

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Morfologia de nanocompósitos de Polipropileno
modificados com Resina Hidrocarbônica**

EVELINE BISCHOFF

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EVELINE BISCHOFF

**Morfologia de nanocompósitos de Polipropileno
modificados com Resina Hidrocarbônica**

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a obtenção
do grau de mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler
Orientador

Prof^a Dr^a Susana Alcira Liberman
Coorientador

Porto Alegre, julho de 2012.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor no período entre agosto/2011 e julho/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler e Coorientação da Professora Doutora Susana Alcira Liberman. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Marly Antonia Maldaner Jacobi

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Prof^a Dr^a Susana Alcira Liberman

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

“Não sou nada.
Nunca serei nada.
Não posso querer ser nada.”
A parte disso tenho em mim todos os sonhos do mundo.”
(Fernando Pessoa)

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

AGRADECIMENTOS

- As professoras Raquel Santos Mauler e Susana Alcira Liberman pela orientação e ensinamentos durante estes dois anos de trabalho.
- A Kelly por todas as contribuições dadas neste trabalho e por sua amizade.
- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pelos conhecimentos transmitidos. Em especial aos membros da banca, professora Marly Antonia Maldaner Jacobi e aos professores Cesar Liberato Petzhold e Roberto Fernando de Souza.
- Aos membros da banca, Dra. Adriane Gomes Simanke, Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo pela disponibilidade e disposição em contribuir para o trabalho.
- Aos colegas e amigos do laboratório de polímeros avançados (K212): Camila, Charles, Creusa, Claudia (dinha), Claudia, Evelise, Fabrício, Gustavo, Hugo, Larissa, Luis Gustavo, Renan, Simone, Vinicius e Tales, sem os quais essa jornada teria sido muito mais difícil. Além da amizade gostaria de agradecer aqueles que me cederam seu tempo para me ajudar: Renan (processamento dos filmes planos), Vinicius (uso do origin), Hugo e Larissa (EndNote) e a Evelise (titulações).
- Aos amigos Jorge e Stael pelas conversas e descontrações.
- Aos meus colegas de curso pela companhia nas longas horas de estudo.
- Ao Julio pelas análises de DSC.
- A Beplast, em especial ao Alexandre pelo uso do misturador intensivo.
- Ao CETEPO, em especial ao Jordão e a Pati pelas análises de permeabilidade.
- Ao senhor Alvaro Giardini da AkzoNobel pela fornecimento da argila Perkalite.
- A senhora Lúcia Carvalho da Eastman Chemical do Brasil pelo fornecimento da RHH.
- Em especial a toda a minha família que me apoiou incondicionalmente para a realização deste projeto, compreendendo a ausência em momentos importantes e suportando sem reclamações meu péssimo humor principalmente enquanto escrevia a qualificação.
- Ao Douglas que foi fundamental nesta etapa da minha vida, por ler inúmeras vezes este trabalho durante a sua elaboração e dar contribuições valiosas, por seu companheirismo, dedicação e principalmente por me amar do jeito que sou.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. POLIPROPILENO.....	3
2.2. NANOCOMPÓSITOS.....	4
2.2.1. Montmorilonita (MMT).....	5
2.2.2. Hidróxidos Duplos Lamelares	9
2.2.2.1. Ânions interlamelares	11
2.2.2.2. Aplicações.....	12
2.2.3. Obtenção dos Nanocompósitos.....	13
2.3. AGENTE COMPATIBILIZANTE.....	16
2.4. RESINAS HIDROCARBÔNICAS	18
2.4.1. Obtenção das Resinas Hidrocarbônicas	18
2.4.1.1. Resinas C ₅	18
2.4.1.2. Resinas C ₉	20
2.4.2. Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas	21
2.4.3. Propriedades das Resinas Hidrocarbônicas	21
2.4.4. Aplicações.....	22
2.4.5. Propriedades dos Nanocompósitos	23
2.4.5.1. Propriedades Mecânicas.....	23
2.4.5.2. Propriedades Térmicas.....	24
2.4.5.3. Propriedades de barreira	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1. MATERIAIS.....	27
3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	27
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
3.3.1. Argilas.....	30

3.3.1.1.	Difração de Raios X (XRD).....	30
3.3.1.2.	Análise Termogravimétrica	30
3.3.2.	Compatibilizantes	31
3.3.2.1.	Infravermelho.....	31
3.3.2.2.	Titulação Ácido-base	31
3.3.2.3.	Índice de fluidez.....	32
3.3.3.	Nanocompósitos.....	32
3.3.3.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	32
3.3.3.2.	Análises Térmicas: DSC e TGA	32
3.3.3.3.	Índice de fluidez.....	33
3.3.3.4.	Análise mecânico dinâmica	33
3.3.3.5.	Ensaio de tração	33
3.3.3.6.	Impacto Izod (23°C)	34
3.3.3.7.	Permeabilidade ao oxigênio	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	35
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES	37
4.2.1.	Infravermelho.....	37
4.2.2.	Titulações de grupos ácidos	38
4.2.3.	Índice de fluidez.....	39
4.3.	NANOCOMPÓSITOS: CÂMARA DE MISTURA.....	39
4.3.1.	Análise da sequência de mistura	39
4.3.2.	Influência da concentração de RHH	45
4.3.3.	Influência do compatibilizante.....	47
4.3.4.	Efeito da adição de RHH em ambas etapas de mistura	50
4.4.	NANOCOMPÓSITOS: EXTRUSORA DUPLA-ROSCA.....	52
4.4.1.	Uso da Resina Hidrocarbônica Hydrogenada (RHH).....	52

4.4.2.	Determinação da concentração de RHH no misturador intensivo	54
4.4.3.	Efeito do misturador intensivo.....	57
4.4.4.	Propriedades térmicas	65
4.4.5.	Permeabilidade ao oxigênio.....	69
5.	CONCLUSÕES.....	72
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (A): isodimensional; (B) fibrosa ou fibrilar e (C) multicamadas	4
Figura 2: Estrutura da MMT	6
Figura 3: Modificação química da MMT.....	7
Figura 4: Modelos tradicionais de arranjo de cátions orgânicos entre as lamelas de silicatos: (a) monocamada lateral (b) bicamada lateral (c) monocamada do tipo parafínico (d) bicamada do tipo parafínico (adaptado de Vaia e colaboradores).	7
Figura 5: Exemplos de cátions de sais de amônio quaternário: (a) octadecil trimetil amônio (b) dioctadecil dimetil amônio (c) dodecil vinilbenzil dimetil amônio	8
Figura 6: Estutura química da Hidrotalcita.....	10
Figura 7: Célula unitária da Hidrotalcita	10
Figura 8: HDL modificada com ácidos graxos.	11
Figura 9: Estrutura química do modificador orgânico dodecilbenzenosulfonato de sódio.....	12
Figura 10: Esquema do processo de intercalação “in situ”.....	13
Figura 11: Ilustração do processo de intercalação em solução.	14
Figura 12: Esquema do processo de intercalação por fusão.	14
Figura 13: Morfologia dos nanocompósitos	15
Figura 14: Moléculas Lineares C ₅	19
Figura 15: Dimerização via adição 1,4 entre duas moléculas do 1,3-pentadieno.....	19
Figura 16: Estrutura química da resina hidrocarbônica C ₅ após a polimerização do monômero cicloalifático.	19
Figura 17: Monômeros de indeno e derivados do estireno.	20
Figura 18: Estrutura química da Resina hidrocarbônica C ₉	20
Figura 19: Sequência de hidrogenação das duplas ligações nas resinas hidrocarbônicas.	21
Figura 20: Efeito da nanocarga na propriedade anti-chama.	25

Figura 21: Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica. .	26
Figura 22: Difrátogramas das argilas: (a) C-15A e PK (b) MMT e LDH não-modificadas.	35
Figura 23: Espectros na região do infravermelho de PP funcionalizado com anidrido maleico: (a) região da carbonila (b) região dos grupos metila.....	37
Figura 24: Reação de hidrólise do grupo anidro.....	38
Figura 25: Micrografia de MET (a) amostra 3 (b) amostra 4 (c) amostra 5.	40
Figura 26: Representação do processo de mistura entre: (a) RHH e PP antes da incorporação da argila e (b) PP, RHH e argila simultaneamente.	41
Figura 27: Representação do processo de mistura entre argila e RHH antes da incorporação do polímero.	42
Figura 28: Módulo de armazenamento do PP e de seus nanocompósitos obtidos com diferentes sequências de mistura.....	43
Figura 29: Curvas termogravimétricas do PP e dos nanocompósitos de PP obtidos por diferentes sequências de mistura.....	44
Figura 30: Micrografias de MET da amostra 7.....	45
Figura 31: Micrografia de MET (a) amostra 8, (b) amostra 9, (c) amostra 10 e (d) amostra 11.....	48
Figura 32: Representação da mistura entre argila, compatibilizante Licocene 7452 e RHH.	49
Figura 33: Curvas termogravimétricas do PP e dos nanocompósitos de PP obtidos com diferentes compatibilizantes.....	50
Figura 34: Micrografia de MET (a) amostra 12 e (b) amostra 13.	51
Figura 35: Micrografias de MET: (a) amostra 16 (b) amostra 27.....	53
Figura 36: Micrografia de MET (a) amostra 17, (b) amostra 18 (c) amostra 19.	55
Figura 37: Micrografias de MET: (a) amostra 16, (b) amostra 21.....	58
Figura 38: Mecanismo de dispersão da argila durante a pré-mistura e no processamento na extrusora.	59

Figura 39: Micrografia de MET (a) amostra 21 (b) amostra 19 (c) amostra 27 (d) amostra 22 (e) amostra 20 e (f) amostra 28.	60
Figura 40: Micrografia de MET (a) amostra 23 (b) amostra 25 (c) amostra 29 (d) amostra 24 (e) amostra 26 e (f) amostra 30.	62
Figura 41: Mecanismo de dispersão da Perkalite.	63
Figura 42: Termograma dos picos referentes a temperatura de cristalização dos nanocompósitos obtidos com a argila PK.	67
Figura 43: Curva de $\tan \delta$ dos nanocompósitos obtidos com argila C-15A.	67
Figura 44: Curva de $\tan \delta$ dos nanocompósitos obtidos com argila PK.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar.....	11
Tabela II: Relação das amostras obtidas na Câmara de mistura.....	28
Tabela III: Relação das amostras pré-misturadas no misturador intensivo e depois processadas na extrusora e amostras apenas processadas na extrusora.	29
Tabela IV: Cálculo das distâncias interplanares e dos resíduos orgânicos das argilas organofílicas.....	36
Tabela V: Índice de fluidez dos compatibilizantes.....	39
Tabela VI: Composições das amostras nas diferentes sequências de mistura.	40
Tabela VII: Resultados do módulo de armazenamento a 23°C, índice de fluidez e estabilidade térmica das amostras obtidas em diferentes sequências de mistura.....	42
Tabela VIII: Amostras obtidas com 10% de RHH	45
Tabela IX: Resultados do módulo de armazenamento a 23°C, índice de fluidez e estabilidade térmica das amostras obtidas com 10% de RHH.....	46
Tabela X: Nanocompósitos de PP/MMT obtidos com agentes compatibilizantes com e sem RHH.....	47
Tabela XI: Resultados do índice de fluidez e da estabilidade térmicas dos nanocompósitos obtidos com o uso dos compatibilizantes e RHH.	49
Tabela XII: Nanocompósitos de PP/MMT com RHH adicionada nas duas etapas de mistura.....	50
Tabela XIII: Resultados das análises mecânico-dinâmicas, índice de fluidez e estabilidade térmicas dos nanocompósitos obtidos com RHH adicionada nas duas etapas de mistura.....	51
Tabela XIV: Módulo elástico do PP com RHH e dos nanocompósitos PP/MMT com RHH	53
Tabela XV: Nanocompósitos PP/MMT obtidos com diferentes teores de RHH na pré-mistura e depois processados em extrusora dupla rosca.	54

Tabela XVI: Resultado das análises mecânicas e índice de fluidez dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de RHH na pré-mistura e processados em extrusora dupla rosca.	56
Tabela XVII: Resultado da estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de RHH na pré-mistura e processados em extrusora dupla rosca.....	57
Tabela XVIII: Nanocompósitos de C-15A obtidos com e sem o uso do misturador intensivo e processados em extrusora dupla rosca.....	58
Tabela XIX: Nanocompósitos de PK obtidos com e sem o uso do misturador intensivo e processados em extrusora dupla rosca.	61
Tabela XX: Comparação do uso do misturador intensivo com e sem RHH nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP.	64
Tabela XXI: Comparação do uso do misturador intensivo com e sem RHH nas propriedades térmicas dos nanocompósitos de PP.....	66
Tabela XXII: Comparação do uso do misturador intensivo com e sem RHH na estabilidade térmica dos nanocompósitos de PP.....	69
Tabela XXIII: Resultados da permeabilidade do PP e de seus nanocompósitos obtidos com mistura intensiva	70

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a influência de uma resina hidrocarbônica hidrogenada (RHH), de baixo peso molecular, na morfologia e propriedades finais de nanocompósitos de polipropileno. Os nanocompósitos foram obtidos utilizando-se duas argilas organofílicas, uma de caráter catiônico (MMT, C-15A) e outra de caráter aniônico (HDL, Perkalite), e dois agentes compatibilizantes de polipropileno com diferentes teores de anidrido maleico. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação no estado fundido em câmara de mistura e em extrusora dupla rosca. Um estudo preliminar, em câmara de mistura, foi realizado para verificar o efeito da ordem de mistura dos componentes principalmente sobre a morfologia dos nanocompósitos. Os resultados mostraram que uma melhor distribuição e dispersão das partículas de argila foram alcançadas na matriz polimérica quando argila e RHH foram primeiramente misturadas e, somente depois de decorridos 3 minutos de processamento o polipropileno foi incorporado. A partir destes resultados, optou-se em realizar uma pré-mistura constituída de argila, compatibilizante e RHH em um misturador intensivo, e esta foi incorporado ao PP na extrusora dupla-rosca. Os resultados mostraram que o uso de pré-misturas da argila Cloisite-15A, compatibilizante Polybond 3150 e RHH resultaram em uma morfologia com maior distribuição e dispersão das partículas de argila, melhores propriedades mecânicas com incremento de 57% no módulo elástico, aumento na estabilidade térmica e redução de 58% na permeabilidade ao oxigênio. Tais resultados mostraram que a RHH conseguiu auxiliar na esfoliação da argila pelo uso do misturador intensivo. Para os nanocompósitos com a argila Perkalite o uso do misturador intensivo não influenciou na morfologia. O módulo elástico dos nanocompósitos com essa argila apresentaram resultados superiores comparados com a argila C-15A quando a mistura de todos os componentes foi feita em uma única etapa na extrusora dupla rosca cujo ganho é atribuído à ação da RHH que conseguiu auxiliar na dispersão da argila Perkalite.

ABSTRACT

In this study it was evaluated the effect of a low molecular weight hydrogenated hydrocarbon resin (RHH) in morphology and final properties of polypropylene nanocomposites. The nanocomposites were obtained using two organoclays, a cationic (MMT) and a anionic (HDL) and two compatibilizing agents of polypropylene grafted with different amounts of maleic anhydride. Nanocomposites were prepared by intercalation in molten state by using batch mixer and twin-screw extruder. A preliminary study in the batch mixer was conducted to determine the effect of mixing order of the components on the final morphology of nanocomposites. The results showed that a better distribution and dispersion of the clay particles have been achieved in the polymeric matrix when the clay and RHH were first mixed during 3 minutes, then incorporated into the polypropylene. From these results, further tests were conducted with a pre-mixture consisting of clay, compatibilizer and RHH in an intensive mixer was incorporated into the PP on a twin-screw extruder. The results showed that the use of premixes clay Cloisite 15A, compatibilizer Polybond 3150 and RHH exhibited a morphological enhancement in distribution and dispersion of clay particles, improving mechanical properties up to 57% on Young's modulus, increased thermal stability and reduction of oxygen permeability in 58%. For Perkalite clay nanocomposites, the use of intensive mixer did not influence the morphology. The Young's modulus of nanocomposites with this clay showed superior results compared with the clay 15A-C when the mixture of all components was performed in a single step in a twin screw extruder, shown that RHH could assist in dispersion of Perkalite.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o desenvolvimento da nanotecnologia, pesquisas acadêmicas estão sendo realizadas em materiais poliméricos com o intuito de incrementar suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira¹, o que tem possibilitado a ampliação do seu uso em diversas áreas, como na indústria automobilística e aviação². Dentre estes materiais poliméricos, o polipropileno destaca-se por apresentar alta versatilidade em termos de propriedades, facilidade de processamento, alta resistência química, baixo custo além de ser reciclável³.

Para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, utilizam-se pequenas quantidades de nanocargas (5% ou menos)⁴, o que é suficiente para garantir melhores desempenhos quando comparados ao material puro ou aos compósitos convencionais, que necessitam da adição de altos teores de carga.

Uma das nanocargas mais utilizadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita (MMT)⁵, a qual possui estrutura em multicamadas, capacidade de troca catiônica e elevada razão de aspecto⁶. Além da MMT, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) também são destaque na área científica, os quais também são conhecidos como argilas aniônicas. A estrutura dessas argilas também é em multicamadas, sendo composta por hidróxidos metálicos carregados positivamente, com ânions e moléculas de água intercalados entre elas. A forma natural mais comum encontrada para os HDLs é a argila hidrotalcita⁷ do tipo Mg-Al com fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ⁸.

Para que o uso dessas nanocargas produzam incrementos nas propriedades da resina base é necessário que uma dispersão a nível nanométrico seja alcançada entre os componentes. Porém esta dispersão com partículas esfoliadas da nanocarga em poliolefinas não é favorecida termodinamicamente⁹, visto que a afinidade química entre as argilas (cargas inorgânicas polares) e o polipropileno (matriz orgânica apolar) é consideravelmente baixa¹⁰.

Para promover uma melhor compatibilidade é necessário modificar quimicamente a superfície da argila através da troca iônica (organofilização) dos cátions (MMT) ou ânions (HDL) presentes entre as galerias por cátions orgânicos como: sais de amônio quaternário, fosfônio, imidazol, anilina, além de líquidos iônicos¹¹ ou por ânions orgânicos como sulfatos, sulfonatos, fosfatos¹² e sais derivados de ácidos carboxílicos e ácidos graxos. Estes íons

orgânicos além de serem mais volumosos também possuem cadeias alquílicas longas que proporcionam um afastamento maior entre as camadas da argila facilitando a difusão e acomodação das cadeias poliméricas nas galerias.

Ainda que a troca dos íons entre as camadas das argilas seja realizada, a afinidade com o polímero continua muito baixa. Sendo assim, torna-se necessário o uso de um compatibilizante cuja finalidade é melhorar a aderência interfacial polímero-argila. Os agentes compatibilizantes possuem grupos polares capazes de interagir com a superfície da argila além de possuírem uma cadeia apolar que interage com a matriz polimérica. No caso do polipropileno, o agente compatibilizante mais empregado é o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA)¹³.

Apesar dessas modificações, conseguir dispersar as argilas em matrizes poliméricas ainda tem-se mostrado um desafio. Sendo assim, neste trabalho com o objetivo de se obter uma maior dispersão da argila utilizou-se uma resina hidrocarbônica hidrogenada (RHH) de baixo peso molecular¹⁴ para avaliar o seu efeito em uma matriz de PP. As RHHs apresentam grande miscibilidade com o PP na fase amorfa¹⁵ e em razão do seu baixo peso molecular possuem baixa viscosidade¹⁶ o que permite que elas atuem como auxiliares de fluxo facilitando o processamento. Devido a tais características espera-se que as resinas consigam atuar no aumento da dispersão das partículas de argila com o intuito de melhorar as propriedades e, por exemplo, aumentar a propriedade de barreira a gases para aplicação na indústria de embalagens.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da resina hidrocarbônica hidrogenada na dispersão de argilas para a obtenção de nanocompósitos de polipropileno, por intercalação no estado fundido, assim como o método de preparação dos mesmos em etapas sequenciais, com a preparação de concentrados de diferentes composições. Correlacionar as propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade dos materiais obtidos com a morfologia também é objetivo deste trabalho e para isso foram utilizadas duas argilas organofílicas, uma de caráter catiônico (MMT) e outra de caráter aniônico (LDH) e dois agentes compatibilizantes com diferentes índices de fluidez e teores de anidrido maleico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLIPROPILENO

O Polipropileno (PP) surgiu em Milão no ano de 1954¹⁷, sendo o primeiro polímero sintético estereoregular que alcançou importância industrial. Sua obtenção ocorre a partir de reações de poliadição do monômero propeno, tornando-o um polímero de alto peso molecular, podendo ser produzido em três configurações distintas: atático (aPP), sindiotático (sPP) e isotático (iPP)¹⁷, dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente¹⁸. A partir do desenvolvimento dos catalisadores *Zigler-Natta*¹⁹, tornou-se possível direcionar a obtenção do PP isotático, o qual possui estrutura semicristalina²⁰ com boas propriedades térmicas e mecânicas²¹.

Essas propriedades em conjunto com a facilidade de processamento e o baixo custo tornaram o PP um dos termoplásticos mais utilizados industrialmente, desde a fabricação de filmes a peças moldadas. Outro atrativo para o uso do PP é a sua fácil reciclagem, sendo um requisito de fundamental importância para obter processos e produtos que sejam ambientalmente sustentáveis²².

No entanto, o PP apresenta algumas desvantagens em suas propriedades físicas e químicas que acabam limitando o seu uso em determinadas áreas de aplicação. Como exemplo podem ser citadas limitações na indústria de embalagens e automobilística, em decorrência da sua elevada permeabilidade a gases, sua baixa estabilidade térmica e dimensional. Diversas estratégias têm sido empregadas para contornar estas limitações, como o uso de filmes multicamadas para aumentar a propriedade de barreira a gases, e o uso de cargas inorgânicas (fibra de vidro, talco, entre outros) para melhorar suas propriedades para o uso automotivo.

Esta combinação entre o polímero e cargas inorgânicas deu origem a uma classe de materiais denominada compósitos poliméricos e suas propriedades permitem que sejam amplamente utilizados em diversos setores industriais. Porém, a alta quantidade de carga (20-60% em massa) usada para alcançar as propriedades de interesse nestes compósitos pode levar a algumas características não desejáveis, como, por exemplo, aumento na densidade do produto final, perda da transparência e tenacidade devido à incompatibilidade interfacial entre o polímero e a carga²³.

Com desenvolvimento da nanotecnologia, o uso de cargas inorgânicas em escala nanométrica passou a ser largamente utilizado para melhorar as propriedades das resinas termoplásticas, dando origem aos nanocompósitos poliméricos. No caso do PP, os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas²⁴, térmicas, de barreira e de retardo a chama²⁵ quando comparados ao polímero puro ou aos compósitos convencionais²⁶.

2.2. NANOCOMPÓSITOS

O interesse científico e tecnológico por nanomateriais tem crescido nos últimos anos^{27,28}, pois com o avanço das técnicas de caracterização²⁹, do desenvolvimento de novos métodos de síntese e do aperfeiçoamento daqueles já existentes, o controle estrutural dos materiais em escala nanométrica tornou-se uma realidade.

Inseridos neste contexto estão os nanocompósitos poliméricos, os quais são obtidos a partir da mistura de polímeros com cargas inorgânicas, que podem ser: argilas³⁰, nanotubos de carbono³¹, sílica, carbonato de cálcio³², alumina³³, haloisita³⁴ e óxidos de zinco, as quais se encontram dispersas na matriz polimérica. Estas cargas minerais podem ser adicionadas ao polímero em teores muito baixos (menores de 5%) e melhoraram significativamente suas propriedades, o que é interessante economicamente³⁵. Outro fator relevante é que as nanocargas adicionadas não afetam significativamente outras propriedades do polímero como densidade e transparência³⁶.

A forma dessas nanopartículas podem ser isodimensional (as três dimensões em escala nanométrica)³⁷, fibrosa ou tubular (duas dimensões em escala nanométrica) e multicamada³⁸ (onde somente a espessura possui dimensão nanométrica)²³, tais estruturas estão representadas na Figura 1.

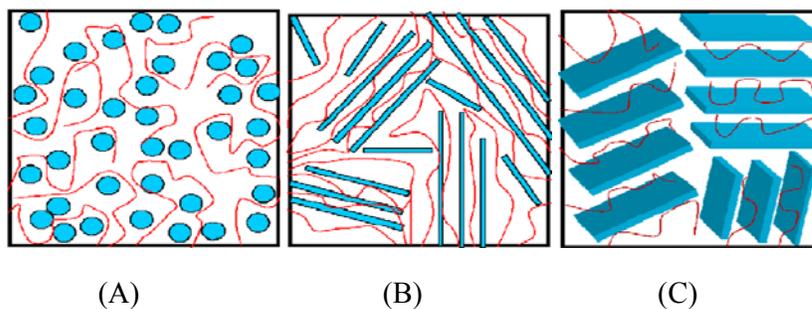


Figura 1: (A): isodimensional; (B) fibrosa ou fibrilar e (C) multicamadas

O grupo Toyota está entre os pioneiros no desenvolvimento de nanocompósitos polímero/argila e um dos primeiros materiais obtidos foram nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) com 4,2 % de montmorilonita via polimerização *in situ*³⁹. Estes materiais apresentaram aumento de 55% na tensão máxima e 100% no módulo elástico quando comparados ao polímero puro, sem comprometer a resistência ao impacto. Mais tarde, Giannelis e colaboradores⁴⁰ demonstraram a possibilidade de produzir nanocompósitos dispersando a nanocarga na matriz polimérica com o uso de aquecimento e forças cisalhantes. Tais pesquisas estimularam intensamente o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, mas uma compreensão da relação estrutura/propriedade precisa ser mais explorada.

Esse é o objetivo do grupo de pesquisa LPA (Laboratório de Polímeros Avançados) do Instituto de Química. Diversos experimentos têm sido realizados para se alcançar não somente melhores propriedades nos nanocompósitos de poliolefinas, mas também um entendimento de como as diferentes variáveis, em um processo de mistura, podem interferir nestes materiais. Dentre as pesquisas realizadas podem ser citadas: o desenvolvimento de uma nova rota de processamento, a qual consiste na adição da argila, na forma de uma suspensão, diretamente na zona de mistura de uma extrusora dupla rosca⁴¹; o uso de argilas com diferentes tipos e quantidades de modificadores orgânicos⁴²; a utilização de plastificantes para auxiliar na esfoliação da argila⁴³ e diferentes agentes compatibilizantes a base de anidrido maleico⁴⁴ e silanos^{45,46}.

A nanocarga empregada para a obtenção desses trabalhos foi a argila montmorilonita, a mais empregada na produção de nanocompósitos de polipropileno⁴⁷. Entretanto, outra nanocarga tem atraído interesse acadêmico, as argilas aniônicas ou hidróxidos duplos lamelares (HDL). Esta argila possui algumas semelhanças com a montmorilonita, como estrutura em multicamadas e a presença de ânions no espaço interlamelar, e muitas diferenças que precisam ser elucidadas para uma melhor compreensão dos nanocompósitos de polipropileno em termos de morfologia e propriedades finais.

2.2.1. Montmorilonita (MMT)

A argila montmorilonita pertence ao grupo das esmectitas cuja estrutura é composta por duas lâminas tetraédricas de sílica, com uma lâmina central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas⁴⁸ (Figura 2). As suas lâminas adjacentes estão unidas por interações fracas do tipo Van Der Waals formando uma

estrutura em multicamadas. Entre essas camadas existem galerias⁴⁹ nas quais residem cátions trocáveis^{5,11} como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas⁵⁰ que ocorrem no retículo cristalino⁵¹, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . 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 argila⁵².

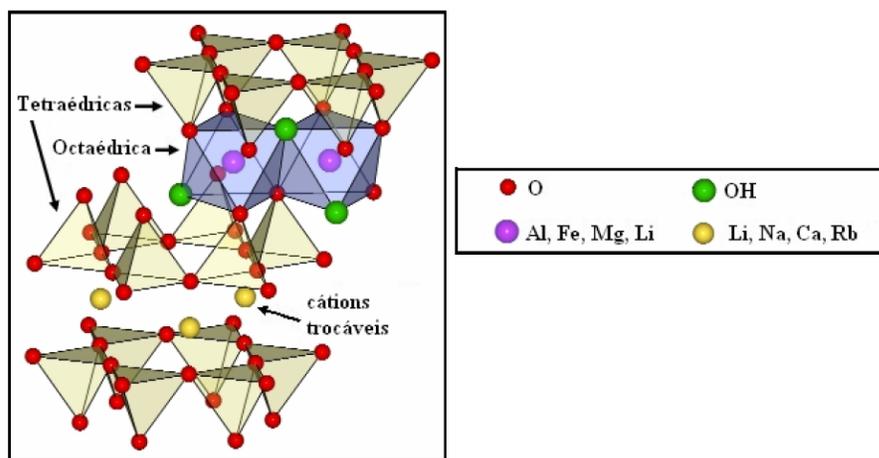


Figura 2: Estrutura da MMT⁵³

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 (comprimento/espessura), 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 esfoliação (separação das camadas de argila)⁵⁴.

A montmorilonita antes de ser usada como carga para a síntese de nanocompósitos deve ser modificada, pois as argilas apresentam um caráter hidrofílico⁵⁵, sendo incompatíveis com polímeros apolares (caráter hidrofóbico) e quando misturados geram aglomerados de argila⁵⁶. Assim, é necessário realizar uma modificação em sua superfície para torná-las mais organofílicas conforme é ilustrado na Figura 3

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 iônicos¹¹.

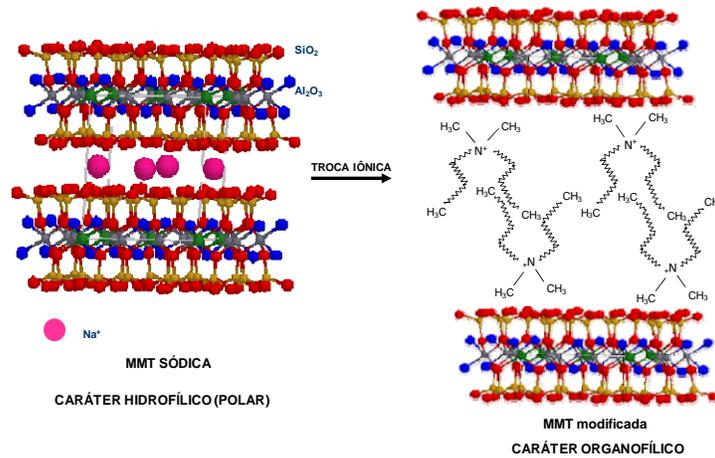


Figura 3: Modificação química da MMT ⁴⁹

Na organofiliação, tanto a quantidade quanto o volume de cátion orgânico utilizado têm influência direta na interação polímero/argila/modificador. Ao se expandir o espaço interlamelar da argila ocorre a diminuição da interação entre as lâminas, facilitando a difusão e acomodação do polímero.

A partir de medidas realizadas no espaçamento interlamelar de argilas modificadas, foram sugeridos diversos modelos para explicar o arranjo espacial destes cátions orgânicos confinados⁵⁷. A Figura 4 apresenta alguns destes modelos.

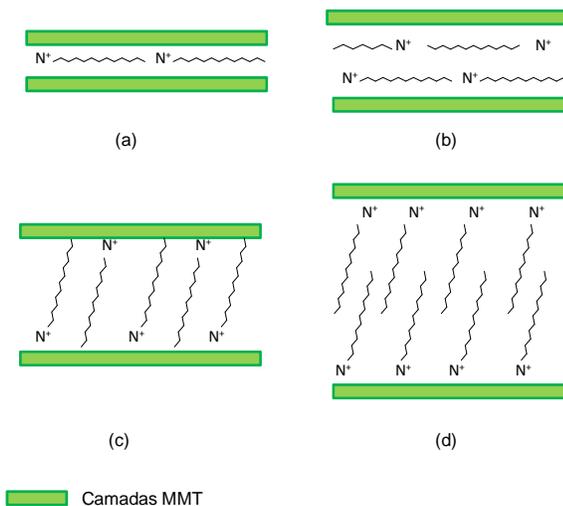


Figura 4: Modelos tradicionais de arranjo de cátions orgânicos entre as lamelas de silicatos: (a) monocamada lateral (b) bicamada lateral (c) monocamada do tipo parafínico (d) bicamada do tipo parafínico (adaptado de Vaia e colaboradores⁵⁷).

Dependendo da densidade de empacotamento das moléculas, da temperatura e do comprimento das cadeias, os cátions orgânicos formariam mono ou bicamadas laterais paralelas às camadas do silicato (figura 4 (a) e (b)), ou estruturas do tipo parafínico também sob a forma de mono ou bicamadas (figura 4 (c) e (d)).

Os cátions orgânicos mais utilizados nos processos de organofilização são os sais de amônio quaternário⁹ (Figura 5), os quais podem possuir até duas cadeias alquílicas longas. Esses sais ao serem adicionados a uma solução aquosa de argila, imediatamente substituem os cátions de sódio tornando-a organofílica⁵⁸.

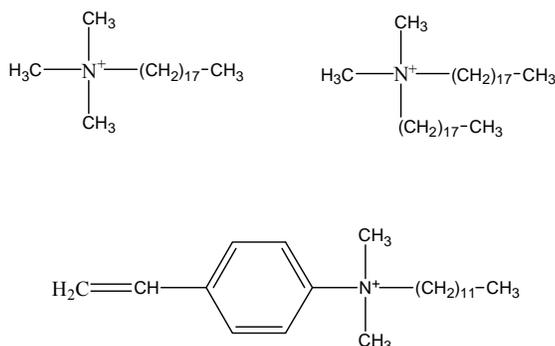


Figura 5: Exemplos de cátions de sais de amônio quaternário: (a) octadecil trimetil amônio (b) dioctadecil dimetil amônio (c) dodecil vinilbenzil dimetil amônio

O método de preparação de sais de amônio quaternário mais utilizado industrialmente é entre aminas e agentes alquilantes⁵⁹. As aminas de cadeia longa são produzidas 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, podendo conter hidrogênio, hidroxilas ou somente hidrocarbonetos como substituintes.

Dependendo do tipo de substituinte, os modificadores podem apresentar diferentes polaridades, o que também é relevante no estudo de nanocompósitos. Calcagno e colaboradores⁶⁰ realizaram um estudo sobre nanocompósitos de PET obtidos a partir de argilas com diferentes modificadores orgânicos. Através da análise de difração de raios X foi observado que uma maior distância interlamelar (33,9 nm) foi obtida ao se utilizar um modificador com polaridade, enquanto que ao se utilizar um modificador com caráter apolar essa distância foi menor (32,7 nm). Esses resultados mostram que as cadeias poliméricas do

PET conseguiram penetrar mais facilmente entre as camadas da argila com o modificador orgânico com polaridade, em consequência da melhor interação entre eles.

2.2.2. Hidróxidos Duplos Lamelares

Um outro tipo de nanocarga que atualmente esta sendo muito empregada na obtenção de nanocompósitos de PP são os hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Estes materiais são constituídos por hidróxidos metálicos positivamente carregados, com espécies aniônicas e moléculas de água no domínio interlamelar dessas camadas⁶¹. A presença desses ânions confere a estes materiais a denominação de argilas aniônicas⁶².

A fórmula geral para os HDLs⁶³ é $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})^{x/n} \cdot mH_2O]$ em que M^{II} é um cátion metálico divalente⁶⁴ como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , M^{III} é um cátion metálico trivalente⁶⁵ como Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} respectivamente, A^- é o ânion interlamelar⁶⁶ como CO_3^{2-} , Cl^- e NO_3^- , $x = 0,2-0,33$ e $m = 1-3x/2$ ⁶⁷. A forma natural mais encontrada para os HDLs é a argila hidrotalcita⁷, uma argila natural, contendo cátions de magnésio e alumínio com ânions carbonato intercalados entre suas lamelas com fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. A hidrotalcita tem sua estrutura derivada da brucita, um mineral de fórmula mínima $Mg(OH)_2$, no qual os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem ânions hidroxila em seus vértices. Esses octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são unidas por ligações de hidrogênio.

Essas argilas, assim como as catiônicas também podem sofrer substituição isomórfica, ou seja, cátions bivalentes são substituídos por cátions trivalentes, gerando consequentemente, uma carga residual positiva. Dessa forma, para que a eletroneutralidade seja mantida torna-se necessária à presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com as moléculas de água promovem o empilhamento em camadas. Essas camadas são unidas pelas ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas de água e as hidroxilas e também pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares⁶⁸. A representação esquemática da estrutura dos HDL é apresentada na Figura 6.

As hidrotalcitas sintetizadas geralmente possuem uma simetria romboédrica⁶⁹, na Figura 7 são mostrados os parâmetros da cela unitária: **a** corresponde a distância entre dois cátions metálicos e **c**, o qual varia de acordo com o tamanho do ânion interlamelar e o grau de

hidratação, corresponde a três vezes a distância simples de uma camada metálica a outra ($c = 3d$)⁷⁰.

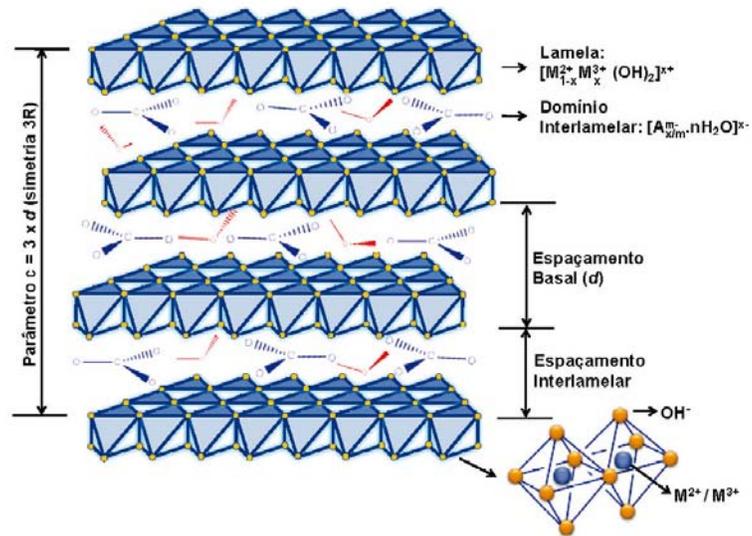


Figura 6: Estrutura química da Hidrotalcita⁶⁸

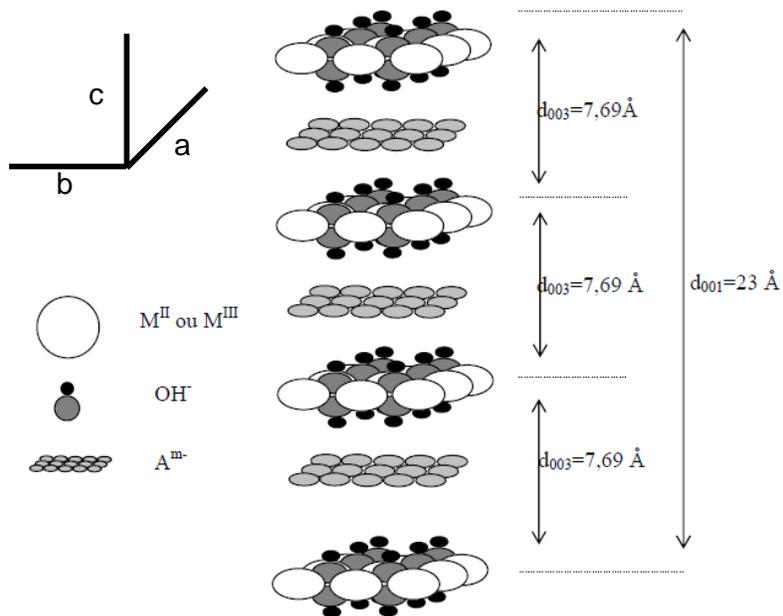


Figura 7: Célula unitária da Hidrotalcita⁷¹

2.2.2.1. Ânions interlamelares

Diferentes HDLs podem ser obtidos substituindo-se os ânions interlamelares no entanto, deve-se considerar sua capacidade de estabilização na estrutura lamelar, já que quanto maior for a estabilização mais favorável será a formação do HDL. Esta estabilidade dependerá principalmente das interações eletrostáticas entre os cátions metálicos e o ânion. A Tabela I apresenta uma ordem de afinidade de ânions pela argila hidrotalcita⁷².

Tabela I: Ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar.

Afinidade dos ânions
$\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

Os ânions naturalmente presentes na região interlamelar podem ser substituídos por outros ânions inorgânicos ou ainda por ânions orgânicos⁷⁰ como sulfatos, sulfonatos, fosfatos e sais derivados de ácidos carboxílicos e ácidos graxos¹², conforme ilustra a Figura 8.

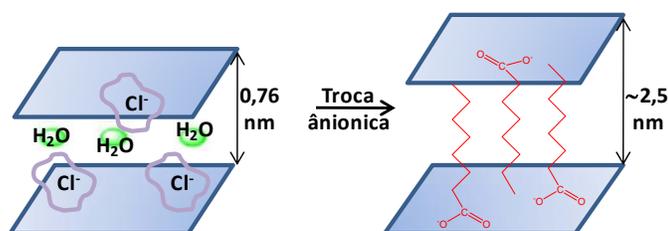


Figura 8: HDL modificada com ácidos graxos.

Assim como na MMT, esta troca por íons orgânicos é extremamente importante para a síntese de nanocompósitos poliméricos, pois a presença de cadeias orgânicas nas argilas as tornam mais compatíveis com as cadeias poliméricas permitindo uma distribuição e esfoliação mais homogênea, o que conseqüentemente promove melhorias nas propriedades finais do nanocompósito⁷³.

Os efeitos da organofuncionalização nas propriedades das argilas aniônicas estão diretamente relacionados ao tamanho e ao tipo de cadeia presentes nos ânions. A troca dos íons interlamelares por ânions orgânicos de cadeias alquílicas longas promovem um aumento

na distância interlamelar das argilas em consequência do maior volume livre que estes ânions orgânicos possuem quando comparados aos inorgânicos⁶².

Costa e colaboradores⁷⁴ preparam nanocompósitos de polietileno usando hidrotalcitas do tipo Mg-Al modificadas com dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS) cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 9. A distância interlamelar (d_{003}) das lamelas de argila aumentou de 0,77 para 2,96 nm pela presença do modificador orgânico, com este afastamento, a interação entre as lamelas diminuiu possibilitando a esfoliação das partículas de argila na matriz polimérica.

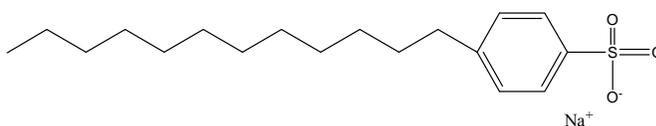


Figura 9: Estrutura química do modificador orgânico dodecilbenzenosulfonato de sódio

2.2.2.2. Aplicações

Os HDLs podem ser empregados como trocadores aniônicos, catalisadores⁷⁵, precursores ou suporte para catalisadores, adsorventes, na preparação de eletrodos modificados⁷⁶, carreadores de fármacos e como nanocargas na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Quando uma distribuição a nível nanométrico do HDL é alcançada, os nanocompósitos passam a ter melhores propriedades mecânicas⁷⁷, maior estabilidade térmica e redução na permeabilidade a gases quando comparado ao polímero puro.

Ardanuy e Velasco⁷⁰ produziram nanocompósitos de PP com propriedades superiores ao polímero puro utilizando uma argila aniônica organofílica e PP-g-MA como compatibilizante. Ensaio dinâmico-mecânicos foram realizados e os resultados mostraram que o valor obtido no módulo de armazenamento para o nanocompósito com compatibilizante foi 21% superior ao do PP puro, enquanto que a amostra não compatibilizada apenas 12%. As micrografias mostraram que a adição do compatibilizante aumentou o nível de distribuição e esfoliação da argila, o que aumentou o seu efeito reforçante. Esse aumento na dispersão da argila também promoveu um aumento na estabilidade térmica do polímero na temperatura final de degradação ($T_{50\%}$).

2.2.3. Obtenção dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos podem ser obtidos através de três diferentes processos⁷⁸: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação no estado fundido. Combinações entre estes métodos também podem ser utilizadas para maximizar as propriedades dos nanocompósitos obtidos.

Polimerização *in situ*: a argila é inchada juntamente com o monômero líquido ou uma solução de monômero, dessa forma, a polimerização ocorre entre as lamelas da argila (Figura 10). Para a obtenção de nanocompósitos com matrizes poliméricas polares este método é o mais eficiente já que ocorre uma distribuição mais homogênea das partículas de argila ao longo da matriz⁷⁹.

A produção de nanocompósitos de poliolefinas pelo método de polimerização *in situ* é menos utilizada pela necessidade do tratamento da nanocarga para a remoção dos sítios ácidos que desativam o catalisador⁸⁰. Além disso, os nanocompósitos obtidos por este método apresentam baixa estabilidade da morfologia da argila e dificuldade de controle da arquitetura das cadeias do polímero.

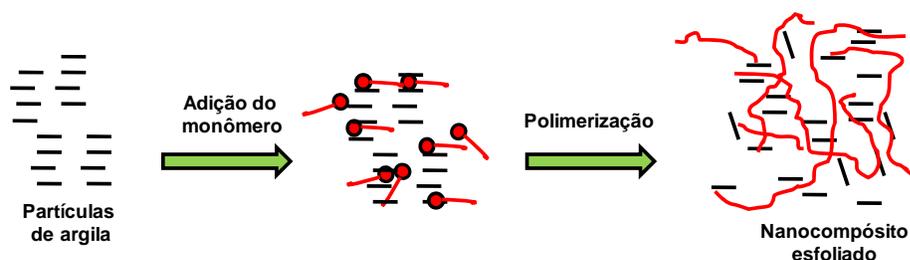


Figura 10: Esquema do processo de intercalação "in situ".

Intercalação em solução: neste método a argila é previamente inchada em um solvente com a finalidade de aumentar a distância entre suas camadas. Este processo facilita a penetração das cadeias do polímero entre as camadas da argila³⁵, conforme ilustrado na Figura 11. Apesar deste método ser muito eficiente para a obtenção de nanocompósitos, o uso de solventes e a pequena quantidade de produto resultante o torna, no caso de poliolefinas, um método sem interesse industrial.

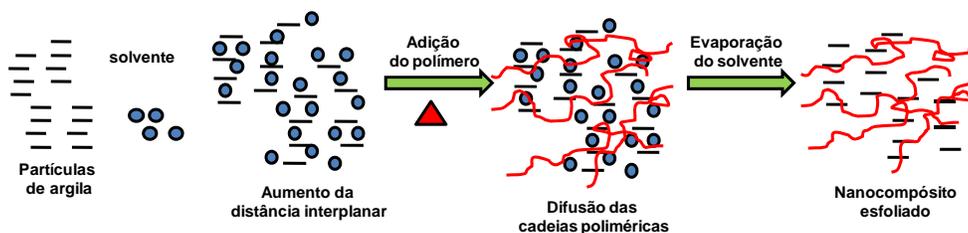


Figura 11: Ilustração do processo de intercalação em solução.

Intercalação no estado fundido: a argila e a matriz polimérica são misturadas no estado fundido. Este procedimento depende das forças de cisalhamento para conseguir dispersar a argila no polímero⁸¹, conforme mostra a Figura 12.

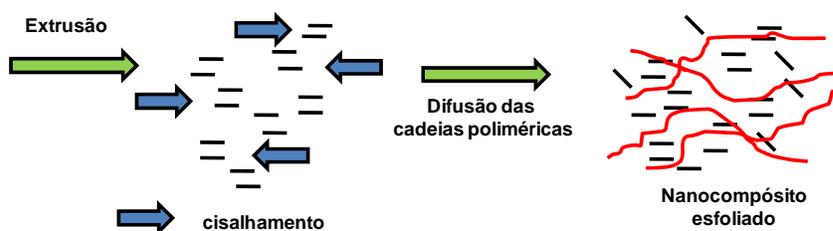


Figura 12: Esquema do processo de intercalação por fusão.

Este método pode não ser tão eficaz como no caso da polimerização *in situ* ou na intercalação por solução, já que frequentemente os nanocompósitos produzidos apresentam as argilas parcialmente esfoliadas. Entretanto, o processo é mais viável economicamente, sendo compatível com processos industriais de extrusão e injeção e evita o uso de solventes orgânicos, sendo menos nocivo ao meio ambiente, por estes motivos é o método mais utilizado para obtenção de nanocompósitos de polipropileno⁸¹.

De acordo com o nível de dispersão alcançado pela argila na matriz polimérica, os nanocompósitos podem apresentar três tipos de morfologia⁸², como mostra a Figura 13.

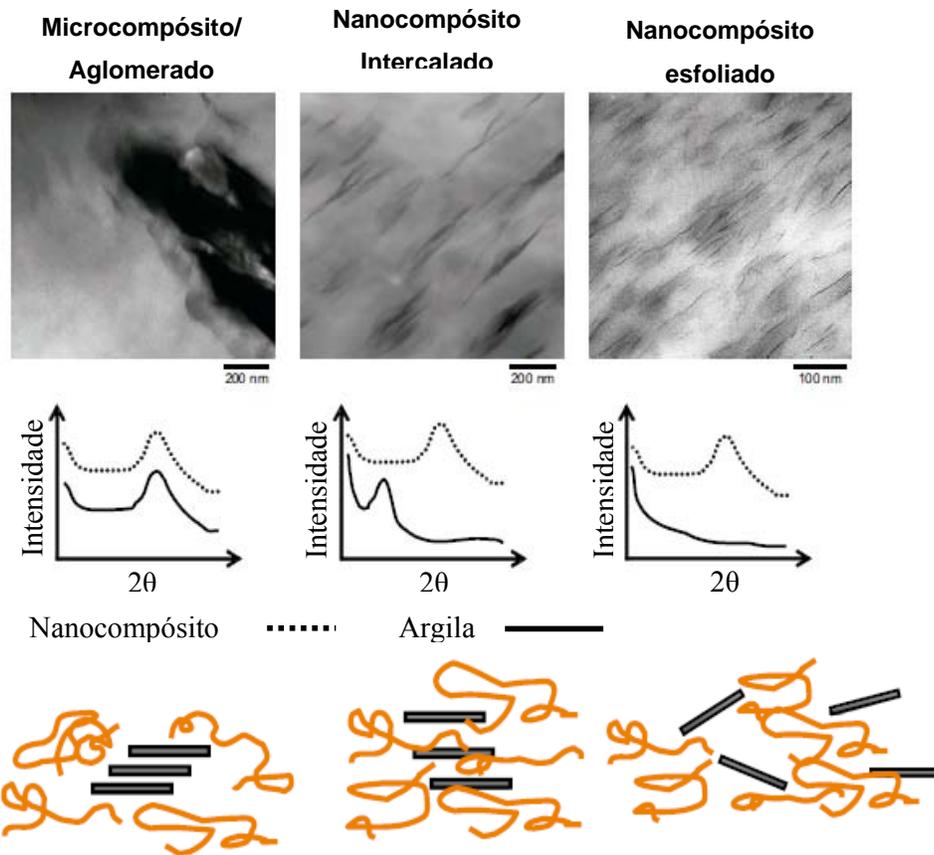


Figura 13: Morfologia dos nanocompósitos ⁸²

Microcompósito: não há uma boa dispersão da argila no polímero, gerando a formação de aglomerados. Suas propriedades são semelhantes aos compósitos convencionais.

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 destruir o seu ordenamento lamelar. Suas propriedades são superiores a de um compósito convencional⁸³.

Nanocompósito esfoliado: a argila está completamente dispersa no polímero, ou seja, o polímero consegue penetrar entre as camadas da argila a ponto de não mais haver um ordenamento lamelar definido.

De acordo com os tipos de morfologia apresentados torna-se claro que somente a mistura de uma nanocarga a uma matriz polimérica não necessariamente levará a formação de um nanocompósito. Sendo assim, é fundamental compreender as interações existentes entre os diferentes componentes da mistura (argila/argila – polímero/argila – modificador/argila – modificador/polímero)⁶⁰.

Em consequência dessas diferentes interações a morfologia do nanocompósito dependerá principalmente da termodinâmica do sistema. Assim, para que ocorra a formação de um nanocompósito intercalado/esfoliado é necessário que a variação da energia livre do sistema (ΔG) seja negativa, ou seja, $\Delta G < 0$. Esta variação da energia livre depende da temperatura e de dois fatores termodinâmicos: o entálpico (ΔH), proveniente das interações intermoleculares e o entrópico (ΔS), associado com as mudanças conformacionais dos componentes da mistura⁸⁴. Estes termos estão relacionados pela equação de Gibbs (Equação 1):

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s \quad \text{Equação 1}$$

Onde ΔG_s é a variação molar de energia livre de Gibbs do sistema, ΔH_s é a variação molar de entalpia do sistema, T é a temperatura absoluta e ΔS_s é a variação molar de entropia do sistema.

Avaliando os componentes entrópicos, Vaia e Giannelis⁵⁵ observaram que o confinamento de moléculas de polímero entre o silicato diminui a entropia total do sistema, mas esta diminuição é compensada pelo aumento de graus de liberdade das moléculas de surfactante ao aumentar a distância interlamelar. Os dois fatores resultam em uma variação de entropia quase igual a zero. Desse modo, a intercalação passa a ser governada pela variação de entalpia do sistema.

Esta variação de entalpia dependerá das interações moleculares existentes entre polímero/argila/modificador. Dessa forma, para que a variação da energia livre de Gibbs seja menor que zero, é necessário que a variação de entalpia seja negativa⁵⁴. Esta condição é alcançada quando a interação polímero/argila é mais favorável que a interação argila/modificador. Para isso, torna-se necessário o uso de um agente compatibilizante cuja finalidade é melhorar a aderência interfacial polímero/argila⁸⁵.

2.3. AGENTE COMPATIBILIZANTE

Uma das alternativas mais efetivas para melhorar a dispersão e a interação da argila com a matriz polimérica é a adição de agentes compatibilizantes. O PP possui uma fraca interação com a argila, decorrente das diferenças na estrutura química sendo a argila uma nanocarga polar enquanto o polipropileno é apolar^{86,87}. Os agentes compatibilizantes possuem

grupos polares capazes de interagir com a superfície da argila além de possuírem uma cadeia apolar que interage com a matriz polimérica⁵⁵.

Os agentes compatibilizantes são compostos normalmente baseados em poliolefinas modificadas com anidrido maleico, ácido acrílico, ácido itacônico⁸⁸, metacrilato de glicidila⁸⁹ e ácido fumárico. Dal Castel e colaboradores⁴⁶ testaram o uso de viniltriétoxissilano (VTES) na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT (5%) e observaram que ocorreu um maior nível de dispersão das partículas de argila (16,5% e 17,7%) pela adição de 10 e 20% de PP-g-VTES respectivamente, quando comparados à amostra não compatibilizada. Os resultados também mostraram que ocorreu redução da espessura das partículas e conseqüentemente, aumento de sua razão de aspecto (comprimento/espessura). Estes resultados evidenciam que o compatibilizante conseguiu atuar no aumento da dispersão das lâminas de argila na matriz polimérica.

Contudo, nos nanocompósitos de PP o agente compatibilizante mais utilizado ainda é o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) devido às ligações de hidrogênio formadas entre os grupos polares do anidrido maleico com os grupos hidroxilas (-OH) da superfície da argila⁹⁰.

Estudos atuais na área de graftização de polímeros buscam aliar altos níveis de incorporação com baixa redução na massa molar⁹¹, de forma a alterar o menos possível as propriedades mecânicas do material, pois quanto maior o %MA e mais baixo for M_w do PP-g-MA, maior será a interação com a argila e menor será a interação com a matriz⁹². Sendo assim, para maximizar as interações com a carga e com a matriz é necessário que o PP-g-MA apresente uma quantidade intermediária de grupos MA e um peso molecular o mais adequado possível ao da matriz⁹³.

Uma forma de tentar aliar altos níveis de graftização com baixa queda na massa molar é utilizar um comonômero doador de elétrons, que seja capaz de ativar a dupla ligação do monômero que se deseja adicionar à cadeia do polímero. O estireno é um dos comonômeros mais empregados devido a sua capacidade em formar um complexo de transferência de carga com o anidrido maleico. Este complexo, por sua vez reage com os centros ativos dos macrorradicais formados, minimizando a ocorrência das quebras de cadeia, causada pela cisão β ⁹⁴.

Mesmo utilizando-se de estratégias como o emprego de agentes compatibilizantes e a organofilização das argilas, obter nanocompósitos de PP com morfologia esfoliada ainda tem-

se mostrado um grande desafio. Em razão disso, neste trabalho o uso de uma resina hidrocarbônica hidrogenada foi testada, em diferentes sequências de misturas, para avaliar o seu efeito na dispersão das partículas de argila na matriz polimérica.

2.4. RESINAS HIDROCARBÔNICAS

O termo resina inicialmente era utilizado para materiais derivados de fontes naturais de baixo peso molecular, solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. A matéria-prima para a obtenção dessas resinas é baseada em monômeros de terpenos naturais⁹⁵, os quais podem ser extraídos de madeiras e de plantas, resinas fósseis como âmbar, resinas minerais como o asphaltite e produtos de secreção provenientes de alguns insetos como a goma-laca encontrada na Índia e Tailândia⁹⁶.

Com o desenvolvimento da química industrial o termo resina também passou a ser aplicado a materiais sintéticos, ou seja, aqueles obtidos através de reações¹⁴ de polimerização ou copolimerização entre dois monômeros insaturados. Inseridas neste grupo de resinas sintéticas encontram-se as resinas hidrocarbônicas, sendo o petróleo a sua principal fonte de matéria-prima.

2.4.1. Obtenção das Resinas Hidrocarbônicas

As resinas hidrocarbônicas são obtidas a partir de frações leves oriundas do craqueamento do petróleo, havendo dois tipos principais: Resinas C₅ e Resinas C₉.

2.4.1.1. Resinas C₅

As resinas C₅ são obtidas a partir de monômeros constituídos de moléculas alifáticas, lineares ou cíclicas, contendo em sua cadeia 5 átomos de carbono. A estrutura dessas resinas pode ser comparável às resinas terpênicas^{95,97}. Alguns exemplos dessas moléculas podem ser visualizados na Figura 14.

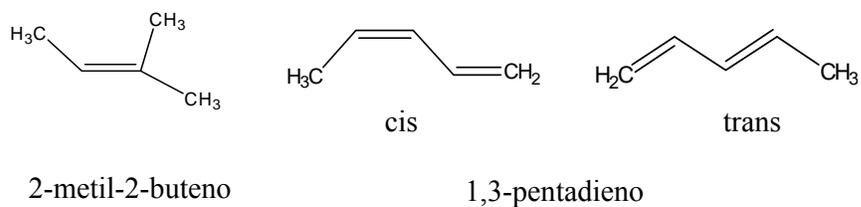


Figura 14: Moléculas Lineares C₅.

Um mecanismo proposto para obtenção desse tipo de resina hidrocarbônica é a dimerização via adição 1,4 entre moléculas do 1,3-pentadieno para a obtenção do monômero cicloalifático (Figura 15), o qual pode ser polimerizado através da dupla ligação proveniente da parte alifática do monômero⁹⁸.

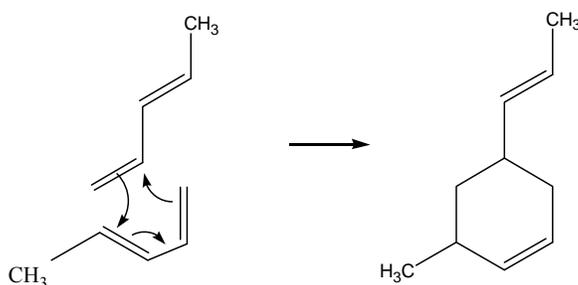


Figura 15: Dimerização via adição 1,4 entre duas moléculas do 1,3-pentadieno.

Após ocorrer a reação de polimerização entre os monômeros cicloalifáticos, a estrutura final da resina hidrocarbônica C₅⁹⁹ é mostrada na Figura 16.

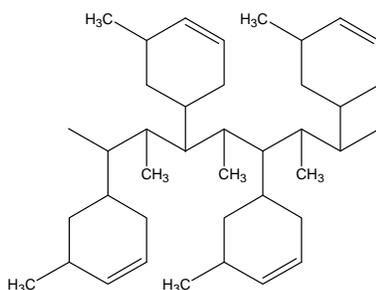


Figura 16: Estrutura química da resina hidrocarbônica C₅ após a polimerização do monômero cicloalifático.

2.4.1.2. Resinas C₉

As resinas hidrocarbônicas provenientes de frações C₉ são empregadas para obtenção de resinas aromáticas¹⁰⁰ sendo que os principais monômeros utilizados são o indeno e os derivados do estireno¹⁰¹ (Figura 17).

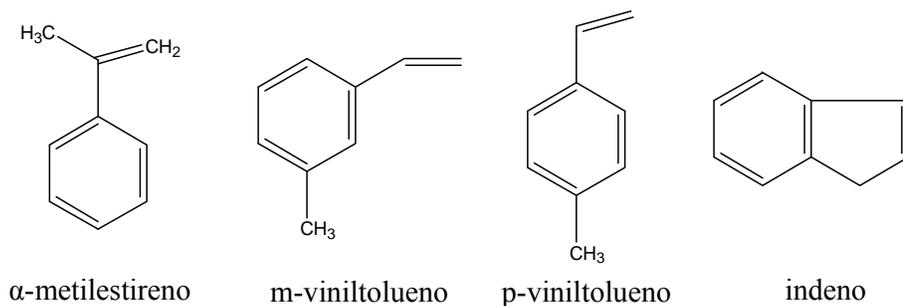


Figura 17: Monômeros de indeno e derivados do estireno.

Após ocorrer a polimerização, através das duplas ligações provenientes da parte alifática dos monômeros, a estrutura química da resina hidrocarbônica C₉ é mostrada na Figura 18.

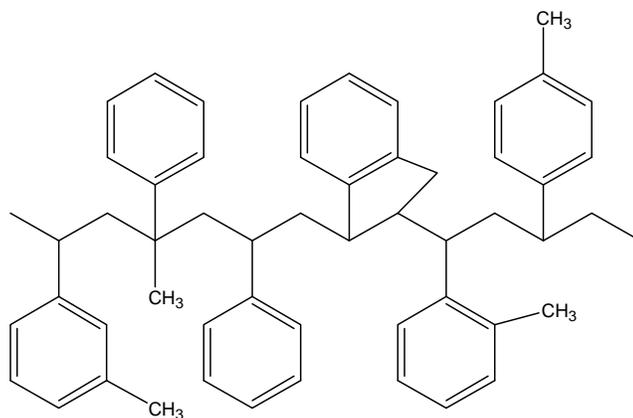


Figura 18: Estrutura química da Resina hidrocarbônica C₉.

As resinas hidrocarbônicas aromáticas possuem como característica uma alta rigidez, a qual é ocasionada tanto pela presença do monômero de indeno quanto pelos grupos metila, presentes no anel aromático (viniltolueno) e na cadeia principal (α -metilestireno), os quais geram impedimento estérico dificultando a rotação dessas moléculas.

2.4.2. Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas

Dependendo do tipo de aplicação desejada, as resinas hidrocarbônicas podem ser hidrogenadas, ou seja, perdem suas insaturações ao longo da cadeia podendo ocorrer de forma parcial ou completa¹⁰¹. A hidrogenação propicia as resinas hidrocarbônicas maior estabilidade térmica e melhores propriedades óticas. Na Figura 19 está representada a sequência de hidrogenação das resinas hidrocarbônicas: primeiramente são hidrogenadas as duplas ligações terminais da cadeia alifática para somente depois ocorrer a hidrogenação dos anéis aromáticos.

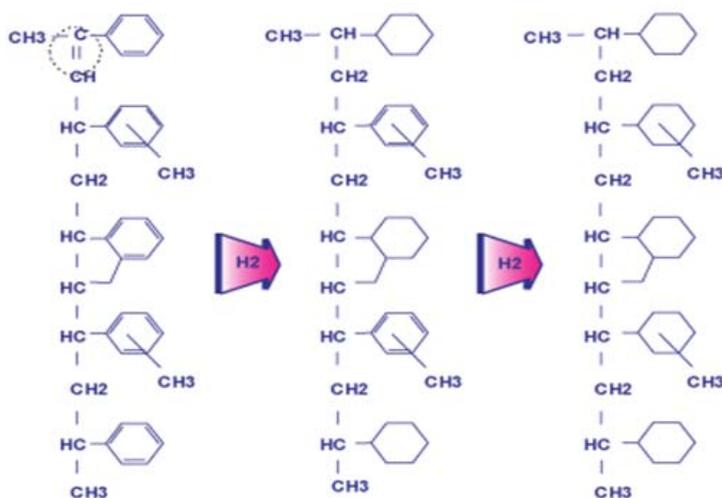


Figura 19: Sequência de hidrogenação das duplas ligações nas resinas hidrocarbônicas¹⁰².

2.4.3. Propriedades das Resinas Hidrocarbônicas

As resinas hidrocarbônicas são materiais amorfos e conseqüentemente, possuem uma temperatura de transição vítrea (T_g) característica, normalmente na faixa de 30 a 80°C, sendo consideradas temperaturas elevadas¹⁰³. Contudo, a temperatura de amolecimento¹⁰⁴, em razão da facilidade do procedimento de medida, é mais empregada para caracterizá-las, sendo definida como a temperatura na qual a resina flui quando uma determinada carga é aplicada.

As resinas podem ainda ser caracterizadas através de outras propriedades como⁹⁶: teor de cinzas e de água, elementos residuais, solubilidade, viscosidade, peso molecular e estabilidade térmica.

2.4.4. Aplicações

Resinas Hidrocarbônicas quando são incorporadas a outros materiais promovem melhorias em suas propriedades como aumento da rigidez, maior aderência¹⁰⁵, transparência, brilho, redução da viscosidade do fundido e menor permeabilidade a gases e ao vapor d'água¹⁰⁶. Podem ser empregadas em diversas áreas de aplicações, tais como: tintas e vernizes, tintas de impressão, agentes fixadores na proteção de madeiras, recobrimento, adesivos hot-melt¹⁰⁷ e adesivos sensíveis a pressão (PSAs)¹⁰⁸, auxiliar de processamento e em embalagens.

Dentre tais aplicações, é na indústria de adesivos que estas resinas hidrocarbônicas são mais utilizadas. Kim e colaboradores¹⁰⁹ obtiveram adesivos a base de SBS (estireno-butadieno-estireno) com boas propriedades de *tack* (aderência) ao utilizar uma resina hidrocarbônica com teor de hidrogenação de 70%.

Entretanto, poucos trabalhos são encontrados sobre o uso de resinas hidrocarbônicas em matrizes poliméricas, especialmente em nanocompósitos. Cimmino e colaboradores desenvolveram pesquisas utilizando polipropileno, sendo descritas abaixo:

Diferentes concentrações de uma resina hidrocarbônica hidrogenada com elevada temperatura de transição vítrea (82°C) foram testadas. Valores do módulo elástico foram obtidos com aumento de 240% comparado ao polímero puro quando a máxima concentração de resina hidrocarbônica (30%) foi empregada. Resultados significativos também foram obtidos na propriedade de barreira, onde ocorreu uma redução de 40% na permeabilidade ao vapor d'água pelo uso de 10% da resina hidrocarbônica¹⁶.

Em outro trabalho, nanocompósitos de PP foram obtidos utilizando-se 3% de uma argila não modificada em câmara de mistura. A este sistema foi adicionado 10% de uma resina hidrocarbônica, a qual foi modificada com grupos ácidos e hidroxilas para aumentar a interação com a superfície da argila. A análise termogravimétrica mostrou que ocorreu um incremento na estabilidade térmica do nanocompósito pelo uso da resina hidrocarbônica, evidenciando o seu efeito no aumento da dispersão da argila na matriz polimérica¹⁵.

Na sequência deste trabalho, outro foi publicado utilizando-se uma argila organofílica (3%) com o mesmo tipo e concentração da resina hidrocarbônica citada anteriormente. Testes de permeabilidade ao vapor d'água mostraram que o uso da resina hidrocarbônica reduziu em 23% esta propriedade quando comparada ao polímero puro. Contudo, uma redução ainda

mais significativa de 75% foi alcançada quando a resina hidrocarbônica foi adicionada ao nanocompósito com a argila organofilica¹¹⁰.

Garces e Lakso¹¹¹ depositaram uma patente, na qual experimentos com uma resina hidrocarbônica hidrogenada (C₉) foram realizados em uma matriz de polipropileno. Estes experimentos foram desenvolvidos em câmara de mistura, num tempo total de processamento de 10 minutos. As seguintes amostras foram obtidas: PP + 10% de resina hidrocarbônica hidrogenada e PP + 10% de resina hidrocarbônica hidrogenada + 10 % de argila. Ensaios mecânicos mostraram que o módulo da tensão aumentou 24% e 118% quando comparado ao PP puro, respectivamente. Um outro experimento foi realizado com as mesmas concentrações de resina hidrocarbônica e argila porém, antes da mistura o polipropileno foi pré-aquecido por 3 minutos e só depois resina e argila foram adicionadas permanecendo por mais 7 minutos, totalizando 10 minutos de mistura. Para esta amostra o módulo da tensão aumentou 194% quando comparada ao PP puro.

Estes trabalhos mostraram os efeitos da resina hidrocarbônica sobre as propriedades do polipropileno desde o aumento da sua rigidez, redução da permeabilidade ao vapor d'água até o auxílio na esfoliação das partículas de argila. Também ficou claro que modificar a forma de mistura dos componentes é um fator importante na obtenção de melhores propriedades finais.

2.4.5. Propriedades dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos possuem melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância a chama quando comparados aos compósitos convencionais^{112,113}. Essa melhoria nas propriedades está diretamente relacionada ao nível de dispersão e distribuição da nanocarga⁴⁶, ou seja, quanto melhor a esfoliação, maior é a interação interfacial entre argila e matriz polimérica⁸².

2.4.5.1. Propriedades Mecânicas

O aumento das propriedades mecânicas de um material ocorre quando a aplicação de uma dada força é transferida da matriz para a nanocarga. Quanto maior a esfoliação e orientação maior será capacidade de reforço dessa nanocarga.

Cui e Paul¹¹⁴ prepararam nanocompósitos de polipropileno com 5% de argila utilizando diferentes compatibilizantes. A morfologia das amostras compatibilizadas apresentaram maior distribuição e esfoliação das partículas de argila quando comparadas aquelas não compatibilizadas. Essa melhor esfoliação acarretou em incrementos no módulo elástico entre 30 e 44%.

A adição de cargas convencionais normalmente aumenta a rigidez do polímero ao mesmo tempo que reduz a sua resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que a carga atua como um concentrador de tensões e os defeitos iniciados ao seu redor rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material. No entanto, na utilização de nanocargas, que possuam uma boa esfoliação, o tamanho da partícula será menor que o tamanho crítico de trinca no polímero o que não provocará o início da trinca. Dessa forma, as nanocargas são capazes de aumentar a rigidez do material sem comprometer sua resistência ao impacto.

Furlan e colaboradores¹¹⁵ produziram nanocompósitos de polipropileno variando-se as condições de processamento ao testar diferentes intensidades de cisalhamento na mistura em extrusora dupla rosca. Incrementos de até 282% na resistência ao impacto foram alcançados sem ocorrer perda da rigidez dos materiais quando um perfil médio de cisalhamento foi aplicado.

2.4.5.2. Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica da matriz polimérica aumenta pela incorporação de nanocargas, as quais são responsáveis pela diminuição da permeabilidade do oxigênio e da difusividade de produtos voláteis que causam degradação. Alguns estudos realizados sobre a decomposição térmica de nanocompósitos com diferentes matrizes poliméricas mostraram resultados similares em relação ao processo de queima desses materiais, evidenciando um rápido processo de carbonização, com a formação de cinzas de argila, as quais aumentariam a estabilidade dos produtos a altas temperaturas¹¹⁶.

Um exemplo que pode ser citado é o trabalho realizado por Santos e colaboradores em que foram preparados nanocompósitos de PP utilizando duas argilas montmorilonita, com diferentes quantidades de modificador orgânico, com e sem o uso de ultrassom. Os resultados da análise térmica mostraram que em média ocorreu um aumento de até 10% na temperatura

inicial e final de degradação. A justificativa para estes resultados foi a migração das partículas de argila para a superfície do nanocompósito, formando uma barreira protetora que dificultou a saída dos gases provenientes da decomposição¹¹⁷.

As argilas também auxiliam na redução da chama e propagação do fogo¹¹⁸. Foi observado que esta propriedade é gerada devido uma migração da lamelas de argila para a superfície da matriz¹¹⁹, inicialmente estruturas esfoliadas, mas com a elevação da temperatura e com a difusão de oxigênio (oxida as cadeias da matriz aumentando sua polaridade), as estruturas intercaladas tornam-se esfoliadas e estas por sua vez migram também para a superfície aumentando a concentração de argila, a qual forma uma camada de cinza protetora. Esta camada na superfície da matriz com alta concentração de argila proporciona um ótimo poder isolante e também atua como barreira para o transporte de massa reduzindo a velocidade de combustão (Figura 20).

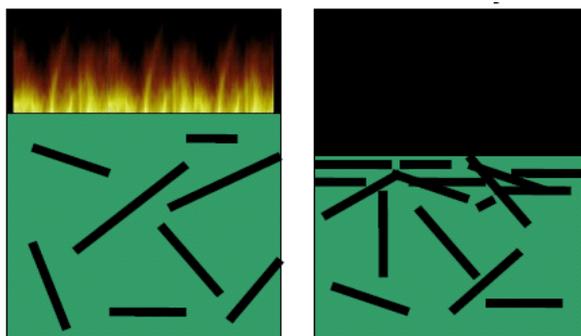


Figura 20: Efeito da nanocarga na propriedade anti-chama.

2.4.5.3. Propriedades de barreira

A permeabilidade é uma das propriedades físicas dos polímeros mais importantes em várias aplicações industriais. Como exemplo podem ser citadas: embalagens de alimentos, revestimentos de proteção (tintas e vernizes), dispositivos biomédicos e liberação controlada de fármacos. Os polímeros normalmente são utilizados nestas aplicações na forma de membranas não-porosas podendo ser filmes ou capilares.

A permeação de gases ou vapores ocorre quando uma diferença de pressão é estabelecida entre as interfaces da membrana polimérica¹²⁰. Este processo de permeação pode ser descrito em termos de um mecanismo “solução-difusão”: (I) a solução (adsorção) do gás na interface da membrana com maior pressão; (II) difusão das moléculas do gás através

da membrana (*random walk*); (III) liberação (desorção) dos gases para a interface da membrana com menor pressão. O termo permeação é utilizado para descrever o transporte de massa do gás permeante através da membrana, enquanto que o termo difusão refere-se apenas ao movimento das moléculas do gás no interior da matriz polimérica.

Em termos matemáticos¹²¹, este processo pode ser caracterizado pelo coeficiente de permeabilidade (P), cujo valor depende do tipo de gás ou vapor, do polímero e da interação entre eles¹²², a qual é definida pela Equação 2:

$$P = D \times S \quad \text{Equação 2}$$

Onde: D é o coeficiente de difusão, o qual refere-se à velocidade de difusão do gás ou vapor através do polímero (fator cinético); S é o coeficiente de solubilidade (fator termodinâmico).

No caso de nanocompósitos, a permeabilidade também dependerá do nível de esfoliação e orientação da nanocarga na matriz polimérica¹²³. As argilas são impermeáveis a gases e a sua presença gera obstáculos dificultando a difusão destes gases e quanto maior for a sua dispersão mais longo será o caminho que estes gases terão de percorrer (Figura 21).

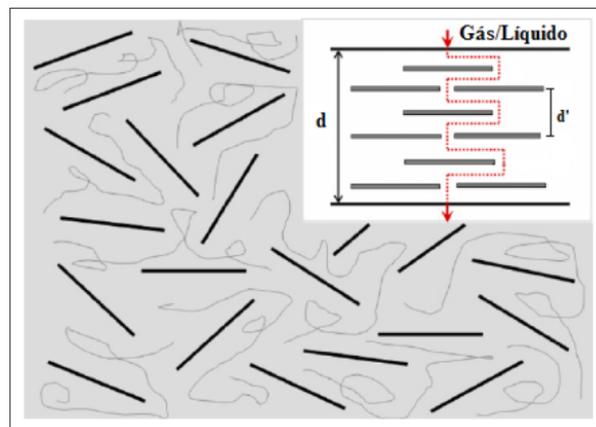


Figura 21: Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica.

Após serem apresentados os principais conceitos que embasam este trabalho, segue-se para a descrição da parte experimental. Esta foi realizada para avaliar a influência da resina hidrocarbônica hidrogenada na dispersão de argilas, principal objetivo deste trabalho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

Os materiais usados na preparação dos nanocompósitos foram:

- Polipropileno homopolímero na forma de esferas sem adição de aditivos, índice de fluidez de 3,5 g/10min (230°C / 2,16 kg), densidade de 0,905 g.cm⁻³ comercializado pela Braskem S/A;
- Argila Cloisite 15A (C-15A) da Southern Clay Products, modificada organofilicamente com sais de amônio quaternário com dois grupamentos longos de cadeias alquilas hidrogenadas;
- Argila Perkalite (PK) F100S da AkzoNobel modificada organofilicamente com ácidos graxos hidrogenados;
- Polipropileno funcionalizado comercializado pela Chemtura sob o nome Polybond 3150, com 0,5% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 50,0 g /10min (230°C / 2,16 kg).
- Polipropileno funcionalizado comercializado pela Clariant sob o nome Licocene PP MA 7452 TP produzido com catalisador metalloceno e graftizado com anidrido maleico. Possui viscosidade de 1100 mPa·s a 170°C, ponto de amolecimento de 161°C e índice de acidez 42 mg KOH/g;
- Resina hidrocarbônica 100% hidrogenada, proveniente de frações C₉, comercializada pela Eastman sob o nome de Regalite R1125 (Mw de 1200 g.mol⁻¹) e polidispersidade de 1,6,;
- Antioxidante comercializado pela BASF sob o nome de Irganox B-215 (67% Irgafos 168 e 33 % Irganox 1010).

3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Foi utilizada uma câmara de mistura Rheomex da Haake com rotores do tipo *roller*, temperatura de 180 °C, 100 rpm. As amostras foram obtidas em duas etapas. Na primeira etapa parte dos componentes foi misturada por 3 minutos. Na segunda etapa o restante dos componentes foram adicionados permanecendo por mais 7 minutos, totalizando 10 minutos de mistura. Os brancos (PP, PP + 5% RHH e PP + 10% RHH) foram obtidos em uma única etapa

com tempo de mistura de 10 minutos. Na Tabela II, encontram-se as amostras obtidas na câmara de mistura.

Tabela II: Relação das amostras obtidas na Câmara de mistura.

Amostra	Composição	
	Etapa 1	Etapa 2
1	PP	
2	PP + 5% RHH	-
3	PP + 5% RHH	2% C-15A
4	PP + 2% C-15A + 5% RHH	-
5	2% C-15A + 5% RHH	PP
6	PP + 10% RHH	-
7	2% C-15A + 10% RHH	PP
8	2% C-15A + 2% 3150	PP
9	2% C-15A + 2% 3150 + 5%RHH	PP
10	2% C-15A + 2% 7452	PP
11	2% C-15A + 2% 7452 + 5%RHH	PP
12	2% C-15A + 2% 3150 + 2% RHH	PP + 3%RHH
13*	2% C-15A + 2% 3150 + 2% RHH	PP + (PP + 3%RHH)

* Inicialmente foi misturado PP+RHH, obtendo-se um masterbatch, e este foi incorporado ao PP na segunda etapa.

Depois de processadas, as amostras foram moídas em moinho de facas (Seibt) e injetados em uma mini-injetora (Haake Minijet II) com temperatura do cilindro a 190°C e molde à 23°C para produção de corpos-de-prova para os ensaios mecânico-dinâmicos e microscopia eletrônica de transmissão.

Ao ser constatado que a ordem de adição dos reagentes foi relevante verificou-se a necessidade de preparar algumas pré-misturas especificamente de argila, RHH e compatibilizante para serem misturados ao PP na extrusora dupla rosca. Estas pré-misturas

foram preparadas em misturador intensivo tipo Dryser (MH-100) a uma velocidade de 500 rpm por tempo médio de 20 segundos sem aquecimento.

Estas pré-misturas juntamente com o PP foram processadas em uma extrusora Haake modelo Rheomex PTW16/25 dupla rosca com diâmetro de 16 mm e L/D = 25. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 100 rpm. Algumas amostras, para fins comparativos, foram processadas apenas na extrusora, sem o uso do misturador intensivo. As amostras obtidas na extrusora podem ser visualizadas na Tabela III. Para evitar a degradação térmica das amostras durante o processamento, um antioxidante foi adicionado às formulações.

Tabela III: Relação das amostras pré-misturadas no misturador intensivo e depois processadas na extrusora e amostras apenas processadas na extrusora.

Amostras	Misturador intensivo	Extrusora
14	-	PP
15	-	PP + 5% RHH
16	-	2% C-15A + 2% 3150 + PP
17	2% C-15A+2%3150 + 1%RHH	4% RHH + PP
18	2% C-15A+2%3150 + 2%RHH	3% RHH + PP
19	2% C-15A+2%3150 + 5%RHH	PP
20	2% C-15A+2%7452 + 5%RHH	PP
21	2% C-15A+2%3150	PP
22	2% C-15A+2%7452	PP
23	2% PK+ 2%3150 + 5%RHH	PP
24	2% PK+2%7452 + 5%RHH	PP
25	2% PK+2%3150	PP
26	2% PK+2%7452	PP
27	-	2% C-15A + 2% 3150 + 5%RHH + PP
28	-	2% C-15A + 2% 7452 + 5%RHH + PP
29	-	2% PK + 2% 3150 + 5%RHH + PP
30	-	2% PK + 2% 7452 + 5%RHH + PP

Depois de processados, todos os nanocompósitos foram granulados em um peletizador (Sagec SG-35) e injetados em injetora Battenfeld Plus 350 com perfil de temperatura de 220-230°C e temperatura do molde de 60°C para produção de corpos de prova para a realização

dos ensaios de tração, impacto e microscopia eletrônica de transmissão. Para a análise de permeabilidade foram produzidos filmes em uma mini-extrusora para filmes planos (ChillRoll) da Ax Plásticos. O perfil de temperatura utilizado da zona de alimentação até a matriz foi: 190, 210 e 215 °C com velocidade da rosca de 65 rpm.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Argilas

3.3.1.1. Difração de Raios X (XRD)

A análise por difração de Raios X permite a identificação de estruturas e fases cristalinas de materiais cristalinos (naturais ou sintéticos). Com o auxílio desta técnica foi possível calcular a distância entre as camadas da argila (d_{001} para a C-15A e d_{003} para a PK) através da lei de Bragg (Equação 3):

$$d = \frac{\lambda.n}{2.\text{sen } \theta} \quad \text{Equação 3}$$

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.

As argilas, sob a forma de pó, foram analisadas em um difratômetro da marca Siemens D500 equipado com radiação $\text{CuK}\alpha$ e operando com um comprimento de onda de 0.154 nm, os difratogramas foram obtidos a uma taxa de $0.05^\circ \text{ s}^{-1}$.

3.3.1.2. Análise Termogravimétrica

O resíduo orgânico das argilas foi obtido por termogravimetria em um TGA da TA model QA-50. As amostras, em forma de pó, foram aquecidas de 80°C até 700°C a uma taxa de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.2. Compatibilizantes

3.3.2.1. Infravermelho

Para determinar o grau de funcionalização dos agentes compatibilizantes foram realizadas análises Espectroscópicas no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em um equipamento Bruker 19 (AlphaE), com 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . As amostras dos compatibilizante foram trituradas e deixadas por 48 horas sob pressão reduzida a 80°C para a eliminação das moléculas de anidrido maleico livres, ou seja, aquelas que não reagiram durante o processo de funcionalização. As amostras de compatibilizante foram analisadas em forma de filme, obtidos em prensa hidráulica a uma temperatura de 160°C .

3.3.2.2. Titulação Ácido-base

A titulação foi outro método empregado para determinar o grau de funcionalização dos agentes compatibilizantes. Uma solução padronizada de hidróxido de potássio ($0,08\text{ mol.L}^{-1}$) em etanol foi utilizada como titulante e fenoftaleína como indicador. As amostras dos compatibilizantes foram trituradas e pesadas, sendo utilizado aproximadamente um grama para cada titulação. Como a titulação é do tipo ácido-base, foi necessário adicionar água (em torno de 5 ml) as amostras para que todos os grupos anidridos fossem convertidos em ácido succínico. Em seguida, 100 ml de xileno foram adicionados as amostras e aquecidas até 130°C , sendo que o aquecimento foi encerrado depois da completa solubilização do compatibilizante. Na sequência, as amostras foram rapidamente tituladas para evitar que ocorresse a precipitação dos compatibilizantes. A titulação foi encerrada somente depois que a mudança de cor no ponto de viragem tornou-se estável e para uma maior confiabilidade dos resultados, as titulações foram realizadas em triplicata para cada compatibilizante. Além disso, uma titulação em branco, apenas com xileno e o indicador também foi realizada para correção do volume obtido nas amostras. O teor de anidrido maleico foi calculado a partir do volume do titulante e da sua concentração.

3.3.2.3. Índice de fluidez

Os ensaios de índice de fluidez (IF) foram realizados em Plastômetro CEAST Melt Flow Junior numa temperatura de 230°C para o compatibilizante 3150 e 150°C para o compatibilizante 7452, com peso de 2,16 kg e pré-aquecimento de 420 segundos.

3.3.3. Nanocompósitos

3.3.3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Está técnica é utilizada para avaliar o grau de esfoliação da argila e sua distribuição na matriz polimérica. 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.

3.3.3.2. Análises Térmicas: DSC e TGA

As propriedades térmicas dos nanocompósitos de PP foram avaliadas através de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), sendo as amostras obtidas na forma de filme por prensagem em prensa hidráulica (Carver, modelo 3710) a 190°C.

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Thermal Analyst 2100 (TA Instruments) sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 70°C (isoterma por 5 minutos) até 230°C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Todas as medições foram feitas no segundo aquecimento e resfriamento. O grau de cristalinidade pode ser determinado a partir da seguinte relação (equação 4):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde: ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em peso do PP e PP-g-MA encontrado no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 considerado para o PP é de 190 J/g¹²⁴.

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento Thermal Analyst modelo QA 50 (TA Instruments) para a obtenção das temperaturas de degradação inicial ($T_{10\%}$) e final ($T_{50\%}$) dos nanocompósitos. As amostras foram submetidas a aquecimento de 30°C até 700°C a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio. O resíduo orgânico dos nanocompósitos foi medido na temperatura de 700°C.

3.3.3.3. Índice de fluidez

Os testes de Índice de fluidez foram realizados segundo a norma ASTM D1238-10 em Plastômetro CEAST Melt Flow Junior numa temperatura de 230°C, com peso de 2,16 kg e pré aquecimento de 420 segundos. O valor obtido foi gramas por 10 minutos.

3.3.3.4. Análise mecânico dinâmica

As análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram realizadas em um aparelho T.A modelo QA 800 operando em modo de “single cantilever” com dimensões aproximadas de 17,80 x 3,16 x 12,75 mm. As medidas foram realizadas a 1Hz. As amostras, obtidas a partir de corpos de prova injetados, foram analisadas em perfil de temperaturas de -30°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C/min.

3.3.3.5. Ensaio de tração

Foram utilizados corpos de prova em forma de gravata do tipo I e tamanho conforme a norma ASTM D638 (3,16 mm de espessura). Os testes foram realizados em Máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 à uma velocidade de 50 mm/min e comprimento inicial de 50 mm, conforme norma ASTM D638. O módulo na tração foi determinado a partir da seguinte relação (Equação 5), utilizando extensômetro com deformação de até 25 mm:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \cdot l}{A \cdot x} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: E é o módulo de elasticidade (Pa), σ é a tensão (Pa), ϵ é a deformação, F é a força (N), A é a secção transversal do corpo de prova (m^2), x é a extensão (m) e l é o comprimento inicial (m).

3.3.3.6. Impacto Izod (23°C)

Com o auxílio de uma Máquina de impacto CEAST, os corpos de prova, em forma de barra com espessura de 3,16 mm e largura de 10 mm com entalhe, foram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 4 J de energia de um pêndulo em forma de martelo.

3.3.3.7. Permeabilidade ao oxigênio

Este ensaio permite calcular a taxa de permeabilidade ao oxigênio, ou seja, o volume de oxigênio que passa por unidade de área, por unidade de tempo, de um determinado material. O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio é calculado através da Equação 6:

$$P'O_2 = PO_2 \cdot \epsilon \left(\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde: $P'O_2$ é a permeabilidade ao oxigênio, PO_2 é a permeação ao oxigênio ϵ a espessura da amostra.

As análises foram realizadas em filmes com 10 cm de largura e 10 cm comprimento em um equipamento Oxtran, modelo 2/21 MH, acoplado a um detector coulométrico, conforme a norma ASTM F1927, em duplicata a 23°C. O teste é encerrado automaticamente após estabilização na permeação e utiliza ar sintético como gás permeante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

A distância interplanar é característica de cada argila e esta varia principalmente com a quantidade e estrutura do cátion¹²⁵ ou ânion orgânico presente entre as camadas. A Figura 22 (a) apresenta os difratogramas das argilas C-15A e PK utilizadas neste trabalho, enquanto que a figura 22 (b) os difratogramas das argilas MMT¹²⁶ e LDH¹²⁷ não-modificadas obtidas na literatura, para fins comparativos.

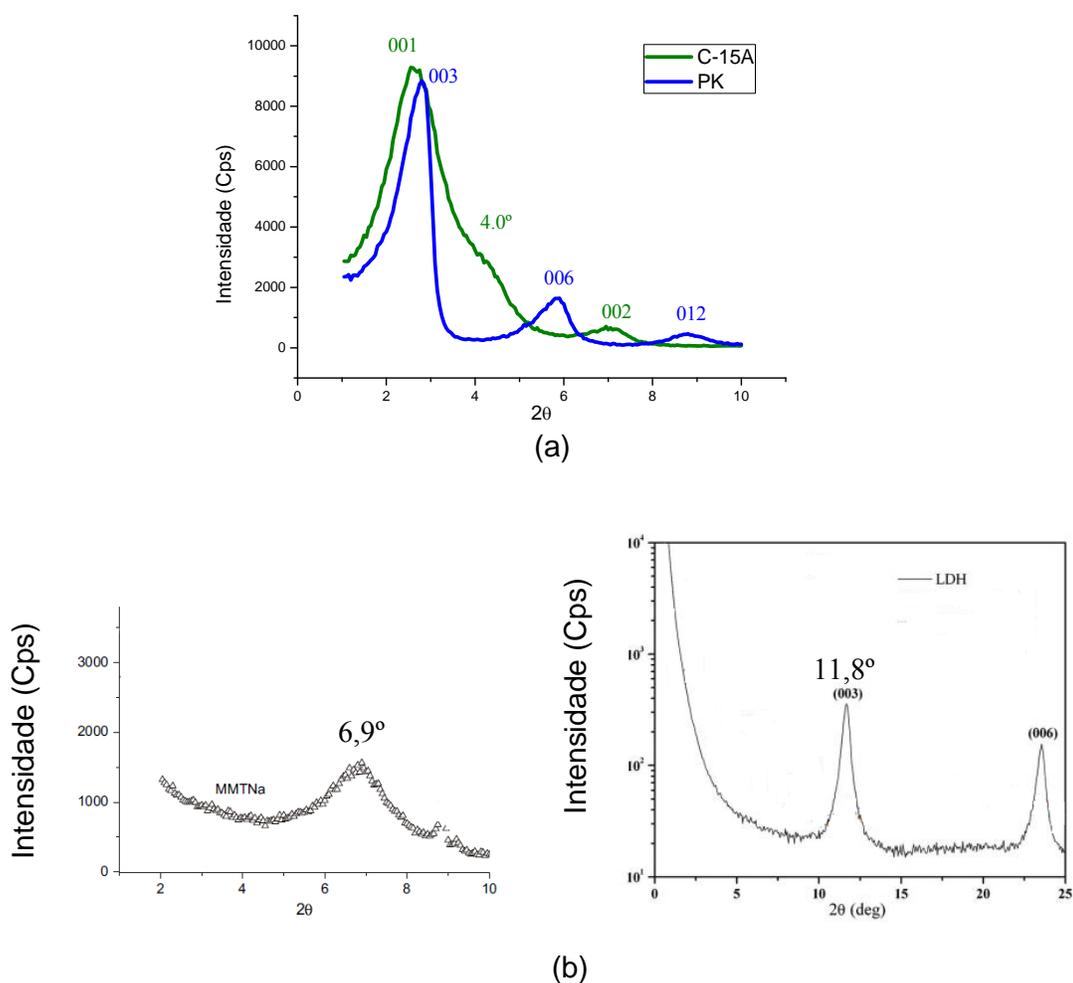


Figura 22: Difratogramas das argilas: (a) C-15A e PK (b) MMT¹²⁶ e LDH não-modificadas¹²⁷.

Na Tabela IV estão os valores dos ângulos de difração 2θ , referentes aos planos de difração 001⁸⁶ e 003¹²⁸ para a C-15A e PK, respectivamente e das distâncias interplanares

(d_{001}) e (d_{003}) obtidas através da lei de Bragg, assim como, a quantidade do resíduo orgânico presente nas argilas organofílicas utilizadas.

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

Argila	2 θ (1° pico)	d_{001} (nm)	d_{003} (nm)	Resíduo orgânico (% em peso)
C-15A	2,6	3,39	-	42,2*
PK	2,8	-	3,15	26,0**

* Modificador $(\text{CH}_3)_2(\text{HT})_2\text{N}^+$ - HT = grupamento graxo hidrogenado (~ 65% C_{18} , ~30% C_{16} , ~5% C_{14}) e contra íon = Cl^- **ácido graxo (informações dos fornecedores)

Nos difratogramas das argilas C-15A e PK ocorreu um deslocamento das posições dos picos basais (001) e (003) para ângulos menores quando comparados as posições originais das argilas não-modificadas. Esse deslocamento é atribuído aos modificadores orgânicos existentes entre as camadas destas argilas, os quais ocasionam aumentos na distância interplanar. Para a argila C-15A foi encontrado uma distância de 3,39 nm enquanto que para a Perkalite uma distância de 3,15 nm entre as camadas. A argila PK com 62% a menos de modificador orgânico resultou em uma distância interplanar próxima a da argila C-15A.

O difratograma da argila C-15A apresenta um pico largo em $2\theta = 2,6^\circ$ com a presença de um ombro em aproximadamente $4,0^\circ$, sugerindo a ocorrência de diferentes graus de modificação da argila. Este comportamento pode estar relacionado com a distribuição heterogênea de cargas nas camadas da argila e também pela formação de agregados de surfactantes entre as camadas da argila⁵⁰. O pico em $6,9^\circ$ indica que uma pequena porcentagem da argila não foi modificada pelo sais de amônio quaternário¹²⁶, o que pode ser confirmado ao se comparar com o pico $6,9^\circ$ da MMT não modificada. Para a PK, o difratograma apresenta uma estrutura mais ordenada semelhante a argila HDL não-modificada¹²⁷, porém com maior deslocamento em relação a não-modificada.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES

Os compatibilizantes utilizados neste trabalho possuem diferentes teores de anidrido maleico. De acordo com as informações do fabricante o Polybond 3150 possui teor de 0,5% (m/m) e o Licocene 7452 possui intensa graftização, o que o caracteriza como um compatibilizante com alta polaridade¹²⁹.

Para determinar o grau de funcionalização dos compatibilizantes dois diferentes métodos foram empregados: análises espectroscópicas no infravermelho e titulações de grupos ácidos.

4.2.1. Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho possibilita a determinação do teor de anidrido maleico incorporado nos compatibilizantes a partir da razão entre área das bandas de absorção do grupo carbonila (1792 cm^{-1} , A_1), presentes nas moléculas do anidrido maleico, com a área da banda de absorção dos grupos metila (banda de referencia) das cadeias do PP (1167 cm^{-1} , A_2)¹³⁰. O uso de uma relação de áreas elimina problemas relativos a medida de espessura da amostra e permite avaliar resultados quantitativos, uma vez que se utiliza uma banda de referência para comparação com a banda do componente que se quer avaliar.

No espectro de infravermelho (Figura 23) podem ser visualizadas as bandas referentes aos grupos carbonilas e metilas.

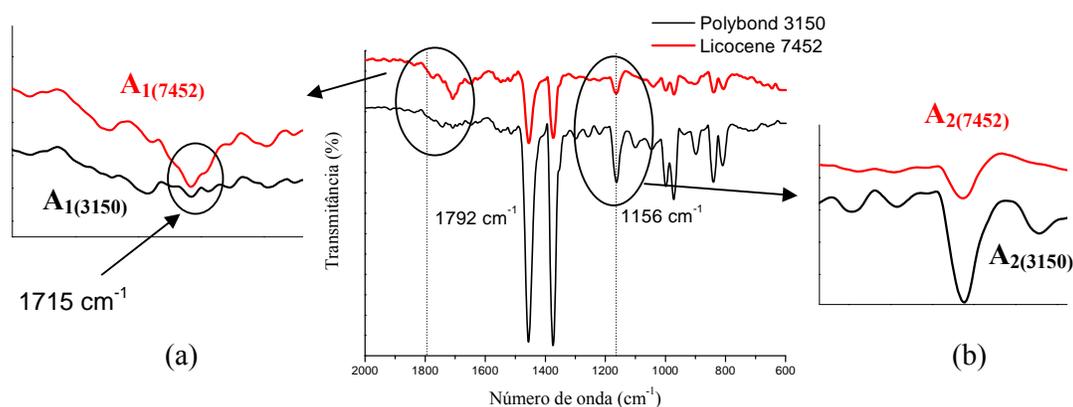


Figura 23: Espectros na região do infravermelho de PP funcionalizado com anidrido maleico: (a) região da carbonila (b) região dos grupos metila

Antes de serem analisadas, as amostras dos compatibilizantes foram secas a vácuo em temperatura de 80°C por 48 horas para eliminação do anidrido maleico residual e ciclização de qualquer diácido no seu respectivo grupo anidrido (Figura 24). No entanto, ao analisar os espectros de ambos os compatibilizantes verifica-se a presença do pico em 1715 cm^{-1} característico do ácido succínico indicando que o processo de secagem não foi eficiente. A presença desta banda altera a intensidade da banda de 1792 cm^{-1} , podendo levar a conclusões equivocadas sobre as quantidades de anidrido maleico graftizado¹³¹. Em razão disso, esta técnica não foi utilizada para determinar o teor de anidrido maleico nos compatibilizantes.

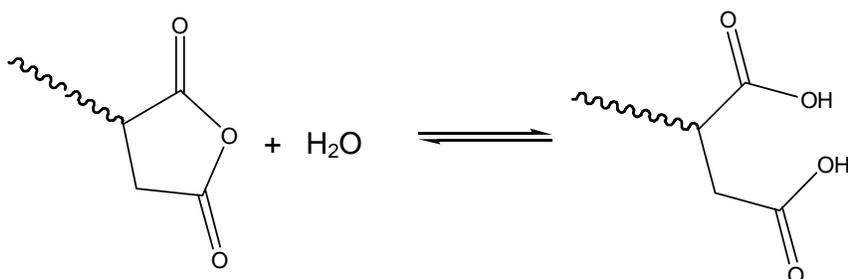


Figura 24: Reação de hidrólise do grupo anidrido

4.2.2. Titulações de grupos ácidos

A determinação do teor de anidrido maleico graftizado é realizada através de uma reação de neutralização ácido-base, ou seja, na determinação da quantidade de grupos succínicos na amostra, os quais devem estar em sua forma ácida (Figura 24). Na Tabela V estão os valores de anidrido maleico encontrado nos compatibilizantes. Para o Polybond 3150, o teor de anidrido obtido (0,44%) foi menor que o informado pelo fornecedor, uma justificativa para este resultado está na pequena quantidade de anidrido maleico incorporado ao compatibilizante, o que demanda volumes também muito pequenos do titulante, o que dificulta a determinação do ponto de viragem do indicador. Este problema já não pode ser aplicado ao Licocene 7452, em que foram necessários maiores volumes do titulante para neutralizar uma maior quantidade de anidrido maleico (5,56%), facilitando a visualização do ponto de viragem.

4.2.3. Índice de fluidez

O índice de fluidez é um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material, sendo dependente de propriedades moleculares tais como peso molecular e ramificações bem como da distribuição dessas propriedades¹³².

Na Tabela V estão os valores do índice de fluidez para os compatibilizantes. Devido ao maior teor de anidrido maleico, o compatibilizante Licocene 7452 tem menor peso molecular quando comparado ao Polybond 3150. Em razão desse baixo peso molecular o seu índice de fluidez teve de ser determinado na temperatura de 150°C, pois em temperaturas superiores o fluxo pela matriz era muito rápido e descontínuo, o que impossibilitou a medida. Como o Polybond não fundia nesta mesma temperatura, uma medida comparativa não pode ser realizada.

Tabela V: Índice de fluidez dos compatibilizantes.

	Polybond 3150	Licocene 7452
Teor de anidrido maleico (%)	0,44	5,56
Índice de Fluidez (g/10 mim)	61*	5,5**

Condições: *230°C / 2,16 kg **150°C / 2,16 kg

4.3. NANOCOMPÓSITOS: CÂMARA DE MISTURA

4.3.1. Análise da sequência de mistura

A câmara de mistura foi empregada neste trabalho com o objetivo de avaliar se a ordem de mistura e adição dos componentes possui influência na morfologia e propriedades finais dos nanocompósitos. Apenas a argila C-15A foi empregada nesta primeira fase do trabalho.

Para os testes iniciais diferentes sequências de mistura entre argila, RHH e PP foram realizadas, as composições dessas amostras podem ser visualizadas na Tabela VI e a morfologia na Figura 25. As imagens de MET com menor resolução permitem uma visão global da distribuição das partículas de argila na matriz de PP. Já nas imagens com maior resolução é possível visualizar a esfoliação das camadas de argila em tactóides individuais⁷⁶.

Tabela VI: Composições das amostras nas diferentes sequências de mistura.

Amostras	Composições	
	Etapa 1	Etapa 2
1	PP puro	-
2	PP + 5% RHH	-
3	PP + 5% RHH	2% C-15A
4	PP + 2% C-15A + 5% RHH	-
5	2% C-15A + 5% RHH	PP

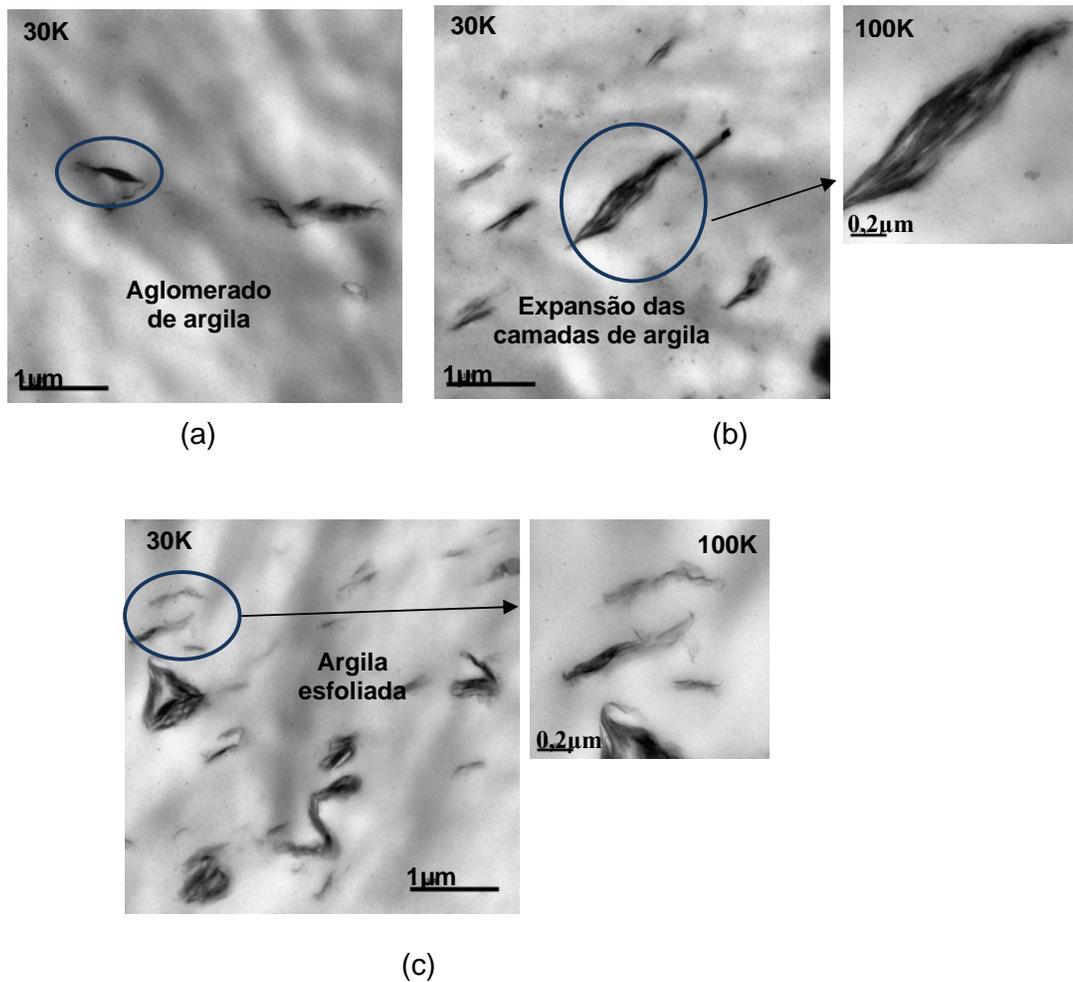


Figura 25: Micrografia de MET (a) amostra 3 (b) amostra 4 (c) amostra 5.

A presença de algumas estruturas aglomeradas compactas e pior distribuição das partículas de argila ocorre quando a nanocarga é adicionada à mistura de PP com RHH depois de decorridos três minutos de mistura (amostra 3). Uma distribuição melhor, mas ainda com a presença de alguns aglomerados podem ser visualizadas na amostra 4 quando os três componentes foram misturados em uma única etapa. Estes aglomerados apresentam as partículas de argila mais expandidas, sugerindo uma tendência a esfoliação, conforme ilustra a imagem de maior resolução (Figura 25 (b)).

A morfologia dessas amostras pode ser explicada através da Figura 26. A RHH quando incorporada ao PP na presença ou não de argila forma uma mistura termodinamicamente mais favorável com a matriz, devido a miscibilidade que ambos possuem na fase amorfa¹⁵. Essa miscibilidade impede que as cadeias da RHH tenham uma interação efetiva com a argila, acarretando na formação de aglomerados e estruturas parcialmente esfoliadas.

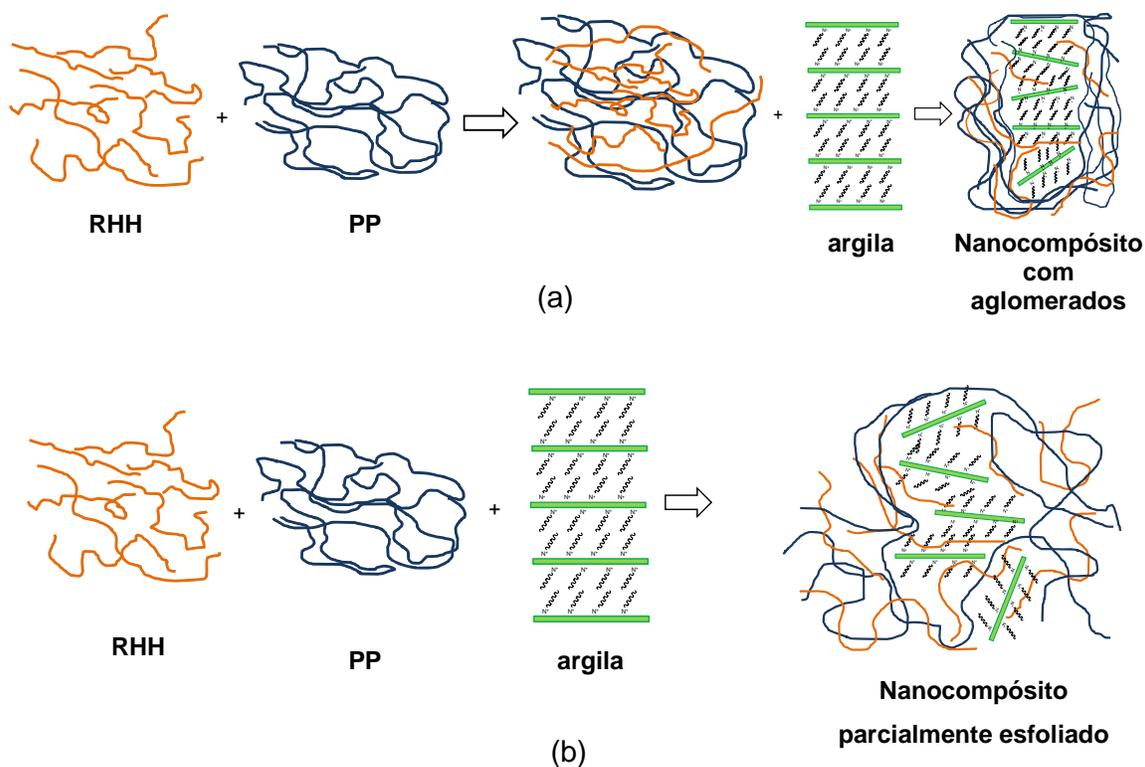


Figura 26: Representação do processo de mistura entre: (a) RHH e PP antes da incorporação da argila e (b) PP, RHH e argila simultaneamente.

O sistema que apresenta morfologia com melhor distribuição de partículas de argila, estruturas aglomeradas menos compactas e com tactóides esfoliados na matriz, é aquele em que inicialmente argila e RHH são misturadas por 3 minutos e depois PP é adicionado (amostra 5). Um maior grau de esfoliação nesta amostra foi alcançado em razão da baixa viscosidade da RHH e por suas cadeias estarem completamente disponíveis para penetrar entre as camadas da argila na primeira etapa, destruindo o seu ordenamento lamelar facilitando a esfoliação através da incorporação do polímero (Figura 27).

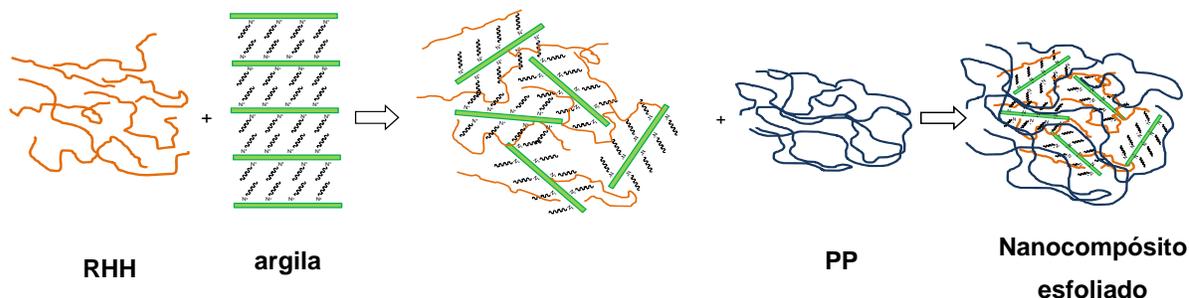


Figura 27: Representação do processo de mistura entre argila e RHH antes da incorporação do polímero.

A ordem de adição dos componentes não só modificou a morfologia dos nanocompósitos, mas também as suas propriedades finais. Na Tabela VII estão os resultados referentes às propriedades mecânico-dinâmicas, térmicas e o índice de fluidez das misturas obtidas.

Tabela VII: Resultados do módulo de armazenamento a 23°C, índice de fluidez e estabilidade térmica das amostras obtidas em diferentes sequências de mistura.

Amostras	E' 23°C (MPa) (% variação)	IF (g/10min) (% variação)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	Resíduo (%)
1	1069	3,5 ± 0,01	384	423	-
2	-	3,8 ± 0,02 (9%)	383	423	-
3	1514 (42%)	3,9 ± 0,01 (11%)	378	423	1,95
4	1462 (37%)	3,8 ± 0,02 (9%)	409	438	1,54
5	1435 (34%)	3,6 ± 0,02 (3%)	392	435	1,96

O aumento no módulo dos nanocompósitos geralmente é atribuído à alta rigidez e elevada razão de aspecto da MMT, sendo que a intensidade deste aumento é influenciada pelo nível de dispersão da argila e sua força de interação com a matriz⁵¹.

Para as amostras 3, 4 e 5, o módulo de armazenamento (Figura 28) aumentou quando comparados ao PP puro, independente da morfologia apresentada. Esse significativo aumento na rigidez também pode estar relacionado a RHH. Cimmino e colaboradores¹⁶ obtiveram um aumento no módulo elástico de 42% quando comparado ao PP puro pela adição de 5% RHH. A justificativa dada para este aumento esta na alta temperatura de transição vítrea da RHH (em torno de 74°C), sendo muito superior a do PP (8°C). Quando misturadas, a RHH modifica a fase amorfa do PP tornando-a mais vítrea na temperatura ambiente aumentando a rigidez do material.

A RHH quando misturada ao PP reduziu significativamente a viscosidade da matriz, em razão do seu baixo peso molecular. Este aumento foi menos significativo para a amostra 5, pois a mistura inicial com argila confinou as cadeias da RHH entre as suas lamelas, o que diminuiu a interação das cadeias do polímero com a RHH.

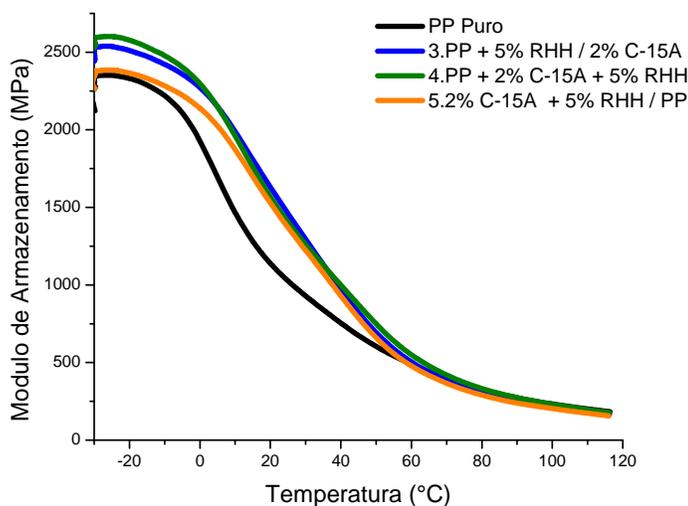


Figura 28: Módulo de armazenamento do PP e de seus nanocompósitos obtidos com diferentes sequências de mistura.

Através da análise termogravimétrica pode-se avaliar a estabilidade térmica do PP e de seus nanocompósitos¹³³. As curvas termogravimétricas podem ser visualizadas na Figura 29. O uso de 5% de RHH não influenciou a estabilidade térmica do PP (amostra 2). Com

relação à sequência de adição dos reagentes, a estabilidade térmica aumentou para as amostras com melhor dispersão das partículas de argila (amostras 4 e 5). Este aumento na estabilidade térmica do polímero ocorre pela retardação do processo de carbonização devido a dispersão homogênea da argila na matriz polimérica. A esfoliação das lamelas gera um efeito de barreira que retém a difusão de oxigênio e outros produtos voláteis durante o processo de decomposição térmica¹³⁴.

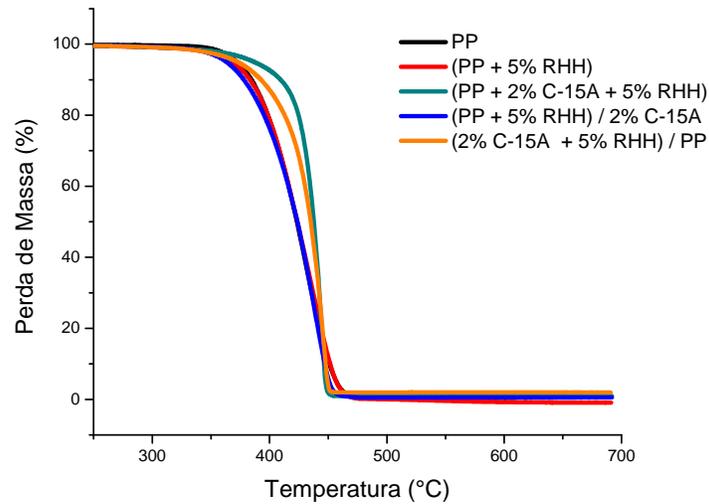


Figura 29: Curvas termogravimétricas do PP e dos nanocompósitos de PP obtidos por diferentes sequências de mistura.

As propriedades morfológicas, mecânico-dinâmicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/MMT/RHH mostraram que a ordem de mistura dos componentes foi relevante em sua preparação. A RHH e argila quando misturadas na primeira etapa de mistura alcançaram uma interação mais efetiva, o que provocou uma dispersão mais homogênea das partículas na matriz de PP promovendo ganhos tanto na rigidez quanto na estabilidade térmica desses materiais. Assim, esta sequência de mistura: RHH e argila C-15A misturadas na primeira etapa e o PP adicionado na segunda etapa foi adotada para a obtenção dos demais nanocompósitos em câmara de mistura.

4.3.2. Influência da concentração de RHH

Para avaliar o efeito da concentração de RHH na morfologia e nas propriedades dos nanocompósitos, amostras com 10% (m/m) de RHH foram preparadas (Tabela VIII). Na Figura 30, a imagem de MET da amostra 7 apresentou aglomerados de argila distribuídos na matriz e poucos tactóides esfoliados. Essa morfologia, quando comparada a da amostra 5 (com 5% de RHH), mostrou que o aumento da concentração de RHH não contribuiu para uma melhor dispersão da argila.

Tabela VIII: Amostras obtidas com 10% de RHH

Amostra	Composições	
	Etapa 1	Etapa 2
1	PP puro	-
6	PP + 10% RHH	-
7	2% C-15A + 10% RHH	PP

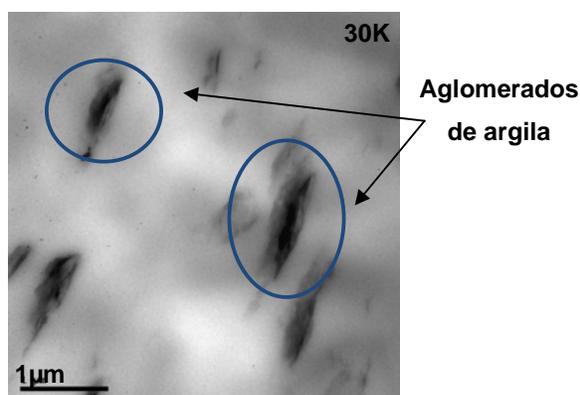


Figura 30: Micrografias de MET da amostra 7.

O módulo de armazenamento da amostra 7 foi 7% superior ao da amostra 5 (com 5% de RHH), como pode ser visualizado na Tabela IX. Este aumento pode ser atribuído ao uso da maior concentração de RHH, que atuou no aumento da rigidez do PP. Por outro lado, este aumento no módulo de armazenamento poderia ter sido maior se as partículas de argila

estivessem mais distribuídas e dispersas na matriz, o que potencializaria o seu efeito reforçante.

Tabela IX: Resultados do módulo de armazenamento a 23°C, índice de fluidez e estabilidade térmica das amostras obtidas com 10% de RHH.

Amostras	E' 23°C (MPa) (% variação)	IF (g/10min)	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	Resíduo (%)
1	1069	3,5 ± 0,01	384	423	-
6	-	5,0 ± 0,02 (43%)	394	446	-
7	1511(41%)	4,5 ± 0,02 (28%)	390	442	1,66

O uso de uma maior concentração de RHH aumentou a estabilidade térmica do PP. Porém, quando argila foi adicionada a este sistema não houve nenhum incremento desta propriedade, confirmando a pobre dispersão da argila na matriz, como mostrado na imagem de MET (Figura 31).

Estes resultados de estabilidade térmica foram superiores aos encontrados na literatura. Canetti e colaboradores¹³⁵ obtiveram nanocompósitos de PP utilizando uma resina hidrocarbônica C₅ (ciclopentadieno) com concentrações de argila e resina de 2% e 10%, respectivamente. A estabilidade térmica da mistura PP + 10% de resina foi praticamente a mesma do PP puro, enquanto que a dos nanocompósitos com 10% de resina foram inferiores.

O índice de fluidez aumentou significativamente (43%) pela adição de 10% RHH mostrando que em maiores concentrações é capaz de atuar como lubrificante sobre as cadeias do PP. No nanocompósito este efeito foi menor devido a presença das estruturas aglomeradas da argila, as quais acabam dificultando o escoamento das cadeias poliméricas.

Estes resultados mostram que a interação entre RHH e PP foi intensificada pelo uso de uma maior concentração de resina, acarretando num leve aumento na rigidez e diminuição da viscosidade da matriz. Por outro lado, essa maior interação com as cadeias do PP acabou reduzindo seus efeitos sobre a nanocarga. Em razão disso, optou-se pelo uso de 5% de RHH na obtenção das demais amostras.

4.3.3. Influência do compatibilizante

Para tornar mais eficiente a dispersão da argila na matriz de PP, além do uso da RHH também foi avaliado o emprego de dois agentes compatibilizantes (Polybond 3150 e Licocene 7452), os quais foram adicionados na primeira etapa de mistura (Tabela X). Estudos anteriores mostraram que o uso de uma proporção 1:1 MMT/PP-g-MA apresentou o melhor balanço de propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP⁴². Assim, esta proporção foi empregada para os dois PP-g-MA utilizados. A morfologia dos nanocompósitos obtidos com os compatibilizantes pode ser visualizada na figura 31.

Tabela X: Nanocompósitos de PP/MMT obtidos com agentes compatibilizantes com e sem RHH.

Amostras	Composições	
	Etapa 1	Etapa 2
8	2% C-15A + 2% 3150	PP
9	2% C-15A + 2% 3150 + 5%RHH	PP
10	2% C-15A + 2% 7452	PP
11	2% C-15A + 2% 7452 + 5%RHH	PP

A morfologia das amostras 8 e 10 (com compatibilizante), apresentam um número maior de partículas distribuídas e esfoliadas na matriz quando comparadas a amostra 5 (somente com RHH). Esta melhor dispersão da argila é devida à característica do compatibilizante que simultaneamente possui grupos polares que interagem com os grupos hidroxilas presentes na superfície da argila e uma cadeia apolar que interage com a matriz de PP¹³⁶. Apesar da melhor distribuição das partículas de argila, ainda há a presença de estruturas aglomeradas.

A adição de RHH nos nanocompósitos com compatibilizante (amostras 9 e 11) mostrou comportamentos distintos com relação a morfologia (Figura 31). Para a amostra 9, com o compatibilizante Polybond 3150, a RHH promoveu uma redução no número de estruturas aglomeradas e um maior nível de dispersão das partículas de argila (Figura 31(a) e (b)). Esse comportamento mostra que ocorreu um sinergismo pelo uso simultâneo de RHH com este compatibilizante na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT esfoliados.

Quando misturada ao compatibilizante Licocene 7452, a RHH pareceu não ocasionar o mesmo efeito, pois a morfologia das amostras 10 e 11 (Figura 31 (c) e (d)) ficaram semelhantes. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior teor de anidrido maleico e ao mesmo tempo ao seu baixo peso molecular. Em consequência de tais fatores, mesmo na presença da RHH que possui baixo peso molecular, a interação da argila preferencialmente ocorre pelo compatibilizante em razão da polaridade. Esse comportamento é ilustrado na Figura 32. Na Tabela XI estão os resultados referentes ao índice de fluidez e estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos com os agentes compatibilizantes e RHH.

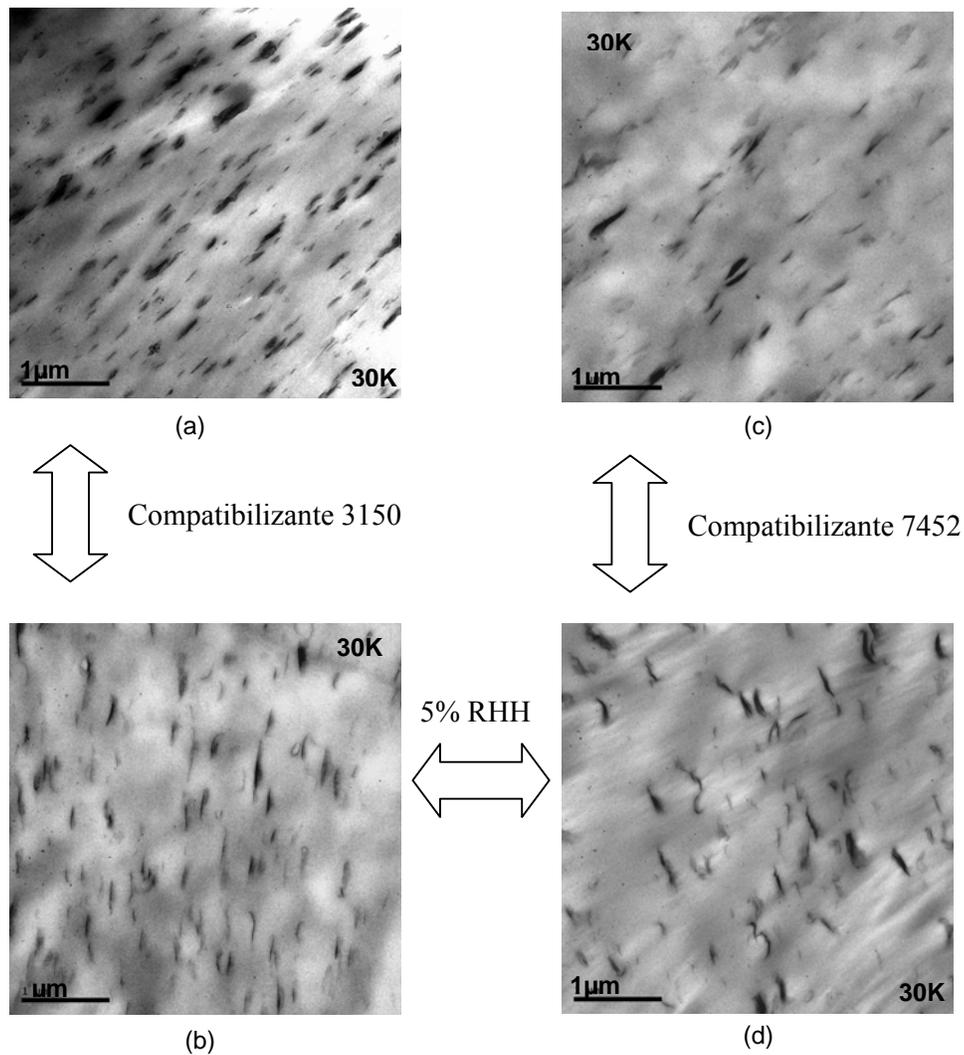


Figura 31: Micrografia de MET (a) amostra 8, (b) amostra 9, (c) amostra 10 e (d) amostra 11.

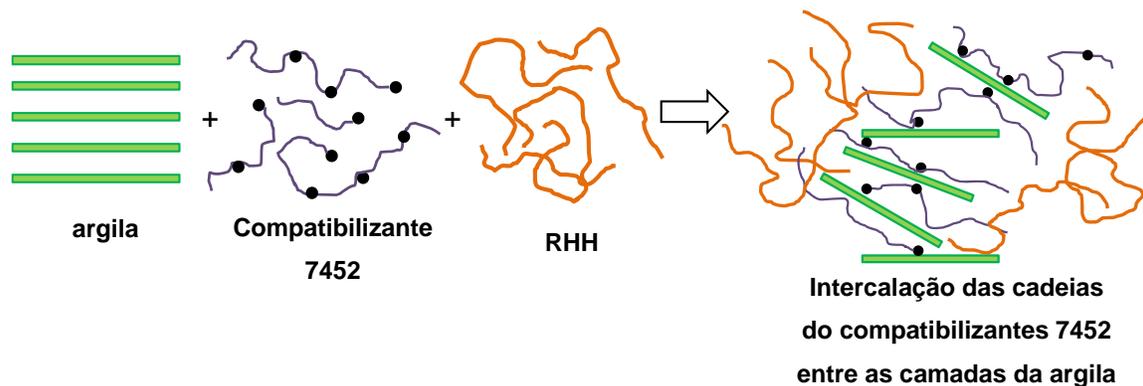


Figura 32: Representação da mistura entre argila, compatibilizante Licocene 7452 e RHH.

Tabela XI: Resultados do índice de fluidez e da estabilidade térmicas dos nanocompósitos obtidos com o uso dos compatibilizantes e RHH.

Amostras	IF (g/10min)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	Resíduo (%)
1	3,5 ± 0,01	384	423	-
8	3,3 ± 0,08 (-6%)	416	443	1,32
9	3,6 ± 0,01 (3%)	395	442	1,37
10	3,9 ± 0,01 (11%)	409	447	1,31
11	4,1 ± 0,02 (17%)	405	439	1,46

Como já era esperado, as amostras contendo o compatibilizante Licocene 7452 apresentaram maior índice de fluidez quando comparadas as amostras com o compatibilizante Polybond 3150. A estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparada ao PP puro aumentou tanto na temperatura inicial de degradação T_{10%} (°C) quanto na temperatura final de degradação T_{50%} (°C), as curvas termogravimétricas podem ser visualizadas na Figura 33. Este aumento confirma que houve um bom nível de distribuição e dispersão das partículas de argila e que estas conseguiram atuar como uma barreira para a saída dos gases voláteis.

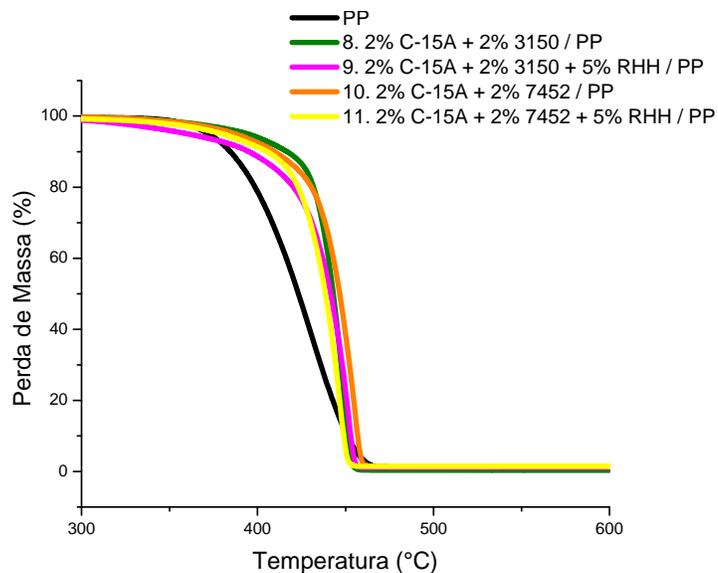


Figura 33: Curvas termogravimétricas do PP e dos nanocompósitos de PP obtidos com diferentes compatibilizantes.

4.3.4. Efeito da adição de RHH em ambas etapas de mistura

Foi testada a adição de RHH em proporções diferentes nas duas etapas de mistura. Na amostra 12 misturou-se 2% de RHH na etapa 1 e 3% na etapa 2. Na amostra 13, uma mistura adicional foi realizada entre PP e RHH, obtendo-se um *masterbatch*. Este foi incorporado ao PP na segunda etapa obtendo-se um percentual final de 3% de RHH. Assim, exceto pela forma de mistura, as amostras 12 e 13 possuem a mesma concentração de componentes (Tabela XII).

Tabela XII: Nanocompósitos de PP/MMT com RHH adicionada nas duas etapas de mistura.

Amostras	Composições	
	Etapa 1	Etapa 2
12	2% C-15A + 2% 3150 + 2% RHH	PP + 3% RHH
13*	2% C-15A + 2% 3150 + 2% RHH	PP + (PP + 3 % RHH)

* Inicialmente foi misturado PP+RHH, obtendo-se um *masterbatch*, e este foi incorporado ao PP na segunda etapa.

A imagem de MET da amostra 12 (Figura 34) ilustra uma morfologia com pequenas estruturas aglomeradas e com um bom nível de distribuição das partículas de argila e dispersão homogênea de tactóides na matriz. Já a amostra 13, em que houve mistura prévia entre PP e RHH, apresentou uma morfologia com aglomerados maiores e pior distribuição das partículas de argila e com poucos tactóides esfoliados. Esse comportamento morfológico é consequência desta mistura prévia que intensifica a interação entre a RHH e as cadeias do PP. Devido a esta forte interação, foi observado que somente a quantidade de RHH utilizada na primeira etapa da mistura auxilia na esfoliação das camadas da argila.

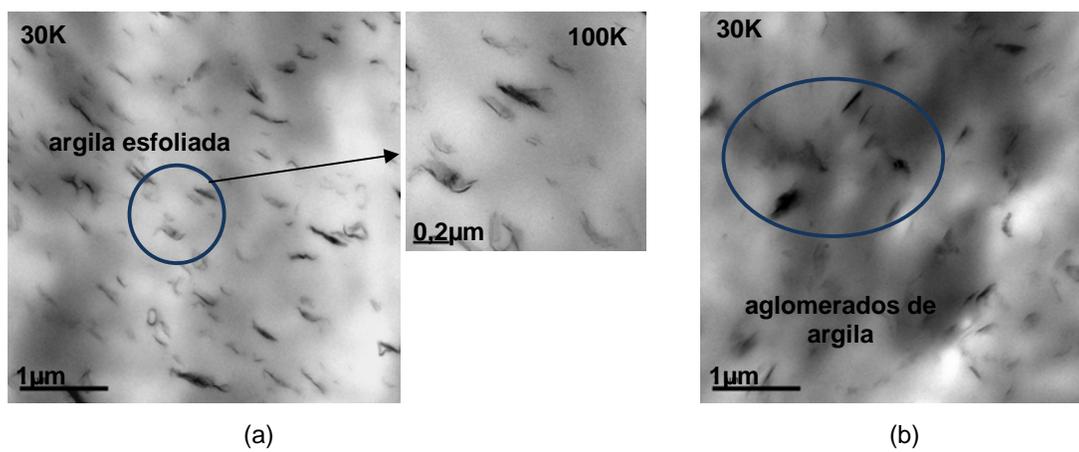


Figura 34: Micrografia de MET (a) amostra 12 e (b) amostra 13.

Na amostra 12 ocorreu um aumento significativo no módulo de armazenamento, quando comparado ao PP puro (Tabela XIII), devido à dispersão homogênea da nanocarga na matriz. Um aumento mais modesto foi obtido quando houve a mistura prévia entre PP e RHH (amostra 13).

Tabela XIII: Resultados das análises mecânico-dinâmicas, índice de fluidez e estabilidade térmicas dos nanocompósitos obtidos com RHH adicionada nas duas etapas de mistura.

Amostras	E'a 23°C (MPa) (% variação)	IF (g/10min)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	Resíduo (%)
1	1069	3,5 ± 0,01	384	423	-
12	1612 (51%)	3,9 ± 0,02 (11%)	404	428	1,31
13	1366 (28%)	4,0 ± 0,02 (14%)	409	429	1,47

A estabilidade térmica das amostras 12 e 13 foram similares, mas ambas apresentaram um aumento na temperatura inicial de degradação quando comparadas ao PP puro. Pela análise morfológica e devido ao significativo aumento no módulo de armazenamento foi descartada a necessidade de uma mistura adicional entre PP e RHH.

Outra comparação que pode ser realizada é entre a amostra 9 (5% de RHH na etapa 1) e a amostra 12 (2% de RHH na etapa 1 e 3% na etapa 2). A morfologia desses nanocompósitos foi semelhante, com poucas estruturas aglomeradas, além de um grande número de partículas esfoliadas e bem distribuídas na matriz de PP. Esse comportamento morfológico mostra que a adição da RHH nas duas etapas de mistura parece ser a forma mais adequada de obtenção dos nanocompósitos. Para validar esse resultado, novos testes com pré-misturas foram realizados com o uso de um misturador intensivo e com uma extrusora dupla-rosca.

4.4. NANOCOMPÓSITOS: EXTRUSORA DUPLA-ROSCA

4.4.1. Uso da Resina Hidrocarbônica Hidrogenada (RHH)

Conforme relatado na literatura, as resinas hidrocarbônicas em concentrações de 5 a 20% alteram diversas propriedades da matriz polimérica, como aumento no módulo elástico, melhores propriedades óticas (transparência e brilho), reduzem a viscosidade do fundido e a permeabilidade a gases e ao vapor d'água¹⁶. As resinas hidrocarbônicas também poderiam atuar na delaminação das camadas da argila, em razão do seu baixo peso molecular.

Inicialmente, foram preparadas na extrusora dupla rosca as amostras descritas na Tabela XIV, nas quais todos os componentes foram misturados em uma única etapa. Mesmo que os estudos preliminares na Câmara de mistura indicaram que a preparação em etapas produz melhor dispersão da argila, a preparação destas amostras foi importante para verificar se neste equipamento o mesmo efeito era observado. As amostras foram caracterizadas para avaliar o efeito da RHH no comportamento mecânico nos nanocompósitos. Na tabela XIV estão os resultados referentes ao módulo elástico das amostras obtidas.

Tabela XIV: Módulo elástico do PP com RHH e dos nanocompósitos PP/MMT com RHH

Amostras	Composições	Módulo elástico
		(MPa) (% variação)
14	PP	1652±40
15	PP + 5% RHH	2058±59 (24%)
16	PP + 2% C-15A + 2% 3150	2067±12 (25%)
27	PP + 2% C-15A + 2% 3150 + 5%RHH	2170±36 (31%)

A adição da RHH promoveu um aumento de 24 % no módulo elástico quando comparada ao PP puro, confirmando o efeito esperado de aumento na rigidez do polímero. No entanto, quando misturada ao nanocompósito compatibilizado (amostra 27), a RHH praticamente não surtiu efeito sobre o módulo elástico. A morfologia dessas amostras pode ser visualizada na

Figura 35. Para os dois nanocompósitos ocorreu a presença de estruturas aglomeradas e pouca distribuição das partículas de argila. Esse comportamento mostra que a RHH não conseguiu atuar na esfoliação das camadas de argila evidenciando que não ocorreu sinergismo entre os componentes da mistura.

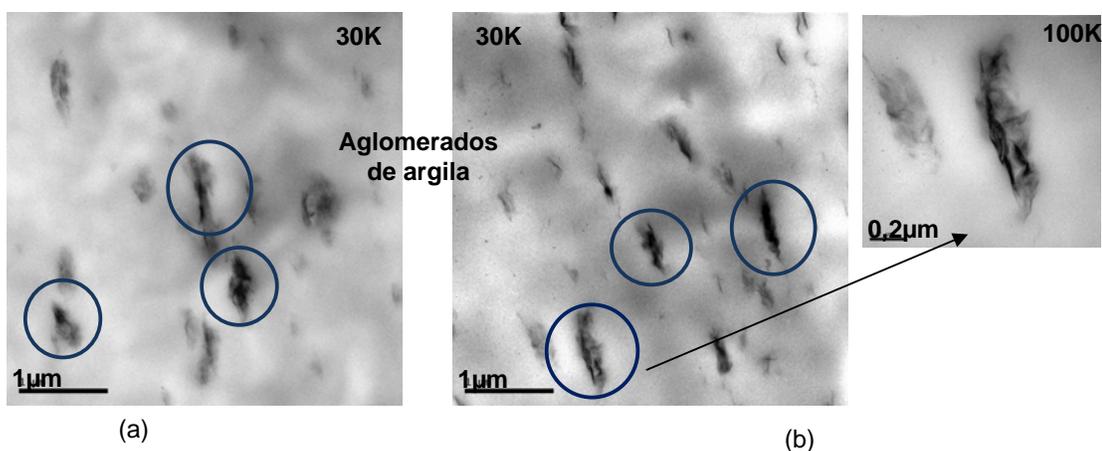


Figura 35: Micrografias de MET: (a) amostra 16 (b) amostra 27

Com base nestes resultados, os quais mostraram que a RHH não conseguiu promover os efeitos esperados sobre as propriedades dos nanocompósitos, confirmam o estudo realizado em câmara de mistura de que a ordem de mistura dos componentes é um fator determinante na obtenção de nanocompósitos esfoliados e com propriedades finais diferenciadas.

4.4.2. Determinação da concentração de RHH no misturador intensivo

Para a preparação das pré-misturas entre os componentes (argila, compatibilizante e RHH), antes que estes fossem misturados ao PP em extrusora dupla rosca, foi utilizado um misturador intensivo tipo Dryser com altíssimo cisalhamento gerando energia térmica suficiente para fundir os componentes sem necessidade de aquecimento. Em seguida, estas pré-misturas foram processadas na extrusora dupla rosca junto ao PP, e quando necessário, foi adicionada RHH para manter constante a sua concentração final (Tabela XV).

Tabela XV: Nanocompósitos PP/MMT obtidos com diferentes teores de RHH na pré-mistura e depois processados em extrusora dupla rosca.

Amostra	Misturador intensivo	Extrusora
17	(2% C-15A+2%3150 + 1%RHH)	4% RHH + PP
18	(2% C-15A+2%3150 + 2%RHH)	3% RHH + PP
19	(2% C-15A+2%3150 + 5%RHH)	PP

A morfologia das amostras 17, 18 e 19 são ilustradas na Figura 36. Quando menores teores de RHH são pré-misturados com argila e compatibilizante (amostras 17 e 18) ocorre a presença de estruturas aglomeradas mais densas e uma distribuição não homogênea das partículas de argila na matriz.

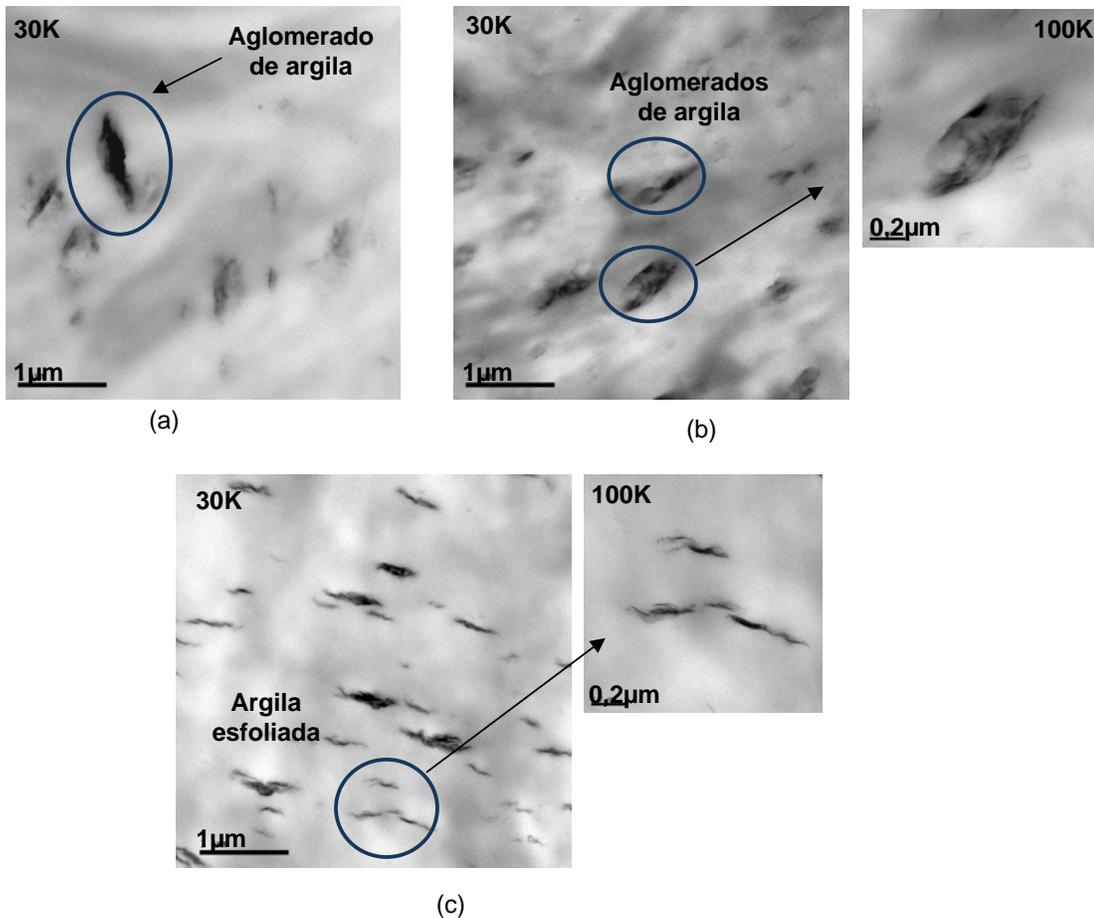


Figura 36: Micrografia de MET (a) amostra 17, (b) amostra 18 (c) amostra 19.

A imagem de MET da amostra 19 apresenta uma morfologia com melhor distribuição das partículas de argila, aglomerados menores e estruturas alongadas. A imagem em maior resolução revela que houve delaminação das camadas de argila pela presença de algumas lamelas individuais. Esse comportamento morfológico mostra que uma interação mais efetiva entre a argila e a RHH ocorre quando esta encontra-se em maior teor na pré-mistura.

O alto cisalhamento, gerado no misturador intensivo, promove o deslizamento entre as camadas de argila o que facilita a penetração das cadeias da resina entre estas camadas, levando a um maior grau de esfoliação da argila. Quanto maior for a concentração de RHH na mistura, mais este processo será favorecido.

Na Tabela XVI estão os resultados das análises mecânicas e índice de fluidez das amostras 17 a 19, e suas variações com relação ao PP puro. Independente do teor de RHH utilizada na pré-mistura, incrementos de até 57% no módulo elástico dos nanocompósitos compatibilizados foram alcançados quando comparados ao PP puro. O incremento no módulo

elástico, mesmo para as amostras 17 e 18 com distribuição heterogênea das partículas de argila e com a presença de aglomerados, se justifica pela grande miscibilidade que a RHH possui com o PP, aumentando a sua rigidez, como discutido anteriormente (item 4.3.1).

Para a amostra 19, conforme ilustram as imagens de MET, as estruturas alongadas auxiliam na retardação do escoamento das cadeias de PP durante o ensaio de tração⁴⁰. Estes resultados mostram que o uso de um misturador intensivo potencializa o efeito da RHH sobre as propriedades do polipropileno pois ao se comparar com aqueles obtidos por Cimmino e colaboradores¹¹⁰, o uso de 3% de argila e 10% de uma resina hidrocarbônica acarretou em um aumento de apenas 28% no módulo elástico.

Tabela XVI: Resultado das análises mecânicas e índice de fluidez dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de RHH na pré-mistura e processados em extrusora dupla rosca.

Amostras	Composições	Módulo elástico (MPa) (% variação)	Impacto Izod (J/m) (% variação)	IF (g/10min) (% variação)
14	PP	1652±40	45±4	2,9 ± 0,01
17	2% C-15A+2%3150 + 1%RHH / 4%RHH + PP	2411±62 (46%)	20±1 (-55%)	3,3 ± 0,05 (14%)
18	2% C-15A+2%3150 + 2%RHH / 3%RHH + PP	2567±24 (55%)	19±1 (-58%)	3,4 ± 0,03 (17%)
19	2% C-15A+2%3150 + 5%RHH / PP	2589±65 (57%)	18±1 (-60%)	3,8 ± 0,02 (31%)

Com relação as propriedades de impacto, os nanocompósitos ficaram aquém do PP puro, com queda de até 60%. Esta perda de resistência ao impacto foi devido à presença da RHH, que ao aumentar a rigidez das cadeias poliméricas acabam dificultando o seu reordenamento levando a ruptura do material. Para as análises de índice de fluidez parece ocorrer uma tendência de redução da viscosidade da matriz à medida que aumenta a concentração de RHH na pré-mistura.

As amostras com diferentes teores de RHH na pré-mistura também foram caracterizadas com relação a sua estabilidade térmica (Tabela XVII). Os resultados referentes às análises termogravimétricas mostram que ocorreram incrementos na estabilidade térmica

dos nanocompósitos obtidos tanto na temperatura inicial de degradação ($T_{10\%}$) quanto na temperatura final de degradação ($T_{50\%}$). Verifica-se que quanto maior o nível de distribuição e dispersão das partículas maior é o aumento da estabilidade térmica.

Tabela XVII: Resultado da estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de RHH na pré-mistura e processados em extrusora dupla rosca.

Amostras	Composições	T_{10%} (°C)	T_{50%} (°C)	Resíduo (%)
	PP puro	340	392	-
17	2% C-15A+2%3150 + 1%RHH / 4%RHH + PP	386	425	1,85
18	2% C-15A+2%3150 + 2%RHH / 3%RHH+ PP	410	430	1,71
19	2% C-15A+2%3150 + 5%RHH / PP	419	433	1,62

Com base nos resultados obtidos, o melhor balanço de propriedades mecânicas, térmicas e reduzida viscosidade aliados a uma morfologia com boa distribuição, esfoliação e orientação das partículas de argila, ocorreu quando a concentração total (5%) de RHH foi pré-misturada antes da incorporação do polímero.

4.4.3. Efeito do misturador intensivo

Em virtude dos resultados anteriores, nos experimentos seguintes, o teor total de RHH (5%) foi adicionada integralmente na pré-mistura realizada no Dryser. Nesta fase do trabalho também foram avaliados os efeitos das argilas C-15A e PK e dos compatibilizantes Polybond 3150 e Licocene 7452. Para avaliar melhor o efeito do misturador intensivo, algumas amostras adicionais foram processadas diretamente na extrusora sem o uso desse equipamento, (amostras 27, 28, 29 e 30), com as mesmas formulações das amostras 19, 20, 23 e 24, respectivamente. Na Tabela XVIII estão as composições preparadas para os nanocompósitos

com a argila C-15A e na Tabela XIX as composições referentes aos nanocompósitos com a argila PK.

Tabela XVIII: Nanocompósitos de C-15A obtidos com e sem o uso do misturador intensivo e processados em extrusora dupla rosca.

Amostra	Misturador intensivo	Extrusora
19	2% C-15A+2%3150 + 5%RHH	PP
20	2% C-15A+2%7452 + 5%RHH	PP
21	2% C-15A+2%3150	PP
22	2% C-15A+2%7452	PP
27	-	2% C-15A + 2% 3150 + 5%RHH + PP
28	-	2% C-15A + 2% 7452 + 5%RHH + PP

O efeito do misturador intensivo pode ser avaliado comparando-se a morfologia da amostra 16 (MMT/3150), obtida diretamente na extrusora com a da amostra 21 (MMT/3150) pré-misturada (Figura 37). Obteve-se como resultado uma diminuição no tamanho das estruturas aglomeradas e uma distribuição mais homogênea das partículas de argila. O alto cisalhamento gerado pelo misturador intensivo promove o deslizamento entre as camadas da argila o que reduz o tamanho dos aglomerados. O compatibilizante, com baixo teor de anidrido maleico, mesmo não sendo capaz de difundir nas galerias, tem o papel de estabilizar estas partículas de tamanho reduzido evitando a reaglomeração antes da incorporação do polímero (Figura 38).

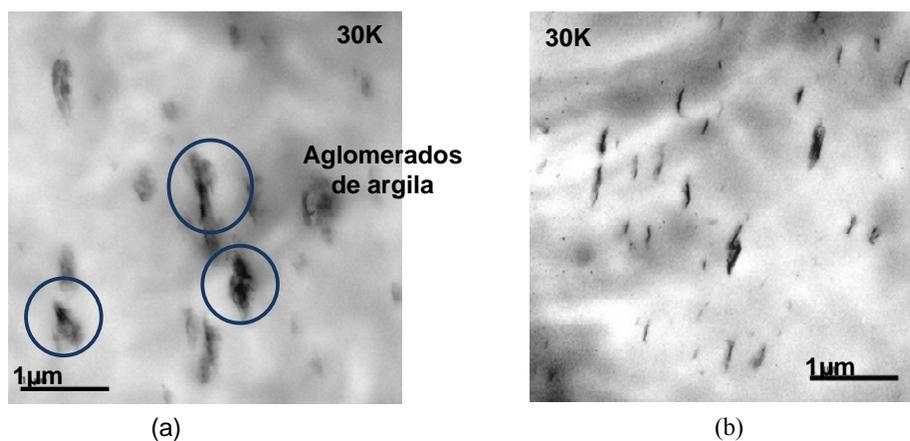


Figura 37: Micrografias de MET: (a) amostra 16, (b) amostra 21.

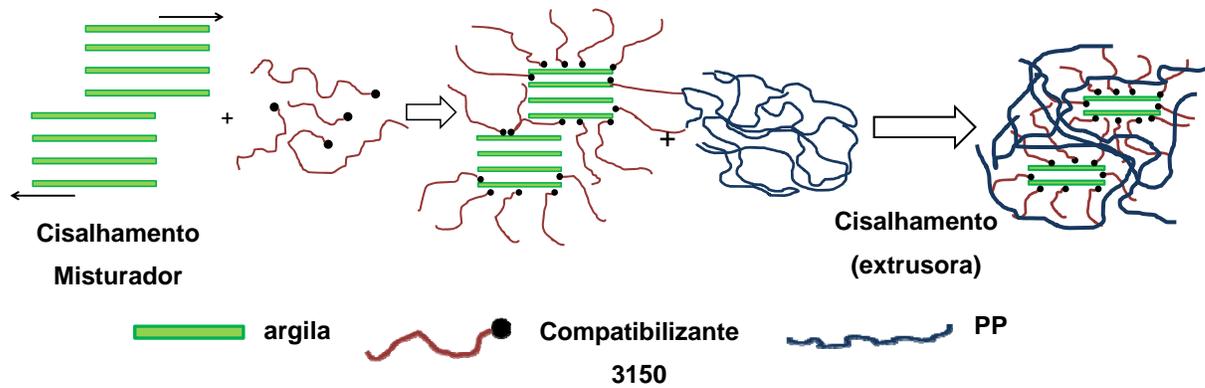


Figura 38: Mecanismo de dispersão da argila durante a pré-mistura e no processamento na extrusora.

Para a amostra 22, obtida com o compatibilizante Licocene 7452, este mecanismo ocorre de forma diferente. O alto teor de incorporação de anidrido maleico e seu baixo peso molecular, possibilitam que ocorra a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila, gerando um maior nível de esfoliação, conforme ilustrado na Figura 39(d). A morfologia, dos demais nanocompósitos obtidos com argila C15-A, são ilustradas na Figura 39.

A adição da RHH, na amostra 19 com o compatibilizante Polybond 3150, reduziu o número de estruturas aglomeradas levando a uma maior distribuição das partículas de argila na matriz com alguns tactóides dispersos. Para a amostra com o compatibilizante Licocene 7452 (amostra 20), ocorreu o mesmo comportamento observado no estudo feito em câmara de mistura, ou seja, como este compatibilizante possui baixo peso molecular e alta polaridade acaba tendo maior afinidade para intercalar entre as camadas da argila. Em consequência, o nível de distribuição e dispersão das partículas da argila com e sem RHH, utilizando o misturador intensivo, foi muito semelhante.

O uso do misturador intensivo, ao se comparar as amostras 19 e 27 (C-15A/3150/RHH), reduziu o número de estruturas aglomeradas e promoveu uma distribuição mais homogênea das partículas de argilas na matriz. Este comportamento morfológico mostra que pré-mistura potencializa o uso da RHH neste sistema. Já ao se comparar as amostras 20 e 28 (C-15A/7452/RHH), verifica-se que independente do uso do misturador intensivo, o nível de distribuição e dispersão da argila na matriz foi muito semelhante. Neste caso, o principal responsável dispersão da argila é o compatibilizante 7452 devido a sua maior interação com a superfície da argila.

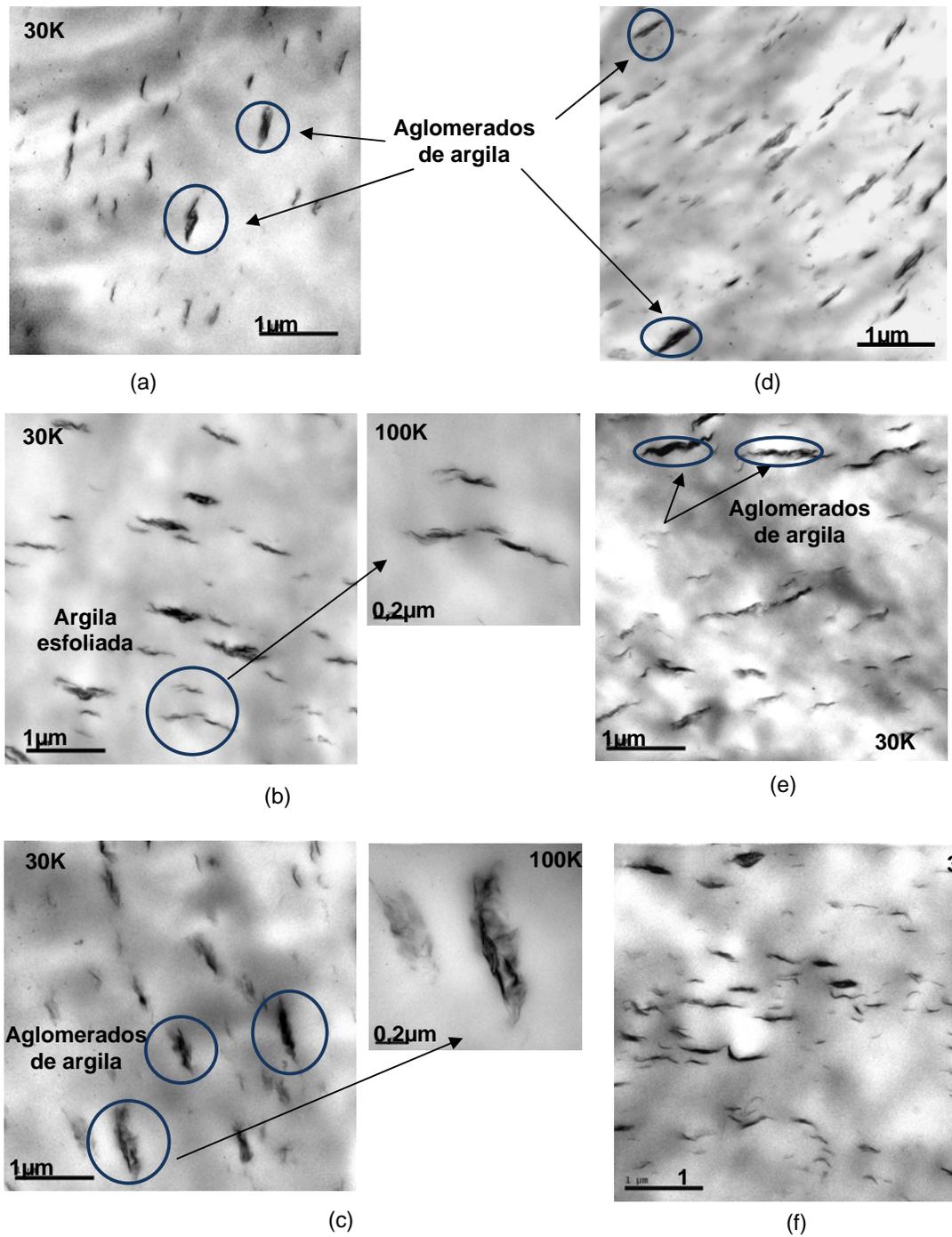


Figura 39: Micrografia de MET (a) amostra 21 (b) amostra 19 (c) amostra 27 (d) amostra 22 (e) amostra 20 e (f) amostra 28.

Na Tabela XIX estão as formulações referentes aos nanocompósitos obtidos com a argila PK e na Figura 40 a morfologia referente a essas amostras.

Tabela XIX: Nanocompósitos de PK obtidos com e sem o uso do misturador intensivo e processados em extrusora dupla rosca.

Amostras	Misturador intensivo	Extrusora
23	(2% PK+ 2%3150 + 5%RHH)	PP
24	(2% PK+2%7452 + 5%RHH)	PP
25	(2% PK+2%3150)	PP
26	(2% PK+2%7452)	PP
29	-	2% PK + 2% 3150 + 5%RHH + PP
30	-	2% PK + 2% 7452 + 5%RHH + PP

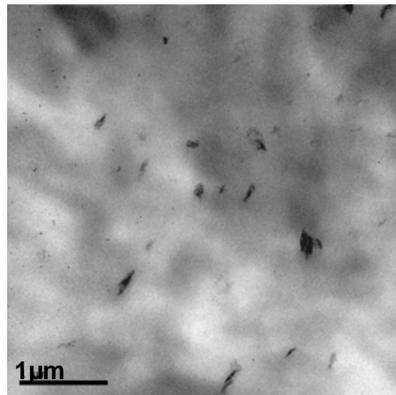
Ao analisar as micrografias de MET dos nanocompósitos com a PK, verifica-se que a morfologia apresentada por esta argila é diferente daquela observada para a C-15A. Bochinini e colaboradores⁶⁴ sugerem que esta diferença esta relacionada ao mecanismo de dispersão desta argila. As forças geradas pelo cisalhamento durante o processamento apenas separam os aglomerados sem conseguir alcançar a esfoliação, conforme a Figura 41.

Este mecanismo explica a morfologia das amostras 23 e 24 obtidas com os compatibilizantes Polybond 3150 e Licocene 7452 no misturador intensivo, nas quais se observa a presença de aglomerados pequenos e nenhuma partícula esfoliada ao longo da matriz (figura 40 (a), (d)).

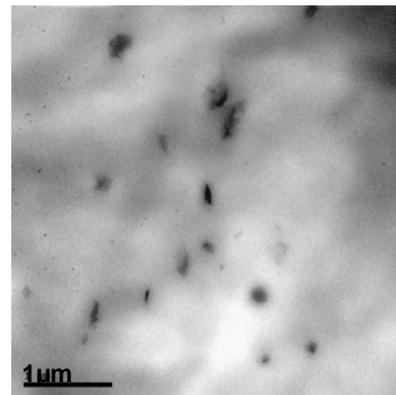
A adição da RHH na pré-mistura auxiliou na esfoliação desta argila apenas na amostra 25, na qual o compatibilizante 3150 foi utilizado, já que um maior nível de distribuição das partículas de argila e a presença de tactóides foram observados (Figura 40 (b)). Com relação a amostra 26 com o compatibilizante 7452 (Figura 40 (e)), ocorreu o mesmo comportamento já visto na amostra 20 (Figura 39 (e)), ou seja, o uso da RHH não surtiu efeito na morfologia.

Diferente dos nanocompósitos obtidos com a C-15A, a morfologia que apresentou maior nível de distribuição e esfoliação das partículas de argila PK foram as amostras obtidas diretamente na extrusora (amostras 29 e 30). Este comportamento mostra que o uso do misturador intensivo, não contribuiu para uma melhoria significativa na morfologia. Devido a estrutura química da argila Perkalite com alto teor de grupos hidroxilas, a interação com o compatibilizante seria favorecida e não haveria necessidade de uma mistura mais intensiva para esfoliar suas camadas, sendo o cisalhamento gerado na extrusora aliado ao uso da RHH suficientes para separar os agregados e atingir a esfoliação. Este comportamento é confirmado ao comparar as amostras 29 e 30, com Polybond 3150 e Licocene 7452 respectivamente.

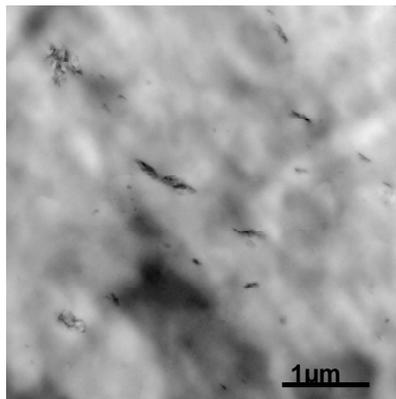
Como mostrado na figura 39 a amostra com o compatibilizante Licocene 7452 com alto polaridade e baixo peso molecular apresentou melhor distribuição.



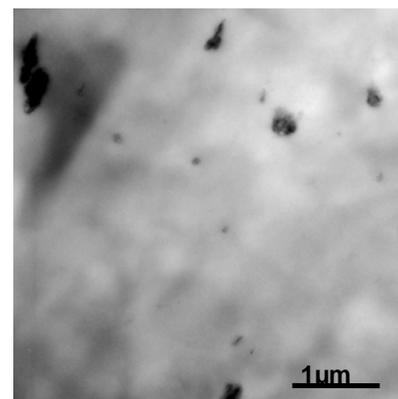
(a)



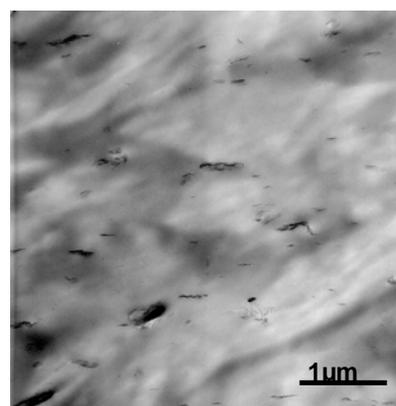
(d)



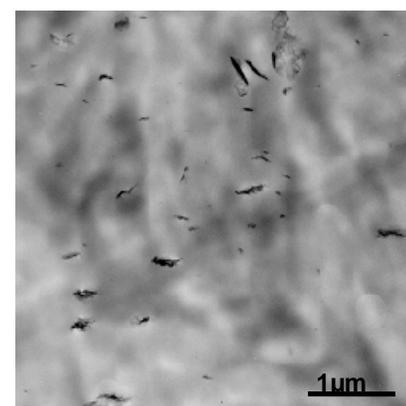
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 40: Micrografia de MET (a) amostra 23 (b) amostra 25 (c) amostra 29 (d) amostra 24 (e) amostra 26 e (f) amostra 30.

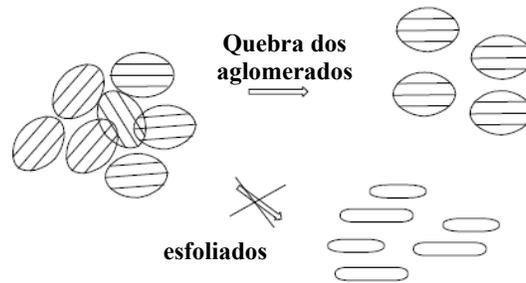


Figura 41: Mecanismo de dispersão da Perkallite⁶⁴.

Na Tabela XX são apresentados os resultados das análises mecânicas e índice de fluidez dos nanocompósitos obtidos. Para o módulo elástico ganhos de até 57%, em relação ao PP puro, foram alcançados nos nanocompósitos com a argila C-15A. Esse significativo incremento foi decorrente do uso simultâneo da RHH e do misturador intensivo, corroborando com a hipótese de sinergia.

Apesar do uso do misturador intensivo não ter apresentado um efeito significativo na morfologia dos nanocompósitos com a argila C-15A e compatibilizante Licocene com e sem RHH (amostras 20 e 28, respectivamente), fica claro o seu efeito no módulo elástico. Como a RHH não conseguiu auxiliar na esfoliação das camadas da argila, suas cadeias acabaram ficando mais disponíveis para interagir com o PP, e conseqüentemente aumentando a sua rigidez.

O módulo elástico para os nanocompósitos com a argila PK também apresentaram resultados superiores quando comparados ao PP puro. No entanto, o uso do misturador intensivo não surtiu efeito sobre esta propriedade, o que já era esperado em razão da morfologia (Figura 40 (a) (b) (d) (e)) observada para estas amostras (23-26)

Para as amostras 29 e 30 preparadas em uma única etapa na extrusora, os resultados encontrados para o módulo elástico foram semelhantes aos obtidos com o uso do misturador. Nestas amostras, obtidas a partir da mistura simultânea de todos os componentes, a RHH conseguiu atuar na esfoliação da argila PK. Isso foi possível em razão da menor quantidade de modificador orgânico e similar distância interlamelar entre as galerias, quando comparada com a argila C-15A, como consequência, há menor impedimento estérico para que ocorra a intercalação da RHH entre estas galerias.

Tabela XX: Comparação do uso do misturador intensivo com e sem RHH nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP.

Amostra	Composição	Módulo elástico (MPa)		Impacto Izod		IF (g/10min)	
		(% variação)		(J/m)		(% variação)	
	PP	1652±40		45±4		2,9 ± 0,01	
		C/MI	S/MI	C/MI	S/MI	C/MI	S/MI
Nanocompósitos de PP com C-15A							
19	2% C-15A + 2%3150 + 5%RHH / PP	2589±65 (57%)	-	18±1	-	3,8 ± 0,02 (31%)	-
20	2% C-15A + 2%7452 + 5%RHH / PP	2551±69 (54%)	-	20±1	-	4,0 ± 0,02 (38%)	-
21	2% C-15A + 2%3150 / PP	1992±31 (21%)	-	47±5	-	3,4 ± 0,02 (17%)	-
22	2% C-15A + 2%7452 / PP	1945±44 (18%)	-	35±4	-	3,5 ± 0,07 (21%)	-
27	2% C-15A + 2%3150 + 5%RHH + PP	-	2170±36 (31%)	-	24±5	-	3,5 ± 0,02 (21%)
28	2% C-15A + 2%7452 + 5%RHH + PP	-	2074±62 (25%)	-	20±2	-	3,9 ± 0,02 (34%)
Nanocompósitos de PP com PK							
23	2% PK + 2%3150 + 5%RHH / PP	2200±50 (33%)	-	23±2	-	3,4 ± 0,02 (14%)	-
24	2% PK + 2%7452 + 5%RHH / PP	2139±46 (29%)	-	21±1	-	3,5 ± 0,01 (21%)	-
25	2% PK + 2%3150 / PP	1961±59 (18%)	-	50±4	-	3,0 ± 0,01 (3%)	-
26	2% PK + 2%7452 / PP	1892±56 (14%)	-	31±2	-	3,2 ± 0,03 (10%)	-
29	2% PK + 2%3150 + 5%RHH + PP	-	2253±29 (36%)	-	24±2	-	3,5 ± 0,01 (21%)
30	2% PK + 2%7452 + 5%RHH + PP	-	2134±75 (28%)	-	21±1	-	3,8 ± 0,02 (31%)
		C/MI: amostras que foram pré-misturadas		S/MI amostras que não foram pré-misturadas			

Com relação ao uso dos compatibilizantes, o Licocene 7452 apresentou uma leve redução no módulo elástico quando comparado ao Polybond 3150, este comportamento

também ocorreu nas medidas de resistência ao impacto Izod, independente do uso do misturador intensivo, da RHH e da argila empregada. Essa redução nas propriedades mecânicas pode ocorrer pelo menor peso molecular deste compatibilizante, o que impede que um entrelaçamento entre as suas cadeias com as do PP seja efetivo, consequentemente reduzindo sua adesão interfacial com o polímero.

O índice de fluidez foi maior para as amostras com o compatibilizante 7452, quando comparadas aquelas com o 3150, independente do uso da RHH, misturador intensivo e argila. O uso da RHH também aumentou o índice de fluidez para ambas as argilas, mas o seu efeito parece ter sido menos pronunciado nos nanocompósitos com a PK obtidos no misturador intensivo, reforçando que a pré-mistura não potencializou o uso da RHH. Com relação as propriedades de impacto, como já era esperado, houve reduções nas amostras com RHH, quando comparadas ao PP puro.

4.4.4. Propriedades térmicas

Nenhuma das variáveis estudadas neste trabalho (argilas, compatibilizantes, RHH e misturador intensivo) influenciou o teor de cristalinidade (X_c) e a temperatura de fusão (T_m) da matriz polimérica, uma vez que os valores encontrados para os nanocompósitos permaneceram próximos ao do PP puro.

A temperatura de cristalização para os nanocompósitos com a argila C-15A não apresentou variação significativa com relação ao PP, já para os nanocompósitos com a PK, incrementos de até 6°C foram alcançados, como pode ser visto na Tabela XXI. Esse aumento na temperatura de cristalização ficou mais evidente nas amostras 29 e 30 (sem pré-mistura) que atingiram maior nível de esfoliação das partículas de argila pelo uso da RHH. Ardanuy e colaboradores⁶² obtiveram resultados semelhantes em nanocompósitos de PP utilizando 5% de uma argila HDL modificada com dodecilsulfato de sódio e 1% de PP-g-MA, a T_c aumentou 12°C quando comparada ao PP puro. A justificativa para este aumento foi baseada na estrutura cristalina desta argila, ou seja, a expansão do parâmetro c da cela unitária pode ter ocasionado uma maior taxa de nucleação na estrutura cristalina monoclinica do PP. Os termogramas referentes a temperatura de cristalização, podem ser visualizados na Figura 42.

Tabela XXI: Comparação do uso do misturador intensivo com e sem RHH nas propriedades térmicas dos nanocompósitos de PP.

Amostra	Composições	T _c (°C)*		T _g (°C)	
		C/MI	S/MI	C/MI	S/MI
14	PP Puro	116		8	
Nanocompósitos de PP com C-15A					
19	2% C-15A + 2%3150 + 5%RHH / PP	117	-	12	-
20	2% C-15A + 2%7452 + 5%RHH / PP	114	-	11	-
21	2% C-15A + 2%3150 / PP	116	-	6	-
22	2% C-15A + 2%7452 / PP	114	-	7	-
27	2% C-15A + 2%3150 + 5%RHH + PP	-	115	-	10
28	2% C-15A + 2%7452 + 5%RHH + PP	-	114	-	11
Nanocompósitos de PP com PK					
23	2% PK + 2%3150 + 5%RHH / PP	120	-	11	-
24	2% PK + 2%7452 + 5%RHH / PP	119	-	10	-
25	2% PK + 2%3150 / PP	120	-	5	-
26	2% PK + 2%7452 / PP	118	-	5	-
29	2% PK + 2%3150 + 5%RHH + PP	-	122	-	9
30	2% PK + 2%7452 + 5%RHH + PP	-	121	-	1

* desvio padrão: ±1°C C/MI: amostras que foram pré-misturadas S/MI amostras que não foram pré-misturadas

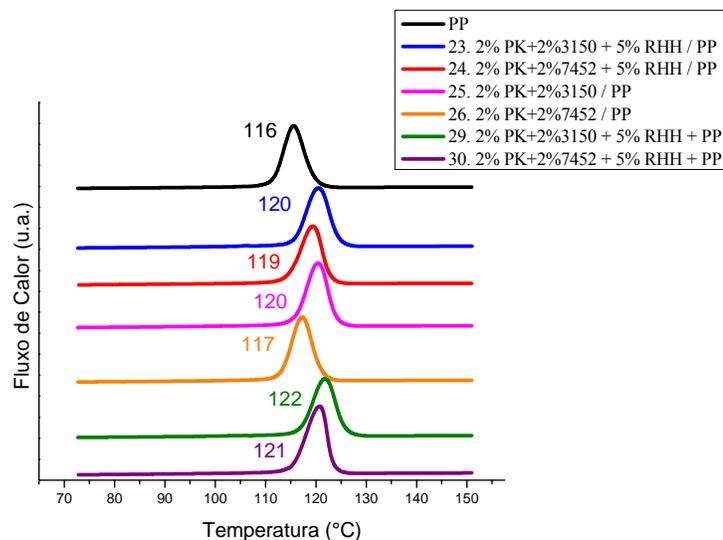


Figura 42: Termograma dos picos referentes a temperatura de cristalização dos nanocompósitos obtidos com a argila PK.

Nas Figura 43 e Figura 44 podem ser visualizadas as curvas $\text{Tan } \delta$ dos nanocompósitos para as argilas C-15A e a PK, respectivamente. A adição da RHH, mesmo em pequenas quantidades (5%), alterou a fase amorfa do PP, visto que os nanocompósitos obtidos com RHH tiveram os seus picos referentes a temperatura de transição vítrea deslocados para temperaturas mais elevadas (Tabela XXI). O segundo pico encontrado nas curvas $\text{tan } \delta$, mais largo e em temperaturas mais elevadas ($\sim 70^\circ\text{C}$), é frequentemente observado em polímeros semicristalinos e é associado com fenômenos tais como relaxações intracristalinas (relaxações α) e deslizamento de cadeias emaranhadas dentro dos blocos cristalinos do PP⁴³.

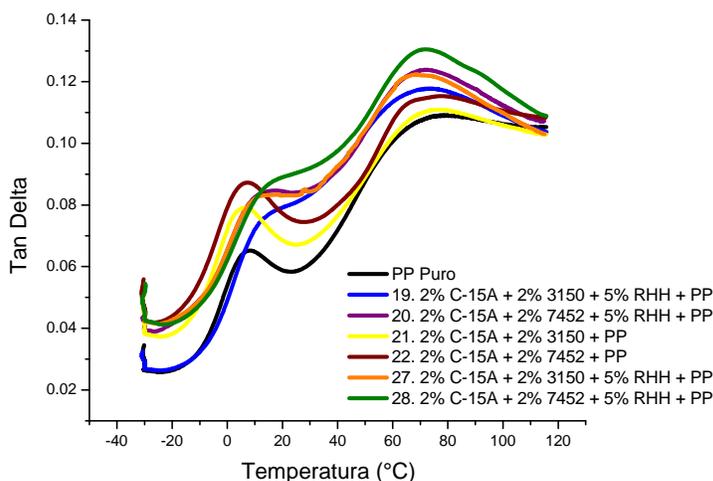


Figura 43: Curva de $\text{tan } \delta$ dos nanocompósitos obtidos com argila C-15A.

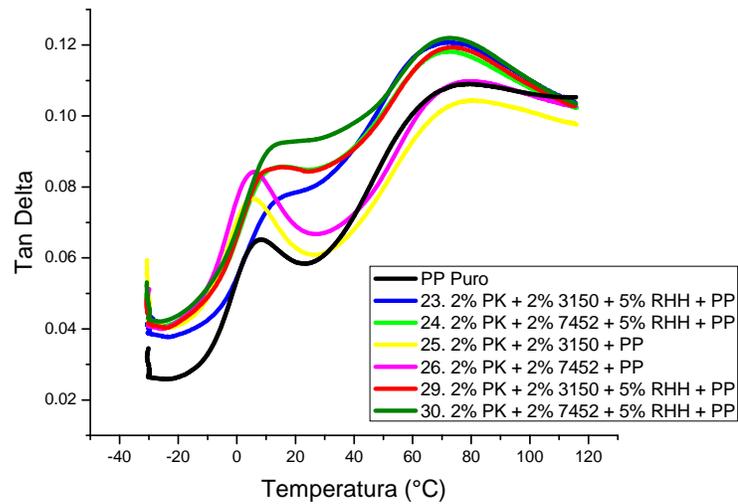


Figura 44: Curva de tan δ dos nanocompósitos obtidos com argila PK.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos aumentou quando comparados ao PP puro, conforme mostra a Tabela XXII. A adsorção físico-química dos produtos de degradação na superfície da argila e o efeito de labirinto gerado pelas lamelas dispersas no nanocompósito retardam a volatilização dos produtos originados pela degradação térmica da matriz de PP¹³⁷.

O teor de resíduo (porcentagem de argila real no sistema) foi determinado a 700°C, apenas variações pequenas nos nanocompósitos foram observadas evidenciando que ocorreu uma distribuição homogênea das partículas de argilas na matriz polimérica.

Tabela XXII: Comparação do uso do misturador intensivo com e sem RHH na estabilidade térmica dos nanocompósitos de PP.

Amostras	Composições	T ₁₀ % (°C)		T ₅₀ % (°C)		Resíduo (%)	
		C/MI	S/MI	C/MI	S/MI	C/MI	S/MI
	PP		340		392		-
Nanocompósitos de PP com C-15A							
19	2% C-15A + 2%3150 + 5%RHH) / PP	419	-	433	-	1,62	-
20	2% C-15A + 2%7452 + 5%RHH) / PP	391	-	429	-	2,21	-
21	2% C-15A + 2%3150 / PP	367		416	-	2,03	-
22	2% C-15A + 2%7452 / PP	396		431	-	1,84	-
27	2% C-15A + 2%3150 + 5%RHH + PP	-	409	-	423	-	2,19
28	2% C-15A + 2%7452 + 5%RHH + PP	-	370	-	427	-	1,97
Nanocompósitos de PP com PK							
23	2% PK + 2%3150 + 5%RHH / PP	374	-	429	-	1,74	-
24	2% PK + 2%7452 + 5%RHH / PP	357	-	406	-	1,96	-
25	(2% PK + 2%3150) / PP	385	-	432	-	1,78	-
26	(2% PK + 2%7452) / PP	387	-	428	-	1,94	-
29	2% PK + 2%3150 + 5%RHH + PP	-	385	-	435	-	1,85
30	2% PK + 2%7452 + 5%RHH + PP		382	-	437	-	1,47

C/MI: amostras que foram pré-misturadas

S/MI amostras que não foram pré-misturadas

4.4.5. Permeabilidade ao oxigênio

A microestrutura do polímero (cristalina ou amorfa) é um fator determinante quando se trata da permeabilidade a gases ou ao vapor d'água. Dependendo do arranjo existente entre as cadeias moleculares, a distância média entre elas varia o que ocasiona diferenças no volume livre, ou seja, espaços vazios que não são ocupados pelas moléculas.

Nos polímeros cristalinos, devido ao alto grau de empacotamento das cadeias poliméricas, praticamente não há a presença de volume livre o que dificulta a difusão de

moléculas gasosas. Já para um polímero amorfo, dependendo da temperatura, acima ou abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g), ocorrerá a formação de um menor ou maior volume livre entre as cadeias poliméricas. Se o polímero estiver a uma temperatura acima da T_g , maior será a mobilidade das cadeias e maior será a formação do volume livre o que facilitará a difusão de moléculas gasosas. Por outro lado, se temperatura do polímero estiver abaixo da T_g , as moléculas terão menor mobilidade e também será menor o volume livre e em consequência, as moléculas gasosas precisarão percorrer um caminho mais tortuoso para permear. Dessa forma, a permeabilidade a gases para um polímero semicristalino como o PP, dependerá principalmente da estrutura da fase amorfa.

Na Tabela XXIII, estão os valores de permeabilidade ao oxigênio medidos para o PP puro, PP + RHH e para os nanocompósitos obtidos com pré-mistura intensiva com e sem RHH.

Tabela XXIII: Resultados da permeabilidade do PP e de seus nanocompósitos obtidos com mistura intensiva

Amostras	Composições	Espessura (mm)	Permeação ($\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$)	Permeabilidade ($\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{dia}$) (% variação)
14	PP	0,159	1003.5	159,6
15	PP + 5% RHH	0,092	1567.5	141,1 (-11%)
Nanocompósitos de PP com C-15A				
17	2% C-15A + 2%3150 + 5%RHH / PP	0,099	676.6	67,0 (-58%)
21	2% C-15A + 2%3150 / PP	0,129	1015.1	131,0 (-18%)
Nanocompósitos de PP com PK				
23	2% PK + 2%3150 + 5%RHH / PP	0,094	820.	77.1 (-52%)
25	2% PK + 2%3150 / PP	0,098	1146.1	112.3 (-30%)

A permeabilidade do PP ao oxigênio reduziu 11% devido a adição da RHH (amostra 15). Esse resultado pode ser explicado também em razão da miscibilidade que a RHH possui

com a fase amorfa do PP. Como a RHH possui uma elevada temperatura de transição vítrea (74°C), quando incorporado ao polímero ela aumenta a rigidez da fase amorfa do PP. Esse aumento na rigidez diminui a mobilidade das cadeias poliméricas dificultando a difusão das moléculas gasosas do oxigênio¹⁶.

A permeabilidade dos nanocompósitos também foi reduzida quando comparada ao PP puro. Para as amostras 21 e 25, essa redução ocorreu apenas pela presença da argila e do compatibilizante, mostrando que um certo grau de esfoliação das partículas de argila foi alcançado. No entanto, a redução na permeabilidade ao oxigênio foi mais significativa nas amostras 17 e 23, nas quais também foi utilizada RHH.

A propriedade de barreira dos nanocompósitos é consideravelmente melhorada com o aumento do número de partículas de argila dispersas na matriz polimérica, além da orientação de forma não randômica dessas partículas, ou seja, pelo aumento do caminho de difusão em zig-zag tortuoso, e este depende do comprimento, da largura e da fração volumétrica das folhas de argila. Baseado nisso, o melhor resultado de permeabilidade ao oxigênio foi alcançado pela amostra 17, que apresentou o melhor nível de distribuição e esfoliação das partículas de argila na matriz devido ao uso simultâneo do misturador intensivo e RHH, além do uso da argila C-15A, com maior razão de aspecto.

Ao comparar esses resultados com outros da literatura, resultados tão expressivos de redução a permeabilidade ao oxigênio em nanocompósitos de polipropileno não foram observados. Santos¹³⁸ obteve nanocompósitos compatibilizados com 2% de Octadeciltrimetoxisilano, que apesar da distribuição e dispersão homogênea das partículas de argila na matriz polimérica não ocorreu redução da permeabilidade ao oxigênio. Choi e colaboradores¹³⁹ obtiveram nanocompósitos com redução de até 54% na permeabilidade ao oxigênio, mas para alcançar estes ganhos foi necessário utilizar maiores teores de argila e compatibilizante (15% de MMT e 30% PP-g-MA).

De forma geral, as formulações desenvolvidas neste trabalho são viáveis para aplicações industriais em filmes que necessitam de baixa permeabilidade a gases. Para aplicações especiais, o uso de materiais de engenharia como a poliamida (PA) ou o polietileno tereftalato (PET) ainda são mais adequados. Novos estudos que venham a aprimorar esses resultados podem levar ao uso dos nanocompósitos de PP na substituição destes materiais.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a obtenção de nanocompósitos com morfologia e propriedades finais diferenciadas dependem das condições de preparação bem como das composições utilizadas.

O estudo realizado em câmara de mistura mostrou que os nanocompósitos com melhor esfoliação foram obtidos quando a argila C-15A e RHH foram primeiramente misturadas com posterior incorporação do polímero em uma segunda etapa de mistura.

O uso de compatibilizantes juntamente com a RHH contribuiu na melhoria da dispersão da argila, sendo este efeito mais significativo no caso do Polybond 3150, como observado na câmara de mistura e na extrusora dupla rosca.

A preparação de pré-misturas de argila C-15A, compatibilizante 3150 e RHH, no misturador intensivo mostrou ser adequada para alcançar maior nível de esfoliação, ganhos no módulo de elasticidade, maior estabilidade térmica e redução na permeabilidade ao oxigênio.

O compatibilizante Licocene 7452 mostrou-se eficiente na dispersão da argila, e consequentemente o uso da RHH na pré-mistura não mostrou ganhos adicionais na morfologia mas, contribuiu no aumento da rigidez dos nanocompósitos.

Para os nanocompósitos com argila PK, a mistura simultânea de todos os componentes alimentados diretamente na extrusora mostrou resultados superiores as amostras preparadas com pré-mistura. O uso da RHH ocasionou um bom nível de dispersão da argila, aumentou a rigidez do polímero, a temperatura de cristalização e a redução na permeabilidade ao oxigênio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rohlmann, C.O.; Failla, M.D.; Quinzani, L.M.; *Polymer* **2006**, 47, 7795.
2. Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A.K.; Khanra, P.; Kim, N.H.; Lee, J.H.; *Polym. Test.* **2012**, 31, 31.
3. Gómez-del Río, T.; Rodríguez, J.; *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 1244.
4. Bandyopadhyay, J.; Sinha Ray, S.; *Polymer* **2010**, 51, 1437.
5. Rohlmann, C.O.; Horst, M.F.; Quinzani, L.M.; Failla, M.D.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2749.
6. Sharma, S.K.; Nayak, S.K.; *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 132.
7. Purohit, P.J.; Huacuja-Sánchez, J.S.E.; Wang, D.-Y.; Emmerling, F.; Thünemann, A.; Heinrich, G.; Schönhals, A.; *Macromolecules* **2011**, 44, 4342.
8. Zhao, Y.; Li, F.; Zhang, R.; Evans, D.G.; Duan, X.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4286.
9. Minisini, B.; Tsohnang, F.; *Composites Part A* **2005**, 36, 531-537.
10. Li, J.; Zhou, C.; Gang, W.; *Polym. Test.* **2003**, 22, 217.
11. Sibold, N.; Dufour, C.; Gourbilleau, F.; Metzner, M.-N.; Lagrève, C.; Le Pluart, L.; Madec, P.-J.; Pham, T.-N.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, 38, 130.
12. Kameshima, Y.; Yoshizaki, H.; Nakajima, A.; Okada, K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 298, 624.
13. Ton-That, M.T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K.C.; Bureau, M.N.; Denault, J.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1212.
14. Woods, R.W.; Letinski, D.J.; Febbo, E.J.; Dzamba, C.L.; Connelly, M.J.; Parkerton, T.F.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2007**, 66, 159.
15. Cimmino, S.; Duraccio, D.; Silvestre, C.; Pezzuto, M.; *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 256, S40.
16. Cimmino, S.; Silvestre, C.; della Vecchia, G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 3454.
17. Busico, V.; Cipullo, R.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443.
18. Zhang, S.; Horrocks, A.R.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1517.
19. Rust, N.; Ferg, E.E.; Masalova, I.; *Polym. Test.* **2006**, 25, 130.
20. Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; *Polymer* **2006**, 47, 4421.
21. Fanegas, N.; Gómez, M.A.; Marco, C.; Jiménez, I.; Ellis, G.; *Polymer* **2007**, 48, 5324.
22. Jansson, A.; Möller, K.; Gevert, T.; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 82, 37.
23. Paul, D.R.; Robeson, L.M.; *Polymer* **2008**, 49, 3187.
24. Dominkovics, Z.; Hári, J.; Kovács, J.; Fekete, E.; Pukánszky, B.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 1765.
25. Touati, N.; Kaci, M.; Bruzard, S.; Grohens, Y.; *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 1064.
26. Kouini, B.; Serier, A.; *Mater. Des.* **2012**, 34, 313.
27. Wen, X.; Wang, Y.; Gong, J.; Liu, J.; Tian, N.; Wang, Y.; Jiang, Z.; Qiu, J.; Tang, T.; *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 793.
28. Rousseaux, D.D.J.; Sallem-Idrissi, N.; Baudouin, A.-C.; Devaux, J.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J.; Sclavons, M.; *Polymer* **2011**, 52, 443.
29. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E.; *J. Compos. Mater.* **2006**, 40, 1511.
30. Tiwari, R.R.; Paul, D.R.; *Polymer* **2011**, 52, 4955.
31. Yu, C.-R.; Wu, D.-M.; Liu, Y.; Qiao, H.; Yu, Z.-Z.; Dasari, A.; Du, X.-S.; Mai, Y.-W.; *Compos. Sci. Technol.* **2011**, 71, 1706.

32. Karamipour, S.; Ebadi-Dehaghani, H.; Ashouri, D.; Mousavian, S.; *Polym. Test.* **2011**, 30, 110.
33. Truong, L.T.; Larsen, Å.; Holme, B.; Hansen, F.K.; Roots, J.; *Polymer* **2011**, 52, 1116.
34. Carli, L.N.; Crespo, J.S.; Mauler, R.S.; *Compos. Part A: Appl. Sci.* **2011**, 42, 1601.
35. Burgentzlé, D.; Duchet, J.; Gérard, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 278, 26.
36. Rousseaux, D.D.J.; Sclavons, M.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J.; *React. Funct. Polym.* **2012**, 72, 17.
37. Lecouvet, B.; Gutierrez, J.G.; Sclavons, M.; Bailly, C.; *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 226.
38. Lee, L.J.; Zeng, C.; Cao, X.; Han, X.; Shen, J.; Xu, G.; *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 2344.
39. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1179.
40. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
41. Liberman, S.A.; Da Silva, L.P.; Pelegrini Jr, T.; Barbosa, R.V.; Mauler, R.S.; **Process for Nanocomposites Preparation.** WO/2007/009200. 25 jan 2007. BRASKEM, UFRGS.
42. Santos, K.S.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **2008**, 46, 2519.
43. Santos, K.S.; Castel, C.D.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1567.
44. Santos, K.; Liberman, S.; Oviedo, M.; Mauler, R.; *Compos. Part A: Appl. Sci.* **2009**, 40, 1199.
45. Nachtigall, S.M.B.; Felix, A.H.O.; Ojeda, T.; Mauler, R.S.; *Polimeros.* **1998**, 8, 69.
46. Dal Castel, C.; Pelegrini Jr, T.; Barbosa, R.V.; Liberman, S.A.; Mauler, R.S.; *Compos. Part A: Appl. Sci.* **2010**, 41, 185.
47. Lin, Y.; Chen, H.; Chan, C.-M.; Wu, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 354, 570.
48. Picard, E.; Gauthier, H.; Gérard, J.F.; Espuche, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 307, 364.
49. Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75.
50. Zhu, L.; Zhu, R.; Xu, L.; Ruan, X.; *Colloids Surf. A* **2007**, 304, 41.
51. Fornes, T.D.; Paul, D.R.; *Polymer* **2003**, 44, 4993.
52. Zeng, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q.; Paul, D.R.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 1574.
53. Carastan, D.J.; Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos; Tese de doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, **2007**.
54. Kim, Y.; White, J.L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 1657.
55. Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S.H.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 600.
56. Lei, S.G.; Hoa, S.V.; Ton-That, M.T.; *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 1274.
57. Vaia, R.A.; Teukolsky, R.K.; Giannelis, E.P.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1017.
58. Zhu, S.; Chen, J.; Zuo, Y.; Li, H.; Cao, Y.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, 52, 171.
59. Valenzuela-Díaz, F.; Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese de doutorado; Escola Politécnica de São Paulo, **1994**.
60. Calcagno, C.I.W.; Mariani, C.M.; Teixeira, S.R.; Mauler, R.S.; *Polymer* **2007**, 48, 966.
61. Matusinović, Z.; Rogošić, M.; Šipušić, J.; *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 95.

62. Ardanuy, M.; Velasco, J.I.; Realinho, V.; Arencón, D.; Martínez, A.B.; *Thermochim. Acta* **2008**, 479, 45.
63. Costantino, U.; Gallipoli, A.; Nocchetti, M.; Camino, G.; Bellucci, F.; Frache, A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 90, 586.
64. Bocchini, S.; Morlat-Therias, S.; Gardette, J.L.; Camino, G.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3473.
65. Seron, A.; Delorme, F.; *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 1088.
66. Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 1439.
67. Iyi, N.; Sasaki, T.; *Appl. Clay Sci.* **2008**, 42, 246.
68. Cunha, V.R.R.; Ferreira, A.M.d.C.; Constantino, V.R.L.; Tronto, J.; Valim, J.B.; *Química Nova* **2010**, 33, 159.
69. Crepaldi, E.L.; Valim, J.B.; *Química Nova* **1998**, 21, 300.
70. Ardanuy, M.; Velasco, J.I.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, 51, 341.
71. Carlino, S.; *Educ. Chem.* **1997**, 34, 135.
72. Carlino, S.; *Solid State Ionics* **1997**, 98, 73.
73. Shi, Y.; Chen, F.; Yang, J.; Zhong, M.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, 50, 87.
74. Costa, F.R.; Abdel-Goad, M.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; *Polymer* **2005**, 46, 4447.
75. Wang, D.-Y.; Costa, F.R.; Vyalikh, A.; Leuteritz, A.; Scheler, U.; Jehnichen, D.; Wagenknecht, U.; Häussler, L.; Heinrich, G.; *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 4490.
76. Lonkar, S.P.; Therias, S.; Caperaa, N.; Leroux, F.; Gardette, J.-L.; *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 1456.
77. Costa, F.R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1813.
78. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng., R.* **2000**, 28, 1.
79. Dias, M.L.; Fernandes, R.M.; Cunha, R.H.; Jaconis, S.; Silvino, A.C.; *Appl. Catal. A* **2011**, 403, 48.
80. Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.
81. Toth, R.; Coslanich, A.; Ferrone, M.; Fermeglia, M.; Pricl, S.; Miertus, S.; Chiellini, E.; *Polymer* **2004**, 45, 8075.
82. Shokuhfar, A.; Zare-Shahabadi, A.; Atai, A.-A.; Ebrahimi-Nejad, S.; Termeh, M.; *Polym. Test.* **2012**, 31, 345.
83. Saminathan, K.; Selvakumar, P.; Bhatnagar, N.; *Polym. Test.* **2008**, 27, 296.
84. Giannelis, E.P.; *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 675.
85. Lee, S.; Shim, D.; Lee, J.; *Macromolecular Res.* **2008**, 16, 6.
86. Wang, Y.; Chen, F.-B.; Li, Y.-C.; Wu, K.-C.; *Compos. Part B: Eng.* **2004**, 35, 111.
87. Ding, C.; Jia, D.; He, H.; Guo, B.; Hong, H.; *Polym. Test.* **2005**, 24, 94.
88. Sánchez-Valdes, S.; Ramírez-Vargas, E.; Ibarra-Alonso, M.C.; Ramos de Valle, L.F.; Méndez-Nonell, J.; Medellín-Rodríguez, F.J.; Martínez-Colunga, J.G.; Vazquez-Rodríguez, S.; Betancourt-Galindo, R.; *Compos. Part B: Eng.* **2012**, 43, 497.
89. Cartier, H.; Hu, G.-H.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 1053.
90. Baniasadi, H.; Ramazani S.A, A.; Javan Nikkhah, S.; *Mater. Des.* **2010**, 31, 76.
91. Shi, D.; Hu, G.-H.; Li, R.K.Y.; *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 3780.
92. Perrin-Sarazin, F.; Ton-That, M.T.; Bureau, M.; Denault, J.; *Polymer* **2005**, 46, 11624.
93. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B.; *Polymer* **2005**, 46, 3462.
94. Bettini, S.H.P.; Ruvolo Filho, A.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 1430.
95. Silvestre, C.; Cimmino, S.; Lin, J.S.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 3368.

96. Mildenberg, R.; Zander, M.; Collin, G.; Mulhaupt, R.; *Hydrocarbon resins*; Wiley Online Library, 1997.
97. Silvestre, C.; Cimmino, S.; D'Alma, E.; Di Lorenzo, M.L.; Di Pace, E.; *Polymer* **1999**, 40, 5119.
98. Cimmino, S.; D'Alma, E.; Di Lorenzo, M.L.; Di Pace, E.; Silvestre, C.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1999**, 37, 867.
99. Caponetti, E.; Martino, D.C.; Cimmino, S.; Floriano, M.A.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Triolo, R.; *J. Mol. Struct.* **1996**, 383, 75.
100. Ryu, D.Y.; Kim, J.K.; *Polymer* **2000**, 41, 5207.
101. Silvestre, C.; Cimmino, S.; Pirozzi, B.; *Polymer* **2003**, 44, 4273.
102. disponível em: www.eastman.com/Brands/Regalite/Pages/Overview.aspx, acessado em: 20/04/2012.
103. Kim, B.-J.; Kim, S.-E.; Do, H.-S.; Kim, S.; Kim, H.-J.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2007**, 27, 102.
104. Park, Y.-J.; Kim, H.-J.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, 23, 383.
105. Do, H.-S.; Park, J.-H.; Kim, H.-J.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3871.
106. Di Lorenzo, M.L.; Cimmino, S.; Silvestre, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 358.
107. Dinesh Kumar, K.; Tsou, A.H.; Bhowmick, A.K.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2010**, 30, 200.
108. Park, Y.-J.; Lim, D.-H.; Kim, H.-J.; Park, D.-S.; Sung, I.-K.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, 29, 710.
109. Kim, J.K.; Ryu, D.Y.; Lee, K.-H.; *Polymer* **2000**, 41, 5195.
110. Cimmino, S.; Silvestre, C.; Duraccio, D.; Pezzuto, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1135.
111. Garces, J.M; Lakso, S.R; **HYDROGENATED RESIN MODIFIED POLYOLEFIN NANOCOMPOSITE**. WO/2002/094,920; 28 nov 2002, Dow Chemical.
112. Kuila, T.; Srivastava, S.K.; Bhowmick, A.K.; Saxena, A.K.; *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 3234.
113. Palacios, J.; Perera, R.; Rosales, C.; Albano, C.; Pastor, J.M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 729.
114. Cui, L.; Paul, D.R.; *Polymer* **2007**, 48, 1632.
115. Furlan, L.G.; Ferreira, C.I.; Dal Castel, C.; Santos, K.S.; Mello, A.C.E.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *Mater. Sci. Eng: A* **2011**, 528, 6715.
116. Berta, M.; Lindsay, C.; Pans, G.; Camino, G.; *Polym. Degrad. Stab* **2006**, 91, 1179.
117. Santos, K.S.; Bischoff, E.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *Ultrason. Sonochem.* **2011**, 18, 997.
118. Tai, Q.; Yuen, R.K.K.; Song, L.; Hu, Y.; *Chem. Eng. J.* **2012**, 183, 542.
119. Kiliaris, P.; Papaspyrides, C.D.; *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 902.
120. Mark, J.E.; *Physical properties of polymers handbook*; Springer Verlag: Cincinnati; **2007**.
121. Villaluenga, J.; Khayet, M.; Lopez-Manchado, M.; Valentin, J.; Seoane, B.; Mengual, J.; *Eur. Polym J.* **2007**, 43, 1132.
122. Mirzadeh, A.; Kokabi, M.; *Eur. Polym J.* **2007**, 43, 3757.
123. Bharadwaj, R.K.; *Macromolecules* **2001**, 34, 9189.
124. Amash, A.; Zugenmaier, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 1143.
125. Kim, N.H.; Malhotra, S.V.; Xanthos, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96, 29.
126. Calcagno, C.I.W.; Mariani, C.M.; Teixeira, S.R.; Mauler, R.S.; *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 2193.
127. Lonkar, S.P.; Morlat-Therias, S.; Caperaa, N.; Leroux, F.; Gardette, J.L.; Singh, R.P.; *Polymer* **2009**, 50, 150.

128. Lonkar, S.P.; Singh, R.P.; *Thermochim. Acta* **2009**, 491, 63.
129. disponível em: www.clariant.com, acessado em: 20/0/20121
130. Sclavons, M.; Laurent, M.; Devaux, J.; Carlier, V.; *Polymer* **2005**, 46, 8062.
131. Bettini, S.H.P.; Agnelli, J.A.M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 247.
132. Barrera, M.A.; Vega, J.F.; Aguilar, M.; Martínez-Salazar, J.; *J. Mater. Proces. Technol.* **2006**, 174, 171.
133. Wang, D.-Y.; Leuteritz, A.; Kutlu, B.; Landwehr, M.A.d.; Jehnichen, D.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 3497.
134. Peng, H.; Han, Y.; Liu, T.; Tjiu, W.C.; He, C.; *Thermochim. Acta* **2010**, 502, 1.
135. Canetti, M.; Scafati, S.T.; Cacciamani, A.; Bertini, F.; *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 81.
136. Garcı; amp; x; a-López, D.; Picazo, O.; Merino, J.C.; Pastor, J.M.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 945.
137. Tang, Y.; Lewin, M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 53.
138. Santos, K.S.; Efeito das condições de processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas; tese de doutorado; UFRGS; **2011**
139. Choi, R.N.; Cheigh, C.I.; Lee, S.Y.; Chung, M.S.; *J. Food Sci.* **2011**, 76, N62.