

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

EVELINE BISCHOFF

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS
DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS OBTIDOS
POR INTERCALAÇÃO EM SOLUÇÃO**

Porto Alegre, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

EVELINE BISCHOFF

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS
DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS OBTIDOS
POR INTERCALAÇÃO EM SOLUÇÃO**

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

Prof^ª. Dr^ª. Raquel Santos Mauler

Orientadora

Dedico este trabalho aos meus pais, Floriano e Margarida,
que sempre me concederam o direito de escolha.

AGRADECIMENTOS

A professora Raquel Santos Mauler pela oportunidade que me proporcionou de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

A Kelly por dividir comigo seu conhecimento, por sua paciência e amizade.

Aos colegas e amigos do laboratório de polímeros avançados (K212).

A meus pais que nunca mediram esforços para que eu pudesse alcançar este objetivo.

Ao Álvaro e a Tati que me apoiaram e ajudaram muito nestes últimos anos de curso.

Aos meus irmãos Ávaro e Fausto, com exceção de algumas piadas, que sempre trouxeram alegria a minha vida tornando essa trajetória menos tortuosa.

A Sofia e ao Rafael simplesmente por existirem.

A todos os amigos e pessoas que de alguma forma contribuíram para a concretização desse curso.

“Se eu vi mais longe, foi por
estar de pé sobre ombros de
gigantes”.

Isaac Newton

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 POLIPROPILENO	3
2.1.1 Propriedades.....	3
2.1.2 Aplicações.....	4
2.2 OS NANOCOMPÓSITOS	4
2.2.1 A Montmorilonita	7
2.2.2 Sais de Amônio Quaternário.....	9
2.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE	10
2.3.1 Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico.....	11
2.4 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS.....	12
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	13
2.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	13
2.5.2 Análise Mecânico Dinâmicas (DMA)	14
2.5.3 Difração de Raios X.....	15
2.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	16
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 MATERIAIS.....	17

3.2 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	17
3.2.1 Intercalação em Solução	17
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	19
4.2 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/MMT	21
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICO DINÂMICAS E TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/MMT	33
5 CONCLUSÕES.....	38
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema dos métodos de obtenção dos nanocompósitos de PP: (a) Intercalação do fundido; (b) Intercalação em solução.	2
Figura 2: Estruturas do Polipropileno.....	3
Figura 3: (A): três dimensões em escala nanométrica (esferas); (B) duas dimensões em escala nanométrica (espessura e largura) e (C) uma dimensão em escala nanométrica (espessura) [25].	5
Figura 4: Argila dispersa na cadeia polimérica [2].....	6
Figura 5: Estrutura da argila Montmorilonita [33].....	7
Figura 6: Razão de aspecto da MMT.....	7
Figura 7: Estrutura da Motmorilonita [36].	8
Figura 8: Modificação química da MMT [40].	9
Figura 9: Diferentes tipos de sais de amônio quaternário utilizados comercialmente.	10
Figura 10: Estrutura química do anidrido maleico.	11
Figura 11: Esquema da reação de modificação do PP com AM [45].....	11
Figura 12: Incremento nas propriedades dos nanocompósitos: (a) mecânicas; (b) anti-chama; (c) barreira [46].....	12
Figura 13: Representação da curva de DSC, Fluxo de calor versus Temperatura.	13
Figura 14: Difratoformas das argilas I44P e C-15A.	19
Figura 15: Micrografia de MET: C-15A em xileno	20
Figura 16: Micrografia de MET: I44P em xileno.....	20
Figura 17: Difratoforma dos nanocompósitos de PP/I44P.....	21
Figura 18: Difratoforma dos nanocompósitos de PP/C-15A.	22

Figura 19: Micrografia de MET: 1% I44P sem o uso de ultrasom.	23
Figura 20: Micrografia de MET: 1% I44P (3I).	23
Figura 21: Micrografia de MET: 1% I44 + 1% PP-g-MA (4I).	23
Figura 22: Micrografia de MET: 5% I44P (7I).	24
Figura 23: Micrografia de MET: 5% I44 + 5% PP-g-MA (8I).	24
Figura 24: Micrografia de MET: 1% C15-A sem o uso de ultrasom.	24
Figura 25: Micrografia de MET: 1% C15-A (3C).	25
Figura 26: Micrografia de MET: 1% C15-A + 1% PP-g-MA (4C).	25
Figura 27: Micrografia de MET: 5% C15-A (7C).	25
Figura 28: Micrografia de MET: 5% C15-A + 5% PP-g-MA (8C).	26
Figura 29: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15- sem o uso do ultrasom.	28
Figura 30: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C-15A (3C).	28
Figura 31: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15-A + 1% PP-g-MA (4C).	29
Figura 32: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15-A (7C).	29
Figura 33: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15-A + 5% PP-g-MA (8C).	30
Figura 34: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44P sem o uso de ultrasom.	30
Figura 35: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44P (3I).	31

Figura 36: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44 + 1% PP-g-MA (4I).....	31
Figura 37: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44P (7I).....	32
Figura 38: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44 + 5% PP-g-MA (8I).....	32
Figura 39: Relação entre a morfologia do nanocompósito e o número de núcleos de cristalização.....	37
Figura 40: Efeito do teor de PP-g-MA nos núcleos de cristalização [33].’.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cálculo das distâncias interplanares e dos resíduos orgânicos e inorgânicos das argilas organofílicas.....	19
Tabela 2: Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos de PP com C-15A e I44P obtidas com o uso do ultrassom.....	22
Tabela 3: Propriedades térmicas e mecânico-dinâmicas dos nanocompósitos de PP.	34

LISTA DE ABREVIATURAS

PP – Polipropileno

MMT – Montmorilonita

PP-g-MA – Polipropileno graftizado com anidrido maleico

E' – Módulo de armazenamento

T_C – Temperatura de cristalização

ΔG – Variação molar de energia livre do sistema

CEC – Capacidade de troca catiônica

MA – Anidrido maleico

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

X_c – Grau de cristalinidade

ΔH_m – Variação molar de entalpia do sistema

DMA – Análise mecânico dinâmica

E'' – Módulo de perda

DRX – Difração de raio X

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

d_{001} – distância interplanar

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

IF – Índice de fluidez

θ – Ângulo de difração

RESUMO

Nanocompósitos são uma nova classe de materiais compósitos que contém partículas em escala nanométrica dispersas em uma matriz polimérica. O polímero utilizado foi o polipropileno (PP), resina termoplástica que apresenta alta versatilidade em termos de propriedades e duas argilas Montmorilonita (I44P e C-15A), as quais possuem estrutura em multicamadas e elevada razão de aspecto.

A forma de obtenção dos nanocompósitos é um dos fatores que influenciará tanto o seu tipo de morfologia quanto suas propriedades mecânicas dinâmicas e térmicas. Uma comparação entre os métodos de fusão e de intercalação por solução é necessária para uma melhor compreensão entre a relação do grau de dispersão dessas argilas e as propriedades dos nanocompósitos. Com o intuito de aumentar a força de adesão entre a argila (carga inorgânica polar) e PP (matriz polimérica apolar) foi utilizado anidrido maleico como compatibilizante (PP-g-MA). Um inchamento prévio, com solvente orgânico, da argila (I44P ou C-15A) aumentam sua dispersão na matriz de PP e conseqüentemente melhoram as propriedades finais dos nanocompósitos. Outro fator que influenciará nas propriedades finais dos nanocompósitos é o uso de ultrassom, sistema que auxilia na dispersão da argila na matriz de PP.

O poder de intercalação do sistema com 1% de I44P foi superior ao sistema com 1% de C-15A sem o uso do ultrassom, este efeito mostrou-se contrário quando se fez o uso do ultrassom. Para os demais nanocompósitos, com diferentes composições de argila (1-7%), o poder de intercalação dos sistemas com a C-15A foi superior aos da I44P. Sendo assim, o uso do ultrassom se mostrou mais efetivo para os sistemas com a C-15A em virtude da melhor distribuição e esfoliação dos platelets e conseqüentemente aumentando sua capacidade de reforço em 4% com relação ao PP puro. Maiores ganhos de E' também foram obtidos quando comparados aos nanocompósitos obtidos pelo método por fusão. A T_c dos nanocompósitos foi aumentada mesmo para quantidades inferiores a 5% de MMT independente do uso do ultrassom. O uso de PP-g-MA melhorou as propriedades finais dos nanocompósitos de PP principalmente para os sistemas com a I44P.

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de materiais compósitos formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, sendo que a fase inorgânica está dispersa em escala nanométrica [1-3]. Nos últimos anos o estudo de nanocompósitos tem atraído grande interesse em virtude de suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de barreira quando comparados aos compósitos convencionais [4-6].

Uma das fases orgânicas mais utilizadas são as poliolefinas, sendo o polipropileno (PP) a resina termoplástica de maior interesse por apresentar alta versatilidade em termos de propriedades, facilidade de processamento, alta resistência química além de baixo custo [1,3,7]. No entanto, algumas desvantagens são encontradas como baixa tenacidade e temperatura de trabalho [8]. Em virtude disso, a adição de cargas minerais torna-se uma alternativa para contornar estas limitações [6,9]. Com o avanço das técnicas de síntese e com a possibilidade de caracterização de materiais em escala nanométrica, tornou-se possível a mistura de polímeros com partículas em dimensões nanométricas (10^{-9} m).

O uso de pequenas quantidades (~5%) [1,10-11] de cargas inorgânicas, como a Montmorilonita (MMT), a qual apresenta estrutura em multicamadas e elevada razão de aspecto (~700 m²/g) [12], tem demonstrado melhorias significativas nas propriedades do polímero base, tornando-o um material com melhores propriedades mecânicas, de barreira e retardância a chama, quando uma dispersão a nível nanométrico é alcançada entre os componentes [13]. Porém esta dispersão intercalada e/ou esfoliada da carga em poliolefinas não é favorecida termodinamicamente [14], visto que a afinidade química entre a MMT (carga inorgânica polar) e o PP (matriz orgânica apolar) é consideravelmente baixa [15]. Para promover uma melhor compatibilidade é necessário modificar quimicamente a carga inorgânica inserindo cátions de caráter organofílico, e também a matriz polimérica, inserindo grupos polares ao longo de suas cadeias como moléculas de anidrido maleico [16].

Além disso, o processo de obtenção dos nanocompósitos é outro fator que influenciará nas propriedades finais destes materiais [17]. Um dos métodos mais utilizados para obtenção de nanocompósitos de PP é a intercalação por fusão [18], no qual a mistura da argila com o polímero se dá no estado fundido, mas uma dispersão em escala nanométrica, muitas vezes, não é obtida. Outra forma de produzir nanocompósitos com morfologia intercalada e/ou

esfoliada é através do método de intercalação em solução, no qual a argila é primeiramente inchada em um solvente com a finalidade de aumentar a distância entre suas camadas antes de ser dispersa em uma solução contendo o polímero, facilitando assim, a penetração das cadeias do polímero entre as camadas da MMT [11]. A intensidade dessa dispersão, utilizando solventes, dependerá tanto da interação interfacial e do momento de dipolo quanto da polaridade e da força das ligações de hidrogênio entre as moléculas do solvente e da argila. [10]. Este método apresenta ganhos em propriedades superiores aos obtidos por fusão. Um esquema de ambos os métodos é apresentado na Figura 1.

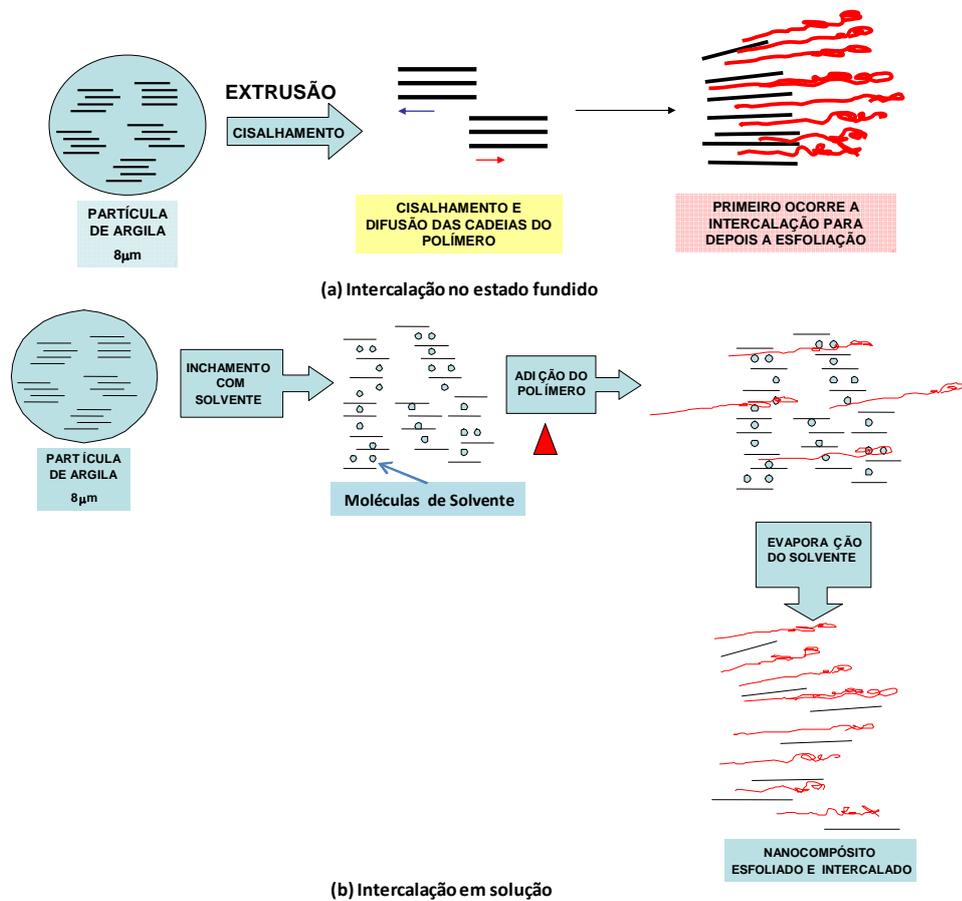


Figura 1: Esquema dos métodos de obtenção dos nanocompósitos de PP: (a) Intercalação do fundido; (b) Intercalação em solução.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIPROPILENO

As poliolefinas são os termoplásticos mais utilizados desde a sua descoberta nos anos 50 [19]. Dentre elas, o polipropileno (PP) é amplamente utilizado devido a sua versatilidade em termos de propriedades, baixo custo e reciclabilidade [20].

O PP é produzido a partir do monômero propileno em reação de poliadição. No entanto, antes do desenvolvimento dos catalisadores estereoespecíficos ou estereorregulares, a síntese do polipropileno restringia-se à produção do polímero com estrutura atática, sem capacidade de cristalização e, portanto com propriedades mecânicas inadequadas e sem interesse comercial. A sua aplicação industrial e a viabilidade de sua produção, em larga escala, tornaram-se possíveis a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores *Zigler-Natta*, os quais permitem a obtenção do polipropileno com estrutura molecular estereorregular (isotática), tais estruturas podem ser visualizadas na figura 2.

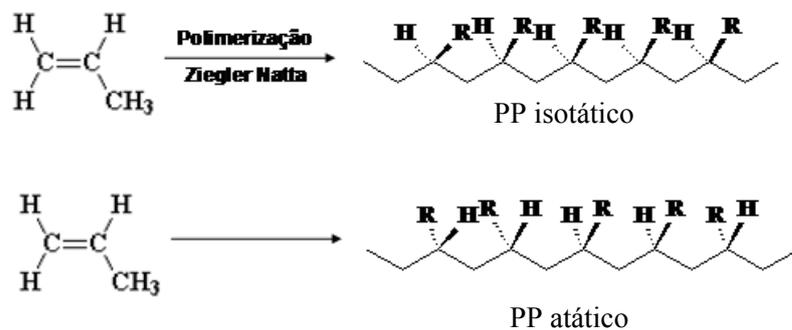


Figura 2: Estruturas do Polipropileno

Sendo assim, o arranjo de PP que apresenta melhores propriedades mecânicas é a configuração do tipo isotática.

2.1.1 Propriedades

- A densidade do polipropileno é da ordem de $0,9 \text{ g/cm}^3$ [21], uma das mais baixas entre todos os materiais plásticos disponíveis comercialmente;
- Apresenta elevada rigidez, superior à da maioria dos plásticos comerciais;
- Boa resistência ao impacto à temperatura ambiente;
- Elevada resistência á fadiga por flexão;

- Alta dureza superficial;
- Elevada resistência química, não sendo atacado pela grande maioria de produtos químicos à temperatura ambiente;
- Mesmo sob altas temperaturas não é afetado por soluções aquosas de sais inorgânicos ou ácidos e bases minerais;
- Baixa absorção de umidade;
- Baixa condutividade elétrica;
- Atóxico comprovadamente podendo entrar em contato com alimentos;
- Capacidade de ser soldável e moldável
- Baixo custo quando comprado há outros plásticos;
- Boa resistência térmica
- Pode ser aditivado;
- Fácil processamento.

2.1.2 Aplicações

Devido a essas características, o polipropileno pode ser utilizado em inúmeras aplicações, tais como:

- embalagem para diversos produtos, incluindo alimentos;
- dutos, revestimentos de tanques e tubulações para a indústria química, especialmente para as que trabalham em altas temperaturas;
- peças técnicas da indústria automobilística, eletrodomésticos e eletroeletrônica;

2.2 OS NANOCOMPÓSITOS

Nos últimos anos, o estudo de nanocompósitos poliméricos tem atraído grande interesse em virtude de suas melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e de retardância a chama [12, 22].

Os nanocompósitos são obtidos a partir da mistura de polímeros, sendo as poliolefinas os mais tradicionais, juntamente com cargas minerais que podem ser argilas [23], nanotubos de carbono ou aditivos químicos como sílica, carbonato de cálcio [24], alumina, óxido de zinco, as quais se encontram dispersas no polímero. Estas cargas minerais quando possuem dimensões em nível nanométrica são denominadas de nanocargas e quando são adicionadas ao polímero melhoraram significativamente suas propriedades utilizando-se teores muito baixos (de 2 a 5%) o que é muito importante economicamente [11]. Outro fator relevante é

que as nanocargas adicionadas não afetam as propriedades convencionais do polímero como a transparência e a processabilidade [10].

Esta nanocarga pode possuir as três dimensões na ordem de nanômetros, formato esférico; ou apresentar duas dimensões (espessura e largura) ou ainda possuir somente uma dimensão (espessura), a qual resultará em um sistema multicamadas [7], tais estruturas podem ser visualizadas na figura 3.

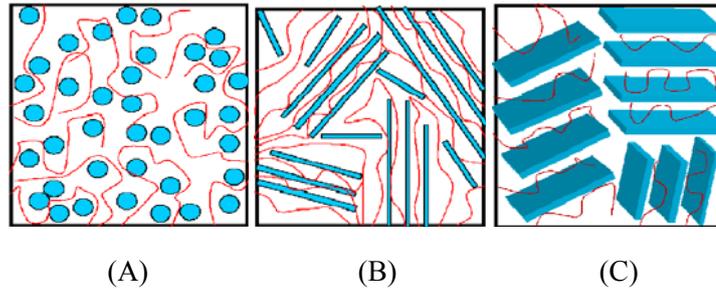


Figura 3: (A): três dimensões em escala nanométrica (esferas); (B) duas dimensões em escala nanométrica (espessura e largura) e (C) uma dimensão em escala nanométrica (espessura) [25].

Os nanocompósitos podem ser obtidos através de três diferentes processos [26]:

- ✓ Polimerização “*in situ*”: a argila é inchada juntamente com o monômero líquido, ou uma solução de monômero, para que a formação do polímero possa ocorrer entre as lamelas da argila. A polimerização pode ser iniciada tanto por calor como por radiação, pela difusão de um iniciador ou um agente de cura, ou por um iniciador orgânico.
- ✓ Intercalação em solução: inicialmente a argila é inchada em um solvente com o intuito de que a distância interplanar de suas camadas seja aumentada e então, é dispersa em uma solução do polímero, permitindo que as cadeias poliméricas penetrem entre suas camadas. Depois que o solvente é evaporado, o nanocompósito obtido possui estrutura intercalada ou esfoliada. [27].
- ✓ Intercalação no estado fundido: a argila e a matriz polimérica são misturadas no estado fundido. O polímero penetra entre as camadas da argila formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado [11].

A dispersão (morfologia) da argila nos nanocompósitos formados depende principalmente da termodinâmica do sistema. Assim, três tipos básicos de morfologia são possíveis [2], como mostra a figura 4.

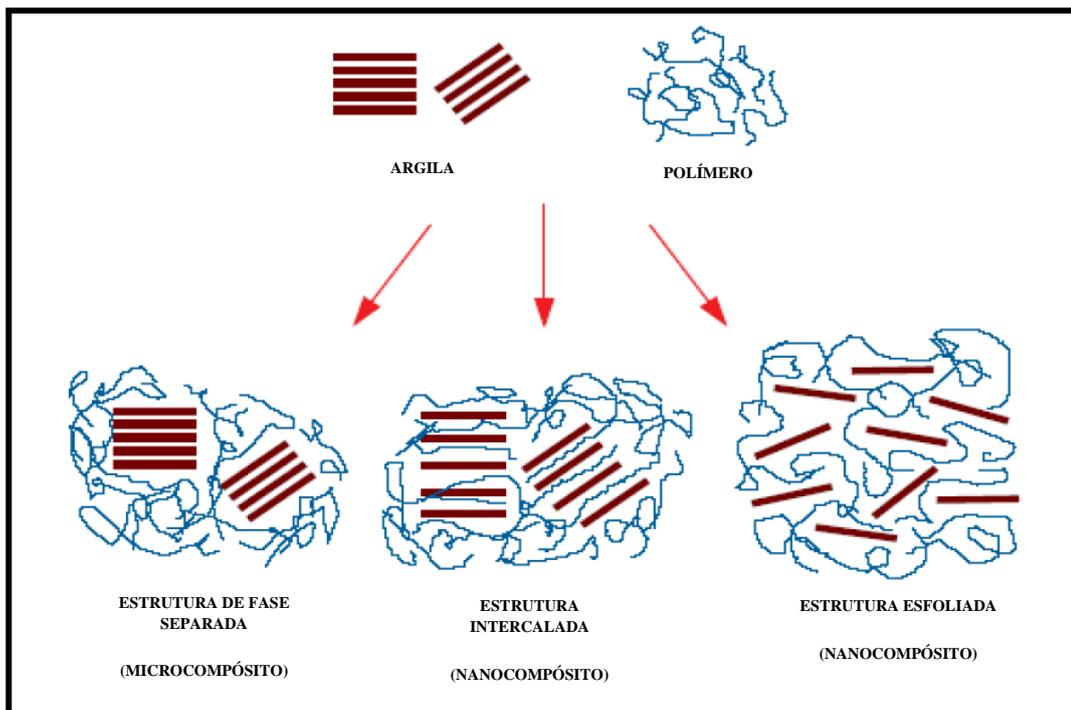


Figura 4: Argila dispersa na cadeia polimérica [2].

Microcompósito: Não há uma boa dispersão da argila no polímero, e em consequência, ocorre a formação de aglomerados. Suas propriedades são semelhantes aos compósitos convencionais como talco e fibra de vidro.

Nanocompósito intercalado: Neste caso ocorre uma melhor dispersão da argila no polímero, ou seja, o polímero consegue penetrar entre as camadas da argila sem, no entanto, conseguir desorganizá-las. Suas propriedades são superiores a de um compósito convencional [28].

Nanocompósito esfoliado: a argila está completa e uniformemente dispersa no polímero, ou seja, o polímero consegue penetrar entre as camadas da argila e deixá-la completamente desorganizada [28].

Assim, para que ocorra a intercalação e/ou esfoliação é necessário que a variação da energia livre do sistema seja negativa, ou seja, $\Delta G < 0$, quando esta condição não é satisfeita, ocorre somente a formação de microcompósito (separação entre a fase orgânica (matriz) e inorgânica (argila)) [29].

Para a obtenção dos nanocompósitos de polipropileno torna-se necessário o uso de grupos polares (em quantidades pequenas), como anidrido maleico, para obter as morfologias intercaladas e parcialmente esfoliadas [30], ou pelo método da intercalação do fundido ou

através da polimerização “*in situ*” com catalisadores (Ziegler Natta ou metalocênico) suportados na MMT [31].

2.2.1 A Montmorilonita

Uma das fases inorgânicas mais utilizadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila Montmorilonita, a qual pertence ao grupo das esmectitas cuja estrutura é composta por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas [4, 32], a estrutura da montmorilonita pode ser visualizada na figura 5.

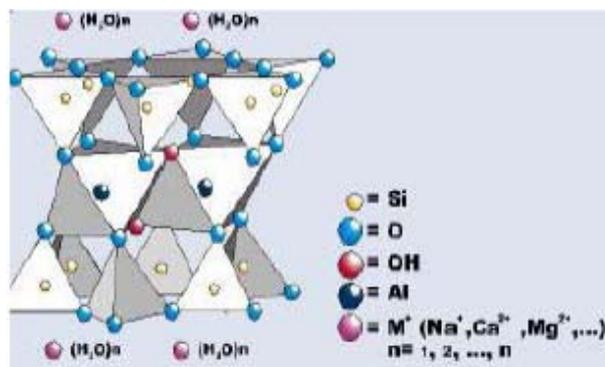


Figura 5: Estrutura da argila Montmorilonita [33].

As suas folhas adjacentes estão unidas por interações fracas do tipo Van der Waals formando uma estrutura em multicamadas, as quais são muito finas e com tendência a se agregarem no processo de secagem. A espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra (figura 6), o que resulta em uma elevada razão de aspecto [34].

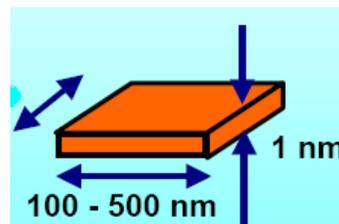


Figura 6: Razão de aspecto da MMT.

O empilhamento dessas camadas é regido por forças polares relativamente fracas como forças de Van Der Waals e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições

isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ [32], (figura 7). Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies. Essa capacidade de troca catiônica (CEC) é expressa em mequiv/100g argila [35].

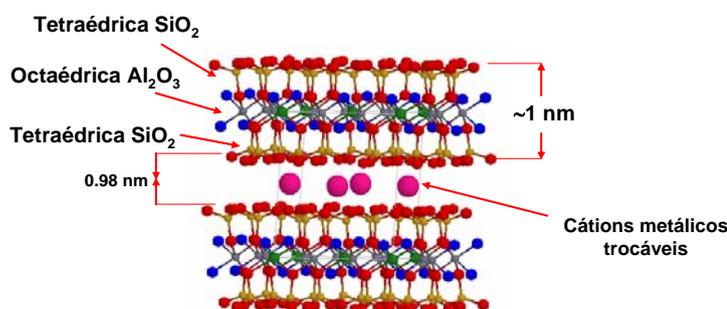


Figura 7: Estrutura da Motmorilonita [36].

Os principais fatores que levaram ao uso da MMT na obtenção de nanocompósitos são: sua origem natural (originária da alteração das cinzas vulcânicas), elevada razão de aspecto (10-1000), grande poder de inchamento, capacidade de troca catiônica (60 a 170 mequiv/100g), plasticidade, boa resistência mecânica (módulo de Young: 178 GPa) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila) [37].

A Montmorilonita antes de ser usada como carga para a síntese de nanocompósitos deve ser modificada, pois as argilas apresentam um caráter hidrofílico, sendo incompatíveis com polímeros apolares (caráter hidrofóbico) e quando misturados geram aglomerados de argila (separação de fase). Assim, é necessário realizar uma modificação em sua superfície para torná-las mais organofílicas.

A modificação mais utilizada para argilas é a troca iônica dos cátions presentes dentro das galerias por cátions orgânicos (organofilização) de amônio, fosfônio, imidazol, anilina, além de líquidos iônicos [38].

Na organofilização, tanto a quantidade quanto o volume de cátion orgânico utilizado têm influência direta na interação polímero-modificador-argila, no balanço organofílico-hidrofílico, já que ao se expandir o espaço interlamelar da argila ocorre a diminuição da interação entre as folhas, o que facilita a difusão e acomodação do polímero. O cátion orgânico mais utilizado é o sal de amônio quaternário que possui até dois grupos substituintes de cadeias alquílicas longas [39] (figura 8).

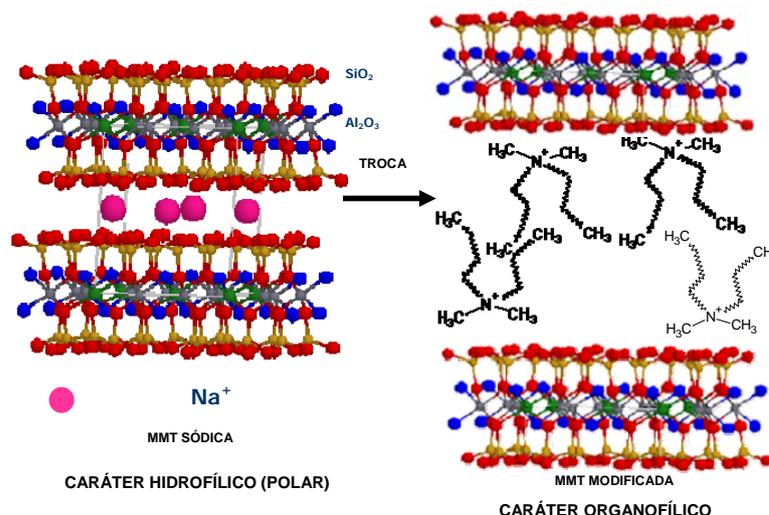


Figura 8: Modificação química da MMT [40].

2.2.2 Sais de Amônio Quaternário

Os sais de amônio quaternário são os responsáveis pela transformação das argilas esmectitas sódicas em organofílicas, ou seja, introduzem hidrofobicidade. Os sais utilizados na modificação possuem um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeias longas (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes.

Esses sais ao serem adicionados em uma solução aquosa de argila, imediatamente substituem os cátions de sódio, os quais são facilmente trocáveis. Assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas da argila, tornando-a organofílica.

Os métodos de preparação de sais de amônio quaternário são muitos e variados dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes [41]. As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos, os quais são misturas de ácidos com comprimentos diferentes de cadeia alquílica; por tratamento com amônia, seguida de hidrogenação catalítica do nitrilo obtido. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio (figura 9) e sua solubilidade em água dependerá da polaridade destes substituintes [42].

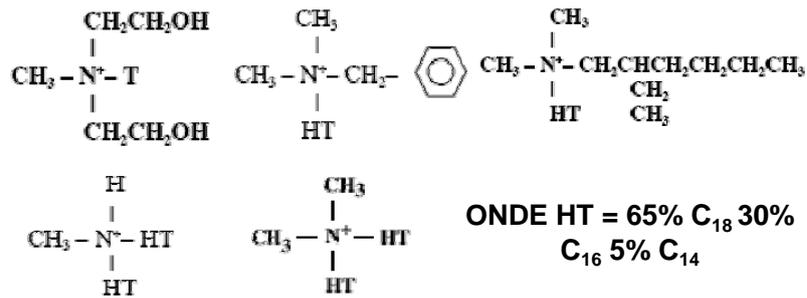


Figura 9: Diferentes tipos de sais de amônio quaternário utilizados comercialmente.

2.3 AGENTE COMPATIBILIZANTE

O aumento das propriedades dos nanocompósitos está associado à boa dispersão da argila na matriz. Mas o PP possui uma fraca interação com a argila, isso ocorre porque a argila é uma nanocarga polar e o polipropileno, por sua vez, é uma molécula apolar [18]. Desta forma, para que os dois componentes possam ter uma boa interação é necessário o uso de um compatibilizante cuja finalidade é melhorar a aderência interfacial polímero-argila. Os agentes compatibilizantes são moléculas bifuncionais, as quais possuem grupos polares capazes de interagir com a superfície da argila além de possuírem uma cadeia apolar que interage com a matriz polimérica.

A modificação do polipropileno com diferentes grupos polares tem sido amplamente utilizada para obtenção de agentes compatibilizantes. Vários estudos de polipropileno enxertado com anidrido maleico, ácido acrílico e glicidil metacrilato [43] comprovaram que ocorreu um maior incremento na dispersão da nanocarga no polímero, conseqüentemente, ocorreu uma melhora nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos compatibilizados quando comparados aos nanocompósitos não-compatibilizados.

Para que o uso do compatibilizante seja eficiente, torna-se necessário que suas moléculas consigam penetrar entre ambas as fases, matriz e carga, a uma profundidade suficiente para garantir o entrelaçamento das cadeias constituintes do polímero e do compatibilizante e promover uma ligação ou interação forte com a carga.

O monômero mais utilizado como compatibilizante é o anidrido maleico (AM) (figura 10), pois ele diminui eficientemente a tensão interfacial melhorando a adesão entre as fases e conseqüentemente a dispersão das partículas do componente em menor proporção na matriz.

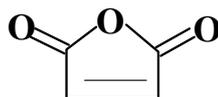


Figura 10: Estrutura química do anidrido maleico.

2.3.1 Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico

Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA) possui um considerável interesse industrial, em função da sua maior reatividade quando comparado ao polipropileno [44]. Os graus de funcionalização, normalmente são inferiores a 1% em massa.

Um mecanismo que é proposto para representar a funcionalização do PP com AM é mostrado na figura 11 [45]:

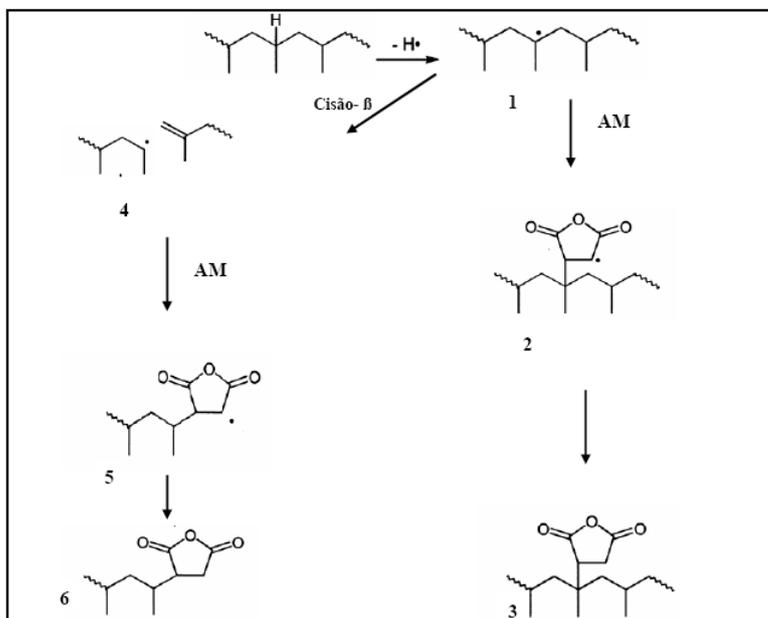


Figura 11: Esquema da reação de modificação do PP com AM [45].

A funcionalização do PP com anidrido maleico ocorre inicialmente através da decomposição térmica do iniciador, geralmente um peróxido, o qual gera radicais livres. Estes radicais livres atacam o átomo de hidrogênio presente no carbono terciário (estrutura 1) ocorrendo a formação de macrorradicais, os quais reagem com as moléculas de anidrido maleico, ocasionando a formação de um grupo funcional acoplado a cadeia polimérica (estrutura 3). Porém durante a reação, os macrorradicais formados podem sofrer quebra de cadeia, causada pela cisão β , conseqüentemente, ocorre a geração de polímeros modificados contendo grupos anidros terminais (estrutura 6). Sendo assim, verifica-se a existência de uma competição entre a funcionalização do monômero na cadeia de PP e a cisão β das moléculas.

Os grupos polares do PP-g-MA formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas (-OH) da superfície da argila, enquanto que as cadeias do PP interagem fortemente com a matriz polimérica apolar, melhorando a adesão na interface carga/matriz.

2.4 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

A incorporação de nanocargas como a Montmorilonita em matrizes poliméricas de PP ocasionam um incremento significativo em suas propriedades mecânicas, de retardância a chama e de barreira [6] (figura 12).

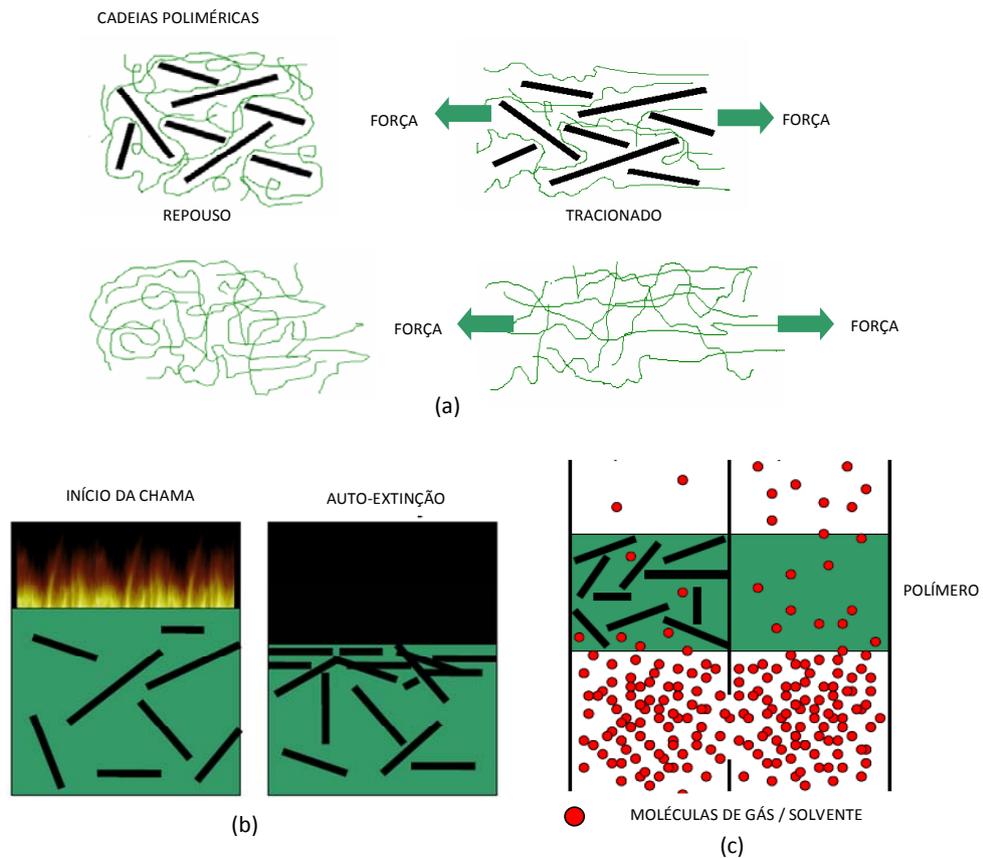


Figura 12: Incremento nas propriedades dos nanocompósitos: (a) mecânicas; (b) anti-chama; (c) barreira [46].

No entanto, esse incremento nas propriedades dos nanocompósitos dependerá do grau e do tipo de dispersão da argila na matriz polimérica

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Toda substância que passa por uma mudança física ou química, conseqüentemente, sofre uma variação correspondente em sua entalpia. Esta variação na entalpia pode ser quantificada através de uma modificação controlada da temperatura. A análise utilizada para visualizar tal efeito é calorimetria diferencial de varredura.

Para se realizar o teste coloca-se a amostra no equipamento juntamente com um material de referência, o qual pode ser uma cápsula vazia. A amostra é então aquecida a uma velocidade uniforme. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar e comparada com a temperatura da referência inerte, a qual está submetida ao mesmo programa linear de aquecimento. As temperaturas da amostra e da referência se manterão iguais até que ocorra uma alteração física (cristalização ou fusão) ou química (decomposição ou degradação oxidativa).

A curva do DSC (figura 13) possui 3 tipos básicos de transformações: endotérmicas, exotérmicas e transições. Sendo assim, a análise de DSC proporciona a determinação das temperaturas de transição em polímeros como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c), assim como, medidas quantitativas: calor específico, calor de fusão, calor de cristalização e calor de reação.

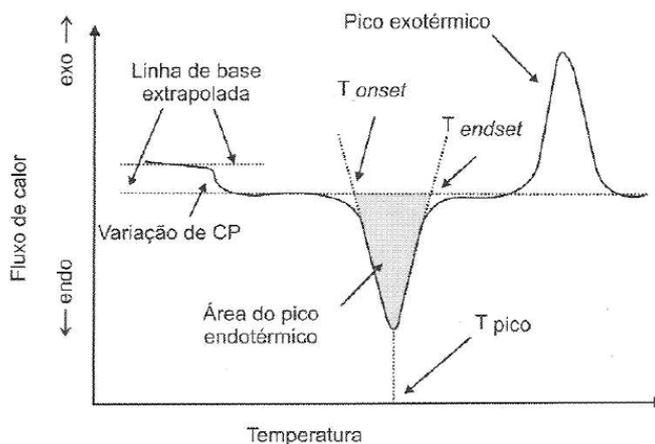


Figura 13: Representação da curva de DSC, Fluxo de calor versus Temperatura.

O grau de cristalinidade pode ser determinado a partir da seguinte relação (equação 1):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em peso do PP e PPg-MA encontrado no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 para o PP foi de 190 J/g [47].

2.5.2 Análise Mecânico Dinâmicas (DMA)

Sólidos perfeitamente elásticos, quando submetidos a uma deformação armazenam toda a energia sob forma de energia potencial. Na deformação de líquidos, toda a energia usada é dissipada sob forma de calor. Materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico, intermediário entre sólido e líquido: parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob forma de calor. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento [48].

A análise dinâmico-mecânica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica (módulo de armazenamento) e a viscosa (módulo de perda) (equação 2).

$$E' = E^* \cos \delta \quad (2)$$

Onde $E = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sigma_0$ = tensão inicial e ε_0 = deformação inicial e δ = ângulo de defasagem

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (E'') (equação 3).

$$E'' = E * \sen \delta \quad (3)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação 4:

$$H = \pi E'' \varepsilon_m^2 \quad (4)$$

onde, ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

Dividindo-se a equação (3) pela equação (2) tem-se a equação 5:

$$E''/E' = (E \cdot \sin \delta) / (E \cdot \cos \delta) = \tan \delta \quad (5)$$

onde $\tan \delta$ é denominada fator de perda. A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é dito amortecimento, atrito interno ou tangente de perda ($\tan \delta$) [49].

2.5.3 Difração de Raios X

Esta técnica é baseada na incidência de um feixe de raio X, o qual é gerado através do bombardeamento de uma fonte com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre a fonte, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com intensidade e comprimento de onda dependentes da fonte que está sendo bombardeada. Como o feixe de elétrons que atinge a fonte emissora de raio X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se de um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim, um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isso libera energia na forma de um fóton de radiação X [49].

Com o auxílio desta técnica é possível calcular a distância entre as camadas da argila (d_{001}) (equação 6) nos nanocompósitos através da presença de um pico de reflexão característico (pois a argila é um sólido cristalino organizado em multicamadas) na faixa de $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$ e também identificar a distribuição da argila na matriz polimérica, através da lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda \cdot n}{2 \cdot \sin \theta} \quad (6)$$

onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Sendo assim, conhecendo-se a distância (d) é possível avaliar o tipo de morfologia da argila na matriz polimérica. Quando as cadeias do polímero não penetram entre as camadas da argila, ocorre a formação de um microcompósito e a d_{001} não é alterada, mas quando ocorre o contrário, há uma mudança no pico (d_{001}) para valores menores de 2θ , isto ocorre devido à difusão das cadeias poliméricas entre as camadas da argila promovendo uma expansão em suas intergalerias, porém quando ainda há forte atração entre as camadas da argila (mantêm ainda o seu ordenamento) a morfologia resultante será intercalada, mas quando este

ordenamento é totalmente perdido pela penetração das cadeias poliméricas a morfologia resultante será esfoliada e o pico (d_{001}) desaparecerá.

2.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica é utilizada para avaliar o grau de esfoliação da argila e sua dispersão na matriz polimérica. A análise consiste na incidência de um feixe de elétrons, o qual é acelerado através de uma coluna sob alto vácuo, sobre a amostra. Ao atingir a amostra, uma parte dos elétrons é transmitida enquanto outra é difratada. A parcela de elétrons transmitidos é focada por uma lente objetiva em uma imagem, a imagem percorre uma parte inferior da coluna através de lentes projetoras, sendo ampliadas durante esse percurso. Na imagem formada as partes escuras correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos através da amostra, são regiões mais espessas e mais densas ou que difratam o feixe incidente, no caso dos nanocompósitos estes pontos correspondem as lamelas da argila [49].

A preparação da amostra consiste na etapa mais crítica da análise, a principal exigência para que a amostra possa de fato ser analisada é a transparência do filme ao feixe de elétrons. A técnica de preparação utilizada foi a ultramicrotomia. Nesta técnica, uma pequena região da amostra é desbastada na forma trapezoidal, o que facilita o corte da amostra e produz filmes mais homogêneos. O procedimento de corte consiste no avanço controlado de um braço mecânico contra uma faca de vidro ou diamante. Estes cortes, no caso para o PP, devem ser feitos em temperaturas muito baixas para evitar deformações do material durante o procedimento. Para que baixas temperaturas sejam alcançadas torna-se necessário o uso de nitrogênio líquido.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os materiais usados na preparação dos nanocompósitos foram PP H503 (IF (230°C/2.16kg): 3,5g/10min) da Braskem S.A; duas argilas Montmorilonita modificadas organofilicamente: Cloisite 15A (CEC: 125 meq/100g) da Southern Clay Products e Nanomer I44P da Nanocor; PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA) (IF (230°C/2.16kg): 7g/10min / Polybond 3002) com 0.2 % em peso de grupos anidridos da Crompton e xileno P.A (densidade: 0,86 g.cm⁻³, ponto de ebulição 138°C, peso molecular de 106 g.mol⁻¹).

3.2 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

3.2.1 Intercalação em Solução

Para a obtenção dos nanocompósitos foram preparadas soluções com 1% de C-15A ou I44P em 300 mL de xileno sob aquecimento e agitação magnética até a fusão completa do polímero. Para a obtenção dos brancos (PP puro e PP + PP-g-MA) o mesmo procedimento foi realizado. Para eliminar o solvente, todas as amostras foram aquecidas em chapa de aquecimento sob agitação até um terço do volume total utilizado, e então, secas à vácuo em uma estufa (Cole Parmer) a 100°C até completa retirada do solvente. Além disso, com o intuito de melhorar a dispersão entre o polímero e a argila utilizou-se um banho de ultra-som (Unique com frequência de 40 KHz), o qual através do efeito da sonicação auxilia na delaminação de sólidos inorgânicos [50]. Sendo assim, diferentes porcentagens de argila e PP-g-MA, em solução de xileno, ficaram sob agitação mecânica (IKA RW 20) durante 4 horas a uma temperatura de 60°C. A formulação dos nanocompósitos com as diferentes argilas está detalhada na tabela 3. Os nanocompósitos e brancos, previamente secos, foram injetados em uma mini-injetora (Haake minijet II) com temperatura do cilindro a 190°C e do molde à temperatura ambiente com a finalidade de se obter corpos de prova para posterior realização dos ensaios mecânicos. Para os demais ensaios (Raios-X e DSC) o material foi analisado na forma de filmes fino, prensados em prensa hidráulica (Carver, série Monarch, modelo 3710) a 190°C por 5 minutos utilizando pressão de 6 lbf.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

A morfologia intercalada/esfoliada dos nanocompósitos de PP foi avaliada através das técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As

medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens D500 equipado com radiação Cu K α e operando com um comprimento de onda de 0.154 nm. Os difratogramas foram obtidos com taxa de 0.05° s⁻¹. As imagens de transmissão foram realizadas em um microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80kV. Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo LMC CXR e esta foi mantida na temperatura de -80°C. Primeiramente, utilizou-se uma lâmina de vidro para polir a superfície da amostra em seguida, com o auxílio de uma lâmina de diamante, obtiveram-se cortes ultrafinos com espessura de aproximadamente 70 nm, que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

As propriedades térmicas e mecânico-dinâmicas dos nanocompósitos de PP foram avaliados através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e DMA. As análises de DSC foram realizadas em um Thermal Analyst 2100/TA Instruments sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 50°C (isoterma por 5 minutos) até 200°C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Todas as medições foram feitas no segundo aquecimento e resfriamento. As análises de DMA foram realizadas em um equipamento TA instruments Q-800 no modo “single cantilever” a 1Hz. As amostras injetadas foram aquecidas de -30 (isoterma por 10 minutos) até 130°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

A distância interplanar é característica de cada argila e esta distância varia principalmente com a quantidade e estrutura do cátion orgânico presentes entre suas camadas, além de sua densidade de carga iônica e temperatura [51]. A Figura 14 e tabela 1 mostram os picos d_{001} característicos do raio X e as distâncias interplanares dos platelets de argila utilizadas neste trabalho.

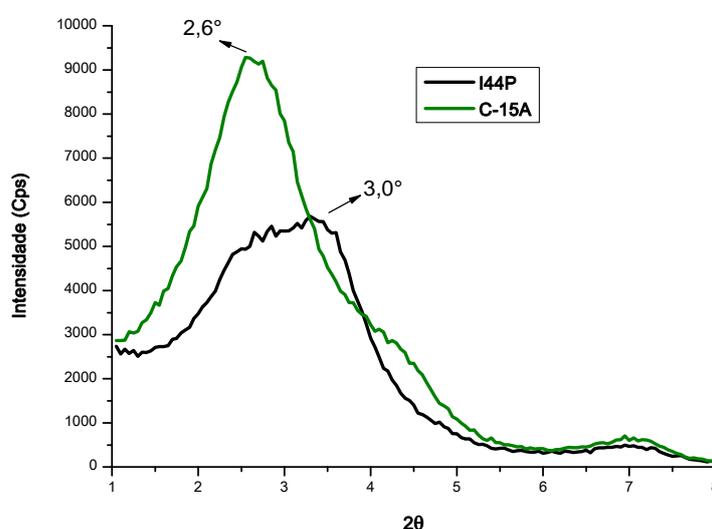


Figura 14: Difratogramas das argilas I44P e C-15A.

Tabela 1: Cálculo das distâncias interplanares e dos resíduos orgânicos e inorgânicos das argilas organofílicas.

Argila	2θ		d ₀₀₁		Resíduo orgânico*	
	(1° pico)	(2° pico)	(nm)	(nm)	(CH ₃) ₂ (HT) ₂ N ⁺ (%em peso)	Resíduo inorgânico (%em peso)
C-15A	2,6	6,9	3,4	1,3	42,2	56,3
I44P	3,0	6,9	2,9	1,0	37,0	62,0

*HT = grupamento graxo hidrogenado (≅ 65% C₁₈, ≅30% C₁₆, ≅5% C₁₄) e contra íon = Cl⁻

A argila C-15A e a I44P apresentam o mesmo tipo de modificador orgânico, no entanto, a quantidade de resíduo orgânico na C-15A é 5% maior que na I44P, resultando num aumento da distancia interplanar de 2,9 nm para 3,4 nm. O pico em 6,9° sugere que uma pequena porcentagem da argila Na⁺-MMT não foi modificada pelo sal de amônio quaternário [52].

As figuras 15 e 16 mostram as imagens de transmissão de ambas as argilas dispersas em xileno. A C-15A possui aglomerados maiores que a I44P em razão de sua superfície ser mais impedida pela maior quantidade de sal de amônio o que consequentemente diminui sua capacidade de inchamento. A razão de aspecto de ambas as argilas é em torno de 0,5 μ m.

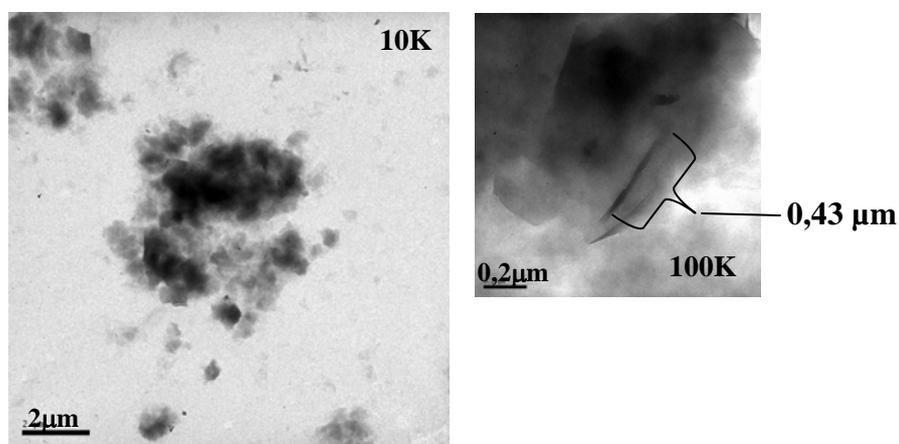


Figura 15: Micrografia de MET: C-15A em xileno

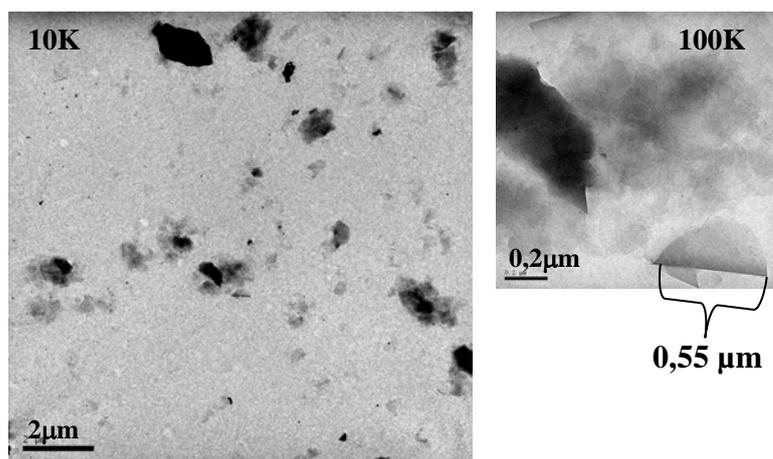


Figura 16: Micrografia de MET: I44P em xileno

4.2 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/MMT

A avaliação da morfologia dos nanocompósitos por difração de raio X sugere somente um indicativo da presença de estruturas intercaladas/esfoliadas. As Figuras 17 e 18 e tabela 2 mostram que os nanocompósitos de PP/I44P apresentaram maior intensidade de intercalação do que os PP/C-15A, visto que, a distância interlamelar na I44P apresentou um aumento de 21% enquanto que na C-15A somente de 6%. Quando comparamos nanocompósitos de PP utilizando 5% de MMT obtidos pela intercalação por fusão [41], se observa o mesmo comportamento para a argila C-15A, o qual não apresentou variação no seu d_{001} (3,4 nm) [51], já para a I44P houve um pequeno deslocamento de 2θ para valores menores ($2\theta=2,8$) resultando em uma distância entre os platelets de 3,2 nm. Porém o poder de intercalação desta argila por este método foi 11% menor que para o nanocompósito obtido por intercalação por solução, evidenciando que a intercalação das cadeias de PP entre as camadas da MMT é facilitada pelo método de intercalação por solução.

Além disso, a variação na concentração de MMT não influenciou na morfologia intercalada dos nanocompósitos de PP. O uso de PP-g-MA mostrou uma ligeira melhora na intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de ambas as argilas.

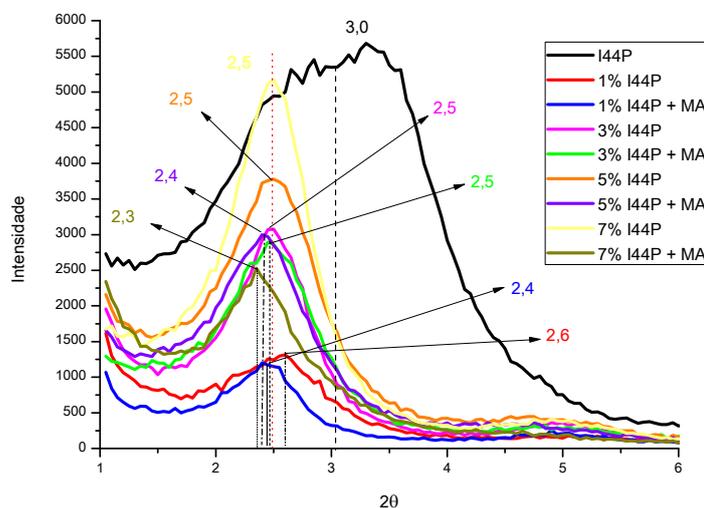


Figura 17: Difratograma dos nanocompósitos de PP/I44P.

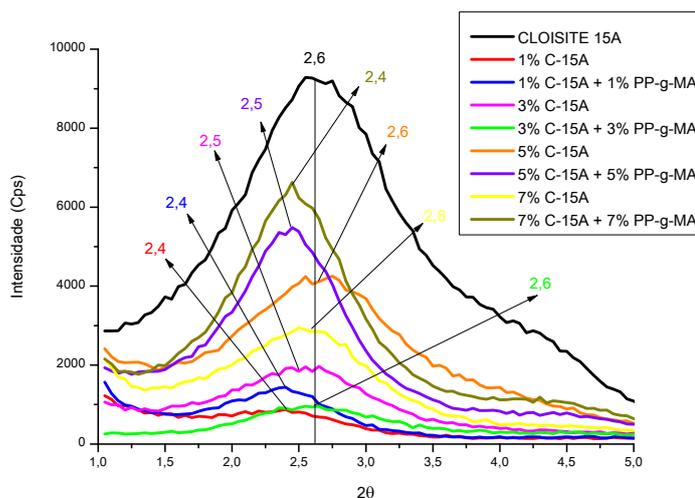


Figura 18: Difratoograma dos nanocompósitos de PP/C-15A.

Tabela 2: Cálculo das distâncias interplanares dos nanocompósitos de PP com C-15A e I44P obtidas com o uso do ultrassom.

Amostras	2θ	d ₀₀₁ (nm)	Amostras	2θ	d ₀₀₁ (nm)
I44P	3,0	2,9	C-15A	2,6	3,4
1% I44P	2,6	3,4	1% C-15A	2,4	3,6
1% I44P + 1% PP-g-MA	2,4	3,6	1% C-15A + 1% PP-g-MA	2,4	3,7
3% I44P	2,5	3,5	3% C-15A	2,5	3,5
3% I44P + 3% PP-g-MA	2,5	3,5	3% C-15A + 3% PP-g-MA	2,6	3,4
5% I44P	2,5	3,5	5% C-15A	2,6	3,4
5% I44P + 5% PP-g-MA	2,4	3,6	5% C-15A + 5% PP-g-MA	2,5	3,5
7% I44P	2,5	3,5	7% C-15A	2,6	3,4
7% I44P + 7% PP-g-MA	2,3	3,7	7% C-15A + 7% PP-g-MA	2,4	3,6

As imagens de MET dos nanocompósitos de PP (figuras 19-28) apresentam as três diferentes morfologias: microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado. Esta técnica permitiu correlacionar à influência tanto do tipo de argila quanto sua concentração, assim como o efeito da concentração de PP-g-MA em suas propriedades dinâmico-mecânicas e térmicas.

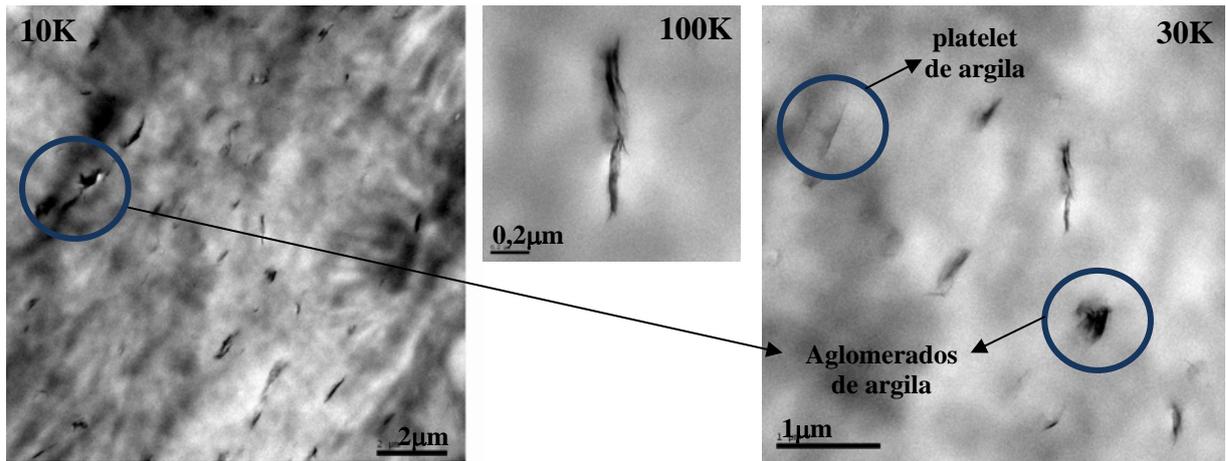


Figura 19: Micrografia de MET: 1% I44P sem o uso de ultrasom.

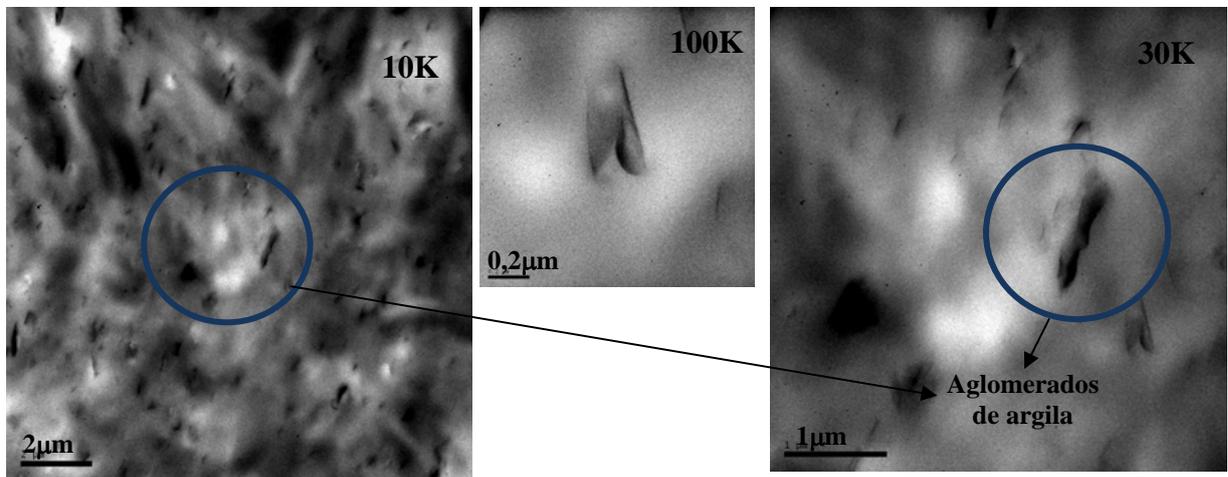


Figura 20: Micrografia de MET: 1% I44P (3I).

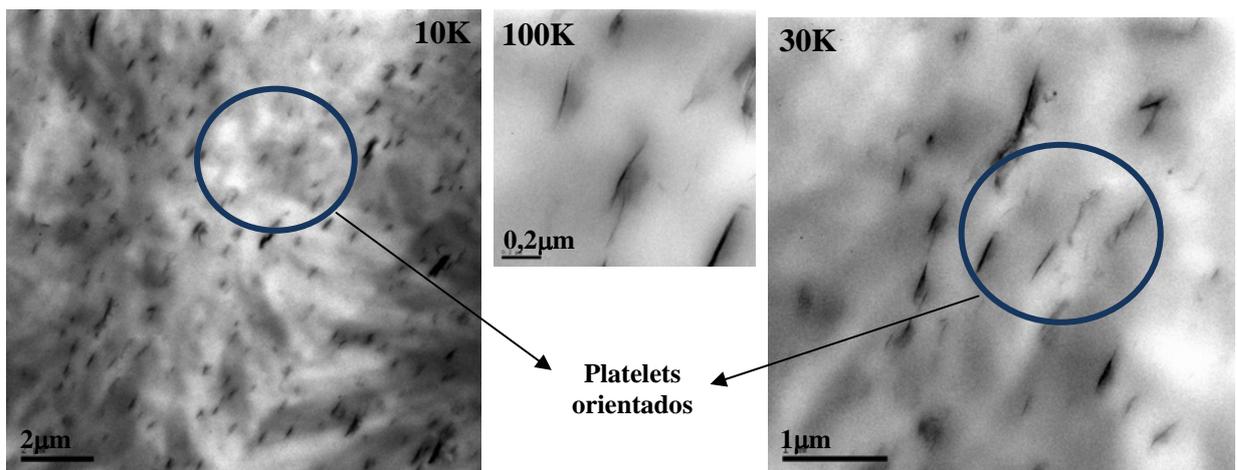


Figura 21: Micrografia de MET: 1% I44 + 1% PP-g-MA (4I).

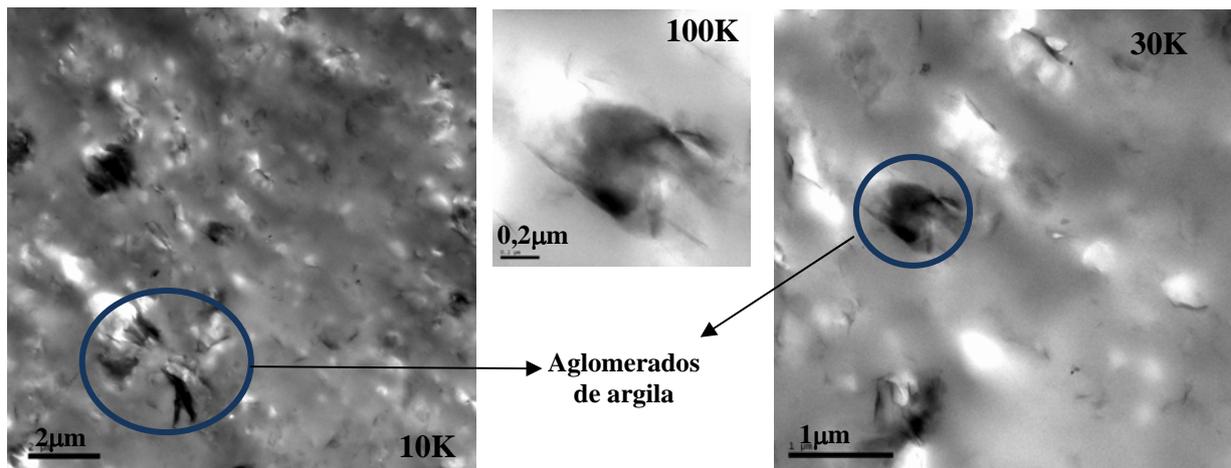


Figura 22: Micrografia de MET: 5% I44P (7I).

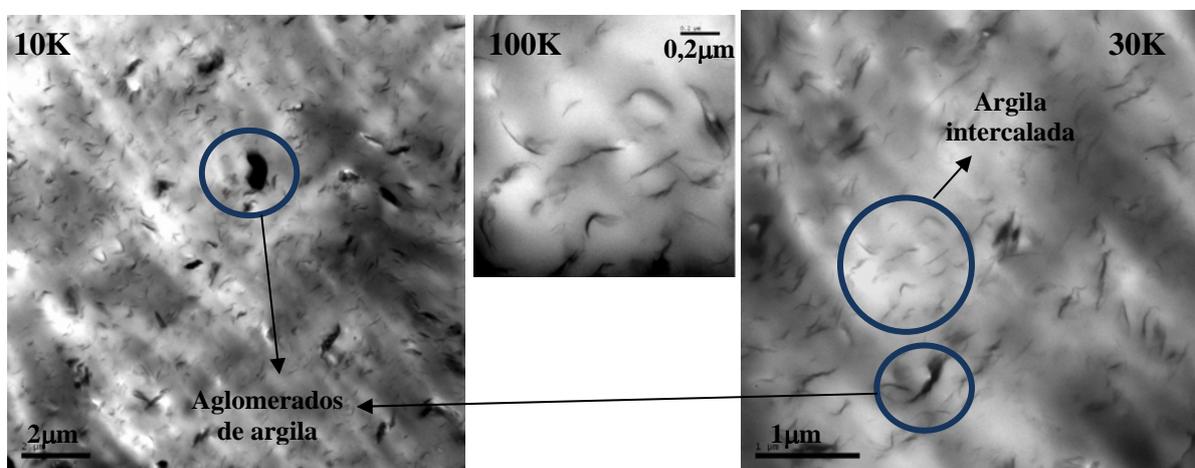


Figura 23: Micrografia de MET: 5% I44 + 5% PP-g-MA (8I).

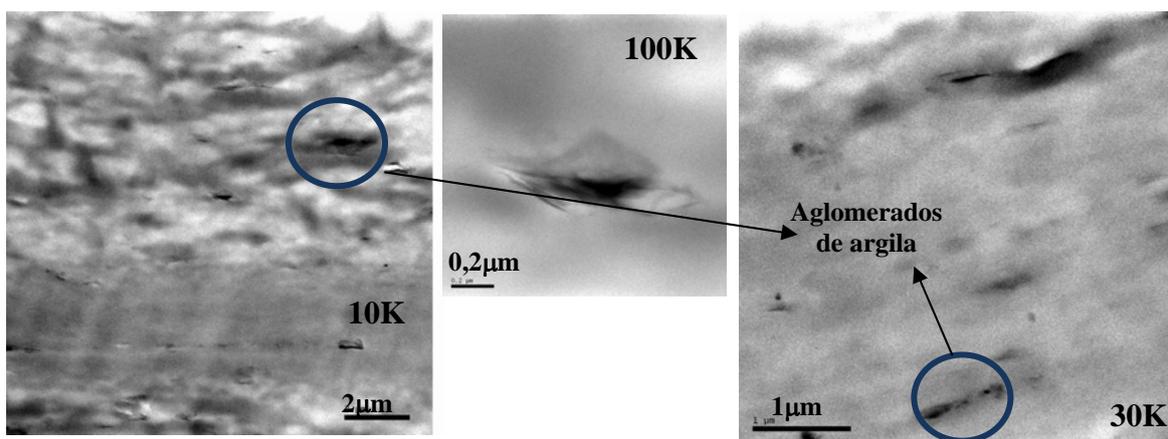


Figura 24: Micrografia de MET: 1% C15-A sem o uso de ultrasom.

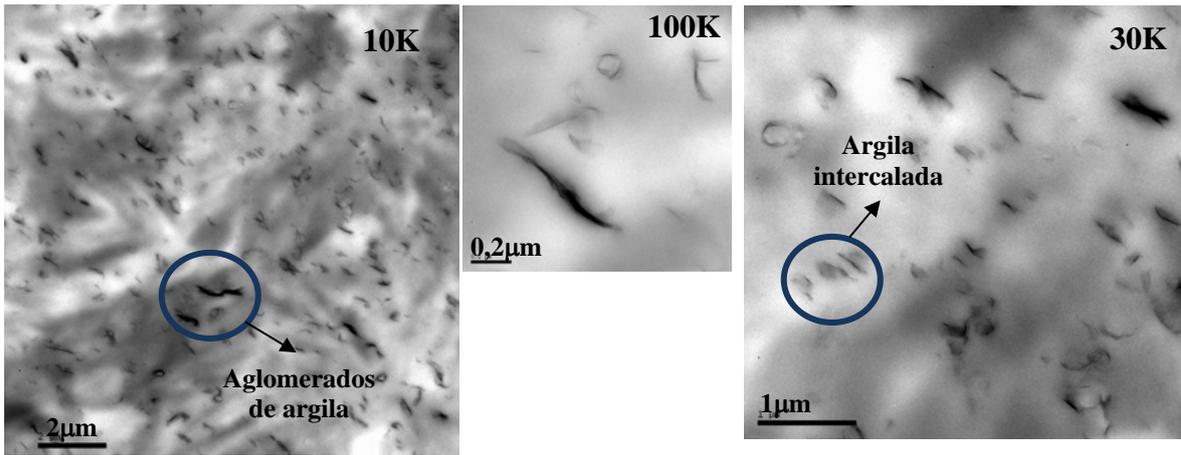


Figura 25: Micrografía de MET: 1% C15-A (3C).

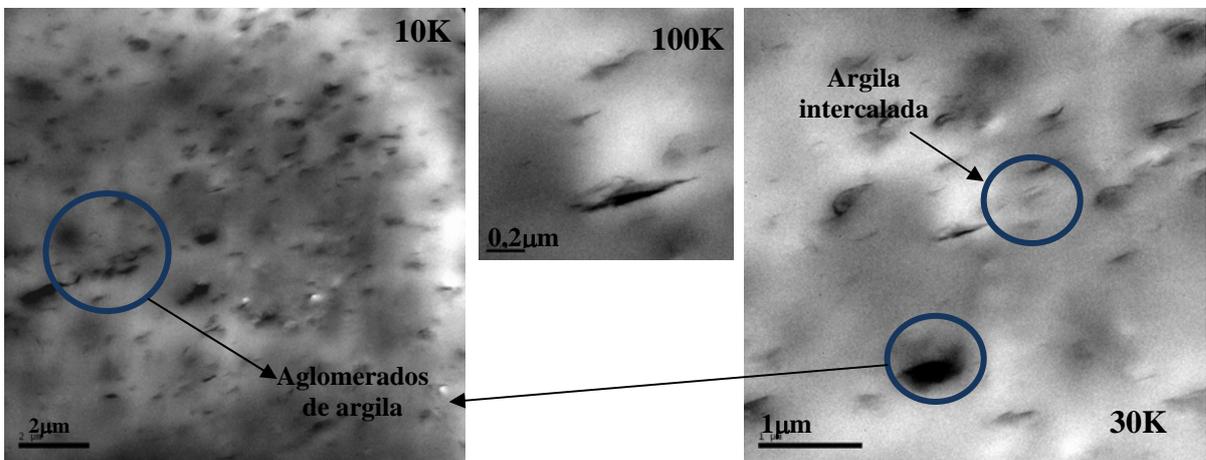


Figura 26: Micrografía de MET: 1% C15-A + 1% PP-g-MA (4C).

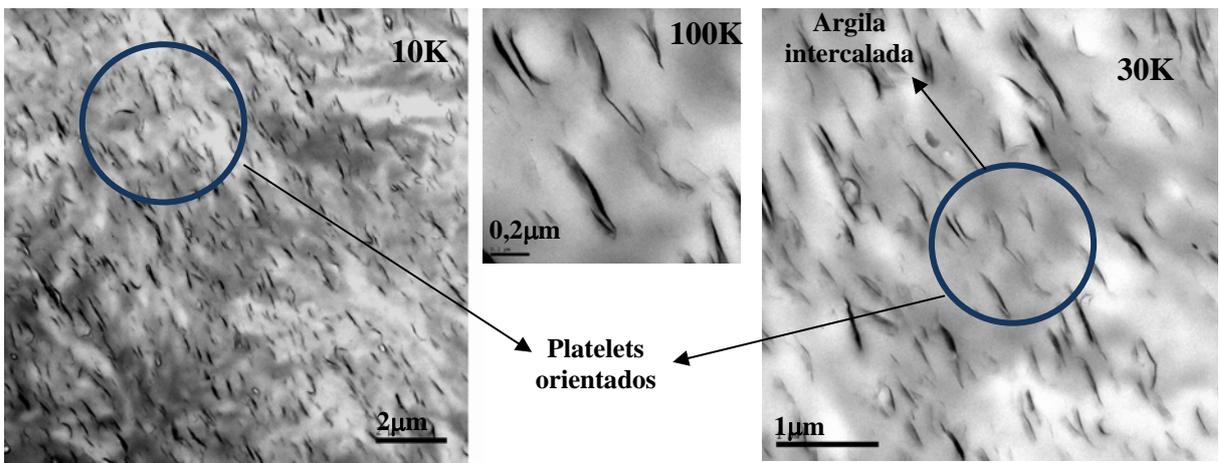


Figura 27: Micrografía de MET: 5% C15-A (7C).

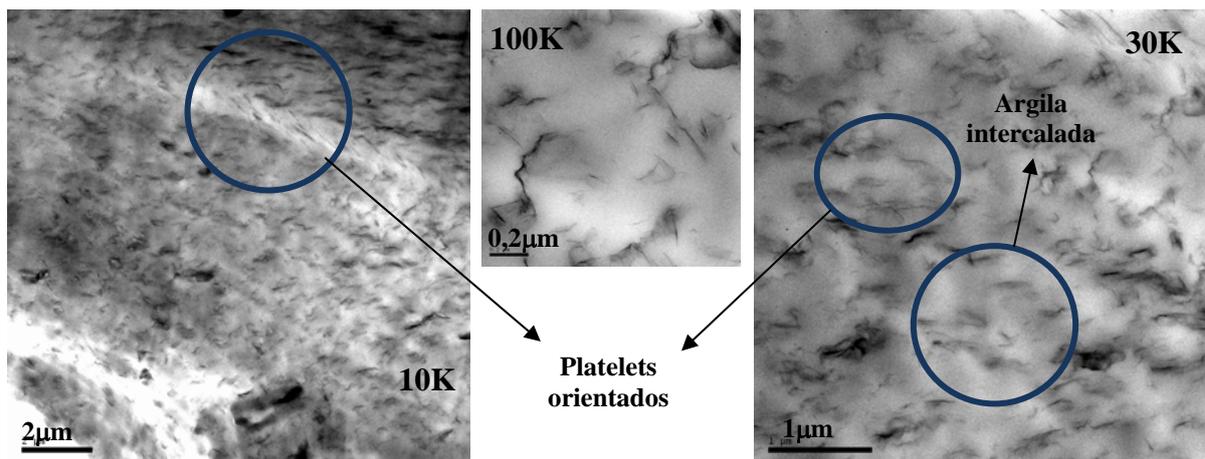


Figura 28: Micrografia de MET: 5% C15-A + 5% PP-g-MA (8C).

As figuras 19 e 24 mostram as micrografias para os nanocompósitos de PP/MMT/1% obtidos sem o uso do ultrassom. As partículas apresentam-se com formas alongadas, ligeiramente orientadas e com predominância de muitos aglomerados. A presença desses aglomerados é mais intensa no sistema com a C-15A enquanto que no sistema com a I44 há uma maior distribuição das partículas com algumas parcialmente esfoliadas. Este comportamento pode ser explicado devido à diferença de sal de amônio presente entre os platelets dessas argilas. Na I44P, a menor quantidade de sal de amônio permite maior interação das moléculas do solvente com a superfície da argila, conseqüentemente, isso promove um maior distanciamento entre suas camadas. A presença de solvente entre essas camadas acarreta em uma diminuição da energia necessária para separar os platelets. Já na C-15A esse efeito do solvente é menos pronunciado devido ao impedimento gerado pela maior quantidade de modificador presente em sua superfície.

Com o intuito de aumentar a dispersão da carga na matriz fez-se o uso do ultrassom, várias amostras com diferentes quantidades de argila foram testadas (figuras 20-23 e 25-28). Ao comparar as micrografias dos sistemas com 1% de C-15A e 1% de I44P verificou-se que para ambos ocorreu tanto um aumento da distribuição quanto da dispersão (combinação de tactóides intercalados e parcialmente esfoliados) das partículas e com predominância de formas alongadas.

Os sistemas com a C-15A e I44P apresentaram partículas com maior dispersão e melhor distribuição com o aumento da concentração da carga. A quantidade de argila influencia em sua capacidade de delaminação e uniformidade de distribuição na matriz, sendo

assim, os sistemas com 5% de MMT apresentaram maior homogeneidade que os sistemas com 1%, pois quanto maior a quantidade de carga melhor sua distribuição na matriz (maior volume de carga por área). Entretanto, comparando-se os sistemas da C-15A com os da I44P com a mesma concentração de argila, as micrografias mostram que a C-15A obteve melhor orientação e dispersão das partículas, ou seja, um número maior de platelets individuais. Enquanto que nos sistemas da I44P há maior presença de estruturas aglomeradas e com pouca orientação. Esse comportamento é também devido a diferença na quantidade de sal de amônio presente em cada argila, sendo assim, como C-15A possuir maior quantidade de modificador, este propicia estabilidade aos platelets, em consequência, estes apresentam melhor orientação e aglomerados mais compactos. Já na I44P como a quantidade de modificador é menor os platelets possuem maior flexibilidade ocasionando pouca orientação além de um número maior de aglomerados com estruturas mais tortuosas.

Os nanocompósitos que continham agente compatibilizante obtiveram um aumento na dispersão e distribuição das partículas na matriz quando comparadas ao mesmo sistema sem PP-g-MA. No entanto, esta influência do PP-g-MA foi mais significativa para os sistemas com a I44P, isto se deve ao fato desta argila apresentar menos quantidade de sal de amônio entre suas camadas permitindo uma melhor interação entre os grupos polares do PP-g-MA e os grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície da MMT. Já para o sistema com a C-15A, este efeito é menor, pois esta argila possui maior impedimento ocasionado pela maior quantidade de modificador orgânico presente em sua superfície. Além disso, para a C-15A o sistema com 1% teve menor influência do PP-g-MA do que o sistema com 5%.

A eficácia do ultrassom foi mais evidente nos sistemas com a C-15A, em virtude da melhor distribuição e esfoliação dos platelets. Esse comportamento é explicado em razão da C-15A possuir uma maior distância entre suas lamelas, e conseqüentemente uma menor força de interação entre suas camadas o que possibilita uma separação mecânica mais rápida e efetiva promovida pelas microondas. Já na I44P essa separação é mais lenta em virtude de suas camadas serem mais próximas, assim a eficiência das microondas na dispersão desses sistemas foi menor.

Foram feitas análises estatísticas das imagens de MET, as quais possuem um aumento de 30.000 vezes e área total de $20 \mu\text{m}^2$ (figuras 29-38), com a finalidade de se avaliar a dependência entre a razão de aspecto das argilas dos nanocompósitos com e sem PP-g-MA.

A partir da razão de aspecto dos nanocompósitos pode-se avaliar o grau de dispersão da argila na matriz polimérica, sendo assim, quanto maior o comprimento e menor a espessura dos platelets maior será a sua dispersão. Além disso, essa análise estatística também permite relacionar a distribuição das partículas, ou seja, quanto maior o número de partículas menor será a presença de estruturas aglomeradas.

Razão de aspecto: $0,35/0,03=12$

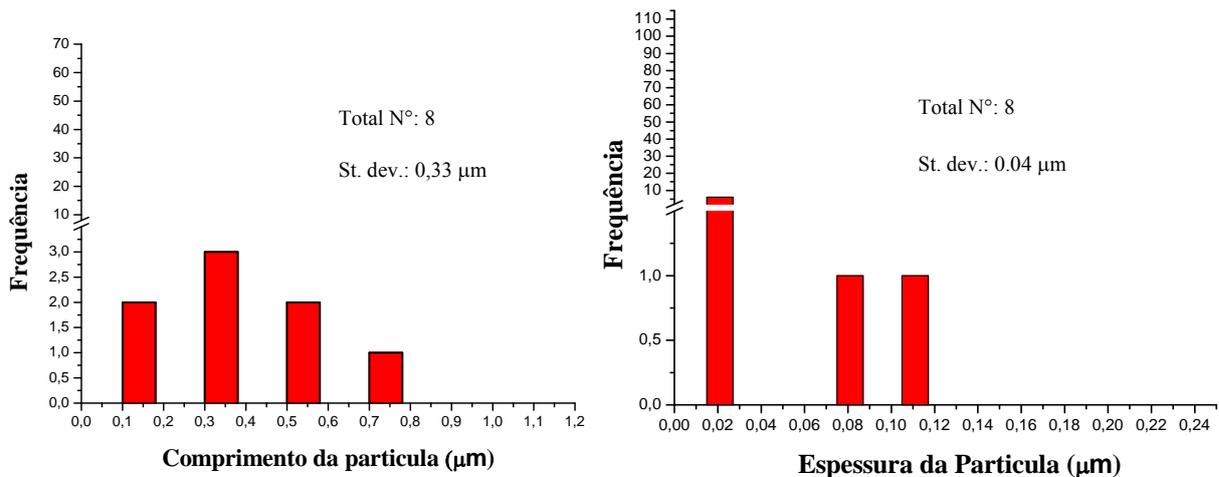


Figura 29: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15- sem o uso do ultrassom.

Razão de aspecto: $0,25/0,035=5$

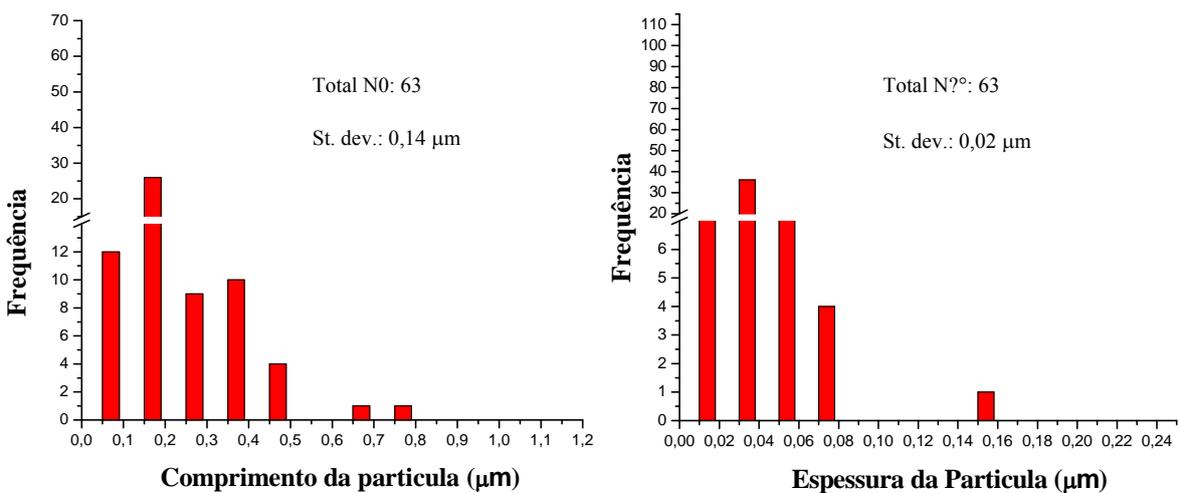


Figura 30: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C-15A (3C).

Razão de aspecto: $0,275/0,035=8$

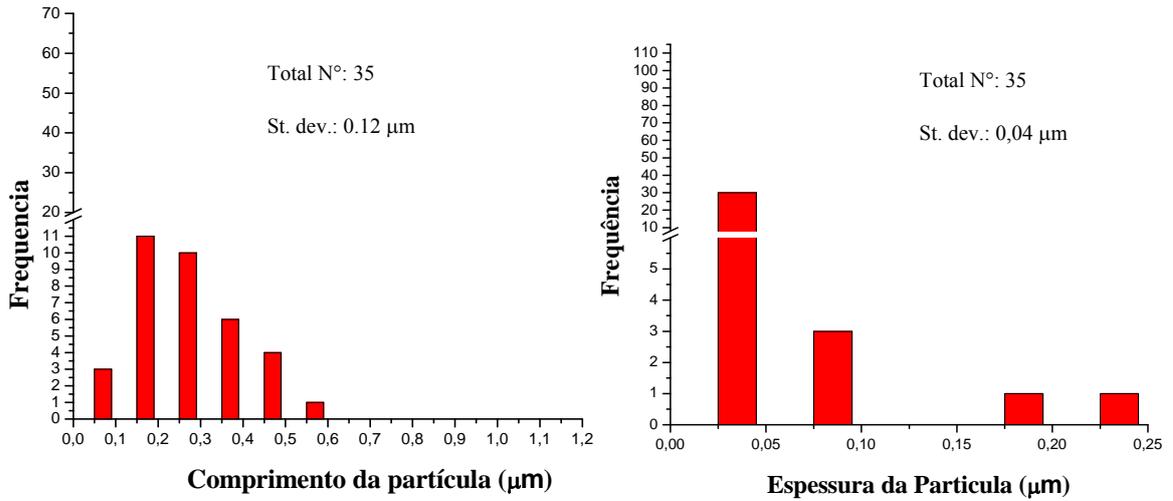


Figura 31: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15-A + 1% PP-g-MA (4C).

Razão de aspecto: $0,4/0,025=16$

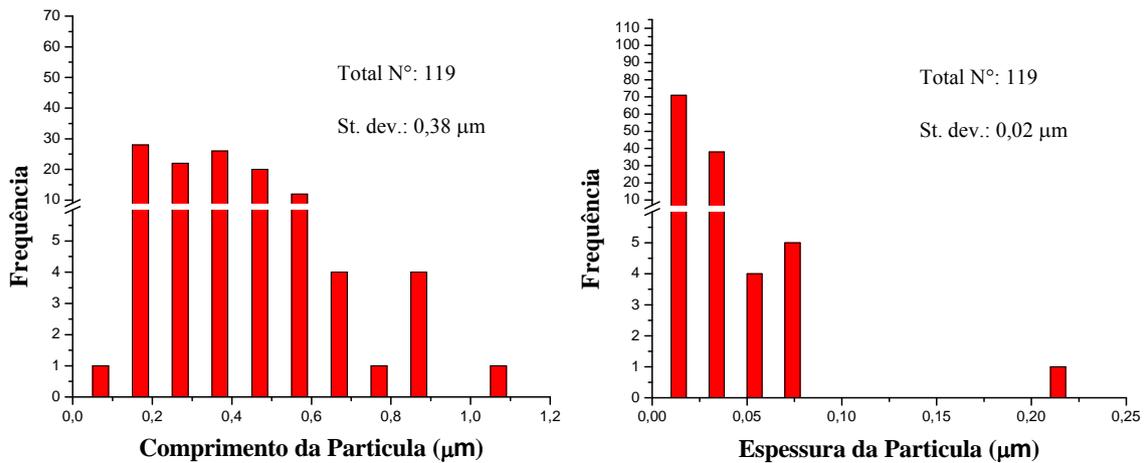


Figura 32: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15-A (7C).

Razão de aspecto: $0,17/0,025=7$

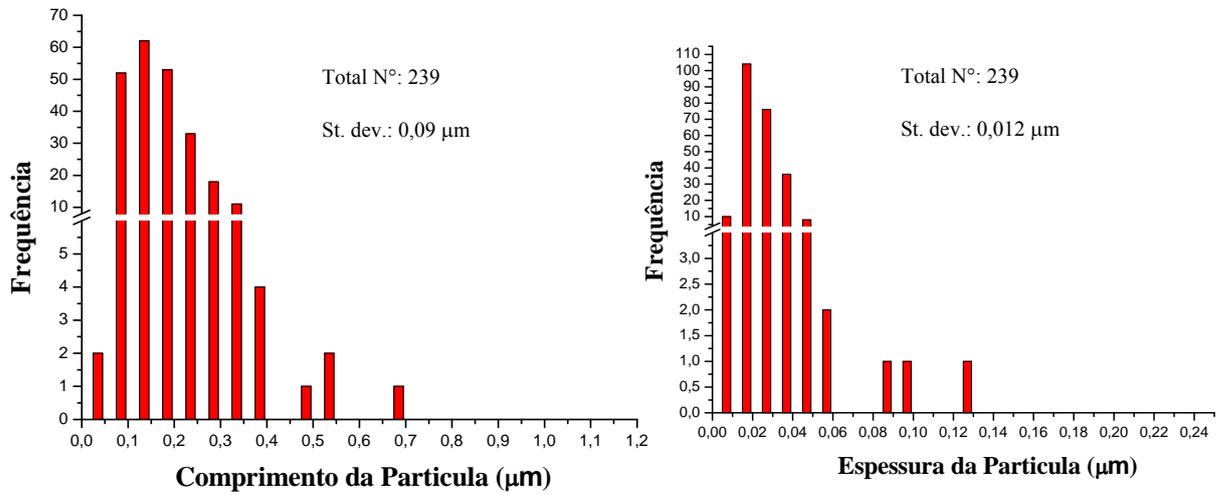


Figura 33: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15-A + 5% PP-g-MA (8C).

Razão de aspecto: $0,2/0,05=4$

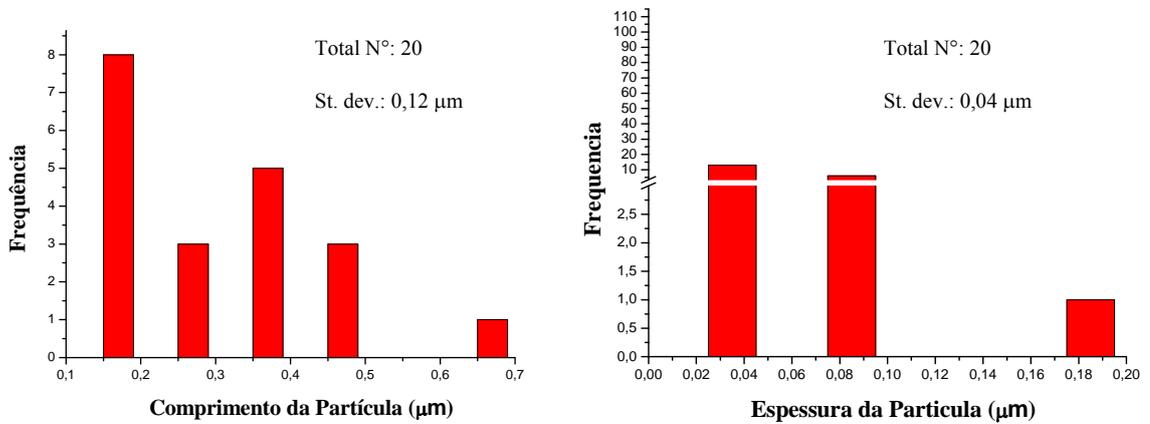


Figura 34: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44P sem o uso de ultrasom.

Razão de aspecto: $0,335/0,075=5$

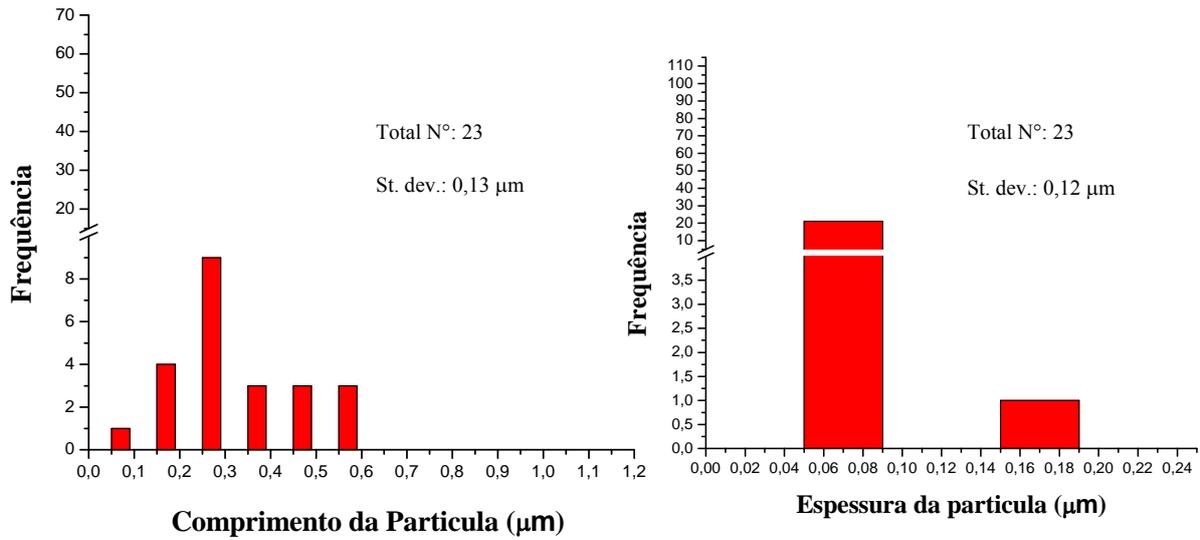


Figura 35: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44P (31).

Razão de aspecto: $0,325/0,03=11$

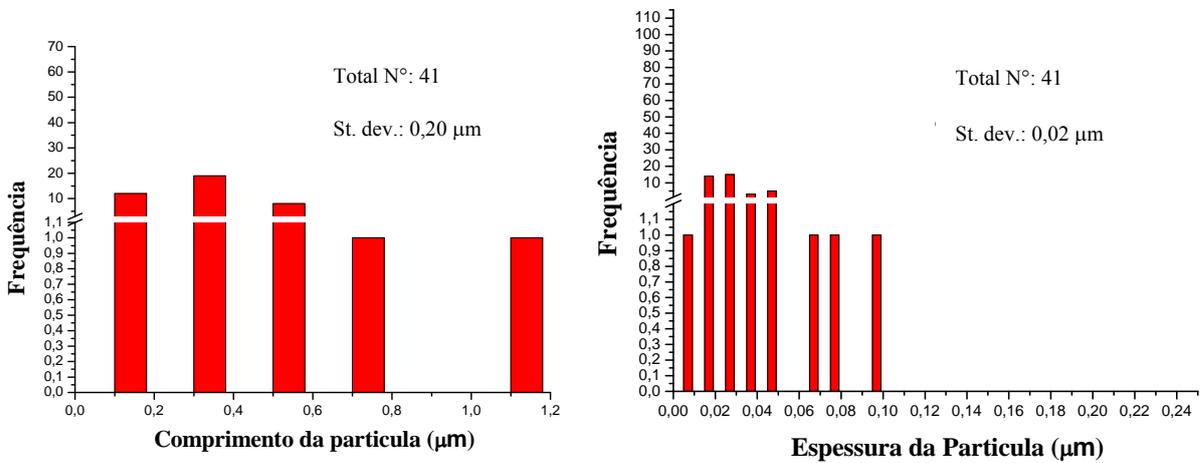


Figura 36: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44 + 1% PP-g-MA (41).

Razão de aspecto: $0,26/0,02=13$

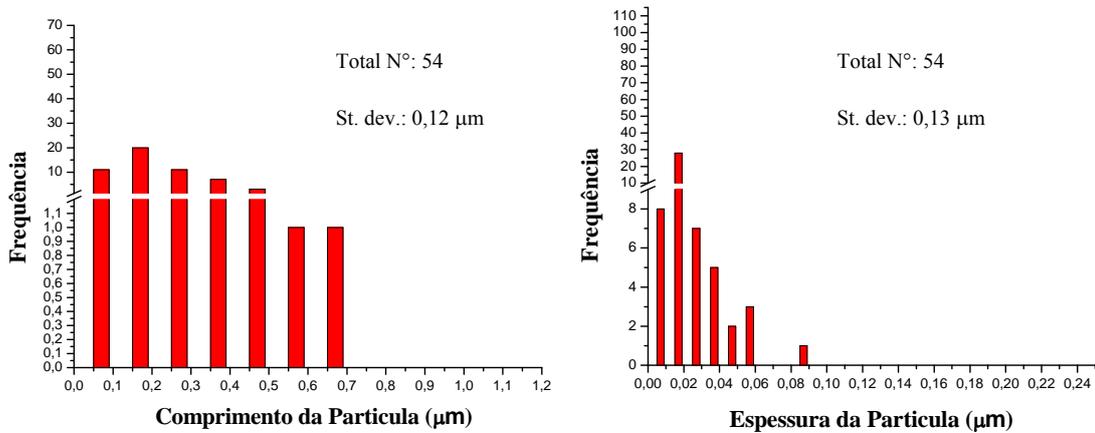


Figura 37: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44P (7I).

Razão de aspecto: $0,23/0,035=7$

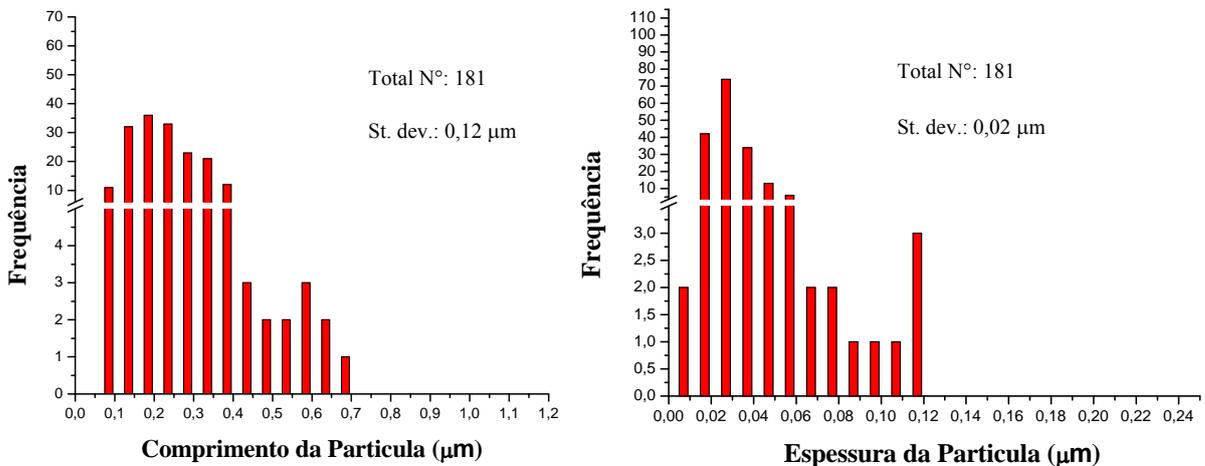


Figura 38: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44 + 5% PP-g-MA (8I)

Comparando-se os sistemas de PP/MMT/1% sem o uso do ultrassom verificou-se que o sistema com a I44P apresentou uma razão de aspecto 3 vezes menor que o sistema com a C-15A, este valor foi obtido em consequência da diferença de partículas presentes em cada sistema, sendo muito mais intensa na I44P.

Já para os sistemas de PP/MMT/1% com o uso do ultrassom os gráficos mostram que ocorreu um aumento da quantidade de partículas, e conseqüentemente, uma melhor

distribuição de ambas as argilas. Para os sistemas com a I44P a razão de aspecto foi semelhante em virtude do número de partículas contabilizadas ser próximo. Nos sistemas com a C-15A a razão de aspecto para o sistema com ultrassom foi 2 vezes menor também em consequência do maior número de partículas.

Os nanocompósitos com ambas as argilas apresentaram maior razão de aspecto com o aumento da concentração da carga. Para os sistemas com 1% a razão de aspecto obtida foi a mesma. Já para os sistemas com 5% a razão de aspecto para a C-15A foi 1,5 vezes maior que para o sistema com a I44P. Este resultado reafirma que o uso do ultrassom foi mais efetivo para os sistemas com a argila C-15A.

Para os nanocompósitos obtidos com o uso do PP-g-MA ocorreu um aumento na razão de aspecto para ambas as argilas na concentração de 1%, sendo que para a I44P este aumento foi 1,5 vezes maior que para a C-15A. Enquanto que para os sistemas com 5% ocorreu uma redução na razão de aspecto para ambas as argilas, sendo que essa diminuição foi 1,5 vezes maior para o sistema com a C-15A. Estes resultados confirmam que a influência do uso do compatibilizante foi mais significativa para os sistemas com a I44P.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICO DINÂMICAS E TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/MMT

A tabela 3 apresenta os resultados do módulo de armazenamento para os nanocompósitos de PP/MMT.

O módulo de armazenamento dos nanocompósitos foi aumentado devido à presença da nanocarga, ou seja, a argila atuou de forma a melhorar a rigidez do PP. Contudo, este efeito não foi observado nos sistemas com 1%, com ambas as argilas, para os nanocompósitos obtidos com e sem o uso do ultrassom. Este comportamento pode ser explicado em virtude da própria concentração da argila que ao ser baixa não consegue alcançar uma distribuição suficiente para atuar como um agente reforçante.

Tabela 3: Propriedades térmicas e mecânico-dinâmicas dos nanocompósitos de PP.

AMOSTRAS		T _m * (°C)	T _c * (°C)	X _c * (%)	E' a 23°C (MPa)
Branços					
	PP1	160	115	51	928
	PP+PP-g-MA	163	114	71	933
	PP2 (sem ultrasom)	163	114	47	1317
Nanocompósitos com ultrasom					
3I	1% I44P	161	117	53	876
4I	1% I44P+1%PP-g-MA	160	120	53	908
5I	3%I44P	160	116	53	-
6I	3% I44P+3%PP-g-MA	160	117	60	-
7I	5% I44P	161	115	51	1042
8I	5% I44P+5%PP-g-MA	162	118	58	981
9I	7% I44P	162	118	51	1042
10I	7% I44P+7%PP-g-MA	162	115	62	1055
3C	1% C-15A	160	118	55	885
4C	1% C-15A+1%PP-g-MA	161	117	57	893
5C	3%C-15A	163	118	56	-
6C	3% C-15A+3%PP-g-MA	162	118	54	-
7C	5% C-15A	163	115	56	999
8C	5% C-15A+5%PP-g-MA	163	115	55	1009
9C	7% C-15A	162	117	56	970
10C	7% C-15A+7%PP-g-MA	164	115	55	1041
Nanocompósitos sem ultrasom					
	1% I44P	163	120	44	1235
	1% C-15A	163	119	39	1186

* desvio padrão: ±1°C

Os nanocompósitos de PP/MMT/1% obtidos sem o uso do ultrassom apresentaram um módulo de armazenamento menor que o PP2, sendo de 6% para o sistema com a I44P e de 10% para a C-15A. Este resultado pode ainda ser confirmado observando-se as micrografias de TEM, nas quais, evidenciou-se que houve menor dispersão no sistema com a C-15A, ou seja, ocorreu a formação de um número maior de estruturas aglomeradas, as quais podem atuar como pontos concentradores de tensões o que conseqüentemente gera menores valores de módulo de armazenamento. Já os nanocompósitos PP/MMT/1% obtidos com o uso do ultrassom também apresentaram valores menores de módulo de armazenamento quando comparados a resina pura (PP1), sendo de 6% para o sistema com a I44P e de 5% para a C-15A. Isto evidencia que o uso do ultrassom não apresentou um efeito significativo com a I44P enquanto que para a C-15A ele atuou como um eficiente mecanismo de dispersão da argila na matriz de PP.

Estudos de nanocompósitos obtidos com o uso da argila I44P mostram que esta apresenta uma capacidade reforçante (E') superior quando a comparada a C-15A sobre a matriz de PP [40]. Neste trabalho, o aumento no módulo de armazenamento foi de 6% utilizando a I44P. Já para argila C-15A, estudos apontam que ao aumentar a sua concentração na matriz ocorre uma diminuição na rigidez do material, isso ocorre em conseqüência da sua maior quantidade de sal de amônio, o qual é responsável pela diminuição da capacidade de reforço da carga. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram um ganho de 4% no módulo de armazenamento a medida que se aumentou a quantidade dessa argila na matriz, evidenciando que o uso do ultrassom, para esta argila, foi mais eficiente.

A adição do compatibilizante aumentou o módulo de armazenamento mostrando que o PP-g-MA melhorou a força de adesão argila-polímero principalmente para a I44P que possui menor quantidade de modificador (maior interação do PP-g-MA com a superfície polar mais livre da argila) com exceção para o sistema com 5% de PP-g-MA, no qual ocorreu uma diminuição de 7% em relação ao mesmo sistema sem compatibilizante. Esse comportamento pode ser explicado em decorrência do efeito do aumento da concentração do compatibilizante, o qual ao mesmo tempo que auxilia no aumento da esfoliação em platelets individuais, conseqüentemente acaba propiciando uma perda na orientação desses platelets (figuras 22 e 23).

A incorporação de 5% ou mais de argila na matriz de PP melhorou sua rigidez em até 12% em relação ao PP1. O aumento no módulo de armazenamento desses materiais pode ser

melhor evidenciado quando se compara os nanocompósitos de PP/MMT obtidos por este método com aqueles obtidos pela intercalação por fusão: o valor de E' do nanocompósito de PP/MMT/5% C-15A obtido por fusão apresentou um incremento de 3% [51] enquanto que para o mesmo sistema obtido por solução este aumento foi de 8%. O incremento nesta propriedade para o nanocompósito de PP/MMT/5% I44P obtido por fusão foi de somente 2% [41], já para os obtidos por solução este aumento chegou a 12% em relação à resina base. Estes resultados mostram que os nanocompósitos obtidos por solução apresentam maiores ganhos em módulo de armazenamento que os obtidos por fusão, sendo 5% maior com o uso da argila C-15A e 10% para a argila I44P. Uma explicação para essa diferença apresentada entre os métodos de obtenção de nanocompósitos se deve ao fato de que quanto maior a distância entre as camadas de MMT mais fácil é a difusão das cadeias poliméricas e como no método por fusão o inchamento prévio da argila não é tão eficaz quanto o da solução, a difusão se dará mais facilmente em argilas com maior d_{001} .

Os nanocompósitos de PP/MMT/5% obtidos por solução com a argila I44P (d_{001} menor) apresentaram um módulo de armazenamento 4% maior que os nanocompósitos de PP/C-15A, estes resultados se justificam pelo fato da argila C-15A apresentar sua superfície mais impedida para interagir com as cadeias de PP resultando em uma menor força de adesão entre os componentes e sendo assim, menor efeito reforçante.

As nanocargas podem mudar a temperatura de fusão (T_m), o grau de cristalinidade (X_c), a temperatura de cristalização (T_c) e/ou suprimir a formação de uma fase cristalina termodinamicamente estável e estabilizar uma fase metaestável na matriz polimérica [53]. Os dados da tabela 3 mostram que a adição de argila, o uso de um compatibilizante e o uso ou não do ultrassom não modificaram a T_m e o X_c dos nanocompósitos. Porém, a T_c foi aumentada devido à presença de qualquer quantidade de argila, a qual age como núcleos de cristalização na matriz, independente do uso do ultrassom. Este efeito, por outro lado, não é observado na intercalação por fusão para uma quantidade inferior a 5% de MMT [51], mostrando que a intercalação em solução apresenta maior dispersão da MMT na matriz de PP (Figura 39).

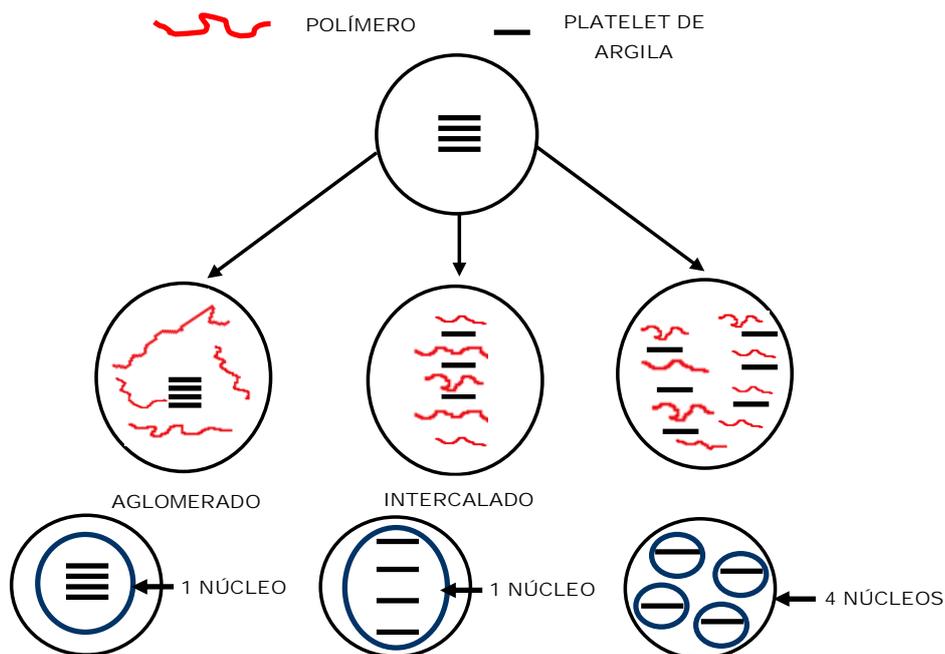


Figura 39: Relação entre a morfologia do nanocompósito e o número de núcleos de cristalização.

O uso de PP-g-MA também pode influenciar no aumento da temperatura de cristalização, visto que suas cadeias agem como uma ponte entre a superfície da MMT e as lamelas de PP melhorando a dispersão da carga na matriz (figura 40). Este comportamento é observado somente nos sistemas PP/I44P, em que a temperatura de cristalização aumentou para qualquer quantidade de argila, exceto para o sistema com 7% de PP-g-MA. O aumento mais significativo foi para o sistema com 5% de PP-g-MA, pois esta argila apresenta menor quantidade de modificador orgânico, podendo assim interagir de forma mais efetiva com as cadeias do compatibilizante e acentuar a formação de núcleos de cristalização.

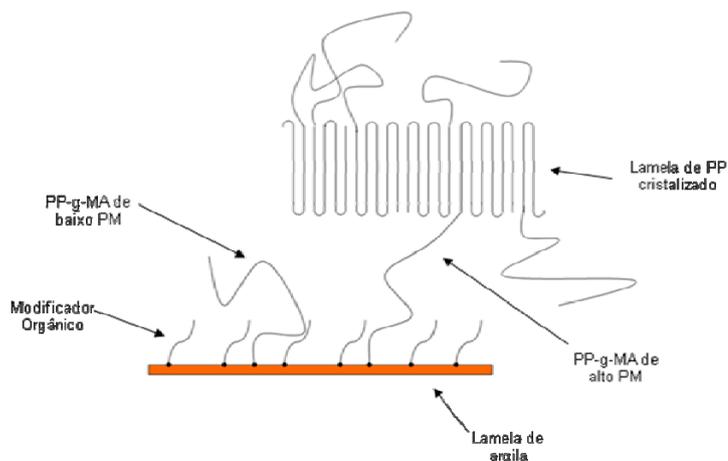


Figura 40: Efeito do teor de PP-g-MA nos núcleos de cristalização [33].

5 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de PP obtidos pelo método por solução utilizando diferentes MMT organofílicas apresentaram uma morfologia intercalada/esfoliada. O poder de intercalação do sistema com 1% de I44P foi melhor que o mesmo sistema com a C-15-A sem o uso do ultrassom. Já os sistemas com a C-15A obtiveram maior esfoliação e distribuição dos platelets de argila que os da I44P com o uso do ultrassom.

Os nanocompósitos de PP/MMT/1% obtidos sem o uso do ultrassom apresentaram um módulo de armazenamento menor que o PP2, sendo de 6% para o sistema com a I44P e de 10% para a C-15A. Já os nanocompósitos PP/MMT/1% obtidos com o uso do ultrassom também apresentaram valores menores de módulo de armazenamento quando comparados a resina pura (PP1), sendo de 6% para o sistema com a I44P e de 5% para a C-15A evidenciando que o uso do ultrassom para a C-15A atuou como um eficiente mecanismo de dispersão da argila na matriz de PP.

Para os demais nanocompósitos obtidos com o uso do ultrassom ocorreu um aumento no módulo de armazenamento de 6% para os sistemas com a I44P e de 4% para os sistemas com a C-15A. Apesar deste aumento ser menor para C-15A ele foi mais significativo que o da I44P ao se comparar os resultados obtidos quando outros métodos são utilizados.

Os nanocompósitos obtidos por solução apresentaram maiores ganhos em módulo de armazenamento que os obtidos por fusão nas mesmas concentrações, sendo 5% maior com o uso da argila C-15A e 10% para a argila I44P.

A T_m e a X_c dos nanocompósitos não foram afetadas pelo tipo de argila nem pelo o uso do ultrassom. Já a T_c foi aumentada para qualquer quantidade de MMT independente do uso do ultrassom, sendo que este efeito só é observado nos nanocompósitos obtidos no método por fusão em concentrações superiores a 5% de argila.

O uso de PP-g-MA melhorou as propriedades finais dos nanocompósitos de PP principalmente para os sistemas com a I44P.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lei, S.G.; Hoa, S.V.; Ton-That M.-T.; *Composites Science and Technology*, **2006**, 66, 1274.
2. Paiva, L. B.; Morales, A. R; Guimarães, T. R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2006**, 16, 2, 136.
3. Hasegawa, N.; kawasumi, M.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A.; *Journal of Applied Polymer Science*,**1998**, 67, 87.
4. Giannelis, E. P.; *Applied Organometallic Chemistry*, **1998**, 12,675.
5. Bertini, F.; Canetti M.; Audisio G.; Costa G.; Falqui L.; *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 600.
6. Sinha, R. S.; Okamoto, M.; *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1539.
7. Alexandre, M.; Dubois P.; *Materials Science and Engineering*, **2000**, 28, 1.
8. Ding, C.; Jia, D.; He, H.; Guo, B.; Hong, H.; *Polymer Testing*, **2005**, 24, 94.
9. Hussain F.; Hojjati M.; Okamoto M.; Gorga R. *Journal Composite Material*, **2006**, 40, 17, 1511.
10. Tran, N.H.; Dennis, G.R.; Milev, A.S.; Kannangara, G.S.K.; Williams, P.; Wilson, M.A.; Lamb, R.N.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 297, 541.
11. Burgentzlé, D.; Duchet J.; Gérard, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 278, 26.
12. Rohlmann, C. O.; Horst, M. F.; Quinzani, L. M.; Failla, M. D.; *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 2749.
13. Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade; T.; *Química Nova*, **2004**, 27, 5, 798.
14. Minisini, B.; Tsobnang, F.; *Composites: Part A*, **2005**, 36, 539.
15. Li, J.; Zhou, C.; Gang, W.; *Polymer Testing*, **2003**, 22, 217.
16. Ton-That, M. T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K. C.; Bureau, M. N.; Denault, J.; *Polymer Engineering And Science*,. **2004**, 44, 7, 1212.
17. Xu, W.; Liang, G.; Zhai, H.; Tang, S.; Hang, G.; Pan, W.; *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 1467.
18. Wang, Y.; Chen, F.; Li, Y.; Wu, K.; *Composites: Part B*, **2004**, 35, 111.
19. Passaglia, E.; Coiai, S.; Augierc, S.; *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, 911.
20. Kaempfer, D.; Thomann, R.; Mülhaupt, R.; *Polymer*, **2002**, 43, 2909.

21. Garcia, E. E., *Informativo CETEA*, **2002**, 15, 1, 2.
22. Kim, K.; Kim, H.; Lee, J.; *Polymer Engineering And Science*, **2001**, 41, 1963.
23. Sinha, R. S.; Okamoto, M.; *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1539.
24. Bao, S. P.; Tjong, S. C.; *Materials Science and Engineering A*, **2008**, 485, 508.
25. www.abdi.com.br/?q=system/files/Braskem_Tatiana_Rocha.pdf, acessado em 25/01/2010.
26. Toth, R.; Coslanich, A.; Ferrone, M.; Fermeglia, M.; Pricl, S.; Stanislav, M.; Chiellini, E.; *Polymer*, **2004**, 45, 8075.
27. Ho, D. L.; Glinka, C. J.; *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 1309.
28. Lee, S. M.; Shim, D. C.; Lee, J. W.; *Macromolecular Research*, **2008**, 16, 1, 6.
29. Zeng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu, G. Q.; Paul, D.R.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2005**, 5, 10, 1574.
30. Shi, D.; Yu, W.; Li, R. K. Y.; Ke, Z.; Yin, J.; *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 3250.
31. Hwu, J.; Jiang, G.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 95, 1228.
32. Fornes, T.D.; Paul, D. R.; *Polymer*, **2003**, 44, 4993.
33. www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/palestras_tecnicas/Nanocomp%C3%B3sitos%20Polim%C3%A9ricos.pdf, acessado em 15/11/2009.
34. Merinska, D.; Malac, Z.; Pospisil, M.; Weiss, Z.; Chmielova, M.; Capkova, P.; Simonik, J.; *Composite Interfaces*, **2002**, 9, 529.
35. Zeng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu, G. Q.; Paul, D.R.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2005**, 5, 10, 1574.
36. Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R.; *Thermochimica Acta*, **2007**, 453, 75.
37. Kim, Y.; White, J. L.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101, 1657.
38. Sibold, N.; Dufour, C.; Gourbilleau, F.; Metzner, M.; Lagrève, C.; Pluart, L. L.; Madec, P.; Pham, T.; *Applied Clay Science*, **2007**, 38, 130.
39. Kádár, F.; Százdi, L.; Fekete, E.; Pukánszky, B.; *Langmuir*, **2006**, 22, 18, 7849.
40. K. S. Santos, Avaliação das Propriedades Finais dos Nanocompósitos de Polipropileno com Diferentes Argilas Organofílicas, Dissertação de Mestrado, UFRGS, **2007**.
41. DIAZ, F. R. V., “Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas”, Tese apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, 1994.

42. Botelho, K. T.; Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno, Dissertação de Mestrado, UFSC, **2006**.
43. López-Quintanilla, M. L.; Sánchez-Valdés, S.; Ramos de Valle, L. F.; Medellín-Rodríguez, F. J.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100, 4748.
44. Sclavons, M.; Laurent, M.; Devaux, J.; Carlier, V.; *Polymer*, **2005**, 46, 8062.
45. Moad, G.; *Progress in Polymer Science*, **1999**, 24, 81.
46. www.sbiagro2007.cnptia.embrapa.br/apresentacoes/palestras/PalestraOrbys_MR2.pdf, acessado em 05/12/2009.
47. Amash, A.; Zugenmaier, P.; *Progress in Polymer Science*, **1997**, 63, 1143.
48. Wunderlich, B.; *Thermal Characterization of polymer materials*; Academic Press Inc.: Nova Iorque, **1997**, 1, 305.
49. Júnior, S. V. C.; *Técnicas de caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, **2004**.
50. Wiewióra, A.; Pérez-Rodríguez, J.L.; Perez-Maqueda, L.A.; Drapala J.; *Applied Clay Science*, **2003**, 24, 51.
51. Santos, K. S.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2008**, 46, 2519.
52. Kim, N. H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, 96, 29.
53. Ajayan, M.; Schadler, L. S.; Braun, P.V.; *Nanocomposite Science Technology*. Wiley-VCH: Verlag, **2003**.