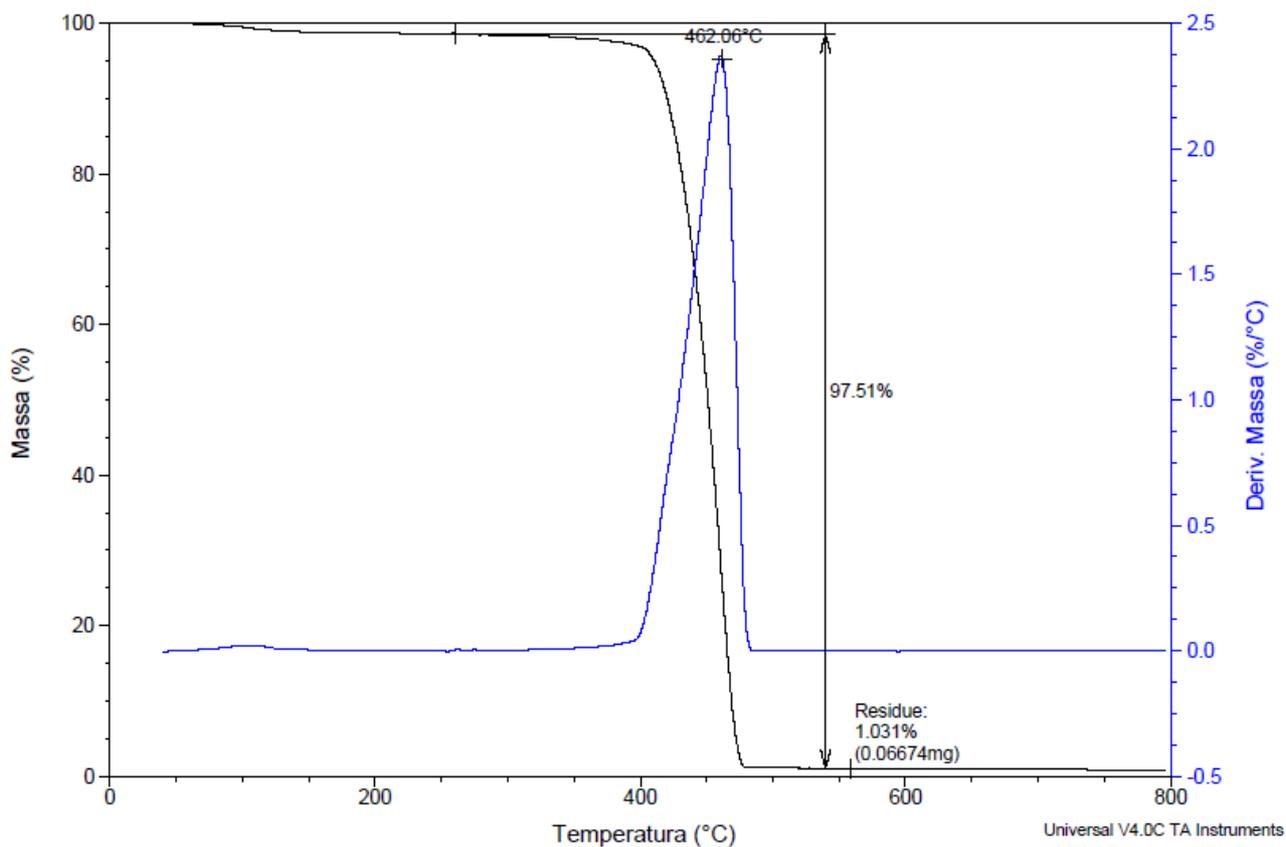


Figura 22. Análise Gravimétrica de um polietileno com 1,0% de argila em massa.

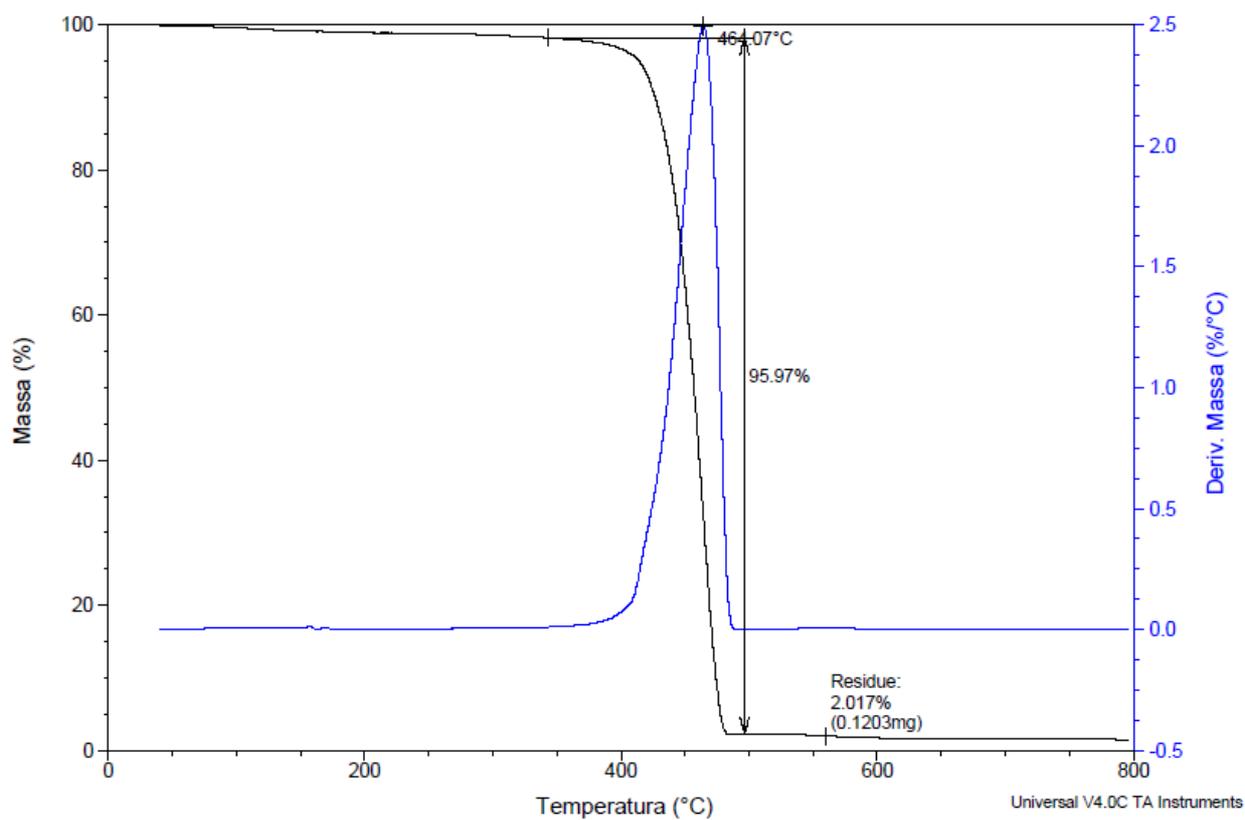


Figura 23. Análise Gravimétrica de um polietileno com 1,5% de argila em massa.

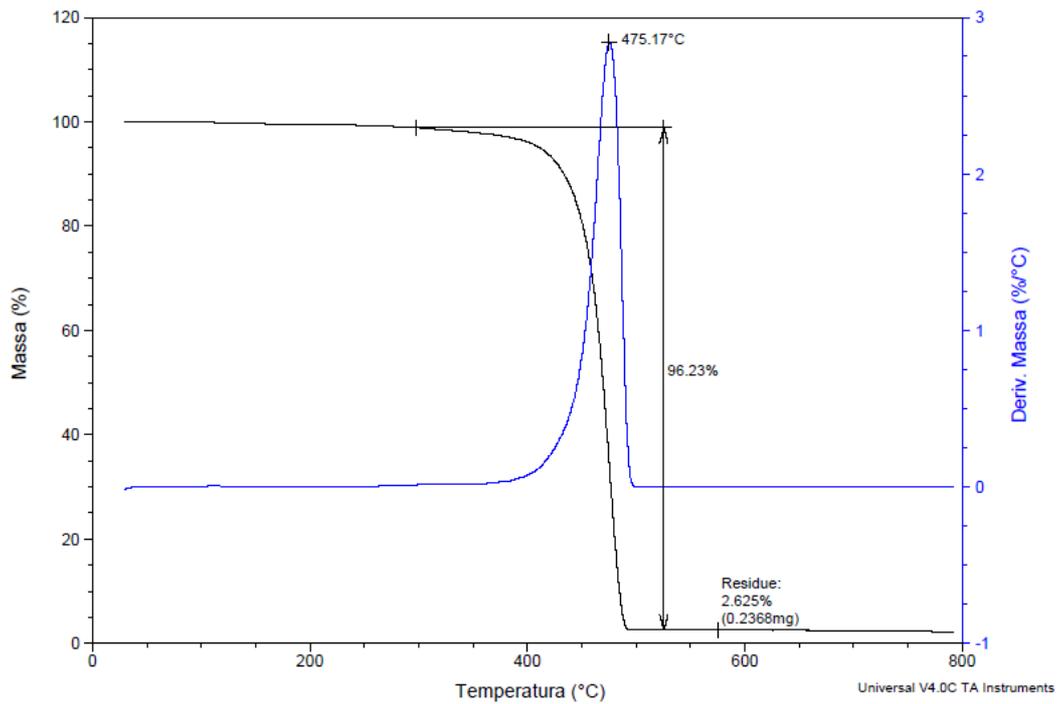


Figura 24. Análise Gravimétrica de um polietileno com 2,5% de argila em massa.

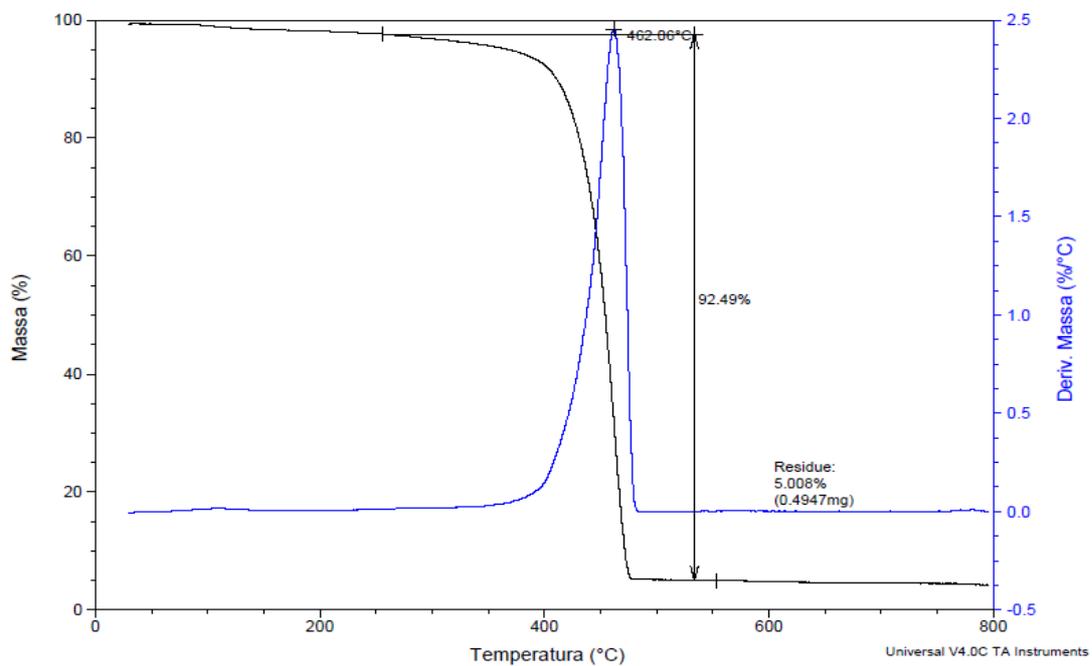


Figura 25. Análise Gravimétrica de um polietileno com 5,0% de argila em massa.

Já as análises de DSC permitiram observar a cristalinidade e a temperatura de amolecimento dos nanocompósitos. O polímero, amorfo nas condições de síntese sem a presença de argila, passa a

ser cristalino ao efetuar-se a síntese, com argila *in situ*. Independente da quantidade de KSF[®] utilizada, a cristalinidade se mantém praticamente a mesma, em torno de 30%, porém, é levemente superior quando o teor de argila é de 5% (35% de cristalinidade). Aqui, obteve-se outro forte indício de que o método de polimerização ocorre de acordo com o proposto, em analogia ao descrito por He *et al*^[20]: uma vez que a polimerização ocorre entre as lamelas de argila, onde está presente o trimetilalumínio, o pouco espaço livre acaba por aumentar o grau de organização da macromolécula, levando à obtenção de polietilenos cristalinos, enquanto o mesmo é amorfo sem a presença de argila no meio reacional. A formação do polímero entre as lamelas leva então à esfoliação da argila. Da mesma forma que a cristalinidade, a temperatura de amolecimento do polímero também aumenta com a presença da argila. A Figura 26 demonstra o valor de T_m para os diversos nanocompósitos. Podendo ser evidenciadas temperaturas de amolecimento em torno de 124°C para os nanocompósitos, sendo que sem argila os polietilenos sintetizados não apresentaram T_m .

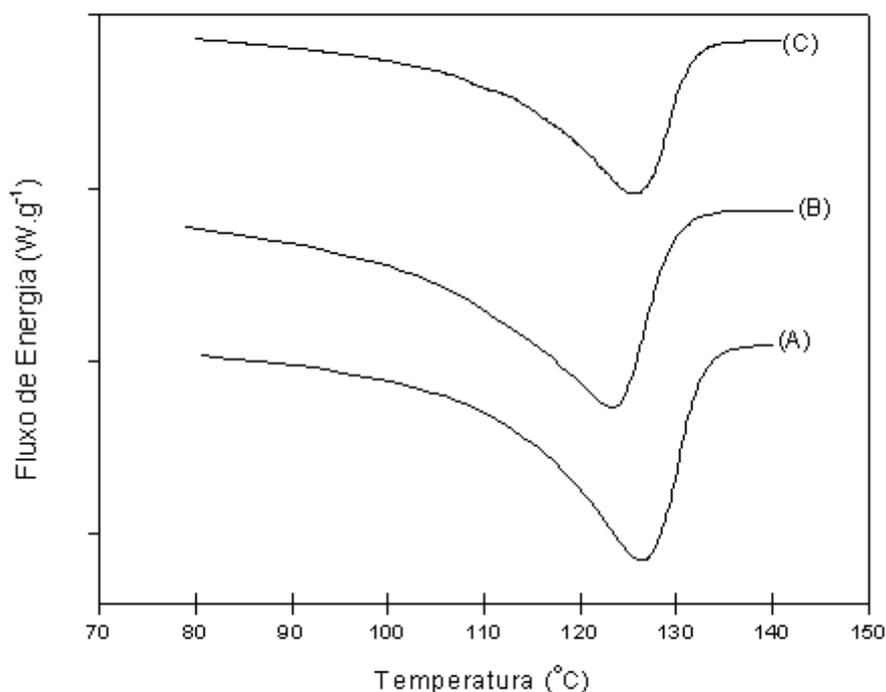
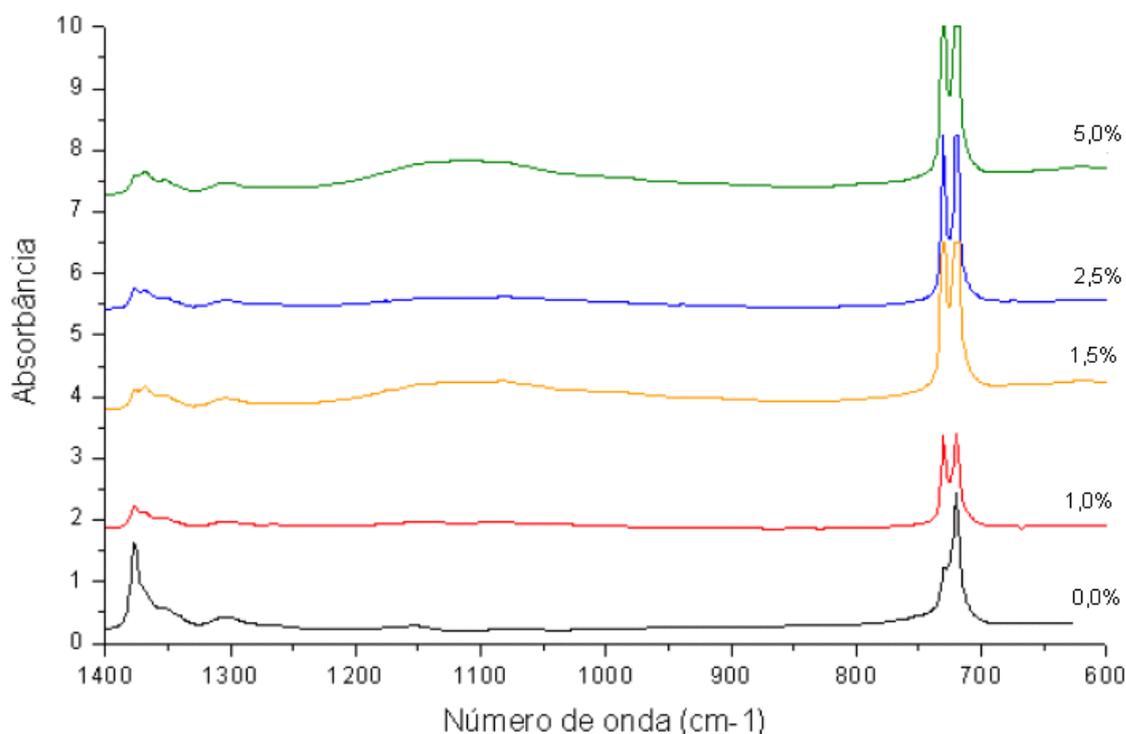


Figura 26. Análises de DSC apresentando T_m para (A) 1,5%; (B) 2,5% e (C) 5,0% de KSF[®].

Através das análises de espectroscopia vibracional na faixa do IV (infravermelho), podemos verificar que o aumento do teor de argila reflete em um aumento no grau de cristalinidade e um

decréscimo no teor das ramificações, de acordo com a Figura 27. Nela, podemos constatar que a banda a 730 cm^{-1} de pouca intensidade no polímero obtido sem argila KSF[®], sendo essa banda corresponde à cristalinidade do polímero, porém, aumenta de intensidade nas demais, indicando que a presença da argila confere cristalinidade aos polímeros obtidos com sistema catalítico níquel-diimina, confirmando o resultado obtido por DSC. Da mesma forma, a banda presente à 1370 cm^{-1} , característica de polietilenos obtidos com níquel-diiminas, pois está relacionada com a ramificação do sistema, diminui de intensidade na presença de argila, indicando o aumento da linearidade e consequentemente da cristalinidade (organização) do sistema, o que é um possível indicativo de que a polimerização esteja ocorrendo entre as lâminas de argila, causando sua esfoliação.



Figura

Figura 27. Análises no Infravermelho dos Polietilenos com teores de argila (a) 5,0%; (b) 2,5%; (c) 1,5%; (d) 1,0% e (e) 0,0%.

Pela análise de DMA é possível observar que houve um aumento em todos os módulos, chegando-se a 410 MPa no módulo de resistência, para a amostra contendo 5% em massa de argila KSF[®]. Observando-se os dados apresentados na Tabela 1, pode-se verificar o grande aumento na resistência mecânica dos polietilenos sintetizados, o que indica que o método utilizado melhora consideravelmente as propriedades mecânicas do polímero.

6. Conclusões

O método de polimerização de etileno *in situ* permite a realização da reação de polimerização sem a intercalação prévia do complexo na argila, dispensa o emprego de grandes quantidades de solvente e evita a necessidade de fundir o polímero, diminuindo assim uma etapa de processamento na obtenção de nanocompósitos polímero-argila.

O estudo da preparação de nanocompósitos de polietileno (PE) demonstrou-se muito eficiente e, com alta potencialidade para obtenção de nanomateriais polímero-argila, preparados via polimerização *in situ* na presença da argila KSF[®] empregando o co-catalisador TMA. Os polímeros obtidos apresentaram melhorias em suas propriedades quando comparadas com os PE puros.

Foi possível observar, que, durante a polimerização com a utilização *in situ* de argila Montmorillonita KSF[®] utilizando como sistema catalítico dicloro-1,4-bis-isopropilfenilacenaftenodiiminaníquel(II) e trimetilalumínio é possível obter nanocompósitos de polietileno nos quais observou-se um grande aumento na cristalinidade, indicando intercalação e possivelmente esfoliação da argila. O aumento da cristalinidade, esperado, foi confirmado pelos resultados obtidos por DSC e por Infravermelho (IV). Apesar disso, não verificou-se diferença considerável nas propriedades térmicas estudadas, como a temperatura de decomposição, obtida por TGA. Em contrapartida, foi obtida uma redução da produtividade, pela metade, na síntese de nanocompósitos, quando comparados ao polietileno sem argila. Mesmo assim, é salientado o fato de se obter polietilenos cristalinos, de interesse comercial, sem a necessidade do uso de grandes quantidades de solvente.

Os resultados obtidos também indicam que a cristalinidade e as propriedades térmicas mensuradas, como a temperatura de amolecimento e a temperatura de decomposição térmica são independentes do teor de argila presente no nanocompósito. A produtividade e a frequência de rotação, apesar de influenciadas pela presença de argila, são independentes do teor de argila presente no polímero final.

No que diz respeito às análises de DMA, foi observado um aumento significativo em todos os módulos analisados, principalmente o módulo de resistência, que era de 4 MPa com 0% de argila e aumentou até 410 MPa para 5%, em massa, de argila, onde obteve-se o maior valor. Este resultado indica que através da rota de síntese de nanocompósitos poliméricos com argila esfoliada foi possível obter um polímero com propriedades mecânicas consideravelmente melhores do que as obtidas para o polímero puro.

7. Referências Bibliográficas

- [1] L. K. Jonhson, C. M. Killian, M. Brookhart. New Pd(II) – and Ni(II) –Based catalysts for Polymerization of Ethylene and alpha olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
- [2] C. G. de Souza, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão. Effect of alkylaluminium cocatalyst on ethylene polymerization with nickel- α -diimine complex. *Applied Catalysis A: General*, **325**, 87-90 (2007).
- [34] L. C. Simon, R.F. de Souza, J. B. P. Soares, R. S. Mauler. Effect of molecular structure on dynamic mechanical properties of polyethylene obtained with nickel-diimine catalysts. *Polymer*, **42**, 4885-4892 (2001).
- [4] M. Kawasumi. The discovery of polimer-clay hibrids, *J. Polym. Sci. - Part A – Polym. Chem*, **42**, 819 (2004).
- [5] S. S. Ray, M. Okamoto. Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
- [6] M. Alexandre, P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1-63 (2000).

- [7] M. D. Leatherman, S. A. Svejada, L. K. Johnson, M. Brookhart. Mechanistic Studies of Nickel (II) Alkyl Agostic Cations and Alkyl Ethylene Complexes: Investigations of Chain Propagation and Isomerization in (α -diimine)Ni(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3068-3081 (2003).
- [8] G. Lagaly. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, **15**, 1-9 (1999).
- [9] H. L. Frisch, E. J. Mark. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silica nanotubes. *Chem. Mater.*, **8**, 1735-1738 (1996).
- [10] M. Motomatsu, T. Takahashi, H-Y. Nie, W. Mizutani, H. Tokumoto. Microstructure study of acrylic polymer-silica nanocomposite surface by scanning force microscopy. *Polymer*, **38**, 177-182 (1997).
- [11] P. Meneghetti, S. Qutubuddi. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, **442**, 72-77 (2006).
- [12] T. Lan, T. J. Pinnavaia. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chem. Mater.*, **6**, 2216-2219 (1994).
- [13] J. V. F. L. Cavalcanti, C. A. M. Abreu, M. A. M. Sobrinho, O. S. Baraúna, L. A. P. Portela. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. *Química Nova*, **32**, n. 8, 2051-2057 (2009).
- [14] S. B. C. Pergher, C. Detoni, M. L. Mignoni. *Materiais Laminares Pilarizados*; Ed. EDIFAPES, Erechim, Rio Grande do Sul (2005).

- [15] K. S. Bernardo. *Estudo da Dimerização do Propeno Catalisada por Complexo Dicatiônico de Níquel: Efeito da Adição de Fosfinas*. Dissertação de Mestrado, IQ-UFRGS (1993).
- [16] T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, **43**, 5883-5491 (2002).
- [17] W. Shaofeng, H. Yuan, Q. Zhongkai, W. Zhengzhou. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. *Materials Letters*, **57**, 2675-2678 (2003).
- [18] M. O. Abdalla, D. Dean, S. Campbell. Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polyimide-clay nanocomposites, *Polymer*, **43**, 5887-5893 (2002).
- [19] Canevarolo Jr., Sebastião V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Editora Artliber, São Paulo (2004).
- [20] S. A. Shin, L. C. Simon, J. B. P. Soares, G. Scholz. Polyethylene-clay hybrid nanocomposites: in situ polymerization using bifunctional organic modifiers. *Polymer*, **44**, 5317-5321 (2003).
- [21] L. Dong-ho, H. Kim, K. Yoon, K. E. Min, K. H. Seo, S. K. Noh. Polyethylene/MMT nanocomposites prepared by in situ polymerization using supported catalyst systems. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**, 457-462 (2005).

- [22] F-A. He, L-M. Zhang, H-L. Jiang, L-S. Chen, Q. Wu, H-H. Wang. A new strategy to prepare polyethylene nanocomposites by using a late-transition-metal catalyst supported on AlEt₃-activated organoclay. *Composites Science and Technology*, **67**, 1727-1733 (2007).
- [23] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **31**, 2493-2498 (1993).
- [24] R. Levy, C. W. Francis. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 442-450 (1975).
- [25] A. C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through selfconsistent field theory. *Macromolecules*, **31**, 8370-8381 (1998).
- [26] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules*, **28**, 8080-8085 (1995).
- [27] B. S. Chiou, E. Yee, G. M. Glenn, W. Orts. Rheology of starch-clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymer*, **59**, 467-475 (2005).
- [28] J. Zhang, C. A. Wilkie. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on polmerically-modified clay containing alkylstyrene units. *Polymer*, **47**, 5736-5743 (2006).
- [29] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Nylon 6-clay hybrid, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **171**, 45-50 (1990).

- [30] A. R. Morales, C. V. M. Cruz, L. Peres. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - Avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **20**, 39-45 (2010).
- [31] S. T. Lim, Y. H. Hyun, H. J. Choi, M. S. Jhon. Synthetic biodegradable aliphatic lyste/montmorillonite nanocomposites. *Chem. Mater.*, **14**, 1839-1844 (2002).
- [32] C. I. W. Calcagno, C. M. Mariani, S. R. Teixeira, R. S. Mauler. The effect of organic modifier of the clay on morphology and cristallization properties of PET nanocomposites. *Polymer*, **48**, 966-974 (2007).
- [33] L. G.. L. Ward. Anhydrous nickel (II) halides and their tetrakis(ethanol) and 1,2-dimethoxyethane complexes. *Inorganic Synthesis*, 154-156 (1972).
- [34] B. Novak. Hybrid nanocomposites materials-between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.*, **5**, 422-432 (1993).
- [35] M. L. Mignoni. *Síntese, Caracterização e Aplicações de Nanocompósitos Polímero-Argila*. Dissertação de Mestrado, IQ-UFRGS (2008).
- [36] O. M. Taboada, R. A. Carvalho, P. J. A. Sobral. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. *Química Nova*, **31**, nº 2, 384-393 (2008).
- [37] E. F. Lucas, B. G. Soares, E. E. C. Monteiro. *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers Serviços Editoriais Ltda.: Rio de Janeiro, 2001, cap.11.

