



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



**Nanocompósitos de poliolefinas e argila aniônica organofuncionalizada com  
ácido cinâmico**

**Dissertação de Mestrado**

**Renato Figueira da Silva**

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

**Porto Alegre, Fevereiro de 2010**

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

**RENATO FIGUEIRA DA SILVA**

**Nanocompósitos de poliolefinas e argila aniônica organofuncionalizada com  
ácido cinâmico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de mestre em Química

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Orientador

Porto Alegre, Fevereiro de 2010

## DECLARAÇÃO

A presente dissertação foi desenvolvida no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul entre março de 2008 e janeiro de 2010, inteiramente por mim, Renato Figueira da Silva, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas, sob a orientação do professor Doutor Henri Stephan Schrekker. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

### Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto

---

Profa. Dra. Griselda Ligia Barrera Galland

---

Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira

---

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Orientador

---

Renato Figueira da Silva

## AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte de toda a vida e de toda a sabedoria.

À minha família, especialmente à minha Mãe Júlia, por todo o apoio, incentivo e carinho em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker, meus sinceros agradecimentos pela orientação, pela amizade, pelo incentivo e pela confiança demonstrada na minha capacidade durante toda a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto, pelo interesse, pela disponibilidade em colaborar na elaboração deste trabalho, pelas revisões e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Victor Jayme Roget Rodriguez Pita, pela disponibilidade, pela colaboração, discussões e ajuda na realização dos ensaios mecânicos.

Aos Professores membros da banca do exame de qualificação, Prof. Dimitrios Samios e Prof. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, pelas sugestões e avaliações deste trabalho durante o exame de qualificação e pela sempre disponível colaboração.

Ao Prof. Dr. Mirek Slouf pela realização das análises de MET na República Tcheca.

À empresa INNOVA pela disponibilidade em fornecer as amostras de Poliestireno Cristal e de Alto Impacto para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus colegas do Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise, que já passaram pelo laboratório e aos que ainda estão, pela amizade, pela ajuda nas sínteses realizadas, pela motivação e pela constantes trocas de idéias .

Aos funcionários do Instituto de Química da UFRGS, pelo apoio e pela dedicação.

Aos funcionários do Instituto de Macromoléculas (IMA), da UFRJ, pela acolhida e pelo constante apoio no desenvolvimento de meu trabalho, em especial ao químico Elvis, cuja ajuda foi indispensável na preparação dos nanocompósitos.

Ao Prof. Dr. André Sampaio Mexias, do Instituto de Geociência da UFRGS, pela amizade, confiança e pelo apoio incondicional em todos os momentos da realização deste mestrado.

À minha amiga Ane Maria, pela amizade e disponibilidade em ajudar-me nas análises de SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas.

Ao pós-graduando Rafael Guzzato, pela ajuda inestimável nas interpretações das análises de SAXS.

À Dona Rose, pela hospitalidade, pela amizade e pela disponibilidade em receber-me em sua casa, durante os períodos em que estive no IMA.

À minha amiga Raquel, pela amizade, carinho e ajuda na finalização deste trabalho.

A todos os meus amigos e demais pessoas, que colaboraram de alguma forma para que este trabalho pudesse ser desenvolvido com a seriedade e rigor científico necessários.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XVI
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT .....	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. SILICATOS LAMELARES DO TIPO MONTMORILONITA .....	6
3.2. PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM SILICATOS LAMELARES DO TIPO MONTMORILONITA.....	7
3.2.1. Propriedades Mecânicas.....	7
3.2.2. Estabilidade Térmica.....	7
3.2.3. Propriedades de Barreira .....	8
3.2.4. Resistência à chama .....	9
3.3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	10
3.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	13
3.4.1. Preparação de nanocompósitos poliméricos .....	13
3.4.1.1. Mistura no estado fundido.....	14
3.4.1.2. Polimerização <i>in situ</i> .....	14
3.4.1.3. Obtenção em solução .....	14
3.4.2. Hidróxidos duplos lamelares organofuncionalizados .....	15
3.4.3. Nanocompósitos poliméricos com hidróxidos duplos lamelares .....	19
3.4.4. Características morfológicas de nanocompósitos poliméricos com HDLs .....	21

3.4.5. Propriedades gerais dos nanocompósitos poliméricos com HDLs .....	24
3.5. CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS UTILIZADOS.....	26
3.5.1. Poliestireno como homopolímero .....	26
3.5.2. Poliestireno de alto impacto .....	27
3.5.3. Polipropileno isotático.....	28
3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS .....	28
3.6.1. Difração de raios-X .....	28
3.6.2. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos.....	29
3.6.3. Análise termogravimétrica .....	30
3.6.4. Calorimetria diferencial por varredura .....	31
3.6.5. Microscopia eletrônica por varredura .....	31
3.6.6. Microscopia eletrônica por transmissão .....	32
3.6.7. Análise dinâmico-mecânica .....	32
3.6.8. Ensaio de dureza .....	33
3.6.9. Ensaio de resistência ao impacto .....	33
3.6.10. Ensaio de flexão.....	33
3.6.11. Ensaio de tração.....	34
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
4.1. MATERIAIS.....	35
4.2. INTRODUÇÃO À SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	35
4.3. SÍNTESE DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Mg-Al NA RAZÃO 3:1 (1a).....	36
4.4. SÍNTESE DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Mg-Al NA RAZÃO 2:1 ORGANOFUNCIONALIZADO COM ÁCIDO CINÂMICO (1b).....	36
4.5. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS NO ESTADO FUNDIDO.....	36
4.6. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	39
4.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	41

4.7.1. Difração de raios-X.....	41
4.7.2. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos.....	42
4.7.3. Análise termogravimétrica.....	42
4.7.4. Calorimetria diferencial por varredura.....	42
4.7.5. Microscopia eletrônica por varredura.....	43
4.7.6. Microscopia eletrônica por transmissão.....	43
4.7.7. Análise dinâmico-mecânica.....	43
4.7.8. Ensaio de dureza.....	44
4.7.9. Ensaio de resistência ao impacto Izod.....	44
4.7.10. Ensaio de flexão.....	44
4.7.11. Ensaio de tração.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	46
5.1.1. Hidróxido duplo lamelar de Mg-Al na razão 3:1.....	46
5.1.2. Hidróxido duplo lamelar organofuncionalizado com ânion cinamato.....	47
5.1.2.1. Análise por difração de raios-X.....	47
5.1.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura dos HDLs.....	48
5.1.4. Análise termogravimétrica dos HDLs.....	50
5.2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM ARGILA ANIÔNICA ORGANOFUNCIONALIZADA COM ÁCIDO CINÂMICO.....	52
5.2.1. Morfologia.....	52
5.2.1.1. Nanocompósitos de PS Cristal.....	52
5.2.1.2. Nanocompósitos de HIPS.....	54
5.2.1.3. Nanocompósitos de PPI.....	57
5.2.2. Análises térmicas.....	59
5.2.2.1. Nanocompósitos de PS Cristal.....	59
5.2.2.2. Nanocompósitos de HIPS.....	62

5.2.2.3. Nanocompósitos de PPi.....	65
5.2.3. Análises de SAXS .....	67
5.2.3.1. Nanocompósitos de PS Cristal .....	67
5.2.3.2. Nanocompósitos de HIPS.....	68
5.2.3.3. Nanocompósito de PPi .....	69
5.2.4. Propriedades dinâmico mecânicas .....	71
5.2.4.1. Nanocompósitos de PS Cristal .....	71
5.2.4.2. Nanocompósitos de HIPS.....	72
5.2.4.3. Nanocompósito de PPi .....	73
5.2.5. Propriedades Mecânicas .....	73
5.2.5.1. Nanocompósitos de PS Cristal .....	73
5.2.5.2. Nanocompósitos de HIPS.....	77
5.2.5.3. Nanocompósito de PPi .....	81
6. CONCLUSÕES .....	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Ilustração dos diferentes estados de dispersão da argila na matriz polimérica.....	2
Figura 3.1 – Estrutura da argila catiônica do tipo Montmorillonita.....	6
Figura 3.2 - Estabilidade térmica de nanocompósitos PS/argila à diferentes concentrações e 0% de argila como referência. ....	8
Figura 3.3 - Modelo proposto para um caminho de difusão tortuosa no interior de um nanocompósito polímero-argila, quando usado como barreira de gás .....	9
Figura 3.4 – Representação esquemática da estrutura de HDLs .....	11
Figura 3.5 - Padrão de XRD de (a) HDL de Mg-Al puro e (b) de HDL de Mg-Al modificado com DDS .....	16
Figura 3.6 – Estruturas do (a) 1-ácido adamantanocarboxílico e (b) 1-ácido adamantano acético. ....	18
Figura 3.7 – Modelo computacional para os prováveis arranjos de (a) 1-ácido adamantanocarboxílico e (b) 1-ácido adamantanoacético entre as lamelas da hidrotalcita .....	18
Figura 3.8 – Estruturas do (a) ácido cinâmico e (b) ácido <i>p</i> -metoxicinâmico.....	19
Figura 3.9 – Representação esquemática dos produtos intercalados: (a) HDL de Zn-Al com ácido cinâmico e (b) HDL de Zn-Al com ácido <i>p</i> -metoxicinâmico .....	19
Figura 3.10 - Mudanças nos padrões de XRD com diferentes teores de HDL de Zn-Al modificado com dodecilsulfato (ZnAl(DS)) em nanocompósitos de PS/HDL: (a) 100 wt%, (b) 50wt%, (c) 20wt% , (d) 10wt%, (e) 5wt%. Os valores são comparativos. ....	22
Figura 3.11 – Micrografias de TEM mostrando a dispersão das partículas de HDL em diferentes polímeros: (a) PPMA, (b) PPI e (c) PS, com 5 wt% de HDL. As barras de escala estão indicadas nas figuras. ....	23
Figura 3.12 - Imagens de SEM de nanocompósitos de poliestireno sulfonato (PSS) e HDL de Zn-Al preparados via (a) polimerização <i>in situ</i> ; (b) reconstrução; (c) troca direta e (d) re-estruturação. A barra representa 2 $\mu$ m .....	24
Figura 3.13 - Curvas termogravimétricas de PELBD puro e nanocompósitos de PELBD e HDL de Zn-Al organofuncionalizado, sob fluxo de ar sintético. ....	26
Figura 3.14 - Difração de raios-X por um retículo cristalino (Lei de Bragg).....	29

Figura 4.1 – Extrusora Dupla Rosca, Modelo DCT-20 Teck-Trill usada na extrusão dos nanocompósitos. O equipamento pertence ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da UFRJ. ....	37
Figura 4.2 – Elementos usados na composição de uma dupla rosca de extrusora.....	39
Figura 4.3. - Representação esquemática dos elementos e dos módulos de uma extrusora dupla-rosca.....	39
Figura 4.4 – Injetora Arburg Allrounder 270S 400-170 usada na preparação dos corpos de prova. O equipamento pertence ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da UFRJ.....	41
Figura 5.1 – Padrão de difração de raios-X do HDL de Mg-Al <b>1a</b> . ....	47
Figura 5.2 – Padrões de difração de raios-X do HDL <b>1a</b> (linha preta) e do HDL modificado com ácido cinâmico <b>1b</b> (linha vermelha). ....	48
Figura 5.3 – Micrografias de SEM da argila <b>1a</b> : (a) Simetria hexagonal e (b) simetria romboédrica. ....	49
Figura 5.4 – Micrografias de SEM da argila organofuncionalizada <b>1b</b> : (a) e (b). ....	50
Figura 5.5 – Curvas de TGA da argila <b>1a</b> (linha preta) e da argila organofuncionalizada <b>1b</b> (linha vermelha).....	51
Figura 5.6 – Curvas de TGA e DTG da argila <b>1a</b> .....	51
Figura 5.7 – Curvas de TGA e DTG da argila organofuncionalizada <b>1b</b> .....	52
Figura 5.8 – Difrátogramas de raios-X do PS Cristal (linha preta) e dos nanocompósitos de PS Cristal: <b>2a</b> (linha vermelha), <b>2b</b> (linha azul) e <b>2c</b> (linha verde). ....	53
Figura 5.9 – Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PS Cristal: (a) <b>1%</b> , (b) <b>3%</b> e (c) <b>5%</b> . Todas as micrografias estão com barra de escala de 200 nm. ....	54
Figura 5.10 – Difrátogramas de raios-X do HIPS (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: <b>3a</b> (linha vermelha), <b>3b</b> (linha azul) e <b>3c</b> (linha verde). ....	55
Figura 5.11 – Micrografias de TEM dos nanocompósitos de HIPS: (a) <b>3a</b> , (b) <b>3b</b> e (c) <b>3c</b> . Todas as micrografias estão com barra de escala de 5 $\mu$ m.....	56
Figura 5.12 - Detalhes das micrografias de TEM dos nanocompósitos de HIPS: (a) <b>3a</b> , (b) <b>3b</b> e (c) <b>3c</b> . Todas as micrografias estão com barra de escala de 200 nm.....	57
Figura 5.13 – Difrátogramas de raios-X do PPI (linha preta) e do nacompósito de PPI <b>4</b> (linha vermelha). ....	58

Figura 5.14 – Micrografias de TEM do nanocompósito de PPI 4: (a) Barra de escala de 200 nm e (b) barra de escala de 100 nm. ....	59
Figura 5.15 – Curvas de DSC do PS Cristal (linha preta) e dos nanocompósitos de PS Cristal: <b>2a</b> (linha vermelha), <b>2b</b> (linha azul) e <b>2c</b> (linha verde). ....	60
Figura 5.16 - Curvas de tan delta do PS puro (linha preta) e dos nanocompósitos de PS: <b>2a</b> (linha vermelha), <b>2b</b> (linha azul) e <b>2c</b> (linha verde). ....	62
Figura 5.17 – Curvas de DSC do HIPS (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: <b>3a</b> (linha vermelha), <b>3b</b> (linha azul) e <b>3c</b> (linha verde). ....	63
Figura 5.18 - Curvas de tan delta do HIPS puro (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: <b>3a</b> (linha vermelha), <b>3b</b> (linha azul) e <b>3c</b> (linha verde). ....	64
Figura 5.19 – Curvas de DSC do PPI (linha preta) e do nanocompósito de PPI 4 (linha vermelha). ....	66
Figura 5.20 – Padrões de SAXS dos nanocompósitos de PS Cristal Puro, com 1% de argila ( <b>2a</b> ), com 3% de argila ( <b>2b</b> ) e com 5% de argila ( <b>2c</b> ). ....	68
Figura 5.21 – Padrões de SAXS dos nanocompósitos de HIPS Puro, com 1% de argila ( <b>3a</b> ), com 3% de argila ( <b>3b</b> ) e com 5% de argila ( <b>3c</b> ). ....	69
Figura 5.22 – Padrões de SAXS do PPI (linha preta) e do nanocompósito 4 (linha vermelha). ....	70
Figura 5.23 – (Módulo de armazenamento) Curvas de DMA do PS Cristal (linha preta) e dos nanocompósitos de PS Cristal: <b>2a</b> (linha vermelha), <b>2b</b> (linha azul) e <b>2c</b> (linha verde). ....	72
Figura 5.24 – Curvas de DMA de nanocompósitos do HIPS (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: <b>3a</b> (linha vermelha), <b>3b</b> (linha azul) e <b>3c</b> (linha verde). ....	72
Figura 5.25– Curvas de DMA do PPI (linha preta) e do nanocompósito de PPI (linha vermelha). ....	73
Figura 5.26 – Curvas típicas de tensão $\times$ deformação em ensaio de tração do: PS <b>puro</b> (linha preta) e dos nanocompósitos de PS: <b>2a</b> (linha vermelha) , <b>2b</b> (linha azul) e <b>2c</b> (linha verde), à velocidade de 25 mm/min. ....	74
Figura 5.27 – Curvas de tensão de flexão $\times$ deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) PS <b>puro</b> e (b) nanocompósito <b>2a</b> à velocidade de 1,3 mm/min. ....	75
Figura 5.28 - Curvas de tensão de flexão $\times$ deformação % em ensaio de flexão dos corpos de provas de PS: (a) nanocompósito <b>2b</b> e (b) nanocompósito <b>2c</b> à velocidade de 1,3 mm/min ..	76

Figura 5.29 – Curvas típicas de tensão $\times$ deformação em ensaio de tração do: HIPS <b>puro</b> (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: <b>3a</b> (linha vermelha) , <b>3b</b> (linha azul) e <b>3c</b> (linha verde), à velocidade de 25 mm/min.....	77
Figura 5.30 – Curvas de tensão de flexão $\times$ deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) HIPS <b>puro</b> e (b) nanocompósito <b>3a</b> à velocidade de 1,3 mm/min.....	79
Figura 5.31 – Curvas de tensão de flexão $\times$ deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) nanocompósito 3b e (b) nanocompósito 3c à velocidade de 1,3 mm/min. ....	79
Figura 5.32 – Curvas típicas de tensão $\times$ deformação em ensaio de tração do: PP <b>puro</b> (linha preta) e do nanocompósitos de PPI: <b>4a</b> (linha vermelha) , à velocidade de 25 mm/min.....	81
Figura 5.33 – Curvas de tensão de flexão $\times$ deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) PPI <b>puro</b> e (b) nanocompósito <b>4</b> à velocidade de 1,3 mm/min.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Dados de calorimetria de cone para vários polímeros e seus nanocompósitos... 10	10
Tabela 3.2 – Afinidade dos diferentes ânions pela hidrotalcita..... 13	13
Tabela 3.3 - Espaçamentos basais (em Angstroms) de HDLs com diferentes ânions interlamelares trocados por ânions de diferentes ácidos carboxílicos..... 17	17
Tabela 3.4 – Nanocompósitos poliméricos com HDLs preparados por diferentes métodos.... 20	20
Tabela 3.5 – Propriedades mecânicas de PELBD puro e nanocompósitos de PELBD com HDL de Zn-Al organicamente modificado..... 25	25
Tabela 4.1 - Composição dos nanocompósitos poliméricos preparados na extrusora..... 37	37
Tabela 4.2 - Condições de injeção dos moldes para os corpos de prova para o HIPS e PS Cristal..... 40	40
Tabela 4.3 - Condições de injeção dos moldes para os corpos de prova para o PPi..... 40	40
Tabela 5.1 – Reflexões de XRD da série (001) obtidas para a argila <b>1a</b> e a argila organofuncionalizada <b>1b</b> ..... 48	48
Tabela 5.2 – Dados termogravimétricos do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal com diferentes concentrações de argila sob atmosfera oxidante (ar sintético)..... 60	60
Tabela 5.3 – Propriedades térmicas do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS determinados por DSC e DMA..... 61	61
Tabela 5.4 – Dados termogravimétricos do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS com diferentes concentrações de argila sob atmosfera oxidante (ar sintético). ..... 63	63
Tabela 5.5 – Propriedades térmicas do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS determinados por DSC e DMA..... 64	64
Tabela 5.6 – Dados termogravimétricos do PPi e do nanocompósito de PPi sob atmosfera oxidante (ar sintético). ..... 65	65
Tabela 5.7 – Propriedades térmicas do PPi e do nanocompósito de PPi determinados por DSC e DMA..... 67	67
Tabela 5.8 – Valores de $q_{\text{máx}}$ e período longo lamelar (L) do PPi e do nanocompósito <b>4</b> ..... 70	70
Tabela 5.9 - Resultados de ensaios de tração do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal..... 75	75

Tabela 5.10 - Resultados de ensaios de flexão do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal.....	76
Tabela 5.11 - Resultados de ensaios de resistência ao Impacto Izod e dureza do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal.....	77
Tabela 5.12 - Resultados de ensaios de tração do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS. ....	78
Tabela 5.13 - Resultados de ensaios de flexão do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS.....	80
Tabela 5.14 - Resultados de ensaios de resistência ao Impacto Izod e dureza do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS.....	80
Tabela 5.15 - Resultados de ensaios de tração do PPI e do nanocompósito de PPI. ....	82
Tabela 5.16 - Resultados de ensaios de flexão do PPI e do nanocompósito de PPI. ....	83
Tabela 5.17 - Resultados de ensaios de resistência ao Impacto Izod e dureza do PPI e do nanocompósito de PPI. ....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\alpha$  – alfa

$\delta$  – delta

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação monocromática

$\mu\text{m}$  – micrômetro

$\theta$  – ângulo de incidência da radiação em relação à amostra

$\Delta H$  – variação de entalpia

Å – angstrom

aPS – poliestireno atático

bar – unidade de pressão

CET – cromatografia por exclusão de tamanho

cm – centímetro

$\text{Cm}^{-2}$  - coulomb por metro ao quadrado

CTC – capacidade de troca catiônica

$d$  – distância interplanar

DDS – dodecilsulfato

DMA – análise dinâmico-mecânica

DSC – calorimetria diferencial de varredura

DTG – termogravimetria derivativa

$G'$  - módulo de armazenamento

$H_c$  – calor específico combustão

HDL – hidróxido duplo lamelar

HIPS – poliestireno de alto impacto

Hz – hertz

iPS – poliestireno isotático

J – Joule

k – kilo

kV - kilovolt

L – litro

m – metro

mA – miliampère

mg – miligrama

**min** – minuto  
**mL** – mililitro  
**mm** – milímetro  
**M<sub>n</sub>** – massa molar numérica média  
**MPa** – mega pascal  
**M<sub>w</sub>** – massa molar ponderal média  
**N** – newton (unidade de força)  
**nm** – nanômetro  
**PEBD** – polietileno de baixa densidade  
**pH** – potencial hidrogeniônico  
**PP** – polipropileno  
**PPi** – polipropileno isotático  
**PPMA** – polimetilmetacrilato  
**PS** – poliestireno  
**PSS** – poliestireno sulfonato  
**q** – vetor de espalhamento  
**rpm** – rotações por minuto  
**SAXS** – espalhamento de raios-X a baixos ângulos  
**SEA** – área específica de extinção  
**s** – segundo  
**SEM** – microscopia eletrônica de varredura  
**sPS** – poliestireno sindiotático  
**T<sub>c</sub>** – temperatura de cristalização  
**TEM** – microscopia eletrônica por transmissão  
**T<sub>g</sub>** – temperatura de transição vítrea  
**TGA** – análise termogravimétrica  
**T<sub>m</sub>** – temperatura de fusão  
**wt %** - percentual por peso  
**XRD** – difração de raios-X

## RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de Poliestireno Cristal (PS Cristal), Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) e Polipropileno Isotático (PPi) com argila aniônica do tipo hidrotalcita, organofuncionalizada com ácido cinâmico. A argila aniônica contendo o ânion aromático foi preparada via método de co-precipitação a pH constante. Os nanocompósitos, contendo teores de 1, 3 e 5% em peso de argila organofuncionalizada, foram preparados por mistura nos polímeros fundidos, em uma extrusora dupla rosca. Os materiais processados foram esfriados em água fria, peletizados e transformados em corpos de prova via moldagem por injeção. A morfologia da argila aniônica (pura e organofuncionalizada) foi caracterizada por difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades térmicas das argilas foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA). A morfologia dos corpos de prova dos nanocompósitos foi caracterizada por (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As propriedades térmicas dos nanocompósitos foram determinadas por TGA, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). A dispersão da argila nos nanocompósitos foi avaliada por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) e as propriedades mecânicas foram analisadas por ensaios de tração, flexão, dureza e resistência ao impacto Izod. A técnica de preparação dos nanocompósitos no estado fundido é de fácil processamento e rapidez na execução. No entanto, não mostrou-se suficientemente eficaz na dispersão da argila organofuncionalizada nas matrizes poliméricas. Os resultados de microscopia e SAXS mostraram que a maioria dos nanocompósitos atingiu algum grau de dispersão da argila, com algumas estruturas compostas de fases intercaladas e com a presença de tactóides. As análises térmicas mostraram que a adição de argila ao PS Cristal o tornou mais estável termicamente, suportando maiores temperaturas antes de iniciar o processo de degradação, enquanto o HIPS ficou menos estável termicamente e o PPi não apresentou variação em relação ao polímero puro. Os ensaios mecânicos dos nanocompósitos mostraram que a adição de argila organofuncionalizada ao PS Cristal, ao HIPS e ao PPi não exerceu mudança significativa sobre as propriedades mecânicas dos materiais em relação às matrizes poliméricas puras.

## ABSTRACT

This research project involved the preparation of polystyrene (PS Cristal), High Impact Polystyrene (HIPS) and Isotactic Polypropylene (PPi) nanocomposites with cinnamic acid organofunctionalized anionic clay. The anionic clay with the aromatic anion was prepared by the co-precipitation method at constant pH. Nanocomposites containing levels of 1, 3 and 5% by weight of organofunctionalized clay were prepared by polymer melt blending in a twin-screw extruder. The processed materials were cooled in cold water, pelleted and processed into specimens by injection molding. The morphology of the anionic clay (pure and organofunctionalized) was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Thermal properties of the clays were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA). The morphology of the nanocomposite specimens was characterized by (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The thermal properties of the nanocomposites were determined by TGA, differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The clay dispersion in the nanocomposites was evaluated by small angle X-ray scattering (SAXS) and the mechanical properties were examined by tensile tests, flexural tests, hardness and Izod impact resistance. The technique of melt blending for the preparation of nanocomposites is easy and fast in the execution., however, it wasn't sufficiently effective in dispersing the organofunctionalized clay in polymer matrices. The microscopy and SAXS results showed that most of the nanocomposites had some degree of clay dispersion, with some structures composed of intercalated phases and with the presence of tactoids. Thermal analysis showed that the addition of clay to PS Cristal turned it more thermally stable, supporting higher temperatures before starting the degradation process. The HIPS nanocomposites were thermally less stable and the PPi nanocomposite did not show a change compared to the neat polymer. The mechanical tests of the nanocomposites showed that the addition of organofunctionalized clay to PS Cristal, HIPS and PPi didn't exert significant changes on the mechanical properties of these materials in comparison to pure polymer matrices.

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o campo da nanociência e nanotecnologia é uma das áreas de grande interesse científico, tecnológico, inovação e desenvolvimento, sendo altamente interdisciplinar. Esta área abrange inúmeros ramos da ciência e tecnologia, as quais incluem polímeros e nanocompósitos poliméricos, nanoeletrônica, biomateriais, processos catalíticos e sistemas de entrega de fármacos.<sup>1</sup> De modo particular, os nanocompósitos poliméricos constituem-se de uma matriz polimérica e uma nanocarga. Dependendo da natureza da nanocarga estes nanocompósitos são materiais híbridos orgânicos-inorgânicos ou orgânicos-orgânicos, os quais permitem combinar as propriedades de ambos os componentes, em um único material.<sup>2</sup>

Os nanocompósitos poliméricos diferem dos compósitos tradicionais pelo fato de apresentarem partículas dispersas com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica ( $\leq 100$  nm). Dessa forma, dependendo de quantas dimensões estão na escala nanométrica, podem distinguir-se as seguintes nanopartículas:<sup>3</sup> (a) Nanopartículas isodimensionais: Todas as três dimensões são nanométricas como em nanoesferas de sílica e nanopartículas metálicas; (b) nanopartículas tubulares ou fibrilares: Duas das dimensões estão na escala nanométrica como em nanotubos de carbono e (c) nanopartículas lamelares: Apresentam apenas uma dimensão na escala nanométrica, formando lamelas de um a poucos nanômetros de espessura e centenas a milhares de nanômetros em extensão como em argilas, grafite e hidróxidos duplos lamelares.

A utilização de negro de fumo como aditivo em processos de vulcanização da borracha (elastômeros), bem como a utilização de sílica coloidal e fibras de ocorrência natural (asbestos), como reforços em nanoescala, já vem sendo investigada por décadas.<sup>1</sup> No entanto, os nanocompósitos poliméricos tornaram-se de grande interesse para a pesquisa e desenvolvimento somente a partir dos estudos detalhados de pesquisadores da indústria Toyota os quais começaram a pesquisar nanocompósitos de polímeros com silicatos lamelares.<sup>4-7</sup>

Em virtude do incremento de determinadas propriedades em relação ao polímero puro ou aos compósitos tradicionais, a maioria das pesquisas atuais tem se voltado ao estudo de nanocompósitos poliméricos contendo silicatos lamelares naturais, como por exemplo, a montmorillonita (MMT). Mais recentemente, os estudos fundamentais da preparação dos

nanocompósitos poliméricos começaram a estender-se à família das nanocargas dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como “Argilas Aniônicas”, um tipo de nanocarga sintética e não convencional, cujos resultados tem sido bastante promissores.<sup>8-9</sup>

Dependendo da força de interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato lamelar, três diferentes tipos de morfologia de dispersão podem existir (Figura 1.1): (a) Microcompósitos com estrutura de fases imiscíveis, onde as lamelas da argila existem na forma de tactóides ou agregados de tactóides (sem separação das lamelas), com propriedades similares à de um compósito convencional, (b) nanocompósitos com a estrutura intercalada, formados por algumas cadeias poliméricas intercaladas entre as lamelas da argila com uma distância ordenada e repetida entre elas e (c) nanocompósitos com estrutura esfoliada, onde as lamelas da argila estão bem separadas umas das outras e individualmente dispersas umas das outras na matriz polimérica, levando à significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.<sup>10-12</sup>

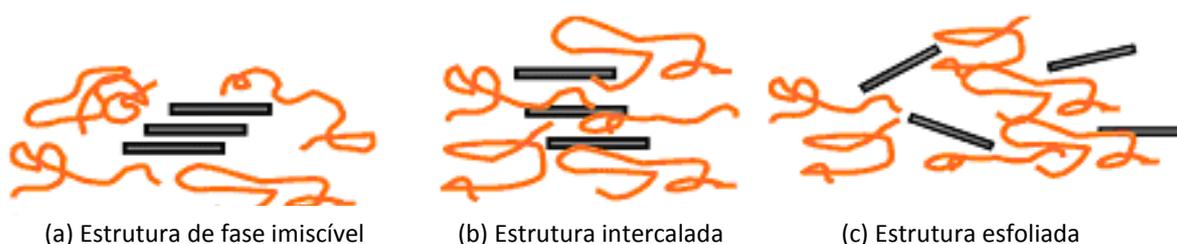


Figura 1.1 - Ilustração dos diferentes estados de dispersão da argila na matriz polimérica.<sup>1</sup>

O caminho para o desenvolvimento de nanocompósitos requer a maximização dos quatro seguintes parâmetros estruturais: (a) Razão de aspecto da partícula; (2) dispersão da partícula; (3) empacotamento da partícula (ou alinhamento) e (4) transferência de força interfacial do polímero para a partícula.<sup>13</sup> Argilas do tipo montmorillonita organicamente modificadas com surfactantes de amônio são uma importante classe de nanocargas utilizadas na obtenção destes nanocompósitos. Os surfactantes são usados para modificar a argila, estabelecendo dessa forma, uma melhor interação entre o aluminossilicato hidrofílico e a matriz polimérica organofílica, com o objetivo de alcançar uma melhor estrutura esfoliada.

Esta afinidade pode ser afetada de forma muito significativa otimizando-se a estrutura do surfactante usado para formar a argila organofílica<sup>14-16</sup> e, eventualmente, algumas características da argila, tais como a sua capacidade de troca catiônica (CTC).<sup>17</sup> De modo

geral, fatores entrópicos e entálpicos irão determinar como a argila modificada irá dispersar-se em um polímero, levando à formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas.<sup>18-20</sup>

Para alguns polímeros polares, como por exemplo, Polimetilmetacrilato (PMMA), Poliuretano (PU) e Nylon 6 (N6), a intercalação direta no estado fundido de alguns tipos de argilas é possível, uma vez que apresentam uma boa afinidade com a superfície desta carga inorgânica.<sup>21</sup> Por outro lado, matrizes poliméricas apolares apresentam uma baixa atração pela superfície polar do silicato. Nesse caso, a organofilização da argila com íons alquilamônio de cadeias longas simples torna-se necessária para oferecer suficiente excesso de entalpia e assim, promover a melhor dispersão da carga no polímero, levando à obtenção do nanocompósito.

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, são argilas aniônicas sintéticas que consistem em camadas de hidróxidos de um metal positivamente carregados, com ânions e moléculas de água intercalados entre essas camadas.<sup>22</sup> Estes HDLs apresentam uma capacidade de troca iônica três vezes maior que a montmorillonita e, portanto, são consideradas estruturas hospedeiras altamente interessantes, as quais permitem subseqüentes reações entre diversas moléculas orgânicas e as intercamadas da argila.<sup>23</sup> Além disso, sua estrutura lamelar associada à uma razão de aspecto similar ou ainda maior que o verificado para alguns aluminossilicatos, tornam os HDLs potencialmente adequados para a preparação de nanocompósitos poliméricos.<sup>24</sup>

Nanocompósitos com HDLs tem exibido melhores desempenho e propriedades físicas em comparação aos compósitos tradicionais.<sup>9</sup> Pesquisas recentes envolvendo diversas técnicas de obtenção de nanocompósitos poliméricos que utilizam argilas aniônicas organicamente modificadas e diferentes matrizes poliméricas como por exemplo, polietileno,<sup>25-27</sup> poliestireno,<sup>28</sup> polietileno tereftalato<sup>29</sup> e polipropileno,<sup>24</sup> têm sido cada vez mais descritas na literatura.

De maneira similar às argilas catiônicas, os HDLs necessitam ter sua superfície química modificada pela inserção de uma espécie aniônica mediante adequada funcionalização, para que as micropartículas inorgânicas se dispersem em lamelas individuais (nanopartículas) nas matrizes dos polímeros, favorecendo o processo de intercalação.<sup>30</sup> Além disso, podem ser modificados por diferentes surfactantes, tais como, sulfatos, sulfonatos, fosfatos e sais derivados de ácidos carboxílicos aromáticos (ácido cinâmico, ácido benzóico) e ácidos graxos (ácido esteárico, ácido oleico, ácido láurico).<sup>31</sup>

Particularmente, evocam a atenção os sais derivados de ácidos carboxílicos aromáticos usados como compatibilizantes. Estas espécies aniônicas por apresentarem estruturas semelhantes com determinadas cadeias poliméricas, como por exemplo, o poliestireno, parece favorecer a preparação de nanocompósitos poliméricos com algumas propriedades peculiares e interessantes. A presença do grupamento terminal  $-\text{COO}^-$ , como um grupo ionogênico, torna essas espécies aromáticas adequadas para interagir com as cargas positivas das lamelas da argila aniônica, aumentando a compatibilidade da carga inorgânica com o polímero.<sup>31</sup> Assim, as argilas aniônicas organofuncionalizadas com ânions aromáticos podem apresentar grande potencialidade na produção de materiais nanocompósitos poliméricos com propriedades multifuncionais abrangendo aplicações diversas.

## 2. OBJETIVOS

O presente projeto de pesquisa tem como objetivos principais:

- Sintetizar e caracterizar argila aniônica do tipo hidrotalcita organofuncionalizada com ácido cinâmico; e

- Preparar nanocompósitos poliméricos de Poliestireno Cristal, Poliestireno de Alto Impacto e Polipropileno Isotático, utilizando-se argila aniônica organofuncionalizada com ácido cinâmico.

O objetivo secundário desta pesquisa foi caracterizar os nanocompósitos e avaliar a dispersão da argila nas matrizes poliméricas e seu efeito sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos diferentes polímeros em estudo.

O terceiro objetivo foi avaliar a compatibilidade da argila organofuncionalizada com ácido cinâmico e sua interação com as matrizes poliméricas.

Finalmente, objetivou-se preparar nanocompósitos poliméricos e avaliar suas potencialidades na utilização como materiais com propriedades diferenciadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SILICATOS LAMELARES DO TIPO MONTMORILONITA

A carga inorgânica mais comumente utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila catiônica do tipo montmorillonita (MMT), de origem natural, cuja razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro da camada) é bastante elevada. Na Figura 3.1 está representado em detalhes a estrutura da montmorillonita.<sup>24</sup> Essa argila pertence ao grupo dos filossilicatos (do tipo 2:1) e consiste em camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. A espessura da camada 2:1 pode chegar a um nanômetro e as dimensões laterais são geralmente menores que 1  $\mu\text{m}$ .<sup>32</sup>

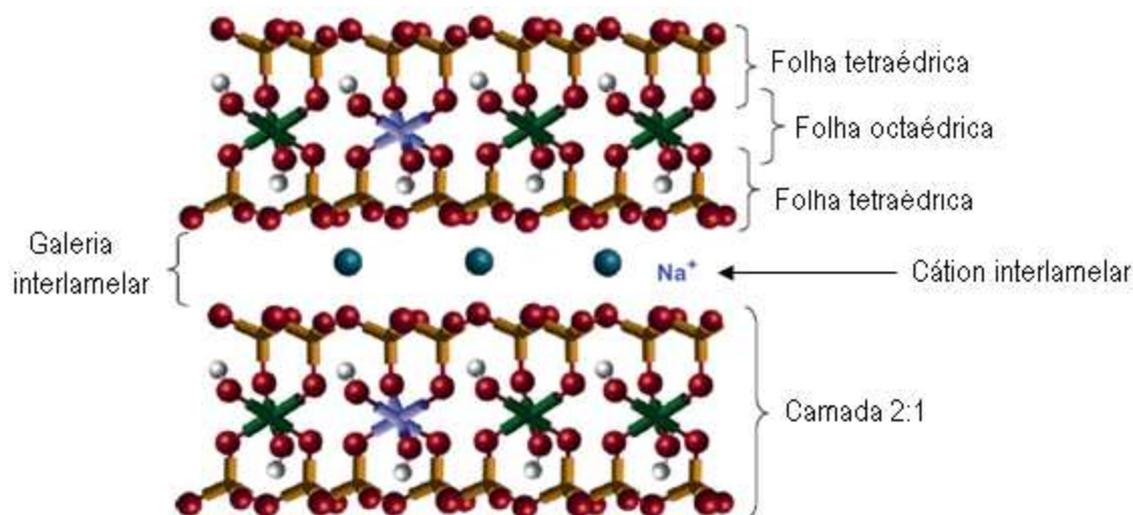


Figura 3.1 – Estrutura da argila catiônica do tipo Montmorillonita.<sup>24</sup>

Em virtude de a montmorillonita apresentar um caráter hidrofílico, em seu estado natural, é necessário torná-la organofílica através do processo de modificação superficial, de modo que haja boa intercalação, esfoliação e dispersão da argila nas matrizes poliméricas hidrofóbicas. Nesse processo de modificação, os cátions de sódio presentes entre as lamelas da argila podem ser trocados por cátions de sais quaternários de amônio, de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, os quais proporcionam o caráter hidrofóbico e a expansão

entre as lamelas, facilitando dessa forma, a incorporação das cadeias poliméricas hidrofóbicas.<sup>33-34</sup>

## **3.2. PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM SILICATOS LAMELARES DO TIPO MONTMORILONITA**

Nanocompósitos poliméricos contendo pequenas quantidades de silicatos lamelares do tipo montmorillonita como nanocargas apresentam em geral um aumento de algumas propriedades, tais como, propriedades mecânicas, estabilidade térmica, propriedades de barreira e resistência à chama.

### **3.2.1. Propriedades Mecânicas**

Uma razão muito comum para a adição de nanocargas aos polímeros é o aumento do módulo ou da rigidez.<sup>36</sup> Usuki et al foram pioneiros no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.<sup>37</sup> Um dos primeiros materiais obtidos por estes pesquisadores foram nanocompósitos de PA6 (Poliamida 6) com 4,2 % m/m de montmorillonita. 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.

Nanoreforços são também capazes de aumentar a rigidez do material sem comprometer a sua resistência ao impacto. Um exemplo deste comportamento foi relatado por Fornes e colaboradores que obtiveram nanocompósitos de PA6/MMT com incremento de 100% no módulo do material mantendo a resistência ao impacto no mesmo nível do polímero puro.<sup>38</sup>

De modo geral, as propriedades mecânicas da matriz polimérica reforçada ao nível nanométrico com esse tipo de material, são determinadas pela complexa relação entre a natureza e o tamanho da carga, a interface híbrida e a natureza da interação entre a matriz polimérica e a nanocarga.<sup>35</sup>

### **3.2.2. Estabilidade Térmica**

O aumento da estabilidade térmica de nanocompósitos poliméricos devido à presença da argila é geralmente atribuído à formação de cinzas de argila, as quais atuam como barreiras no transporte de massa e permanecem como isolantes entre a massa de polímero e a superfície, onde a combustão do polímero acontece.<sup>39</sup> Além disso, a presença da argila dificulta a difusão de produtos voláteis de decomposição, no interior dos nanocompósitos.

Greesh e colaboradores, demonstraram em recente trabalho que nanocompósitos de poliestireno (PS) e argila montmorillonita sódica (Na-MMT) funcionalizada com 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato (MMPTMS), em diferentes concentrações de argila, apresentaram maior estabilidade térmica que o PS puro.<sup>39</sup> Além disso, a temperatura inicial de decomposição aumentou em função do aumento do teor de argila funcionalizada. A Figura 3.2 mostra a comparação entre os termogramas dos nanocompósitos de PS e argila modificada, em relação ao PS puro, evidenciando um aumento da estabilidade térmica de todos os nanocompósitos.

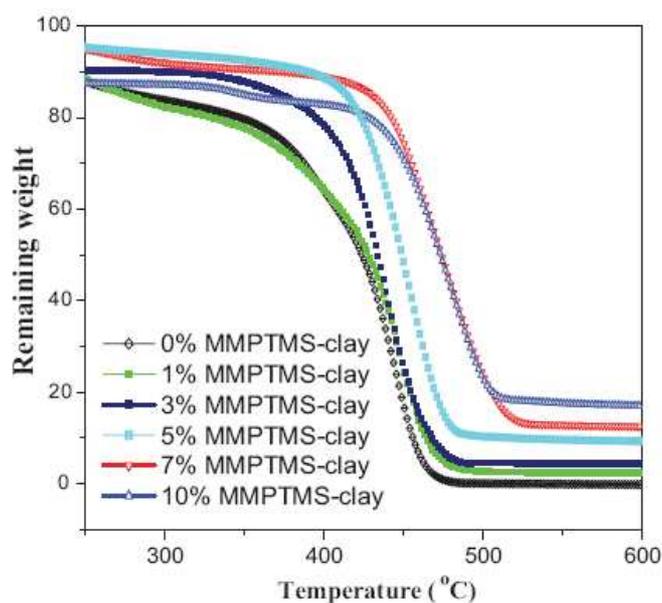


Figura 3.2 - Estabilidade térmica de nanocompósitos PS/argila à diferentes concentrações e 0% de argila como referência.<sup>39</sup>

### 3.2.3. Propriedades de Barreira

De modo geral, nanocompósitos poliméricos são caracterizados pelo grande aumento nas suas propriedades de barreira. Esta propriedade pode ser explicada pelo conceito de

caminho tortuoso, ou seja, quando nanopartículas são incorporadas a um polímero, as moléculas permeantes são obrigadas a percorrer no interior da matriz polimérica um caminho randômico, difundindo-se a partir de um caminho tortuoso.<sup>40</sup>

De acordo com o modelo proposto por Nielsen,<sup>41</sup> a permeabilidade do gás no interior do nanocompósito é uma função do comprimento e da largura das nanopartículas, bem como da sua fração de volume na matriz polimérica:

$$\tau = d'/d = 1 + (L/2W)\phi_s \quad (1)$$

onde  $\tau$  é o fator de tortuosidade,  $d'$  é a distância atual,  $d$  é a mínima distância que o penetrante deveria percorrer na ausência de barreiras,  $L$ ,  $W$  e  $\phi_s$  são o comprimento, a largura e a fração de volume das nanopartículas, respectivamente. A Figura 3.3 mostra um modelo proposto para um caminho tortuoso de moléculas no interior de um nanocompósito polimérico.

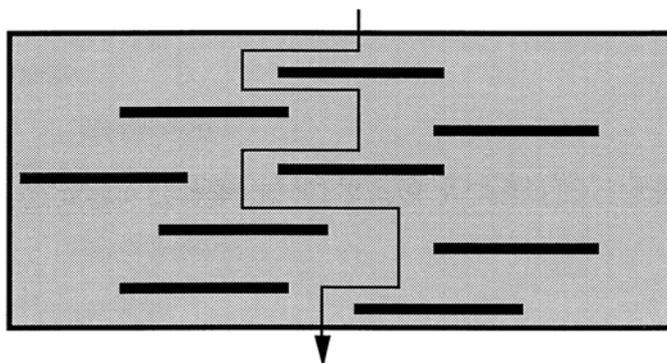


Figura 3.3 - Modelo proposto para um caminho de difusão tortuosa no interior de um nanocompósito polímero-argila, quando usado como barreira de gás.<sup>41</sup>

#### 3.2.4. Resistência à chama

O aumento da resistência à inflamabilidade é uma das propriedades notadas em materiais envolvendo polímeros e argilas. Algumas explicações científicas para este aumento da resistência à chama envolvem a formação de carbono estável/nanoplatelets na superfície do nanocompósito. Esta superfície atua então como uma proteção no interior do material, impedindo a regeneração contínua da superfície e do combustível disponível para continuar o processo de combustão.<sup>1</sup>

Estudos recentes realizados por Gilman e colaboradores através de calorimetria de Cone para vários polímeros e seus nanocompósitos exibiram redução na flamabilidade para todos os nanocompósitos testados em relação às matrizes puras.<sup>42</sup> Uma das principais vantagens da utilização de nanopartículas nesses testes, reside na redução de aditivos de retardo de chama que necessitam ser incorporados no preparo desses compostos. A Tabela 3.1. apresenta os dados dos ensaios de calorimetria de cone para esses materiais.

Tabela 3.1 -. Dados de calorimetria de cone para vários polímeros e seus nanocompósitos.<sup>42</sup>

Amostra (Estrutura)	% Quantidade de resíduo ( $\pm 0,5$ )	Pico HRR (kW/m <sup>2</sup> )	Média HRR (kW/m <sup>2</sup> )	Média H <sub>c</sub> (MJ/Kg)	Média SEA (m <sup>2</sup> /Kg)	Média do Rendimento de CO (Kg/Kg)
N6	1	1010	603	27	197	0,01
N6 nanocompósito com 2% (delaminado)	3	686 (32)	390(35)	27	271	0,01
N6 nanocompósito com 5% (delaminado)	6	378 (63)	304 (50)	27	296	0,02
PS	0	1120	703	29	1460	0,09
PS (mistura de silicato com 3%) – imiscível	3	1080	715	29	1840	0,09
PS nanocompósito com 3% (intercalado/delaminado)	4	567 (48)	444 (38)	27	1730	0,08
PP grafitado com anidrido maleico	5	1525	536	39	704	0,02
PP grafitado com anidrido maleico (nanocompósito com 2% - intercalado/delaminado)	6	450 (70)	322 (40)	44	1028	0,02
PP grafitado com anidrido maleico (nanocompósito com 4% - intercalado/delaminado)	12	381 (75)	275 (49)	44	968	0,02

Fluxo de calor = 35 kW/m<sup>2</sup>; H<sub>c</sub> = calor específico de combustão; SEA = área específica de extinção; Pico HRR = razão de perda de massa.

### 3.3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são uma classe de argilas aniônicas nanoestruturadas bidimensionalmente, naturais ou sintéticas. O HDL de ocorrência natural mais comumente conhecido é a hidrotalcita, cuja fórmula química é Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·0,4H<sub>2</sub>O. A hidrotalcita é o primeiro mineral desse grupo cuja estrutura e propriedades foram estudadas extensivamente e freqüentemente aparece como o representante dessa classe de argilas aniônicas. Por isso, os HDLs são conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita.<sup>43</sup>

A representação esquemática da estrutura de um HDL é mostrada na Figura 3.4. Essencialmente, os HDLs podem ser descritos como estruturas baseadas em lâminas do tipo brucita, carregadas positivamente. Essas camadas de brucita consistem estruturalmente em octaedros, com as bordas compartilhadas. Cada octaedro é formado por cátions divalentes, parcialmente substituídos por cátions trivalentes, coordenados por seis íons OH<sup>-</sup>. A fórmula

geral de um HDL pode ser escrita como  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$ , onde  $M^{II}$  é um íon metálico divalente como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $M^{III}$  é um íon metálico trivalente como  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  e  $A^{n-}$  é um ânion como  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ou um ânion orgânico. Os cátions di e trivalentes ocupam posições nos octaedros das camadas dos hidróxidos. Devido à substituições isomórficas na estrutura desses compostos, é gerado um excesso de cargas positivas nos octaedros da brucita, as quais são balanceadas pela intercalação de ânions na região hidratada interlamelar desses materiais cristalinos.<sup>44</sup> Apesar de uma vasta gama de valores de  $x$  fornecidos a estrutura dos HDLs, a fase pura das argilas aniônicas (HDLs) é geralmente obtida para valores limitados como  $0,2 \leq x \leq 0,33$ .<sup>43</sup>

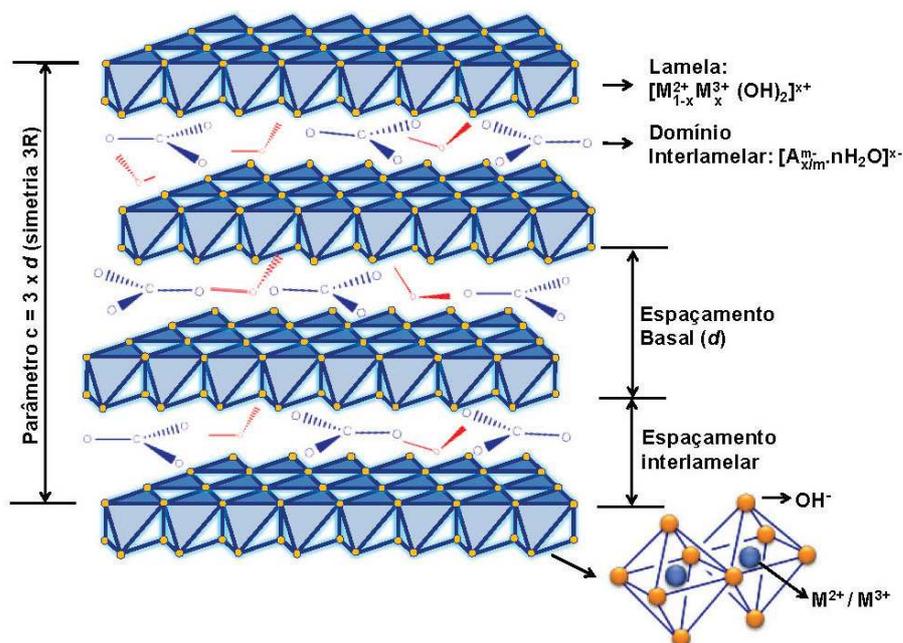


Figura 3.4 – Representação esquemática da estrutura de HDLs.<sup>44</sup>

As nanoestruturas do tipo hidrotalcita destacam-se em relação às argilas catiônicas na sua composição homogênea, a qual permite a obtenção de compostos com um nível mínimo de impurezas. Além disso, a densidade de carga nas folhas das hidroxilas nos HDLs variam entre  $0,25 - 0,33 \text{ Cm}^{-2}$  (tão elevados quanto na mica, um outro tipo de filossilicato 1:1, que é de  $0,32 - 0,34 \text{ Cm}^{-2}$ ),<sup>45</sup> a qual é muito maior quando comparada às demais argilas catiônicas, tanto sintéticas quanto naturais. Pelo fato de apresentarem fraca ligação interlamelar, essas estruturas exibem excelente capacidade para acomodar ânions orgânicos e inorgânicos.<sup>46</sup> A região interlamelar pode ser considerada como um micro-vaso, capaz de permitir sucessivas

trocas de ânions a partir de processos de trocas iônicas.<sup>47</sup> Assim, o notável comportamento dos HDLs é a sua alta reatividade em relação aos ânions orgânicos, os quais podem trocar em torno de 80 – 100% com os ânions interlamelares do HDLs.<sup>45</sup>

### **.3.1. Métodos de síntese de hidróxidos duplos lamelares**

Os HDLs podem ser considerados uma classe de materiais de fácil preparação, além de oferecer um custo relativamente baixo para a síntese. Muitos são os métodos de preparação desses compostos, sendo que os mais utilizados para esse fim são: (a) Por co-precipitação; (b) pelo método da uréia; (c) por re-hidratação; (d) por troca iônica e (e) por cristalização hidrotérmica.<sup>46</sup>

Co-precipitação: É o método mais comumente usado. Este método envolve a co-precipitação de pares selecionados de íons metálicos, a partir de suas soluções aquosas, por soluções diluídas de NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>.<sup>48-50</sup> O pH do meio reacional é mantido entre 8-10, dependendo da natureza dos íons metálicos. A fim de obter-se um produto com alta cristalinidade, a suspensão obtida é submetida a um tratamento hidrotérmico por um longo período.

Método da uréia: A homogênea precipitação promovida pelo método da uréia permite a obtenção de HDLs com alto grau de cristalinidade, com tamanhos homogêneos e formas hexagonais bem definidas.<sup>51</sup> O método faz uso de uma solução aquosa de uréia e íons do metal desejado, em razões molares previamente calculadas. Essa solução é aquecida até a temperatura de 90 °C e mantida sob refluxo por 24 a 36 horas. A molécula de uréia nessa temperatura é facilmente hidrolisada, formando cianato de amônio, o qual rapidamente se decompõe em carbonato de amônio. Este, por sua vez, conduz à precipitação dos hidróxidos dos metais desejados, tendo como ânion interlamelar o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Re-hidratação: Muitos HDLs possuem o chamado “efeito de memória”, ou seja, regeneram a sua estrutura cristalina lamelar a partir da forma calcinada, na presença de uma solução aquosa contendo os ânions desejados.<sup>52</sup> Esta propriedade é freqüentemente usada para modificar HDLs com diferentes tipos de ânions intercalantes. De maneira geral, HDLs contendo ânion carbonato são calcinados à uma temperatura entre 350-800 °C, por algumas horas. O óxido misto do metal (mais precisamente uma mistura sólida de dois óxidos metálicos) é então disperso em uma solução aquosa contendo o ânion de interesse. Essa

dispersão é agitada mecanicamente por um determinado período (que pode variar de 2 a 12h), à temperatura ambiente, até o completo processo de regeneração do HDL.<sup>53</sup>

Troca iônica: O método da troca iônica apresenta a vantagem de trocar ânions interlamelares presentes em HDLs por outras espécies aniônicas. Usualmente, o HDL original ou calcinado é disperso em uma solução aquosa da espécie aniônica desejada e a dispersão é agitada à temperatura ambiente por várias horas. Esse método é o melhor caminho para sintetizar hidrotalcitas contendo outros ânions que não seja o carbonato, devido à grande afinidade do  $\text{CO}_3^{2-}$  pela região interlamelar da argila aniônica.<sup>43</sup> A Tabela 3.2 apresenta uma lista com a afinidade de diferentes ânions pela hidrotalcita.<sup>54</sup> Ânions divalentes são mais fortemente retidos nas intercamadas que os ânions monovalentes, sendo o ânion carbonato o mais tenazmente retido de todos.

Tabela 3.2 – Afinidade dos diferentes ânions pela hidrotalcita<sup>54</sup>

---

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

---

Cristalização hidrotérmica: Finalmente, o método por cristalização hidrotérmica envolve a cristalização de um precursor amorfo  $\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  na presença de um óxido  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  adequado, atuando este último como um agente de cristalização.<sup>55</sup> O precursor  $\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  é um óxido hidratado amorfo do componente metálico trivalente do HDL enquanto que o  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  é um óxido básico do componente metálico divalente. O processo de cristalização hidrotérmica é realizado a partir de uma suspensão aquosa desses dois óxidos metálicos, em um sistema pressurizado à temperatura acima de 100 °C, variando de 7 a 42 dias.<sup>43</sup>

### **3.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES**

#### **3.4.1. Preparação de nanocompósitos poliméricos**

Destacam-se três métodos principais para a obtenção de nanocompósitos poliméricos com HDLs: (a) Mistura no estado fundido; (b) polimerização *in situ* e (c) obtenção em solução.

#### **3.4.1.1. Mistura no estado fundido**

A técnica de mistura no estado fundido é o mais popular e econômico método para a obtenção de termoplásticos e nanocompósitos baseados nesses materiais. É um processo mais simples que a polimerização *in situ*, pois permite que os nanocompósitos sejam formulados diretamente na extrusora ou na câmara de mistura, sem o necessário envolvimento da produção da resina, sendo compatível com a maioria dos processos industriais.<sup>3</sup>

O processo consiste em misturar o HDL organofuncionalizado com a matriz polimérica no estado fundido. Se houver afinidade entre o polímero e a argila, as macromoléculas irão difundir entre as lamelas da argila, produzindo uma estrutura intercalada e/ou esfoliada.<sup>56</sup> De modo geral, as condições de cisalhamento e o fluxo extensional ou elongacional a que são submetidas o material dentro da extrusora aumentarão a possibilidade de se obter um nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada.<sup>57</sup>

#### **3.4.1.2. Polimerização *in situ***

A maioria dos nanocompósitos poliméricos esfoliados tem sido preparada usando-se a técnica de polimerização *in situ*, uma vez que é possível escolher os reagentes e definir as rotas de polimerização mais adequadas de maneira a se obter uma boa afinidade entre o polímero e o HDL modificado.<sup>58</sup> O método consiste em dispersar a argila no monômero (ou solução do monômero) que se deseja polimerizar. O monômero migra para as galerias da argila, causando o inchamento das lamelas. A polimerização ocorre a partir do interior das camadas do HDL, onde ocorre a delaminação dessas estruturas e nanocompósitos com bom nível de dispersão da argila são obtidos.<sup>59</sup>

A polimerização pode ser iniciada tanto por calor quanto por radiação, pela difusão de um iniciador adequado ou de um iniciador orgânico ou ainda, pela presença de um catalisador fixado dentro das intercamadas, antes da etapa de expansão interlamelar com o monômero.

#### **3.4.1.3. Obtenção em solução**

Argilas organofuncionalizadas podem ser esfoliadas parcial ou completamente quando imersas em um solvente adequado. Se o polímero desejado for capaz de ser dissolvido neste

determinado solvente, é possível misturar polímero e carga numa mesma solução. As moléculas do polímero tendem a se adsorver na superfície das lamelas dispersas e o solvente pode ser removido por evaporação. Após a remoção do solvente, as lamelas da argila tendem a se reorganizarem em tactóides, intercalados pelo polímero.<sup>58</sup> Deve ser feita uma escolha adequada do solvente e do modificador da argila em função do polímero a ser estudado, pois em alguns casos, o processo de intercalação não ocorre pois o solvente se adsorve na argila preferencialmente ao polímero.<sup>60</sup>

### 3.4.2. Hidróxidos duplos lamelares organofuncionalizados

A modificação e funcionalização adequada de HDLs a partir da intercalação de diferentes ânions orgânicos é de grande interesse da sociedade acadêmica e da indústria. Entre as aplicações pode-se mencionar inúmeros cromóforos com importantes propriedades fotoquímicas e fotofísicas,<sup>61-62</sup> fármacos ou ânions moleculares usados na preparação de cosméticos (bloqueadores solares, cremes, antioxidantes)<sup>63-64</sup> e espécies aniônicas compatíveis com cadeias poliméricas a fim de obter-se nanocompósitos poliméricos com propriedades atrativas.<sup>65-67</sup>

Para que ocorra uma dispersão homogênea dessas nanopartículas de HDLs no polímero, deve haver uma compatibilidade mínima entre matriz polimérica e a carga inorgânica.<sup>23</sup> Uma estratégia para aumentar esta interação e permitir que ela seja termodinamicamente estável, é melhorar a adesão interfacial entre as duas fases pelo ancoramento de espécies aniônicas moleculares ativas, as quais deverão ser compatíveis com o polímero e com a superfície da fase inorgânica.<sup>68</sup>

A Figura 3.5 exemplifica esta estratégia. Ela apresenta um padrão de XRD de um HDL de Mg-Al puro (obtido por co-precipitação) e de um HDL modificado com dodecil sulfato (DDS).<sup>51</sup> O padrão de XRD mostra uma argila com alta cristalinidade. Além disso, a posição do pico basal (003) indica o espaçamento das lamelas da argila ( $d_{003}$ ), calculado como 0.76 nm para a argila original, enquanto que para a argila modificada, a posição do pico basal (003) é de 2.57 nm, após a modificação. Tal resultado mostra que a troca aniônica com o dodecilsulfato foi alcançada.

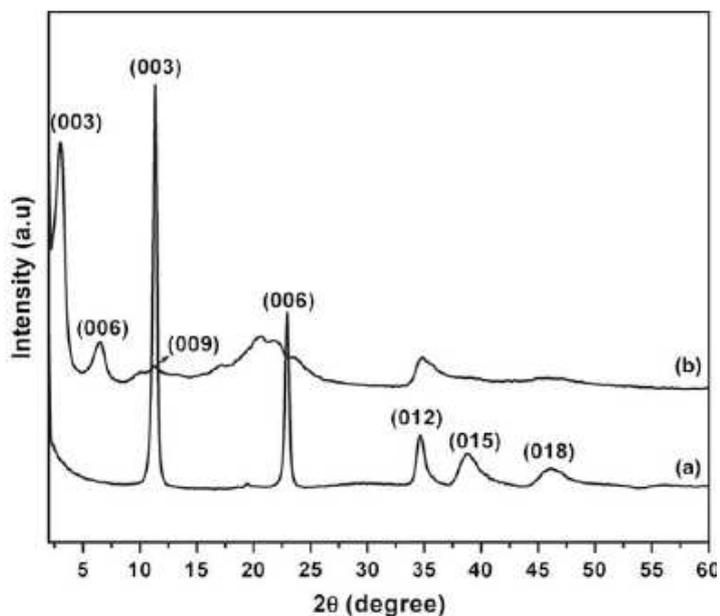


Figura 3.5 - Padrão de XRD de (a) HDL de Mg-Al puro e (b) de HDL de Mg-Al modificado com DDS.<sup>51</sup>

A completa delaminação da argila é vista como um excelente benefício para uma gama de aplicações. No entanto, a questão de que a melhoria das propriedades mecânicas do nanocompósito só será atingida se houver uma total esfoliação da carga mineral, é ainda controverso. Dessa forma, modificações químicas que promovam uma forte adesão e uma boa interação entre a nanocarga e o polímero, são ainda excelentes alternativas que podem resultar em estruturas com forte adesão interfacial, auxiliando também a tão desejada dissipação de energia requerida pela delaminação.<sup>23</sup>

Dependendo da polaridade e do sistema polímero-nanocarga, diferentes espécies orgânicas podem ser usadas. A preparação de hidrotalcitas funcionalizadas com ânion hidrofóbicos e hidrofílicos e sua utilização como nanocargas em polímeros hidrofóbicos e hidrofílicos tem sido estudada. Myata e Kumura<sup>69</sup> foram os pioneiros em relatar a troca de ânions interlamelares por íons orgânicos (ânions de ácidos dicarboxílicos).

A modificação de HDLs usando-se derivados de ácidos alifáticos monocarboxílicos e dicarboxílicos e de ácidos aromáticos podem ser encontrados na literatura. Meyn e colaboradores estudaram inúmeras reações de troca entre ânions interlamelares inorgânicos e vários tipos de tipos de ânions de ácidos carboxílicos (mono e dicarboxílicos) e aromáticos.<sup>45</sup> Os efeitos da organofuncionalização nas propriedades das argilas aniônicas estão relacionados intimamente ao tamanho e ao tipo de cadeia presentes nos ânions. Íons interlamelares são

facilmente trocados por ânions de ácidos graxos, ocasionando um aumento na distância interlamelar das argilas.

A Tabela 3.3. mostra em detalhes 5 tipos de HDLs cujos espaçamentos basais ( $d_{003}$ ) variam entre 7,8 e 10,4 Å.<sup>45</sup> Todas as argilas derivadas de ânions de ácidos mono e dicarboxílicos sofreram um aumento linear de seu espaçamento basal ( $d_{003}$ ) em função do aumento do comprimento da cadeia do ânion. Devida à sua menor área equivalente, as moléculas de cadeia mais longas não se dobram na superfície interlamelar, mas orientam-se formando mono ou bicamadas moleculares, o que ocasiona o aumento do espaçamento das galerias das argilas.<sup>45</sup>

Tabela 3.3 – Espaçamentos basais (em Angstroms) de HDLs com diferentes ânions interlamelares trocados por ânions de diferentes ácidos carboxílicos.<sup>45</sup>

Ânion	Zn-Cr	Zn-Al	Mg-Al	Ca-Al	Li-Al
<b>Carboxilato</b> $C_nH_{2n+1}CO_2^-$	8,9	8,9	7,8	10,4	8,9
$n = 0$	11,2		*		
$n = 10$	23,6		23,0		
$n = 18$	31,6		31,6		
<b>Dicarboxilato</b> $C_nH_{2n}(CO_2)_2$					
$n = 0$	9,9	9,9	*		
$n = 2$	12,2	12,0	12,1		
$n = 8$	18,0	18,2	18,2		
<b>Succinato</b>	12,2	12,0	12,1		
<b>Tartarato</b>	12,1	12,2	12,2	*	*
<b>Citrato</b>	12,1	12,1	12,2	12,1	12,1
<b>Diglicolato</b>	12,2	12,2	12,2	11,9	12,2
<b>Maleato</b>	13,2	13,0	13,0	*	13,2
<b>Benzoato</b>	15,5	15,4	15,4	*	15,2
<b>Ftalato</b>	15,0	14,9	15,0	14,7	14,9
<b>Salicilato</b>	15,4	17,4	*	*	14,1
<b>Antranilato</b>	15,5	13,3	15,4	*	14,4
<b>Tereftalato</b>	14,0	14,1	14,3	13,2	14,1

\* Nenhuma reação observada dentro de vários dias a 65°C.

Particularmente, ânions aromáticos como benzoato, tereftalato, salicilato e succinato promovem uma expansão das lamelas com uma mesma extensão ( $d_{003}$  entre 15,0 -15,5 Å). A ligação fenila-COO<sup>-</sup> das espécies hospedeiras é quase perpendicular às camadas, de tal forma que moléculas de água alojam-se em planos adjacentes às camadas da argila juntamente com os grupos -COO<sup>-</sup>, formando na região interlamelar uma monocamada dessas espécies, o que causa um espaçamento basal do HDL bem menor em relação ao espaçamento ocasionado por ânions de cadeias longas.<sup>65</sup>

Constantino e colaboradores prepararam com sucesso nanocompósitos de polietileno usando hidrotalcitas de Zn e Mg, modificadas pela inserção de estearato e 1-adamantanocarboxilato (cujas estruturas estão demonstradas na Figura 3.6), mostrando a utilização de ânions alifáticos hidrofóbicos na obtenção de nanocompósitos poliméricos.<sup>70</sup>

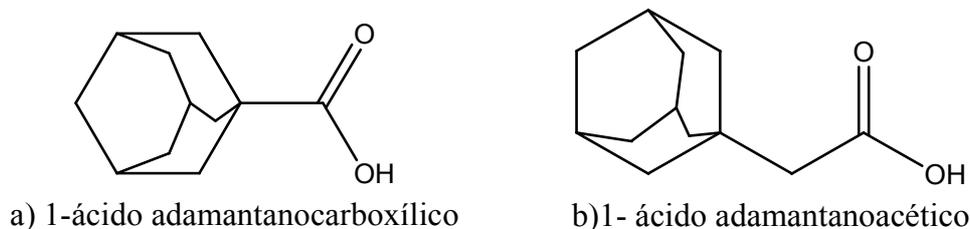


Figura 3.6 – Estruturas do (a) 1-ácido adamantancarboxílico e (b) 1-ácido adamantano acético.

A Figura 3.7 exibe um modelo computacional com o mais provável arranjo para a inserção de ácido adamantancarboxílico e adamantano acético entre as lamelas da hidrotalcita.<sup>70</sup>

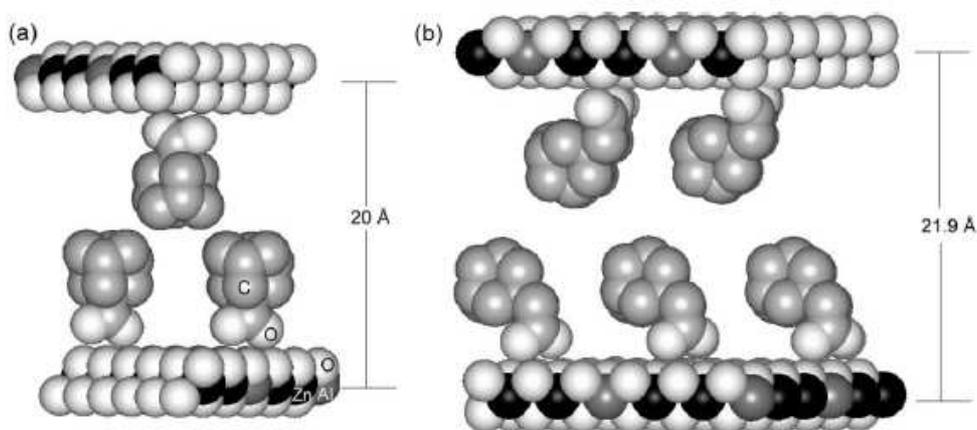


Figura 3.7 – Modelo computacional para os prováveis arranjos de (a) 1-ácido adamantancarboxílico e (b) 1-ácido adamantanoacético entre as lamelas da hidrotalcita.<sup>70</sup>

Sun e seu grupo de pesquisa<sup>71</sup> intercalaram em HDLs de Zn-Al via reação de coprecipitação, ânions aromáticos derivados do ácido cinâmico e do ácido *p*-metoxicinâmico, considerados excelentes absorventes orgânicos de raios ultravioleta. A Figura 3.8 mostra a estrutura desses ânions.

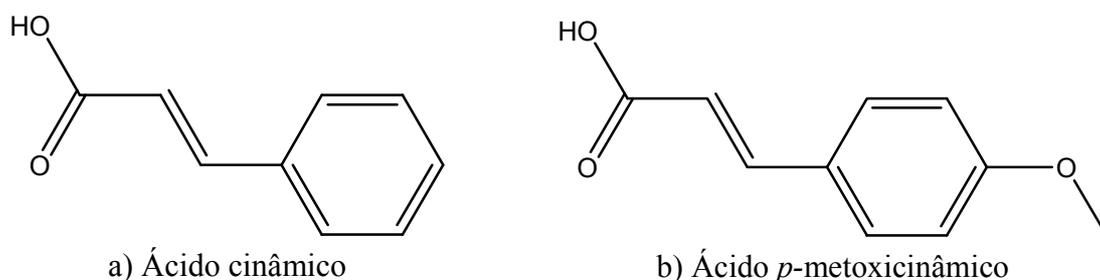


Figura 3.8 – Estruturas do (a) ácido cinâmico e (b) ácido *p*-metoxicinâmico.

O espaçamento basal dos derivados intercalados com ácido cinâmico e ácido *p*-metoxicinâmico foi  $d_{003} = 1,80$  nm e  $d_{003} = 2,02$ nm, respectivamente, para os compostos, um valor muito maior que o espaçamento basal da argila pura ( $d_{003} = 0,89$  nm). A Figura 3.9 mostra uma representação esquemática dos HDLs intercalados com os respectivos ânions aromáticos.<sup>71</sup>

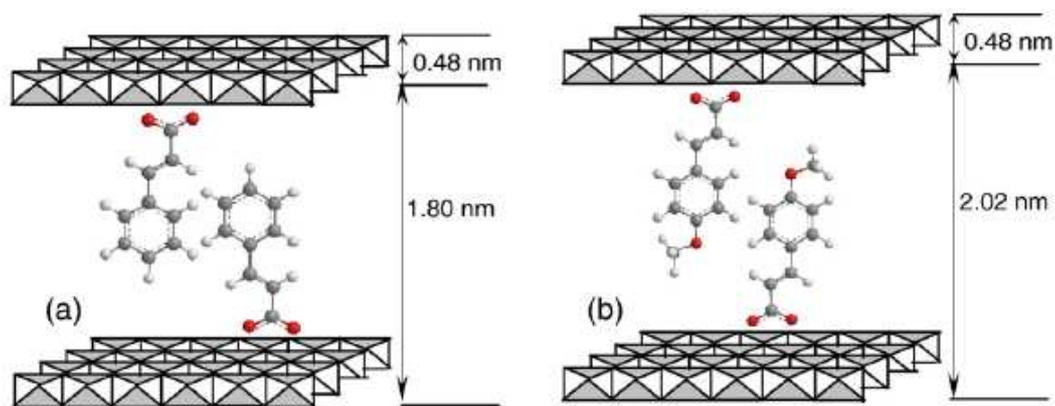


Figura 3.9 – Representação esquemática dos produtos intercalados: (a) HDL de Zn-Al com ácido cinâmico e (b) HDL de Zn-Al com ácido *p*-metoxicinâmico.<sup>71</sup>

### 3.4.3. Nanocompósitos poliméricos com hidróxidos duplos lamelares

Nas últimas décadas, as pesquisas relacionadas aos nanocompósitos poliméricos foram impulsionadas devido às potenciais aplicações em diversas áreas, principalmente aquelas que enfatizam a melhoria das propriedades mecânicas, permeabilidade à gás, retardo de chamas, entre outras.<sup>72-76</sup>

A busca por compostos apropriados capazes de permitir a obtenção de materiais inovadores com nanoestrutura ordenada e propriedades especiais, de interesse em muitos campos de pesquisa aplicada, vem atualmente direcionando seu foco na utilização de HDLs como nanocargas na preparação de nanocompósitos poliméricos.<sup>68</sup>

Considerando-se o recente desenvolvimento dos HDLs, o seu uso como nanocargas vem representando um emergente domínio de aplicações, uma vez que estes compostos apresentam vantagens em relação às argilas catiônicas, devido à sua versatilidade na composição química e na densidade ajustável, permitindo assim, múltiplas interações com diversos polímeros.<sup>77</sup>

A Tabela 3.4 exemplifica alguns tipos de nanocompósitos poliméricos com diferentes matrizes de HDLs preparados por métodos distintos.<sup>9</sup>

Tabela 3.4 – Nanocompósitos poliméricos com HDLs preparados por diferentes métodos.<sup>9</sup>

Matriz de HDL	Polímero	Método	<i>d</i> (Å)
$Mg_{0.74}Al_{0.26}(OH)_2(CO_3)^{2-}_{0.13}(NO_3)^{-}_{0.006} \cdot 0.32H_2O$	Poli( $\alpha,\beta$ )aspartato	a,b	9,0
$Mg_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2(\text{tereftalato})^{2-}_{0.17} \cdot nH_2O$	PS	a	23,3
$Mg_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2(NO_3)^{-}_{0.33} \cdot nH_2O$	Poliacrilato	a	13,4
$Cu_{0.66}Cr_{0.33}(OH)_2(Cl)^{-}_{0.33} \cdot 1.14H_2O$	PEG	b	30,1
$Cu_{0.66}Cr_{0.33}(OH)_2(\text{tereftalato})_{0.17} \cdot nH_2O$	PANI	a	13,3

PS = Poliestireno, PEG = Polietilenoglicol, PANI = Polianilina. <sup>a</sup> Polimerização *in situ*. <sup>b</sup> Reação direta com o polímero

Recentemente, Lonkar e seu grupo de pesquisa tiveram excelentes resultados na obtenção de nanocompósitos de polipropileno (PP) no estado fundido, usando HDLs de Mg-Al modificados com ânion dodecil sulfato e PP enxertado com anidrido maleico. O anidrido maleico atua como um agente compatibilizante muito efetivo na dispersão da argila na poliolefina.<sup>24</sup>

#### 3.4.4. Características morfológicas de nanocompósitos poliméricos com HDLs

Em nanocompósitos poliméricos, a completa esfoliação das lamelas da argila resulta no desaparecimento dos picos de máxima difração nos padrões de XRD. Entretanto, isto também pode ocorrer devido à algumas outras situações, tais como, baixa concentração do teor de argila ou defeitos cristalinos existentes nos materiais.

A presença das reflexões basais da argila nos difratogramas de alguns nanocompósitos indica que a estrutura da argila não foi totalmente esfoliada. Informações a respeito da cristalinidade e da expansibilidade das lamelas da argila em função do tipo de intercalante utilizado no processo, podem ser obtidas a partir dessa análise.

O alto grau de esfoliação de argilas aniônicas em nanocompósitos poliméricos tem sido relatado por vários grupos de pesquisa.<sup>25, 78-80</sup> Quando a técnica da polimerização *in situ* é utilizada na preparação de nanocompósitos, o grau de esfoliação dos produtos em função do teor de argila modificada adicionada pode ser acompanhada por análises de XRD.

A Figura 3.10 revela a variação da separação interlamelar de nanocompósitos de poliestireno (PS) com HDL de Zn-Al organofuncionalizado com dodecilsulfato (ZnAl(DS)) em função da variação da concentração de HDL organofuncionalizado.<sup>80</sup>

Os resultados mostram que há um equilíbrio entre estruturas intercaladas e esfoliadas nos nanocompósitos obtidos, com direcionamento à esfoliação em função da diminuição do teor de HDL. A completa esfoliação dos nanocompósitos contendo 5 e 10 wt% de argila pode ser avaliada pela perda das reflexões basais nos padrões de XRD.

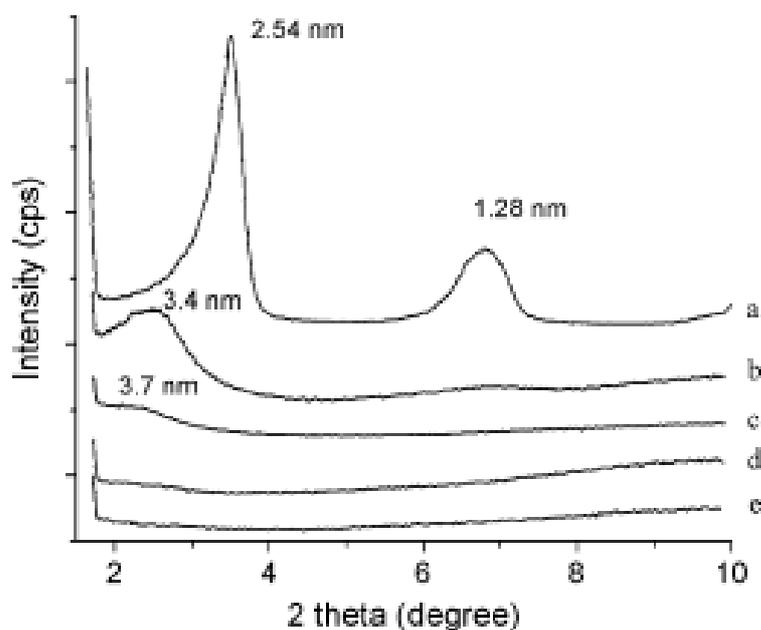


Figura 3.10 - Mudanças nos padrões de XRD com diferentes teores de HDL de Zn-Al modificado com dodecilsulfato (ZnAl(DS)) em nanocompósitos de PS/HDL: (a) 100 wt%, (b) 50wt%, (c) 20wt% , (d) 10wt%, (e) 5wt%.<sup>80</sup> Os valores são comparativos.

As análises de micrografias de TEM de nanocompósitos poliméricos com HDL apresentam informações diretas sobre a natureza da dispersão da argila no material. Em nanocompósitos esfoliados as partículas dispersas existem como lamelas esfoliadas ou pequenos tactóides (empilhamento de um pequeno número de lamelas únicas). No caso de nanocompósitos intercalados, há uma tendência de formação de agregados ou de estruturas fisicamente associadas.

A polaridade da matriz polimérica influencia de maneira significativa a dispersão da argila no meio. Isso pode ser melhor compreendido a partir da Figura 3.11, onde imagens de TEM de nanocompósitos de diferentes matrizes poliméricas contendo 5 wt% de HDL organofuncionalizado são comparadas. No caso de matrizes polares como Polimetilmetacrilato (PPMA), percebe-se uma completa esfoliação das lamelas do HDL, enquanto que em matrizes apolares como PPI e PS, as nanopartículas de HDL são predominantemente intercaladas.

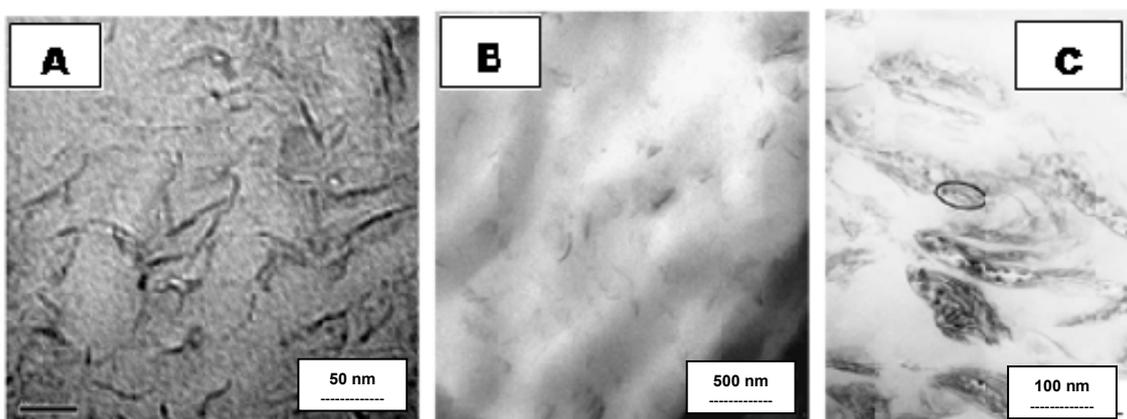


Figura 3.11 – Micrografias de TEM mostrando a dispersão das partículas de HDL em diferentes polímeros: (a) PPMA;<sup>78</sup> (b) PPI<sup>51</sup> e (c) PS<sup>80</sup>, com 5 wt% de HDL. As barras de escala estão indicadas nas figuras.

O método de preparação dos nanocompósitos também é um fator que tem ação direta sobre a cristalinidade e a morfologia das nanopartículas de HDLs dispersas no polímero. A Figura 3.12 demonstra as características morfológicas de nanocompósitos de poliestireno sulfonato (PSS) com HDL de Zn-Al, preparados por diferentes métodos: polimerização *in situ*, reconstrução, troca direta e re-estruturação.<sup>9</sup>

Observa-se que, independentemente do método utilizado na preparação dos nanocompósitos, há uma modificação não somente na cristalinidade, mas também na dimensão e na morfologia dos nanocompósitos, após a intercalação do polímero, quando comparado com o HDL original (não mostrado nessa dissertação).

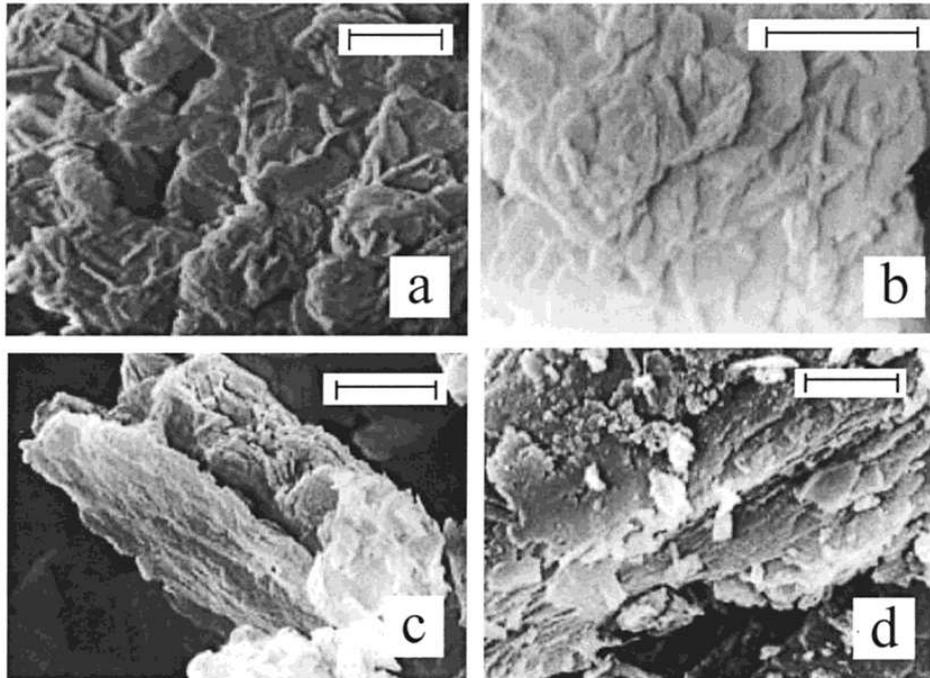


Figura 3.12 - Imagens de SEM de nanocompósitos de poliestireno sulfonato (PSS) e HDL de Zn-Al preparados via (a) polimerização *in situ*; (b) reconstrução; (c) troca direta e (d) re-estruturação. A barra representa 2  $\mu\text{m}$ .<sup>9</sup>

### 3.4.5. Propriedades gerais dos nanocompósitos poliméricos com HDLs

Em geral, quando comparados com os compósitos poliméricos convencionais, os nanocompósitos poliméricos exibem aumentos significativos em diferentes propriedades, a uma concentração bem menor de nanocarga. Comparados aos compósitos convencionais, os nanocompósitos diferem em alguns aspectos, tais como tamanho da carga dispersa, natureza e extensão das interações polímero-partícula, entre outros.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos estão relacionadas basicamente com a sua nanoestrutura, a qual por sua vez está diretamente relacionada à esfoliação e à dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica. Uma boa dispersão das lamelas do HDL no polímero geralmente aumenta o módulo de Young, o módulo de armazenamento e a resistência à tração, mas pode também reduzir a ductilidade e a resistência de impacto quando comparados aos polímeros puros.<sup>81-82</sup>

A Tabela 3.5 apresenta resumidamente os efeitos de nanopartículas esfoliadas de HDL de Zn-Al modificado com dodecilsulfato, sobre as propriedades de tração, tais como módulo de Young, tensão no escoamento e tensão e alongamento na quebra, de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) preparados pela adição de 2, 5, 10 e 20 wt%

de argila organomodificada à matriz polimérica.<sup>83</sup> Um significativo aumento de 59% no módulo de Young foi observado em relação ao PEBD puro, no caso da adição de 20 wt% da argila organofuncionalizada. Entretanto, tanto a tensão quanto o alongamento na quebra diminuíram severamente quando comparados ao PELBD puro. Tais propriedades, entretanto, dependem de dois fatores principais: cristalinidade do polímero e reforço da carga.

Tabela 3.5 – Propriedades mecânicas de PELBD puro e nanocompósitos de PELBD com HDL de Zn-Al organicamente modificado.<sup>83</sup>

Sample code	Young's modulus/MPa	Stress at yield/MPa	Strength at break/MPa	Elongation at break (%)
LLDPE	109.6 ± 5.1	9.10 ± 0.08	21.83 ± 0.12	1620 ± 120
NC2	141.7 ± 6.8	9.27 ± 0.12	20.62 ± 0.19	1570 ± 100
NC5	146.7 ± 7.5	9.63 ± 0.15	19.27 ± 0.12	1430 ± 130
NC10	158.3 ± 8.3	9.21 ± 0.16	16.43 ± 0.15	1180 ± 120
NC20	175.2 ± 8.7	9.02 ± 0.10	12.51 ± 0.14	910 ± 90

O aumento das propriedades térmicas comparado aos polímeros sem carga é outro aspecto muito importante dos nanocompósitos poliméricos contendo HDLs modificados. Muitos compostos recentemente testados forneceram informações de que esses materiais inorgânicos lamelares foram considerados como promissores candidatos ao retardo de chama durante o processo de queima. 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 térmica dos produtos à altas temperaturas.<sup>84-86</sup>

Pode ser observado um exemplo similar na Figura 3.13, a qual representa os resultados de TGA para nanocompósitos de PEBD com vários teores de HDL modificado, em comparação ao PEBD puro.<sup>83</sup> Verifica-se neste caso, que os nanocompósitos mostraram uma velocidade de degradação muito mais lenta abaixo de 400 °C em relação ao polímero puro, cuja velocidade de degradação tornou-se muito rápido acima de 350 °C. Tal melhoria da estabilidade térmica dos nanocompósitos esfoliados pode ser atribuída à dispersão das nanolamelas do HDL na matriz polimérica, promovendo assim, a formação de lamelas carbonizadas na primeira etapa de decomposição.<sup>83</sup>

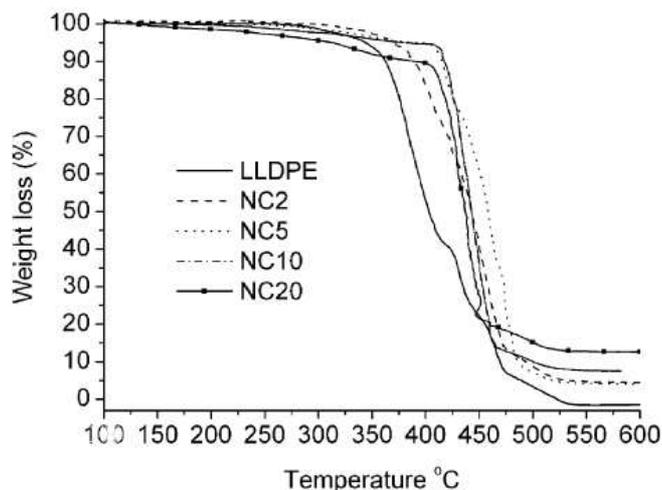


Figura 3.13 - Curvas termogravimétricas de PELBD puro e nanocompósitos de PELBD e HDL de Zn-Al organofuncionalizado, sob fluxo de ar sintético.<sup>83</sup>

### 3.5. CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS UTILIZADOS

#### 3.5.1. Poliestireno como homopolímero

Poliestireno (PS), o precursor da família dos plásticos estirênicos, é um polímero commodity, vínilico, linear e de alto peso molecular, produzido tipicamente via polimerização radicalar a partir do monômero estireno.<sup>87</sup> Sua fórmula química é  $[-CH(C_6H_5)CH_2-]_n$ , onde  $n$  varia entre 800 e 1400.

A principal forma comercial do PS, PS atático (aPS), é amorfa e de alta transparência. Neste polímero, o efeito de enrijecimento da cadeia polimérica pelos grupos fenila adjacentes aumenta a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para um pouco mais de 100°C. Dessa forma, sob condições ambientais, o polímero aparece como um vidro transparente, enquanto que acima da  $T_g$  se torna um líquido viscoso que pode ser facilmente transformado através de técnicas de extrusão ou moldagem por injeção. Devido às suas propriedades únicas, as quais incluem excelente isolamento elétrico e térmico, o poliestireno é um dos polímeros comerciais mais populares.<sup>88</sup>

De forma particular, o poliestireno Cristal (GPPS, abreviatura de *General Purpose Polystyrene*) é um termoplástico de alto peso molecular ( $M_w = 2-3 \times 10^5$  g/mol), atático, duro, rígido e livre de odor e sabor. Seu fácil amolecimento ao calor, sua boa estabilidade térmica e baixo custo, resultam em moldes, extrusões e filmes cujas unidades apresentam um custo

muito baixo. Além disso, suas excelentes propriedades térmicas e elétricas, o tornam um isolante de baixo custo. Atualmente, o poliestireno Cristal é amplamente utilizado em caixas de CD, peças de refrigeradores, embalagens transparentes, espumadas e utilidades domésticas, entre outros.<sup>90</sup>

### 3.5.2. Poliestireno de alto impacto

O poliestireno de alto impacto (HIPS) é um polímero com características bastante singulares. A utilização de borracha no processo de polimerização do estireno leva à obtenção de uma mistura polimérica *in situ*, com domínios discretos de fase borrachosa dispersos em uma matriz contínua de PS. A polimerização borracha-estireno resulta em um produto com propriedades mecânicas sob impacto superiores, o HIPS, quando comparado ao PS e mesmo a blendas de PS e borracha.<sup>91</sup> Esse aperfeiçoamento deve-se principalmente à introdução de um componente amorfo flexível ( $T_g \leq -80^\circ\text{C}$ ) na matriz rígida de PS e a outros fatores, tais como, o grau de ligações cruzadas da borracha, à interação química entre cadeias de PS formadas e cadeias da borracha e às oclusões de fase contínua de PS no interior das partículas de borracha, com aumento da fração volumétrica desta última. Características como teor e tipo de borracha, tamanho e morfologia das partículas, distribuição de massas molares do poliestireno e grau de adesão entre a borracha e a matriz são apenas alguns dos elementos responsáveis pelo elevado desempenho mecânico do HIPS.<sup>91</sup>

O processo comercial atualmente utilizado para a obtenção do HIPS é o de polimerização em massa/suspensão, no qual a borracha é solubilizada pelo monômero estireno. A reação de polimerização é feita através do uso de iniciadores, geralmente peróxido de benzoíla. O teor de borracha em resinas de HIPS comerciais obtidas em processo de polimerização em massa está limitado a 14% em peso devido à alta viscosidade do meio, sendo o conteúdo de borracha normalmente inferior a 10%.<sup>92-93</sup>

As resinas comerciais de HIPS têm sido usadas tanto em processos de moldagem por injeção como por extrusão: As resinas com baixa viscosidade no estado fundido são usadas para aplicações em moldagem por injeção, enquanto que as resinas com alta viscosidade no estado fundido são próprias para aplicações em extrusão. Devido à sua maior resistência ao impacto, o HIPS é usado em peças de maior exigência física em relação ao PS não-tenacificado, como por exemplo, peças de máquinas e veículos, caixas para rádio, televisão e

microcomputadores, grades de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletrônicos, toca-fitas de carro e gabinetes para geladeira.<sup>91</sup>

### **3.5.3. Polipropileno isotático**

O polipropileno isotático (PPi) homopolímero é um termoplástico obtido a partir da polimerização do propeno, na qual utilizam-se catalisadores do tipo Ziegler-Natta com alta atividade e estereoespecificidade.<sup>94</sup> Suas propriedades no estado fundido estão diretamente relacionadas à sua massa molecular e à distribuição da massa molecular do polímero.<sup>95</sup> O PPi apresenta boas propriedades térmicas, mecânicas e físicas quando usado à temperatura ambiente. Possui também baixa densidade, elevado ponto de fusão e rigidez relativamente alta associada a uma boa resistência ao impacto.<sup>96</sup>

Devido ao seu baixo custo, fácil processabilidade e boas propriedades mecânicas, o PPi é um dos polímeros mais usados comercialmente no mundo. Devido à sua gama de propriedades, o PPi apresenta aplicações bem diversificadas, tais como fabricação de fibras e tecidos, obtenção de filmes mono ou bi-orientados, termoformagem de embalagens rígidas, além de ser usado na obtenção de muitos materiais por injeção, como cadeiras, garrafas e outras utilidades domésticas.

## **3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS**

### **3.6.1. Difração de raios-X**

A análise por difração de raios-X (XRD) é uma técnica de análise qualitativa que permite a identificação de estruturas e fases cristalinas de materiais cristalinos, sejam eles naturais ou artificiais. A técnica possibilita também evidenciar os vários tipos de estruturas (ordenadas ou não) que podem aparecer em um material polimérico, permitindo distinguir se esse polímero é cristalino ou amorfo. Em um cristal, unidades de átomos estão paralelamente repetidas em intervalos equidistantes. Quando um retículo cristalino dessa natureza é exposto a um feixe monocromático de raios-X, os átomos presentes nessa estrutura vibram, provocando um efeito de *difração* dos raios-X.<sup>97</sup> Este efeito só é observado se houver uma interferência construtiva (orientação em fase) das ondas difratadas pelos átomos. Para que isso

aconteça, a diferença de caminho óptico dos raios-X incidentes deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda ( $n$ ) da radiação utilizada.

A condição para a existência dos raios-X difratados é a Lei de Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento da radiação monocromática,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação em relação à amostra (Figura 3.14). A obediência à Lei de Bragg leva ao espalhamento dos raios-X difratados em determinados ângulos de difração, originando picos, os quais correspondem aos respectivos planos ( $hkl$ ) da amostra em determinada condição de difração. Dessa forma, a partir da equação de Bragg e, conhecendo-se o comprimento de onda e o ângulo de incidência da radiação utilizada, pode-se determinar a distância interplanar  $d$  associada aos planos  $hkl$  de uma determinada estrutura cristalina.

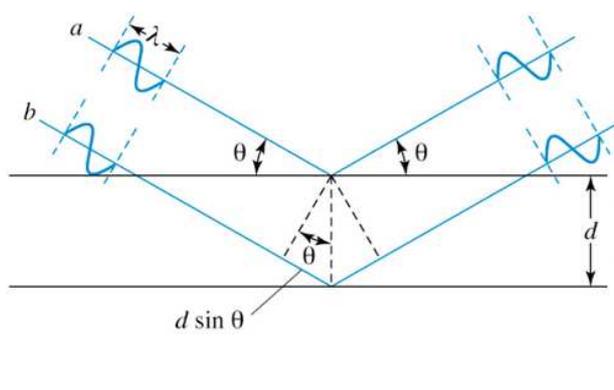


Figura 3.14 - Difração de raios-X por um retículo cristalino (Lei de Bragg).

### 3.6.2. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

A técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS, das iniciais das palavras em inglês *Small Angle X-ray Scattering*) é uma técnica útil para o estudo de estruturas de nanohíbridos devido à natureza desordenada desses materiais e o contraste de densidade eletrônica entre a matriz orgânica e a fase inorgânica.<sup>98</sup> O espalhamento de raios-X acontece em materiais onde há esse contraste. As partículas podem comportar-se como uma solução diluída, caso estejam suficientemente separadas, ou apresentar algum tipo de correlação espacial. Essa técnica pode dar informações estruturais para partículas limitadas a certos tamanhos, aproximadamente entre 10Å e 1000Å, pois quanto maior o tamanho da partícula, menor o ângulo de espalhamento, e assim a medida fica limitada pelo ângulo.

A amplitude de uma onda espalhada elasticamente por um átomo é proporcional a  $e^{iqr}$  onde o vetor de espalhamento  $q$  é  $q=k-k_0$  sendo  $k$  o vetor de onda espalhado e  $k_0$  o vetor de onda incidente e  $r$  é a distância do átomo. Considerando que o ângulo de espalhamento é  $2\theta$  e o comprimento de onda é  $\lambda=2\pi/k$ , o espalhamento de raios-X pode ser experimentalmente determinado como uma função do vetor espalhamento ( $q$ ), cujo módulo é dado pela seguinte equação:

$$q = (4\pi / \lambda) \sin\theta/2 \quad (1)$$

A curva obtida da análise de SAXS é dada pela intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$ . Sistemas que apresentam correlação espacial entre as partículas como é o caso dos materiais nanohíbridos, a curva  $I(q)$  apresenta um pico devido às interferências das ondas espalhadas, e a distância média entre as partículas,  $d$ , pode ser obtida a partir do máximo do pico,  $q_{\text{máx}}$ :

$$d = 2\pi / q_{\text{máx}} \quad (2)$$

### 3.6.3. Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica de materiais poliméricos é usualmente determinada por análise termogravimétrica (TGA). Quando o aquecimento acontece sob um gás inerte (nitrogênio), ocorre uma degradação não-oxidativa, enquanto que o uso de ar ou oxigênio permite a degradação oxidativa dos materiais.<sup>14</sup> A TGA mede a contínua perda de massa de uma pequena quantidade de amostra (cerca de 10 mg) em uma atmosfera controlada (ar ou nitrogênio), à medida que ocorre o aumento de temperatura em uma taxa linear programada.<sup>4</sup> Nesse tipo de análise, a perda de massa é devida a alguns eventos, tais como a volatilização de líquidos e a decomposição e a evolução de gases a partir da decomposição de sólidos. O início da volatilização é proporcional ao ponto de ebulição do líquido e o resíduo que permanece à alta temperatura representa o conteúdo percentual de cinzas na amostra.<sup>99</sup>

O instrumental básico requerido para esse tipo de análise é bastante simples: Uma balança de precisão, forno programável e registrador. Instrumentos modernos, entretanto, são automatizados e incluem um software para o tratamento e a interpretação dos dados. Além

disso, provisões de atmosferas contendo ar, nitrogênio ou oxigênio, podem ser realizadas para cada amostra.

O gráfico obtido neste tipo de análise é um termograma, o qual mostra a perda de massa devido à dessorção dos gases ou decomposição da amostra em função da temperatura. A análise termogravimétrica é de fato, uma técnica bastante simples para analisar quantitativamente o conteúdo de cargas em um determinado polímero, sendo uma ferramenta muito útil no estudo de nanocompósitos poliméricos.

#### **3.6.4. Calorimetria diferencial por varredura**

A técnica da calorimetria diferencial por varredura (DSC) mede a diferença de energia térmica entre uma pequena quantidade de amostra (cerca de 10 mg) e um material de referência, durante um processo no qual tanto a amostra quanto a referência são submetidas a um programa controlado de temperatura. Nessa análise, o diferencial de energia medido corresponde ao conteúdo de calor (entalpia) ou calor específico da amostra.<sup>99</sup>

Esta técnica é frequentemente usada em conjunto com a análise termogravimétrica para determinar se o evento é endotérmico (fusão, vaporização e sublimação) ou exotérmico (degradação oxidativa). É também usada para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), percentual de cristalinidade ( $X_c$ ) e calor de fusão ( $\Delta H$ ) de polímeros, além de permitir o estudo da cinética de reações químicas, como por exemplo, reações de oxidação e decomposição de substâncias.

O equipamento para a análise requer duas células equipadas com termopares, além de um forno programável, com registrador e controlador de gás. A automação é ainda mais ampla devido à natureza mais complicada da instrumentação e da realização dos cálculos.

#### **3.6.5. Microscopia eletrônica por varredura**

Na microscopia eletrônica de varredura (SEM), uma imagem é formada por feixes bem finos de elétrons os quais varrem a superfície de uma amostra, em uma série de linhas e quadros. A qualquer momento, a amostra é bombardeada com elétrons em uma área muito pequena. Tais elétrons podem ser elasticamente refletidos, sem perda de energia (elétrons

retroespalhados), os quais podem ser absorvidos originando elétrons secundários de baixa energia (junto com os raios-X) ou ainda podem ser absorvidos, originando luz visível.

Todos esses efeitos podem ser usados para formar a imagem. Dessa forma, o contraste da imagem será determinado pela morfologia da amostra. Uma imagem de alta resolução pode ser obtida devido ao pequeno diâmetro do feixe de elétrons primário. O microscópio eletrônico de varredura não contém objetivas, lentes intermediárias ou projetores para magnificar a imagem. A magnificação é o resultado da razão entre a área escaneada na amostra e a área da tela da televisão. A microscopia eletrônica de varredura é a melhor e a mais amplamente usada técnica de análise de superfície.<sup>100</sup>

### **3.6.6. Microscopia eletrônica por transmissão**

A análise por microscopia eletrônica por transmissão consiste em direcionar uma amostra (< 200 nm) a um feixe de elétrons altamente focalizado e energético. Essa amostra pode ser um filme ou pode ser uma criofatura de amostra sólida. Os elétrons incidentes interagem com os elétrons do material, produzindo radiação característica. Informações são obtidas a partir de elétrons desviados e não-desviados, elétrons secundários e retroespalhados e fótons emitidos.<sup>100</sup>

Uma vez que o feixe de elétrons consegue atravessar a amostra, a microscopia eletrônica de transmissão permite revelar o interior do material em análise. É, portanto, uma técnica analítica sensível à estrutura interna da espécie (forma, tamanho, distribuição de fases), à sua composição (distribuição dos elementos), à estrutura cristalina das fases e ao caráter dos defeitos cristalinos.

### **3.6.7. Análise dinâmico-mecânica**

A análise dinâmico-mecânica (DMA) mede o módulo dinâmico (em fase ou fora de fase) em um experimento de deformação oscilatória durante uma varredura programada de temperatura à frequências controladas.<sup>101</sup> O intervalo de temperatura varia de -150°C a 300°C, com frequências que oscilam entre 0,033 a 90 Hz. O tamanho das amostras geralmente utilizadas nos testes flexurais são da ordem de 1 mm x 10 mm x 40 mm, sendo ligeiramente inferiores em testes de cisalhamento.

Os termogramas obtidos fornecem informações a respeito do módulo elástico,  $E$ , e  $\tan \delta$ , versus a temperatura. O pico da  $\tan \delta$  é uma medida particularmente discriminatória da  $T_g$ , embora este seja o centro de relaxação, enquanto que no experimento de calorimetria diferencial por varredura, a temperatura de início da relaxação da  $T_g$  é usualmente indicado. Este tipo de análise possui também uma capacidade de multiplexação de freqüências, as quais podem ser usadas para calcular energias de ativação usando-se softwares de superposição tempo-temperatura.

### **3.6.8. Ensaio de dureza**

O ensaio de dureza determina a medida da resistência oposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas, sob carga também determinada. Os índices numéricos de dureza podem representar profundidade de penetração ou valores derivados dessa profundidade de penetração.<sup>102</sup>

### **3.6.9. Ensaio de resistência ao impacto**

O ensaio de impacto Izod mede a energia absorvida pelo material (corpo de prova) quando este é submetido ao impacto (choque mecânico em um espaço de tempo muito curto). O valor de energia gasto para romper o corpo de prova representa o valor quantitativo da resistência ao impacto.

Materiais com elevado valor de tenacidade são classificados como *dúcteis*, apresentando fratura dúctil, enquanto que os materiais que apresentam uma baixa tenacidade são classificados como *frágeis*, pois apresentam fratura frágil. Existem ainda os materiais *semi* ou *pseudo frágeis*, que apresentam valores intermediários de tenacidade. O poliestireno (PS), por exemplo, é um polímero amorfo que é frágil quando ensaiado sob impacto em temperatura ambiente.<sup>103</sup>

### **3.6.10. Ensaio de flexão**

O ensaio de flexão mede a resistência mecânica do material quando submetido à uma determinada carga, sob condições controladas (deformação à velocidade constante), até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido.<sup>103</sup>

Nesse tipo de análise, são obtidas como resposta ao ensaio, curvas do tipo tensão de flexão e deformação sob flexão.

### **3.6.11. Ensaio de tração**

O ensaio de tração consiste, basicamente, em tracionar o material com dimensões pré-determinadas, até a sua ruptura. Nos ensaios de resistência à tração, a solicitação é feita através de uma deformação sob tração e a resposta obtida é uma tensão de tração, através da qual pode-se construir curvas de tensão de tração *versus* deformação sob tração.<sup>103</sup>

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

Ácido trans-cinâmico, 97% (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), comercializado pela Aldrich.

Carbonato de sódio anidro, P.A. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), produzido pela Vetec Química Fina Ltda.

Hidróxido de sódio, P.A. – Micropérolas, produzido pela Vetec Química Fina Ltda.

Nitrato de alumínio nonahidratado, P.A. (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), comercializado pela Vetec Química Fina Ltda.

Nitrato de magnésio hexahidratado, P.A. (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), comercializado pela Vetec Química Fina Ltda.

Poliestireno Cristal (GPPS), obtido pela polimerização do monômero de estireno, comercializado sob o código N2560, fornecido pela Innova S.A., com índice de fluidez de 4 g/10min e densidade 1,05 g/cm<sup>3</sup>.

Poliestireno de Alto Impacto (HIPS), obtido através da polimerização do estireno em solução, com 5 a 15% de butadieno, comercializado sob o código R 850 E, fornecido pela Innova S.A., com índice de fluidez de 4 g/10min, resistência ao impacto Izod de 10 kJ/m<sup>2</sup> e densidade de 1,06 g/cm<sup>3</sup>.

Polipropileno Homopolímero (PP) isotático, comercializado sob o código KM 6100, fornecido pela Polibrasil Suzano Petroquímica, com índice de fluidez de 3,5 g/10min e densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup>.

Água deionizada.

### 4.2. INTRODUÇÃO À SÍNTESE DOS MATERIAIS

Dois tipos diferentes de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) foram sintetizados nessa pesquisa: **1a** e **1b**. A amostra **1a** corresponde ao HDL de Mg-Al puro, na razão de Mg-Al 3:1, enquanto que a amostra **1b**, corresponde ao HDL de Mg-Al organofuncionalizada com ácido cinâmico, na razão de Mg-Al 2:1. Verificou-se a necessidade de preparar-se os diferentes materiais a fim de se poder avaliar e comparar a efetiva intercalação do ácido cinâmico na estrutura da argila aniônica. No entanto, nessa dissertação, apenas a amostra **1b** foi utilizada na preparação dos nanocompósitos poliméricos.

### **4.3. SÍNTESE DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Mg-Al NA RAZÃO 3:1 (1a)**

O Hidróxido duplo lamelar (HDL) de Mg e Al **1a** com razão molar  $Mg^{+2}:Al^{+3} = 3:1$  foi preparado pelo método de co-precipitação a pH constante.<sup>104</sup> Uma solução aquosa (50 mL) contendo 0,1 mol de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 0,03 mol de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  foi adicionada gota-a-gota e sob agitação vigorosa à uma solução aquosa (100 mL) contendo 0,025 mol de  $Na_2CO_3$ , à temperatura de 35 °C, durante aproximadamente 5 horas. O pH da suspensão foi mantido praticamente constante (entre 11,9 – 12,1) durante todo o processo de adição dos sais, sendo controlado via adição de uma solução concentrada (1,0 mol/L) de NaOH. O precipitado formado foi cristalizado a 80°C por 24 h. O produto foi isolado por centrifugação, lavado com água deionizada (3 x 20 mL) e seco a 80 °C por 24 h. Após a secagem, o produto final foi moído em gral de porcelana.

### **4.4. SÍNTESE DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Mg-Al NA RAZÃO 2:1 ORGANOFUNCIONALIZADO COM ÁCIDO CINÂMICO (1b)**

A argila aniônica contendo ânion cinamato **1b** foi sintetizada por co-precipitação baseada na metodologia descrita na literatura, a qual utilizou cátion Zn na síntese da argila organofuncionalizada.<sup>71</sup> O produto obtido nessa dissertação é novo, uma vez que houve a substituição do cátion Zn pelo Mg na síntese desse material, originando uma argila aniônica de Mg-Al organofuncionalizada com ácido cinâmico.

Dissolveu-se 0,05 mol de ácido cinâmico em uma solução de 0,2 mol/L de NaOH (100 mL), sob agitação constante, à temperatura ambiente, até o pH atingir o valor de 9,0. Uma solução aquosa (200 mL) contendo 0,05 mol de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 0,025 mol de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  foi adicionada gota-a-gota, sob agitação vigorosa, à solução contendo o ácido cinâmico, mantendo-se o pH entre 8,5-9,0 pela adição simultânea de uma solução aquosa de NaOH (0,5 mol/L). O precipitado formado foi cristalizado à 70 °C por 24 h. O produto foi isolado por centrifugação, lavado com água deionizada (5 x 20 mL) e seco à 50 °C por 30 h e, posteriormente moído em gral de porcelana.

### **4.5. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS NO ESTADO FUNDIDO**

Os polímeros utilizados nessa pesquisa estão descritos no item 4.1. deste capítulo. As matrizes poliméricas foram previamente secas por 24 h à 60 °C antes do processamento. Diferentes proporções da argila modificada com ácido cinâmico **1b** foram previamente preparadas a fim de alimentar a extrusora (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Composição dos nanocompósitos poliméricos preparados na extrusora

NANOCOMPÓSITO	NANOCARGA	POLÍMERO	TEOR DE CARGA
<b>2a</b>	10 g Argila	990 g PS Cristal	1,0%
<b>2b</b>	30 g Argila	970 g PS Cristal	3,0%
<b>2c</b>	50 g Argila	950 g PS Cristal	5,0%
<b>3a</b>	10 g Argila	990 g HIPS	1,0%
<b>3b</b>	30 g Argila	970 g HIPS	3,0%
<b>3c</b>	50 g Argila	950 g HIPS	5,0%
<b>4</b>	30 g Argila	970 g PPI	3,0%

O processamento dos nanocompósitos poliméricos e dos polímeros foi realizado em uma extrusora Dupla Rosca, Modelo DCT-20 Teck-Trill (mostrada na Figura 4.1), pertencente ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).



Figura 4.1 – Extrusora Dupla Rosca, Modelo DCT-20 Teck-Trill usada na extrusão dos nanocompósitos. O equipamento pertence ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da UFRJ.

A velocidade da rosca foi de 300 rpm, sendo que a configuração da rosca foi aperfeiçoada\* para o processamento dos nanocompósitos. O perfil de temperatura utilizado no processamento foi de 130 °C na zona 1 e 200 °C nas zonas 2-9 e no cabeçote. A vazão de polímero foi de aproximadamente 6 kg/h, resultando em um torque de 50% do torque máximo da extrusora. Os materiais processados (nanocompósitos e brancos dos polímeros) foram resfriados em água fria, peletizados e posteriormente secos a 60°C por 24 h antes de serem moldados por injeção.

\* Configuração da rosca: 40/40 a, 40/40 a, 40/20 a, 40/40, 40/40, 30/30, 20/20, KB 45/5/18, KB 45/5/18, KB 45/5/18, KB 45/4/18, KB 45/5/18, 40/40, 40/40, 30/30, 30/30, 30/30, 30/30, 30/15, 20/20, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, 45/5/12, LH, 20/20, 20/10, 20/40.

Especificação dos elementos da rosca:

**40/40a:** É um elemento de transporte de sólidos, possui um flanco reto (quadrado), com comprimento de 40 mm e passo (uma volta de parafuso) de 40 mm.

**40/20a:** É um elemento de transporte de sólidos, possui um flanco reto (quadrado), com comprimento de 40 mm e passo (uma volta de parafuso) de 20 mm.

**20/10:** É um elemento de transporte de sólidos **ou fundidos**, possui flancos **arredondados**, com comprimento de 20 mm e passo (uma volta de parafuso) de 10 mm.

**20/20:** É um elemento de transporte de sólidos **ou fundidos**, possui flancos **arredondados**, com comprimento de 20 mm e passo (uma volta de parafuso) de 20 mm.

**20/40:** É um elemento de transporte de sólidos **ou fundidos**, possui flancos **arredondados**, com comprimento de 20 mm e passo (uma volta de parafuso) de 40 mm.

**30/15:** É um elemento de transporte de sólidos **ou fundidos**, possui flancos **arredondados**, com comprimento de 30 mm e passo (uma volta de parafuso) de 15 mm.

**30/30:** É um elemento de transporte de sólidos **ou fundidos**, possui flancos **arredondados**, com comprimento de 30 mm e passo (uma volta de parafuso) de 30 mm.

**KB 45/5/12:** É um bloco de mistura (kneading block - KB) com 5 pás com comprimento total de 12 mm e defasadas entre si por um ângulo de 45 graus (sentido horário).

**KB 45/5/18:** É um bloco de mistura (kneading block - KB) com 5 pás com comprimento total de 18 mm e defasadas entre si por um ângulo de 45 graus, com passo direito (horário).

**KB 45/5/12 LH:** É um bloco de mistura (kneading block - KB) com 5 pás com comprimento total de 12 mm e defasadas entre si por um ângulo de 45 graus, com passo esquerdo (antihorário).

As figuras 4.2 e 4.3 exibem, respectivamente, os elementos usados na composição de uma dupla rosca e uma representação esquemática dos elementos e dos módulos de uma extrusora dupla-rosca.



Figura 4.2 – Elementos usados na composição de uma dupla rosca de extrusora.

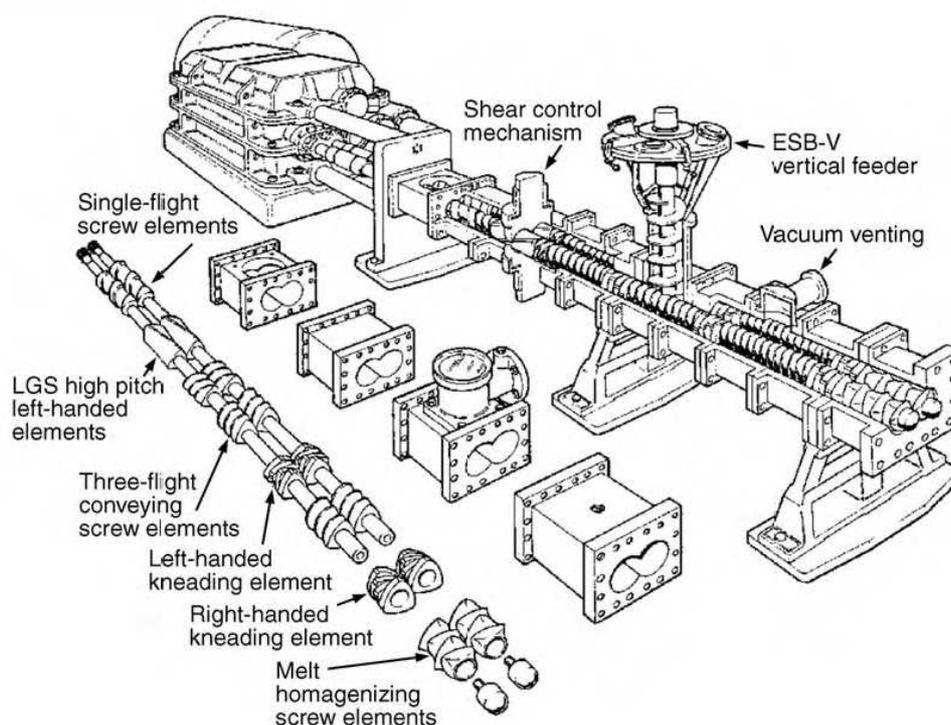


Figura 4.3 – Representação esquemática dos elementos e dos módulos de uma extrusora dupla-rosca.

#### 4.6. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Corpos de provas dos nanocompósitos e dos brancos dos polímeros extrusados foram obtidos após moldagem por injeção em uma injetora Arburg Allrounder 270S 400-170.

As condições de injeção para os respectivos polímeros estão apresentadas nas Tabelas 4.2 e 4.3. A Figura 4.4 mostra em detalhes a injetora utilizada na preparação dos moldes dos corpos de prova.

Tabela 4.2 – Condições de injeção dos moldes para os corpos de prova para o HIPS e PS Cristal.

Temperatura	185-190-200-210-210 °C (Barril)
Temperatura do Molde	40 °C
Velocidade de Injeção	50 cm <sup>3</sup> /s
Comutação para recalque por volume	~ 90%
Pressão de Injeção	1100 bar (HIPS) / 1000 bar (PS Cristal)
Pressão de recalque	450 bar por 2,4 s
Tempo de resfriamento no molde	30 s
Força de fechamento do molde	25 KN
Volume de dosificação	29 cm <sup>3</sup>

Tabela 4.3 – Condições de injeção dos moldes para os corpos de prova para o PPi.

Temperatura	185-190-200-210-210 °C (Barril)
Temperatura do Molde	40 °C
Velocidade de Injeção	50 cm <sup>3</sup> /s
Comutação para recalque por volume	~ 90%
Pressão de Injeção	850 bar
Pressão de recalque	500 bar por 7,4 s
Tempo de resfriamento no molde	30 s
Força de fechamento do molde	25 KN
Volume de dosificação	30,8 cm <sup>3</sup>



Figura 4.4 – Injetora Arburg Allrounder 270S 400-170 usada na preparação dos corpos de prova. O equipamento pertence ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da UFRJ.

## 4.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.7.1. Difração de raios-X

As distâncias interplanares ( $d$ ) das argilas e dos nanocompósitos foram estudados por difração de raios-X (XRD) em um difratômetro de raios-X, da marca Siemens-Bruker-AXS, modelo D5000, geometria Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ , equipado com monocromador de grafite e ânodo de cobre (radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). As condições de operação do equipamento foram 25 mA e 40 kV. Os difratogramas foram obtidos em ângulo de varredura constante de  $1,5$ - $40^\circ$ ,  $2\theta$ , com tamanho do passo  $0,02^\circ$  por degrau do goniômetro e tempo de aquisição por passo de 2s.

A determinação das distâncias interplanares ( $d$ ) dos materiais foi obtida a partir da Lei de Bragg (equação 1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é medida da distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação em relação à amostra. O equipamento está localizado no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### 4.7.2. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

As análises de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) das amostras foram realizadas utilizando-se a câmera de SAXS da linha de feixe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP. As medidas foram determinadas em geometria de transmissão com  $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$ .

O tempo de exposição para cada amostra foi de 300 s e a distância entre a amostra e o plano de detecção do SAXS foi 1581 mm. Um software denominado FIT2D foi usado automaticamente para converter as imagens do detector de área em curvas de intensidade de espalhamento *versus* vetor de onda ( $q$  em  $\text{nm}^{-1}$ ) ou seja,  $I(q) \times q$ . Os resultados foram avaliados e interpretados posteriormente em um programa computacional denominado IMAGE J.

#### 4.7.3. Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica e o teor de argila nos nanocompósitos sob condições termo-oxidativas foi avaliada em um analisador termogravimétrico STA (Simultaneous Thermal Analyzer), marca NETZSCH, modelo 409 EP. Massas das amostras com cerca de 20 mg foram pesadas com exatidão e submetidas à análise, com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , de 30 a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , com atmosfera de ar sintético com fluxo de  $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ . O equipamento utilizado está situado no SENAI, Criciúma/SC.

#### 4.7.4. Calorimetria diferencial por varredura

As medidas de calorimetria diferencial por varredura (DSC) dos nanocompósitos poliméricos e dos polímeros puros com a finalidade de determinar  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$  desses materiais foram realizadas em um equipamento de DSC Q2000 V24.4 produzido pela TA Instruments. Para este ensaio, foram pesadas com exatidão massas em torno de 15 mg de amostra, as quais foram analisadas no intervalo de 30 a  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob nitrogênio ultra puro. A condição da primeira rampa de aquecimento foi de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma isoterma de 3 min. A seguir, a primeira rampa de resfriamento foi realizada com uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, a segunda rampa de aquecimento ocorreu com uma taxa de

10 °C/min até 230 °C. O equipamento utilizado está situado no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### **4.7.5. Microscopia eletrônica por varredura**

As superfícies das argilas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), em um microscópio Veja Plus TS 5135, da Tescan. As amostras na forma de pó foram transferidas para um suporte microscópico com fita adesiva dupla, de carbono, atomizadas com 4 nm de platina, em um atomizador à vácuo SCD 050, da Balzers e observadas no microscópio eletrônico de varredura, a 30 kV, usando um detector de elétrons secundários. O equipamento utilizado nessa análise pertence ao Instituto de Química Macromolecular, da Academia de Ciências da República Tcheca, em Praga, República Theca.

#### **4.7.6. Microscopia eletrônica por transmissão**

A morfologia dos materiais foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um microscópio JEM 200CX (JEOL Japão). As microfotografias foram tomadas na voltagem de aceleração 100 kV, gravadas em um filme fotográfico e digitalizadas com uma câmera digital DXM 1200 (Nikon, Japão). As secções ultrafinas para microscopia, com cerca de 50 nm de espessura, foram cortadas com ultramicrotomo Leica Ultracut UCT, equipado com captura criogênica. As temperaturas durante o corte foram - 80 °C e - 50 °C para a amostra e para a faca, respectivamente. O microscópio e o ultramicrotomo utilizados ficam situados no Instituto de Química Macromolecular, da Academia de Ciências da República Tcheca, em Praga, República Theca.

#### **4.7.7. Análise dinâmico-mecânica**

A análise dinâmico-mecânica (DMA) dos materiais foi realizada com um reômetro ARES (Rheometric Scientific). A dependência da temperatura do módulo de cisalhamento complexo de amostras retangulares foi medida pela deformação de cisalhamento oscilatória a uma frequência de 1 Hz. O método de varredura de temperatura foi utilizado para as amostras

com dimensões de 25 mm x 10 mm x 5 mm. O reômetro utilizado fica situado no Instituto de Química Macromolecular, da Academia de Ciências da República Tcheca, em Praga, República Theca.

#### **4.7.8. Ensaio de dureza**

O ensaio de dureza à 23 °C foi realizada em um durômetro Shore, tipo “D-2”, com corpos de prova previamente ambientados por 40 horas à 23 °C ( $\pm 1$  °C) e 50% ( $\pm 5\%$ ) de umidade. A norma seguida para as medidas foi a ASTM D 2240. O equipamento utilizado neste ensaio está situado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

#### **4.7.9. Ensaio de resistência ao impacto Izod**

A avaliação da resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos e dos polímeros puros à 23 °C foi realizada em uma máquina de impacto CEAST, modelo Resil Impactor, com corpos de prova previamente ambientados por 40 horas à 23 °C ( $\pm 1$  °C) e 50% ( $\pm 5\%$ ) de umidade, segundo a norma ASTM D 256.

Os corpos de prova entalhados, com dimensões médias de 3,0 mm (espessura) e 12 mm (largura) foram engastados verticalmente pela parte inferior e sofreram um impacto de 2J de energia através de um martelo na forma de pêndulo com velocidade de 3,46 m/s. O equipamento utilizado neste ensaio está situado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

#### **4.7.10. Ensaio de flexão**

O ensaio de flexão dos materiais foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaios Emic, modelo DL 3000, à uma velocidade de 1,3 mm/min, segundo a norma ASTM D790. Os corpos de prova de dimensões médias de 3,0 mm (espessura) e 12 mm (largura) previamente ambientados por 40 horas à 23 °C ( $\pm 1$  °C) e 50% ( $\pm 5\%$ ) de umidade foram ajustados em dois apoios fixados a um suporte (travessa fixa), sofrendo um carregamento realizado por meio de

um terceiro apoio (travessa móvel), posicionado a uma distância média entre os apoios fixados aos suportes.

O módulo de flexão foi determinado utilizando-se a equação 2:

$$E_f = L^3 m / 4bd^3 \quad (2)$$

onde  $E_f$  é o módulo de flexão,  $L$  é a distância entre os suportes,  $b$  é a largura do corpo de prova,  $d$  é a espessura do corpo de prova e  $m$  corresponde à inclinação da reta que une a origem da curva tensão x deformação ao ponto que a deformação corresponde a 1%.

O equipamento utilizado neste ensaio está alocado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

#### **4.7.11. Ensaio de tração**

O ensaio de tração dos nanocompósitos e polímeros puros foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaios Instron, modelo 5569, à uma velocidade de 25 mm/min, segundo a norma ASTM D 638 Tipo I.

Os corpos de prova de dimensões médias de 3,0 mm (espessura) previamente ambientados por 40 horas à 23 °C ( $\pm 1$  °C) e 50% ( $\pm 5\%$ ) de umidade foram presos em dispositivos chamados de garras. As garras, com acionamento pneumático, são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da Máquina Universal de Ensaios. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração, sustentada pela amostra, é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa móvel.

Os parâmetros deste ensaio (módulo sob tração, resistência à tração, alongamento na ruptura), foram calculados e determinados automaticamente pelo software acoplado ao aparelho. Este equipamento está alocado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

#### 5.1.1. Hidróxido duplo lamelar de Mg-Al na razão 3:1

O hidróxido duplo lamelar de Mg-Al na razão 3:1 foi preparado através do método de co-precipitação a pH constante e obtido como um pó branco, homogêneo e cristalino.<sup>104</sup> A massa da amostra obtida foi de 10,4 g.

##### 5.1.1.1. Análise por difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X do HDL de Mg-Al **1a** está mostrado na Figura 5.1 e está de acordo com o publicado. As três primeiras reflexões assinaladas pertencem à serie comum  $\langle hkl \rangle$ , ou seja,  $\langle 00l \rangle$  e estão descritas na literatura para os HDLs sintéticos de Mg-Al e para os minerais do tipo hidrotalcita.<sup>51</sup>

A reflexão basal ( $d_{003}$ ) tem um valor de  $2\theta$  em torno de  $11.8^\circ$ , correspondendo a um valor de 0.76 nm, a qual é igual à soma das espessuras da camada de hidróxido do metal e da região interlamelar da argila aniônica.

As reflexões características obtidas a partir dos padrões de difração de raios-X confirmam que o produto obtido apresenta padrões característicos de um retículo cristalino hexagonal.<sup>105</sup>

Além disso, o composto sintetizado apresenta um alto nível de pureza, devido à presença exclusiva de picos da hidrotalcita. O material é também bastante cristalino, pois os picos de difração característicos desses produtos apresentam uma intensidade relativamente alta, quando comparados aos mesmos produtos obtidos via outras rotas sintéticas.<sup>105</sup>

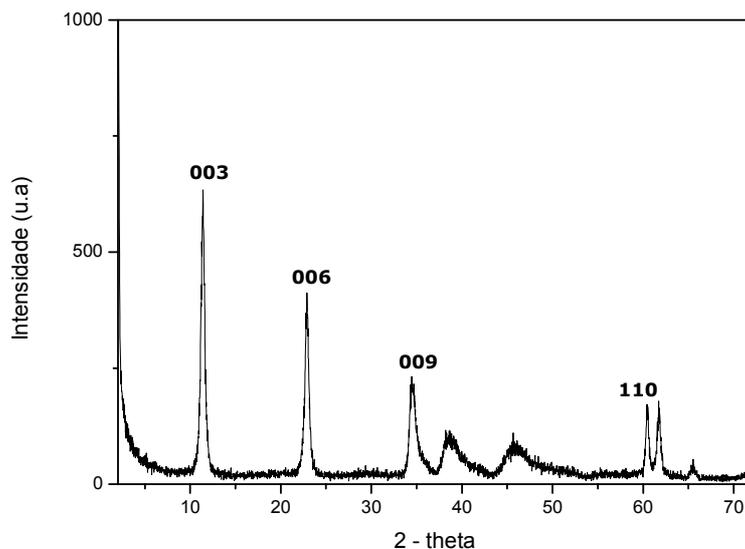


Figura 5.1 – Padrão de difração de raios-X do HDL de Mg-Al **1a**.

### 5.1.2. Hidróxido duplo lamelar organofuncionalizado com ânion cinamato

O hidróxido duplo lamelar de Mg-Al organofuncionalizado com ânion cinamato foi preparado através do método por co-precipitação a pH constante, baseado em metodologia da literatura, referida anteriormente. O novo produto (hidróxido duplo lamelar de Mg-Al organofuncionalizado com ânion cinamato) foi obtido como um pó branco, homogêneo e cristalino, de aspecto semelhante ao HDL de Mg-Al **1a**. A massa de amostra obtida após a síntese foi de 7,7 g.

#### 5.1.2.1. Análise por difração de raios-X

Os difratogramas do HDL organofuncionalizado com ácido cinâmico **1b** e do HDL de Mg-Al **1a** estão demonstrados na Figura 5.2. Como era esperado, a reflexão basal de primeira ordem ( $d_{003}$ ) na argila modificada sofreu um deslocamento para ângulos menores (maior valor de  $d$ ), indicando que houve expansão na distância interlamelar, passando de ( $d_{003} = 0,76$  nm) para ( $d_{003} = 1,74$  nm).

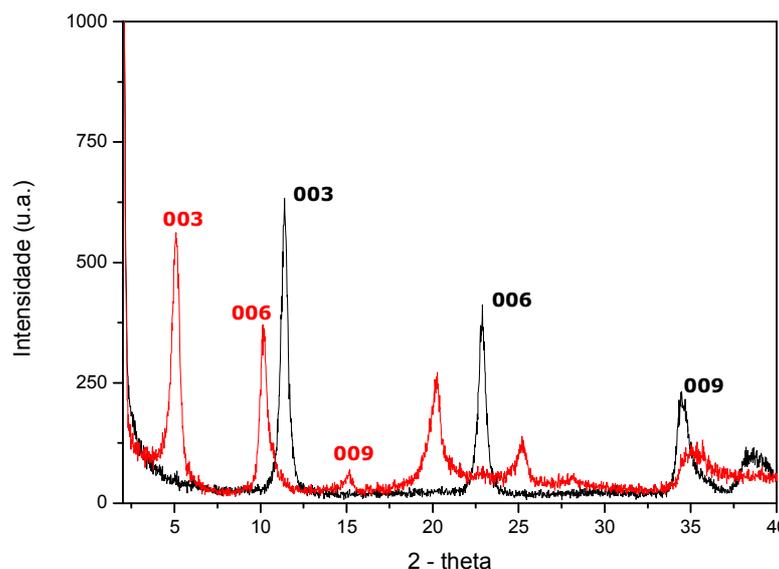


Figura 5.2 – Padrões de difração de raios-X do HDL **1a** (linha preta) e do HDL modificado com ácido cinâmico **1b** (linha vermelha).

A presença das reflexões características indica que a argila **1a** e o HDL modificado **1b** são materiais cristalinos. Nenhuma reflexão proveniente do HDL **1a** foi observada no padrão de difração de raios-X da argila modificada **1b**, sugerindo que a reação de organofuncionalização foi efetiva. A identificação das várias reflexões observadas nos HDLs **1a** e **1b** na Figura 5.2 e as suas posições estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Reflexões de XRD da série (001) obtidas para a argila **1a** e a argila organofuncionalizada **1b**.

Amostra	(003)		(006)		(009)	
	2θ (grau)	d(Å)	2θ (grau)	d(Å)	2θ (grau)	d(Å)
<b>1a</b>	11,35	7,87	22,90	3,89	34,48	2,60
<b>1b</b>	5,09	17,38	10,22	8,69	15,18	5,83

### 5.1.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura dos HDLs

HDLs de Mg-Al geralmente apresentam morfologia de partículas na forma de pequenas placas.<sup>105</sup> A distribuição do tamanho dessas partículas e a geometria desses cristais dependem principalmente das condições de síntese e podem variar de algumas centenas de nm à alguns micrômetros. As micrografias da Figura 5.3 demonstram que durante a síntese do

produto, há a possibilidade de formarem-se misturas de cristais com diferentes simetrias para a camada brucítica: Uma simetria hexagonal (Figura 5.3a) e outra simetria romboédrica (Figura 5.3b). Tal observação está completamente de acordo com o que propõe a literatura para a síntese de HDLs.<sup>43</sup>

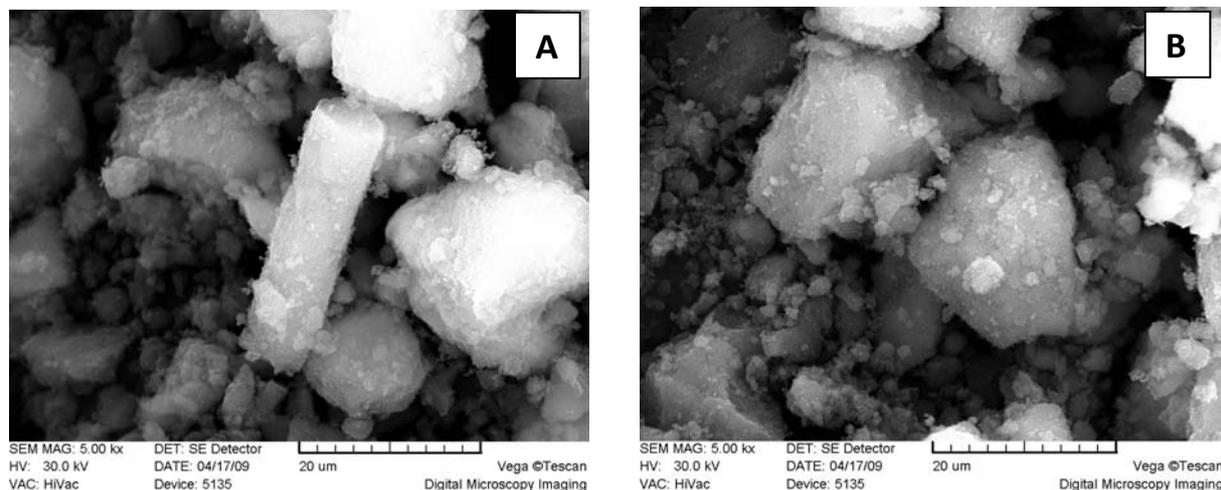


Figura 5.3 – Micrografias de SEM da argila **1a**: (a) Simetria hexagonal e (b) simetria romboédrica.

A intercalação do compatibilizante (ânion cinamato) na estrutura da argila modifica a morfologia do produto final. As micrografias de SEM da argila **1b** organofuncionalizada com ácido cinâmico apresentadas na Figura 5.4 mostram que o produto apresenta uma estrutura predominantemente lamelar, com uma textura na qual identifica-se pequenas camadas dispersas na superfície (Figura 5.4a).

Além disso, como pode ser observado na Figura 5.4b apresentada em detalhes, as camadas da estrutura reforçam a evidência da presença de lamelas na argila intercalada com o ânion cinamato, podendo ser também o resultado apresentado pela fratura da partícula.

A análise de difração de raios-X da argila **1b** corrobora com esta hipótese, pois revela a expansão da distância interlamelar. O tamanho dos ânions do compatibilizante (ânions cinamato) pode ser um fator potencial que influencia o empilhamento e o crescimento das camadas do hidróxido do metal durante o processo de síntese do material.

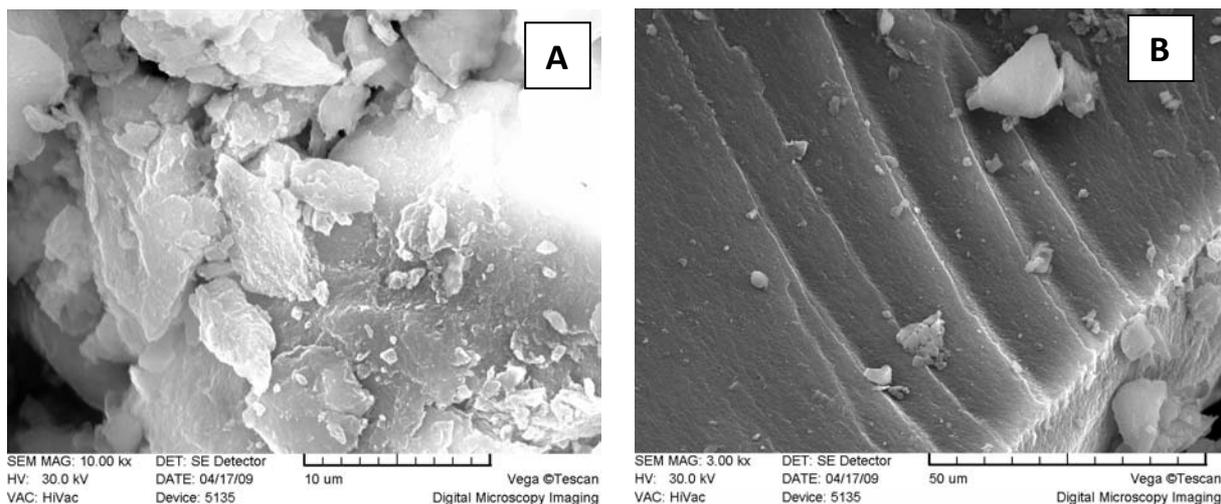


Figura 5.4 – Micrografias de SEM da argila organofuncionalizada **1b**: (a) e (b).

#### 5.1.4. Análise termogravimétrica dos HDLs

Os resultados referentes à análise termogravimétrica da argila **1a** e da argila organofuncionalizada **1b** são apresentadas na Figura 5.5. As respectivas curvas de TGA e DTG da argila **1a** e argila organofuncionalizada **1b** estão demonstradas nas Figuras 5.6 e 5.7.

A argila **1a** é caracterizada por três etapas distintas de perda de massa:

a primeira etapa ocorre com a presença de um pico endotérmico à 105 °C, com uma perda de massa de 6,3 %, devido à perda de água fisicamente adsorvida;<sup>106</sup>

a segunda etapa ocorre a 245 °C, com um pico endotérmico, cuja perda de massa é 11,5 %, correspondente à perda de água interlamelar;

a terceira etapa ocorre à 392 °C, com a formação de um terceiro pico endotérmico, com uma perda de massa de 23,3 % e está relacionada à desidroxilação das camadas do HDL e à eliminação do ânion carbonato da estrutura da argila.

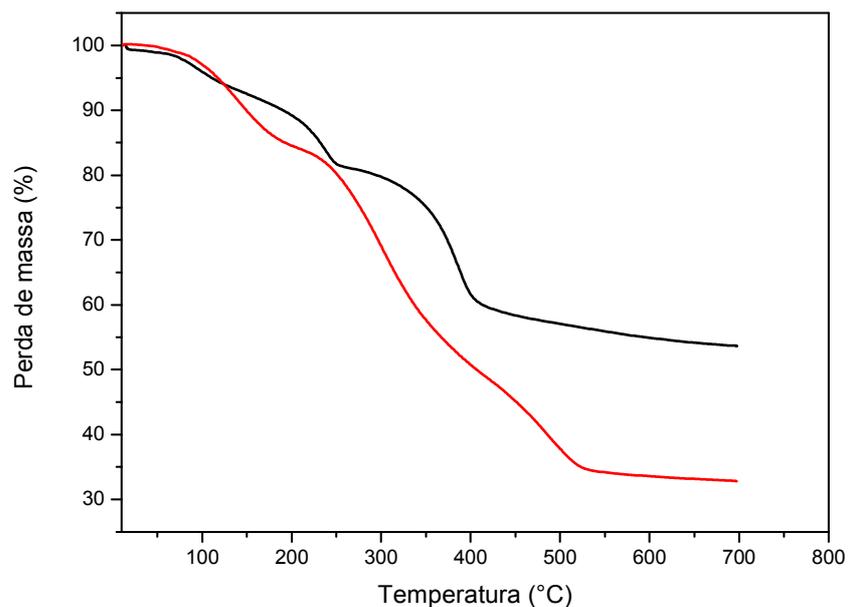


Figura 5.5 – Curvas de TGA da argila **1a** (linha preta) e da argila organofuncionalizada **1b** (linha vermelha).

A argila organofuncionalizada **1b** apresenta também três eventos distintos de perda de massa. O primeiro evento ocorre entre 75 °C e 210 °C, aproximadamente, com uma perda de massa de 14,9 %, correspondente à perda de água interlamelar.<sup>106</sup> O segundo evento ocorre entre 210 °C e 420 °C, com uma perda de massa de 35,2 % e pode ser atribuída à perda das hidroxilas das camada de brucita. Finalmente, um pico exotérmico, à aproximadamente 500 °C ocorre com perda de massa de 14,8 % e corresponde à eliminação e combustão do ânion cinamato da estrutura da argila.

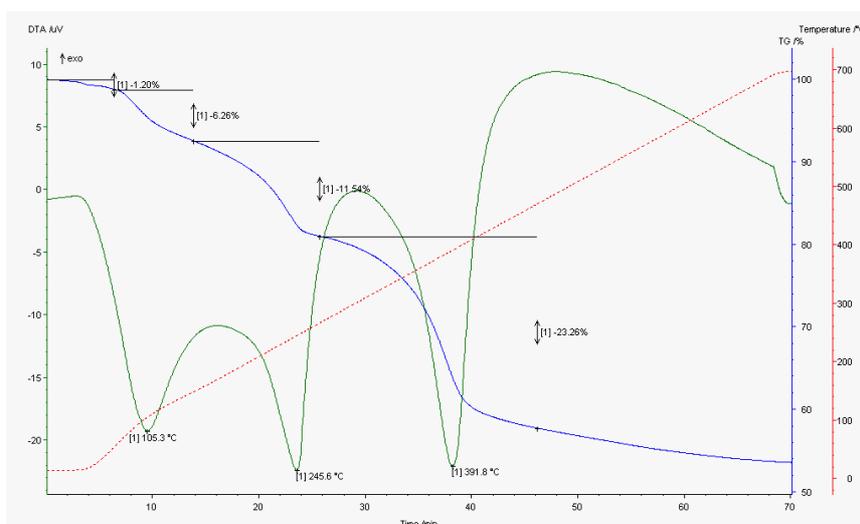


Figura 5.6 – Curvas de TGA e DTG da argila **1a**.

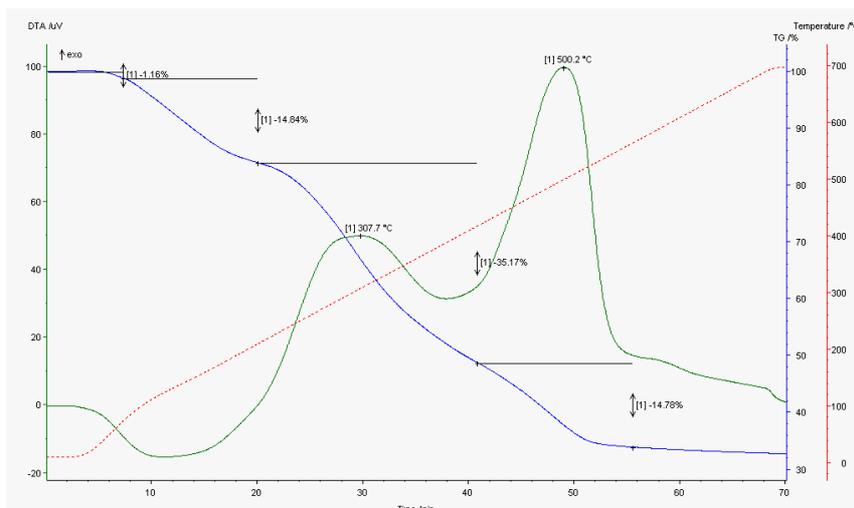


Figura 5.7 – Curvas de TGA e DTG da argila organofuncionalizada **1b**.

## 5.2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM ARGILA ANIÔNICA ORGANOFUNCIONALIZADA COM ÁCIDO CINÂMICO

### 5.2.1. Morfologia

Os nanocompósitos foram preparados via técnica do estado fundido, em uma extrusora dupla rosca, em diferentes condições de processamento. O material processado na extrusora foi moldado por injeção, obtendo-se corpos de prova. A morfologia dos nanocompósitos obtidos a partir dos corpos de prova foi estudada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão para avaliação da dispersão nanométrica da argila.

#### 5.2.1.1. Nanocompósitos de PS Cristal

Os difratogramas de raios-X do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal preparados com diferentes concentrações de argila **1b** (1, 3 e 5%) estão apresentados na Figura 5.8.

O difratograma de raios-X da Figura 5.8 mostra o típico padrão do poliestireno com halos amorfos. O halo amorfo é causado pelo afastamento das cadeias individuais do polímero, que é da ordem de 5 Å. Picos largos podem ser vistos em  $2\theta \sim 10,6^\circ$  e  $2\theta \sim 19,4^\circ$ .<sup>107</sup>

Os nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c** apresentaram halos amorfos idênticos, indicando que não houve deslocamento do plano basal da argila organofuncionalizada nos nanocompósitos.

Em  $2\theta = 4,8^\circ$  observa-se o predomínio de uma organização estrutural, a qual corresponde ao plano de reflexão basal  $d_{003}$  da argila organofuncionalizada com ácido cinâmico **1b**, cuja distância interlamelar é de 1,74 nm.

À medida que a concentração de argila no nanocompósito aumenta, essa organização estrutural fica mais definida, evidenciando a presença de domínios da argila **1b**. Isso pode indicar que as cadeias moleculares do PS não foram totalmente intercaladas no espaçamento interlamelar da argila durante o processamento da mistura no estado fundido.

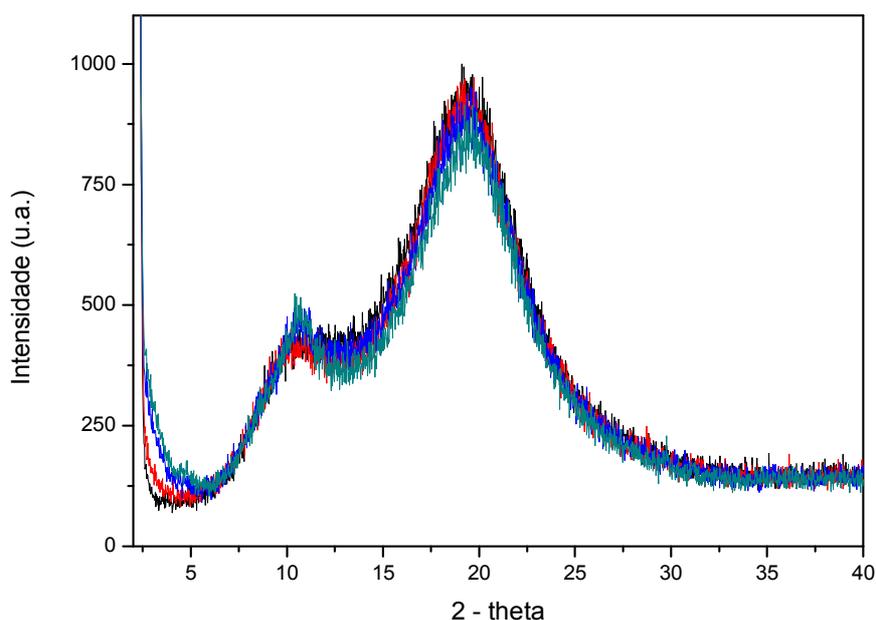


Figura 5.8 – Difratogramas de raios-X do PS Cristal (linha preta) e dos nanocompósitos de PS Cristal: **2a** (linha vermelha), **2b** (linha azul) e **2c** (linha verde).

As micrografias de TEM dos respectivos nanocompósitos são apresentadas na Figura 5.9. As imagens dos nanocompósitos **2a** e **2b** evidenciam a presença de pequenos aglomerados de argila **1b** na matriz do poliestireno.

A micrografia do nanocompósito **2c** parece revelar uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica. O menor contraste da figura (**2c**) parece indicar estruturas menos compactas, sugerindo a formação de alguns tactóides de argila **1b** com polímero intercalado na estrutura desses nanocompósitos.

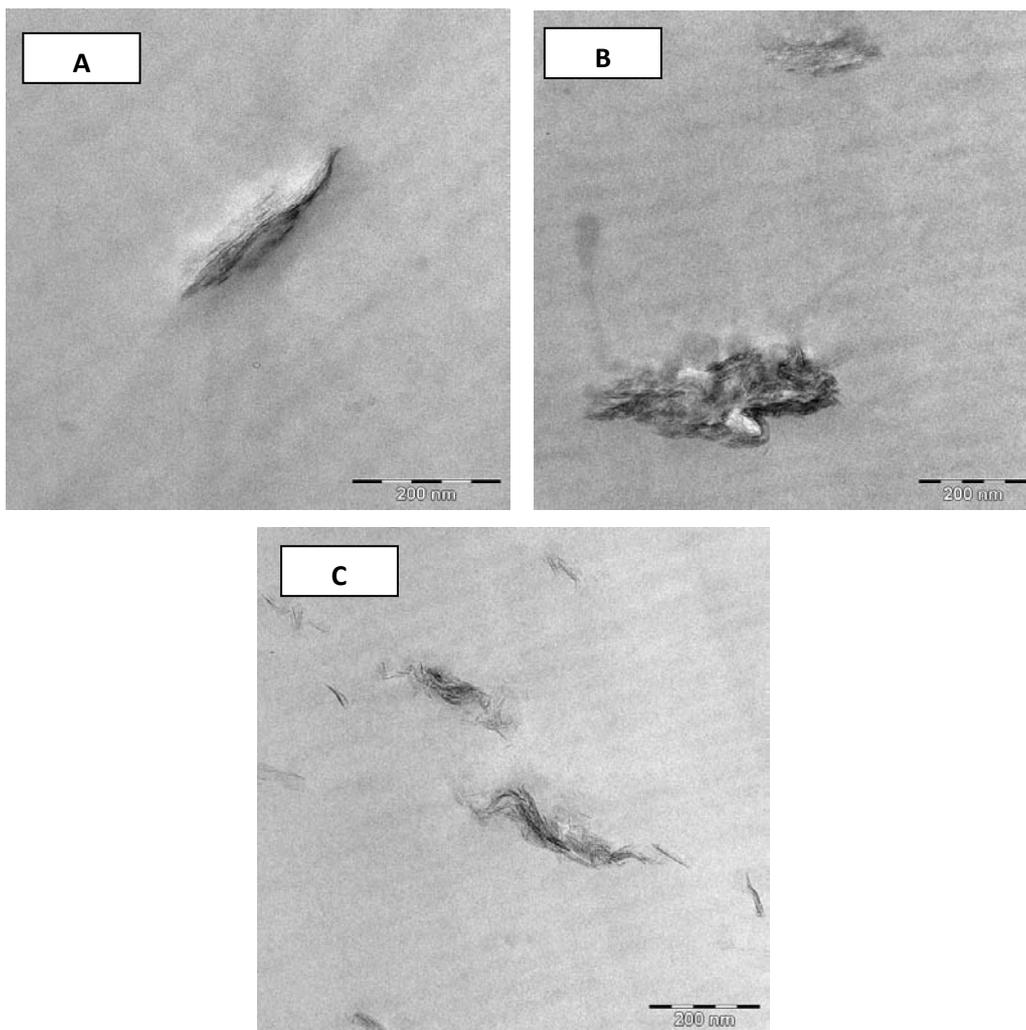


Figura 5.9 – Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PS Cristal: (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%. Todas as micrografias estão com barra de escala de 200 nm.

### 5.2.1.2. Nanocompósitos de HIPS

Semelhantemente aos nanocompósitos de PS Cristal, os nanocompósitos de HIPS apresentaram difratogramas de raios-X bem similares, observando-se a mesma tendência de organização estrutural para a argila organofuncionalizada **1b** (pico em  $2\theta = 4.8^\circ$ ) à medida que a concentração da argila aumenta no nanocompósito, conforme apresentado na Figura 5.10.

Tal indício também sugere que as cadeias do HIPS não foram totalmente intercaladas nas camadas interlamelares da argila **1b** durante o processamento do material.

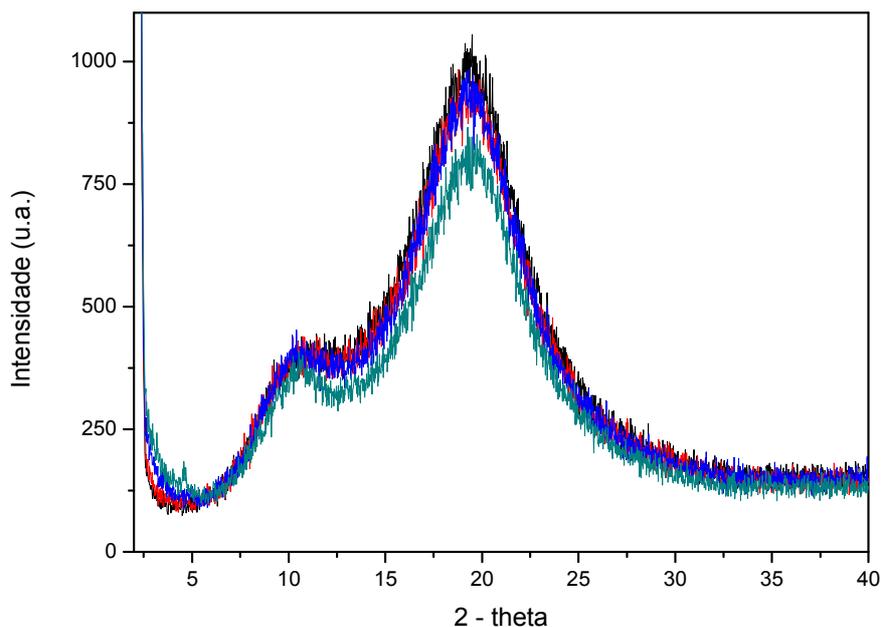


Figura 5.10 – Difratoformas de raios-X do HIPS (linha preta) e dos nanocompósitos deHIPS: **3a** (linha vermelha), **3b** (linha azul) e **3c** (linha verde).

As imagens de TEM dos nanocompósitos de HIPS apresentadas na Figura 5.11 revelam a típica estrutura celular *multiple inclusion* desse material, também conhecida como “salami”, na qual subinclusões de PS (em branco) são envolvidas por uma membrana de polibutadieno (em preto), em uma matriz de PS (em branco).<sup>91</sup> Domínios “salami” são criados *in situ* quando o estireno é polimerizado em soluções de butadieno ou copolímeros em bloco de poli(estireno-*b*-butadieno) em monômero de estireno.<sup>108</sup>

Devido à baixa variação de densidade eletrônica entre os constituintes das misturas polímero-borracha, utiliza-se a técnica de manchamento com OsO<sub>4</sub>, para obter-se melhor contraste de imagem entre ambas as fases.

O tetróxido de Ósmio reage preferencialmente com as duplas ligações da borracha insaturada por reação de grafitização, aumentando a diferença de densidade eletrônica entre as duas fases. O aumento da intensidade de espalhamento de elétrons nas regiões ricas em borracha comparadas à matriz não manchada produz um escurecimento dessas regiões na imagem de MET.<sup>109-110</sup>

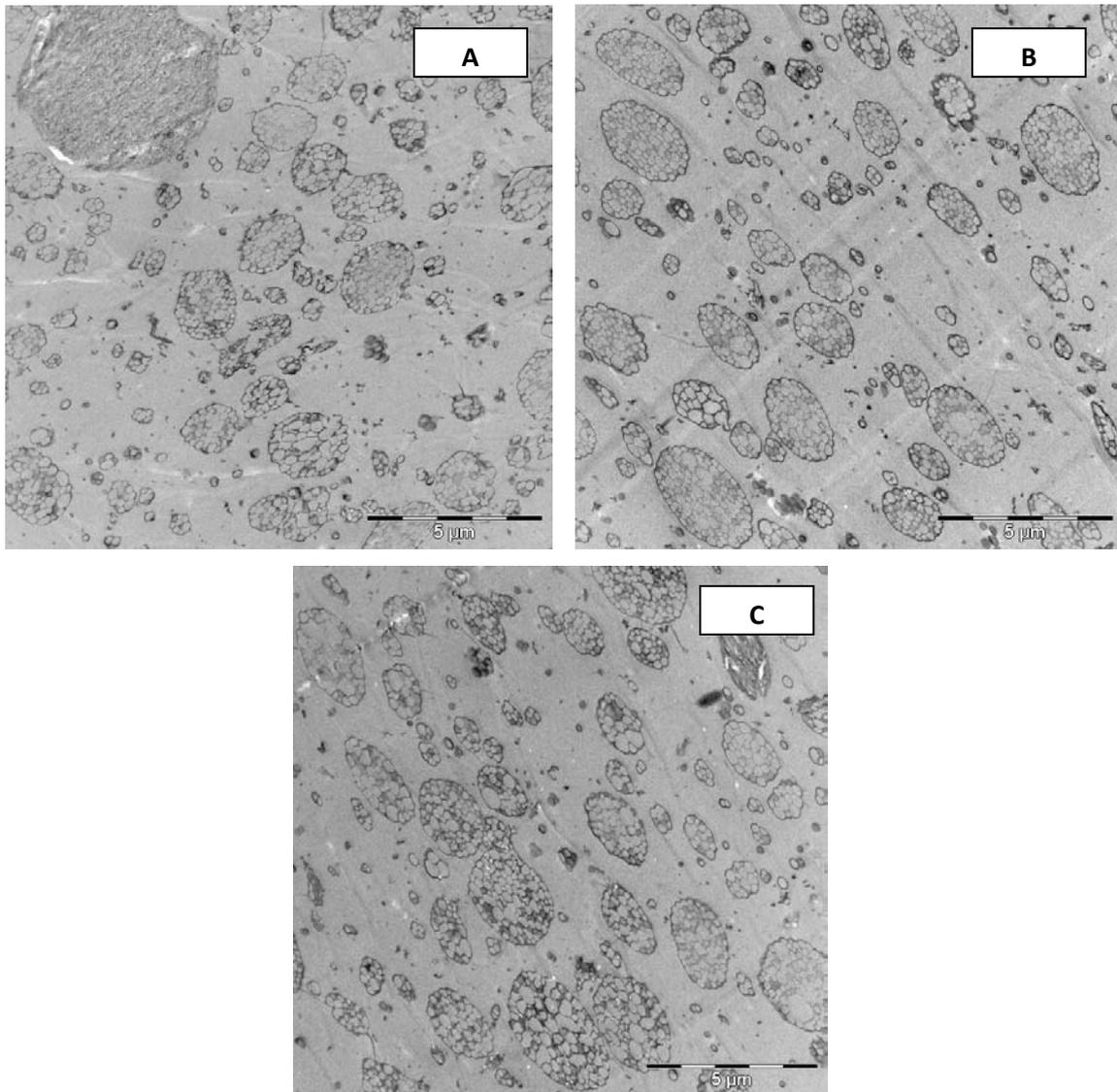


Figura 5.11 – Micrografias de TEM dos nanocompósitos de HIPS: (a) **3a**, (b) **3b** e (c) **3c**. Todas as micrografias estão com barra de escala de 5 µm.

A Figura 5.12 apresenta detalhes das micrografias de TEM de modo a se avaliar a extensão da dispersão da argila **1b**. Conforme mostrado nas ampliações, não foi verificado nenhuma dispersão individual de lamelas da argila.

No entanto, aparecem aglomerados de pequenos tactóides dispersos na superfície da matriz de poliestireno. Tal morfologia induz que a nanocarga não teve uma boa interação com a matriz polimérica durante o processo de extrusão e injeção do material.

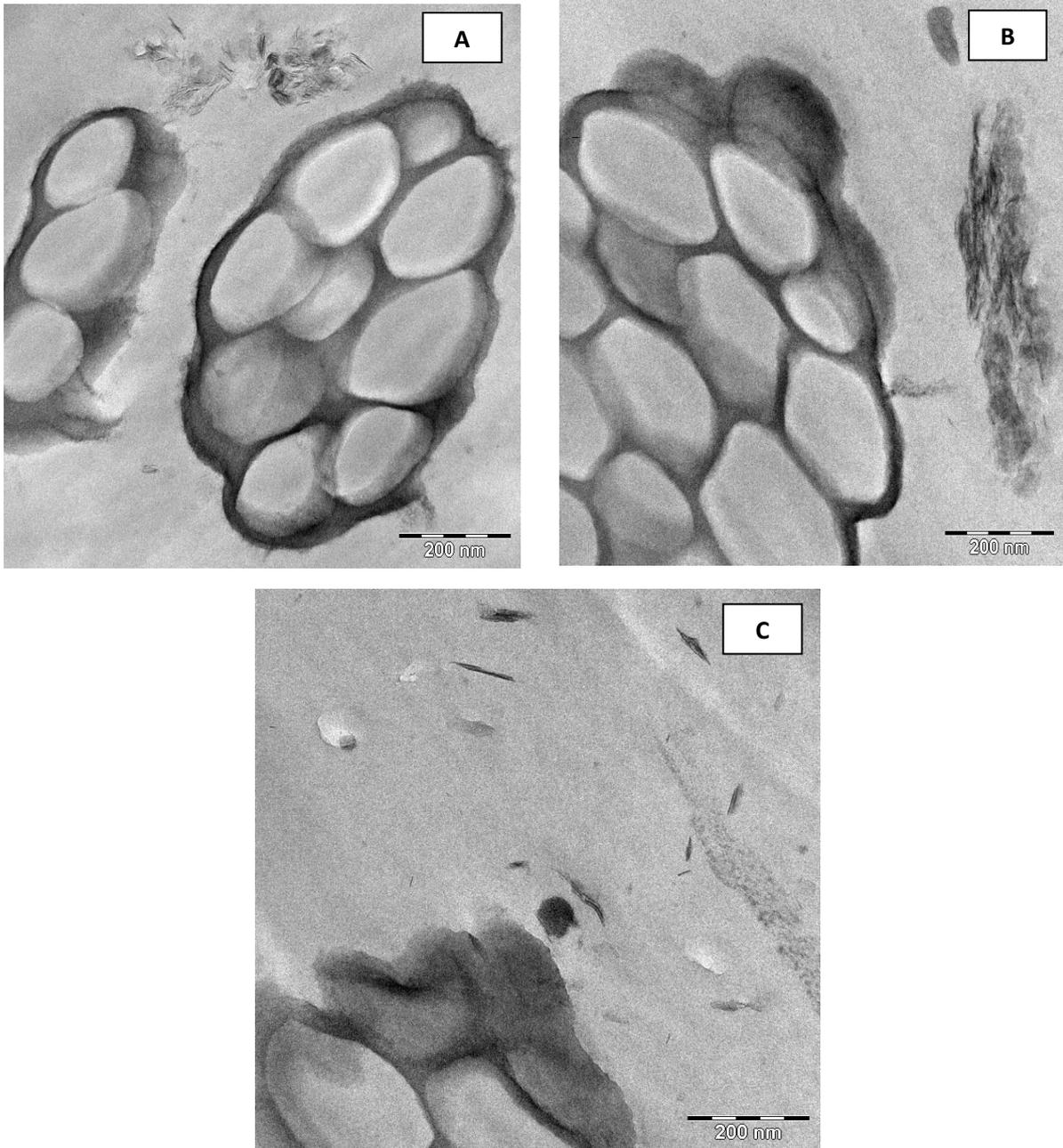


Figura 5.12 – Detalhes das micrografias de TEM dos nanocompósitos de HIPS: (a) **3a**, (b) **3b** e (c) **3c**. Todas as micrografias estão com barra de escala de 200 nm.

### 5.2.1.3. Nanocompósitos de PPi

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de PPi são apresentados na Figura 5.13. Não se observa mudança significativa na posição e na intensidade dos picos do PPi **puro** comparados aos do nanocompósito com 3 % de argila organofuncionalizada.. Também

não há evidência de picos da argila organofuncionalizada **1b** no nanocompósito. A ausência de picos de difração da argila no nanocompósito, não necessariamente indica uma estrutura que esteja esfoliada. Diluição da argila ou abrandamento dos picos podem criar a falsa idéia que a esfoliação ocorreu, quando na verdade, isso não aconteceu.<sup>111</sup> Tal fato deve ser confirmando por análises de MET.

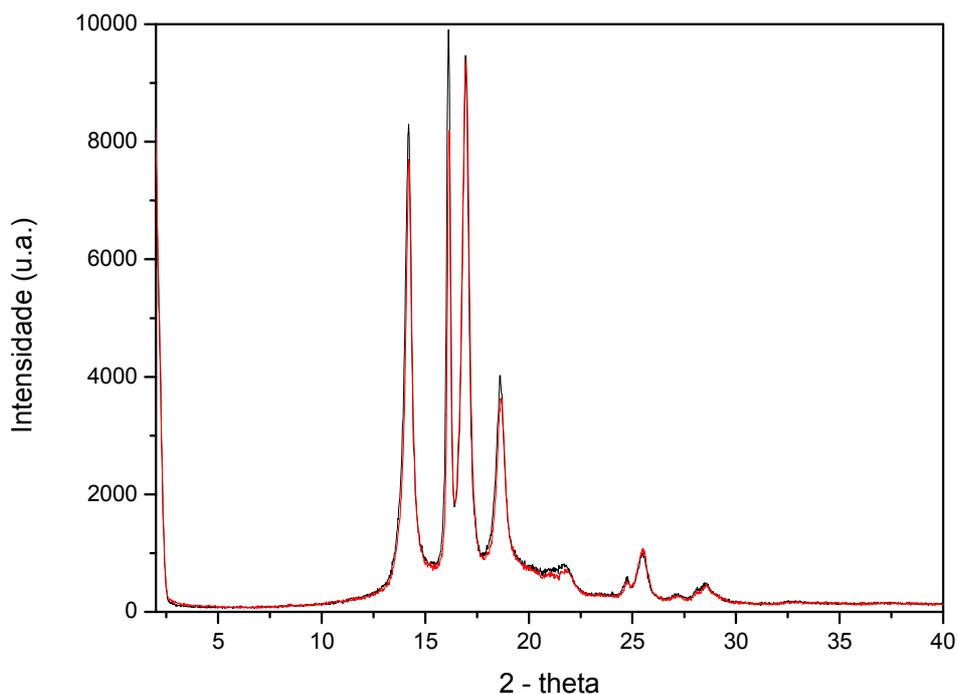


Figura 5.13 – Difratomogramas de raios-X do PPI (linha preta) e do nanocompósito de PPI 4 (linha vermelha).

As micrografias de TEM da Figura 5.14 revelam uma microestrutura cujas nanocamadas da HDL **1b** alcançaram certo grau de dispersão.

A micrografia 5.14a mostra tactóides dispersos na matriz de PPI. No entanto, a partir da avaliação à alta magnificação, pode-se observar a presença de tactóides intercalados, com uma reduzida espessura entre as lamelas da argila (Figura 5.14b).

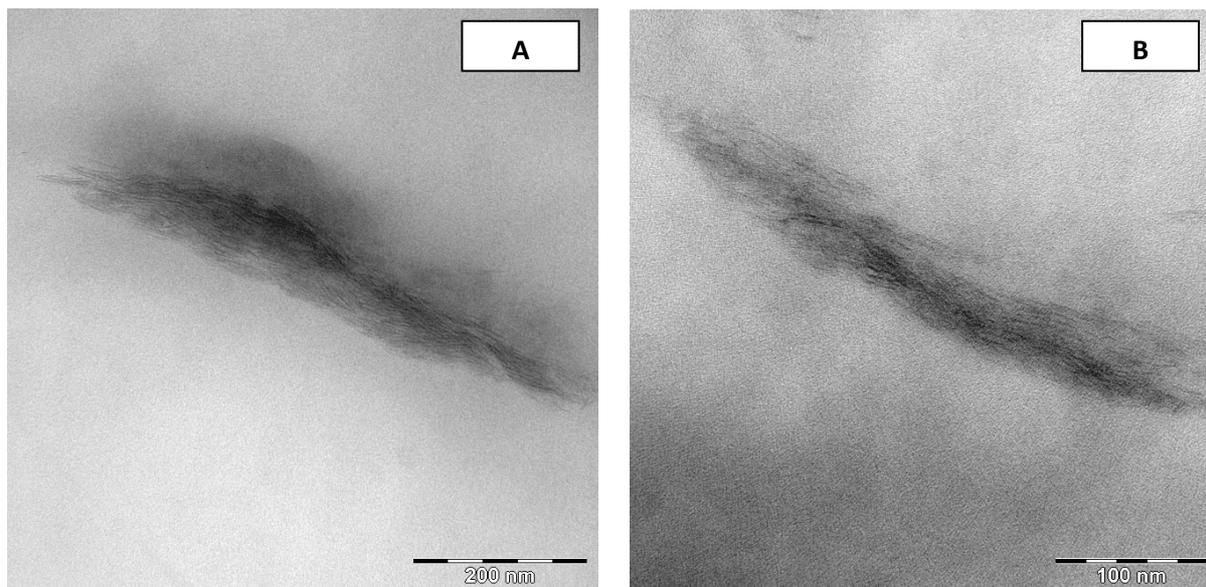


Figura 5.14 – Micrografias de TEM do nanocompósito de PPI 4: (a) Barra de escala de 200 nm e (b) barra de escala de 100 nm.

## 5.2.2. Análises térmicas

### 5.2.2.1. Nanocompósitos de PS Cristal

Análises termogravimétricas foram realizadas para investigar o comportamento dos nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c** durante o aquecimento sob atmosfera oxidante (ar sintético). A adição de argila organofuncionalizada **1b** altera significativamente o início da degradação térmica do material, conforme foi demonstrado pela temperatura de perda de 10 % de massa ( $T_{0,1}$ , Tabela 5.2).

Todos os nanocompósitos de PS Cristal exibem uma maior temperatura de decomposição que o PS puro, mesmo com uma temperatura de perda de 50 % de massa. O nanocompósito **2c** (teor de 5 % de argila), apresenta uma temperatura inicial de degradação ( $T_{0,1}$ ) 37 °C maior que o PS Cristal puro. As informações referentes à análise termogravimétrica destes nanocompósitos, estão dispostas na Tabela 5.2 e indicam que a temperatura de degradação aumenta em função da concentração de argila.

Este efeito pode evidenciar o indício de uma dispersão relativamente homogênea da matriz inorgânica na matriz orgânica. Além disso, alguns estudos indicam que a estabilidade térmica é o resultado principal da habilidade única das camadas de argila nanometricamente dispersas na matriz polimérica, em obstruir os gases voláteis gerados por decomposição,

criando um efeito de barreira.<sup>112</sup> Resultados similares foram verificados por outros pesquisadores.<sup>113-114</sup>

Tabela 5.2 – Dados termogravimétricos do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal com diferentes concentrações de argila sob atmosfera oxidante (ar sintético).

Amostra	Teor de Argila (wt %)	T <sub>0,1</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>0,5</sub> <sup>b</sup> (°C)
PS Cristal	-	313	375
2a	1,0	339	388
2b	3,0	340	384
2c	5,0	350	388

<sup>a</sup> Temperatura de decomposição de 10% em peso determinada por TGA. <sup>b</sup> Temperatura de decomposição de 50% em peso determinada por TGA.

A principal transição térmica observada para os nanocompósitos de PS Cristal é a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), uma vez que, o PS é um polímero com principalmente domínios amorfos. As temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos materiais foram determinadas por DSC e por DMA, para efeitos de comparação. Os resultados das medidas realizadas por DSC estão apresentados na Figura 5.15. Os valores das medidas determinadas pelas duas técnicas estão listados na Tabela 5.3.

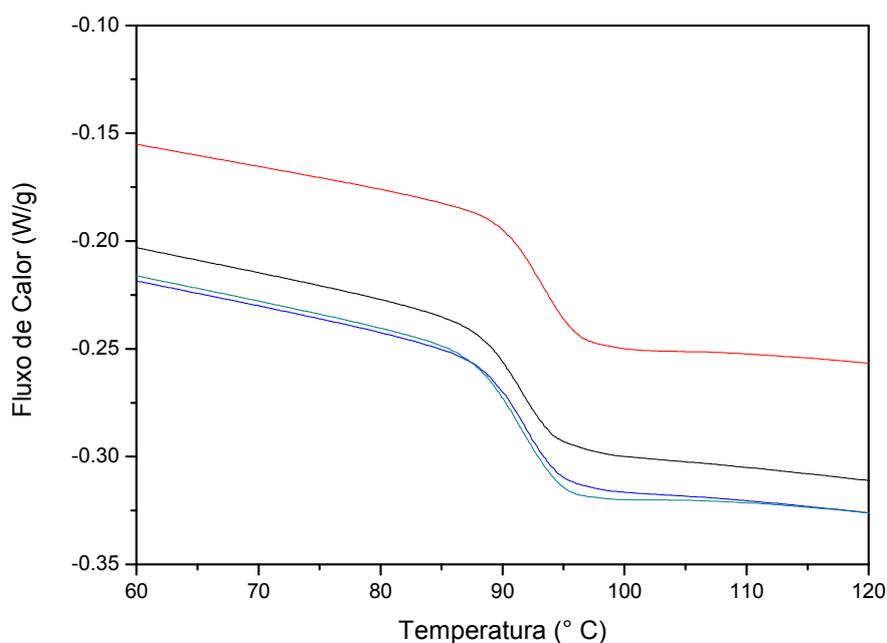


Figura 5.15 – Curvas de DSC do PS Cristal (linha preta) e dos nanocompósitos de PS Cristal: 2a (linha vermelha), 2b (linha azul) e 2c (linha verde).

Pode-se observar que há uma variação pequena entre os valores de  $T_g$  para o polímero puro e para os nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c** por ambas as técnicas (DSC e DMA), embora os valores avaliados por DMA sejam maiores que os determinados por DSC.

Polímeros amorfos quando submetidos à tensão extensiva e de cisalhamento podem desenvolver algum grau de orientação molecular. Durante esse processo, muitas mudanças nas propriedades mecânicas da amostra acontecem. Esses movimentos conformacionais dos segmentos das cadeias principais do polímero ( $\alpha$  relaxação) podem ser facilmente detectados por DMA na vizinhança da transição vítrea calorimétrica.<sup>115</sup>

Além disso, o tipo de energia envolvida na análise de DSC faz com que essa técnica seja menos sensível que a análise de DMA para a  $T_g$ . A temperatura de transição vítrea obtida pelo DSC é acompanhada apenas de uma mudança na capacidade de calor, mas não há mudança de entalpia ( $\Delta H = 0$ ). Por isso, a transição aparece apenas como uma descontinuidade na linha de base.<sup>116</sup>

Não houve mudança significativa nos valores da temperatura de transição vítrea à medida que se incorpora a argila na matriz do polímero. Este efeito pode ser devido à pouca afinidade entre a argila **1b** e o polímero e à formação de aglomerados de tactóides, demonstrando que as interações entre o material inorgânico organofuncionalizado e a matriz polimérica não foram tão fortes o suficiente a ponto de alterar significativamente a temperatura de transição vítrea do PS. Li *et al.*<sup>117</sup> demonstraram em suas pesquisas que um aumento da afinidade entre o polímero e a argila usualmente conduz à esfoliação e, conseqüentemente, ao aumento da  $T_g$ .

Tabela 5.3 – Propriedades térmicas do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS determinados por DSC e DMA.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	$T_g^a$ (°C)	$T_g^b$ (°C)
PS Cristal	-	95	101
<b>2a</b>	1,0	97	102
<b>2b</b>	3,0	96	102
<b>2c</b>	5,0	96	102

<sup>a</sup> Temperatura de transição vítrea determinada por DSC. <sup>b</sup> Temperatura de transição vítrea determinada por DMA.

A Figura 5.16 apresenta as curvas de tan delta obtidas por DMA para o polímero puro e para os nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c**.

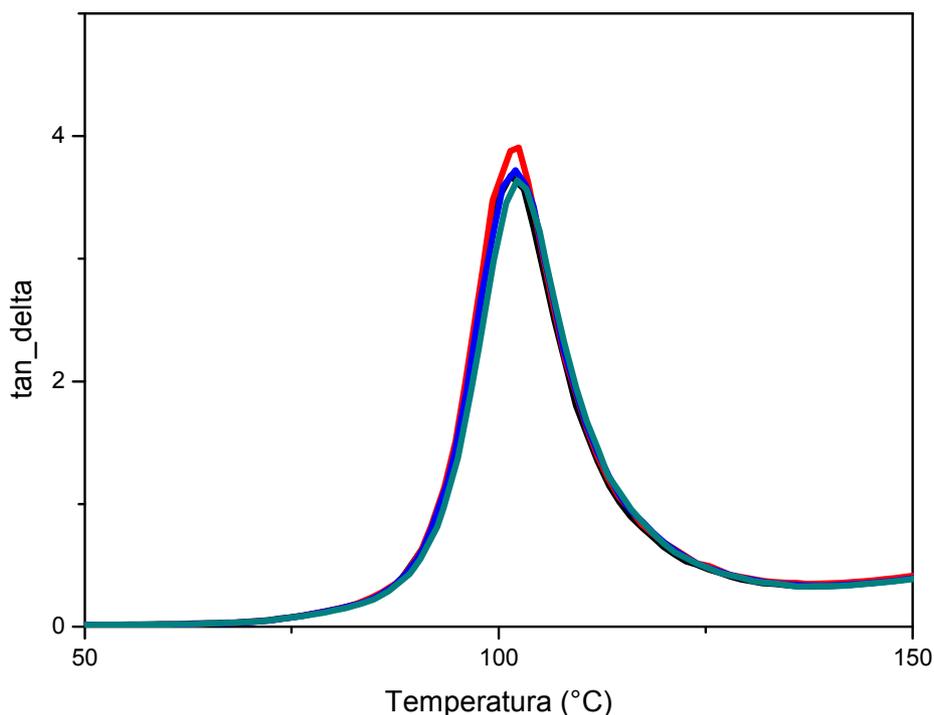


Figura 5.16. Curvas de tan delta do PS puro (linha preta) e dos nanocompósitos de PS: **2a** (linha vermelha), **2b** (linha azul) e **2c** (linha verde).

### 5.2.2.2. Nanocompósitos de HIPS

A análise termogravimétrica dessa série de nanocompósitos revela que apenas o nanocompósito **3a** (com 1% de argila **1b**) teve um aumento da sua temperatura inicial de degradação térmica, conforme mostrado pela temperatura de perda de 10% de massa ( $T_{0,1}$ , Tabela 5.4). O mesmo comportamento foi também observado nas temperaturas de perda de 50% de massa ( $T_{0,5}$ ) para os nanocompósitos **3b** e **3c**, com 3% e 5% de argila **1b**, respectivamente, cujos dados estão exibidos na Tabela 5.4.

O fato de ter havido uma diminuição na temperatura de degradação dos nanocompósitos **3b** e **3c** pode estar ligado, provavelmente, à presença e ao aumento do número de tactóides de argila **1b** não intercaladas e esfoliadas. As análises de MET confirmam este argumento. Estes resultados indicam claramente que a estabilidade térmica dos nanocompósitos de HIPS foi dependente do teor da argila dispersa na matriz do polímero e da força de interação existente entre a nanocarga inorgânica e a matriz orgânica.

Tabela 5.4 – Dados termogravimétricos do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS com diferentes concentrações de argila sob atmosfera oxidante (ar sintético).

Amostra	Teor de Argila (wt %)	T <sub>0,1</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>0,5</sub> <sup>b</sup> (°C)
<b>HIPS</b>	-	361	402
<b>3a</b>	1,0	367	406
<b>3b</b>	3,0	341	390
<b>3c</b>	5,0	360	404

<sup>a</sup> Temperatura de decomposição de 10% em peso determinada por TGA. <sup>b</sup> Temperatura de decomposição de 50% em peso determinada por TGA.

O efeito da dispersão nanométrica da argila **1b** no HIPS e seu efeito sobre as temperaturas de transição vítrea da matriz elastômerica, correspondente ao polibutadieno (T<sub>ge</sub>) e à matriz do Poliestireno (T<sub>gps</sub>) foram avaliados por DMA. A temperatura de transição vítrea do HIPS também foi avaliada por DSC. As curvas das transições térmicas do HIPS puro e dos nanocompósitos **3a**, **3b** e **3c** obtidas por DSC estão demonstradas na Figura 5.17. Os dados obtidos a partir das análises estão listados na Tabela 5.5.

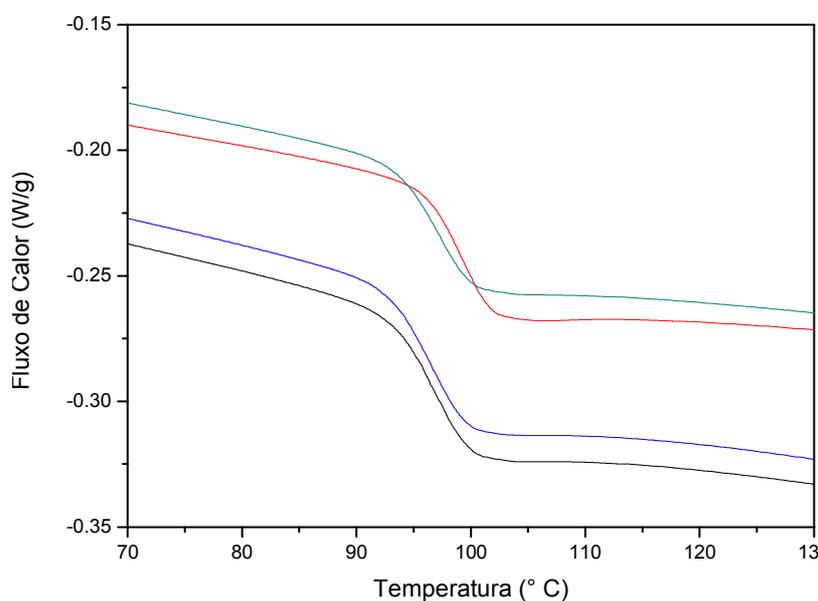


Figura 5.17 – Curvas de DSC do HIPS (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: **3a** (linha vermelha), **3b** (linha azul) e **3c** (linha verde).

No HIPS puro e nos seus nanocompósitos **3a**, **3b** e **3c** a matriz do elastômero (polibutadieno) exibiu um pico de transição vítrea (T<sub>ge</sub>) próxima a -78 °C, enquanto que a matriz do PS exibiu um pico de transição vítrea (T<sub>gps</sub>) ao redor de 100 °C. Ambas as

transições, apresentaram pequeno aumento nas suas temperaturas, sendo o PS o que apresentou o aumento mais discreto na sua temperatura de transição vítrea (Tabela 5.5). O aumento da  $T_g$  ( $T_{gps}$  e  $T_{ge}$ ) dos nanocompósitos é o resultado dos movimentos segmentais restritos das cadeias poliméricas na interface orgânica-inorgânica, devido ao confinamento das cadeias do polímero dentro das lamelas da argila, bem como, à interação polímero-superfície da argila, o que indicaria uma razoável dispersão da argila na matriz do polímero<sup>112</sup>.

Tabela 5.5 – Propriedades térmicas do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS determinados por DSC e DMA.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	$T_g^a$ (°C)	$T_{gps}^b$ (°C)	$T_{ge}^c$ (°C)
<b>HIPS</b>	-	101	103	-78
<b>3a</b>	1.0	103	104	-76
<b>3b</b>	3.0	101	104	-77
<b>3c</b>	5.0	101	104	-77

<sup>a</sup> Temperatura de transição vítrea determinada por DSC. <sup>b</sup> Temperatura de transição vítrea do PS ( $T_{gps}$ ) determinada por DMA. <sup>c</sup> Temperatura de transição vítrea do elastômero ( $T_{ge}$ ) determinada por DMA.

A Figura 5.18 apresenta as curvas de tan delta obtidas por DMA para o polímero puro e para os nanocompósitos **3a**, **3b** e **3c**.

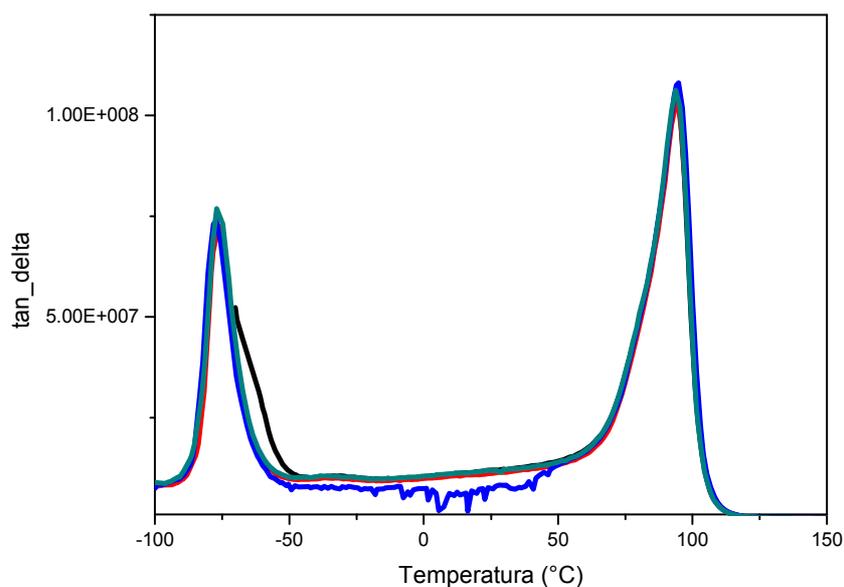


Figura 5.18. - Curvas de tan delta do HIPS puro (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: **3a** (linha vermelha), **3b** (linha azul) e **3c** (linha verde).

### 5.2.2.3. Nanocompósitos de PPI

Os resultados obtidos da análise termogravimétrica para o PPI puro e o nanocompósito **4** estão dispostos na Tabela 5.6. Os resultados evidenciam uma diminuição na temperatura inicial de degradação deste material, conforme foi demonstrado pela temperatura de perda de 10 % de massa ( $T_{0,1}$ , Tabela 5.6). A mesma temperatura de degradação com 50 % de perda de massa foi observada tanto para o PPI puro quanto para o nanocompósito **4** ( $T_{0,5}$ , Tabela 5.6).

Um argumento para explicar a diminuição inicial da temperatura do nanocompósito pode ser o fato de que após os estágios iniciais de decomposição, as camadas empilhadas da argila poderiam prender calor acumulado, atuando como uma fonte de aquecimento, acelerando o processo de decomposição, em conjunto com o fluxo de calor externo fornecido ao sistema.<sup>118</sup>

Além disso, os produtos de degradação dos compatibilizantes bem como, até a própria argila, poderiam catalisar a degradação das matrizes poliméricas, levando à diminuição na temperatura de degradação dos nanocompósitos em comparação ao polímero puro.

Tabela 5.6 – Dados termogravimétricos do PPI e do nanocompósito de PPI sob atmosfera oxidante (ar sintético).

<b>Amostra</b>	<b>Teor de Argila (wt %)</b>	<b><math>T_{0,1}^a</math> (°C)</b>	<b><math>T_{0,5}^b</math> (°C)</b>
<b>PPI</b>	-	305	380
<b>4</b>	3,0	290	380

<sup>a</sup> Temperatura de decomposição de 10% em peso determinada por TGA. <sup>b</sup> Temperatura de decomposição de 50% em peso determinada por TGA.

Os resultados das análises de DSC para o PPI puro e para o nanocompósito **4** estão demonstrados na Figura 5.19. Os dados referentes à temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e percentual de cristalinidade ( $X_c$ ) desses materiais estão dispostos na Tabela 5.7.

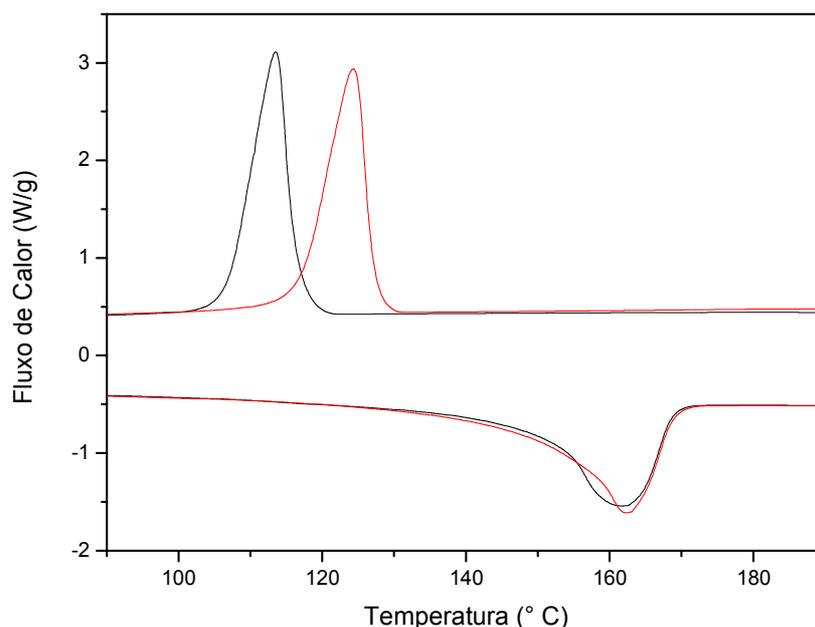


Figura 5.19 – Curvas de DSC do PPI (linha preta) e do nanocompósito de PPI **4** (linha vermelha).

A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PPI puro aumentou  $10\text{ }^\circ\text{C}$  na presença das partículas de argila **1b**, passando de  $114\text{ }^\circ\text{C}$  para  $124\text{ }^\circ\text{C}$ . Tal fenômeno pode ser explicado pelo efeito de nucleação heterogênea das partículas de HDL **1b** sobre os segmentos macromoleculares do PPI, os quais podem ser facilmente ligados à superfície da argila organofuncionalizada, fazendo com que a cristalização do PPI ocorra à uma alta temperatura de cristalização,<sup>24</sup> influenciando desta maneira, diretamente no aumento do percentual de cristalinidade ( $X_c$ ) do PPI.

O percentual de cristalinidade ( $X_c$ ) do PPI e do nanocompósito **4** foi determinado pela equação (1), sendo  $\varnothing_{pp}$  a fração de PP isotático na mistura. O valor do calor de cristalinidade do PPI puro ( $\Delta H_c^0$ ) foi considerado como sendo  $146,5\text{ J/g}$ :<sup>119</sup>

$$X_c = (\Delta H_c / \Delta H_c^0) \times 100 / \varnothing_{pp} \quad (1)$$

Observou-se também um aumento considerável na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do nanocompósito **4** em relação ao PPI puro, cujas razões são as mesmas dos nanocompósitos de PS Cristal e de HIPS já discutidos anteriormente neste capítulo.

Tabela 5.7 – Propriedades térmicas do PPI e do nanocompósito de PPI determinados por DSC e DMA.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	T <sub>c</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>g</sub> <sup>c</sup> (°C)	X <sub>c</sub> <sup>d</sup> (%)
PPI	-	114	162	7,5	51
4	3,0	124	163	8,8	61

<sup>a</sup>Temperatura de cristalização obtida por DSC. <sup>b</sup>Temperatura de fusão determinada por DSC. <sup>c</sup>Temperatura de transição vítrea determinada por DMA. <sup>d</sup>Percentual de cristalinidade.

### 5.2.3. Análises de SAXS

#### 5.2.3.1. Nanocompósitos de PS Cristal

Os padrões de SAXS dos nanocompósitos de PS são apresentados na Figura 5.20. Qualitativamente, percebe-se que a adição de argila organofuncionalizada contribui para o aumento da intensidade dos perfis de espalhamento dos materiais nanocompósitos, o qual é proporcional à quantidade de argila adicionada.

A partir dos espectros de SAXS, pode-se obter os valores de correlação entre os vetores de espalhamento e o tamanho das nanoestruturas nesses materiais. Assim, os padrões de SAXS mostram os seguintes valores de  $q_{\text{máx}}$  para os nanocompósitos: 1,8 nm (**2a**), 2,0 nm (**2b**) e 2,0 nm (**2c**).

Utilizando-se a equação  $d = 2\pi/q_{\text{máx}}$ , foi possível determinar o tamanho ( $d$ ) das superestruturas correspondentes à presença da argila intercalada nos nanocompósitos:  $d_1 = 35$  Å (nanocompósito **2a**),  $d_2 = 31$  Å (nanocompósito **2b**) e  $d_3 = 31$  Å (nanocompósito **2c**).

Estes tamanhos característicos sugerem que houve um aumento da distância interplanar da argila organofuncionalizada provavelmente devido à presença de polímero intercalado entre as lamelas da argila, uma vez que este espaçamento passou de 17 Å (argila organofuncionalizada **1b**) para valores entre 31 e 35 Å nos nanocompósitos.

Os resultados de SAXS corroboram com as análises de XRD e estão de acordo com as imagens de TEM que mostram agregados (tactóides) de argila intercalada com polímero.

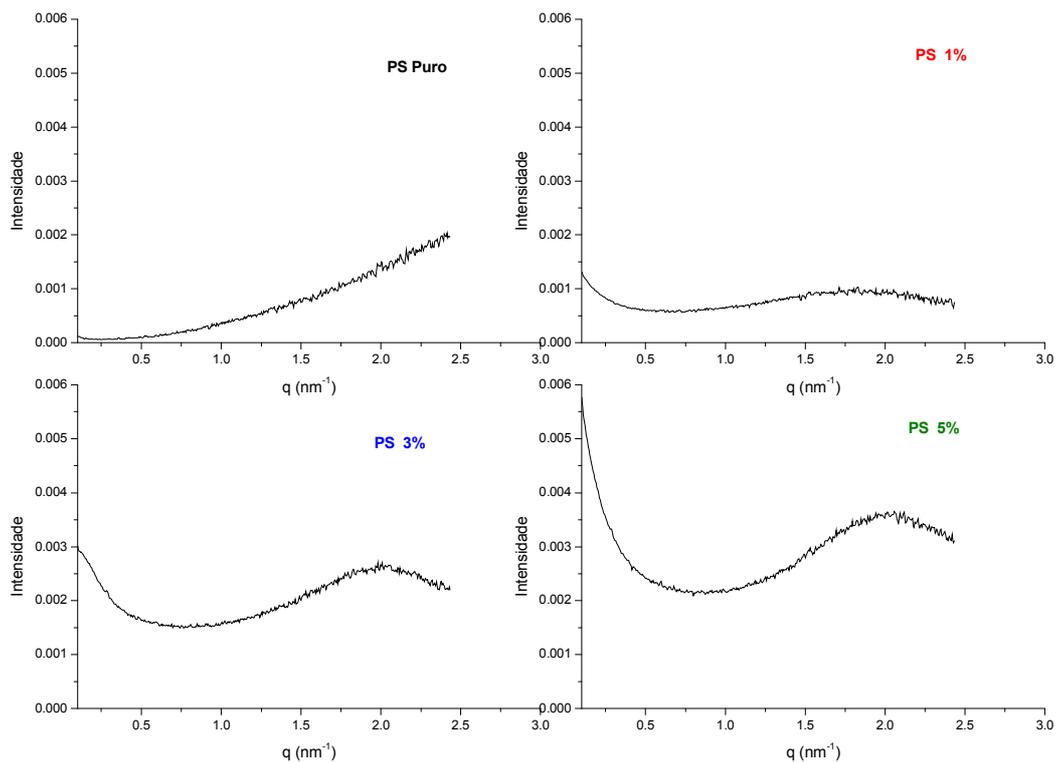


Figura 5.20 – Padrões de SAXS dos nanocompósitos de PS Cristal Puro, com 1% de argila (**2a**), com 3% de argila (**2b**) e com 5% de argila (**2c**).

### 5.2.3.2. Nanocompósitos de HIPS

Os padrões de SAXS dos nanocompósitos de HIPS seguem a mesma tendência dos nanocompósitos de PS Cristal, com aumento da intensidade dos perfis de espalhamento à medida que a concentração da argila organofuncionalizada **1b** aumenta nesses materiais.

Os resultados estão apresentados na Figura 5.21. A partir das curvas obtidas dos perfis de SAXS também determinou-se os valores de  $q_{máx}$  para os nanocompósitos, cujos resultados são: 1.8 nm (**3a**), 2.0 nm (**3b**) e 2.0 nm (**3c**), respectivamente.

O tamanho ( $d$ ) das superestruturas correspondentes à argila intercalada nos nanocompósitos foi calculado de forma idêntica ao PS Cristal, encontrando-se os seguintes valores:  $d_1 = 35 \text{ \AA}$  (nanocompósito **3a**),  $d_2 = 31 \text{ \AA}$  (nanocompósito **3b**) e  $d_3 = 31 \text{ \AA}$  (nanocompósito **3c**). Tais resultados também sugerem um aumento no espaçamento interlamelar da argila organofuncionalizada, provavelmente devido à presença de polímero intercalado nessas estruturas.

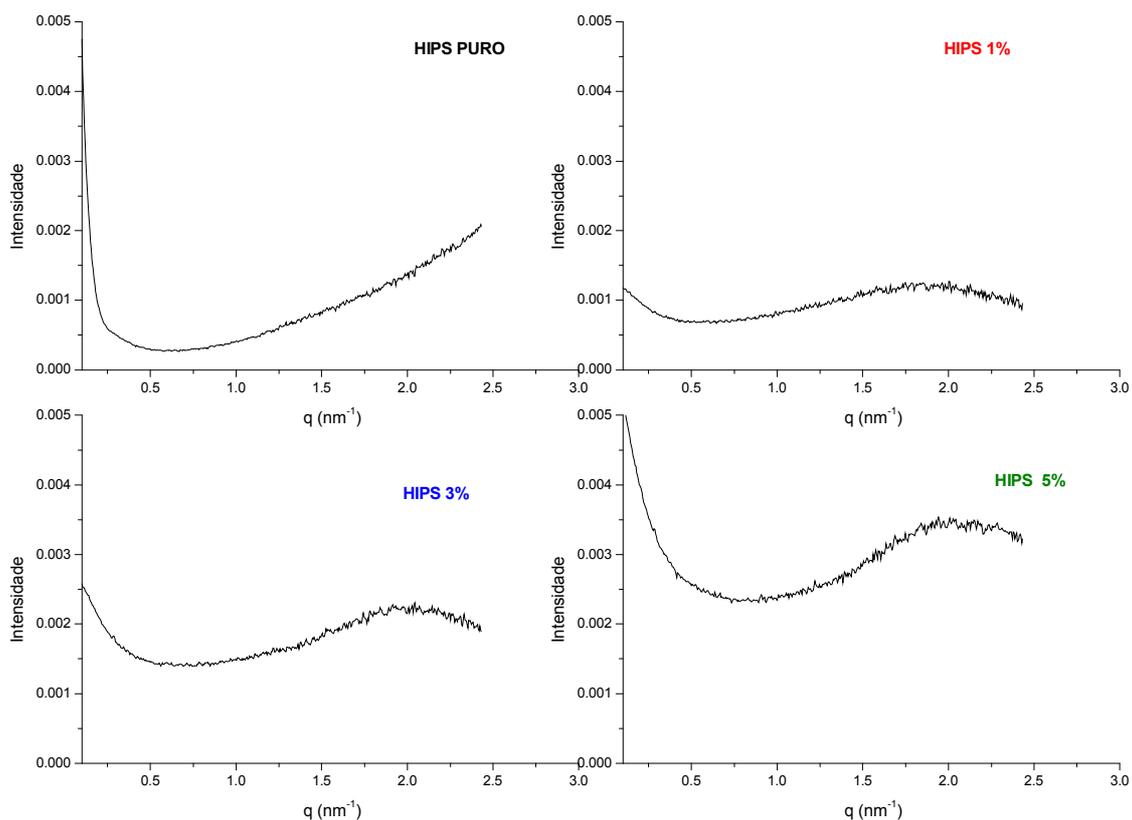


Figura 5.21 – Padrões de SAXS dos nanocompósitos de HIPS Puro, com 1% de argila (**3a**), com 3% de argila (**3b**) e com 5% de argila (**3c**).

### 5.2.3.3. Nanocompósito de PPI

Os perfis das curvas obtidas a partir das medidas de SAXS para o PPI puro e seu nanocompósito estão apresentadas na Figura 5.22.

Os padrões de SAXS do PPI são bem diferentes dos padrões de SAXS do PS Cristal e do HIPS, devido à estrutura cristalina do PPI.

Observa-se que o nanocompósito **4** apresenta dois picos de vetores de espalhamento, com diferentes intensidades: o primeiro com um  $q_{máx} = 0,431 \text{ nm}^{-1}$  e o segundo com um  $q_{máx} = 0,931 \text{ nm}^{-1}$ .

O primeiro pico, com  $q_{máx} = 0,431 \text{ nm}^{-1}$  corresponde à estrutura do PPI, enquanto que o segundo pico de  $q_{máx} = 0,931 \text{ nm}^{-1}$  corresponde à presença da argila no nanocompósito.

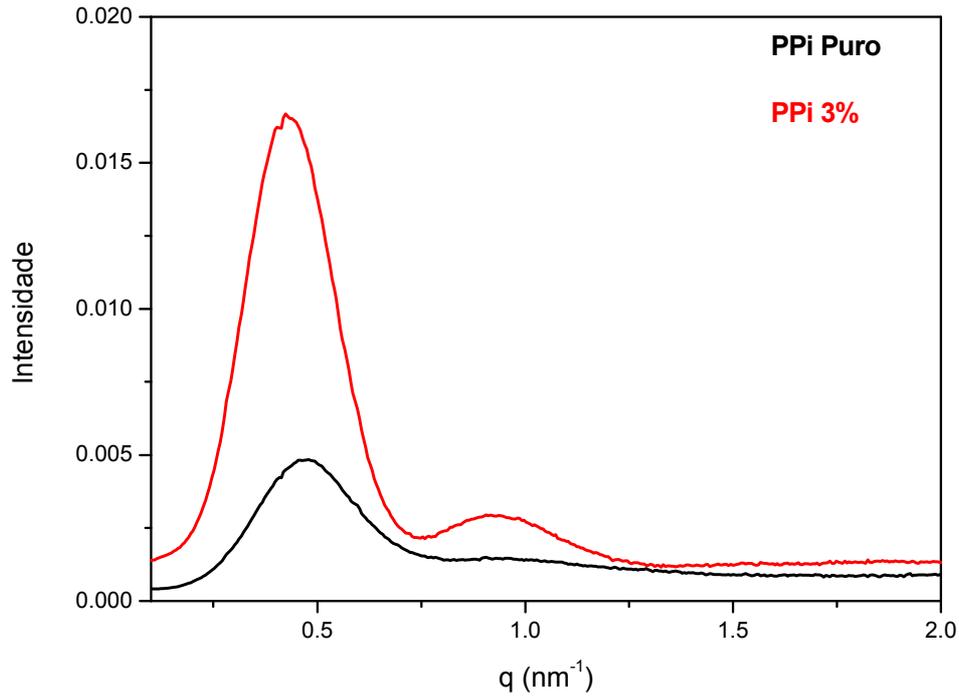


Figura 5.22 – Padrões de SAXS do PPI (linha preta) e do nanocompósito 4 (linha vermelha).

A partir dos valores de  $q_{m\acute{a}x}$  foi poss\xedvel determinar o parâmetro estrutural  $L$  do pol\xedmero e do seu nanocompósito.  $L$ , o per\xedodo longo lamelar do pol\xedmero, \xe9 a soma do per\xedodo cristalino mais o amorfo, definido por:

$$L = 2 \pi / q_{m\acute{a}x} \quad (1)$$

onde  $q_{m\acute{a}x}$  \xe9 o valor de  $q$  correspondente ao m\u00e1ximo de intensidade de espalhamento.<sup>120</sup> A Tabela 5.8 apresenta os resultados do per\xedodo longo lamelar ( $L$ ) do PPI e de seu nanocompósito.

Tabela 5.8 – Valores de  $q_{m\acute{a}x}$  e per\xedodo longo lamelar ( $L$ ) do PPI e do nanocompósito 4.

Amostra	$q_{m\acute{a}x}$ (nm)	$L$ (nm)
PPI	0,471	13,3
4	0,431	14,6

A adição de argila organofuncionalizada ao sistema produziu um efeito na organização estrutural do polímero, uma vez que houve um aumento no parâmetro estrutural  $L$  (período longo lamelar), indicando que houve algum tipo de interação entre a nanocarga e o polímero.

A partir do valor de  $q_{máx}$  do pico da argila organofuncionalizada, calculou-se o valor da distância interplanar da argila **1b**, cujo valor encontrado foi de 67 Å (6,7 nm). O valor obtido para a argila organofuncionalizada via XRD foi de 17 Å (1,7 nm). Este resultado mostra que há a formação de uma superestrutura cujas lamelas estão bem afastadas uma das outras provavelmente devido à presença de polímero intercalado entre as lâminas da argila, o que sugere nanocompósitos com estrutura intercalada.

## **5.2.4. Propriedades dinâmico mecânicas**

### **5.2.4.1. Nanocompósitos de PS Cristal**

O módulo de armazenamento ( $G'$ ) (relacionado à resposta elástica do material) do PS Cristal e dos nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c**, como uma função da temperatura, está apresentado na Figura 5.23. Pode-ser observar uma sutil diferença nas curvas exibidas abaixo da  $T_g$ , indicativo de que houve uma pequena mudança nos módulos de armazenamento desses materiais.

O DMA é uma técnica muito sensível, pois transições como movimentos de cadeia principal ou cadeias laterais em regiões específicas do polímero e modos de relaxação locais, as quais não são monitoradas no DSC, podem ser observadas no DMA.<sup>121</sup>

A adição da argila organofuncionalizada **1b** originou uma resposta mínima sobre estes movimentos de cadeia, com um sensível e pequeno efeito de mudança no módulo de armazenamento.

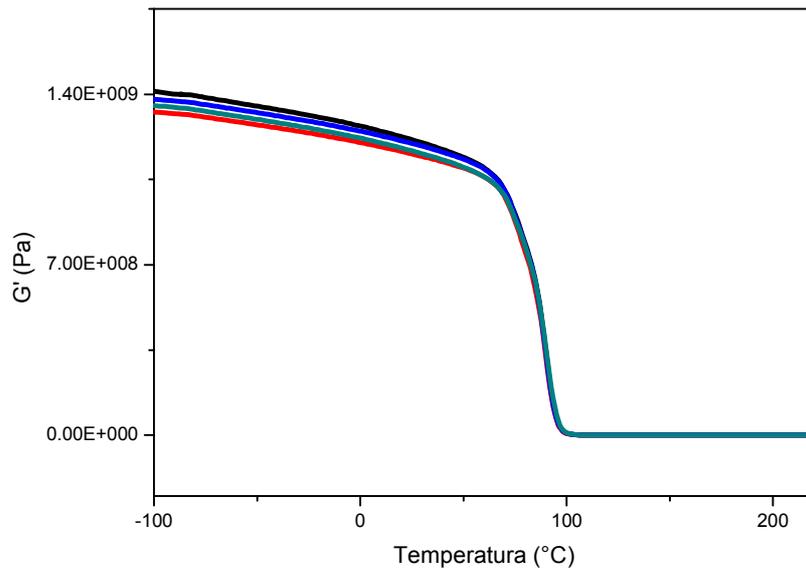


Figura 5.23 – (Módulo de armazenamento) Curvas de DMA do PS Cristal (linha preta) e dos nanocompósitos de PS Cristal: **2a** (linha vermelha), **2b** (linha azul) e **2c** (linha verde).

#### 5.2.4.2. Nanocompósitos de HIPS

As análises de DMA do HIPS e dos nanocompósitos **3a**, **3b** e **3c** também exibiram um pequena mudança no módulo de armazenamento à baixas temperaturas, conforme demonstrado na Figura 5.24, seguindo a mesma tendência do PS e dos seus nanocompósitos.

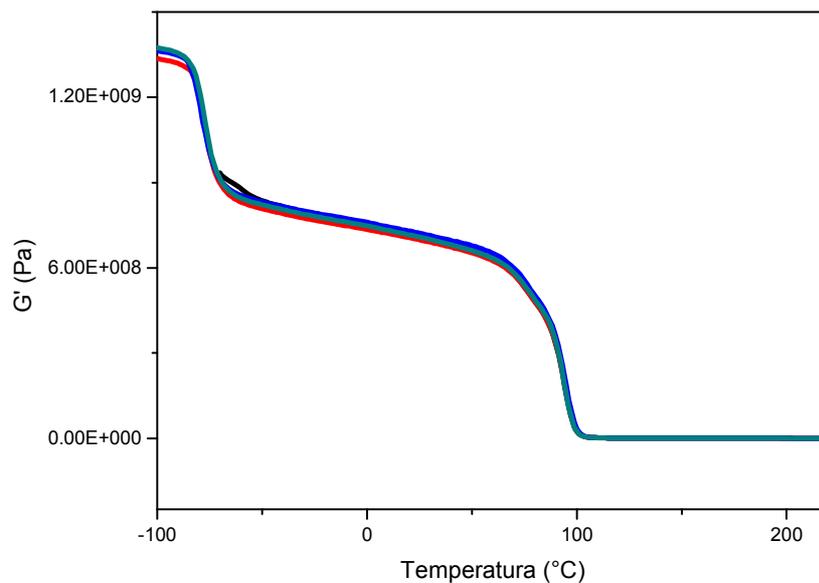


Figura 5.24 – Curvas de DMA de nanocompósitos do HIPS (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: **3a** (linha vermelha), **3b** (linha azul) e **3c** (linha verde).

### 5.2.4.3. Nanocompósito de PPi

O nanocompósito **4** apresentou uma pequena variação no seu módulo de armazenamento à baixas temperaturas, em relação ao PPi puro, após a adição da argila organofuncionalizada, conforme com o exibido na Figura 5.25.

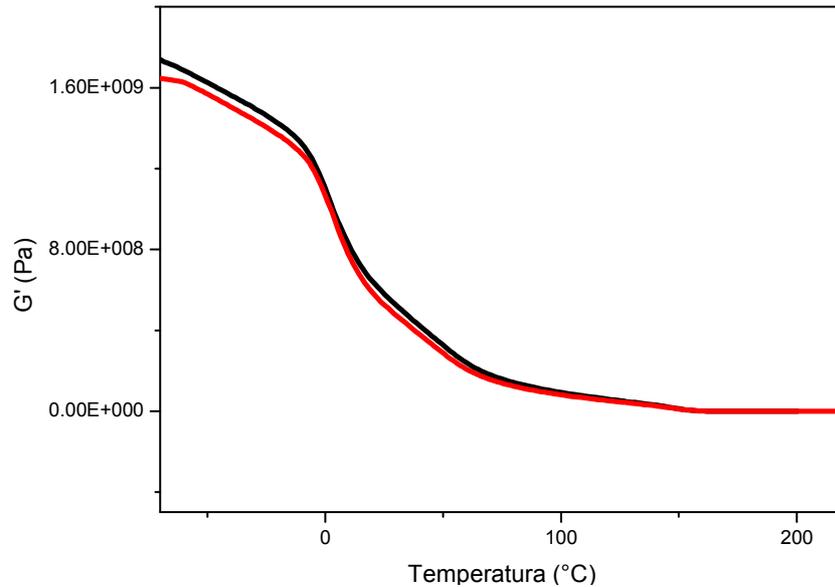


Figura 5.25– Curvas de DMA do PPi (linha preta) e do nanocompósito de PPi (linha vermelha).

## 5.2.5. Propriedades Mecânicas

### 5.2.5.1. Nanocompósitos de PS Cristal

Estudos demonstraram que o fato de haver aumento ou não das propriedades mecânicas de um polímero está relacionado, na maioria das vezes, à extensão da esfoliação e à afinidade entre a argila e a matriz polimérica.<sup>58</sup>

A Figura 5.26 apresenta as curvas típicas de tensão *versus* deformação em ensaio de tração para o PS e para os nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c**, realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Instron, sob a norma ASTM D 638-97.

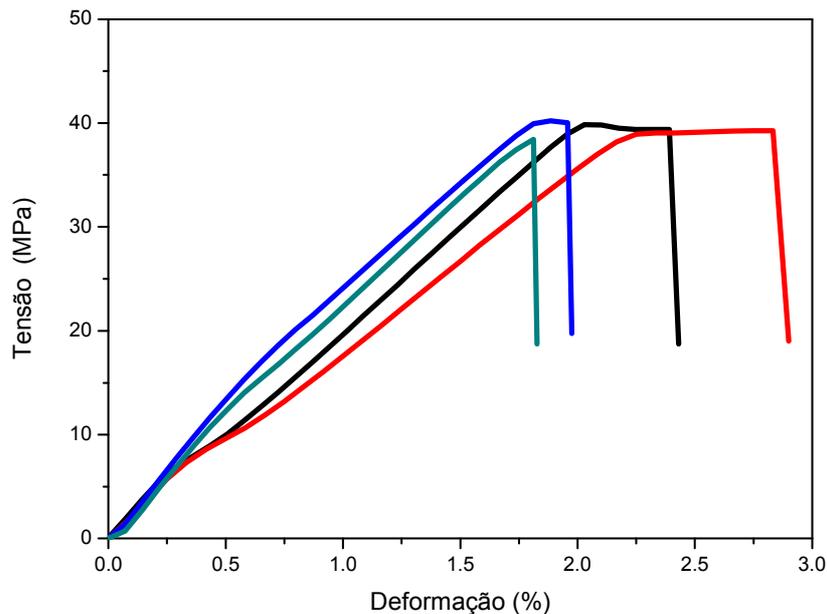


Figura 5.26 – Curvas típicas de tensão x deformação em ensaio de tração do: PS **puro** (linha preta) e dos nanocompósitos de PS: **2a** (linha vermelha) , **2b** (linha azul) e **2c** (linha verde), à velocidade de 25 mm/min.

As Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam os resultados dos ensaios mecânicos de tração, flexão, resistência ao impacto Izod e dureza do PS Cristal e dos seus respectivos nanocompósitos.

As propriedades dos ensaios de tração em função do teor de argila **1b** são apresentadas na Tabela 5.9. A adição de 3 e 5% de argila **1b** provocou um progressivo aumento no Módulo de Young para esses materiais, com exceção da adição de 1% de argila **1b**, que praticamente não provocou efeito significativo na mudança do módulo de elasticidade. O aumento de aproximadamente 30% e 31% no módulo de Young do PS Cristal foi obtido com a incorporação de 3 e 5% de argila **1b**, respectivamente. Uma das principais causas para tal aumento pode estar relacionada à presença de fases de polímeros imobilizados ou parcialmente mobilizados, como resultado da interação das cadeias do polímero com a modificação orgânica da argila.<sup>122</sup> Além disso, a alta resistência exercida pelas lamelas da argila contra a deformação plástica do polímero,<sup>123</sup> pode ser uma segunda causa para o aumento do módulo elástico dos nanocompósitos.

A adição de argila **1b** não provocou alterações na resistência à tração à ruptura deste material. No entanto, como é evidente para plásticos com adição de cargas de reforço, o alongamento na ruptura mostrou um declínio com a adição de 3 e 5% de argila **1b**, com

exceção do nanocompósito **2a** que praticamente não teve sua propriedade alterada em função da adição de 1% da argila **1b**.

Tabela 5.9 - Resultados de ensaios de tração do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PS Cristal	-	39,9 ± 0,5	2138 ± 108	2,4 ± 0,1
<b>2a</b>	1,0	39,9 ± 0,9	2114 ± 20	2,6 ± 0,1
<b>2b</b>	3,0	39,8 ± 0,6	2863 ± 60	1,9 ± 0,1
<b>2c</b>	5,0	39,1 ± 0,8	2793 ± 161	1,9 ± 0,2

As Figuras 5.27 e 5.28 apresentam as curvas de tensão sob flexão *versus* deformação % em ensaio de flexão para os corpos de prova de PS e para corpos de prova dos nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c**, realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Emic, sob a norma ASTM D 790, a uma velocidade de 1,3 mm/min.

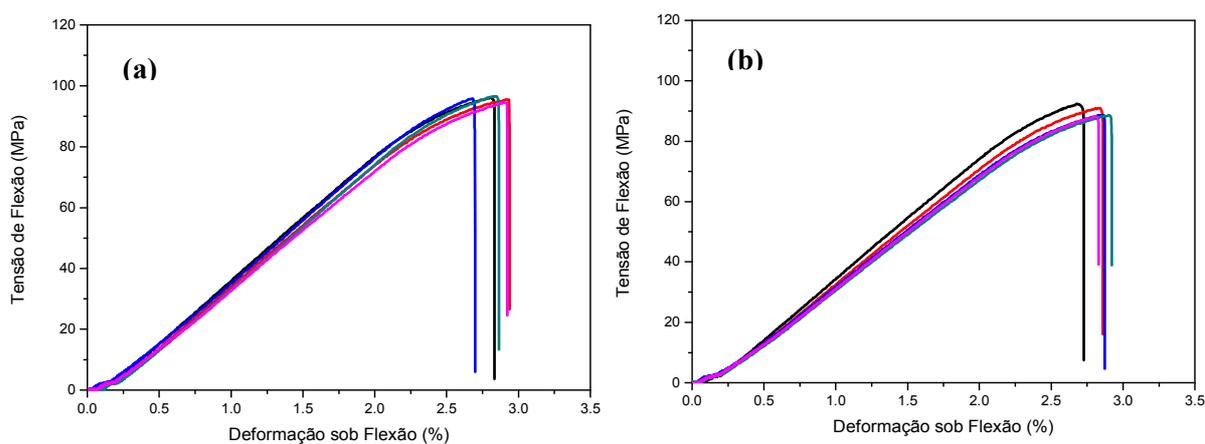


Figura 5.27 – Curvas de tensão de flexão x deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) PS puro e (b) nanocompósito **2a** à velocidade de 1,3 mm/min.

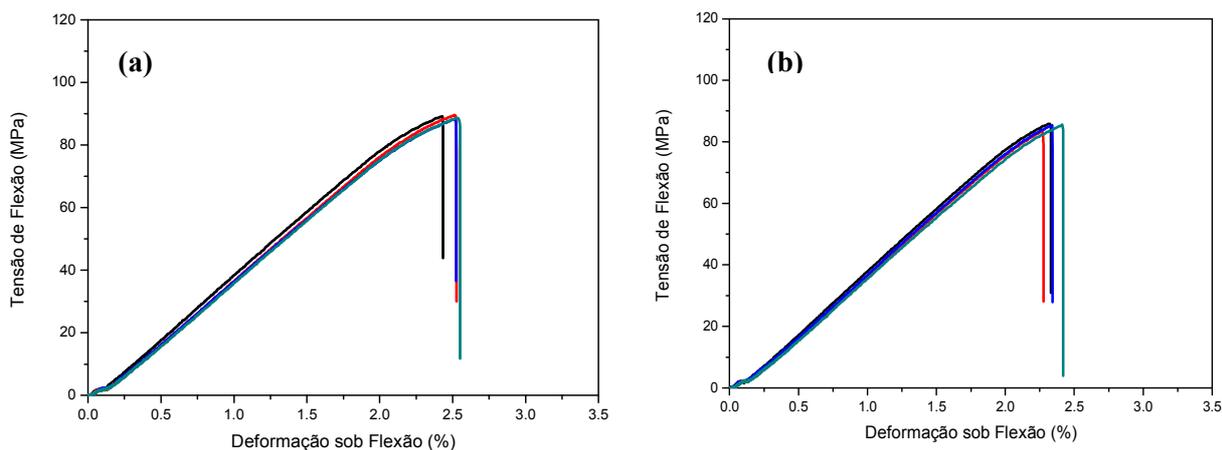


Figura 5.28 – Curvas de tensão de flexão x deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de PS: (a) nanocompósito **2b** e (b) nanocompósito **2c** à velocidade de 1,3 mm/min.

A variação da resistência à flexão na ruptura e do módulo tangente sob flexão do PS Cristal e dos nanocompósitos estão resumidos na Tabela 5.10. Todos os nanocompósitos exibiram diminuição na sua resistência à flexão na ruptura e no seu módulo tangente sob flexão, independente da concentração de argila **1b** adicionada ao sistema.

O PS Cristal é considerado um polímero frágil, uma vez que não apresenta pontos de escoamento. O aumento da fragilidade (diminuição da resistência à flexão na ruptura), bem como a diminuição do módulo de flexão podem estar diretamente associados a uma baixa interação entre a matriz polimérica apolar e a argila **1b**.

O PS Cristal usualmente não apresenta fortes interações com a argila, formando apenas tactóides intercalados. Tal efeito, diminui as forças coesivas no interior do material, reduzindo a sua resistência à flexão.<sup>58</sup>

Outra razão causadora da diminuição das propriedades flexurais é a delaminação interfacial (fraca adesão partícula-polímero) oriunda da presença de uma matriz polimérica hidrofóbica.<sup>124</sup>

Tabela 5.10 - Resultados de ensaios de flexão do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	Resistência à flexão na ruptura (MPa)	Módulo Tangente sob Flexão (MPa)	Deformação na ruptura sob flexão (%)
PS Cristal	-	95,8 ± 0,8	3938 ± 127	2,8 ± 0,1
<b>2a</b>	1,0	89,6 ± 1,7	3246 ± 393	2,8 ± 0,1
<b>2b</b>	3,0	88,9 ± 0,6	3836 ± 147	2,5 ± 0,1
<b>2c</b>	5,0	85,0 ± 1,1	3789 ± 88	2,3 ± 0,1

A resistência ao Impacto Izod e a dureza do PS Cristal e dos nanocompósitos estão demonstrados na Tabela 5.11. Conforme o avaliado, não houve nenhum tenacificador de reforço da carga inorgânica sobre a matriz polimérica, uma vez que, a propriedade da resistência ao impacto não teve praticamente nenhuma alteração. A dureza, no entanto, apresentou uma considerável diminuição em seus valores.

Tabela 5.11 - Resultados de ensaios de resistência ao Impacto Izod e dureza do PS Cristal e dos nanocompósitos de PS Cristal.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	Resistência ao Impacto Izod (J/m)	Dureza (Shore)
PS Cristal	-	18,7 ± 1,9	38,0 ± 2,6
2a	1,0	18,0 ± 0,6	33,8 ± 3,0
2b	3,0	18,4 ± 1,1	34,0 ± 2,2
2c	5,0	18,4 ± 0,6	33,2 ± 1,7

### 5.2.5.2. Nanocompósitos de HIPS

A Figura 5.29 apresenta as curvas típicas de tensão *versus* deformação em ensaio de tração para o HIPS e para os nanocompósitos **3a**, **3b** e **3c**, realizados em uma Máquina Universal de Ensaios Instron, sob a norma ASTM D638-97, a uma velocidade de 25 mm/min.

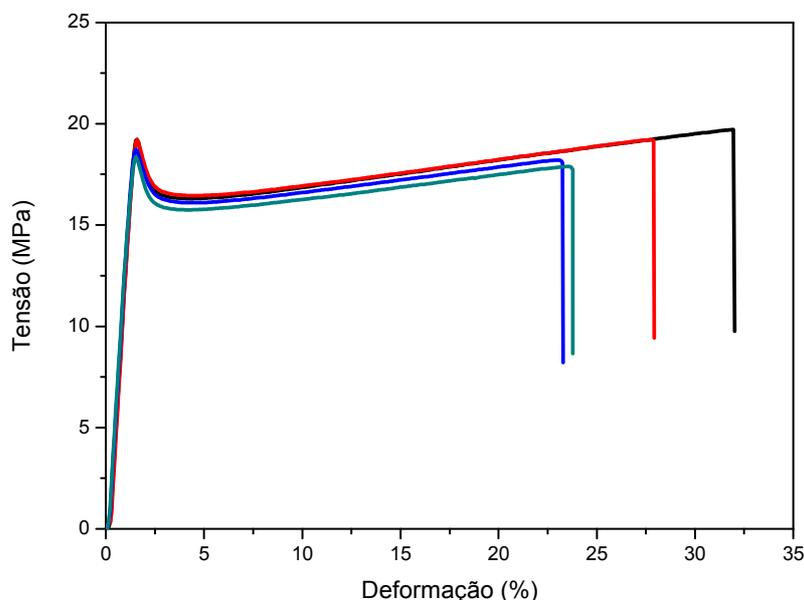


Figura 5.29 – Curvas típicas de tensão x deformação em ensaio de tração do: HIPS **puro** (linha preta) e dos nanocompósitos de HIPS: **3a** (linha vermelha) , **3b** (linha azul) e **3c** (linha verde), à velocidade de 25 mm/min.

As propriedades de resistência à tração no escoamento, módulo de Young e alongamento na ruptura, relativas aos ensaios de tração do HIPS e dos nanocompósitos estão discriminadas na Tabela 5.12. Percebe-se uma progressiva diminuição na resistência à tração no escoamento dos nanocompósitos **2a**, **2b** e **2c**, quando comparados ao HIPS puro. Além disso, o Módulo de Young desses materiais não sofreu nenhuma alteração no seu valor em função da adição da argila organofuncionalizada, apontando que não houve uma efetiva compatibilidade entre a matriz polimérica e a nanocarga. A presença da nanocarga, nesse caso, não provoca nenhum efeito de tenacificação nos materiais. Em compensação, houve um pronunciado declínio do alongamento na ruptura desses materiais, chegando a uma queda de 30% dessa propriedade quando o conteúdo da argila **1b** foi de 5%.

A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Elastômeros, por exemplo, apresentam alongamento na ruptura muito maior quando comparados à outros polímeros. A presença da argila organofuncionalizada no nanocompósito de HIPS poderia estar atuando como um agente plastificante, separando as cadeias do polímero e enfraquecendo as forças coesivas no material.<sup>125</sup> Portanto, haveria uma diminuição do alongamento na ruptura em função do enfraquecimento das ligações do polímero devido à presença da argila organofuncionalizada **1b**. Uma segunda provável hipótese para esse efeito, pode estar relacionada à dispersão da argila e à compatibilidade com o tipo de polímero no nanocompósito. Micrografias de TEM revelam domínios que induzem ser a formação de aglomerados de tactóides irregulares dispersos na matriz de PS.

Isso poderia explicar o fato de não haver mudança significativa no módulo de Young desses materiais, uma vez que o efeito de reforço é praticamente inexistente, devido à pequena compatibilidade entre a nanocarga e o polímero. Haveria ainda a possibilidade das partículas irregulares de borracha estarem contendo argila **1b**, mas essa conclusão requer estudos microscópicos mais detalhados, possivelmente com TEM/EDX.

Tabela 5.12 - Resultados de ensaios de tração do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
HIPS	-	19,8 ± 0,3	1663 ± 8	32,9 ± 2,4
<b>2a</b>	1,0	19,2 ± 0,2	1663 ± 18	27,1 ± 2,4
<b>2b</b>	3,0	18,8 ± 0,4	1630 ± 39	25,0 ± 3,6
<b>2c</b>	5,0	18,4 ± 0,1	1632 ± 51	23,0 ± 1,9

As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam as curvas de tensão sob flexão *versus* deformação % em ensaio de flexão para os corpos de prova de HIPS e para corpos de prova dos nanocompósitos **3a**, **3b** e **3c**, realizados na Máquina Universal de Ensaio Emic, sob a norma ASTM D 790, a uma velocidade de 1,3 mm/min.

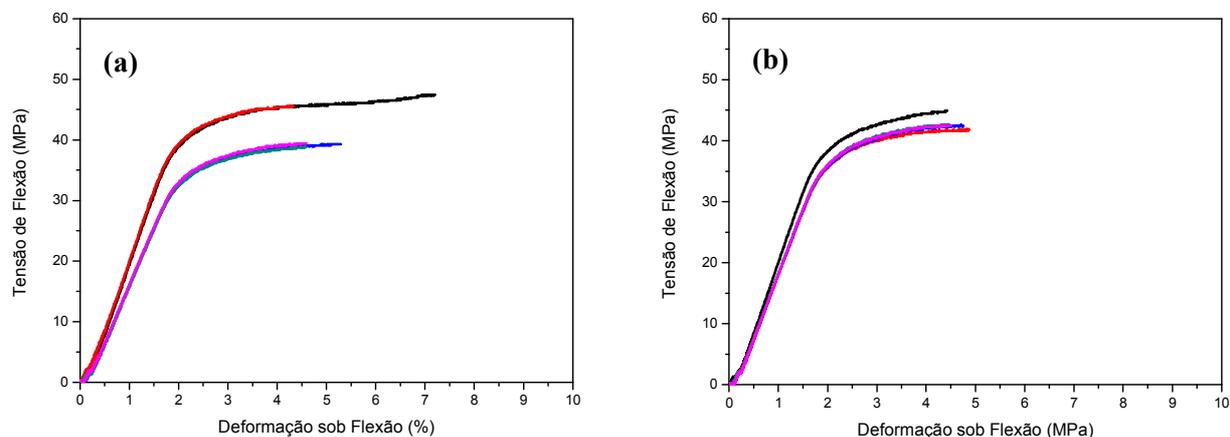


Figura 5.30 – Curvas de tensão de flexão x deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) HIPS **puro** e (b) nanocompósito **3a** à velocidade de 1,3 mm/min.

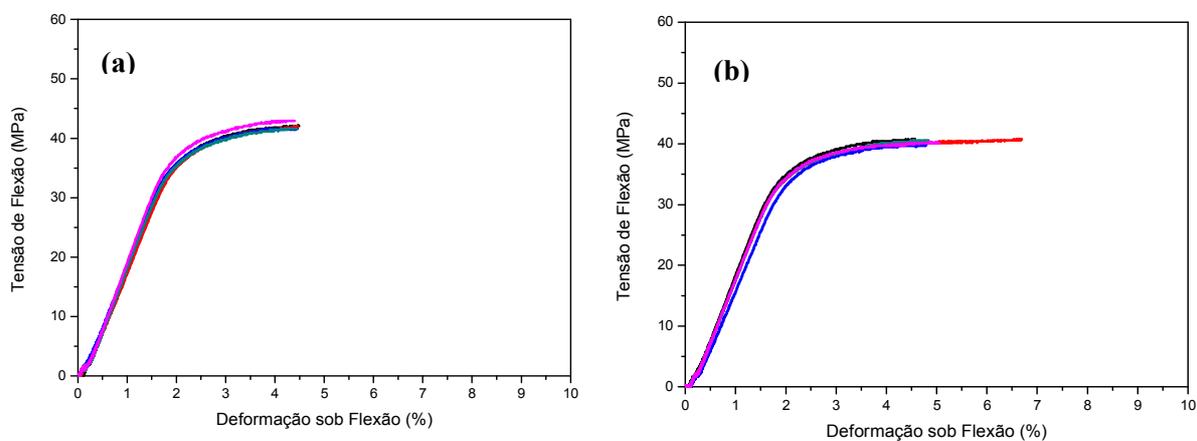


Figura 5.31 – Curvas de tensão de flexão x deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) nanocompósito 3b e (b) nanocompósito 3c à velocidade de 1,3 mm/min.

A propriedade de módulo tangente sob flexão, relativa ao ensaio de flexão está disposta na Tabela 5.13. Durante os ensaios de flexão, foi possível observar que uma parte dos corpos de prova foi rompida e outra parte não sofreu rompimento. Devido a isto, a propriedade referente à resistência à flexão na ruptura (que é a tensão máxima suportada) não será apresentada neste trabalho. Além disso, os valores relativos à deformação na ruptura sob

flexão não serão considerados, uma vez que os ensaios foram terminados manualmente após, aproximadamente, 5% de deformação. Para deformações maiores que 5% em ensaios de flexão, há escorregamento do corpo de prova e então, o ensaio não tem mais validade acima desse ponto.

Os resultados demonstraram um aumento no módulo tangente sob flexão para todos os nanocompósitos, com significativo aumento para o nanocompósito **3a**, de cerca de 30 % em relação ao HIPS puro. A adição de argila organofuncionalizada **1b** ao polímero resultou em um efeito de reforço, o que sugere que a nanocarga aplicada esteja agindo como um agente imobilizador das cadeias poliméricas do material, ocasionando o aumento do módulo tangente de flexão. Além disso, observa-se que o aumento da concentração da argila organofuncionalizada adicionada não exerce influência direta sobre o aumento do módulo de flexão, uma vez que a tanto a adição de 1% e 3% de argila, mostraram resultados praticamente semelhantes no aumento do valor do módulo de flexão.

Tabela 5.13 - Resultados de ensaios de flexão do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	Módulo Tangente sob Flexão (MPa)
HIPS	-	1424 ± 10
<b>3a</b>	1,0	1820 ± 94
<b>3b</b>	3,0	1794 ± 117
<b>3c</b>	5,0	1708 ± 75

A presença da argila organofuncionalizada **1b** não provocou nenhum efeito tenacificador nos nanocompósitos de HIPS, uma vez que houve uma diminuição no ganho das propriedades de resistência ao Impacto e na dureza desses materiais, conforme pode ser visualizado pela demonstração dos valores destes ensaios na Tabela 5.14. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os estudos realizados na literatura, pois um aumento no módulo de flexão do material conduz, na maioria das vezes, à uma diminuição na resistência ao impacto do nanocompósito.

Tabela 5.14 - Resultados de ensaios de resistência ao Impacto Izod e dureza do HIPS e dos nanocompósitos de HIPS.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	Resistência ao Impacto	
		Izod (J/m)	Dureza (Shore)
HIPS	-	119,0 ± 3,4	34,8 ± 3,0
<b>3a</b>	1,0	115,4 ± 2,5	32,6 ± 0,9
<b>3b</b>	3,0	106,7 ± 2,2	33,2 ± 0,8
<b>3c</b>	5,0	105,9 ± 3,9	32,2 ± 0,8

### 5.2.5.3. Nanocompósito de PPi

Nanocompósitos com argilas tem demonstrado o aumento no módulo e na tensão máxima e acentuada redução no alongamento à ruptura em relação ao PPi.<sup>126-127</sup> A extensão do aumento dessas propriedades varia amplamente de estudo para estudo, sendo dependente das condições de processamento, do tipo de argila, do aditivo usado e do tipo de PPi. Isso é válido também para os demais casos, tanto para PS Cristal quanto para o HIPS.

Nesse trabalho, as propriedades de reforço foram verificadas para o PPi e para o nanocompósito **4**. A Figura 5.32 apresenta as curvas típicas de tensão *versus* deformação em ensaio de tração para o PPi e para os nanocompósitos **4a**, realizados na Máquina Universal de Ensaio Instron, sob a norma ASTM D638-97, a uma velocidade de 25 mm/min.

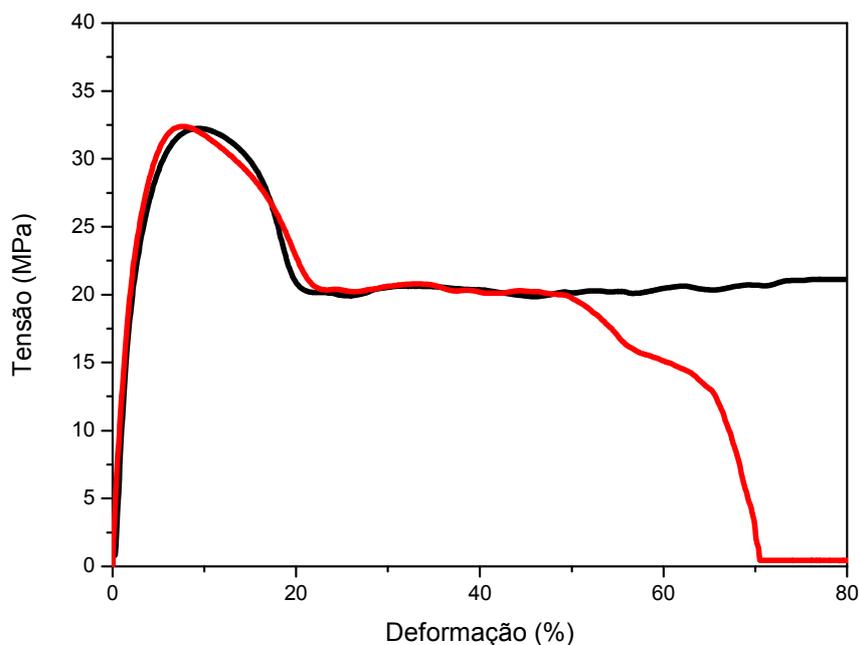


Figura 5.32 – Curvas típicas de tensão  $\times$  deformação em ensaio de tração do: PP **puro** (linha preta) e do nanocompósitos de PPi: **4a** (linha vermelha) , à velocidade de 25 mm/min.

Os resultados dos ensaios de tração, flexão, resistência ao impacto Izod e dureza estão apresentados nas Tabelas 5.15, 5.16 e 5.17. Os ensaios de tração para o PPi e o nanocompósito não evidenciaram mudança significativa no aumento da resistência à tração no escoamento e no módulo de Young, em função do teor de argila **1b** adicionado.

Tal efeito pode estar relacionado à baixa interação entre a nanocarga adicionada e o polímero em questão. No entanto, houve uma redução de aproximadamente 75% no valor do

alongamento na ruptura. A redução no alongamento à ruptura é sempre o esperado quando há aumento no módulo de elasticidade.

Tabela 5.15 - Resultados de ensaios de tração do PPI e do nanocompósito de PPI.

Amostra	Teor de Argila (wt %)	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PPI	-	$32,0 \pm 0,2$	$1058 \pm 46$	$203,7 \pm 89,2$
4	3,0	$32,6 \pm 0,3$	$1160 \pm 60$	$50,2 \pm 3,7$

A Figuras 5.33 apresenta as curvas de tensão sob flexão *versus* deformação em ensaio de flexão para os corpos de prova de PPI e para corpos de prova do nanocompósito 4 realizados em uma Máquina Universal de Ensaios Emic, sob a norma ASTM D 790, a uma velocidade de 1,3 mm/min.

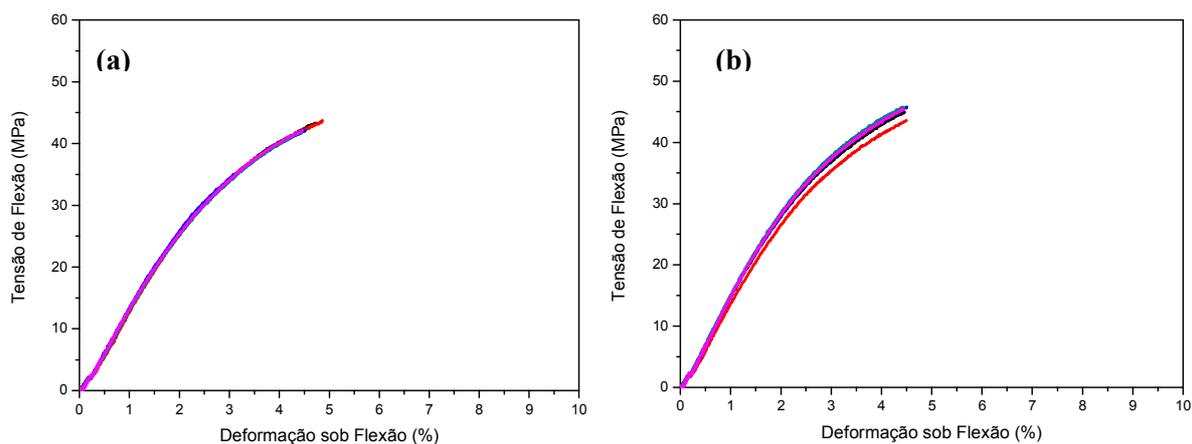


Figura 5.33 – Curvas de tensão de flexão x deformação % em ensaio de flexão dos corpos de prova de: (a) PPI puro e (b) nanocompósito 4 à velocidade de 1,3 mm/min.

O mesmo efeito de forças de interação entre carga e polímero ajuda a explicar o discreto aumento do módulo tangente de flexão. A nanopartícula de argila organofuncionalizada parece estar atuando como um agente imobilizador das cadeias do PPI, o que acaba resultando no aumento do módulo tangente sob flexão do nanocompósito.

Tabela 5.16 - Resultados de ensaios de flexão do PPI e do nanocompósito de PPI.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de Argila (wt %)</b>	<b>Módulo Tangente sob Flexão (MPa)</b>	<b>Deformação na ruptura sob flexão (%)</b>
<b>PPI</b>	-	1230 ± 23	4,6 ± 0,2
<b>4</b>	3,0	1344 ± 78	4,5 ± 0,1

A inalterância da propriedade de resistência ao impacto e dureza destes nanocompósitos também pode ser atribuída ao pequeno efeito de reforço provocado pela baixa interação e adesão interfacial entre a argila **1b** e a matriz polimérica.

Tabela 5.17 - Resultados de ensaios de resistência ao Impacto Izod e dureza do PPI e do nanocompósito de PPI.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de Argila (wt %)</b>	<b>Resistência ao Impacto Izod (J/m)</b>	<b>Dureza (Shore)</b>
<b>PPI</b>	-	20,3 ± 0,9	31,6 ± 1,1
<b>4</b>	3,0	21,1 ± 0,8	31,8 ± 1,1

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a preparação de nanocompósitos poliméricos de poliestireno cristal, poliestireno de alto impacto (HIPS) e polipropileno isotático (PPi) com argila aniônica do tipo hidrotalcita, organofuncionalizada com o ânion cinamato. O ânion cinamato foi escolhido por ter um grupamento terminal  $\text{-COO}^-$  capaz de interagir com as cargas positivas nas lamelas da argila, além de ser um composto relativamente grande, que propiciou elevado aumento da distância interplanar na argila organofuncionalizada.

Os nanocompósitos foram preparados no estado fundido em extrusora dupla rosca. A dispersão da nanocarga e a sua compatibilidade com os polímeros foram avaliadas por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espalhamento de raios-X a baixo ângulos (SAXS), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios mecânicos. Os resultados, mostraram que:

De modo geral, o processamento na extrusora dos polímeros com argila organofuncionalizada resultou na obtenção de nanocompósitos com baixo grau de dispersão do HDL na matriz polimérica. Análises de TEM revelaram a formação de microestruturas intercaladas e muitos aglomerados de pequenos tactóides, principalmente em nanocompósitos de HIPS e PS Cristal. Os nanocompósitos de PPi apresentaram microestruturas semelhantes, com um grau de dispersão da argila relativamente maior. Uma das razões para a existência desses aglomerados cujas lamelas da argila não separaram-se, pode ser o fato do ânion cinamato ser bastante rígido, em função da ligação dupla e de ter uma cadeia alifática muito pequena. A rigidez da molécula não favoreceria a intercalação do polímero e, assim, a subsequente esfoliação.

A adição da argila organofuncionalizada proporcionou o aumento de algumas propriedades térmicas, como temperatura de degradação inicial e temperatura de cristalização. No caso dos nanocompósitos de PS Cristal, todos adquiriram uma maior estabilidade térmica em relação ao PS puro, sendo o nanocompósito **2c** o que apresentou maior incremento ( $37\text{ }^\circ\text{C}$  a mais que o PS puro) na sua temperatura inicial de degradação. Os nanocompósitos de PS Cristal **2a** e **2c** tiveram um aumento mais intenso de  $13\text{ }^\circ\text{C}$  na sua temperatura de decomposição. Os nanocompósitos de HIPS tiveram uma diminuição na temperatura inicial de degradação. O nanocompósito de PPi apresentou aumento de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  na  $T_c$ , característico do

aumento da cristalinidade do PPi, devido à presença das nanopartículas de HDL que atuaram como sítios de nucleação para a cristalização do polímero.

As análises de XRD evidenciaram a presença de domínios da argila organofuncionalizada nos nanocompósitos de PS Cristal e de HIPS, os quais aumentaram de intensidade em função do teor de argila adicionada. Tais resultados corroboram com as análises de SAXS, os quais indicam um aumento no perfil de espalhamento à medida que a concentração da argila aumenta. Cálculos mostraram que houve um aumento na distância interlamelar da argila organofuncionalizada, sugerindo a presença de superestruturas de argila intercaladas com polímero.

O nanocompósito de PPi não teve suas propriedades mecânicas alteradas ou melhoradas em função da adição de argila organofuncionalizada, não garantindo propriedades diferenciadas em relação aos demais nanocompósitos de PS Cristal e de HIPS.

A presença da argila nos nanocompósitos de PS Cristal resultou, de modo geral, no aumento do módulo de Young (cerca de 30% e 31% de aumento para os nanocompósitos **2a** e **2b**, respectivamente), aliado à redução do alongamento à ruptura, como era o esperado. O módulo de flexão e a resistência à flexão na ruptura resultaram em uma diminuição, enquanto que a resistência ao impacto praticamente permaneceu inalterada. No caso do HIPS, a adição da argila provocou considerável aumento no módulo de flexão, porém uma diminuição na resistência ao impacto e na dureza deste material. O módulo de Young permaneceu inalterado após a adição da argila, enquanto que o alongamento na ruptura teve sua propriedade diminuída.

De maneira geral, pode-se afirmar que as propriedades de todos os nanocompósitos estão associadas ao nível de dispersão da argila e à presença de forças coesivas que proporcionaram boa interação entre a nanocarga aplicada e a matriz polimérica de interesse. Os resultados dessa pesquisa apontam que o grau de dispersão da argila nas matrizes poliméricas e a compatibilidade com os polímeros não foram plenamente satisfatórios. Portanto, nesse estudo, considerando-se todos os experimentos realizados e as caracterizações dos materiais, pode-se concluir que, de modo geral, a adição de argila organofuncionalizada com ácido cinâmico não provocou alterações significativas nas propriedades mecânicas dos três tipos de polímeros estudados.

As perspectivas para a continuidade e aprimoramento deste trabalho, a fim de, obter-se melhores resultados, estão diretamente relacionados ao tipo de compatibilizante utilizado e ao

processamento desses materiais. Para a otimização do processo poderia ser realizado o aumento da velocidade (rpm) das roscas da extrusora, de maneira a aumentar a taxa de cisalhamento, permitindo a melhor difusão das cadeias do polímero entre as galerias da argila. Além disso, um outro fator de extrema importância a ser considerado no processamento dos materiais na extrusora é a configuração da dupla rosca. A utilização de um outro tipo de rosca com uma configuração mais adequada a cada tipo de polímero, provavelmente poderá produzir melhores efeitos de dispersão da carga na matriz polimérica, obtendo-se assim, melhores resultados.

Com relação ao compatibilizante, a proposta seria a hidrogenação da ligação dupla do cinamato e/ou o aumento da cadeia alifática deste composto, de forma a proporcionar maior flexibilidade da molécula o que poderia garantir um maior aumento do espaço interlamelar do HDL, facilitando assim, a intercalação do polímero. Por fim, proporcionar o seguimento à busca por novas moléculas que possam garantir uma melhor compatibilidade entre a matriz polimérica e a argila aniônica, com a finalidade obter-se produtos com propriedades avançadas e diferenciadas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Paul, D.R.; Robeson, L.M.; *Polymer* **2008**, *49*, 3187.
2. Sanchez, C.; Soller-Illia, G.J. de A.A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C.R.; Cabuil, V.; *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3061.
3. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D.; *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 1119.
4. Kim, B.; Lee, S.H.; Lee, D.; Ha, B.; Park, J.; Char, K.; *Industry and Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 6082.
5. Harrats, C.; Groeninckx, G.; *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29*, 14.
6. Guérin, G.; Prud'homme, R.E.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 10.
7. Pluta, M.; Jeszka, J.K.; Boiteux, G.; *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 2819.
8. Leroux, F.; Taviot-Guého, C.; *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3628.
9. Leroux, F.; Besse, J.P.; *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3507.
10. Giannelis, E.P.; *Advanced Materials* **1996**, *8*, 29.
11. Chin, I.J.; et al.; *Polymer* **2001**, *42*, 5947.
12. Kim, C.M.; Lee, D.H.; Hoffmann, B.; Kressler, J.; Stoppelmann, G.; *Polymer* **2001**, *42*, 1095.
13. Maji, P.K.; Guchhait, P.K.; Bhowmick, A.K.; *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 5861.
14. Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Hunter, D.L.; Keskkula, H.; Paul, D.R.; *Polymer* **2002**, *43*, 5915.
15. Yoon, P.J.; Fornes, T.D.; Paul, D.R.; *Polymer* **2003**, *44*, 5323.
16. Shah, R.K.; Hunter, D.L.; Paul, D.R.; *Polymer* **2005**, *46*, 2646.
17. Chavarria, K.; Nairn, K.; White, P.; Hill, A.J.; Hunter, D.L.; Paul, D.R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2910.
18. Vaia, R.A.; Giannelis, E.P.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 7990.
19. Vaia, R.A.; Giannelis, E.P.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 8000.
20. Balazs, A.C.; Singh, C.; Zhulina, E.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 8370.
21. Wang, K.H.; Choi, M.H.; Koo, C.M.; Chung, I.J.; *Polymer* **2001**, *42*, 9819.
22. You, Y.W.; Zhao, H.; Vance, G.F.; *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 907.

23. Leroux, F.; Illaïk, A.; Verney, V.; *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *332*, 327.
24. Lonkar, S.P.; Morlat-Therias, S.; Caperaa, N.; Leroux, F.; Gardette, J.L.; Singh, R.P.; *Polymer* **2009**, *50*, 1505.
25. Chen, W.; Feng, L.; Qu, B.; *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 368.
26. Constantino, U.; Gallipoli, A.; Nocchetti, M.; Camino, G.; Bellucci, F.; Frache, A.; *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *90*, 586.
27. He, F.A.; Zhang, L.M.; *Composite Science and Technology* **2007**, *67*, 3226
28. Leroux, F.; Meddar, I.; Maillhot, B.; Morlat-Therias, S.; Gardette, J.L.; *Polymer* **2005**, *46*, 3571.
29. Lee, W.D.; Im, S.S.; Lim, H.M.; Kim, K.J.; *Polymer* **2006**, *47*, 1364.
30. Giardelli, F.; Coiai, S.; Passaglia, E.; Pucci, A.; Ruggeri, G.; *Polymer International* **2008**, *57*, 805.
31. Constantino, U.; Nocchetti, M.; Sisani, M.; Vivani, R.; *Zeitschrift für Kristallographie* **2009**, *224*, 273.
32. Meunier, A.; *Argiles* **2000**, Contemporary Publishing International, France, p. 25. .
33. Gorossi, G.; et al.; *Polymer* **2003**, *44*, 2271.
34. Zheng, X.; Wilkie, C.A.; *Polymer Degradations and Stability* **2003**, *81*, 1.
35. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C.; *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3787.
36. Fornes, T.D.; Paul, D.R.; *Polymer* **2003**, *44*, 4993.
37. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 1179.
38. Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Keskkula, H.; Paul, D.R.; *Polymer* **2001**, *42*, 9929.
39. Greesh, N.; Hartmann, P.C.; Sanderson, R.D.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 787.
40. LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.J.; *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 11.
41. Nielsen, L.; *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **1967**, *A1(5)*, 929.
42. Gilman J.W.; et al.; *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1866.
43. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173.
44. Cunha, V.R.R.; Ferreira, A.M.C.; Constantino, V.R.L.; *Química Nova* **2010**, *33*, 159.

45. Meyn, M.; Beneke, K.; Legaly, G.; *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 5201.
46. Goh, K.H.; Lim, T.T.; Dong, Z.; *Water Research* **2008**, *42*, 1343.
47. Constantino, U.; Ambrogi, V.; Nocchetti, M.; Perioli, L.; *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *107*, 149.
48. Reichle, W.T.; *Solid State Ionics* **1986**, *22*, 135.
49. Clause, O.; Gazzano, M.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; Zatroski, L.; *Applied Catalysis* **1991**, *73*, 217.
50. He, F.A.; Zhang, L.M.; *Composite Science and Technology* **2007**, *67*, 3226.
51. Constantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, *10*, 1439.
52. Miyata, S.; *Clays and Clays Minerals* **1980**, *28*, 50.
53. Wong, F.; Buchheit, R.G.; *Progress in Organic Coating* **2004**, *51*, 91.
54. Carlino, S.; *Solid State Ionics* **1997**, *98*, 73.
55. Mascolo, G.; *Applied Clay Science* **1995**, *10*, 21.
56. Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74*, 3359.
57. Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D.R.; *Polymer* **2001**, *42*, 9513.
58. Carastan, D.J.; Demarquette, N.R.; *International Material Reviews* **2007**, *52*, 345.
59. Dubois, A.M.; *Materials Science and Engineering: A* **2000**, *28*, 1.
60. Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P.; *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 1694.
61. Ogawa, M.; Kuroda, K.; *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 399.
62. Bauer, J.; Behrens, P.; Speckbacher, M.; Langhals, H.; *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 241.
63. Perioli, L.; Ambrogi, V.; Bertini, B.; Ricci, M.; Nocchetti, M.; Latterini, L.; Rossi, C.; *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2006**, *62*, 185.
64. Feng, Y.; Li, D.; Wang, Y.; Evans, D.G.; Duan, X.; *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 789.
65. Constantino, U.; Bugatti, V.; Gorrasi, G.; Montanari, F.; Nocchetti, M.; Tammaro, L.; Vittoria, V.; *Applied Materials and Interfaces* **2009**, *1*, 668.
66. Ding, P.; Qu, B.; *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *291*, 13.

67. Marangoni, R.; Ramos, L.P.; Wypych, F.; *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *330*, 303.
68. Triantafillidis, C.S.; LeBaron, P.C.; Pinnavaia, T.J.; *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *167*, 354.
69. Miyata, S.; Kumura, T. *Chemistry Letters* **1973**, *2*, 843.
70. Constantino, U.; Montanari, F.; Nocchetti, M.; Canepa, F.; Frache, A.; *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1079.
71. Sun, W.; He, Q.; Luo, Y.; *Materials Letters* **2007**, *61*, 1881.
72. Kawasumi, M.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 819.
73. Giannelis, E.P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E.; *Advances in Polymer Science* **1999**, *138*, 107.
74. Giannelis, E.P.; *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, *12*, 675.
75. Gilman, J.W.; *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 31.
76. Ray, S.S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K.; *Nano Letters* **2002**, *2*, 1093.
77. Leroux, F.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, *6*, 303.
78. Hsueh, H.B.; Chen, C.Y.; *Polymer* **2003**, *44*, 1151.
79. Chen, W.; Qu, B.; *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3208.
80. Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B.; *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87*, 433.
81. Moad, G.; et al.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, *291*, 37.
82. Gopakumar, T.G.; Lee, J.A.; Kontopoulou, M.; Parent, J.S.; *Polymer* **2002**, *43*, 5483.
83. Chen, W.; Qu, B.; *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1705.
84. Tidjani, A.; et al.; *Polymer Degradation and Stability* **2003**, *82*, 133.
85. Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; *Polymer* **2005**, *46*, 9533.
86. Lee, S.H.; Cho, E.N.R.; Youn, J.R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103*, 3506.
87. Liu, S.P.; Huang, I.J.; Chang, K.C.; Yeh, J.M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115*, 288.
88. Mark, H.F.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **2007**, 3<sup>rd</sup> Edition, p. 247.
89. Ishihara, N.; et al.; *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464.
90. Site [www.innova.ind.br](http://www.innova.ind.br)
91. Grassi, V.G.; Forte, M.M.C.; Dal Pizzol, M.F.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, *11*, 158

92. Soderquist, M.E.; Dion, R.P.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* **1989**, vol. 16, 2<sup>a</sup> edição, p. 88.
93. Cook, D.G.; Rudin, A.; Plumtree, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 48, 75.
94. Forte, M.C.; Miranda, M.S.L.; Dupont, J.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1996**, Jul/Set, 49.
95. Chadwick, J.C.; et al.; *Macromolecules* **2004**, 37, 9722.
96. Busico, V.; et al.; *Macromolecules* **2004**, 37, 8201.
97. Cullity, B.D.; *Elements of X-Ray Diffraction* **1978**, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, INC.; p. 82.
98. Stribeck, N.; *X-Ray Scattering of Soft Matter* **2007**, Springer, ISBN: 3-540-46488-4, p. 7.
99. Cheremisinoff, N.P.; *Polymer characterization: laboratory, techniques and analysis*. **1996**, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, p. 8.
100. Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B.; *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments* **2005**, 4<sup>th</sup> Edition, Springer, p. 132.
101. Haines, P.J.; *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems* **1995**, Blackie Academic and Professional, U.K., p. 139.
102. Callister, W.D.; *Materials Science and Engineering, An Introduction* **1991**, John Wiley and Sons, Inc, New York, p. 68.
103. Canevarolo, S.V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros* **2004**, Editora Artiber, p. 341.
104. Crepaldi, E.L.; Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J.B.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 211, 103.
105. Zhao, Y.; Li, F.; Zhang, R.; Evans, D.G.; Duan, X.; *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 4286.
106. Zhang, J.; Zhang, F.; Ren, L.; Evans, D.G.; Duan, X.; *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 85, 207.
107. Steinmetz, D.R.; *Texture Evolution in Processing of Polystyrene Clay Nanocomposites* **2007**, Thesis, Drexel University, p. 25.
108. Leibler, L.; *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 898.
109. Correa, C.A.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1995**, Jan/Mar, 24.
110. Maestrini, C.; Merlotti, M.; Vighi, M.; Malaguti, E.; *Journal of Materials Science* **1992**, 27, 5994.

111. Morgan, A.B.; Gilman, J.W.; *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, 1329.
112. Uthirakumar, P.; Hahn, Y.B.; Nahm, K.S.; Lee, Y.S.; *European Polymer Journal* **2005**, 41, 1582.
113. Fu, X.A.; Qutubiddin, S.; *Polymer* **2001**, 42, 807.
114. Doh, J.G.; Cho, I.; *Polymer Bulletin* **1998**, 41, 511.
115. Mano, J.F., *Thermochimica Acta* 1999, 332, 171.
116. Plepis, A.M.G., *Caracterização térmica de polímeros por DSC* **1991**, Monografia, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
117. Li, H., Yu, Y., Yang, Y., *European Polymer Journal* **2005**, 41, 2016.
118. Ray, S.S.; Okamoto, M.; *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1539.
119. Eder, M.; Wlochowicz, A.; *Polymer* **1983**, 24, 1593.
120. Glatter, O.; Kratky, O.; *Small Angle X-Ray Scattering* **1982**, Editors, Academic Press, New York.
121. Hatakeyama, T.; Quinn, F.X.; *Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science* **1999**, Second Edition, John Wiley and Sons, p. 131.
122. Nayak, S.K.; Mohanty, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, 778.
123. Mai, Y.W.; Yu, Z.Z.; *Polymer Nanocomposites* **2006**, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Chapter 5, p. 153.
124. Someya, Y.; Shibata, M.; *Polymer Engineering and Science* **2004**, 44 (11), 2041.
125. Mano, E.B.; *Introdução a polímeros* **1999**, Editora Blüchner, São Paulo, p. 58.
126. Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; et al.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2000**, 275, 8.
127. Ton-That, M.T.; et al.; *Polymer Engineering and Science* 2004, 44, 1212.