

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO COMPARATIVO NA OBTENÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/MONTMORILONITA
UTILIZANDO DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE**

CHARLES DAL CASTEL

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Abril de 2012

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

**ESTUDO COMPARATIVO NA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DE POLIPROPILENO/MONTMORILONITA UTILIZANDO DIFERENTES
ROTAS DE SÍNTESE**

Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Doutor em
Química

CHARLES DAL CASTEL

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler
Orientadora

Prof. Dr. Leonardo Coelho Simon
Coorientador

Porto Alegre, Abril de 2012

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor no período entre agosto de 2008 a abril de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Waterloo (UW) sob orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler e coorientação do Professor Doutor Leonardo Coelho Simon. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Osvaldo L. Casagrande Jr.

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Prof. Dr. Ricardo V. B. de Oliveira

Dra. Adriane Gomes Simanke

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo

Prof. Dr. Otávio Bianchi

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Prof. Dr. Leonardo Coelho Simon

Me. Charles Dal Castel

Science is a way of trying not to fool yourself.
The first principle is that you must not fool yourself, and you are the easiest person to fool.
(Richard Feynman)

Para Katherine, quem eu sempre quero estar durante uma tempestade.

AGRADECIMENTOS

À minha família, Mama, Bisco, Tobi e Teco, pelo incentivo, apoio e compreensão em todos os momentos.

À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação, incentivo e amizade durante todos estes anos. Obrigado também por todos os ensinamentos e discussões que tivemos, não apenas os técnico-científicos.

Ao Prof. Dr. Leonardo Coelho Simon por me receber em seu laboratório, me emprestar um pouco de sua experiência e mesmo assim querer continuar trabalhando comigo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pelos conhecimentos transmitidos. Em especial aos membros da banca, Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr., Roberto Fernando de Souza e Ricardo Vinicius de Oliveira.

Aos membros da banca, Dra. Adriane Gomes Simanke, Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo e Prof. Dr. Otávio Bianchi pela disponibilidade e disposição em contribuir para o trabalho. O meu muito obrigado também aos membros da banca do exame de qualificação Dra. Susana Alcira Liberman e Prof. Dr. Juan Raul Quijada Abarca pelas importantes contribuições para este trabalho.

A todos os colegas dos Laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e da Universidade de Waterloo pela amizade e companheirismo durante todo este tempo. Um obrigado especial aos grandes amigos Creusa Ferreira, Larissa Carli, Otávio Bianchi, Johnny Martins, Fabrício Celso, Hugo Tiggemann, Luiz Gustavo Barbosa, Vinícius Veronese, Mariana Beauvalet, Manoel Lisboa, Diógenes Vedoy, Ravindra Reddy e Andrew Finkle, pelos bons momentos que passamos.

Ao Francisco Paulo dos Santos da Braskem pela grande ajuda com as análises de NMR.

Ao meu grande amigo Prof. Dr. Luiz A. Mazzini Fontoura que viu potencial em mim e me incentivou a seguir este caminho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 POLIPROPILENO	5
2.1.1 Tipos de Polipropileno	5
2.1.2 Polimerização do Propeno	7
2.1.3 Propriedades e Aplicações	12
2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	14
2.2.1 Estrutura e Propriedades da Montmorilonita.....	15
2.2.2 Modificadores Orgânicos	17
2.2.3 Morfologia e Propriedade dos Nanocompósitos	19
2.2.4 Obtenção de Nanocompósitos Polímero/Montmorilonita	23
2.2.4.1 Intercalação em solução.....	24
2.2.4.2 Polimerização <i>in situ</i>	25
2.2.4.3 Intercalação no estado fundido	28
2.2.5 Termodinâmica da intercalação.....	31
2.2.6 Cinética de intercalação	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1 MATERIAIS	35
3.1.1 Polipropileno, Compatibilizantes e Aditivos	35
3.1.2 Argilas e Organosilanos.....	35
3.1.3 Polimerização e Solventes	37

3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	37
3.2.1 Nanocompósitos via Intercalação no Estado Fundido	37
3.2.2 Modificação da Montmorilonita com Organossilanos.....	39
3.2.3 Nanocompósitos via Polimerização na Presença da Argila	39
3.3 CARACTERIZAÇÃO	40
3.3.1 Difração de Raios X (XRD).....	40
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	40
3.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	40
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	41
3.3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	42
3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	42
3.3.7 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	44
3.3.8 Determinação do Teor de Gel	44
3.3.9 Análise Termogravimétrica (TGA)	45
3.3.10 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	45
3.3.11 Coeficiente de dilatação térmica linear (α).....	45
3.3.12 Módulo de Flexão (secante a 1%)	46
3.1.13 Resistência ao Impacto Izod	47
3.1.14 Resonância Nuclear Magnética (NMR)	47
3.1.15 Testes de Inchamento da Argila	47

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS VIA INTERCALAÇÃO NO ESTADO FUNDIDO.....	49
4.1.1 Morfologia dos Nanocompósitos.....	49
4.1.2 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos	61
4.1.3 Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Nanocompósitos	67
4.1.4 Estabilidade Térmica dos Nanocompósitos	69
4.1.5 Estabilidade Dimensional dos Nanocompósitos	71
4.2 MODIFICAÇÃO DA MONTMORILONITA COM ORGANOSILANOS	73
4.2.1 Modificações em Meio Alcoólico	74
4.2.2 Modificações em Tolueno	79
4.2.3 Modificação com Clorosilanos	81
4.3 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS VIA POLIMERIZAÇÃO NA PRESENÇA DA ARGILA.....	85
4.3.1. Atividade do Catalisador	85
4.3.2 Caracterização Estrutural do Polímero	90
4.3.3 Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos.....	93
4.3.4 Morfologia da Partícula de Polímero	96
4.3.5 Morfologia dos Nanocompósitos.....	103
4.3.6 Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Nanocompósitos	107

5 CONCLUSÕES.....	110
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação em zig-zag das diferentes configurações estereoregulares das cadeias do PP: (a) atática, (b) sindiotática, (c) isotática e (d) configuração espacial em hélice do PP isotático (adaptado de Busico e Cipullo ²).....	6
Figura 2. Mecanismos de ativação dos sítios ativos (a) e polimerização monometálica do catalisador Ziegler-Natta (b) (adaptado de Cossee e Arlman ⁴⁴) ...	11
Figura 3. Consumo de polipropileno por processo de conversão ³	14
Figura 4. Estrutura cristalina idealizada da montmorilonita proposta por Hoffman ⁸⁴	16
Figura 5. Modelo de organização estrutural da montmorilonita (adaptado de Akelah <i>et al.</i> ⁹⁰)	17
Figura 6. Representação idealizada da reação de silanização de minerais contendo hidroxilas superficiais	18
Figura 7. Tipos de morfologia dos nanocompósitos polímero/montmorilonita: aglomerada (a), intercalada (b) e esfoliada (c) ⁶⁵	19
Figura 8. Mecanismo de transferência de carga da matriz para o reforço (adaptado de Ajayan <i>et al.</i> ⁹⁹).....	21
Figura 9. Efeito do número de lamelas (N) por partícula (a) e da distância interplanar (d_{001}) da argila sobre o módulo dos nanocompósitos (b) ¹⁰⁵	22
Figura 10. Efeito do nível de dispersão da argila sobre a permeabilidade da matriz polimérica (adaptado de Bharadwaj ¹¹⁰)	24
Figura 11. Rota para preparação de nanocompósitos PP/MMT via polimerização <i>in situ</i> utilizando argila funcionalizada (adaptado de Yang <i>et al.</i> ³¹).....	27
Figura 12. Efeito do processamento sobre a morfologia de nanocompósitos com diferentes graus de compatibilidade entre o polímero e a argila (adaptado de Dennis <i>et al.</i> ¹³⁴)	29
Figura 13. Curvas da variação de energia livre em função da variação do espaçamento lamelar para polímeros contendo quantidade crescente de componente polar ²³	33
Figura 14. Esquema de preparação dos nanocompósitos PP/MMT pelos três métodos diferentes.....	38
Figura 15. Espectro no infravermelho do PP-g-MA original e espectro deconvoluído para separação de picos sobrepostos	43

Figura 16. Curva de calibração para determinação do coeficiente de expansão térmica linear.....	46
Figura 17. Difração de raios X da argila e dos nanocompósitos preparados com diferentes compatibilizantes (a) e dos nanocompósitos preparados pelas diferentes rotas de processamento (b).....	50
Figura 18. Configurações das cadeias do modificador orgânico segundo Lagaly ¹⁶⁸ : monocamada (a), bicamada (b), pseudotrimolecular (c) e parafínico (d).....	50
Figura 19. Imagens da montmorilonita obtidas por: AFM (a) e TEM (b).....	52
Figura 20. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos preparados pela rota convencional: Convencional (a), Con-MA1 (b), Con-MA2 (c), Con-SI (d).....	54
Figura 21. Imagens de fase obtidas por AFM (esquerda), superposição da imagem de fase na projeção topográfica 3D (centro) e imagens de TEM (direita) dos nanocompósitos.....	55
Figura 22. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos preparados com o compatibilizante MA2 pelas rotas Con (a), MB (b) e SB (c).....	57
Figura 23. Micrografias de TEM dos nanocompósitos Convencional (a) e SB-MA2 (b).....	57
Figura 24. Micrografia de varredura da superfície criofaturada dos nanocompósitos após a extração com heptano em ebulição por 12 horas: Con-MA2 (a), MB-MA2 (b), e SB-MA2 (c).....	58
Figura 25. Esquema do processo de intercalação de diferentes compatibilizantes na argila segundo Perrin-Sarazin <i>et al</i> ¹⁴⁵	60
Figura 26. Mecanismo de dispersão da argila durante o processamento no estado fundido.....	60
Figura 27. Propriedades mecânicas em flexão do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento.....	61
Figura 28. Espectro no infravermelho do PP e dos compatibilizantes.....	64
Figura 29. Micrografia de varredura da superfície criofaturada após a extração com heptano em ebulição por 12 horas: PP (a) e misturas de PP e 5% <i>m/m</i> de MA1 (b), MA2 (c), e SI (d).....	64
Figura 30. Partícula MA1/MMT incompatível com a matriz de PP.....	65

Figura 31. Imagem de TEM dos nanocompósitos PP/MMT preparados com adição de compatibilizantes: (a) 5% <i>m/m</i> do compatibilizante SI, (b) 10% <i>m/m</i> de PP-g-VTES e (c) 20% de PP-g-VTES	66
Figura 32. Propriedades dinâmico-mecânicas do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento	68
Figura 33. TGA do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento.	70
Figura 34. Efeito labirinto provocado pelas lamelas da montmorilonita na difusão dos produtos voláteis da degradação do PP.	70
Figura 35. Comparação da alteração dimensional e $\tan \delta$ em função da temperatura do PP	72
Figura 36. Esquema do efeito da montmorilonita sobre a matriz polimérica durante a expansão térmica.	73
Figura 37. Representação idealizada da hidrólise e condensação de organosilanos	74
Figura 38. Caracterização da montmorilonita modificada com OTMS: FTIR (a), TGA (b) e XRD (c)	75
Figura 39. Caracterização da montmorilonita modificada com ODTMS: FTIR (a), TGA (b) e XRD (c)	77
Figura 40. Caracterização da montmorilonita modificada com SATMS: FTIR (a), TGA (b) e XRD (c)	79
Figura 41. Comparativo da análise de difração de raios X das amostras de montmorilonita modificados com organosilanos em metanol e tolueno	80
Figura 42. Comparativo da análise de TGA das amostras de montmorilonita modificados com organosilanos em metanol e tolueno	81
Figura 43. Efeito da amina sobre o estado de transição da reação de graftização de organosilanos e grupos silanóis de minerais	82
Figura 44. Análise de TGA da montmorilonita modificada com clorosilanos com e sem catalisador	83
Figura 45. Difração de raios X da montmorilonita pura e modificada com organosilanos com e sem adição de catalisador	84

Figura 46. Espectro no infravermelho do catalisador, organosilano e argila modificada com organosilano	84
Figura 47. Cinética de reação das polimerizações de propileno contendo argilas modificadas com sais de amônio (a) e organosilanos (b) (*0,040mmol Ti; # - 0,020mmol Ti)	86
Figura 48. Espectro de NMR ¹³ C na região das metilas da amostra de PP obtido sem adição de argila	91
Figura 49. Espectro de NMR ¹³ C na região de carbono saturado da amostra 7OTCS	93
Figura 50. Curvas de DSC durante a fusão dos nanocompósitos de PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila (argilas com sais de amônio (a) e organosilanos (b))	95
Figura 51. Difração de raios X da das amostras das amostras obtidas via polimerização na presença da argila (atribuição dos picos segundo Yuan <i>et al.</i> ²¹⁵ e De rosa <i>et al.</i> ²¹⁴).....	96
Figura 52. Esquema do crescimento da partícula de polímero segundo o modelo multi-grão (adaptado de McKenna e Soares ⁴⁰)	97
Figura 53. Imagem de TEM da seção transversal da partícula de catalisador e argila 15A no início da polimerização (a) e após 10 (b), 20 (c) e 40 minutos (d)	98
Figura 54. Imagem de TEM da seção transversal da partícula de catalisador e argila 93A no início da polimerização (a) e após 10 (b), 20 (c) e 40 minutos (d)	99
Figura 55. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de polímero obtidas via polimerização na presença da argila com alta produtividade .	100
Figura 56. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de polímero obtidas via polimerização na presença da argila com média produtividade	101
Figura 57. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de polímero obtidas via polimerização na presença da argila com baixa produtividade	102
Figura 58. Análise de difração de raios-X das argilas puras e respectivos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila.....	103

Figura 59. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila	105
Figura 60. Imagens de TEM das amostras obtidas via polimerização na presença das argilas 93A, 15A e amostras obtidas via intercalação no estado fundido sem adição de compatibilizante e com compatibilizante MA2	107
Figura 61. Análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila (módulos de armazenamento (a) e perda (b))	108
Figura 62. Relação entre o módulo de armazenamento dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila e a quantidade de material inorgânico (a) e a cristalinidade (b)	109

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Modificadores das argilas Cloisite	36
Tabela II. Organosilanos utilizados na modificação da argila	36
Tabela III. Módulo de armazenamento e HDT do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento.	68
Tabela IV. Estabilidade térmica do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento	70
Tabela V. Atividade catalítica e teor de argila dos nanocompósitos preparados via polimerização na presença da argila	88
Tabela VI. Produtividade do catalisador e propriedades das argilas modificadas organicamente	89
Tabela VII. Propriedades térmicas dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila	94

RESUMO

O presente trabalho investiga a influência da rota de síntese sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita (MMT). Os nanocompósitos PP/MMT foram preparados pelos métodos de intercalação no estado fundido e polimerização na presença da argila, considerando uma potencial aplicação industrial. No método de intercalação no estado fundido, são avaliados o efeito de agentes compatibilizantes com diferentes grupos funcionais (anidrido maleico e organossilano) e características microestruturais sobre as propriedades dos nanocompósitos. No método de polimerização na presença da argila, o foco de estudo é o impacto das características do modificador orgânico da argila sobre as propriedades do sistema catalítico, microestrutura do polímero formado e morfologia dos nanocompósitos. Os resultados mostram que, sob condições e formulações adequadas, os nanocompósitos obtidos pelo método de intercalação no estado fundido apresentam propriedades morfológicas e mecânicas superiores àqueles preparados via polimerização na presença da argila. As implicações da escolha do sistema catalítico na obtenção de nanocompósitos PP/MMT via polimerização também são discutidas.

ABSTRACT

In this work, the influence of the synthetic route on the morphological, thermal, and mechanical properties of polypropylene (PP) and montmorillonite (MMT) nanocomposites is evaluated. The PP/MMT nanocomposites were prepared by melt compounding and *in situ* polymerization methods, considering possible industrial applications. In the melt compounding method, the effect of compatibilizing agents, with different functional groups (maleic anhydride and organosilanos) and different microstructures, on the properties of the nanocomposites is evaluated. In the *in situ* polymerization method, this study focuses on the impact of the clay organic modifier on the catalytic system, polymer microstructure, and nanocomposites morphological properties. The results show that, under appropriated conditions and formulation techniques, the nanocomposites prepared by the melt compounding present better morphological and mechanical properties than the ones prepared via *in situ* polymerization. The implications of selecting the catalyst system for preparing PP/MMT nanocomposites by *in situ* polymerization are also discussed.

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um dos plásticos mais usados mundialmente devido ao baixo custo, fácil processabilidade e boas propriedades mecânicas¹, sendo que as propriedades mecânicas de maior interesse no desenvolvimento de artefatos de PP são a rigidez e a resistência ao impacto. Devido a estas características, o PP tem sido amplamente utilizado na produção de fibras, filmes, chapas para termoformagem, peças injetadas, recipientes por injeção-sopro, etc.

Polipropileno é um material termoplástico que é produzido pela polimerização do propeno, obtendo um sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas^{2,3}. A quantidade relativa das fases cristalinas e amorfa depende das características estruturais e estereoquímicas das cadeias poliméricas, definidas durante a polimerização, assim como das condições empregadas no processamento do material até a obtenção dos produtos.

Entretanto o PP apresenta deficiências em suas propriedades físicas e químicas que limitam o seu uso. A sua baixa propriedade de barreira a oxigênio, por exemplo, limita seu uso em embalagens, enquanto a baixa estabilidade térmica e dimensional limita seu uso na indústria automobilística. Diversas estratégias têm sido utilizadas para transpor estes limites, tais como filmes multicamadas com polímeros de alta propriedade de barreira para reduzir a permeabilidade a gases, e o uso de cargas inorgânicas (fibra de vidro, talco, etc.) para melhorar suas propriedades para o uso automotivo. Contudo estas estratégias podem comprometer o custo do produto final ou a processabilidade do material.

Outra estratégia para melhorar as propriedades do PP é o uso de nanotecnologia para obtenção de nanocompósitos⁴. Nanocompósitos poliméricos são híbridos orgânico/inorgânico em que o polímero é reforçado por uma partícula com pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica (<100nm). O nanoreforço mais utilizado na obtenção de nanocompósitos de polipropileno é a argila montmorilonita (MMT). Este silicato é caracterizado por uma estrutura lamelar, onde duas lâminas tetraédricas de silício são sobrepostas em uma lâmina octaédrica de alumínio⁵. A espessura de cada lâmina é de aproximadamente 1nm enquanto as dimensões laterais variam de 50 a 200nm. As lâminas, ou lamelas, são mantidas

afastadas umas das outras por forças de Van der Waals formando galerias. Estas galerias são normalmente ocupadas por cátions que contrabalançam o excesso de carga negativa gerada pela substituição isomórfica dos átomos da rede cristalina⁶.

A montmorilonita tem atraído muito interesse devido à combinação de características deste material, tais como alto módulo, elevada razão de aspecto, capacidade de troca iônica e abundância^{7,8}. Porém, a dispersão das lamelas de montmorilonita em nível nanométrico em uma matriz de polipropileno é ainda um desafio devido ao caráter hidrofílico da argila e hidrofóbico do polipropileno⁹. A separação individual das lamelas, ou esfoliação, é desejada porque o incremento das propriedades dos nanocompósitos está relacionado ao nível de dispersão destas lamelas na matriz polimérica, bem como ao nível de adesão entre a argila e o polímero¹⁰.

Diversos métodos têm sido reportados para obtenção de nanocompósitos PP/MMT. O método de intercalação no estado fundido é o mais relatado na literatura devido à fácil processabilidade do polipropileno e ao uso de equipamentos convencionais de processamento¹¹. Neste método, a argila é misturada com polipropileno acima da temperatura de fusão do polímero com auxílio de cisalhamento. Nestas condições as cadeias de polímero podem eventualmente intercalar nas galerias da argila levando à esfoliação. Uma ampla gama de estratégias tem sido empregada para aumentar a esfoliação em nanocompósitos de PP/MMT obtidos pela intercalação no estado fundido. Dentre estas estratégias, cabe destacar as condições de processamento¹²⁻¹⁵ e o uso de polipropileno enxertado com pequenas quantidades de monômeros polares como compatibilizante, sendo o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) o compatibilizante mais utilizado¹⁶⁻¹⁹. Uma alternativa ao uso do PP-g-MA é a utilização de PP modificado com organosilanos, que são largamente utilizados como compatibilizantes em compósitos convencionais de PP^{20,21} porém têm sido pouco explorados na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT.

A intercalação em solução é outro método que vêm sendo estudado na preparação de nanocompósitos PP/MMT. Nesta técnica, a montmorilonita é inchada em um solvente que também é capaz de dissolver o polímero²². Esta mistura de três componentes é preparada com auxílio de calor e agitação mecânica. Após a mistura

completa dos componentes, o solvente é removido por evaporação ou o polímero é precipitado com a adição de um não-solvente. O ganho de entropia associado com a dessorção das moléculas de solvente compensa a perda de entropia pela intercalação do polímero durante o processo de intercalação em solução. Uma vez que este é um processo regido pela entropia, a intercalação do polímero é esperada mesmo que o ganho de entalpia seja baixo, como nos casos de ausência de interações favoráveis polímero-argila²³. Este método tem sido utilizado amplamente com polímeros solúveis em água, tais como poli(óxido de etileno)²⁴, poliaminas e poli(ácido acrílico)²⁵, porém tem sido pouco explorado na preparação de nanocompósitos de montmorilonita e poliolefinas hidrofóbicas que são solúveis apenas em solventes orgânicos²⁶⁻²⁸.

O método de preparação de nanocompósitos PP/MMT que tem atraído mais atenção nos últimos anos é a polimerização *in situ*. Esta rota de síntese procura evitar as barreiras entálpicas e entrópicas que dificultam a intercalação das cadeias hidrofóbicas do PP nas galerias hidrofílicas da MMT através de uma metodologia envolvendo duas etapas: Primeiro o catalisador (Ziegler-Natta tradicional, metalloceno ou não metalloceno) é suportado no interior das lamelas da argila, seja por ancoragem direta na superfície da argila ou em sítios gerados através de reação de troca iônica da argila. Em seguida o catalisador suportado é utilizado na polimerização *in situ* do propeno²⁹⁻³². O objetivo destes procedimentos é que as cadeias de polímero cresçam a partir do interior das lamelas da argila gerando nanocompósitos esfoliados.

Entretanto, o método da polimerização *in situ* ainda precisa superar algumas barreiras para ter alguma aplicação prática. Entre elas estão a baixa estabilidade da morfologia da argila, a fraca adesão entre o polímero e o reforço, a falta de controle morfológico da partícula de polímero e dificuldade de controle da arquitetura das cadeias de polímero³³.

A organofilização da superfície da argila é outro aspecto fundamental para obtenção de nanocompósitos PP/MMT. A organofilização é normalmente utilizada para alterar o ambiente químico interlamelar, tornando-o mais apropriado à presença do catalisador e/ou criando interações polímero-argila mais favoráveis. Além disto, a organofilização pode aumentar a distância interplanar da argila, facilitando a

dispersão desta na matriz polimérica. A reação de troca iônica dos cátions inorgânicos por sais de amônio quaternário como modificador é o mais relatado na literatura. Porém outros compostos catiônicos, tais como sais de fosfônio³⁴ ou imidazólio³⁵ também têm sido utilizados. Uma alternativa a reação de troca iônica, embora menos explorada, é a intercalação por silanização. Neste caso, a argila é tratada com um organosilano bifuncional capaz de formar uma ligação covalente com as partículas de argila e ao mesmo tempo interagir fortemente com o polímero

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de PP/MMT com melhores propriedades térmicas e mecânicas visando aumentar a gama de aplicações potenciais do polipropileno. Para atingir este objetivo serão comparadas diferentes estratégias de síntese com potencial aplicação industrial. Entre os métodos estudados neste trabalho estão a intercalação no estado fundido e algumas de suas variações, tais como diluição de masterbatch e intercalação em solução. Os efeitos da composição e arquitetura de agentes compatibilizantes sobre as propriedades dos nanocompósitos também serão avaliados. Uma variação do método de polimerização *in situ*, aqui denominado polimerização na presença da argila, também será estudado. Neste método, além das propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos, a aplicabilidade do sistema catalítico a sistemas de produção existentes também deve ser levada em consideração. Para isto a produtividade do catalisador, arquitetura das cadeias de polímero e a morfologia da partícula de polímero serão avaliadas. A intercalação da argila por silanização e o uso de organosilanos com grupos vinílicos para potencial copolimerização com propeno também serão avaliados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes ao polipropileno, a montmorilonita e a combinação de ambos para obtenção de nanocompósitos PP/MMT. Uma revisão abrangente da literatura envolvendo estes aspectos será apresentada, frequentemente trazendo informações sobre nanocompósitos de outras matrizes e nanocargas.

2.1 POLIPROPILENO

2.1.1 Tipos de Polipropileno

Polipropileno (PP) é um material termoplástico produzido pela polimerização do propeno em cadeias poliméricas de elevada massa molecular. Diversos sistemas catalíticos podem ser utilizados para a polimerização de propeno, sendo os catalizadores do tipo Ziegler-Natta e metalloceno os principais. Estes sistemas catalíticos são altamente estereoespecíficos e as moléculas de propeno são geralmente adicionadas no encadeamento cabeça-cauda e não nos encadeamentos cauda-cauda ou cabeça-cabeça².

Em relação à regularidade espacial dos monômeros, o PP pode ser obtido em três configurações: atático (aPP), sindiotático (sPP) e isotático (iPP), dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente, conforme apresentado na **Figura 1**. Estas regularidades surgem durante a reação de polimerização e não são alteradas ou destruídas nas transformações físicas posteriores do polímero.

Devido à sua regularidade estrutural, as cadeias de iPP e sPP podem se arranjar e formar estruturas regulares tridimensionais (cristais). Na configuração isotática, isto dá origem a um sólido semicristalino rígido com boas propriedades térmicas e mecânicas sendo um dos polímeros mais utilizados no mundo com produção de aproximadamente 45 milhões de toneladas por ano^{2,3}. O sPP por sua vez possui propriedades térmicas e mecânicas inferiores ao iPP, porém com excelente maleabilidade, brilho e resistência ao risco. Polipropileno sindiotático é produzido em um volume relativamente pequeno (2% da produção total de PP) e

tem aplicações restritas^{36,37}. Polipropileno atático é um material amorfo, mole e pegajoso com aplicações em adesivos, isolantes, selantes etc.

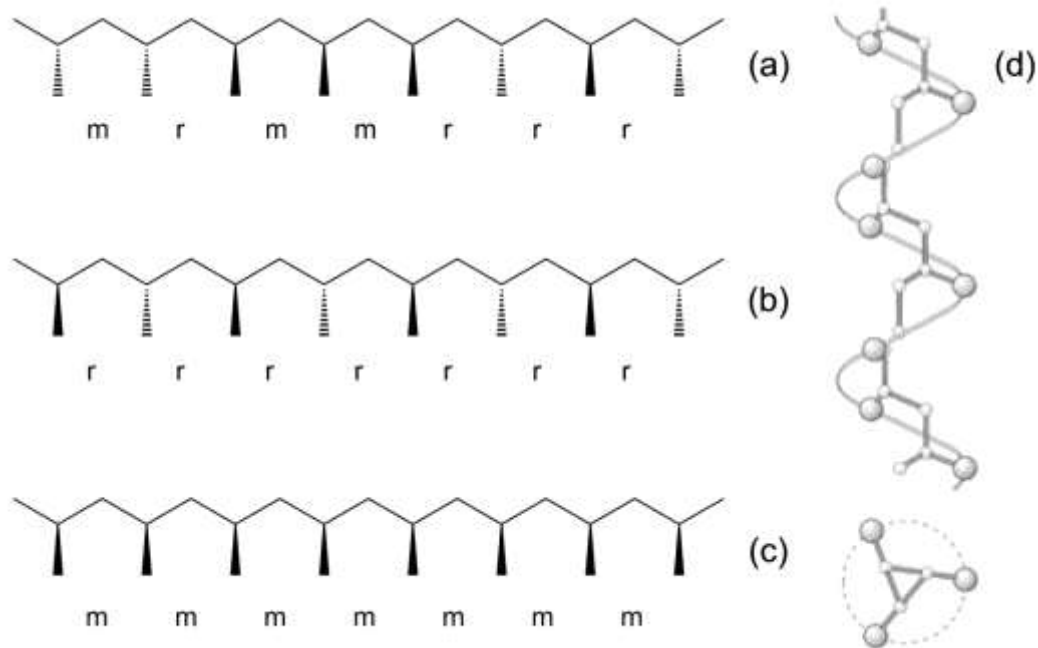


Figura 1. Representação em zig-zag das diferentes configurações estereoregulares das cadeias do PP: (a) atática, (b) sindiotática, (c) isotática e (d) configuração espacial em hélice do PP isotático (adaptado de Busico e Cipullo²)

O PP também é classificado em função da presença de um comonômero na cadeia polimérica. Polipropileno homopolímero (HPP) contém somente propeno na sua estrutura molecular. A temperatura teórica de fusão de um polipropileno homopolímero perfeitamente isotático é de aproximadamente 171°C. As resinas de HPP comercialmente disponíveis apresentam temperatura de fusão variando entre 160 e 166°C devido à presença de pequenas quantidades de segmentos atáticos.

Copolímeros de propileno (CPP) possuem um ou mais diferentes tipos de comonômeros na cadeia polimérica. Estes materiais são produzidos pela adição de comonômeros, tais como eteno ou, menos comumente, 1-buteno ou 1-hexeno, no reator durante a reação de polimerização. O comonômeros modificam as propriedades das cadeias de polímero significativamente, resultando em produtos com melhores propriedades de impacto, transparência e flexibilidade. Estes comonômeros agem como irregularidades na cadeia de PP reduzindo a capacidade

de cristalização. Com o aumento do teor de comonômeros, a cristalinidade gradualmente decresce, reduzindo também o ponto de fusão³⁸.

Como visto, o termo polipropileno não identifica um único polímero e sim uma variedade de polímeros que tem em comum o monômero utilizado para produzi-los. Para fins de simplificação, neste trabalho a notação PP se refere a polipropileno homopolímero isotático, sendo que descrições adicionais a respeito da microestrutura do polímero serão indicadas quando necessário.

2.1.2 Polimerização do Propeno

Três processos são atualmente utilizados para a produção industrial de polipropileno. O processo *bulk* utiliza propeno líquido como meio reacional. Tem como vantagens a alta taxa de polimerização devido à elevada concentração de monômero e a simplificação do processo devido à eliminação da etapa de recuperação do solvente. Esta é a tecnologia mais utilizada para produção de PP e responde por aproximadamente 60% da produção mundial.

O segundo processo em importância é a polimerização em fase gás. A característica que distingue este processo é a ausência de fase líquida na zona de reação. A fase gasosa supre o sistema com o monômero, agita as partículas de polímero e remove o calor gerado na reação. Esta tecnologia responde por 25% da produção mundial de PP.

O processo *slurry* (em lama) utiliza um hidrocarboneto leve como solvente para a reação de polimerização. Apesar do custo mais elevado, esta tecnologia ainda é utilizada devido as características diferenciadas do polímero produzidos neste processo, como a alta polidispersão por exemplo. Polipropileno atático também é produzido pelo processo *slurry*. Aproximadamente 15% da produção mundial de PP utiliza esta tecnologia.

Os catalisadores Ziegler-Natta (ZN) são utilizados na produção de aproximadamente 94% do volume total polipropileno. Catalisadores metallocenos são extremamente versáteis na polimerização de propeno, porém permanecem com baixa participação no mercado de polipropileno, ficando em torno de 4% da produção (incluindo todo o polipropileno sindiotático)³⁹. Praticamente toda a produção de polipropileno com catalisadores Ziegler-Natta utiliza o catalisador na

sua forma suportada, sendo que apenas na produção de borrachas de etileno-propeno-dieno se utiliza catalisadores Ziegler-Natta solúveis.

Catalisadores Ziegler-Natta são formados por sais de um metal de transição dos grupos 4 a 7 da tabela periódica, sendo sais de cloreto de titânio III e IV os mais utilizados, e um alquil-metal de um elemento dos grupos 1 a 3, tais como trietilalumínio (TEA – AlEt_3) e cloreto de dietilalumínio (DEAC – AlEt_2Cl), também conhecido como co-catalisador⁴⁰.

A partir de uma perspectiva histórica, catalisadores ZN para produção de polipropileno podem ser divididos em cinco categorias (ou gerações).

Catalisadores de 1ª geração: TiCl_3 ativado por alumínio ($\delta\text{-TiCl}_3$). Foram os primeiros catalisadores capazes de produzir PP com fração cristalina relativamente elevada. Sua produção se dá através da redução de TiCl_4 com alumínio metálico à elevadas temperaturas gerando cristais de TiCl_3 na sua forma δ (na verdade o cristal contém espécies Al_2Cl_6 em sua estrutura cristalina e sua composição química é $\text{TiCl}_3 \cdot 0,33 \text{AlCl}_3$). A forma δ do TiCl_3 possui maior atividade catalítica que as outras formas cristalinas do TiCl_3 (α , β e γ) e em combinação com AlEt_2Cl produz polipropileno isotático com elevada fração cristalina (90% de insolúveis em n-heptano em ebulição)⁴¹.

Entretanto o rendimento destes catalisadores pode ser considerado baixo (2 a 4kg de PP/g de catalisador)⁴². Isto se dá pois apenas os átomos da superfície da partícula do catalisador são acessíveis ao alquil-alumínio para formação do sítio ativo. Esta baixa atividade exige a remoção do catalisador ao final da polimerização, para evitar corrosão dos equipamentos utilizados durante a transformação do polímero. Outro inconveniente destes catalisadores é a necessidade de extração do PP atático.

Catalisadores de 2ª geração: Os catalisadores de segunda geração surgiram da transformação do $\beta\text{-TiCl}_3$ em $\delta\text{-TiCl}_3$ a baixas temperaturas e do suporte de TiCl_4 em um suporte de MgCl_2 . Estes aprimoramentos buscam aumentar a área superficial do catalisador, melhorando a acessibilidade dos átomos de Ti e gerando um maior número de sítios ativos. No caso do catalisador $\delta\text{-TiCl}_3$, a estereo-especificidade é aumentada para 95% evitando a necessidade de remoção de PP atático ao fim da polimerização, entretanto ainda existe a necessidade de remoção de resíduo de

catalisador. No caso do catalisador suportado em $MgCl_2$, a atividade do catalisador é aumentada, porém o PP produzido apresenta baixa isotaticidade.

Catalisadores de 3ª geração: Utilizam $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$ esférico, o que conferiu melhor controle da morfologia da partícula de polímero. Para melhorar a estereoregularidade do polímero, estes catalisadores também utilizam ésteres de ácidos orgânicos como Modificadores I^A. O modificador mais comum deste tipo é benzoato de etila'. Os co-catalisadores são utilizados em um sistema binário contendo $AlEt_3$ e um Modificador II, geralmente, ésteres de ácidos aromáticos empregados em uma razão molar [Al]:[éster] de ~3.

O Modificador I têm a função de direcionar a coordenação do $TiCl_4$ para as faces do cristal de $MgCl_2$ onde centros estereo específicos podem ser formados. Já o Modificador II envenena seletivamente sítios não estereoespecíficos. O efeito combinado dos modificadores é um aumento da atividade e estereo-especificidade do catalisador.

Catalisadores de 4ª geração: Catalisadores do tipo $MgCl_2/TiCl_4$ utilizando diácidos orgânicos (ftalatos ou succinatos) como Modificadores I em combinação com co-catalisadores $AlEt_3$ contendo Modificadores II do tipo $R_xSi(OR')_{4-x}$. Estes modificadores aumentaram fortemente o rendimento (40 a 70g de PP/g de catalisador) e a estereo-especificidade do catalisador, assim os processos de remoção de resíduo de catalisador e PP atático são desnecessários, simplificando enormemente o processo de produção do PP. É o sistema catalítico mais utilizado atualmente⁴³.

Catalisadores de 5ª geração: Catalisadores do tipo $MgCl_2/TiCl_4$ que utilizam 1,3 diéteres com substituintes alquila volumosos como Modificador I. A razão para a presença destes grupos volumosos é garantir uma conformação molecular de forma que as moléculas do diéter fiquem como ligantes bidentados no átomo do metal de transição. Uma característica destes catalisadores é que eles podem ser usados

^A Os modificadores orgânicos utilizados na preparação de catalisadores são tradicionalmente chamados de “doadores de elétrons internos” e “doadores de elétrons externos” quando utilizados na preparação do catalisador ou adicionados ao co-catalisador, respectivamente. Como o papel destes modificadores geralmente não tem relação com suas propriedades de doação de elétrons, este trabalho usará a nomenclatura Modificador I e Modificador II para doadores internos e externos respectivamente.

com AlEt_3 sem adição de Modificadores II, embora a adição destes modificadores possa melhorar o desempenho do catalisador⁴¹.

Muitos mecanismos têm sido propostos para a polimerização de olefinas por catalisadores ZN. O mais aceito é o chamado mecanismo monometálico proposto por Cossee e Arlman para TiCl_3 cristalino⁴⁴. A característica essencial deste mecanismo é que os átomos de Ti na superfície, para garantir a neutralidade eletrônica do sistema, precisam possuir uma vacância de coordenação. Os sítios ativos isoespecíficos potenciais, em particular, são íons de titânio coordenados de forma octaédrica possuindo uma vacância. O papel do co-catalisador é tornar estes sítios ativos potenciais em sítios ativos reais através da alquilação (formação da ligação Ti-C) e possível redução do átomo de Ti. Assim, o sítio ativo é um átomo de titânio possuindo uma vacância e uma ligação Ti-C. A polimerização ocorre em duas etapas: coordenação da olefina à posição de coordenação vacante, com a formação de um complexo ativado de quatro centros, seguido pela abertura *cis* da dupla ligação e inserção da olefina na ligação Ti-C. Os mecanismos de ativação do sítio ativo e polimerização são apresentados na **Figura 2**.

Segundo Cecchin *et al.*⁴³ a polimerização isoespecífica requer a presença de centros de quiralidade sendo que, no caso de catalisadores ZN, é muito provável que este centro seja o próprio sítio ativo. Assim apenas alguns átomos de Ti na estrutura cristalina do TiCl_3 , especificamente nos cortes laterais do cristal, possuem a quiralidade necessária para serem isoespecíficos.

A estrutura cristalina do MgCl_2 é muito semelhante à do TiCl_3 (os raios iônicos do Mg^{2+} e Ti^{4+} são muito próximos) e por isto MgCl_2 foi inicialmente utilizado como um suporte inerte com elevada área superficial para deposição de TiCl_3 (apenas os átomos de Ti na superfície são capazes de gerar sítios ativos). O suporte de TiCl_4 em MgCl_2 aumentou a fração de átomos de Ti capazes de formar sítios ativos (especialmente os sítios estereoespecíficos devido aos planos de clivagem favoráveis do MgCl_2) e também aumentou as constantes de propagação deste sítios quando comparados ao TiCl_3 .puro (o MgCl_2 provavelmente altera o estado eletrônico do Ti, tornando-o mais eletrofílico)^{43,45,46}.

Entretanto, catalisadores do tipo $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ não são isoespecíficos o suficiente para produção de PP isotático. Para isto foram introduzidos os

Modificadores. Inicialmente, acreditava-se que o papel dos Modificadores era envenenar seletivamente os sítios não-específicos, mas logo percebeu-se que eles desempenham um papel mais complexo, uma vez que sua estrutura e concentração pode modificar parâmetros tais como produtividade do catalisador, resposta à hidrogênio, massa molecular e distribuição do massa molecular do polímero.

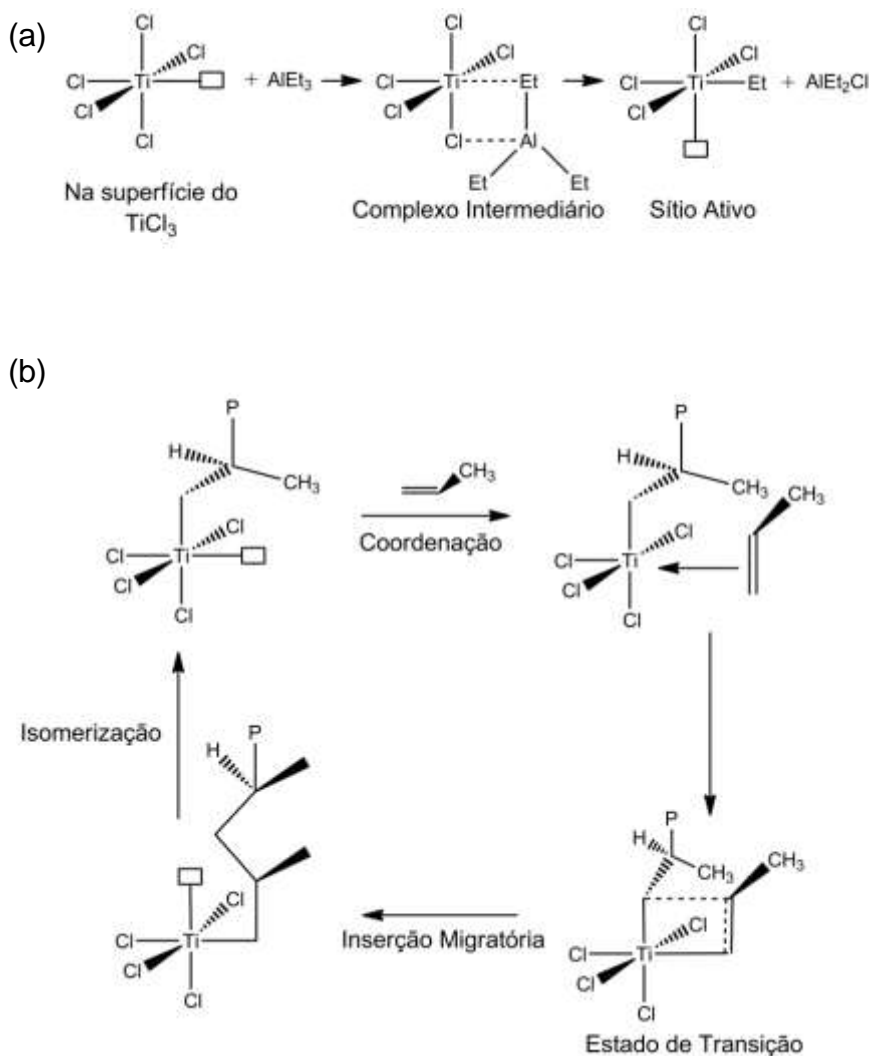


Figura 2. Mecanismos de ativação dos sítios ativos (a) e polimerização monometálica do catalisador Ziegler-Natta (b) (adaptado de Cossee e Arlman⁴⁴)

Diversos trabalhos têm sido dedicados ao papel dos Modificadores e seus mecanismos de ação porém a forma como eles alteram o catalisador está longe de ser completamente entendida^{45,47-49}. De maneira geral, acredita-se que a função dos Modificadores I é estabilizar os cristalitos de $MgCl_2$ e controlar a distribuição do $TiCl_4$ nos possíveis planos de clivagem. Além disto, estes Modificadores poderiam envenenar seletivamente os sítios não-específicos (devido à diferença de acidez

entre sítios não-específicos e isoespecíficos) e impedir que os átomos de Ti adsorvam nos planos do $MgCl_2$ que levam à produção de sítios não-específicos. O papel principal do Modificador II nos catalisadores de 3º e 4º geração é, provavelmente, repor o Modificador I, compensando a perda de Modificador I em contato com o catalisador ou co-catalisador.

Uma característica dos catalisadores Ziegler-Natta suportados é que eles possuem diferentes tipos de sítios ativos para polimerização (catalisador multi-sítios) devido à heterogeneidade da superfície dos cristais onde o metal de transição é depositado. Esta característica multi-sítios destes catalisadores se manifesta de diversas maneiras: larga distribuição de massa molecular (pelo menos quatro ou cinco componentes de Flory^B); diferentes sítios produzem cadeias poliméricas com diferentes graus de estereoregularidade; diferentes sítios produzem cadeias de copolímeros com diferente composição; as taxas de formação e decaimento dos diferentes sítios são diferentes, assim as propriedades estruturais das cadeias poliméricas podem variar com o tempo de reação; e venenos químicos envenenam sítios diferentes em graus distintos⁵¹⁻⁵³.

2.1.3 Propriedades e Aplicações

Como a maioria dos termoplásticos, as propriedades do PP no estado fundido são consequência da massa molecular média e da distribuição de massa molecular das cadeias de polímero⁵⁴. Já no estado sólido, as principais propriedades do PP são reflexo do tipo e quantidade das fases cristalina e amorfa do polímero. A quantidade relativa de cada fase depende das características estruturais e estereoquímicas das cadeias poliméricas assim como das condições empregadas no processamento do material até a obtenção dos produtos. O grau de cristalinidade geralmente observado para PP situa-se entre 50 e 60%. O PP possui baixa densidade ($\sim 0,90g/cm^3$), elevado ponto de fusão ($\sim 165^\circ C$) e rigidez relativamente alta associada a uma boa resistência ao impacto em temperatura ambiente⁵⁵.

As propriedades de interesse do PP variam de acordo com a sua aplicação. A baixa densidade associada à boa rigidez, resistência à tensão e resistência ao impacto são propriedades importantes em aplicações automotivas. Já para indústria

^B De acordo com a teoria de Flory, cada tipo de sítio ativo produz um grupo de cadeias poliméricas com uma distribuição de massa molecular estreita ($M_w/M_n=2,0$)⁵⁰.

de embalagens a transparência, flexibilidade e baixa permeabilidade a gases são desejadas. A facilidade de reciclagem e incineração do PP é outro atrativo para sua aplicação, pois atualmente os aspectos relacionados em garantir processos e produtos que sejam ambientalmente sustentáveis estão sendo adotados em todos os setores⁵⁶.

O PP é um dos plásticos mais usados globalmente devido ao baixo custo, fácil processabilidade e boas propriedades mecânicas⁵⁷. Os produtos de PP são confeccionados através de diversos processos de conversão. Atualmente está ocorrendo a substituição de outras resinas por polipropileno em peças injetadas, fibras, filmes, em materiais rígidos transparentes e em polímeros de engenharia com custo mais elevado. Devido à ampla gama de propriedades apresentadas pelos diferentes *grades* de polipropileno, as aplicações destes materiais são bem diversificadas, tais como em:

-Fibras e tecidos: as vantagens do polipropileno nesta aplicação são a baixa densidade, inércia química e resistência à tensão. Esta aplicação abrange carpetes, cordas, sacarias e lonas.

-Filmes mono-orientado ou bi-orientado (BOPP). O processo de obtenção dos dois filmes é semelhante (extrusão com posterior sopro em balão), contudo o filme mono-orientado possui apenas estiramento na direção da máquina, enquanto o BOPP também possui na direção transversal. Isto confere ao último excelente transparência e brilho, flexibilidade e maior resistência. A principal aplicação de ambos é no setor de embalagens, principalmente de alimentos devido à inércia química.

-Chapas / termoformagem: a aplicação predominante das lâminas de PP é na termoformagem de embalagens rígidas. Uma dificuldade no processamento do polipropileno através da termoformação é a baixa resistência da resina no estado fundido.

-Injeção: este processo é muito utilizado devido à eficiência, rapidez, aparência e uniformidade das peças produzidas. É aplicado para produzir embalagens rígidas, utilidades domésticas, cabos de ferramentas, cadeiras e

garrafas, etc.

A taxa de crescimento de produção do PP nos anos 1960-70 era de aproximadamente 25% ao ano. No período dos anos 1980-2000, o aumento do consumo ficou entre aproximadamente 7 e 12% ao ano. A **Figura 3** apresenta o consumo de PP de acordo com o processo de manufatura do produto final, onde é possível ver que para todas as aplicações houve aumento significativo no consumo do polímero entre os anos de 2000 e 2005³.

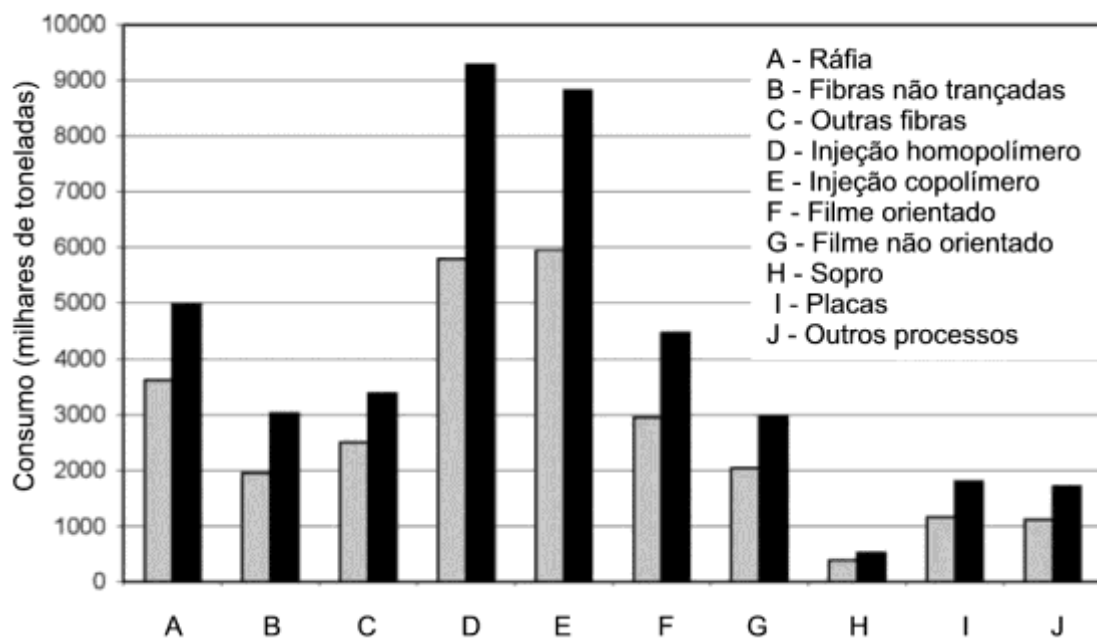


Figura 3. Consumo de polipropileno por processo de conversão³

2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos tradicionais são definidos como materiais formados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Estes componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais⁵⁸. Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase de reforço com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica⁵⁹.

Uma das grandes vantagens dos nanocompósitos é a melhoria significativa das propriedades do material obtida pela adição de pequenas concentrações do

nanoreforço⁶⁰⁻⁶³. Alguns exemplos deste expressivo incremento em propriedades com baixa adição de reforços na escala manométrica são os trabalhos de Sandler *et al.*⁶⁴ e Fornes e Paul⁸. Sandler adicionou nanotubos de carbono alinhados em uma matriz de epóxi para obter um limite de percolação elétrica utilizando 0,0025% de nanotubos. Este limite de percolação elétrica é 400 vezes maior quando uma carga convencional (negro de fumo) é utilizada. Fornes e Paul⁸, por sua vez, obtiveram um aumento de 100% no módulo do nylon quando 5% de montmorilonita foi utilizada como nanoreforço. Foram necessários 20% de fibra de vidro para se obter um aumento semelhante. Outra vantagem que emerge da baixa concentração de carga nos nanocompósitos é que as características dos nanocompósitos, tais como peso específico e processabilidade, são próximas as do polímero sem carga⁶⁵.

Os reforços nanométricos são classificados em três categorias: nanopartícula, nanotubos e nanofolhas, dependendo do número de dimensões da partícula dispersa que está em escala nanométrica⁶⁶. Diversos materiais em escala nanométrica têm sido utilizados para melhorar as propriedades do polipropileno, tais como fulereno⁶⁷, nanosílica⁶⁸, óxidos metálicos como alumina⁶⁹ ou titânia⁷⁰, poliedros oligoméricos silsesquioxanos⁷¹, nanopartículas metálicas de prata⁷² ou ouro⁷³, nanotubos de carbono⁷⁴, nanofibras de celulose⁷⁵, nanotubos de haloisita⁷⁶, nanofolhas de grafite⁷⁷, minerais lamelares naturais⁷⁸ ou sintéticos⁷⁹ etc. Entretanto, o nanoreforço mais utilizado na obtenção de nanocompósitos de polipropileno é a argila montmorilonita (MMT). O grande interesse atraído pela MMT é devido a sua vasta disponibilidade (enormes depósitos naturais ao redor do mundo)⁷, elevada razão de aspecto (50-200), alto módulo (178 GPa)⁸ e elevada capacidade de troca iônica (80-150mEq/100g)⁸⁰.

2.2.1 Estrutura e Propriedades da Montmorilonita

A montmorilonita pertence à família dos filossilicatos 2:1, com fórmula química geral $(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4(1/2Ca, Na)_{0,7}.nH_2O$ ⁸¹. Sua estrutura cristalina é formada por tetraedros de silicatos que partilham um dos vértices com folhas octaédricas de hidróxido de alumínio, conforme apresentado na **Figura 4**. Devido à substituição isomórfica dos átomos de Si^{4+} nas posições tetraédricas por Al^{3+} e dos átomos de Al^{3+} nas posições octaédricas por Mg^{2+} ou Fe^{2+} há uma deficiência de

carga na estrutura cristalina e surge um potencial negativo na superfície da argila⁸². Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions, tais como cálcio (Ca^{2+}), sódio (Na^{1+}), magnésio (Mg^{2+}), cobre (Cu^{2+}), ferro (Fe^{2+}) entre outros, entre as camadas da montmorilonita. A quebra de ligações nas bordas da montmorilonita leva a exposição de grupos OH que estão ligados aos átomos de Al. A soma da espessura de uma lamela de argila (9.6\AA) e do espaço ocupado pelos cátions no interior das lamelas, sendo chamado de espaço basal (d_{001}), representa a unidade de repetição deste sistema multicamada^{5,83}.

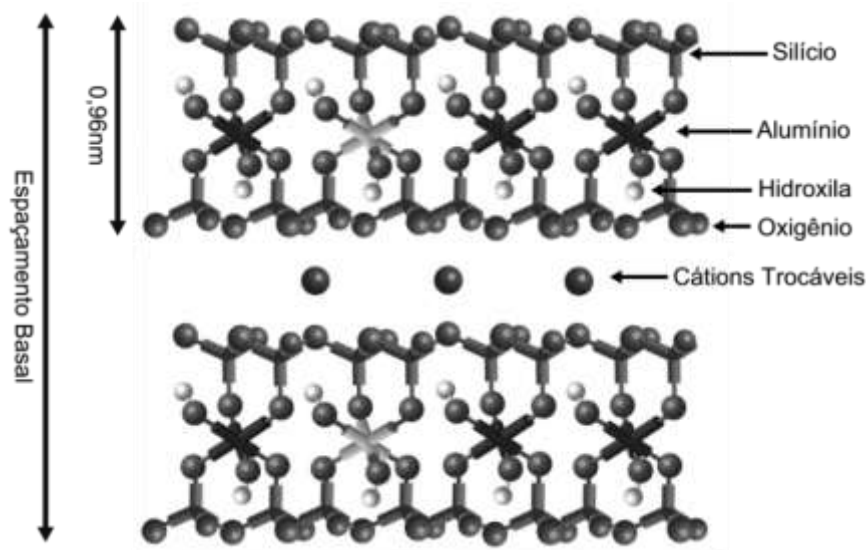


Figura 4. Estrutura cristalina idealizada da montmorilonita proposta por Hoffman⁸⁴

Embora a estrutura proposta por Hoffman⁸⁴ seja a mais utilizada para descrever a montmorilonita, ela possui algumas incompatibilidades com as propriedades observadas para este mineral. Logo após a publicação do trabalho de Hoffman, Edelman e Favejee⁸⁵ propuseram uma estrutura onde grupos Si-OH estariam ligados aos tetraedros de silício na superfície da argila. Esta estrutura descrevia melhor os fenômenos observados para a montmorilonita, porém evidências obtidas por difração de raios X refutaram esta estrutura. Foi então que McConnell⁸⁶ propôs uma estrutura em que grupos hidroxila estariam presentes na superfície da argila através da substituição estatística de grupos SiO_4 por $(\text{OH})_4$ na camada tetraédrica da estrutura montmorilonita. De fato, alguns trabalhos mais recentes utilizaram a estrutura de McConnell para justificar o comportamento observado⁸⁷⁻⁸⁹.

Análises estruturais da montmorilonita têm demonstrado que há diversos níveis de organização em uma partícula de argila⁹⁰⁻⁹². As partículas menores, chamadas de partículas primárias ou tactóides, são compostas por lamelas empilhadas e possuem espessura entre 8~10nm. Estas partículas primárias se combinam para formar agregados irregulares maiores, conforme apresentado na **Figura 5**.

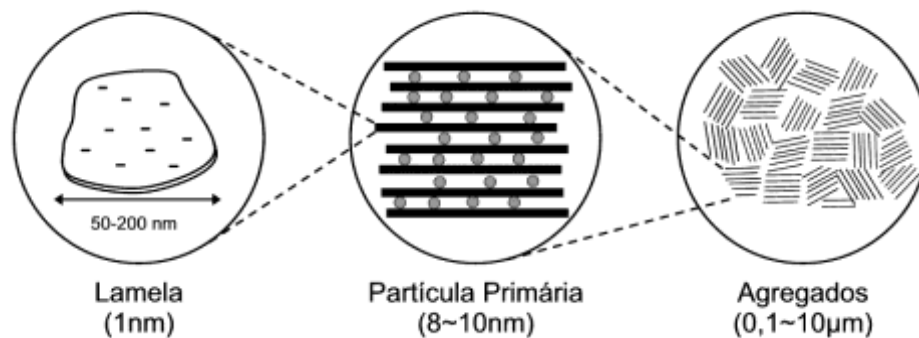


Figura 5. Modelo de organização estrutural da montmorilonita (adaptado de Akelah *et al.*⁹⁰)

2.2.2 Modificadores Orgânicos

A montmorilonita em seu estado natural apresenta um caráter hidrofílico. Para melhorar sua compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas, é comum a realização de reação de troca iônica entre os cátions inorgânicos presentes no interior das lamelas por compostos orgânicos^{5,59}. Além de reduzir o caráter hidrofílico da argila, a intercalação de compostos orgânicos visa aumentar a distância interplanar para facilitar a penetração de monômero ou de polímero no interior das lamelas. Os modificadores orgânicos geralmente são compostos catiônicos de fosfônio³⁴, imidazólio³⁵ e mais comumente amônio quaternário⁹³. Estes modificadores orgânicos apresentam uma cabeça com carga positiva, que é atraída pela superfície da argila, e uma ou mais cadeias alquílicas contendo entre 12 a 20 átomos de carbono. Outros grupos orgânicos podem estar presentes na estrutura do modificador para aumentar a interação com polímeros, monômeros ou solventes orgânicos.

A quantidade total de cátions adsorvidos na argila é chamada de capacidade de troca iônica (CEC), sendo expressa em miliequivalentes por massa de argila seca (geralmente mEq/100g). Esta medida irá determinar a quantidade máxima de sais

orgânicos que podem estar ancorados na superfície da argila através de interações eletrostáticas.

Uma alternativa a reação de troca iônica, embora menos explorada, é a intercalação por silanização⁸⁸. Neste caso, a argila é tratada com um organosilano capaz de formar uma ligação covalente com as partículas de argila, conforme **Figura 6**. Estes organosilanos apresentam característica bifuncional, com estruturas químicas apresentando grupos silano-funcionais (X) hidrolisáveis (Cl, OH, OCH₃, OC₂H₅, OAr, etc) e grupos organofuncionais (YR) com estabilidade hidrolítica. Desta forma o grupo silano pode se ligar quimicamente ao material inorgânico e o grupo organofuncional permite uma ligação ou interação favorável com o polímero.

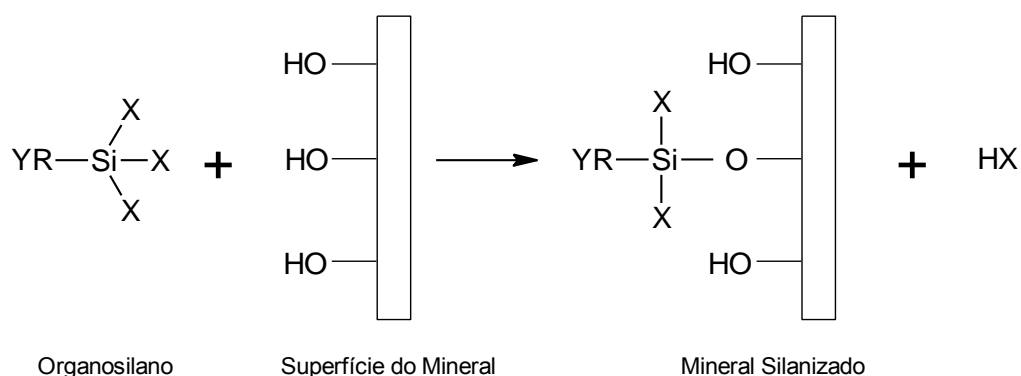


Figura 6. Representação idealizada da reação de silanização de minerais contendo hidroxilas superficiais

Já em 1992, Maxfield *et al.* utilizaram organosilanos na modificação de argilas com o objetivo de obter nanocompósitos de poliamida (PA). Em estudos, prévios não havia sido possível obter nanocompósitos PA/MMT esfoliados via intercalação no estado fundido. Porém os resultados melhoraram quando a argila foi tratada com organosilanos. Nos anos seguintes foram desenvolvidas outras reações de troca iônica da montmorilonita e hoje em dia nanocompósitos de PA/MMT esfoliados podem ser obtidos por extrusão. Porém o incremento da dispersão, e conseqüentemente da performance, dos nanocompósitos pela incorporação de organosilanos é uma prática que pode ser aplicada em sistemas de difícil dispersão, como por exemplo os sistema argilas/poliolefinas.

De fato, alguns esforços já foram realizados neste sentido. Hudson depositou uma patente⁹⁴ descrevendo a preparação de nanocompósitos de PP ou PE com

montmorilonita previamente tratada com aminosilanos. Luang e Sheng⁹⁵ modificaram atapulgita com γ -metacrilóxi-propil-trimetóxi-silano. Após reação de graftização com acrilato de butila, esta argila foi intercalada com PP em um misturador interno. A modificação da argila com silano levou a aumenta da dispersão da argila e das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

2.2.3 Morfologia e Propriedade dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos polímero/montmorilonita podem apresentar três morfologias distintas em relação à dispersão da argila⁶⁵ sendo que um material pode apresentar uma combinação destas morfologias. Quando as moléculas do polímero penetram no espaço interlamelar aumentando a distância entre as lamelas, porém mantendo a ordenação das mesmas, tem-se uma morfologia intercalada. Se o polímero destrói a organização das partículas de argila, dispersando-as uniformemente, o material obtido é classificado como esfoliado. Quando não há penetração de polímero nas galerias e os tactóides do silicato mantém sua estrutura, obtém-se uma morfologia aglomerada. A **Figura 7** ilustra estes três tipos de morfologias.

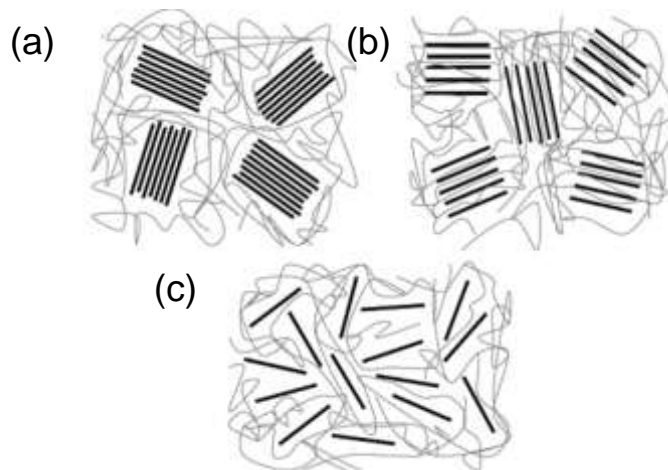


Figura 7. Tipos de morfologia dos nanocompósitos polímero/montmorilonita: aglomerada (a), intercalada (b) e esfoliada (c)⁶⁵

Para que os nanocompósitos obtenham sua máxima performance, a morfologia esfoliada usualmente é a morfologia desejada. Diversos trabalhos com resultados experimentais e modelos teóricos relacionados à diferentes propriedades têm sido utilizados para suportar este conceito.

O incremento do módulo elástico do material é uma das propriedades de maior interesse em nanocompósitos polímero argila. Pesquisadores da Toyota estão entre os pioneiros no desenvolvimento de nanocompósitos polímero/argila e um dos primeiros materiais obtidos por estes pesquisadores foram nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) com 4,2 % de montmorilonita⁹⁶. 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. Messersmith e Giannelis⁹⁷ relataram um aumento de 58 % no módulo de armazenamento na região vítrea e 450 % na região do platô elástico de resina epóxi com a adição de 4 % v/v de argila. Estes aumentos são mais modestos em nanocompósitos de PP/MMT. Cui e Paul⁹⁸ prepararam nanocompósitos de polipropileno com 5% de argila utilizando diferentes compatibilizantes e obtiveram incremento no módulo elástico entre 30 e 44%.

O mecanismo que leva ao incremento do módulo elástico em materiais compósitos é a transferência de carga da matriz para o reforço. Durante a sollicitação mecânica de um compósito de uma matriz polimérica contendo um reforço de alto módulo, a carga é transferida da matriz para o reforço⁹⁹, conforme apresentado na **Figura 8**, resultando em aumento do módulo aparente do material. Nesta figura, é possível observar que a tensão de cisalhamento na interface reforço-matriz é convertida em tensão de tração no reforço ao longo do comprimento deste, sendo que as extremidades do reforço praticamente não carregam tensão de tração. Outro destaque desta figura é o papel da interface matriz-reforço sobre o módulo do compósito. Quanto maior a interação matriz-reforço, maior a tensão de cisalhamento na interface e maior a eficiência do reforço no carregamento da tensão de tração e conseqüentemente maior o módulo do material. Além disto, quanto maior a razão de aspecto do reforço (l/d), maior o comprimento do reforço que carrega a tensão máxima e conseqüentemente maior o módulo do compósito.

Os modelos utilizados para calcular o módulo dos compósitos tradicionais são geralmente robustos e incluem parâmetros como fração volumétrica (V_f), razão de aspecto (l/d), orientação e módulo do reforço¹⁰⁰. No caso de nanocompósitos existem duas correntes de pensamento. Alguns autores sugerem que o conceito de matriz e partícula, que são bem definidos em compósitos convencionais, não pode

ser aplicado diretamente a nanocompósitos poliméricos porque as cadeias de polímero e a argila possuem dimensões semelhantes. Além disto, devido à elevada área superficial e pequenas distâncias interpartículas, estes autores sugerem que as lamelas da argila podem alterar significativamente as propriedades da matriz polimérica, tais como a morfologia da fase cristalina, conformação e dinâmica das cadeias do polímero através do confinamento interlamelar etc., resultando em mecanismos adicionais de transferência de carga. Este comportamento é usualmente chamado de “efeito nano”¹⁰¹⁻¹⁰³.

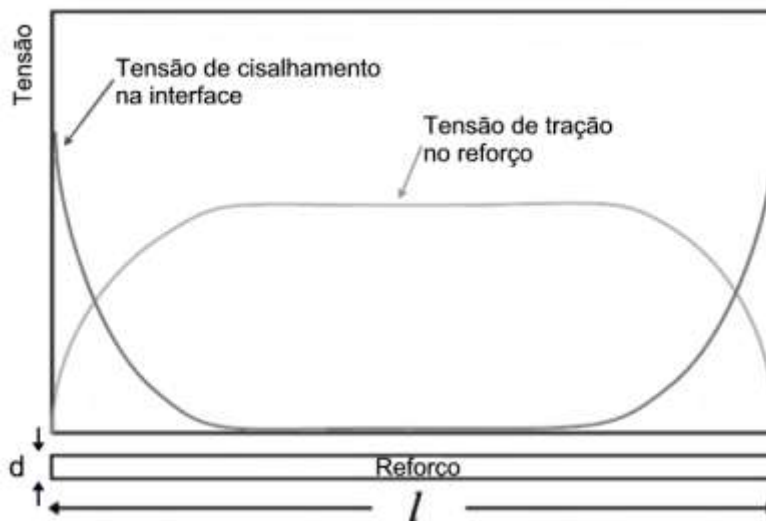


Figura 8. Mecanismo de transferência de carga da matriz para o reforço (adaptado de Ajayan *et al.*⁹⁹)

No entanto, diversos autores têm descrito o comportamento do módulo de nanocompósitos utilizando teorias convencionais de compósitos com boa relação com os resultados obtidos experimentalmente^{8,104}. Um dos modelos mais utilizados é o de Halpin-Tsai, descrito pela seguinte equação:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta V_f}{1 - \eta V_f}$$

onde E_c e E_m são o módulo do compósito e da matriz, respectivamente, V_f é a fração volumétrica do reforço, ζ é um parâmetro de forma, dependente da geometria do reforço e da direção da carga e η é dado por:

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta}$$

onde E_f representa o módulo do reforço.

Boyce e colaboradores¹⁰⁵ utilizaram modelagem pelo método de elementos finitos (FEM) para descrever o comportamento de nanocompósitos de polímero e argila e observaram um aumento linear do módulo do compósito em função da fração mássica do reforço (W_c). Estes autores também observaram forte aumento do módulo do material com a diminuição do número de lamelas de argila por partícula, e aumento menor do módulo em função do aumento da distância interplanar (d_{001}), conforme apresentado na **Figura 9** (a) e (b), respectivamente.

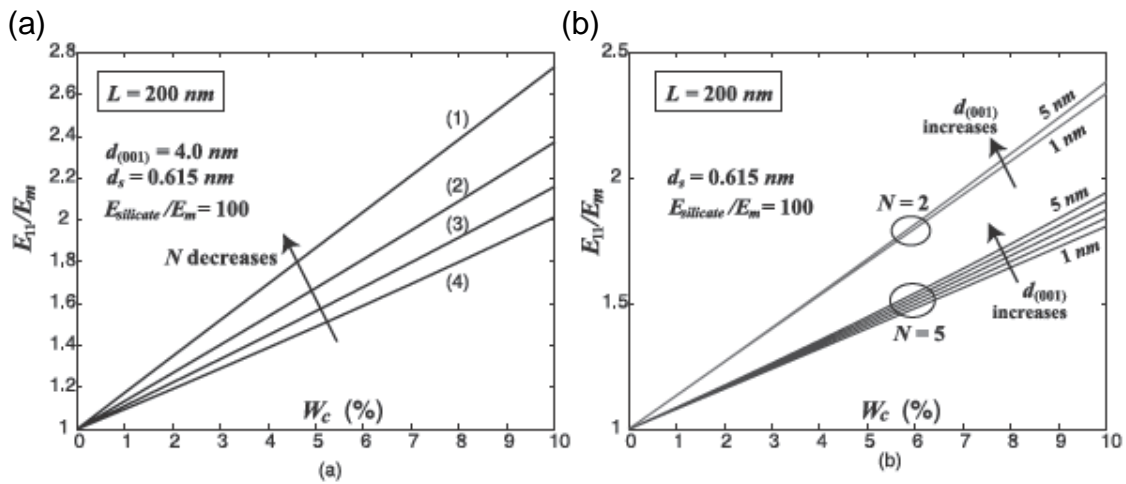


Figura 9. Efeito do número de lamelas (N) por partícula (a) e da distância interplanar (d_{001}) da argila sobre o módulo dos nanocompósitos (b)¹⁰⁵

Outra propriedade que tem forte relação com a morfologia dos nanocompósitos é a permeabilidade a gases. Uma vez que as lamelas de argila são impermeáveis a gases, estes necessitam percorrer um caminho mais longo para atravessar a matriz polimérica. Cussler *et al.*¹⁰⁶ propuseram um modelo simples para prever o comportamento de partículas lamelares impermeáveis orientadas perpendicularmente à difusão em uma matriz polimérica. Este modelo é representado pela equação abaixo:

$$\frac{D_c}{D_0} = \left(1 + \frac{\alpha^2 \phi^2}{1 - \phi} \right)^{-1}$$

onde ϕ e α são a fração volumétrica e razão de aspecto das partículas, respectivamente. D_c e D_0 são os coeficientes de difusão com e sem partículas, respectivamente.

Devido à morfologia complexa dos nanocompósitos, modelos mais elaborados têm sido propostos para incluir parâmetros tais como orientação e distância entre partículas¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. Um destes modelos é o modelo proposto por Bharadwaj¹¹⁰ que é expresso pela seguinte equação:

$$\frac{D_c}{D_0} = \frac{(1-\phi)}{1 + \frac{l}{2d}\phi\left(\frac{2}{3}\right)\left(S + \frac{1}{2}\right)}$$

onde l e d são o comprimento e a espessura da partícula de argila; e S é um parâmetro de ordenação. Este parâmetro, S , é função da orientação das partículas da argila em relação ao fluxo de gás. Se as partículas estão paralelas ao fluxo, o valor de S é $-1/2$ e a permeabilidade do nanocompósito é praticamente a mesma do polímero puro. O valor de S é igual a 1 quando todas as lamelas de argila estão em orientação perpendicular ao fluxo de gás. Nesta condição a redução da permeabilidade é máxima.

O modelo de Bharadwaj também descreve o comportamento da permeabilidade em função do estado de dispersão da argila, dado pela relação comprimento/espessura da partícula. Este comportamento é apresentado na **Figura 10**, onde é possível observar que, a uma dada fração volumétrica de argila, o aumento da dispersão leva à redução da permeabilidade do material.

2.2.4 Obtenção de Nanocompósitos Polímero/Montmorilonita

Nanocompósitos poliméricos contendo montmorilonita podem ser obtidos utilizando diversos métodos, sendo que eles podem ser classificados em três grandes grupos: intercalação em solução, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido. Combinações entre estes métodos também podem ser utilizadas para maximizar as propriedades dos nanocompósitos obtidos.

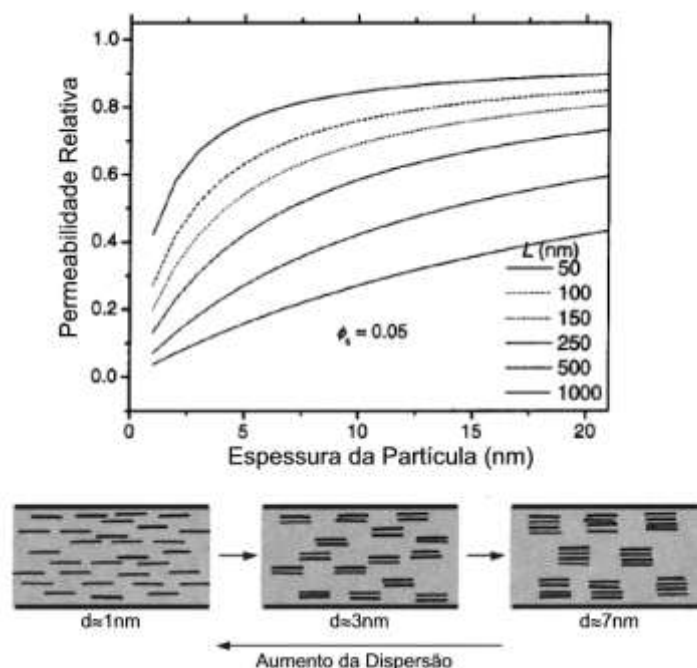


Figura 10. Efeito do nível de dispersão da argila sobre a permeabilidade da matriz polimérica (adaptado de Bharadwaj¹¹⁰)

2.2.4.1 Intercalação em solução

Neste método a montmorilonita é inchada em um solvente que também é capaz de solubilizar o polímero⁶⁵. Este sistema de três componentes é geralmente preparado com ajuda de calor e agitação mecânica. O uso de ultrassom também tem sido descrito para melhorar dispersão da argila¹¹¹. Após a completa mistura dos componentes, o solvente é removido por evaporação ou precipitação através da adição de um não-solvente.

Quando o polímero e argila encontram-se em solução, as cadeias de polímero intercalam e deslocam o solvente do interior das lamelas da argila. Quando o solvente é removido, esta estrutura intercalada permanece. O solvente e o modificador da argila devem ser escolhidos adequadamente em função do polímero estudado, pois, em alguns casos, o solvente se adsorve na argila preferencialmente ao polímero, de modo que não há intercalação.

No processo de intercalação em solução, a perda de entropia das cadeias de polímero intercaladas é compensada pelo ganho entrópico associado com a dessorção das moléculas do solvente. Assim, uma intercalação governada pela entropia pode ocorrer mesmo na ausência de ganhos de entalpia devido à ausência de interações favoráveis entre as cadeias de polímero e superfície da argila²³. Esta

técnica tem sido usada especialmente em polímeros solúveis em água, tais como poli(óxido de etileno)²⁴, poliamina e poli(ácido acrílico)²⁵, cuja polaridade provavelmente contribui para um ganho entálpico auxiliando a intercalação.

Polímeros hidrofóbicos e solventes orgânicos também têm sido utilizados para obtenção de nanocompósitos com montmorilonita através da intercalação em solução¹¹²⁻¹¹⁴. Qiu *et al.*²⁶ refluxaram uma argila modificada organicamente e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) em xileno para obter nanocompósitos com 5 e 10% de montmorilonita. A mistura foi precipitada com etanol após seis horas. As análises de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram que as cadeias de LLDPE intercalaram nas galerias da argila e alguma exfoliação foi obtida. Filippi e colaboradores²⁷ prepararam nanocompósitos de MMT e polietileno de alta densidade (HDPE) ou HDPE modificado com anidrido maleico (HDPE-g-MA) utilizando diferentes condições de processamento, incluindo intercalação em solução em xileno a quente. Os resultados mostraram que não foi possível obter a intercalação de HDPE ou HDPE-g-MA nas galerias da argila, porém o método de intercalação em solução levou à uma dispersão homogênea de tactóides não intercalados de tamanho bem reduzido. Chiu e Chu²⁸ misturaram PP e diferentes argilas modificadas organicamente em 1,2,4-triclorobenzeno e após a evaporação do solvente obtiveram nanocompósitos PP/MMT sem adição de compatibilizantes. A argila exibiu morfologias intercaladas e esfoliadas resultando em nanocompósitos com melhor estabilidade térmica quando comparados com o polímero puro.

2.2.4.2 Polimerização *in situ*

Neste método, o monômero líquido (ou solução de monômero) é intercalado dentro das camadas do silicato e em seguida a polimerização é iniciada. A polimerização pode ser iniciada sob o efeito do calor ou de radiação através da ativação do iniciador ou catalisador. Este método foi desenvolvido para obtenção de nanocompósitos de montmorilonita e poliamida por pesquisadores da Toyota⁹⁶, a partir da abertura do anel da ϵ -caprolactama dentro do espaço interlamelar. Este material apresenta estrutura esfoliada e hoje é vendido comercialmente. Esta técnica

permite também o preparo de nanocompósitos de termofixos, dentre os quais as resinas epóxi são as que apresentam melhores níveis de esfoliação¹¹⁵.

A preparação de polipropileno por este método tem atraído maior atenção nos últimos anos, pois evita as barreiras entrópicas e entálpicas que impedem a intercalação das cadeias hidrofóbicas do PP nas galerias hidrofílicas da montmorilonita. A polimerização *in situ* do PP geralmente compreende dois passos: a intercalação do catalisador no interior das lamelas da argila, em seguida a argila deve ser inchada com o monômero ou uma solução contendo o monômero, sendo que a chave para a esfoliação da argila é o controle da polimerização interlamelar.

Embora os catalisadores metalloceno tenham aplicações industriais reduzidas, estes catalisadores têm sido largamente explorados na síntese de nanocompósitos de poliolefinas/MMT via polimerização *in situ*, principalmente devido à sua estrutura definida. Tudor *et al.* aproveitaram a capacidade de troca iônica da argila e intercalaram catalisadores metalloceno carregados positivamente no interior das lamelas da argila. Entretanto, o catalisador utilizado foi incapaz de produzir PP de alta massa molecular e apenas oligômeros de PP foram obtidos¹¹⁶. Hwu e Jiang¹¹⁷ utilizaram uma montmorilonita organofílica para fixação do co-catalisador (metilaluminoxano - MAO) em grupos OH da argila. Em seguida, o catalisador metalloceno (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂) foi adicionado à mistura argila/co-catalisador, ligando-se ao MAO. A pobre dispersão da argila no nanocompósito obtido por estes autores pode estar relacionada com a baixa concentração de grupos OH no interior das lamelas da argila. Para superar esta limitação, Yang e colaboradores³¹, introduziram um grande número de pontos de ancoragem para o MAO no interior das lamelas através da modificação da argila com um surfactante funcionalizado com hidroxilas. Após tratamento com MAO e intercalação do catalisador, esta argila enriquecida com catalisador foi utilizada na polimerização do propeno, conforme **Figura 11**. O nanocompósito foi obtido com boa produtividade e a argila apresentou dispersão desordenada.

Qi e colaboradores¹¹⁸ foram um dos primeiros a utilizar catalisadores Ziegler-Natta para obter nanocompósitos de PP via polimerização *in situ*. Estes autores trituraram MgCl₂ juntamente com uma montmorilonita modificada organicamente. Esta mistura foi tratada com TiCl₄ em tolueno para obtenção do catalisador. Após

ativação com AlEt_3 , polymerizações foram realizadas com diferentes tempos de duração para controlar a quantidade de argila no nanocompósito. A ausência do pico de difração da argila foi interpretado como indicativo de esfoliação e o material apresentou módulo de armazenamento e estabilidade térmica superior ao PP puro. Entretanto nenhuma informação sobre a atividade catalítica ou microestrutura do PP foi apresentada.

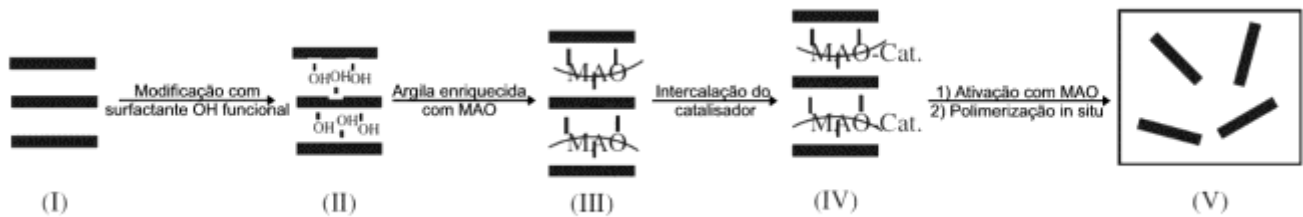


Figura 11. Rota para preparação de nanocompósitos PP/MMT via polimerização *in situ* utilizando argila funcionalizada (adaptado de Yang *et al.*³¹)

Um suporte híbrido de argila e MgCl_2 foi preparado por Zhang e colaboradores¹¹⁹. Neste trabalho, os autores depositaram MgCl_2 no interior das lamelas da argila utilizando uma solução de etanol (d_{001} passou de 1,15 para 1,39nm). TiCl_4 e um Modificador I (benzoato de etila) foram adsorvidos ao MgCl_2 da argila modificada com expansão das lamelas para 1,71nm. A polimerização do propeno foi realizada em heptano com adição de AlEt_3 e um Modificador II ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$). Os nanocompósitos não apresentaram pico da argila na análise de difração de raios X e a morfologia, avaliada por TEM, apresentou esfoliação parcial. A atividade do catalisador e a massa molecular do PP nos nanocompósitos foram semelhantes aqueles obtidos com o catalisador suportado em MgCl_2 sem adição de argila, entretanto a isotaticidade, medida pela extração em heptano em ebulição, foi menor nos nanocompósitos (85%). Recentemente, Dias *et al.*¹²⁰ obtiveram nanocompósitos de PP/MMT utilizando este método, porém estes autores obtiveram valores de isotaticidade entre 60 e 70% medidos através de ressonância magnética nuclear (NMR). A morfologia da partícula de polímero também foi avaliada e estes autores observaram um partículas de polímero que replicam a forma do suporte Argila- MgCl_2 .

Han e colaboradores¹²¹ utilizaram uma argila modificada com imidazólio contendo grupos funcionais hidroxila para fixação do $MgCl_2$ intralamelar e posterior deposição de $TiCl_4$. Modificadores I e II também foram adicionados à formulação do catalisador. Os nanocompósitos obtidos apresentaram excelente esfoliação, porém o incremento nas propriedades mecânicas foi modesto. Os autores obtiveram um índice de taticidade (insolúveis em heptano) de aproximadamente 93%, entretanto a cristalinidade obtida foi relativamente baixa para polipropileno isotático (~40%).

Entretanto, o método da polimerização *in situ* ainda precisa superar algumas barreiras para ter alguma aplicação prática. Entre elas estão a baixa estabilidade da morfologia da argila, a fraca adesão entre o polímero e o reforço, a falta de controle morfológico da partícula de polímero e dificuldade de controle da arquitetura das cadeias de polímero³³.

2.2.4.3 Intercalação no estado fundido

Nesta técnica, a argila é misturada com o polímero acima de seu ponto de amolecimento (para termoplásticos amorfos) ou de fusão (para termoplásticos semicristalinos), de modo que este penetre nas galerias da argila, intercalando as lamelas e eventualmente esfoliando-as. Porém para que haja a intercalação é necessário algum grau de afinidade entre o polímero e a argila. A intercalação pode ser estática, a partir de recozimento estático¹²² ou com auxílio de cisalhamento por extrusão¹⁴ ou misturador¹²³. Este método apresenta grandes vantagens em relação aos demais: o processo é econômico, compatível com processos industriais de extrusão e injeção, envolve mais pessoas com o conhecimento técnico (oferece penetração mais rápida na indústria) e não necessita solventes orgânicos, sendo menos nocivo ao meio ambiente. Por esses motivos, este método é de longe o mais utilizado para obtenção de nanocompósitos.

Nanocompósitos de montmorilonita e diversas matrizes poliméricas termoplásticas têm sido obtidos via intercalação no estado fundido¹²⁴⁻¹³². Liu e colaboradores foram os primeiros a preparar nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) em uma extrusora de dupla rosca¹³³. Os materiais obtidos apresentaram esfoliação parcial. Dennis *et al.*¹³⁴ realizaram um estudo comparativo entre diversos tipos de extrusoras, demonstrando que a otimização dos parâmetros de extrusão, bem como

a configuração da rosca, são fundamentais para uma dispersão efetiva dos silicatos. Estes autores propuseram um modelo de dispersão da argila auxiliada por cisalhamento, conforme apresentado na **Figura 12**. Quando a afinidade química entre o polímero e a argila é forte, a esfoliação ocorre com relativa facilidade (sistema compatível). Se a afinidade química for menor, mas ainda razoável, o cisalhamento introduzido pelo processamento pode auxiliar na delaminação do silicato (sistema com média compatibilidade). Porém, se a afinidade química for muito baixa, o processamento é capaz somente de separar as partículas de argila em tactóides pequenos (sistema incompatível).

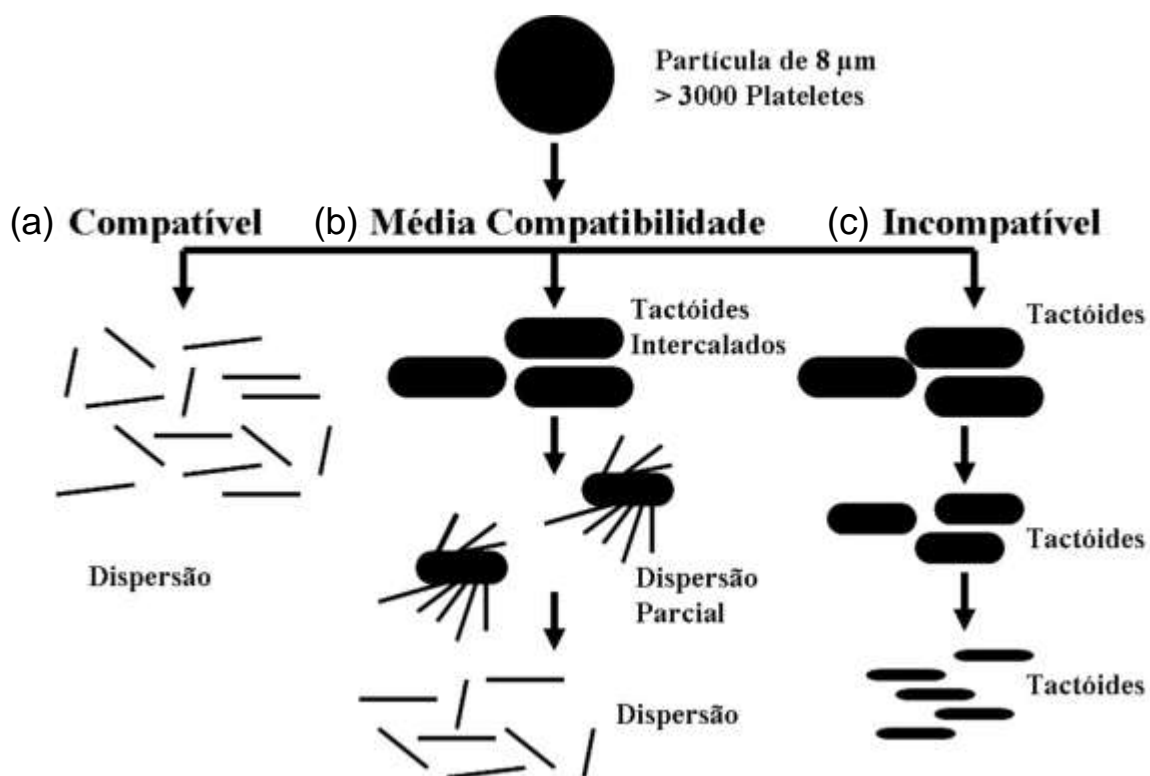


Figura 12. Efeito do processamento sobre a morfologia de nanocompósitos com diferentes graus de compatibilidade entre o polímero e a argila (adaptado de Dennis *et al.*¹³⁴)

O polipropileno (hidrofóbico) e a montmorilonita (hidrofílica) apresentam baixa compatibilidade, caracterizando um sistema incompatível. Diversas estratégias têm sido utilizadas para aumentar o nível de dispersão da argila na matriz de PP. Reichert e colaboradores¹³⁵ modificaram silicatos lamelares com alquilaminas protonadas, variando o comprimento da cadeia alquílica de 4 a 18 átomos de carbono para investigar o efeito do comprimento da cadeia do modificador orgânico em nanocompósitos de PP. Estes pesquisadores concluíram que a argila modificada

com octadecilamina (18 átomos de carbono) atingiu maiores níveis de esfoliação, resultando em forte incremento das propriedades mecânicas do material. Outros estudos indicam que argilas com modificadores orgânicos de duas cadeias alquílicas apresentam melhor dispersabilidade e estabilidade térmica^{136,137}.

Uma das abordagens mais efetivas para melhorar a dispersão e a interação do reforço com o polipropileno é a adição de agentes compatibilizantes à formulação dos nanocompósitos de PP com argila. Agentes compatibilizantes são moléculas bifuncionais, que apresentam grupos funcionais capazes de interagir com a superfície da argila além de possuírem uma cadeia apolar que interage com a matriz polimérica.

A modificação de polipropileno com diversos grupos polares, incluindo hidroxila¹³⁸, ácidos orgânicos^{139,140}, amônio¹⁴¹, entre outros^{142,143}, tem sido largamente utilizada para obtenção de agentes compatibilizantes. López-Quintanilla et al.¹⁹ testaram polipropileno enxertado com anidrido maleico, ácido acrílico e metacrilato de glicidila na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT e observaram um maior incremento na dispersão do reforço, bem como nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos compatibilizados quando comparados aos materiais não compatibilizados, principalmente quando o monômero era anidrido maleico.

Polipropileno modificado com anidrido maleico é o compatibilizante mais comumente utilizado^{16-18,144}. A utilização de PP modificado com organosilanos, por sua vez, tem sido pouco explorada na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT apesar destes serem largamente utilizados como compatibilizantes em compósitos convencionais de PP^{20,21}. Além da natureza química do grupo funcional, a quantidade de grupos funcionais, a massa molecular e a arquitetura das cadeias poliméricas do agente compatibilizante influenciam nas propriedades dos nanocompósitos^{145,146}

Estudos sobre as condições de processamento indicam que as variáveis como, configuração e velocidade dos rotores, taxa de cisalhamento, tempo de residência e temperatura do fundido, influenciam fortemente os níveis de dispersão da argila na matriz de polipropileno^{14,147,148}.

Outras estratégias não convencionais também têm sido utilizadas. Lapshin e Isayev utilizaram ultrassom durante o processamento para obter nanocompósitos

PP/MMT sem adição de compatibilizante. Os autores observaram que o uso de ultrassom promove a intercalação do PP na argila, porém provoca degradação das cadeias poliméricas¹⁴⁹. Ahn e colaboradores¹⁵⁰ obtiveram nanocompósitos intercalados de PP/MMT, sem o uso de agentes compatibilizantes, através da aplicação de um campo elétrico no polímero fundido durante o processamento em extrusora. Liberman e colaboradores¹⁵¹ também descreveram a obtenção de nanocompósitos PP/MMT sem adição de compatibilizantes através da adição da argila na forma de uma suspensão diretamente na zona de mistura de uma extrusora dupla rosca. A argila apresentou morfologia intercalada e os nanocompósitos apresentaram forte aumento na resistência ao impacto. Santos *et al.* exploraram a adição de um auxiliar de processamento para obter nanocompósitos de polipropileno com montmorilonita com propriedades mecânicas melhoradas, principalmente a resistência ao impacto¹⁸.

2.2.5 Termodinâmica da intercalação

A formação de nanocompósitos estáveis depende da termodinâmica dos componentes envolvidos na mistura¹⁰. De acordo com Hill¹⁵², a termodinâmica clássica não pode ser utilizada para estudar a termodinâmica de sistemas nanocompósitos, pois as propriedades termodinâmicas de equilíbrio em sistemas suficientemente pequenos, tais como macromoléculas individuais, partículas coloidais ou lamelas da argila, são diferentes daquelas previstas pela termodinâmica clássica de sistemas maiores. Este campo de estudo é denominado nanotermodinâmica.

Utilizando os conceitos de Hill, Vaia e Giannelis^{23,153} utilizaram um modelo de rede para descrever o comportamento termodinâmico de nanocompósitos poliméricos contendo um silicato lamelar modificado organicamente. Os autores modelaram os nanocompósitos como duas placas paralelas pré-intercaladas com cadeias curtas (modificador) ligadas à superfície, e então dispersaram estas placas em polímero fundido em condições de diluição infinita. Durante a intercalação as macromoléculas difundem para o interior da lamela e formam uma solução diluída com as moléculas do modificador. As interações polímero-modificador e polímero-

argila foram consideradas para a miscibilidade/imiscibilidade do sistema sendo que a variação da interação argila-argila com a distância interlamelar foi negligenciada.

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

Neste mesmo trabalho, os autores assumiram que entalpia do sistema resulta da energia de interação entre o polímero, modificador e silicato. Estas interações foram classificadas em dois componentes: um apolar, correspondente às interações entre o polímero e a cadeia alquílica do modificador e outro polar, resultante do caráter ácido-base de Lewis de interações entre a superfície do silicato e o polímero. Como resultado da combinação destes dois componentes, a teoria prevê três situações, a partir de curvas de energia livre em função da distância interlamelar de uma série de polímeros contendo quantidades crescentes de componentes polar (**Figura 13**): se o aumento da distância interlamelar provoca apenas variação positiva da entalpia, não há intercalação. Ou seja, o sistema silicato-polímero é totalmente incompatível (a); se a curva apresenta um ou mais pontos de mínimo, forma-se um sistema intercalado com uma ou mais distâncias de intercalação de equilíbrio (b e c); se o aumento da distância interlamelar apresenta um decaimento constante da entalpia do sistema, o sistema é totalmente “miscível”, ou seja, tende a esfoliar (d).

Assim é possível concluir que é necessário a promoção de interações polares entre o polímero e a argila ou um grande número de interações apolares entre o polímero e o modificador (interações de menor energia) para obtenção de um nanocompósitos esfoliado.

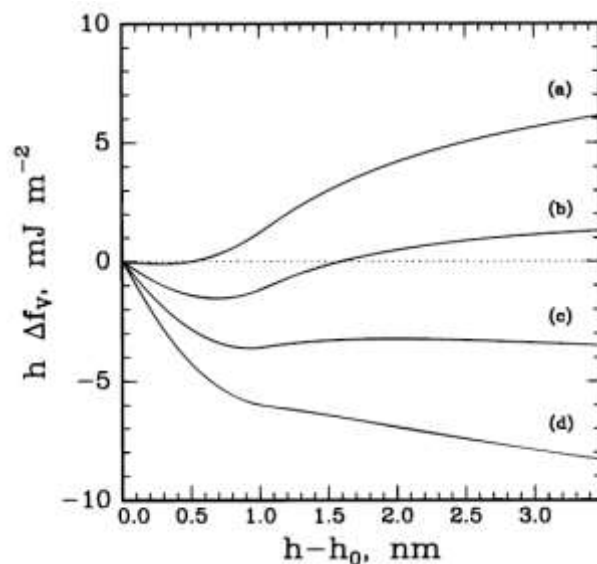


Figura 13. Curvas da variação de energia livre em função da variação do espaçamento lamelar para polímeros contendo quantidade crescente de componente polar²³

2.2.6 Cinética de intercalação

A intercalação no estado fundido pode ser visualizada como um fluxo de polímero entrando em fendas estreitas. O gradiente de potencial químico que rege a difusão do polímero nestas fendas é originado pela variação da entalpia do sistema devido as interações entre o polímero e modificador e (preferencialmente) a argila. Lorin e colaboradores^{154,155} investigaram o processo de intercalação em nanocompósitos de polímero e argila utilizando dinâmica molecular. Eles observaram que aumentando a afinidade entre o polímero e a superfície da argila, diminui a velocidade do fluxo de polímero para o interior das lamelas. Entretanto, os resultados da simulação mostraram fraca dependência da massa molecular do polímero, o que contraria o comportamento observado experimentalmente. Em trabalho posterior¹⁵⁶, estes autores introduziram a contribuição do modificador orgânico e da capacidade de inchamento da argila, negligenciados no estudo anterior, e observaram que o modificador pode acelerar o processo de intercalação.

Se por um lado, quanto maiores as interações polares entre polímero e argila, maior a tendência termodinâmica à intercalação ou esfoliação; por outro lado, interações muito fortes diminuem a mobilidade do polímero nas galerias, de modo que a frente de intercalação pode tornar-se extremamente lenta e ser cineticamente inviável. Desta forma, a presença de moléculas surfactantes é de fundamental

importância, pois elas cobrem parcialmente a superfície do silicato, diminuindo efetivamente as interações com o polímero, e atuando como “lubrificante”. Portanto, para haver intercalação da argila por polímero fundido é necessário que haja atração polar suficiente entre os dois, mas não demasiada, para que o atrito não impeça cineticamente o processo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Polipropileno, Compatibilizantes e Aditivos

Polipropileno homopolímero (PP) foi fornecido por A. Schulman Inc. com índice de fluidez (IF) de 12,0g/10min (230°C/2,16kg).

Licocene PP MA 1332 (MA1) é um compatibilizante de polipropileno produzido com catalisador metaloceno e enxertado com anidrido maleico. Possui viscosidade de 300mPa.s a 170°C, ponto de gota de 80°C (ASTM D3954), densidade 0,91g/cm³ e índice de acidez 18mgKOH/g. Foi fornecido por Clariant International Ltd.

Licocene PP MA 6252 (MA2) é um compatibilizante de polipropileno produzido com catalisador metaloceno e enxertado com anidrido maleico. Possui viscosidade de 100mPa.s a 170°C, ponto de gota de 140°C, densidade 0,93g/cm³ e índice de acidez 42mgKOH/g. Foi fornecido por Clariant International Ltd.

Licocene PP SI 3262 (SI) é um compatibilizante de polipropileno produzido com catalisador metaloceno e enxertado com vinilmetoxisilano (PP-g-VTMS). Possui viscosidade de 60mPa.s a 170°C, ponto de gota de 115°C, densidade 0,90g/cm³ e 1-2%*m/m* de VTMS. Foi fornecido por Clariant International Ltd.

Polipropileno enxertado com viniltriétoxisilano (PP-g-VTES) obtido por extrusão reativa conforme descrito na literatura¹⁵⁷, contendo 0,4%*m/m* de VTES, *M_w* de 241kg/mol e índice de fluidez de 12,0g/10min (230°C/2,16kg).

Antioxidante Irganox B215 fornecido por Ciba Especialidades Químicas.

3.1.2 Argilas e Organosilanos

As argilas utilizadas neste trabalho foram fornecidas por Southern Clay Products, Inc. Estas argilas são do tipo montmorilonita natural, com capacidade de troca iônica de 92mEq/100g, cujos cátions originais foram trocados por sódio (Cloisite Na+) ou sais de amônio quaternário, conforme **Tabela I**.

Organosilanos foram fornecidos por Gelest, Inc. O nome e as propriedades dos organosilanos são apresentados na **Tabela II**.

Tabela I. Modificadores das argilas Cloisite

Argila	Sal de Amônio Quaternário*	Quantidade de Modificador (mEq/100g)	Estrutura do Sal de Amônio Quaternário
Cloisite 30B	metildihidróxiethyl(alquil de sebo)	90	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Cloisite 93A	metildi(alquil de sebo hidrogenado)	90	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Cloisite 10A	dimetilbenzil(alquil de sebo hidrogenado)	125	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Cloisite 15A	dimetildi(alquil de sebo hidrogenado)	125	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$

* T é alquil de sebo (65% C₁₈, 30% C₁₆ e 5% C₁₄).

Tabela II. Organosilanos utilizados na modificação da argila

Nome (abreviatura)	Massa molecular (g/mol)	Concentração (%)	Densidade (g/cm ³)	Estrutura
n-octadeciltrimetóxisilano (OTMS)	374,7	95	0,88	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{16} - \text{Si} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
cloreto de octadecildimethyl(3-trimetóxisililpropil)amônio (ODTMS)	496,3	60*	0,89	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{16} - \text{N}^+ - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
hidrocloro de 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propil-trimetóxisilano (SATMS)	375,0	40*	0,91	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N}^+ - \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
7-octeniltriclorosilano (7OTCS)	245,6	95	1,07	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{Si} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
7-octenildimetilclorosilano (7ODCS)	204,8	95	0,80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

* - em metanol.

3.1.3 Polimerização e Solventes

Propeno (grau polimerização) e nitrogênio (grau de pureza ultra alto) foram fornecidos por Praxair, Inc. e utilizados após purificação em colunas para remoção de oxigênio e umidade.

O catalisador utilizado foi do tipo Ziegler-Natta suportado em cloreto de magnésio ($MgCl_2/TiCl_4$) com teor de titânio de 2,50%*m/m*.

Trietilalumínio (Et_3Al) com concentração de 1mol/L em hexano foi fornecido pela Aldrich e usado como recebido.

Tolueno foi fornecido por Caledon Laboratories Ltd. e purificado utilizando um sistema de purificação de solvente MB-SPS da MBraun Inc.

Metanol anidro foi fornecido por Alfa Aesar e seco com peneira molecular 3A. n-butilamina P.A. foi fornecida por Aldrich e usada como recebida.

3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Nanocompósitos via Intercalação no Estado Fundido

Três diferentes métodos foram utilizados para preparação de nanocompósitos via processamento utilizando polipropileno comercial grau injeção e argila hidrofóbica Cloisite15A:

(a) No método convencional de intercalação no estado fundido (Con) o polipropileno comercial foi pré-misturado com 5%*m/m* de argila e 5%*m/m* de compatibilizante (MA1, MA2 e SI). Uma amostra sem compatibilizante também foi preparada. Estas quatro amostras (sem compatibilizante, compatibilizada com MA1, MA2 e SI), foram processadas no estado fundido em uma extrusora dupla rosca cônica (Haake Minilab, 50rpm, 190°C).

(b) No método de masterbatch (MB), polipropileno comercial foi pré-misturado com 30%*m/m* de argila e 30%*m/m* de compatibilizante. Esta mistura foi então processada no estado fundido nas mesmas condições do método convencional, formando um concentrado de argila (masterbatch). O masterbatch obtido foi então diluído em um segundo passo com a adição de polipropileno na proporção PP:MB de 83,3:16,7.

(c) No método de intercalação em solução (SB), os compatibilizantes foram diluídos em tolueno quente a 10%*m/v*. Então, a argila foi adicionada a estas soluções na proporção compatibilizante:argila de 1:1. Estas soluções foram mantidas em um banho de ultrassom (Branson 1510, frequência 40kHz) por 3 horas. A solução foi seca ao ar na capela por 24 horas e o tolueno residual foi removido em estufa a vácuo a 80°C por 12 horas. Os materiais obtidos foram diluídos com polipropileno na proporção PP:SB de 9:1 utilizando-se as mesmas condições de processamento do método convencional.

A **Figura 14** apresenta os três métodos de preparação utilizados neste trabalho. A composição final dos nanocompósitos preparados pelos diferentes métodos é a mesma (90% PP, 5% compatibilizante, 5% argila 15A), exceto a amostra Convencional que não possui compatibilizante. As amostras serão identificadas pelo método de preparação (Con, MB, SB) seguido pelo tipo de compatibilizante (MA1, MA2 e SI).

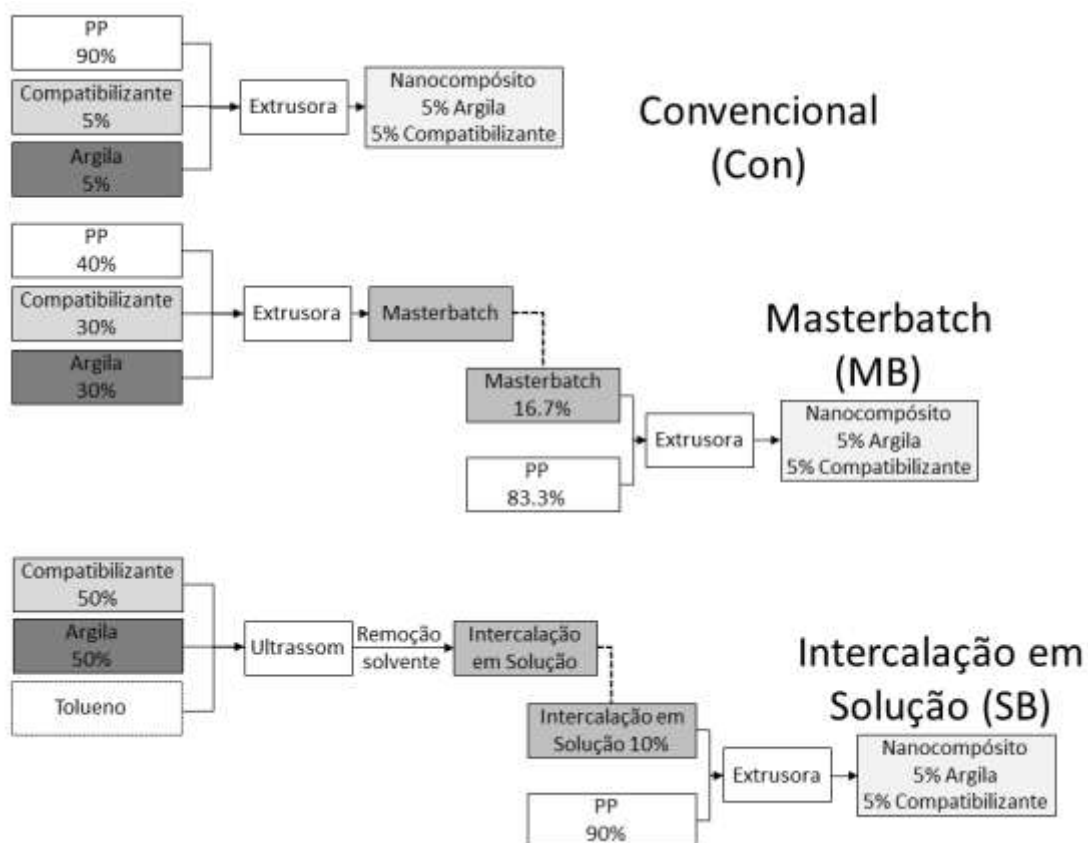


Figura 14. Esquema de preparação dos nanocompósitos PP/MMT pelos três métodos diferentes

3.2.2 Modificação da Montmorilonita com Organosilanos

Foram adicionadas 2g de argila sódica, seca em estufa a 140°C por 24 horas, a um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo. O sistema foi purgado com nitrogênio e então 200mL de solvente foram adicionados. A argila foi inchada durante 3 horas e então o organosilano e a butilamina, quando utilizada, foram adicionados.

Após o tempo final da reação de modificação, a argila foi filtrada em funil de Büchner e lavada diversas vezes com solvente. A argila foi então seca em estufa a vácuo a 80°C por 12 horas.

3.2.3 Nanocompósitos via Polimerização na Presença da Argila

As argilas (1,50g) foram secas em tubo Schlenk a 120°C, sob vácuo, durante 2 horas. Tolueno seco (200mL) foi então adicionado e a argila foi inchada por 1 hora sob agitação vigorosa. A argila inchada e o tolueno foram transferidos para um reator de pressão (Ecoclave, Büchi Glas Uster) previamente seco e purgado com quatro ciclos de nitrogênio e vácuo.

A temperatura do reator foi elevada para 60°C e o co-catalisador (trietilalumínio, 2,00mmol) foi adicionado à suspensão de argila sob intensa agitação. Após a estabilização da temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$), esta suspensão foi saturada com propeno a 4 bar (aproximadamente 30 minutos). O catalisador (0,010mmol de Ti) foi adicionado ao reator e o consumo de propeno foi monitorado por um medidor de fluxo.

Após 2 horas, o fluxo de monômero foi interrompido, a lama da reação foi removida pela válvula de fundo do reator e o polímero foi precipitado em etanol acidificado (500mL). O polímero foi então filtrado, lavado com etanol (250 L) e seco sob vácuo a 80°C por 12 horas.

Previamente à injeção, o polímero foi aditivado com 500ppm de Irganox B215 e homogeneizado em uma extrusora dupla rosca cônica (Haake Minilab, 50rpm, 190°C).

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difração de Raios X (XRD)

A distância interlamelar da argila (d_{001}) foi determinada por difração de raios X (XRD) utilizando um equipamento Bruker D8 (UW) ou Siemens D500 (UFRGS) em modo reflexão. A radiação incidente foi Cu $K\alpha$ com comprimento de onda de 1.54Å. Os dados foram coletados em uma faixa angular (2θ) entre 1 e 10° com passo de 0,05° e tempo de coleta de 5 segundos por ponto. As amostras de argila foram utilizadas na forma de pó e os nanocompósitos foram utilizados na forma de filmes obtidos por prensagem em prensa hidráulica a 190°C e resfriados ao ar. Para determinação de d_{001} foi utilizada a lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda \cdot n}{2 \cdot \text{sen}\theta}$$

onde d é distância entre os planos de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo da difração e n é um número inteiro que corresponde à ordem de difração.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Cortes ultrafinos (~100nm), cortados perpendicularmente ao sentido de fluxo na região central de corpos de prova injetados, foram obtidos em um crioultramicrotomo Leica EM UC6 (UW) ou RMC CR-X(UFRGS) à -80°C utilizando navalha de diamante. As observações foram realizadas em um microscópio Jeol 2010 STEM operando com uma tensão de aceleração de 120kV (UW) ou Jeol JEM – 1200 Ex II operando com uma tensão de aceleração de 80kV (UFRGS).

3.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de microscopia de força atômica foram realizadas em um microscópio de varredura por sonda Agilent 5500 AFM operando em modo contato intermitente. Foram utilizadas pontas de silício com constante de mola de 5,1N/m e

frequência de ressonância de aproximadamente 150kHz, conforme catálogo do fabricante NT-MDT

No modo de contato intermitente a haste oscila em uma frequência próxima da ressonância. Como a separação de equilíbrio entre a ponta e amostra é menor que a amplitude de oscilação a ponta toca a amostra uma vez a cada ciclo. O modo de contato intermitente é o mais indicado para estudo de estruturas nanométricas em materiais poliméricos, pois a resolução da imagem é superior ao modo não-contato e o dano à superfície da amostra é reduzido em comparação ao modo contato.

O atraso de fase entre o sinal de excitação e a resposta da haste é um parâmetro que contém informações relevantes sobre o tipo de interação que o sistema haste-ponta sofre. Diferenças de rigidez em materiais elásticos resultam em diferentes atrasos de fase devido a alterações na frequência de ressonância da haste, sendo que materiais mais rígidos resultam em maiores deslocamentos na fase (de 90° em oscilação livre para 0° quando próximo da amostra)¹⁵⁸. Desta forma, uma mistura de materiais elásticos com grandes diferenças de rigidez pode ter suas fases mapeadas e identificadas pela análise de AFM no modo contato intermitente. Isto porque materiais mais rígidos irão resultar em maior redução do atraso de fase quando comparado a materiais mais flexíveis.

Em materiais viscoelásticos o comportamento do atraso de fase é mais complexo porque há duas contribuições para a fase. A rigidez do material resulta em redução do atraso da fase enquanto a viscosidade aumenta este atraso. O atraso de fase é reduzido próximo a 0° em materiais onde a resposta elástica é dominante. Já em materiais com resposta viscosa dominante, o atraso da fase pode ser superior a 90°¹⁵⁹. Assim, as propriedades viscoelásticas podem ser a fonte principal para mapeamento de diferentes fases em misturas através do atraso de fase na análise de AFM. A atribuição das fases, por sua vez, é mais complexa, sendo geralmente realizada pela análise da fração volumétrica dos constituintes.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia das amostras também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As amostras foram recobertas com uma camada de 20nm de

ouro e observadas em um microscópio Zeiss LEO 1530 Gemini (UW) ou Jeol JSM 6060 (UFRGS) operando a 10kV. No caso das superfícies fraturadas, as amostras foram submersas em nitrogênio líquido por 10 minutos e então fraturadas em equipamento de resistência ao impacto.

3.3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico dos nanocompósitos foi analisado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando um equipamento Q2000 TA Instruments utilizando atmosfera de nitrogênio e aproximadamente 6 mg de amostra na forma de filmes. Para determinação da temperatura de cristalização (T_c), as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200°C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos para eliminar o histórico térmico do material. Em seguida, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 10°C/min até 50°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. A amostra foi então aquecida a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 200°C. A temperatura de fusão (T_m) e o calor de fusão (ΔH_m) foram determinados neste aquecimento. A cristalinidade da matriz de PP foi determinada pela equação abaixo:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{f_p \Delta H_m^0} \times 100$$

onde ΔH_m (J/g) é a entalpia de fusão da amostra, f_p é a fração mássica de PP na amostra e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PP cristalino puro (207,1J/g¹⁶⁰).

3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As amostras para análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram preparadas de duas formas. As amostras de argila foram prensadas em discos de KBr e as amostras de polímeros foram analisados na forma de filmes obtidos por prensagem em prensa hidráulica a 190°C e resfriados ao ar. Os espectros no infravermelho na faixa entre 4000 e 400cm⁻¹ foram obtidos em um equipamento Bruker modelo Tensor 27 no modo transmissão, utilizando 64 varreduras e resolução de 4cm⁻¹.

O teor de modificação dos compatibilizantes foi determinado por FTIR. No caso dos compatibilizantes modificados com anidrido maleico, foi utilizado o

procedimento desenvolvido por De Roover e colaboradores¹⁶¹. Nesta técnica, os filmes dos compatibilizantes foram secos em estufa a vácuo em temperatura de 120°C por 24 horas para evaporação de anidrido maleico residual e ciclização de qualquer diácido no seu respectivo grupo anidrido. Em seguida os espectros no infravermelho foram obtidos e o conjunto de picos sobrepostos na região entre 1880 e 1690cm⁻¹ foram decompostos através do ajuste de curva do programa Origin (OriginLab Co.) utilizando-se funções Lorentzianas, sendo estas novas funções Lorentzianas consideradas as bandas de absorção real, conforme apresentado na **Figura 15**.

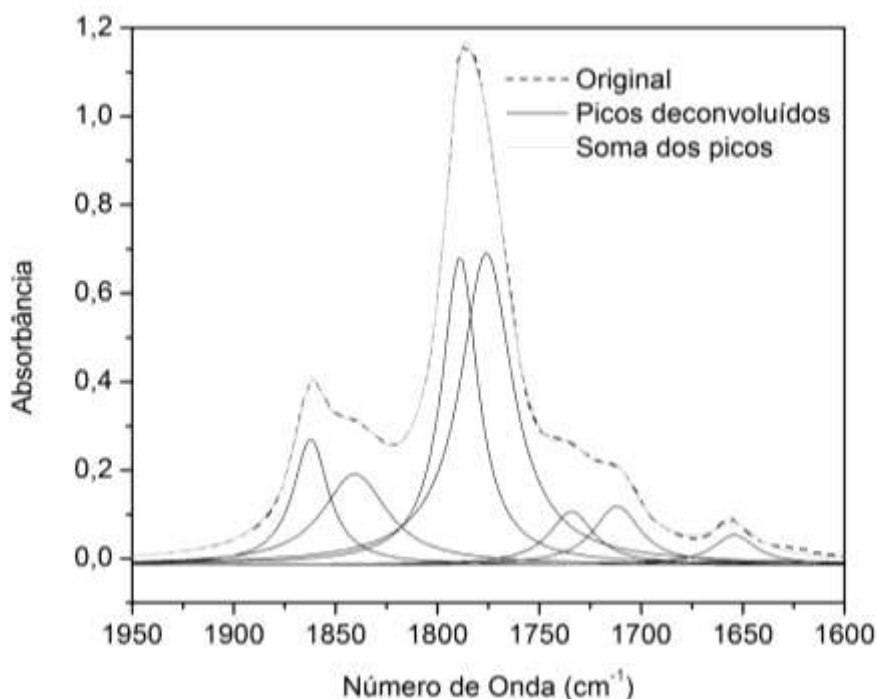


Figura 15. Espectro no infravermelho do PP-g-MA original e espectro deconvoluído para separação de picos sobrepostos

O teor de anidrido maleico foi calculado utilizando-se a absorbância dos picos 1792 (carbonila de anidrido succínico), 1784 (carbonila de poli(anidrido maleico)) e 1100cm⁻¹ (estiramento da ligação C-CH₃ utilizada como referência do polipropileno) na seguinte equação:

$$\text{Anidrido Maleico}(\mu\text{mol/g}) = 21,5 \left(\frac{\text{abs}1792}{\text{abs}1100} \right) + 24,5 \left(\frac{\text{abs}1715}{\text{abs}1100} \right) + 51,3 \left(\frac{\text{abs}1784}{\text{abs}1100} \right) + 52,5 \left(\frac{\text{abs}1715}{\text{abs}1100} \right)$$

No caso da determinação do teor de modificação do PP enxertado com viniltrimetoxisilano, foi utilizada metodologia descrita por Nachtigall *et al.*¹⁵⁷. Assim, o espectro no infravermelho de uma amostra na forma de filme foi obtido e a área dos picos em 1080 e 1108cm⁻¹ (A₁ – ligações Si-O-C) e 899cm⁻¹ (A₂ – deformação angular da ligação C-H utilizada como referência do polipropileno) foi utilizada para calcular o teor de modificação, conforme a equação abaixo.

$$\text{Organosilano}(\mu\text{mol/g}) = 16,26(A_1 / A_2 - 0,8)$$

A isotaticidade do polipropileno foi medida de acordo com o procedimento descrito por Burfield *et al.*¹⁶² Nesta técnica, 50mg de polipropileno foram prensados em temperatura acima do ponto de fusão do polímero para obtenção de um filme. Após um período de condicionamento a temperatura ambiente por sete dias, estes filmes foram analisados por FTIR, e absorbância das bandas 998 e 973cm⁻¹ foram utilizadas para calcular a isotaticidade utilizando-se a equação abaixo. A banda a 998cm⁻¹ está associada com a estrutura em hélice das sequências isotáticas do PP enquanto a banda em 973cm⁻¹ é observada em amostras de PP isotático fundidas¹⁶³ e PP puramente atático¹⁶⁴ e foi utilizada como referência interna.

$$\text{Índice de Isotaticidade (\%)} = \frac{\text{abs}998}{\text{abs}973} \times \frac{1}{1,08} + 0,15$$

3.3.7 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise de GPC foi empregada para determinação da massa molecular utilizando um equipamento Waters GPCV 150+ equipado com um detector de índice de refração e um viscosímetro Viscotek 150R. O solvente utilizado foi 1,2,4 triclorobenzeno (TCB) a 140°C. A massa molecular média numérica (M_n) e massa molecular média ponderal (M_w) foram calculadas utilizando uma curva de calibração universal baseada em padrões de poliestireno com distribuição de massa molecular (M_w/ M_n) estreita.

3.3.8 Determinação do Teor de Gel

O teor de gel do compatibilizante modificado com organosilano foi determinado com base na norma ASTM D2765. Neste procedimento, amostras do

polímero (com granulometria entre 250 e 595 μ m) foram pesadas, colocadas em uma tela fechada (abertura de 74 μ m) e imersas em xileno em ebulição por 12 horas. Após a extração, as amostras foram removidas, secas e pesadas. O teor de gel é a diferença entre o total de amostra e a quantidade de material extraído.

3.3.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e quantidade de resíduo dos materiais foi determinada por análise termogravimétrica utilizando um equipamento Q500 TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20°C/min.

A equação abaixo, adaptada de Herrera *et al.*¹⁶⁵ foi utilizada para determinar a quantidade de silano grafitizado baseado na perda de massa na região entre 100 e 500°C ($W_{100-500}$) na análise de TGA.

$$\text{Teor de Graftização (mEq/100g)} = \frac{10^5 W_{100-500}}{(100 - W_{100-500})M}$$

Onde M é a massa molecular da molécula de silano.

3.3.10 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica dos materiais foi avaliada em um equipamento DMTA V Rheometrics. As amostras foram obtidas da porção central de corpos de prova injetados e solicitadas em flexão na geometria com um ponto engastado (*single cantilever*) com frequência de oscilação de 1Hz e taxa de aquecimento de 3°C/min em um intervalo de temperatura de -30 a 120°C. O fator de amortecimento ($\tan \delta$) foi calculado pela divisão do módulo de perda (E'') pelo módulo de armazenamento (E').

3.3.11 Coeficiente de dilatação térmica linear (α)

O coeficiente de dilatação térmica linear foi determinado em um equipamento de DMA Q800 da TA Instruments. A medição foi realizada em uma amostra com dimensões de 10 x 3 x 3mm (comprimento x largura x espessura) cortada de um corpo de prova injetado. A amostra foi fixada utilizando a garra de tração de filme e aplicando-se uma força constante de 10mN. A alteração do comprimento da amostra

(dL) foi medido através do deslocamento da garra durante o aquecimento a uma taxa de 3°C/min.

Uma curva de calibração do equipamento com um padrão de aço inox 316, cujo α_L é conhecido¹⁶⁶, foi realizada para compensar a expansão dos componentes do equipamento, conforme apresentado na **Figura 16**. Esta curva de calibração (dL Equipamento) foi então subtraída dos valores obtidos para as amostras para obtenção de curvas de expansão real. O coeficiente de dilatação térmica linear foi então calculado utilizando-se a seguinte fórmula:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

onde L é o comprimento da amostra e dL/dT é a taxa de mudança na dimensão linear por unidade de temperatura.

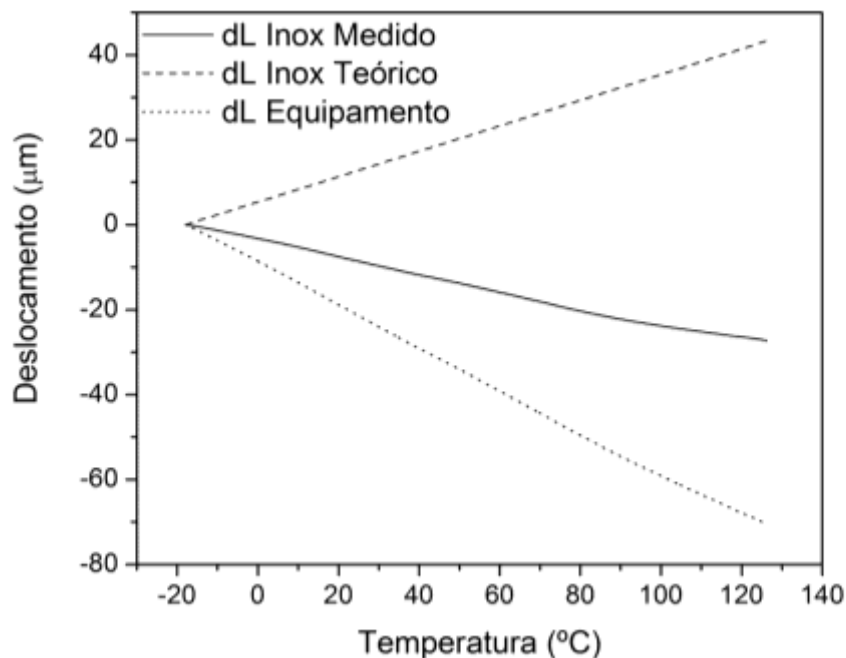


Figura 16. Curva de calibração para determinação do coeficiente de expansão térmica linear

3.3.12 Módulo de Flexão (secante a 1%)

Corpos de prova para ensaios mecânicos foram injetados em uma injetora de pistão RR/TSMP da Ray-Ran com temperatura do fundido de 190°C e temperatura do molde de 60 °C. Estes corpos de prova foram acondicionados a 23±2°C e 50±5%

de umidade relativa do ar por 40 horas, sendo em seguida analisados em uma máquina universal de ensaios 120R da TestResources Inc. de acordo com a norma ASTM D790 procedimento A (distância entre os suportes: 50mm, velocidade de deslocamento: 13mm/min).

O módulo de flexão foi determinado utilizando a equação abaixo.

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3}$$

onde E 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 a inclinação da reta que une a origem da curva tensão x deformação ao ponto que a deformação corresponde a 1%.

3.1.13 Resistência ao Impacto Izod

As amostras para ensaio de resistência ao impacto foram injetadas e condicionadas, após entalhe, nas mesmas condições descritas no item anterior. A resistência ao impacto Izod foi determinada a 23°C conforme a norma D256 da ASTM em um equipamento Monitor Impact Tester da Testing Machines Inc utilizando um martelo de 1,36J.

3.1.14 Resonância Nuclear Magnética (NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 foi utilizada para determinação do índice de isotaticidade. O equipamento utilizado foi um VNMRS 400 (Varian, Inc.) operando a 100MHz. As amostras foram preparadas com ortodichlorobenzene (ODCB) em tubos de 5mm com adição de 20% em volume de tetracloroetano deuterado (TCE) para fixação de frequência de campo. O ângulo de pulso utilizado foi de 74° com tempo de aquisição de 1,3 segundos e 10 segundos de tempo de relaxação. A temperatura de análise foi de 120°C.

3.1.15 Testes de Inchamento da Argila

Os testes de inchamento foram realizados utilizando uma modificação da metodologia descrita por Foster¹⁶⁷ e consistiram na deposição de 1,00g de argila seca no fundo de uma proveta graduada seguida da adição lenta de 50mL de

solvente (tolueno). Após 24 horas em repouso, o volume ocupado pela argila foi medido (inchamento estático) e o conteúdo da proveta foi agitado com auxílio de uma sonda de ultrassom por 2 minutos. Após 24 horas de repouso, o volume ocupado pela argila foi novamente medido (inchamento dinâmico).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados deste trabalho. A discussão será dividida em três partes: nanocompósitos obtidos por intercalação no estado fundido, modificação da montmorilonita com organossilanos e nanocompósitos obtidos via polimerização na presença da argila.

4.1 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS VIA INTERCALAÇÃO NO ESTADO FUNDIDO

Nesta seção os nanocompósitos de polipropileno comercial com montmorilonita 15A foram obtidos através da intercalação no estado fundido, sendo o objetivo estabelecer uma comparação direta de diferentes rotas de processamento e compatibilizantes sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos materiais obtidos. Para isto três rotas de processamento (convencional, diluição de masterbatch e intercalação prévia em solução) e três compatibilizantes (dois baseados em PP modificado com anidrido maleico e um baseado em PP modificado com organossilano) foram utilizados. Os compatibilizantes utilizados são uma nova classe de materiais produzidos através da modificação pós-reator de *grades* de polipropileno produzidos com catalisadores metalloceno.

4.1.1 Morfologia dos Nanocompósitos

O difratograma de raios X da argila Cloisite 15A pura é apresentado na **Figura 17**. A Cloisite 15A apresenta um pico de baixa intensidade em $7,2^\circ$ correspondendo à uma distância de 1,2nm. Este valor sugere que uma pequena quantidade da argila não foi modificada pelo sal de amônio quaternário. O pico a $4,6^\circ$ (um ombro no pico de maior intensidade) corresponde a uma distância basal de 1,9nm que é característico da configuração em camadas pseudotrimolecular das cadeias alquílicas do modificador orgânico^{6,168}. O pico de maior intensidade corresponde ao arranjo parafínico bicamada do modificador orgânico, correspondendo à uma distância basal de 3,15nm (**Figura 18**). A ocorrência destes dois picos na argila pura é relacionada com a distribuição heterogênea de cargas

nas camadas da argila além da formação de agregados de surfactantes entre as camadas da argila⁶.

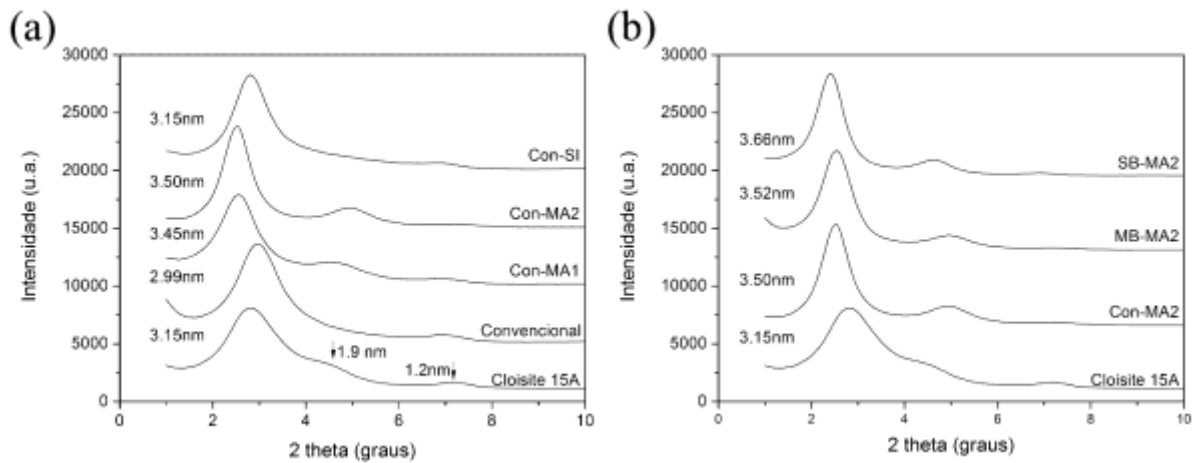


Figura 17. Difração de raios X da argila e dos nanocompósitos preparados com diferentes compatibilizantes (a) e dos nanocompósitos preparados pelas diferentes rotas de processamento (b)

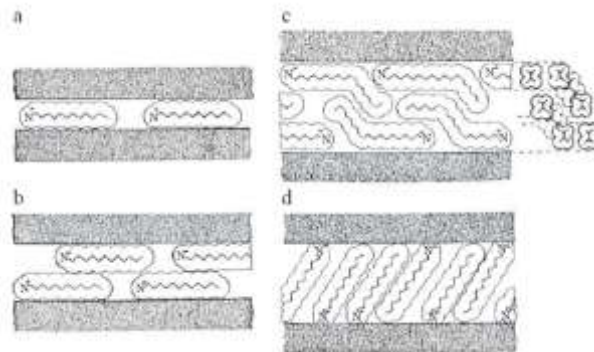


Figura 18. Configurações das cadeias do modificador orgânico segundo Lagaly¹⁶⁸: monocamada (a), bicamada (b), pseudotrimeric (c) e parafínico (d)

A **Figura 17** (a) apresenta as curvas de difração de raios X dos nanocompósitos preparados pela rota convencional. Nesta figura é possível observar que a distância interlamelar da argila foi reduzida para 2,99nm no nanocompósito preparado sem compatibilizante. Esta redução (0,16nm) pode ser atribuída à degradação térmica do modificador da argila devido à alta temperatura e cisalhamento induzido ao material durante o processamento, conforme relatado na literatura¹⁶⁹. A adição de compatibilizante evitou o colapso da argila, como no caso do compatibilizante de PP enxertado com organosilano (Con-SI) ou aumentou a distância basal pela intercalação de cadeias de compatibilizante no interior das

galerias da argila, como nas amostras preparadas com polipropileno enxertado com anidrido maleico (3,45 e 3,50nm para as amostras Con-MA1 e Con-MA2 respectivamente).

A difração de raios X dos nanocompósitos compatibilizados com MA2 e preparados pelas três diferentes rotas de processamento é apresentada na **Figura 17 (b)**. Os materiais preparados pelos métodos convencional (Con) e masterbatch (MB) apresentaram espectros de difração semelhantes, com distância interlamelar em torno de 3,51nm. O nanocompósito preparado por intercalação em solução (SB) apresentou maior aumento na distância interlamelar, exibindo d_{001} de 3,66nm. O mesmo tipo de comportamento foi observado para os nanocompósitos compatibilizados com MA1 e SI (não mostrados). Nestes casos, os nanocompósitos obtidos pelas rotas Con e MB apresentaram distância interlamelar em torno de 3,46 e 3,15nm quando compatibilizados com MA1 e SI, respectivamente. Os nanocompósitos com MA1 e SI apresentaram um maior aumento em d_{001} quando preparados por intercalação em solução sendo a distância interlamelar de 3,65 e 3,53nm para MA1 e SI, respectivamente.

Avaliando os resultados, é possível afirmar que o PP puro não é capaz de intercalar na argila, devido à ausência de grupos polares nas cadeias do PP. Os compatibilizantes, por sua vez, possuem alguma polaridade conferida pelos monômeros enxertados na cadeia de PP e têm capacidade de intercalação bem reduzida com apenas algumas cadeias sendo capazes de penetrar no interior das lamelas da argila durante o processamento. Esta capacidade de intercalação é facilitada pelo processo de intercalação em solução, onde foram observados maiores incrementos na distância interlamelar.

A termodinâmica de intercalação do polímero na argila, tanto em solução como no estado fundido, é consequência do balanço entálpico (interações entre os grupos polares do compatibilizante e o modificador e/ou a superfície da argila) e entrópico (a redução da entropia pela intercalação do polímero na argila é compensada pelo aumento da entropia associada com o aumento da mobilidade das cadeias do modificador) ²³. Entretanto, a dessorção das moléculas de solvente da superfície da argila pode gerar uma contribuição adicional à componente entálpica

do sistema em solução, favorecendo a intercalação do polímero durante este processo.

Embora alguns autores tenham reportado a intercalação de PP modificado com monômeros polares no interior da montmorilonita¹⁷⁰, este comportamento só ocorre quando a massa molecular é baixa e o teor de modificação do compatibilizante é elevado^{145,171}.

Para auxiliar o estudo da morfologia dos nanocompósitos, a montmorilonita pura foi caracterizada por AFM e TEM^C, conforme apresentado na **Figura 19**. É possível observar que ambas as técnicas apresentam resultados semelhantes sendo que as partículas de argila possuem geometria irregular e uma grande dispersão de tamanhos (seção transversal variando entre 50 e 500nm). Estes resultados estão em boa concordância com os obtidos por Ploehn and Liu¹⁷².

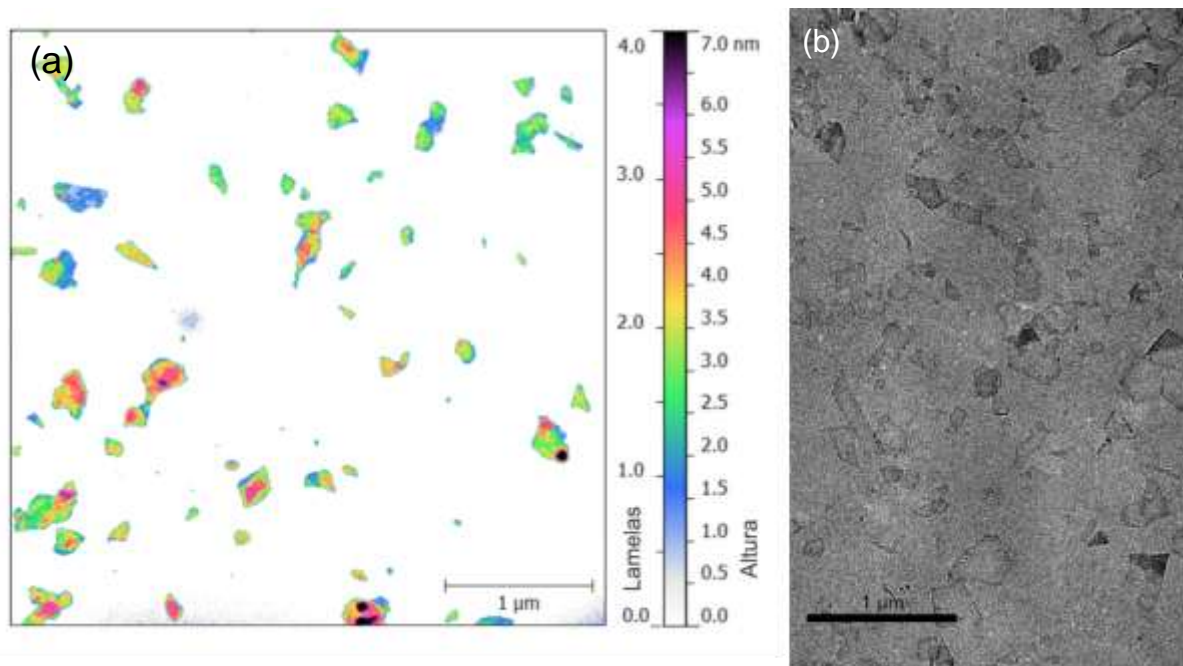


Figura 19. Imagens da montmorilonita obtidas por: AFM (a) e TEM (b)

Como o substrato utilizado para deposição da argila é plano (silício), a espessura das partículas de argila pode ser medida pela diferença de altura entre a superfície das partículas e o substrato na imagem topográfica de AFM (**Figura 19** (a)). Nesta imagem é possível distinguir partículas compostas por uma (cor azul

^C A montmorilonita sódica foi depositada em uma superfície de silício e um grid com Formvar para as análises de AFM e TEM, respectivamente, a partir de uma solução aquosa a $6 \times 10^{-3} \% m/v$.

escuro ~1,8nm), duas (cor verde-amarelo ~3,5nm) ou três lamelas (cor rosa ~5,3nm). Apesar das lamelas sobrepostas de argila apresentarem tons mais escuros de cinza na imagem de TEM (maior absorção do feixe eletrônico), é difícil fazer qualquer inferência sobre o real número de lamelas sobrepostas por esta técnica.

A morfologia dos nanocompósitos de PP/MMT preparados pela rota convencional foi avaliada por TEM e os resultados são apresentados na **Figura 20**. O nanocompósito não compatibilizado (**Figura 20** (a)) apresentou dispersão pobre da argila. A maioria das partículas dispersas na matriz polimérica são aglomerados com diversas lamelas de argila e apenas poucas lamelas estão dispersas em nível nanométrico. A adição de compatibilizante claramente aumentou o nível de dispersão da argila, como pode ser visto nas **Figura 20** (b), (c) e (d), quando comparados à amostra não compatibilizada (**Figura 20** (a)). Esta melhor dispersão da argila nos nanocompósitos compatibilizados é devida à característica bifuncional do compatibilizante. As moléculas do compatibilizante apresentam grupos polares que interagem favoravelmente com os grupos polares presentes na superfície da argila e/ou do modificador orgânico, além de possuírem uma cadeia apolar que interage com a matriz de PP¹⁴³.

Os materiais compatibilizados com MA1 e SI apresentaram nível de dispersão da argila similar (**Figura 20** (b) e (d)), sendo que a maioria dos aglomerados possui comprimento menor que 1.000nm e espessura de aproximadamente 150nm. Também é possível observar nestas micrografias de TEM que as partículas de argila na amostra Con-SI são mais escuras do que na amostra Con-MA1. Este efeito está relacionado à menor distância interlamelar no nanocompósito Con-SI conforme evidenciado na análise de difração de raios X. Nanocompósitos compatibilizados com MA2 apresentaram um maior nível de dispersão da montmorilonita com diversas lamelas esfoliadas e pequenas partículas com comprimento de 200nm e espessura entre 5-10nm, conforme apresentado na **Figura 20** (c). Este tamanho de partícula corresponde a agregados de 2 a 4 folhas de argila^D.

^D O número de folhas foi determinado pela equação abaixo:

$$N = (t_{particula} + d_{001} - d_s) / d_{001}$$

onde N é o número de lamelas da argila, $t_{particula}$ é a espessura da partícula, d_{001} é a distância interplanar medida por XRD e d_s é a espessura de uma única lamela (0,94nm)¹⁷³

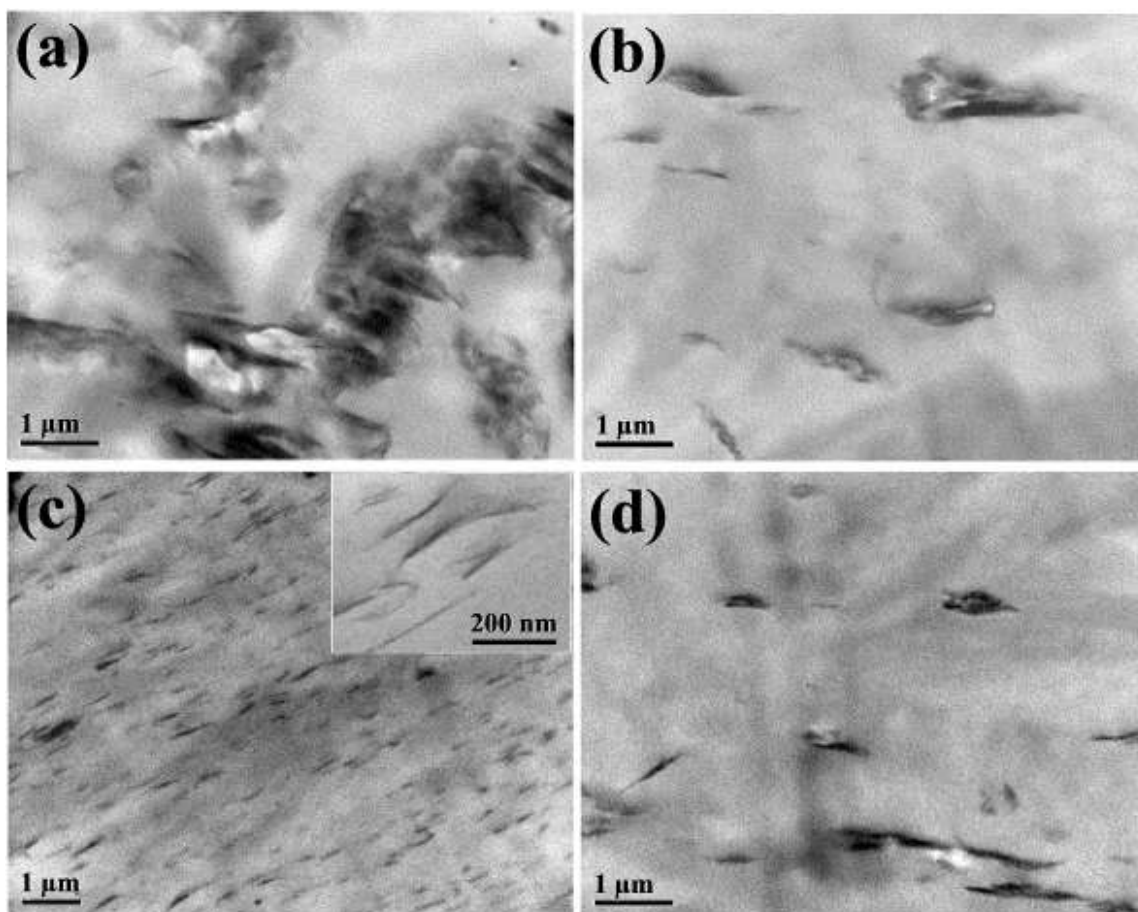


Figura 20. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos preparados pela rota convencional: Convencional (a), Con-MA1 (b), Con-MA2 (c), Con-SI (d)

A morfologia dos nanocompósitos obtidos pela rota convencional foi avaliada também por microscopia de força atômica e os resultados são apresentados na **Figura 21**. Neste caso, o microscópio de AFM obteve dois tipos de mapeamentos da superfície da amostra: topografia e fase. Na imagem topográfica, o microscópio de AFM faz apenas um mapeamento das variações de altura da amostra, sem fazer distinções sobre as propriedades do material. Diferenças nas propriedades viscoelásticas do material resultam em diferentes atrasos da fase de oscilação da haste. Este sinal do microscópio de AFM pode ser então utilizado para mapear regiões com propriedades distintas.

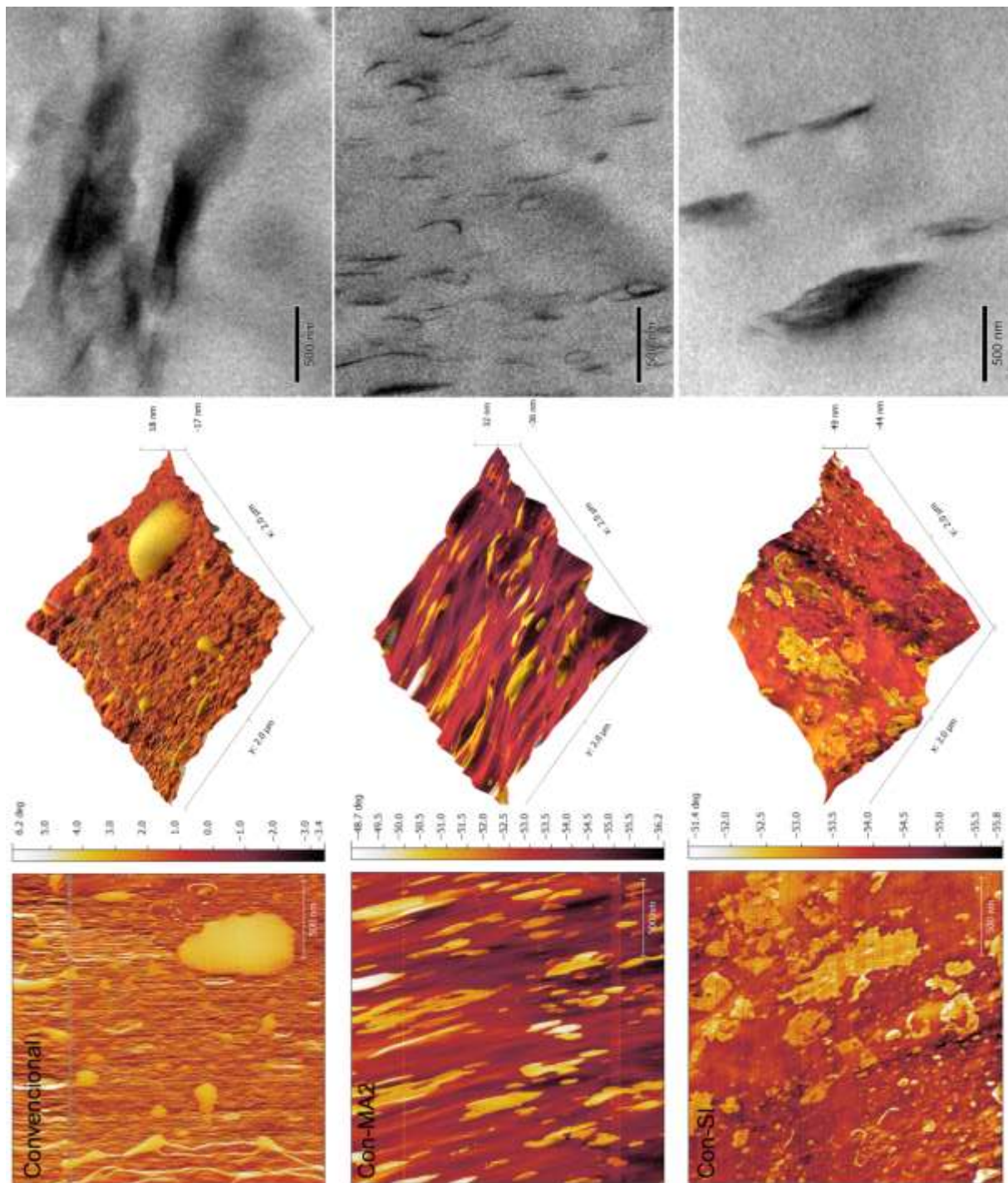


Figura 21. Imagens de fase obtidas por AFM (esquerda), superposição da imagem de fase na projeção topográfica 3D (centro) e imagens de TEM (direita) dos nanocompósitos.

Nas imagens de fase da superfície dos nanocompósitos (linha inferior na **Figura 21**) é possível diferenciar duas regiões com atraso de fase distintos. As fases com menor fração volumétrica (em amarelo claro) correspondem as regiões onde a montmorilonita está presente, sendo que a outra fase corresponde à matriz de PP. A

espessura das partículas de montmorilonita observadas por AFM é levemente superior à espessura observada nas imagens de TEM (linha superior na **Figura 21**), embora o comprimento das partículas observado em ambas as técnicas seja semelhante (~500nm na amostra convencional e aproximadamente 200nm na amostra Con-MA2). Esta característica das imagens de AFM pode estar relacionada a formação de uma interfase: interações entre o polímero e a argila alteram as propriedades do polímero, desta forma as propriedades do polímero ao redor da argila são diferentes da matriz^{174,175}. Embora a imagem de fase seja excelente para diferenciar os constituintes de em misturas poliméricas, há que se prestar atenção no fato que variações bruscas de altura na superfície da amostra podem gerar variações inexistentes no sinal de fase (artefato de imagem). Este fenômeno pode ser observado através de estruturas fibrilares na porção esquerda da amostra Convencional (canto inferior esquerdo da **Figura 21**). Entretanto, quando a imagem de fase é superposta na projeção topográfica, este fenômeno é facilmente reconhecível (linha central da **Figura 21**).

Quando se compara a dispersão dos nanocompósitos compatibilizados com MA2, porém preparados pelas diferentes rotas (**Figura 22**), observa-se que o nível de dispersão dos métodos Con e MB é elevado e bem semelhante (diversas lamelas esfoliadas e partículas com 5-10nm de espessura nos nanocompósitos obtidos por ambos os métodos). Porém a morfologia dos nanocompósitos preparados com MA2 por intercalação em solução apresenta uma dispersão muito pobre. É possível observar que as lamelas estão intercaladas (detalhe com maior magnificação na **Figura 22** (c)), porém grandes aglomerados estão presentes. Na verdade, a dispersão da argila em outras áreas da amostra é similar à dispersão da amostra não compatibilizada preparada pelo método convencional, conforme apresentado na **Figura 23**. Estes resultados sugerem que o compatibilizante tem uma forte interação com a montmorilonita, sendo capaz de intercalar nas galerias da argila porém criando uma partícula que é incompatível com a matriz de PP.

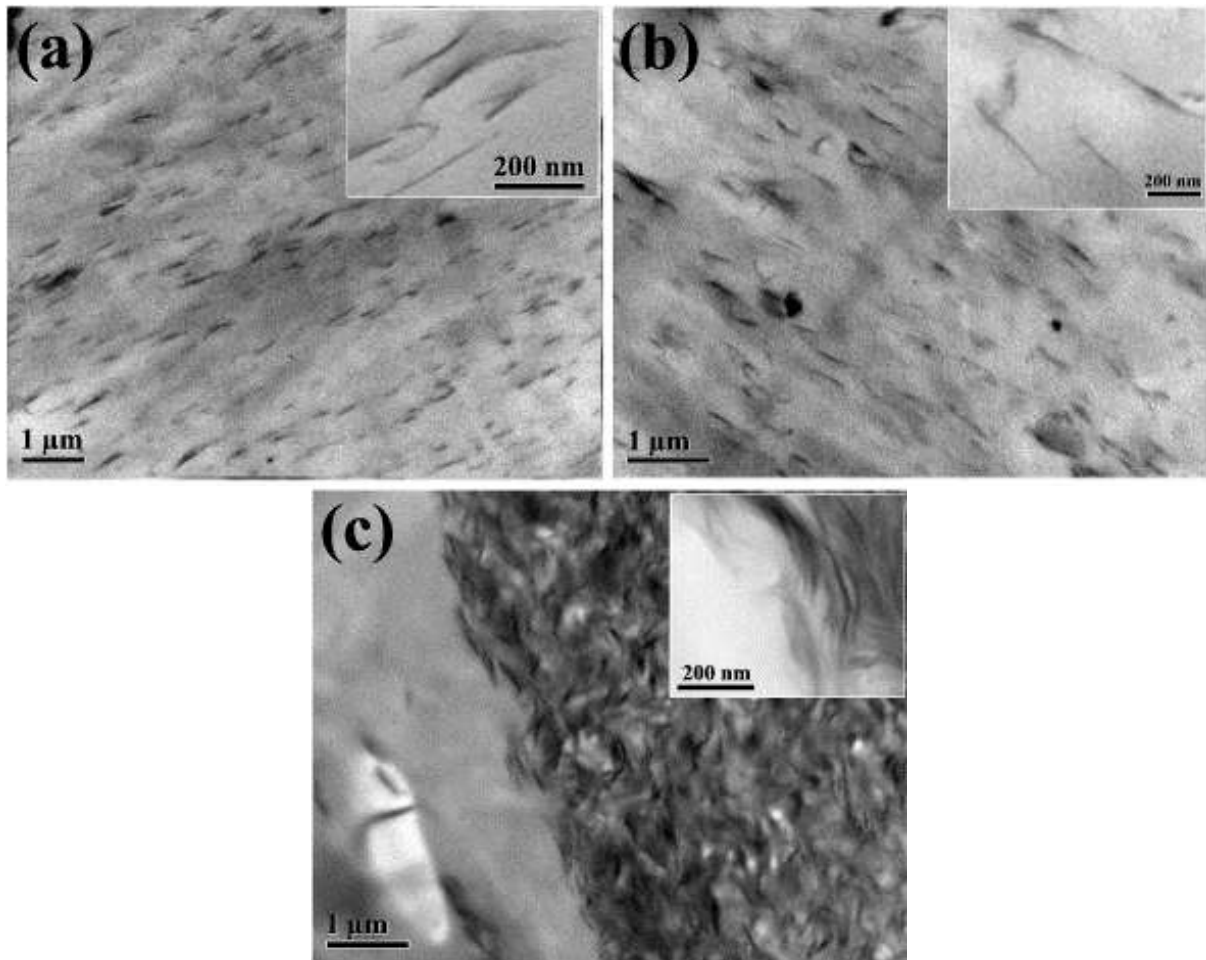


Figura 22. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos preparados com o compatibilizante MA2 pelas rotas Con (a), MB (b) e SB (c)

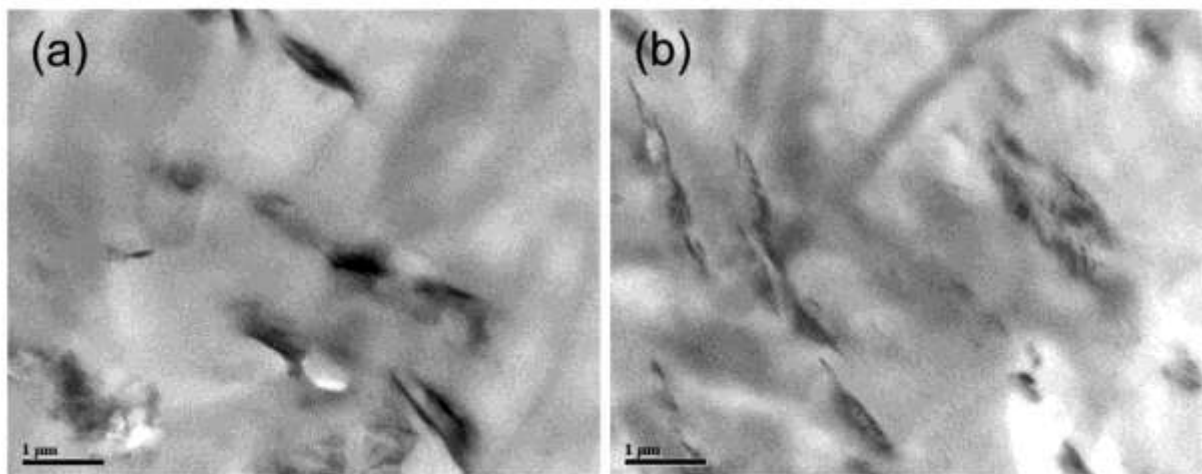


Figura 23. Micrografias de TEM dos nanocompósitos Convencional (a) e SB-MA2 (b)

Para avaliar a compatibilidade destes aglomerados de compatibilizante e argila com a matriz de PP, os nanocompósitos compatibilizados com MA2

preparados pelas três diferentes rotas foram resfriados em nitrogênio líquido e fraturados em equipamento de resistência ao impacto. Estas superfícies criofaturadas foram tratadas com heptano em ebulição por 12 horas (heptano foi escolhido por que solubiliza os compatibilizantes, mas não a matriz de PP).

As micrografias de SEM destas superfícies mostram que o nanocompósito preparado pela intercalação em solução (**Figura 24** (c)) apresentou cavidades com tamanhos compatíveis com o dos aglomerados observados pela análise de TEM. Estas cavidades indicam que os aglomerados de compatibilizante e argila foram extraídos pelo heptano em ebulição, suportando a interpretação de que estes aglomerados são incompatíveis com a matriz de PP. O compatibilizante e a argila formaram uma mistura homogênea com a matriz de PP nas amostras preparadas pelos métodos convencional e masterbatch, sendo que estes componentes não podem ser separados por extração (**Figura 24** (a) e (b)). O mesmo tipo de comportamento foi observado nos nanocompósitos preparados com MA1 e SI pelo método de intercalação em solução.

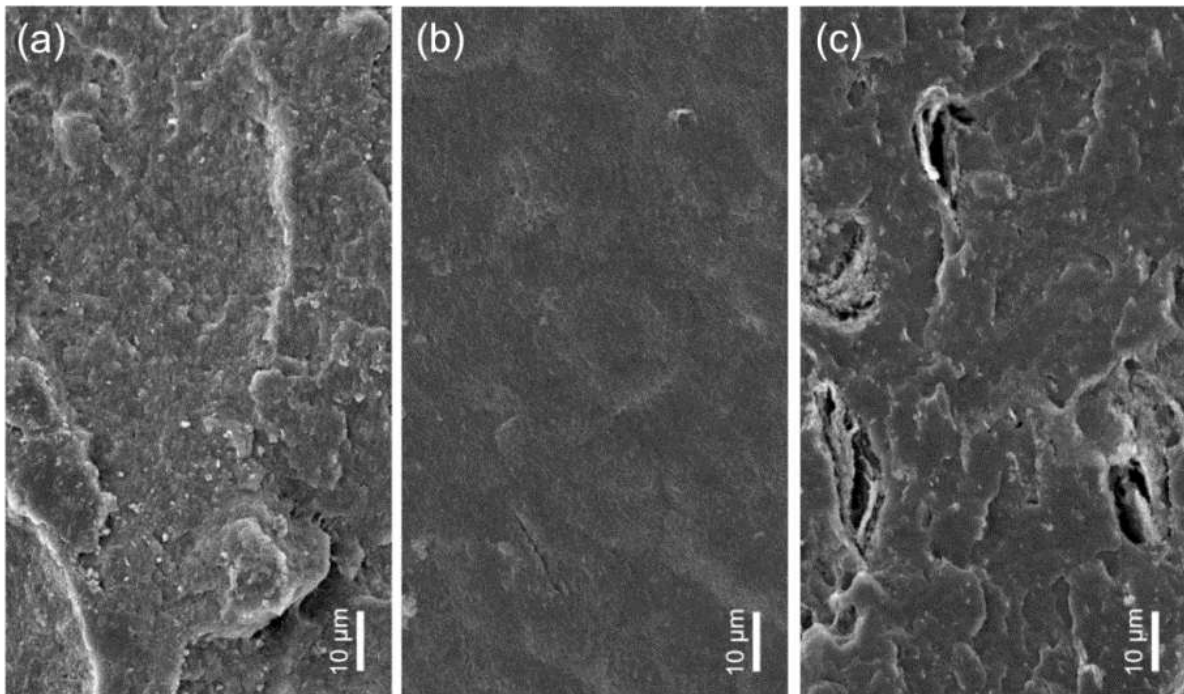


Figura 24. Micrografia de varredura da superfície criofaturada dos nanocompósitos após a extração com heptano em ebulição por 12 horas: Con-MA2 (a), MB-MA2 (b), e SB-MA2 (c)

O mecanismo clássico de esfoliação da argila proposto por Dennis e colaboradores¹³⁴ sugere que a dispersão da argila ocorre em duas etapas: o cisalhamento gerado durante o processamento no estado fundido provoca o deslizamento das lamelas nos aglomerados da argila, reduzindo a altura destas partículas da argila; em uma segunda etapa o polímero difunde para o interior das lamelas devido à afinidade química entre o polímero e a argila e eventualmente leva à esfoliação. De fato, Kawasumi *et al.*¹⁷⁰ observaram um comportamento semelhante em nanocompósitos de PP/MMT compatibilizados com PP-g-MA com elevado teor de modificação.

Perrin-Sarazin e colaboradores¹⁴⁵ avaliaram a dispersão da argila em nanocompósitos PP/MMT utilizando dois compatibilizantes: um de baixa massa molecular (9,1kg/mol) e alto teor de modificação (3,8%) e outro de elevada massa molecular (330kg/mol) e baixo teor de modificação (0,5%). O mecanismo de dispersão proposto por estes autores é apresentado na **Figura 25**. Os autores sugerem que o PP-g-MA de baixa massa molecular teria mais grupos polares e difundiria mais facilmente para o interior das lamelas, promovendo a intercalação. Entretanto este esquema é muito simples e não leva em consideração o fato que os compatibilizantes de baixa e alta massa molecular apresentam, em média, 3,5 e 16,8 grupos polares por cadeia de PP, respectivamente^E. Deste modo, o compatibilizante de alta massa molecular teria uma quantidade cerca de 5 vezes maior de grupos polares por cadeia do que o compatibilizante de baixa massa molecular.

Anderson e colaboradores utilizaram cálculos de dinâmica molecular para simular a intercalação da argila por um fluido binário em que os constituintes possuem diferente afinidade pela argila (um polar e outro apolar). Neste trabalho os autores observaram que o fator determinante para a intercalação da argila é a concentração relativa dos constituintes do fluido¹⁷⁶.

^E O número de grupos de modificador por cadeia (*N*) pode ser estimado pela equação abaixo.

$$N = \frac{\text{Teor de Modificação (\%)}}{100} * \frac{1}{\text{Masa molar do modificador}} * \text{Massa molar do polímero}$$

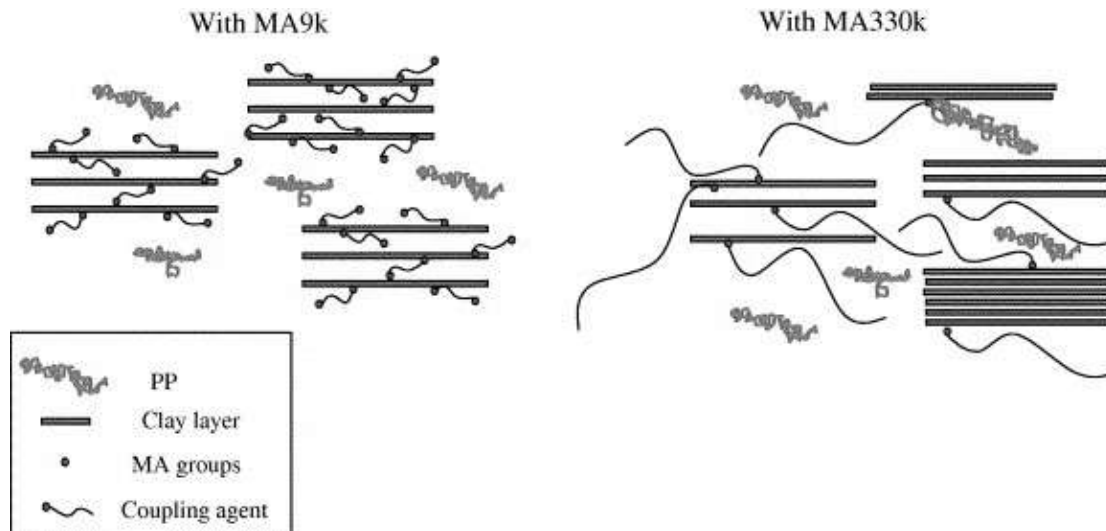


Figura 25. Esquema do processo de intercalação de diferentes compatibilizantes na argila segundo Perrin-Sarazin *et al*¹⁴⁵.

Levando em consideração os resultados apresentados na literatura, a análise morfológica apresentada neste trabalho e as características dos compatibilizantes utilizados (baixo teor de modificação e baixa massa molecular – item 4.1.2), pode se dizer que só há intercalação da argila quando um compatibilizante com alto teor de modificação é utilizado. No caso de um compatibilizante com baixo teor de modificação, a dispersão da argila se dá pela ação do cisalhamento durante o processamento. Estas forças de cisalhamento reduzem o tamanho dos aglomerados da argila, através do deslizamento das folhas da argila umas sobre as outras. O compatibilizante, mesmo não sendo capaz de difundir nas galerias, tem o papel de estabilizar estas partículas de tamanho reduzido evitando a reaglomeração, conforme apresentado na **Figura 26**.

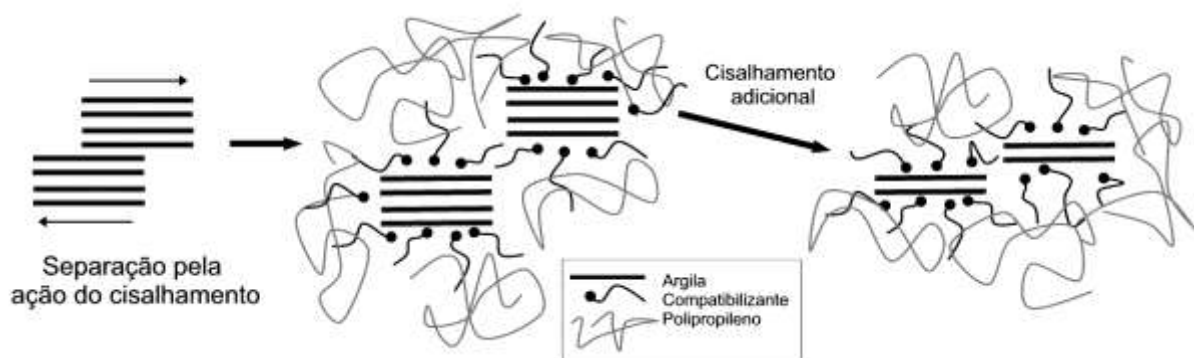


Figura 26. Mecanismo de dispersão da argila durante o processamento no estado fundido

4.1.2 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

As propriedades mecânicas em flexão do PP puro e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas três diferentes rotas de processamento são apresentados na **Figura 27**. A simples combinação de PP e argila pelo método convencional resultou em um modesto aumento de 15 e 10% no módulo de flexão e na tensão máxima de flexão, respectivamente, quando comparados ao PP puro. O aumento no módulo nos nanocompósitos PP/MMT é devido ao elevado módulo e elevada razão de aspecto da montmorilonita^{10,177}. Porém a intensidade do aumento é influenciada pelo nível de dispersão, orientação e interação entre as lamelas de silicato e a matriz de polímero^{8,105}. Como apresentado anteriormente na análise morfológica, a adição do compatibilizante MA2 levou ao melhor nível de dispersão da argila e esta amostra apresentou o maior aumento no módulo de flexão e tensão máxima de flexão, sendo os valores 27 e 13% maiores que o PP puro. As amostras compatibilizadas com MA1 e SI também apresentaram dispersão da argila superior à amostra não compatibilizada, porém estas amostras apresentaram redução nas propriedades mecânicas, sendo os valores de módulo e tensão máxima de flexão iguais ou menores ao PP puro.

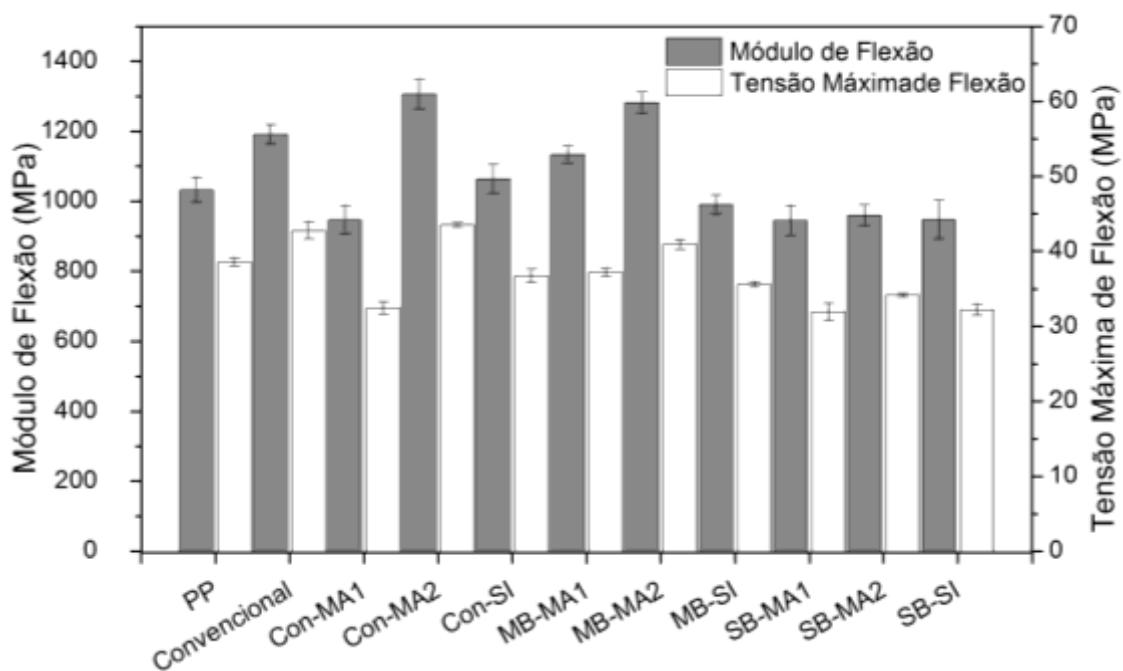


Figura 27. Propriedades mecânicas em flexão do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento

Quando se comparam os resultados de propriedades mecânicas dos nanocompósitos compatibilizados obtidos pela rota masterbatch com aqueles obtidos pela rota convencional, é possível afirmar que estes métodos resultam em propriedades mecânicas semelhantes. As amostras compatibilizadas com MA2 e Si preparadas pela rota masterbatch apresentaram valores de módulo e tensão máxima de flexão um pouco menores (cerca de 5%) dos valores obtidos por estas formulações preparadas pela rota convencional. A amostra compatibilizada com MA1 preparada pela rota masterbatch apresentou propriedades mecânicas levemente superiores (cerca de 15%) às obtidas pela rota convencional, porém ainda abaixo dos obtidos pela amostra não compatibilizada.

Como esperado após a análise morfológica, as amostras preparadas pelo método de intercalação em solução apresentaram propriedades mecânicas inferiores ao PP puro. Isto ocorre devido à formação de partículas incompatíveis de compatibilizante e argila, como mostrado nas imagens de TEM e SEM. Estas morfologias levaram à redução de aproximadamente 8% no módulo de flexão e 15% na tensão máxima de flexão em todas as amostras preparadas pelo método de intercalação em solução.

Os resultados de propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados pelos três diferentes métodos guardaram boa relação com o nível de dispersão da argila, ou seja, os métodos convencional e masterbatch obtiveram resultados de dispersão e propriedades mecânicas semelhantes e o método de intercalação em solução apresentou dispersão da argila e propriedades em flexão muito pobres. Entretanto, os compatibilizantes MA1 e SI apresentaram resultados inesperados, uma vez que os nanocompósitos preparados com estes materiais apresentaram boa dispersão da argila porém com propriedades mecânicas inferiores.

Como o PP é um polímero semicristalino e suas propriedades são fortemente influenciadas por alterações na fase cristalina¹⁷⁸ as propriedades térmicas dos nanocompósitos foram avaliadas por DSC. Contudo, nenhuma amostra apresentou alterações significativas na temperatura de cristalização, temperatura de fusão ou cristalinidade, sendo que os valores variaram entre 117 a 118°C; 159 a 162°C; e 43 a 47%, respectivamente. A análise de difração de raios X também não revelou

alteração significativa da fase cristalina do PP nos nanocompósitos, sendo encontrado apenas os picos referentes à fase α (não mostrado).

Para auxiliar a interpretação dos resultados, caracterizações adicionais dos compatibilizantes foram realizadas. A massa molecular (M_n) foi medida por GPC e os materiais MA1, MA2 e SI apresentaram valores de M_n de 11.000, 8.000 e 6.300g/mol, respectivamente. Os teores de modificação dos polímeros foram analisados por FTIR conforme descrito no item 3.3.6, utilizando as técnicas de De Roover¹⁶¹ para os materiais modificados com anidrido maleico e Nachtigall¹⁵⁷ para o compatibilizante graftizado com silano. Os resultados obtidos foram 117 μ mol/g (1,1%*m/m*), 243 μ mol/g (2,4%*m/m*) e 108 μ mol/g (1,6%*m/m*) para os materiais MA1, MA2 e SI, respectivamente.

Entretanto, os valores de M_n e teores de modificação encontrados não justificam as diferenças observadas nos resultados de propriedades mecânicas. O compatibilizante que resultou em melhores propriedades mecânicas possui massa molecular intermediária e teor de modificação levemente superior ao demais. Poderia ser argumentado que este maior teor de modificação seja o fator determinante, porém Kawasumi e colaboradores¹⁷⁰ mostraram que o teor de modificação do PP-g-MA, dentro destes limites, tem efeito pequeno nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos PP/MMT.

O índice de isotaticidade (II) do PP e compatibilizantes foi medido por infravermelho de acordo com o método de Burfield¹⁶², sendo os espectros no infravermelho do PP e dos compatibilizantes apresentados na **Figura 28**. O polipropileno puro apresentou II de 94% e os compatibilizantes MA1, MA2 e SI apresentaram índice de isotaticidade de 50, 84 e 83% respectivamente.

Devido à grande diferença de II entre o PP e os compatibilizantes, misturas de PP e 5%*m/m* de compatibilizante foram preparadas nas mesmas condições de processamento da rota convencional para verificar a miscibilidade entre o PP e estes compatibilizantes. As superfícies criofraturadas destes materiais, após a extração com heptano em ebulição, são apresentadas na **Figura 29** (heptano foi escolhido por que solubiliza PP atático, mas não solubiliza PP isotático). Pode ser observado na **Figura 29** (b) que o compatibilizante MA1 formou uma fase imiscível com PP, sendo que esta fase foi extraída pelo heptano (cavidades em torno de 50nm). Este

comportamento, que não foi observado nas outras amostras, está relacionado com a baixa isotaticidade do MA1, sendo suas cadeias imiscíveis com as cadeias de PP isotático.

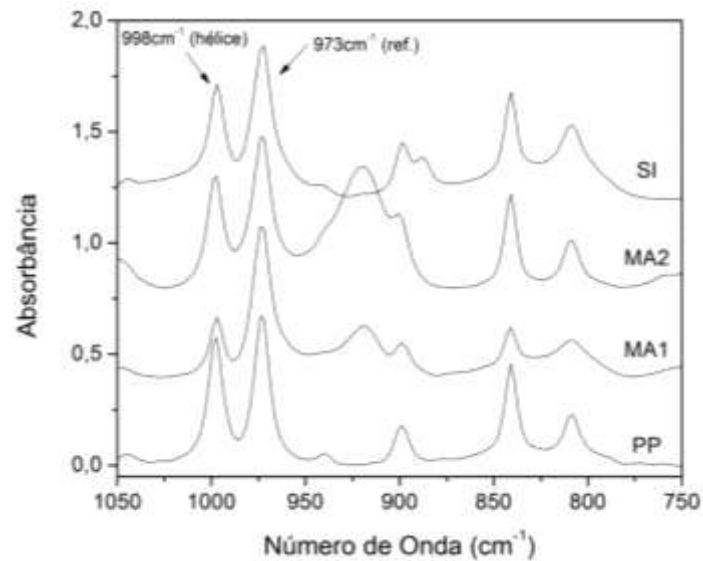


Figura 28. Espectro no infravermelho do PP e dos compatibilizantes

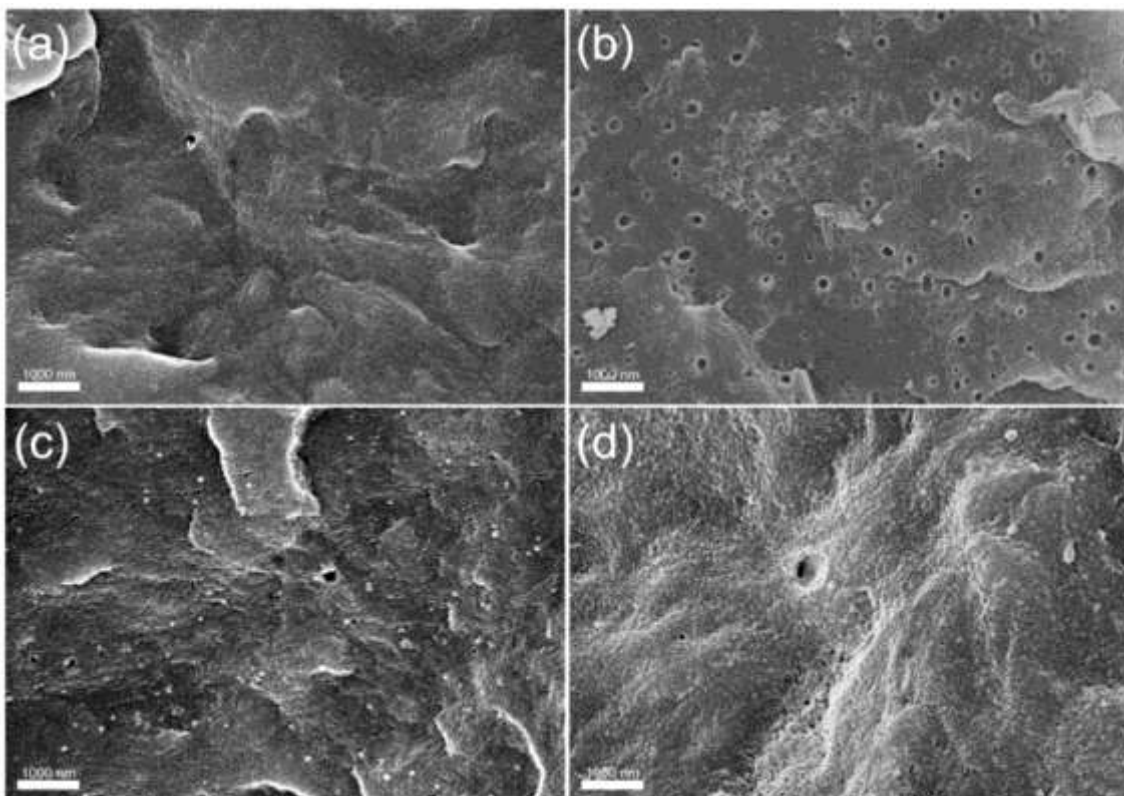


Figura 29. Micrografia de varredura da superfície crio-fraturada após a extração com heptano em ebulição por 12 horas: PP (a) e misturas de PP e 5% m/m de MA1 (b), MA2 (c), e SI (d)

Assim, apesar do compatibilizante MA1 aumentar o nível de dispersão da argila, conforme análise de TEM, a baixa isotaticidade das cadeias deste material leva a formação de fase incompatível com o PP, conforme apresentado na **Figura 30**, reduzindo a transferência de carga da matriz de PP para a montmorilonita, o que acaba comprometendo as propriedades mecânicas do nanocompósito preparado com este compatibilizante.

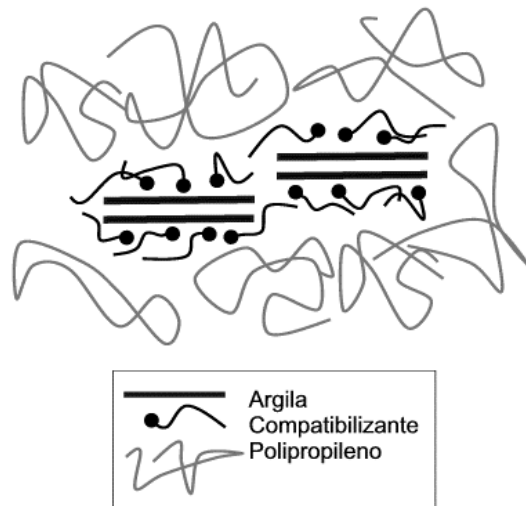


Figura 30. Partícula MA1/MMT incompatível com a matriz de PP.

Para auxiliar a discussão a respeito do fraco desempenho obtido pelas amostras compatibilizadas com SI, amostras adicionais de nanocompósitos PP/MMT foram preparadas utilizando, como compatibilizante, PP enxertado com viniltriétoxisilano (PP-g-VTES) obtido em laboratório,. Nanocompósitos de PP contendo 5%*m/m* de argila 15A foram preparados pela rota convencional com adição de 10 e 20%*m/m* deste compatibilizante^F e as imagens de TEM são apresentadas na **Figura 31**. Nesta figura é possível observar que as amostras compatibilizadas com o PP-g-VTES apresentam melhores níveis de dispersão da argila, com diversas lamelas esfoliadas e pequeno número de aglomerados.

Este maior nível de dispersão da argila se refletiu em um aumento de 30% no módulo de flexão nas amostras compatibilizadas com PP-g-VTES quando comparadas com o PP puro, enquanto a amostra compatibilizada com SI apresentou aumento de apenas 3%.

^F Maiores teores foram utilizados devido ao baixo teor de modificação deste compatibilizante.

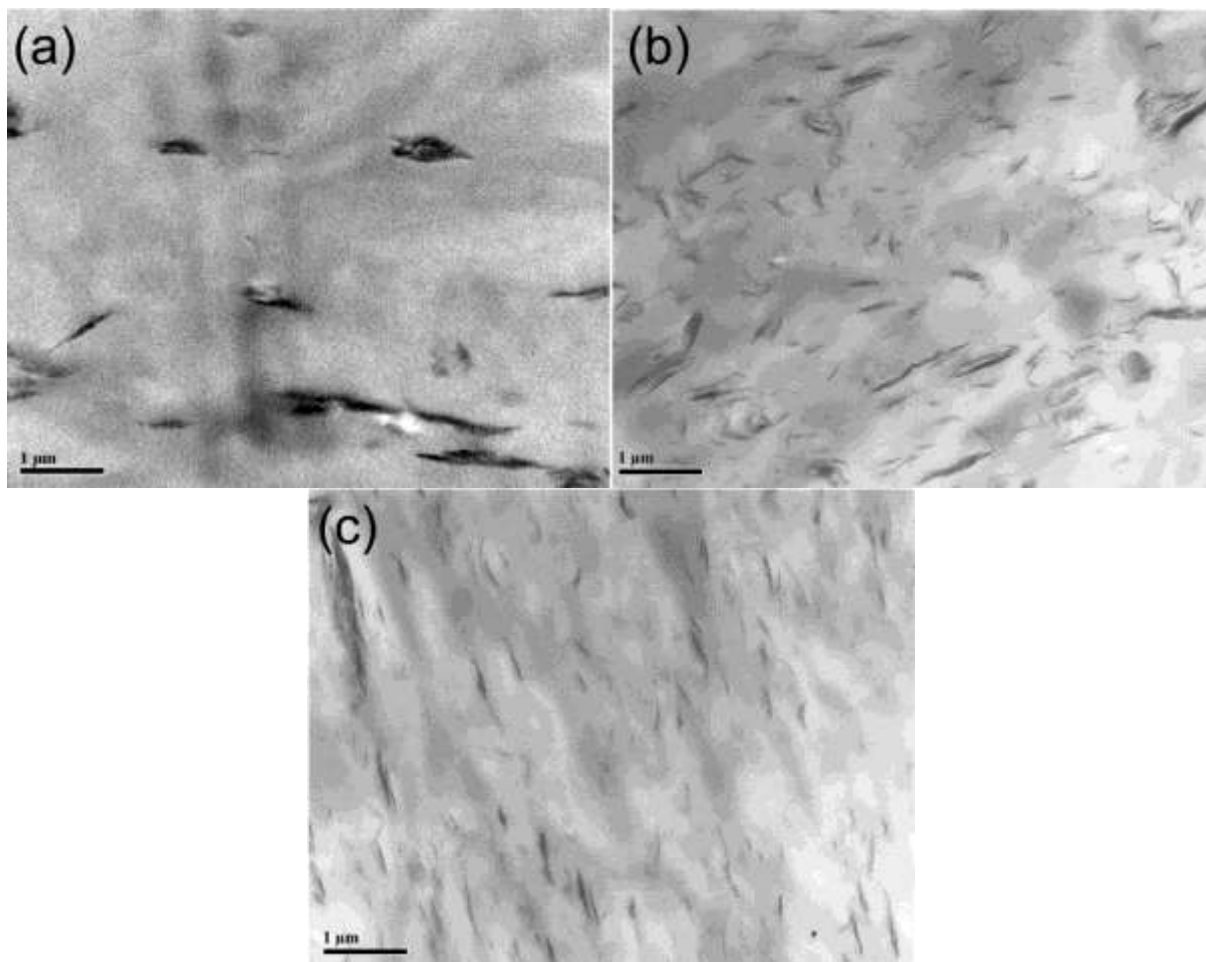


Figura 31. Imagem de TEM dos nanocompósitos PP/MMT preparados com adição de compatibilizantes: (a) 5%*m/m* do compatibilizante SI, (b) 10%*m/m* de PP-g-VTES e (c) 20% de PP-g-VTES

A diferença nos resultados obtidos nas amostras preparadas com os diferentes compatibilizantes modificados com organossilanos está relacionada com a estabilidade dos grupos alcoxissilanos. Os grupos alcoxissilanos sofrem reação de hidrólise na presença de água, formando grupos silanóis que são extremamente reativos. Esta reatividade é importante para ligar estes compostos à superfície da argila na reação de silanização. Os grupos silanóis também podem reagir entre si na reação de condensação. A reação de condensação é indesejada, pois torna os grupos silanóis indisponíveis para reação com a superfície da argila e, no caso dos compatibilizantes, pode levar a reticulação do PP modificado com estes compostos.

A extensão da reação de condensação dos grupos silanos nestes compatibilizantes foi avaliada através da análise do teor de gel, que é um método de medição da quantidade da porção reticulada de um polímero. Um teor de gel

elevado de 29,6%*m/m* foi obtido no compatibilizante comercial, indicando uma grande quantidade de reticulação, enquanto o compatibilizante preparado em laboratório apresentou teor de gel de apenas 4,3%*m/m*.

O compatibilizante comercial (SI) contém grupos metóxisilano que são mais reativos que os grupos etóxisilano utilizados na preparação do compatibilizante preparado em laboratório. Conseqüentemente, muitos dos grupos silanos deste compatibilizante já estão condensados antes da mistura com a argila ficando indisponíveis para interagir positivamente com a superfície da argila e conseqüentemente reduzindo a capacidade de dispersão da argila e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

4.1.3 Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Nanocompósitos

A **Figura 32** apresenta o comportamento dinâmico-mecânico do PP e dos nanocompósitos de PP/MMT em função da temperatura. Como a argila não altera suas propriedades na faixa de temperatura analisada, as variações no módulo de armazenamento e fator de amortecimento ($\tan \delta$) são unicamente devidas à matriz de PP e/ou o compatibilizante nos nanocompósitos. A adição da argila na matriz de PP causou um aumento no módulo de armazenamento (E') em toda a faixa de temperatura analisada devido ao maior módulo da montmorilonita quando comparado ao módulo do PP. A adição de compatibilizante MA2 aos nanocompósitos afetou levemente o módulo de armazenamento, exceto quando o material foi preparado pelo método de intercalação em solução. Neste caso, o nanocompósito apresentou valores de E' menores do que o PP em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Os resultados de módulo de armazenamento seguiram a mesma tendência dos resultados observados para módulo de flexão, conforme apresentado na **Tabela III**, exceto para a amostra Convencional que apresentou um maior aumento no E' do que no módulo de flexão.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) pode ser obtida diretamente da curva de módulo de armazenamento. De acordo com a metodologia proposta por Scobbo¹⁷⁹, o HDT (1820 KPa) corresponde à temperatura em que o módulo de armazenamento (em LogPa) é igual a 8,9. Por esta técnica, o PP puro e o

nanocompósito preparado pela rota SB apresentaram HDT de 48°C e os demais nanocompósitos apresentaram um incremento no HDT de ~15°C (**Tabela III**).

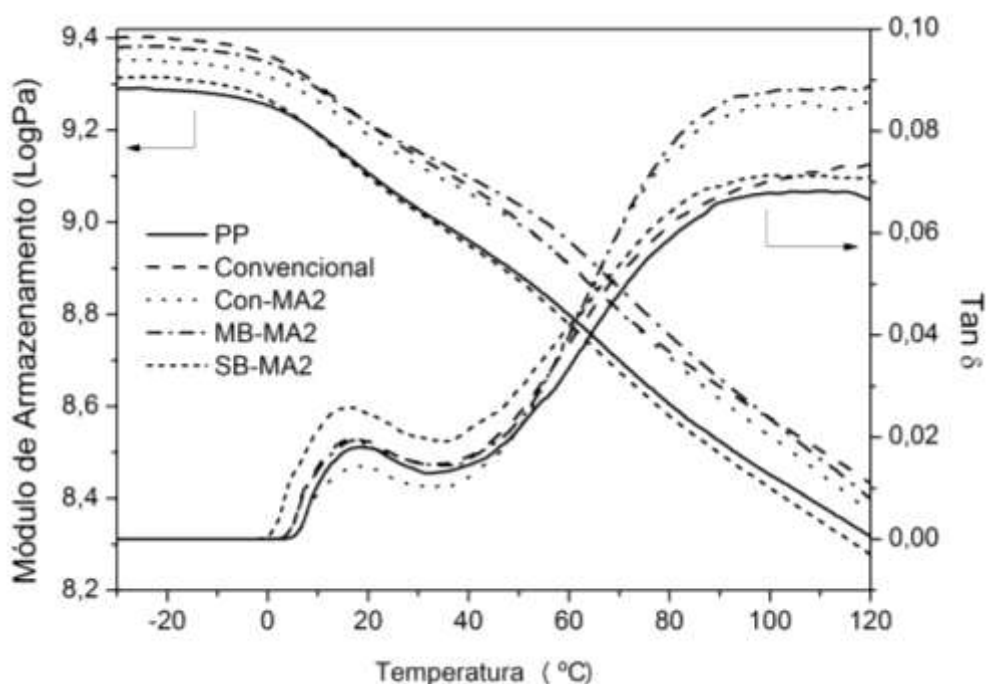


Figura 32. Propriedades dinâmico-mecânicas do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento

Tabela III. Módulo de armazenamento e HDT do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento.

Amostra	Módulo de Armazenamento (MPa)*			HDT (°C)
	-20°C	30°C	100°C	1,82MPa
PP	1.937	1.069	281	48
Convencional	2.520 (1,30)	1.382 (1,29)	375 (1,33)	60
Con-MA2	2.233 (1,15)	1.322 (1,23)	341 (1,21)	60
MB-MA2	2.412 (1,24)	1.422 (1,33)	374 (1,32)	65
SB-MA2	2.064 (1,06)	1.049 (0,98)	264 (0,93)	47

* - Os valores entre parênteses são a razão entre os valores dos nanocompósitos e do PP.

Na **Figura 32**, também é possível determinar o valor de T_g pelos máximos nos picos de $\tan \delta$ (região entre 0 e 30°C). O PP puro apresentou T_g de 16°C e a adição

de argila não alterou a T_g da matriz polimérica nos nanocompósitos de maneira significativa, uma vez que os nanocompósitos apresentaram a T_g no intervalo de 14 a 16°C. É interessante notar que o material preparado pelo método SB apresentou um pico de $\tan \delta$ mais alto e largo que os outros materiais. A maior altura do pico pode ser associada com a maior capacidade de dissipar energia por fricção interna devido aos grandes aglomerados de argila intercalada com compatibilizante enquanto que sua forma mais larga sugere uma maior distribuição de tempos de relaxação, provavelmente devido à morfologia heterogênea dos aglomerados.

O segundo pico de $\tan \delta$, mais largo e a alta temperatura, é frequentemente observado em polímeros semicristalinos e é associado com fenômenos tais como relaxações intracristalinas (relaxações α) e deslizamento de cadeias emaranhadas dentro dos blocos cristalinos do PP em temperaturas próximas da temperatura de fusão¹⁸⁰.

4.1.4 Estabilidade Térmica dos Nanocompósitos

Análises termogravimétricas foram realizadas para investigar a estabilidade térmica do PP e dos nanocompósitos de PP/MMT sob atmosfera de nitrogênio. A degradação do PP, nesta condição, ocorre através de reações em cadeia via radicais livres propagadas por radicais centrados nos átomos de carbono originados pela cisão homolítica da ligação carbono-carbono¹⁵. Estas cisões de cadeia produzem produtos voláteis que resultam na perda de massa na análise de TGA. A presença da argila afetou a degradação de todos os materiais preparados pelos diferentes métodos de processamento, conforme apresentado na **Figura 33** (a). Fica evidente o aumento da estabilidade térmica nos estágios iniciais da degradação dos nanocompósitos quando comparados ao PP puro (**Tabela IV**, $T_{10\%}$). A ordem da estabilidade dos diferentes materiais foi Convencional>Con-MA2>MB2-MA2>SB-MA2>>PP. Zanetti e colaboradores verificaram que o atraso no estágio inicial de degradação dos nanocompósitos de PP/MMT é provavelmente devido ao efeito de barreira tipo labirinto para a difusão dos produtos de degradação da massa do polímero para a fase gás¹⁸¹, conforme apresentado na **Figura 34**.

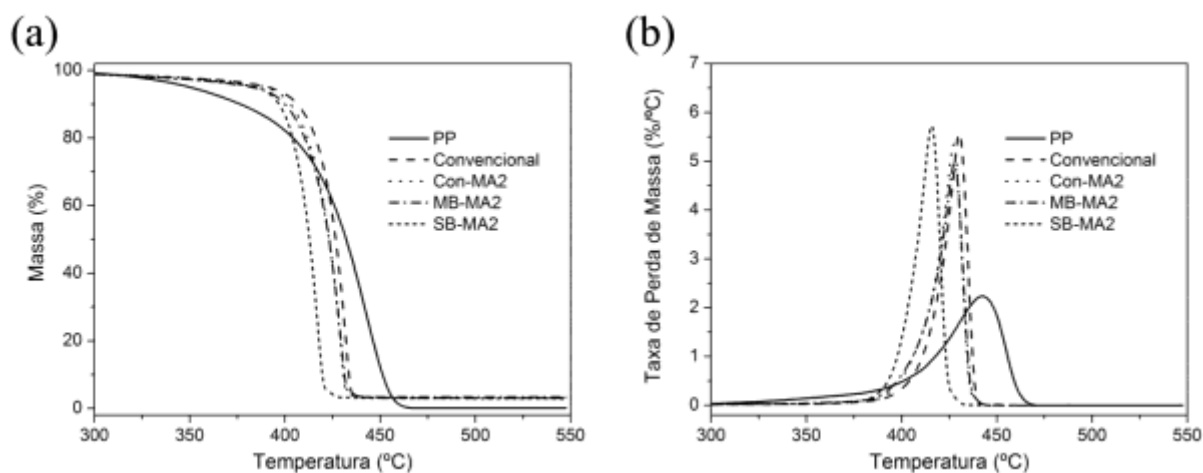


Figura 33. TGA do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento.

Tabela IV. Estabilidade térmica do PP e dos nanocompósitos PP/MMT preparados pelas diferentes rotas de processamento

Amostra	$T_{10\%} (^{\circ}\text{C})^1$	$T_{\text{pico}} (^{\circ}\text{C})^2$	Resíduo (%) ³
PP	372	442	0,0
Convencional	405	430	3,1
Con-MA2	401	427	3,0
MB-MA2	398	427	3,1
SB-MA2	396	415	3,0

¹ - Temperatura com 10% de perda de massa;

² - Temperatura do pico da taxa de perda de massa;

³ - Resíduo a 500°C.

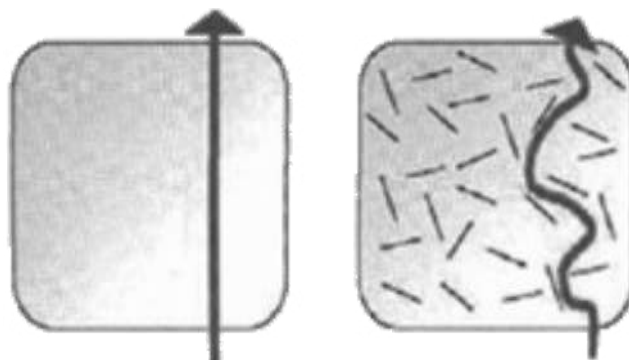


Figura 34. Efeito labirinto provocado pelas lamelas da montmorilonita na difusão dos produtos voláteis da degradação do PP.

O PP puro apresentou pico da taxa de perda de massa bastante largo e de baixa intensidade (**Figura 33** (b)). Por outro lado, os nanocompósitos apresentaram picos da taxa de perda de massa estreitos e com maior intensidade. Isto indica que

o processo de degradação foi acelerado nos nanocompósitos em comparação ao PP puro. Outros autores têm reportado um aumento na estabilidade térmica de nanocompósitos de poliolefinas/MMT durante todo o processo de degradação em atmosfera oxidante^{15,181}. Entretanto, o mesmo tipo de comportamento observado neste trabalho tem sido relatado por outros autores em atmosfera inerte. Neste caso, os cátions alquilamônio na argila podem sofrer processos de degradação após reações de eliminação de Hofmann e seus produtos podem catalisar a degradação da matriz polimérica, assim como a argila também pode catalisar a degradação do polímero^{182,183}.

Outra informação que pode ser extraída das curvas de TGA é o resíduo a 500°C. Este resíduo corresponde à fração inorgânica da argila e pode ser utilizado para calcular a quantidade real de argila nos nanocompósitos utilizando-se a seguinte equação:

$$Argila(\%m / m) = \frac{Resíduo(\%)}{(100 - 41,3)} \times 100$$

onde Resíduo é o resíduo à 500°C e 41,3 é a fração orgânica da argila 15A.

A quantidade real de argila nas amostras Convencional e MB-MA2 foi 5,3%/m enquanto que nas amostras Con-MA2 e SB-MA2 foi 5,1%/m. Resultados semelhantes foram encontrados nos nanocompósitos preparados com compatibilizantes MA1 e SI (não mostrado).

4.1.5 Estabilidade Dimensional dos Nanocompósitos

O elevado coeficiente de expansão térmica linear (CETL ou α) dos materiais poliméricos causa alterações dimensionais durante os processos de moldagem e em aplicações sujeitas a variações de temperatura este comportamento pode ser indesejado. A indústria automotiva é um exemplo de aplicação onde o elevado CETL dos polímeros é uma fonte de preocupação, tanto no momento de fabricação da peça (causado pelo encolhimento durante o resfriamento após a moldagem) quanto na utilização da peça do veículo. Um automóvel deve ser capaz de suportar grandes variações de temperatura durante o seu uso, porém a combinação de peças

metálicas, que possuem baixo CETL, e materiais poliméricos pode gerar a incompatibilidade entre estas peças e geração de frestas indesejáveis.

A expansão térmica do PP puro é apresentada na **Figura 35**. Nesta figura, a alteração dimensional em função da temperatura é comparada com a variação da $\tan \delta$ obtida no ensaio dinâmico-mecânico. A partir da inclinação da reta da variação dimensional com a temperatura é possível determinar o coeficiente de expansão térmica linear. O PP apresentou CETL de $122\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ em temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea (pico estreito na curva de $\tan \delta$), porém o valor de CETL acima da temperatura ambiente foi mais elevado ($259\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$).

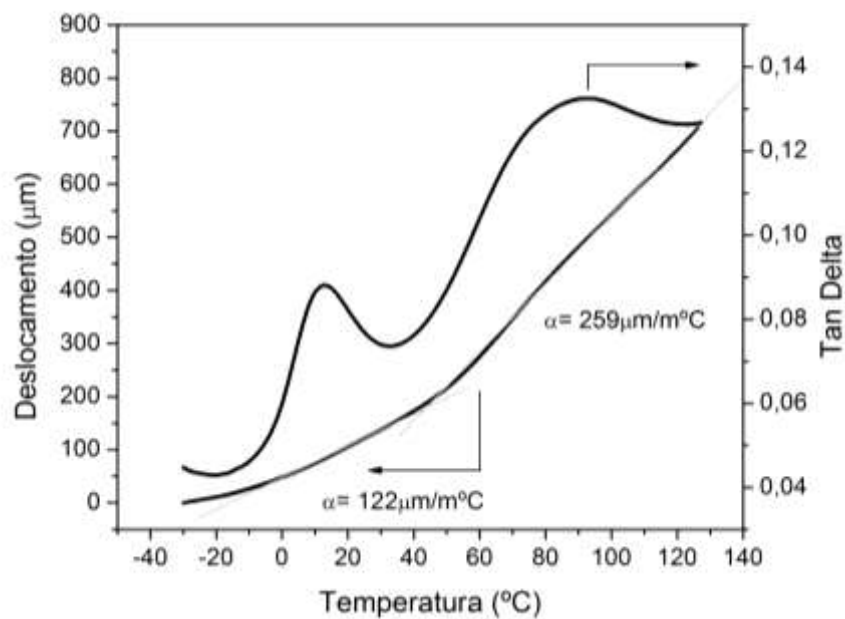


Figura 35. Comparação da alteração dimensional e $\tan \delta$ em função da temperatura do PP

O CETL dos nanocompósitos obtidos pela rota convencional foi avaliado na faixa de temperatura entre 50 e 100°C (região em que o material apresenta maior CETL). Os nanocompósitos não compatibilizado e compatibilizado com SI não apresentaram variação significativa no coeficiente de expansão térmica linear, apresentando valores de 256 e $266\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, respectivamente. Já os nanocompósitos compatibilizados com anidrido maleico apresentaram forte redução do CETL. Os materiais compatibilizados com MA1 e MA2 apresentaram redução nos valores de CETL de 12 e 31%, respectivamente, quando comparados ao PP puro.

A redução da expansão térmica nos nanocompósitos é devida ao maior módulo e menor CETL da montmorilonita. Quando a temperatura aumenta, a matriz de PP tenta expandir mais rapidamente que argila, porém devido ao elevado módulo da montmorilonita, as lamelas da argila resistem à esta expansão criando tensão no sentido contrário à expansão, conforme apresentado na **Figura 36**. Este comportamento é semelhante ao mecanismo de aumento do módulo e da mesma forma é fortemente influenciado pelo nível de dispersão e o alinhamento das lamelas da argila^{184,185}.

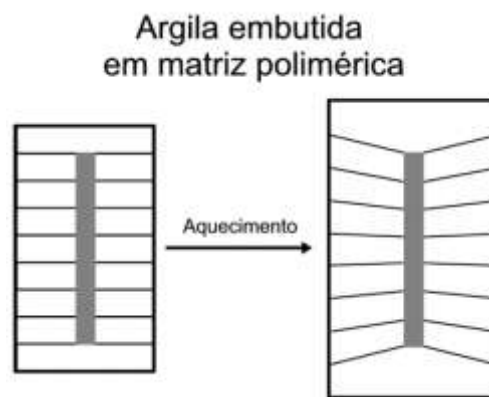


Figura 36. Esquema do efeito da montmorilonita sobre a matriz polimérica durante a expansão térmica.

4.2 MODIFICAÇÃO DA MONTMORILONITA COM ORGANOSILANOS

Embora a maioria dos trabalhos de modificação de argilas envolvam reações de troca iônica, a possibilidade de graftizar algumas moléculas de silano na superfície das lamelas de argilas tem sido estudada recentemente^{88,165,186}. De fato, a montmorilonita possui grupos hidroxila reativos nas extremidades e em defeitos estruturais das lamelas^{87,187,188}. Desta forma a silanização da argila pode acontecer de três formas: nas galerias, na superfície externa e/ou nas extremidades. A silanização nas galerias é a reação desejada e pode ser verificada através do aumento da distância interplanar da argila.

Nesta seção o processo de modificação química da argila montmorilonita sódica com organosilanos é discutido, sendo o objetivo central o entendimento dos mecanismos de silanização e intercalação. Para isto, foram utilizados diversos organosilanos e condições reacionais.

4.2.1 Modificações em Meio Alcoólico

Tradicionalmente, os organosilanos podem ser aplicados como soluções alcoólicas, aquosas ou mistura de ambas¹⁸⁹. Porém, reações secundárias podem ocorrer na presença de água. Neste caso, os grupos alcoóxido são hidrolisados e transformados em grupos hidroxila, levando a formação de silanóis. Estes grupos podem sofrer reações de condensação gerando oligômeros ou polímeros, conforme **Figura 37**.

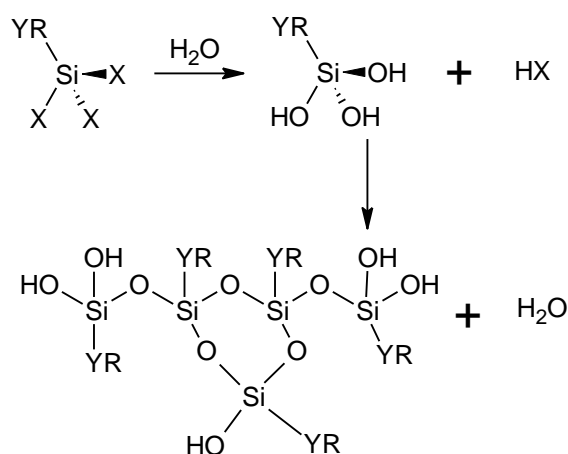


Figura 37. Representação idealizada da hidrólise e condensação de organosilanos

Desta forma, para evitar as reações de condensação dos organosilanos, a montmorilonita foi modificada em meio alcoólico anidro. Após o inchamento da argila em metanol, foi adicionada uma quantidade de organosilano correspondente a 1,3 vezes a CEC da argila e a reação foi realizada por 3 horas a 60°C.

O primeiro organosilano estudado foi o n-octadeciltrimetóxisilano (OTMS). Este silano apresenta uma cadeia alquílica de 18 carbonos capaz de reduzir a hidrofiliabilidade da argila e três grupos metóxi hidrolisáveis capazes de se ligarem aos grupos OH da MMT. A **Figura 38** apresenta os resultados da caracterização da argila MMT modificada com este material.

Na **Figura 38** (a) são apresentados os espectros no infravermelho da argila MMT não modificada (linha preta) e a modificada com OTMS (linha vermelha). Nestes espectros, é possível observar os picos característicos da argila. O pico em 3630cm^{-1} corresponde à absorção da ligação hidrogênio-oxigênio ligados a alumínio ou magnésio. Em 1040cm^{-1} está presente o pico característico da ligação entre o silício

e oxigênio. Já os picos em 3445 e 1641cm^{-1} correspondem à presença de água adsorvida^{82,190}.

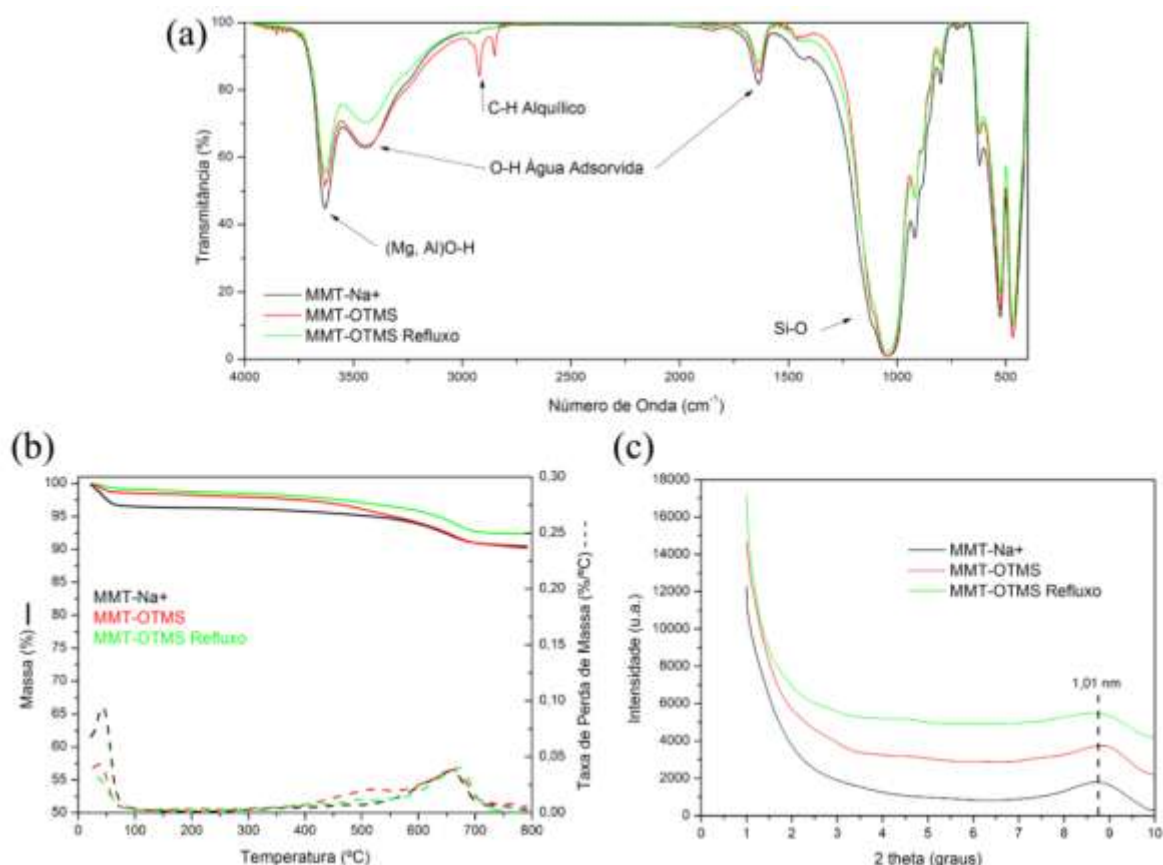


Figura 38. Caracterização da montmorilonita modificada com OTMS: FTIR (a), TGA (b) e XRD (c)

Os picos 2926 e 2850cm^{-1} correspondem à absorção da ligação H-C de átomos de carbono em cadeia alquílica. Estes picos, assim como um pequeno pico em $\sim 500^\circ\text{C}$ na taxa de perda de massa na análise de TGA (**Figura 38** (b)), indicariam a modificação da argila pelo organosilano. Porém na análise de difração de raios X (**Figura 38** (c)), não foi observada variação na posição do pico, indicando que não houve intercalação do organosilano.

Foi realizado também um teste de solubilidade do OTMS e observada uma baixa solubilidade em metanol. Assim, os picos observados nas análises de FTIR e TGA poderiam ser resultado de resíduo de OTMS que não foi lavado durante a filtragem. Desta forma, foi realizada uma nova reação de modificação com condições mais severas, utilizando metanol em ebulição e um tempo de reação de 24 horas. Neste caso, para evitar a presença de resíduo de OTMS, foi realizada uma lavagem

adicional com tolueno, que é um bom solvente para o silano, durante a filtração. A ausência dos picos característicos da ligação C-H alquílica no espectro de FTIR, bem como do pico em $\sim 500^\circ\text{C}$ na taxa de perda de massa do TGA (linhas verdes na **Figura 38**) indicam que o OTMS não é capaz de se ligar à MMT nestas condições.

O silano cloreto de octadecildimetil(3-trimetóxisililpropil)amônio (ODTMS) é um silano trifuncional, possuindo uma cadeia alquílica de 18 carbonos para reduzir a hidrofobicidade da argila, três grupos metóxi reativos capazes de se ligarem aos grupos OH da MMT e além disto, possui uma carga positiva sobre um átomo de nitrogênio, o que possibilita a intercalação por reação de troca iônica. Devido à baixa reatividade observada na modificação da MMT pelo organosilano OTMS, foi realizada também uma reação e modificação utilizando uma mistura de metanol e água na proporção 75:25, que é uma mistura de solventes tradicionalmente utilizada no recobrimento de fibras de vidro para aplicação em compósitos¹⁸⁹. As demais condições de reação foram as mesmas (quantidade de organosilano correspondendo a 1,3 vezes a CEC da MMT, temperatura 60°C e 3 horas de reação).

No espectro no infravermelho das argilas modificadas com ODTMS (**Figura 39** (a)) é possível observar a presença dos picos característicos da ligação de hidrogênio ligado a carbono alquílica (2930 , 2860 e 1468cm^{-1}). É possível observar também a redução dos picos relacionados à água adsorvida, indicando a redução da hidrofobicidade desta argila.

A **Figura 39** (b) apresenta os resultados da análise de TGA da MMT pura e modificada com ODTMS em metanol e em mistura metanol:água. Aqui também, é possível observar a redução da quantidade de água adsorvida nas argilas modificadas, através da redução de perda de massa em temperaturas abaixo de 100°C . Na curva da taxa de perda de massa pode-se observar a presença de 3 picos na região de 200 a 500°C . Estes picos correspondem à degradação da fração orgânica da argila, ou seja, o modificador. Desta forma pode-se calcular a quantidade de organosilano incorporado à MMT, conforme descrito no item **3.3.9**. A argila modificada em metanol apresentou uma incorporação de aproximadamente 15% de material orgânico enquanto a modificada em metanol e água apresentou incorporação de 25%, o que corresponde a uma quantidade de graftização de 34 e

67mEq/100g, respectivamente. A diferença de perda de massa ocorrida entre 200 e 300°C corresponde a aproximadamente 8% da diferença na incorporação entre a modificação em metanol e em mistura de metanol e água, sendo esta volatilização associada à degradação das cadeias de modificador na superfície externa da argila¹⁸⁶. Estas cadeias ficaram ancoradas na superfície externa da montmorilonita devido à condensação dos grupos silanóis gerados pela hidrólise, em mecanismo semelhante ao apresentado na **Figura 37**.

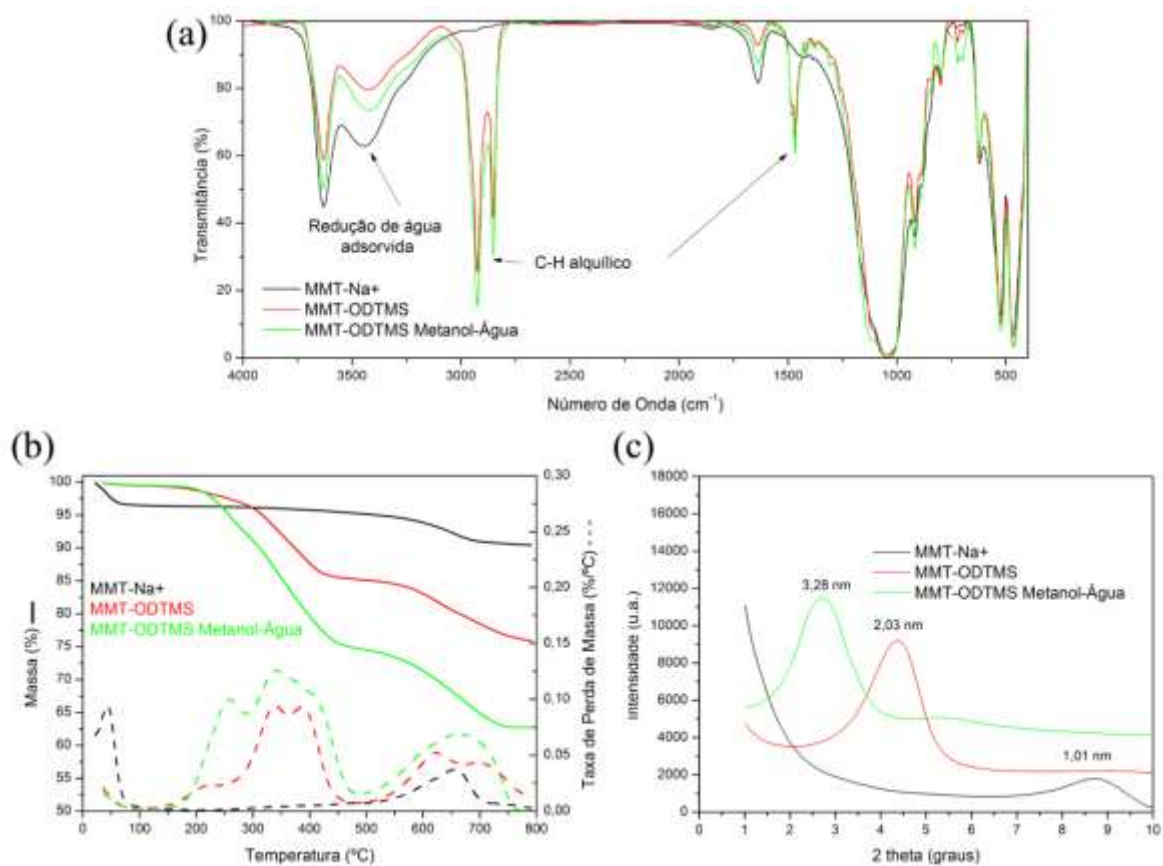


Figura 39. Caracterização da montmorilonita modificada com ODTMS: FTIR (a), TGA (b) e XRD (c)

A análise de difração de raios X mostra o elevado incremento da distância interplanar da argila modificada com ODTMS (**Figura 39** (c)). A distância interplanar da argila aumentou para 2,03nm na modificação em metanol, correspondendo a uma configuração em camada pseudotrimolecular das cadeias alquílicas do organosilano¹⁹¹. Neste caso, houve a intercalação das moléculas do organosilano, porém não é possível afirmar se o processo foi de troca iônica ou de graftização. Já na modificação na presença de água, o pico da difração de raios X foi deslocado

para um ângulo de $2,69^\circ$, correspondendo à uma distância d_{001} de 3,28nm. Este maior incremento também deve estar associado à condensação de moléculas de ODTMS, porém no interior das lamelas.

Desta forma fica evidenciada a possibilidade de intercalação de organosilanos com carga positiva. Outra observação que pode ser realizada com base nestes resultados é a dificuldade de caracterização da montmorilonita modificada com organosilanos na presença de água, pois além da possibilidade de graftização com a argila, os organosilanos podem sofrer condensação na parte interna e externa da MMT.

O terceiro organosilano utilizado foi o hidrocloreto de 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propil-trimetóxisilano (SATMS). Este composto é semelhante ao ODTMS, porém ao invés de possuir uma cadeia alquílica de 18 carbonos este organosilano possui o grupo estireno, que poderia ser utilizado em uma copolimerização com propileno¹⁹². Para evitar as reações secundárias do organosilano, a reação de modificação foi realizada apenas em metanol, utilizando uma quantidade de organosilano correspondendo a 1,3 vezes a CEC da MMT, temperatura de 60°C e 3 horas de reação.

A **Figura 40** apresenta os resultados da caracterização da MMT modificada com SATMS. Na análise de FTIR (**Figura 40** (a)) é possível observar o aparecimento dos picos associados a ligação C-H de carbono alquílico em 2970 e 2934cm^{-1} , bem como um ombro em 3070cm^{-1} correspondendo a ligação C-H de carbono aromático. Na análise de TGA é possível observar a incorporação de aproximadamente 5% de SATMS, o que corresponde a um teor de graftização de 12mEq/100g da argila. A **Figura 40** (c) apresenta o resultado de difração de raios X, onde é possível observar o aumento da distância interplanar da argila para 1,39nm correspondendo a uma configuração monocamada lateral do modificador.

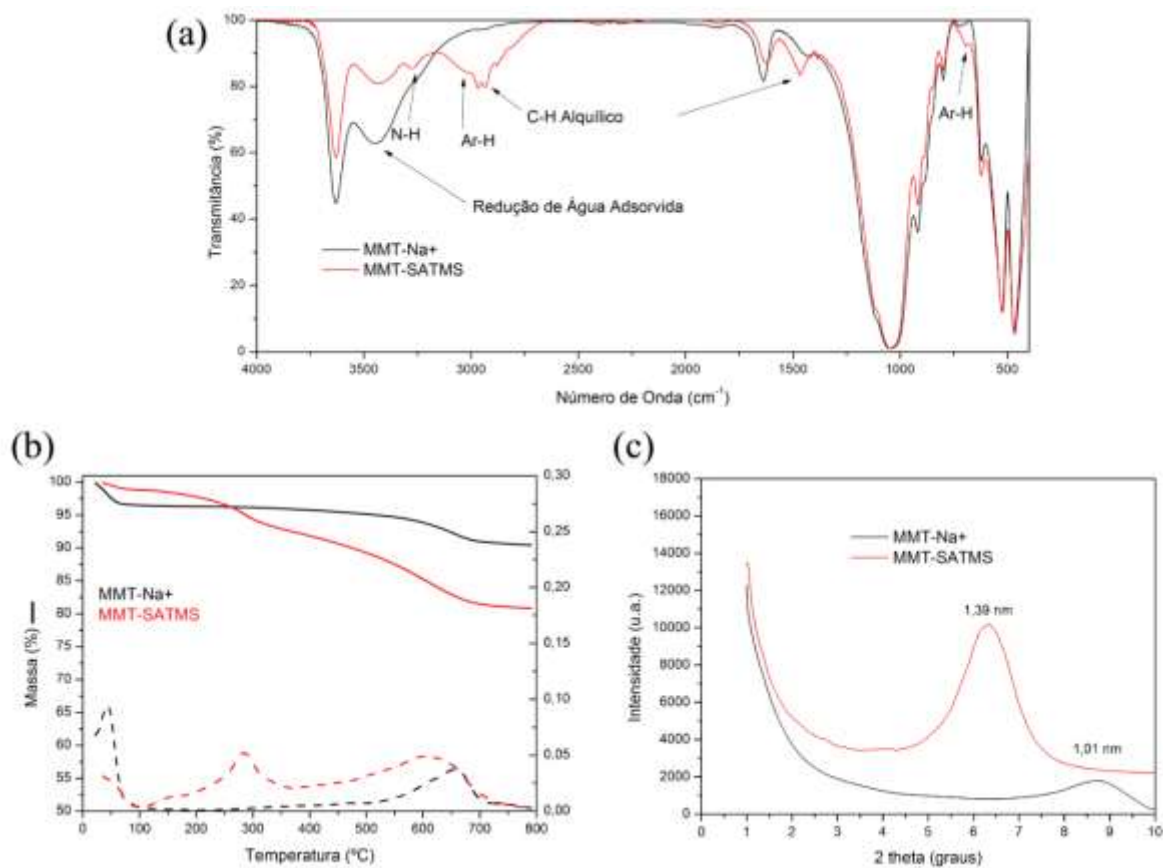


Figura 40. Caracterização da montmorilonita modificada com SATMS: FTIR (a), TGA (b) e XRD (c)

4.2.2 Modificações em Tolueno

O efeito do meio dispersante sobre a reação de graftização de organossilanos na montmorilonita foi estudado por Shanmugharaj e colaboradores¹⁹³. Em seu trabalho, os autores observaram um aumento da eficiência de graftização com o aumento da energia superficial do solvente. Porém, eles também observaram que a modificação em solventes com baixa energia superficial, como o tolueno por exemplo, resultavam no mesmo aumento da distância interlamelar da argila que solventes com elevada energia superficial, como a água. Os autores justificam os resultados em termos da contribuição dos componentes dispersivos e polares do solvente que controlam a graftização do silano na superfície e no interior da argila.

Em seu livro sobre agentes de acoplamento do tipo silano, Plueddemann¹⁸⁹ apresenta diversos resultados que demonstram o aumento da eficiência da silanização quando uma amina linear é utilizada como catalisador. Ele sugere que a adição de aminas deveria ser considerada para todas as aplicações de

organosilanos em solventes não aquosos. Considerando estes dois trabalhos, um novo conjunto de modificações da montmorilonita foi realizado, utilizando tolueno em ebulição (110°C) e 25mmol/L de butilamina como catalisador por 60 horas.

Os difratogramas de raios X das argilas modificadas em tolueno são comparados com aqueles das argilas modificadas em metanol na **Figura 41**. Observa-se que o silano OTMS não é capaz de intercalar no interior das lamelas, mesmo com a presença de catalisador e condições mais severas de reação. A amostra modificada com SATMS apresentou leve redução na distância interlamelar e alargamento do pico quando modificada em tolueno, indicando uma intercalação não homogênea nas lamelas da argila. O efeito de alargamento do pico também foi observado na amostra modificada com ODTMS, porém neste caso houve um deslocamento do pico para ângulos menores, indicando um aumento da distância interlamelar da argila quando tratada em tolueno.

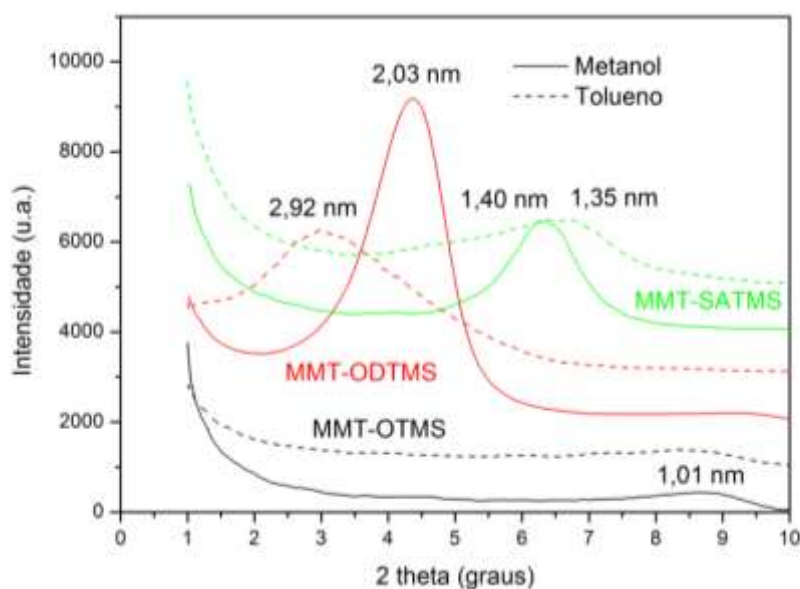


Figura 41. Comparativo da análise de difração de raios X das amostras de montmorilonita modificados com organosilanos em metanol e tolueno

O resultado da análise de TGA das amostras modificadas em tolueno é comparado àqueles preparados com metanol na **Figura 42**. Pode-se observar o aumento da perda de massa na região correspondente à degradação do modificador (entre 100 e 500°C) nas amostras modificadas em tolueno quando comparado com aquelas preparadas em metanol. É importante observar que mesmo a amostra

modificada com OTMS apresentou um leve aumento da perda de massa nesta região, embora não tenha sido observado aumento na distância interplanar na análise de difração de raios X (**Figura 41**). Provavelmente, apenas os grupos hidroxila das extremidades das lamelas reagiram com o organossilano. Estes resultados comprovam o aumento da eficiência de graftização quando se utiliza amina como catalisador.

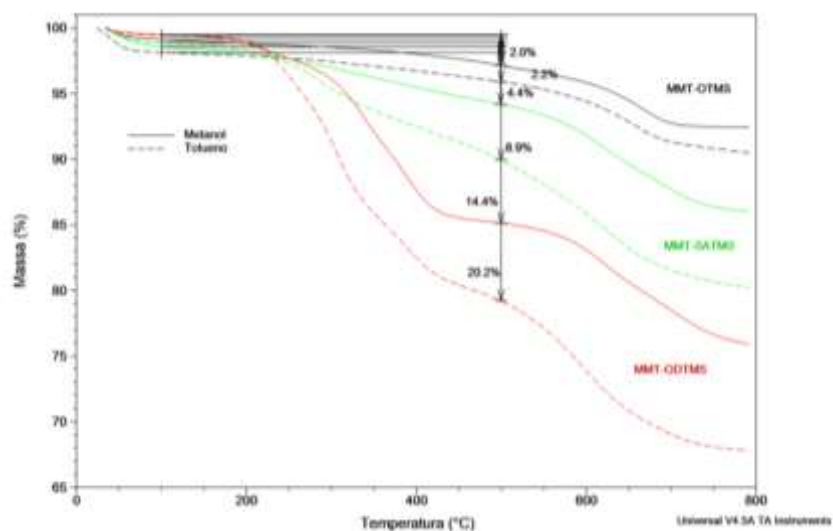


Figura 42. Comparativo da análise de TGA das amostras de montmorilonita modificados com organossilanos em metanol e tolueno

4.2.3 Modificação com Clorosilanos

Devido às baixas eficiências de graftização na argila obtidas com os metoxissilanos utilizados anteriormente, um monoclorossilano (7-octenildimetilclorosilano - 7ODCS) e um triclorossilano (7-octeniltriclorossilano - 7OTCS) contendo grupos funcionais vinílicos foram utilizados em reações de modificação da montmorilonita. Clorosilanos foram escolhidos pois estes são conhecidos como mais reativos que metoxissilanos, sendo estes mais reativos que etoxissilanos^{189,194}. Nesta parte do trabalho, foi avaliado também o efeito do catalisador. Para isto, as condições de reação para modificação da montmorilonita foram mantidas as mesmas dos experimentos anteriores (tolueno em ebulição com adição de uma quantidade de silano igual a 1,3 vezes a CEC da argila por 60h), porém foram realizadas reações com e sem a adição da butilamina como catalisador.

O efeito do uso de aminas como catalisador na reação de graftização de silanos com grupos SiOH de minerais foi estudado por Gun'ko e colaboradores¹⁹⁵. Os autores discutem que a reação de graftização ocorre através de uma reação de substituição eletrofílica e que a presença da amina estabiliza o estado de transição através da formação de uma ligação de hidrogênio de três centros, conforme apresentado na **Figura 43**, reduzindo a energia de ativação e aumentando a taxa de reação.

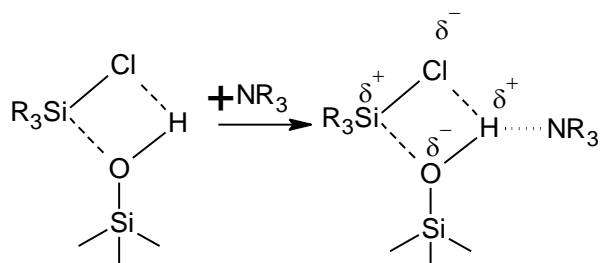


Figura 43. Efeito da amina sobre o estado de transição da reação de graftização de organosilanos e grupos silanóis de minerais

A **Figura 44** apresenta os resultados da análise de TGA da montmorilonita modificada com clorosilanos com e sem catalisador. É possível observar que ambos os clorosilanos não foram capazes de reagir com a montmorilonita na ausência do catalisador. Já na presença do catalisador, o clorosilano 7ODCS apresentou uma perda de massa de 8% na região de 100 – 500°C, representando um teor de graftização de 42mEq/100g de argila. O organosilano 7OTCS por sua vez, apresentou uma perda de massa de 16% nesta região, correspondendo a um teor de graftização de 78mEq/100g de argila. Aqui se observa a maior reatividade dos clorosilanos frente aos metoxisilanos, uma vez que o silano com três grupos reativos (7OTCS) apresentou a maior teor de graftização, sendo esta quantidade 1,5 e 3,0 vezes maior que a dos silanos ODTMS e SATMS, respectivamente, nas mesmas condições reacionais.

O menor teor de graftização obtido pelo 7ODCS pode ser justificada pela completa ausência de reações de condensação deste silano. Por possuir apenas um grupo reativo, há apenas duas reações possíveis para este silano: a reação de graftização ou a dimerização. Quando a graftização ocorre, a molécula de silano é fixada à argila e este comportamento pode ser verificado pela perda de massa na

região de 100-500°C na análise de TGA. Quando ocorre a dimerização, o dímero formado continua dissolvido no solvente e é removido durante a filtração. O silano 7OTCS, por sua vez, pode sofrer a reação de graftização com a argila e ainda condensar com até duas outras moléculas de 7OTCS. Assim um único ponto de ancoragem na superfície da argila pode conter múltiplas moléculas de 7OTCS condensadas, resultando em um maior teor de graftização.

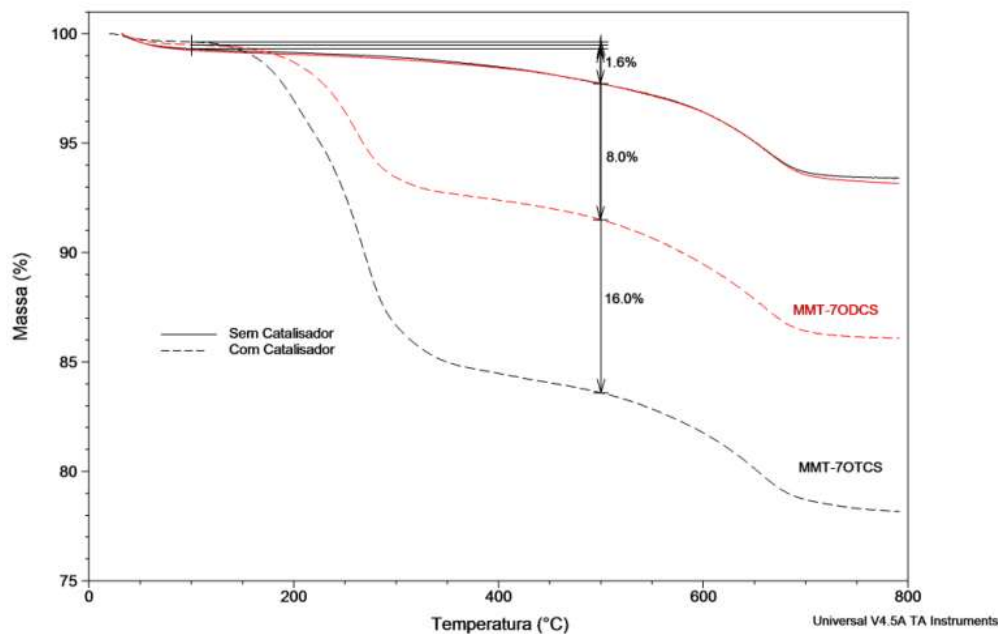


Figura 44. Análise de TGA da montmorilonita modificada com clorosilanos com e sem catalisador

Este efeito pode também ser observado na análise de difração de raios X das argilas modificadas com estes clorosilanos (**Figura 45**). A amostra modificada com 7OTCS apresentou uma distância interlamelar de 1,35nm enquanto a amostra MMT-7ODCS, cujo silano não pode sofrer condensação, apresentou uma altura de galeria de 1,28nm.

O espectro no FTIR da MMT modificada com 7OTCS é apresentado na **Figura 46**. Neste espectro é possível observar a presença dos picos característicos da ligação carbono hidrogênio alquílico, na região abaixo de 3000cm^{-1} , bem como um pico largo de baixa intensidade em 3060cm^{-1} correspondente à ligação C-H de carbono vinílico. É interessante notar também a presença de picos que indicam a presença da amina na argila modificada (3270 e 1382cm^{-1}), mesmo após sucessivas

lavagens durante o processo de filtragem. Estes picos estão presentes também na argila modificada com 7ODCS (não mostrado). Durante a graftização da argila pelo clorosilano, há a liberação de ácido clorídrico. A presença deste ácido pode levar a protonação da amina utilizada como catalisador, formando um sal de amônio. Este sal de amônio pode então intercalar na argila através de reação de troca iônica.

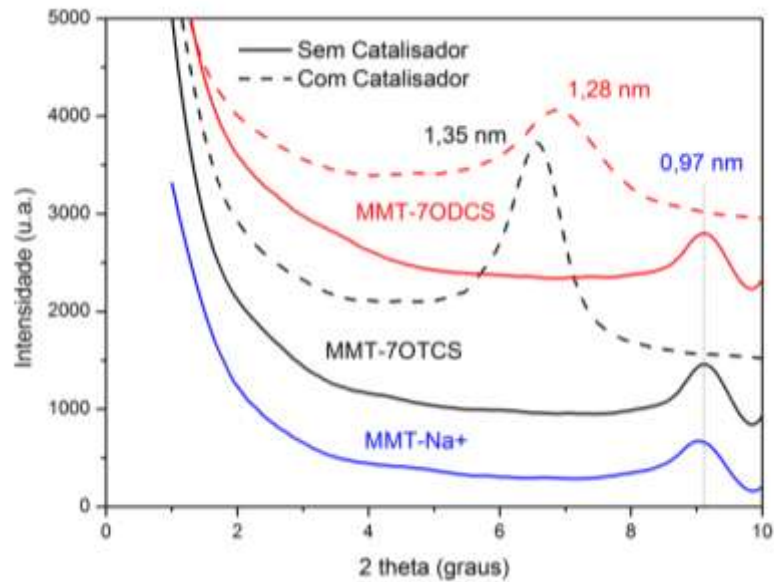


Figura 45. Difração de raios X da montmorilonita pura e modificada com organosilanos com e sem adição de catalisador

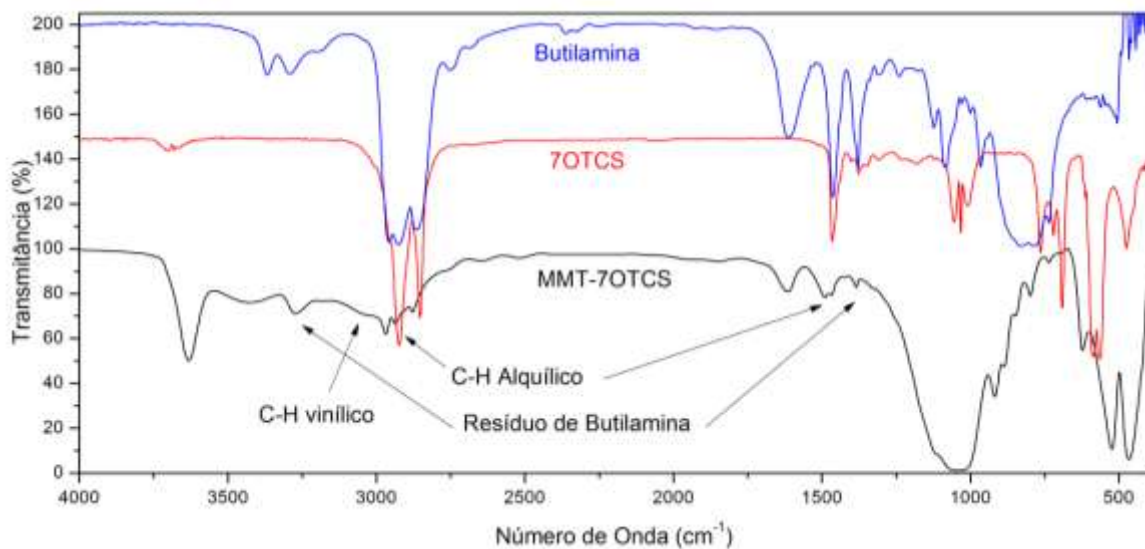


Figura 46. Espectro no infravermelho do catalisador, organosilano e argila modificada com organosilano

4.3 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS VIA POLIMERIZAÇÃO NA PRESENÇA DA ARGILA

Nesta seção o processo de obtenção de nanocompósitos PP/MMT via polimerização na presença da argila é discutido. Para isto, foram realizadas reações de polimerização do propeno utilizando-se catalisador Ziegler-Natta e as argilas montmorilonita modificadas com sais de amônio quaternário, fornecidas pela Southern Clay, e aquelas modificadas com organosilanos obtidas em tolueno com adição de catalisador, conforme descrito na seção anterior. O objetivo desta seção é a avaliação do tipo de modificador da argila sobre a performance do catalisador $MgCl_2/TiCl_4$ na polimerização do propeno na presença da argila, bem como as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos PP/MMT obtidos.

Todas as amostras foram polimerizadas nas mesmas condições (200mL de tolueno, 60°C, 4bar de propeno, 0,010mmol Ti, 2,00mmol de Al, 2 horas de reação), exceto onde indicado, sendo que as amostras são identificadas pelo tipo de argila adicionada à reação de polimerização. A amostra sem argila é identificada pela sigla PP.

4.3.1. Atividade do Catalisador

A cinética de polimerização dos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos é relativamente complexa e possui complicações para o seu estudo: são extremamente rápidas (a formação de uma única molécula de polímero leva de frações de segundo a alguns segundos), diferentes tipos de sítios ativos estão presentes e estes não são estáveis (diferentes sítios ativos apresentam velocidade de formação e a taxa de decaimento com o tempo diferentes)¹⁹⁶, além de efeitos de transferência de massa e calor que contribuem para a heterogeneidade do produto⁴⁰. Está longe do escopo deste trabalho discutir em detalhes os mecanismos e a cinética de polimerização dos catalisadores Ziegler-Natta. Porém, de uma forma simplificada, pode se dividir a reação de polimerização em quatro etapas: ativação do sítio ativo (geralmente através da reação do catalisador com o co-catalisador), iniciação de cadeia (o sítio ativo recebe uma molécula de monômero, produzindo uma molécula de polímero em crescimento), propagação de cadeia (ocorre o crescimento da cadeia polimérica através da adição de monômeros) e transferência

de cadeia (um agente de transferência libera a cadeia produzindo um sítio vago e uma molécula polimérica incapaz de crescer).

Neste trabalho, a atividade do catalisador foi monitorada durante o curso da polimerização através da medida do fluxo de monômero para o reator. O consumo de monômero durante as reações de polimerização é apresentado na **Figura 47**. O solvente foi previamente saturado com o monômero e o tempo zero corresponde à adição do catalisador ao reator. Em todas as reações as taxas de polimerização atingiram rapidamente um máximo, entre 5 e 8 minutos, e então gradualmente decaíram. No passado, este comportamento era normalmente associado ao comportamento da própria reação de polimerização: a baixa taxa de polimerização no início da reação era atribuída à etapa de iniciação (etapa lenta) e o decaimento da taxa de reação era associada ao retardo da difusão do monômero devido ao incremento da espessura da camada de polímero que circunda cada centro ativo^{197,198}.

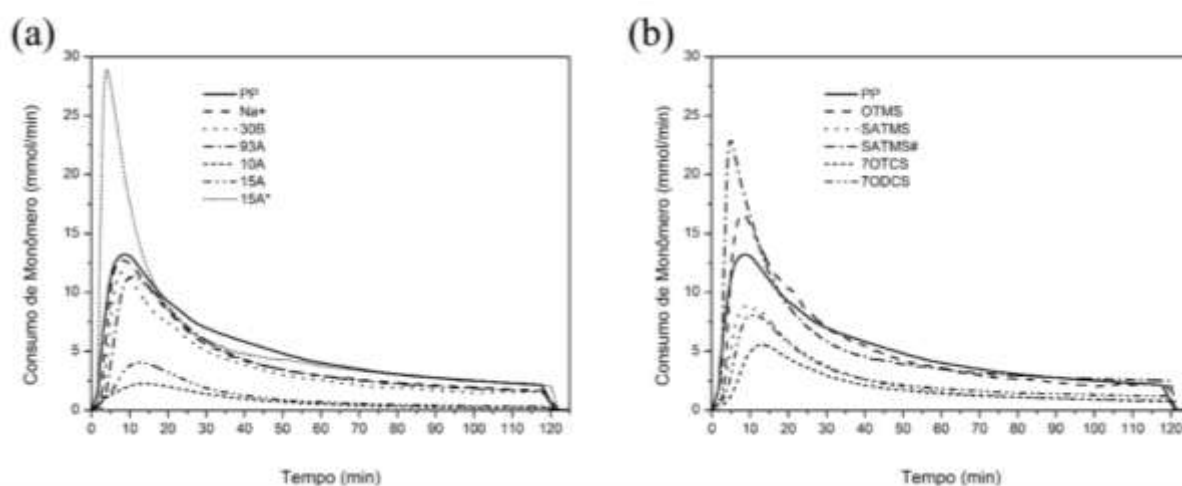


Figura 47. Cinética de reação das polimerizações de propileno contendo argilas modificadas com sais de amônio (a) e organosilanos (b) (*0,040mmol Ti; # - 0,020mmol Ti)

A tendência mais recente é interpretar a cinética de polimerização em termos do tempo de “vida” dos sítios ativos. Assim, no início da reação, os centros ativos do catalisador vão sendo formados pela reação do catalisador com o co-catalisador e então a taxa de consumo de monômero começa a aumentar, atingindo um máximo. Após este momento, a concentração de centros ativos gradualmente decresce levando à redução da taxa de reação¹⁹⁶.

Todas as reações de polimerização apresentaram o mesmo tipo de curva de consumo de monômero. A adição de algumas argilas ao meio reacional reduziram sensivelmente a atividade do catalisador.

A atividade catalítica foi calculada com base na produtividade de polímero produzido durante todo o tempo de reação e é apresentada na **Tabela V**. Devido à hidrofiliabilidade da montmorilonita natural, a presença de água na argila é uma fonte de preocupação durante a reação de polimerização, pois esta pode desativar o catalisador¹⁹⁹. Alguns autores sugerem que tratamentos térmicos em temperaturas de até 300°C são necessários para eliminação completa da água adsorvida na montmorilonita²⁰⁰. A modificação da argila com grupos hidrofóbicos pode contribuir para a redução da presença de água, assim como o tratamento da argila com compostos alquilalumínio que reagem fortemente com água. Embora neste trabalho a argila tenha sido seca em condições mais brandas (120°C por 2 horas sob vácuo), a montmorilonita sódica reduziu a produtividade em apenas 8% quando comparada a reação sem adição de argila (PP). Esta redução provavelmente está relacionada com a presença de grupos hidroxila presentes na estrutura da argila que envenenam o catalisador, uma vez que a argila modificada com OTMS, cujas hidroxilas reagiram com o organosilano, praticamente não apresentou redução da produtividade.

Todas as argilas modificadas apresentaram redução na produtividade e podem ser separadas em três grupos, baseando-se na capacidade de inchamento em tolueno, quantidade e estrutura do modificador, conforme apresentado na **Tabela VI**.

As argilas 10A e 15A provocaram severa redução da atividade catalítica, apresentando produtividade 81 e 77% menores, respectivamente, que a reação de polimerização sem adição de argila. Esta redução da atividade pode estar relacionada com a grande capacidade de inchamento destas argilas em tolueno observada tanto no teste de inchamento estático, como no dinâmico. Assim, as lamelas destas argilas ficam separadas umas das outras quando em suspensão em tolueno, expondo as superfícies da argila ao meio reacional. Nestas condições o alquilalumínio (co-catalisador) reagem com o modificador orgânico da argila, ficando indisponível para ativação dos centros ativos do catalisador. De fato, Lee *et al.*²⁰¹ observaram, por análise elementar e difração de raios X, que mais de 90% do teor

de modificador da argila Cloisite 25A (modificada com sal de amônio quaternário) foi removido após tratamento com alquilalumínio.

Tabela V. Atividade catalítica e teor de argila dos nanocompósitos preparados via polimerização na presença da argila

Reação	Rendimento (g de polímero)	Produtividade (kgPP/molTi.h)	Produtividade relativa (%) ¹	Fração inorgânica (%) ²	Teor de Argila (%m/m)
PP	27,3	1.309	100	0,5	-
Na+	25,2	1.209	92	5,6	6,0
30B	22,5	1.079	82	4,8	6,7
93A	20,7	994	76	4,7	7,2
10A	5,0	242	19	18,6	29,7
15A	6,3	303	23	13,7	23,8
15A*	31,2	375	29	2,8	6,7
OTMS	27,0	1.296	99	3,4	3,7
ODTMS	24,0	1.150	88	2,8	4,2
SATMS	14,4	690	53	8,5	10,4
SATMS [#]	19,4	465	35	6,3	7,7
7OTCS	10,1	483	37	11,7	14,9
7ODCS	16,0	768	59	5,4	6,2

0,01mmol de Ti; 2,00mmol de Al, 60°C; 4bar, 2 horas.

¹ - Em relação à reação sem argila;

².- determinado por TGA a 500°C;

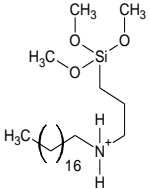
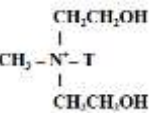
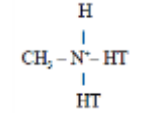
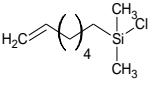
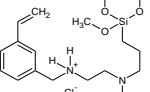
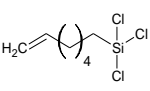
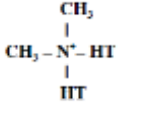
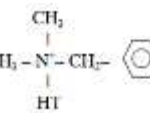
* - 0,040 mmol Ti;

- 0,020 mmol Ti.

Uma amostra com argila 15A utilizando 0,040mmol de Ti foi preparada para obtenção de nanocompósitos com menor teor de argila. Nestas condições (entrada 15A* na **Tabela V**), a relação [Al]:[Ti] seria ainda menor (a concentração de Ti é quatro vezes maior e supondo que a quantidade de co-catalisador que não reagiu com a argila seja o mesmo), porém o catalisador apresentou produtividade similar à apresentada nas amostras com argilas 15A e 10A utilizando 0,010mmol de Ti. O efeito da concentração de co-catalisador sobre a atividade de catalisadores Ziegler-Natta segue o seguinte padrão: começando com concentrações baixas, o aumento

da concentração de co-catalisador aumenta proporcionalmente a atividade catalítica até um ponto onde a atividade catalítica estabiliza¹⁹⁶. Entretanto para concentrações muito baixas ([Al]:[Ti] entre 1 a 15) esta proporcionalidade não é observada²⁰².

Tabela VI. Produtividade do catalisador e propriedades das argilas modificadas organicamente

Argila	Produtividade (%)	Estrutura do modificador	Quantidade de modificador (mEq/100g)	Inchamento Estático (mL)	Inchamento Dinâmico (mL)
ODTMS	88		43	3	7
30B	82		90	5	12
93A	76		90	3	50
7ODCS	59		47	3	4
SATMS	53		26	4	6
7OTCS	37		76	3	4
15A	23		125	14	50
10A	19		125	22	50

0,01mmol de Ti; 2,00mmol de Al, 60°C; 4bar, 2 horas.

As argilas 30B, 93A e ODTMS provocaram uma leve redução na produtividade, sendo esta redução de 18, 24 e 12%, respectivamente. A redução da atividade catalítica na presença das argilas 30B e ODTMS também pode ser

relacionada com a capacidade de inchamento em tolueno. Uma vez que estas argilas possuem inchamento limitado em tolueno, a capacidade do alquilalumínio reagir com os grupos orgânicos na superfície da argila é menor. Além disto, estas argilas possuem uma menor quantidade de modificador orgânico.

Embora a argila 93A não apresente inchamento no ensaio estático (3mL correspondem ao volume de 1g de argila adicionada no início do teste), esta argila apresentou grande capacidade de inchamento no ensaio dinâmico, sendo que o ensaio dinâmico guarda melhor relação com as condições de polimerização. Seguindo o pensamento a respeito do comportamento das argilas 10A e 15A, o modificador orgânico da argila 95A também estaria disponível para reagir com o co-catalisador, porém a quantidade de modificador nesta argila é cerca de 40% menor que nas argilas 10A e 15A.

As argilas contendo grupos vinílicos, capazes de copolimerizar com o propeno, levaram a uma redução intermediária da atividade do catalisador. Esta redução foi de 63, 47 e 41% para as argilas 7OTCS, SATMS e 7ODCS, respectivamente. Estas argilas possuem baixo teor de modificação e baixa capacidade de inchamento em tolueno, assim o consumo de co-catalisador não parece ser a razão para a redução da atividade catalítica. Talvez a participação dos grupos vinílicos em reação de copolimerização com o propeno possa ser a explicação para a atividade catalítica reduzida, uma vez que grupos volumosos ligados ao carbono vinílico reduzem a reatividade destes compostos devido ao aumento do impedimento estérico²⁰³.

4.3.2 Caracterização Estrutural do Polímero

O polipropileno obtido sem adição da argila apresentou distribuição de massa molecular monomodal, com massa molecular média numérica (M_n) de $29,2 \times 10^3$ g/mol e massa molecular média ponderal (M_w) de $157,0 \times 10^3$ g/mol resultando em uma polidispersão de 5,4. Esta elevada polidispersão é típica de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos devido a natureza multi-sítios deste catalisador.

A microestrutura do PP foi caracterizada através da análise de NMR de carbono 13 e o espectro da região das metilas desta amostra é apresentado na **Figura 48**. A atribuição dos picos referentes as sequências configuracionais foi

realizada com base no trabalho de Zambelli *et al.*²⁰⁴. O pico correspondente à pentade *mmmm* (configuração isotática) é o pico mais intenso e os picos menores correspondem as pentade *rrrr* (configuração sindiotática) e combinações de sequências *m* (meso) e *r* (racêmica). As integrais das pentades foram normalizadas e a isotaticidade média do PP, medida pela fração *mmmm*, foi de 61%.

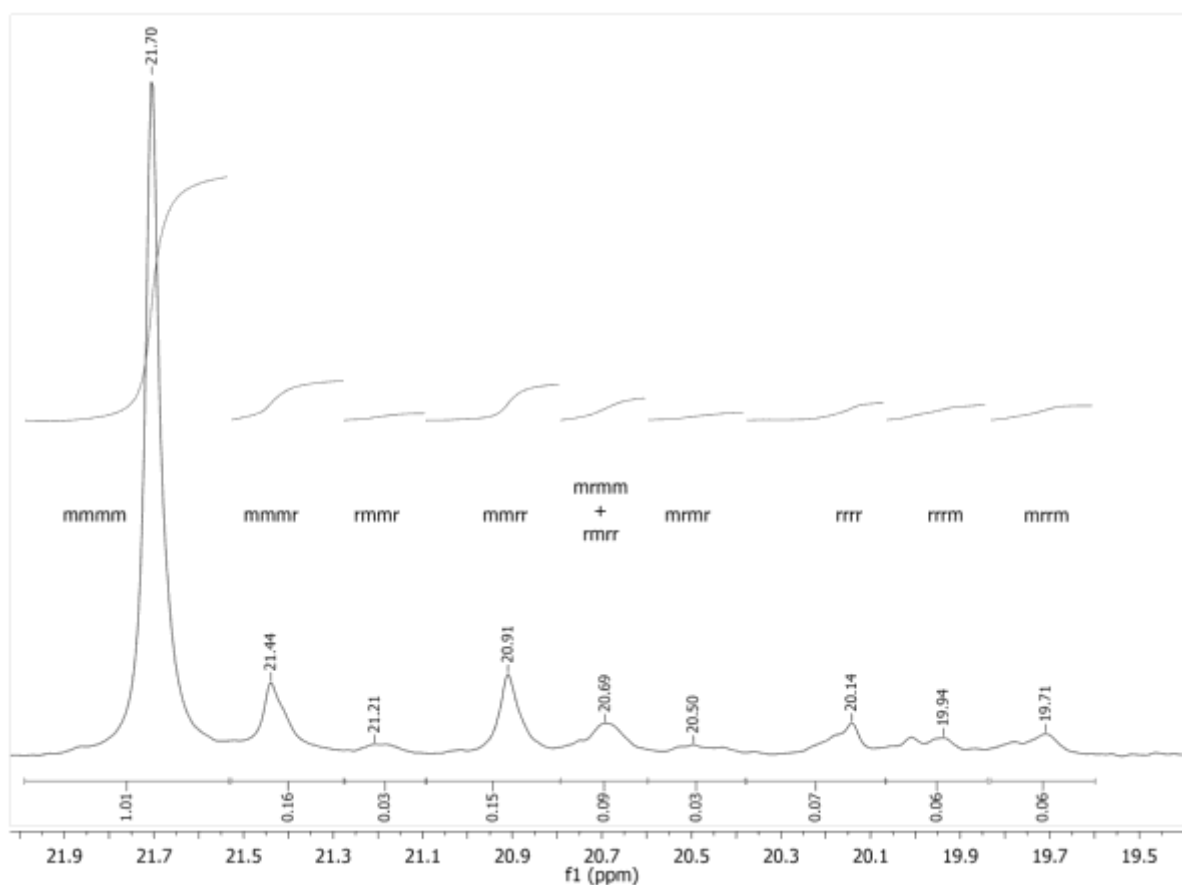


Figura 48. Espectro de NMR ^{13}C na região das metilas da amostra de PP obtido sem adição de argila

O índice de isotaticidade medido por FTIR, segundo a metodologia de Burfield *et al.*¹⁶², foi de 77%. Isto representa um erro de 26% quando comparado com aquele calculado para a fração da pentade *mmmm* medida por NMR. Entretanto, se o índice de isotaticidade determinado por NMR for expresso em percentual de tríades mm^G , o II desta amostra sobe para 72%, representando um erro de apenas

^G O índice de isotaticidade expresso em tríades mm é dado pela equação abaixo²⁰⁵:
 $mm = mmmm + mmmr + rmmr$

7%. Esta diferença se deve ao fato que os autores construíram a curva de calibração para FTIR utilizando os valores de índice de isotaticidade expressos em tríades *mm*.

Esta mistura de macromoléculas de PP com diferentes taticidades (frações isotáticas, atática e mesmo sindiotática) novamente é uma manifestação da natureza multi-sítio dos catalisadores Ziegler-Natta. O valor de índice de isotaticidade relativamente baixo está relacionado com a ausência do Modificador II. Estes modificadores, ou os produtos da reação dos modificadores com o co-catalisador, envenenam seletivamente os sítios não específicos do catalisador aumentando a fração de cadeias poliméricas isotáticas^{206,207}. Alguns Modificadores II também podem alterar os sítios estereoespecíficos e levar ao aumento da massa molecular média da fração isotática²⁰⁸.

A análise de NMR de carbono 13 também foi utilizada para caracterização das amostras de polímero obtidas com a adição da argila com grupos vinílicos. Os resultados de índice de isotaticidade (*mmmm*) foram levemente superiores ao PP sem adição de argila, ficando na faixa entre 63 e 72%. A **Figura 49** apresenta o espectro de NMR ¹³C da amostra 7OTCS na região de carbonos saturados. O espectro desta amostra é limpo, apenas com os sinais dos grupos metila (~21ppm), metileno (~46ppm) e metino (~28ppm), não sendo possível observar sinais que indicassem que a copolimerização do propeno com os grupos vinílicos do modificador tenha ocorrido (um pico esperado seria o sinal do carbono 6 do 7 octenilclorosilano, semelhante ao carbono 3 do 1-octeno, com deslocamento de aproximadamente 34ppm²⁰⁹).

Caso uma molécula de copolímero contendo propeno e o modificador tenha sido formada, é provável que esta seja insolúvel, uma vez que o modificador está ligado à superfície da argila. Assim, a análise de NMR em solução seria incapaz de detectar os sinais correspondentes à esta molécula.

Shin e colaboradores²¹⁰ sintetizaram nanocompósitos de PE/MMT via polimerização *in situ* utilizando um modificador vinílico (10-undecen-1-ol) ligado a superfície da argila. Para determinar se o modificador foi copolimerizado com PE, estes autores utilizaram extração com solvente para remover o polímero não ligado. Entretanto, mesmo a amostra que não continha o modificador vinílico apresentou polímero que não foi capaz de ser extraído.

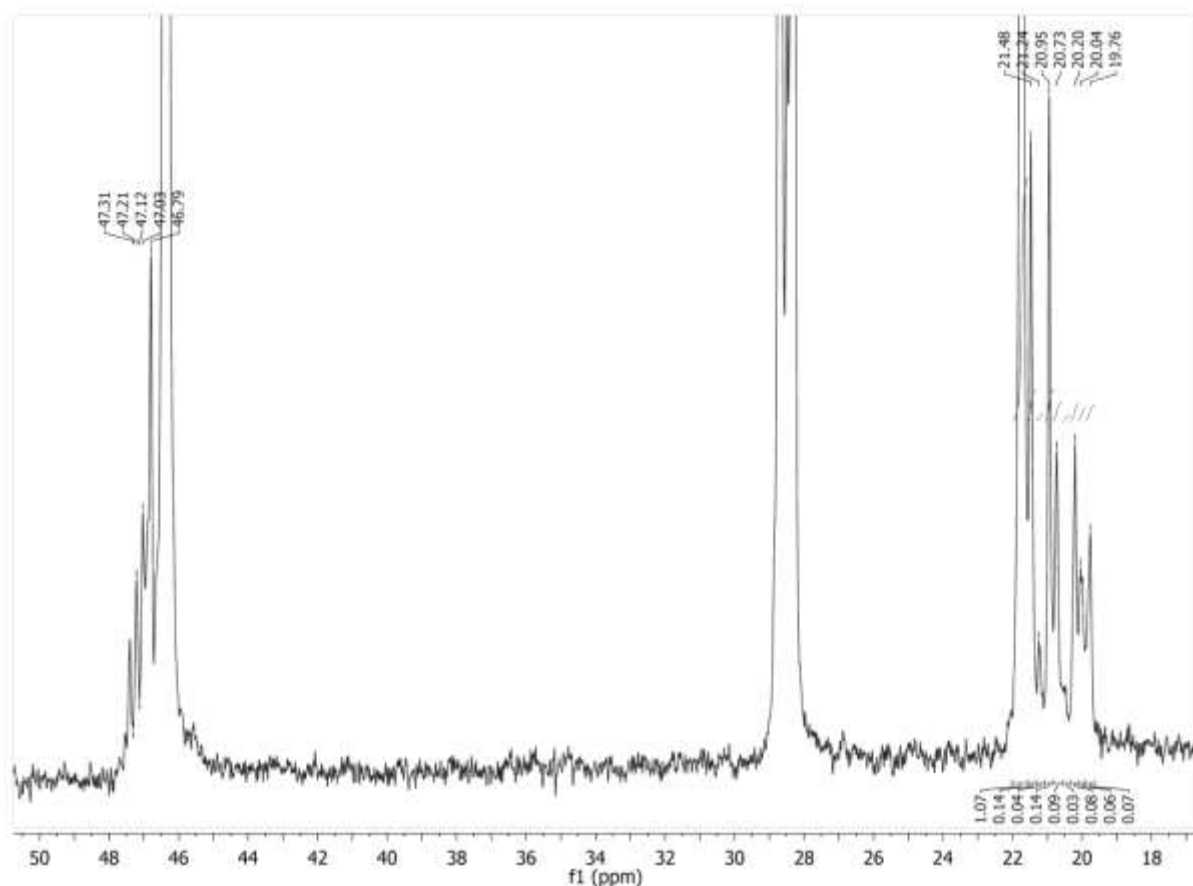


Figura 49. Espectro de NMR ^{13}C na região de carbono saturado da amostra 7OTCS

Essa técnica também foi utilizada no presente trabalho, entretanto o mesmo problema foi encontrado: amostras que não continham modificador vinílico apresentaram elevado teor de polímero não extraível. Talvez a utilização de NMR no estado sólido seja uma opção para caracterização inequívoca da ocorrência de copolimerização.

4.3.3 Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos

As propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos via polimerização na presença da argila foram analisadas por DSC e são apresentadas na **Tabela VII**. A montmorilonita promoveu um leve aumento na temperatura de cristalização (T_c) do PP quando as argilas Na^+ e aquelas contendo modificador copolimerizável foram utilizadas. Este aumento da temperatura de cristalização é relacionado à atividade nucleante da argila, entretanto diversos trabalhos têm sugerido que a montmorilonita somente apresenta atividade nucleante quando há forte interação entre a argila e a

matriz polimérica, geralmente devido à presença de um compatibilizante^{94,211}. Este aumento na T_c poderia ser uma indicação indireta que houve alguma copolimerização entre o propeno e o modificador vinílico. Assim, a formação de uma cadeia de PP copolimerizada com o grupo vinílico do modificador leva à formação de um compatibilizante que está fortemente ligado a superfície da argila, uma vez que este foi ancorado à superfície da argila através da reação de graftização do grupo silano com a superfície da argila. Entretanto, caracterizações adicionais seriam necessárias para suportar esta proposição.

Tabela VII. Propriedades térmicas dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila

Polimerização	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidade
PP	111	156	51,4	25
Na+	114	150	44,3	23
30B	110	152	63,8	33
93A	111	156	43,5	22
10A	112	151	36,6	25
15A	111	156	41,7	25
15A*	111	156	47,0	24
OTMS	112	156	31,5	16
ODTMS	111	157	55,7	28
SATMS	116	151	44,7	24
SATMS [#]	115	151	55,2	29
7OTCS	114	152	42,9	24
7ODCS	117	153	52,4	27

¹ - Corrigida para a fração mássica de polímero;

* - 0,040 mmol Ti;

- 0,020 mmol Ti.

A reduzida isotaticidade do polímero obtido, conforme apresentado anteriormente, se manifesta na baixa cristalinidade e ponto de fusão (T_m) destes materiais quando comparados a polipropilenos comerciais de alta isotaticidade

(isotaticidade - $mmmm >95\%$, $T_m - 160-166^\circ\text{C}$ e cristalinidade 45-60%)^{212,213}. Os resultados são apresentados na **Tabela VII**.

A adição das diferentes argilas não alterou de forma significativa a cristalinidade do PP, exceto no caso da argila 30B que provocou um importante aumento na cristalinidade. Neste caso, o sal de amônio quaternário pode ter sido removido da superfície da argila e os grupos OH deste podem ter envenenado centros ativos de baixa isoespecificidade, da mesma forma que um Modificador II, aumentando assim a proporção de cadeias de PP com maior isotaticidade e consequentemente maior cristalinidade.

A **Figura 50** apresenta as endotermas de fusão dos materiais obtidos via polimerização na presença da argila. Nestas curvas é possível observar dois picos de fusão em torno de 150 e 156°C na amostra sem argila e nos nanocompósitos. A presença destes picos poderia estar relacionada com diferentes formas cristalinas do PP. Entretanto, apenas a forma cristalina α foi observada na análise de difração de raios X, conforme apresentado na **Figura 51** (os picos referentes às formas β e γ não foram observados). De Rosa *et al.*²¹⁴ relacionam a presença de dois picos nas endotermas de fusão com a presença de frações de PP com diferente estereoregularidade. A fração isotática do PP forma cristais do tipo α puro e funde à temperatura mais elevada, enquanto as frações com maior quantidade de defeitos cristalizam na forma α/γ desordenada.

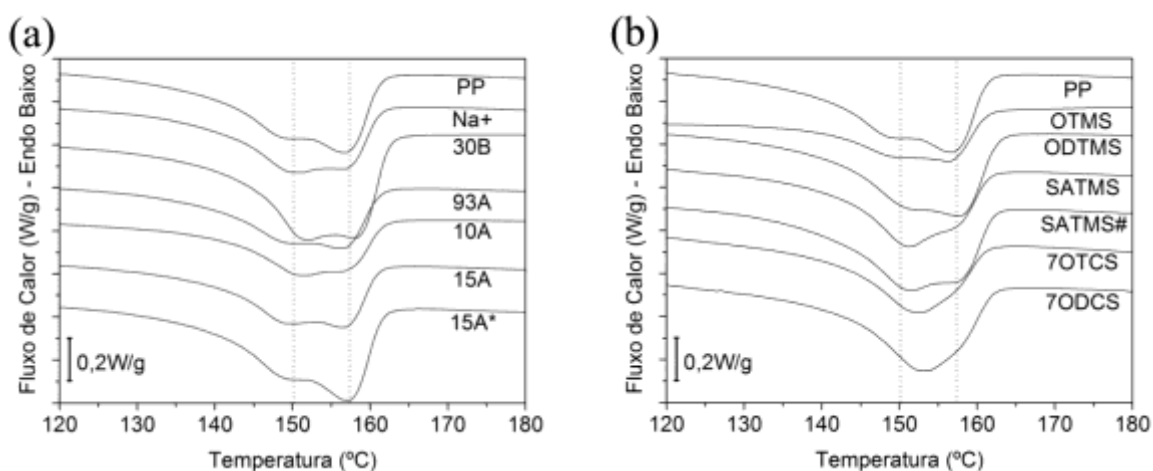


Figura 50. Curvas de DSC durante a fusão dos nanocompósitos de PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila (argilas com sais de amônio (a) e organosilanos (b))

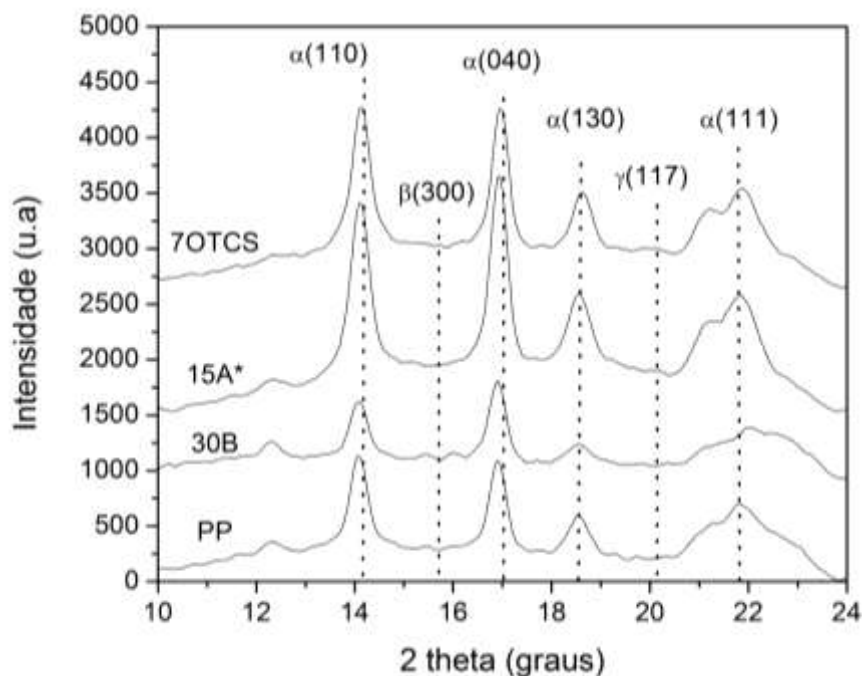


Figura 51. Difração de raios X das amostras das amostras obtidas via polimerização na presença da argila (atribuição dos picos segundo Yuan *et al.*²¹⁵ e De rosa *et al.*²¹⁴)

4.3.4 Morfologia da Partícula de Polímero

Neste trabalho, a reação de polimerização iniciou quando as partículas de catalisador foram adicionadas ao reator. A fase contínua do reator continha o monômero dissolvido em um solvente inerte (tolueno). Nestas condições o monômero deve difundir através da camada limite e dos poros da partícula do catalisador para atingir os sítios ativos onde a polimerização ocorre. O polímero é rapidamente formado e a fração estereoregular cristaliza na superfície e poros do catalisador. A partir deste ponto o monômero deve adsorver e difundir através desta camada de polímero para atingir os sítios ativos. Como uma considerável fração de PP de baixa estereoregularidade foi formada, é de se esperar que pelo menos parte desta fração esteja dissolvida no meio reacional.

Alguns modelos têm sido utilizados para descrever o comportamento da partícula de catalisador nestas condições, tais como: núcleo sólido¹⁹⁷, fluxo de polímero²¹⁶ e multi-grão⁴⁰, sendo o último o modelo que descreve de maneira mais detalhada os fenômenos ocorrendo durante a polimerização com catalisadores Ziegler-Natta suportados. De acordo com este modelo (**Figura 52**), a partícula de

polímero é formada por uma aglomeração de micropartículas, sendo que cada micropartícula consiste de um fragmento da partícula inicial de catalisador, com todos os sítios ativos presentes na superfície externa. Assim, durante a polimerização, o monômero difunde através das macro e micropartículas para os sítios ativos na superfície dos fragmentos onde, efetivamente, ocorre a polimerização. As novas cadeias de polímero formadas empurram as camadas de polímero formadas anteriormente, aumentando o raio da micropartícula e conseqüentemente o tamanho da macropartícula⁴⁰. Como não há interação entre as partículas durante a polimerização, cada uma se comporta como um microreator e o tamanho final das partículas está relacionado com a atividade do catalisador.

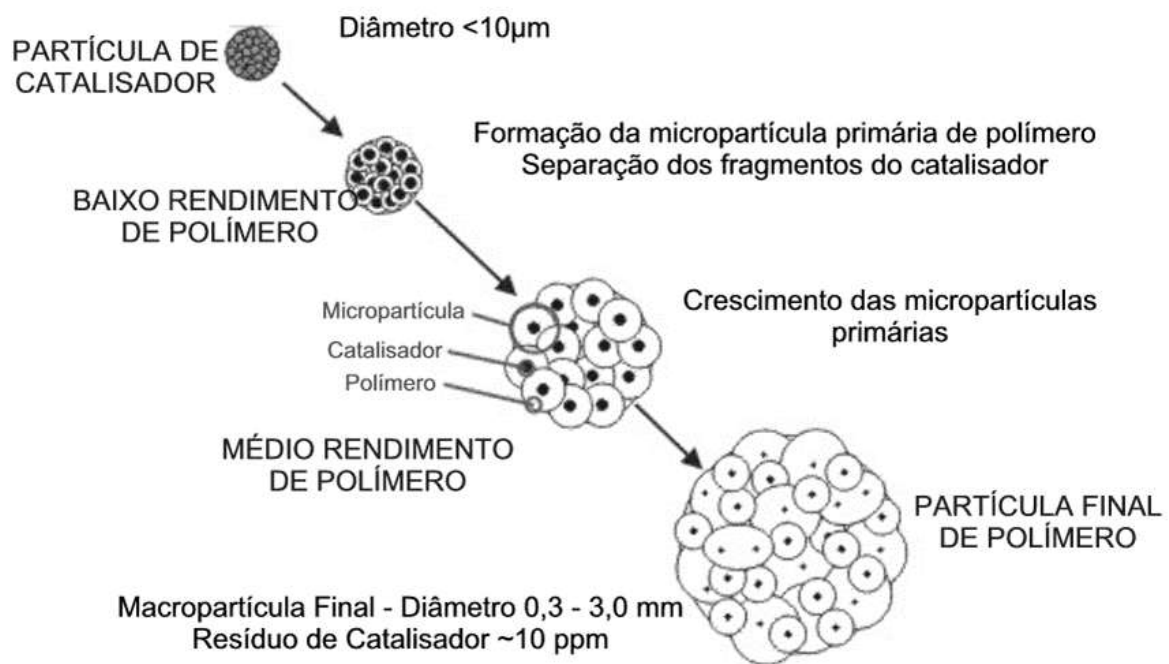


Figura 52. Esquema do crescimento da partícula de polímero segundo o modelo multi-grão (adaptado de McKenna e Soares⁴⁰)

Frações do conteúdo do reator (catalisador, polímero, argila e solvente) foram retiradas à diferentes tempos de polimerização para examinar o comportamento da partícula de catalisador durante a polimerização na presença da argila. Após secagem, este material foi embutido em resina epóxi e cortes ultrafinos foram obtidos por crioultramicrotomia. A morfologia destas partículas foi então observada por TEM.

A **Figura 53** apresenta as imagens de TEM obtidas da amostra 15A. No início da reação de polimerização, apenas a partícula de catalisador e argila estão presentes (**Figura 53 (a)**). Conforme o tempo de reação avança, o PP vai sendo formado e partícula de catalisador aumenta o seu tamanho (**Figura 53 (b)**). Em tempos maiores, a fração de polímero atático passa a ser considerável e a argila começa a se dispersar nesta fração (**Figura 53 (c) e (d)**). Provavelmente o mecanismo de dispersão envolvido seja o mesmo da intercalação em solução, uma vez que ambos, argila e PP atático, encontram-se em solução no reator durante a polimerização.

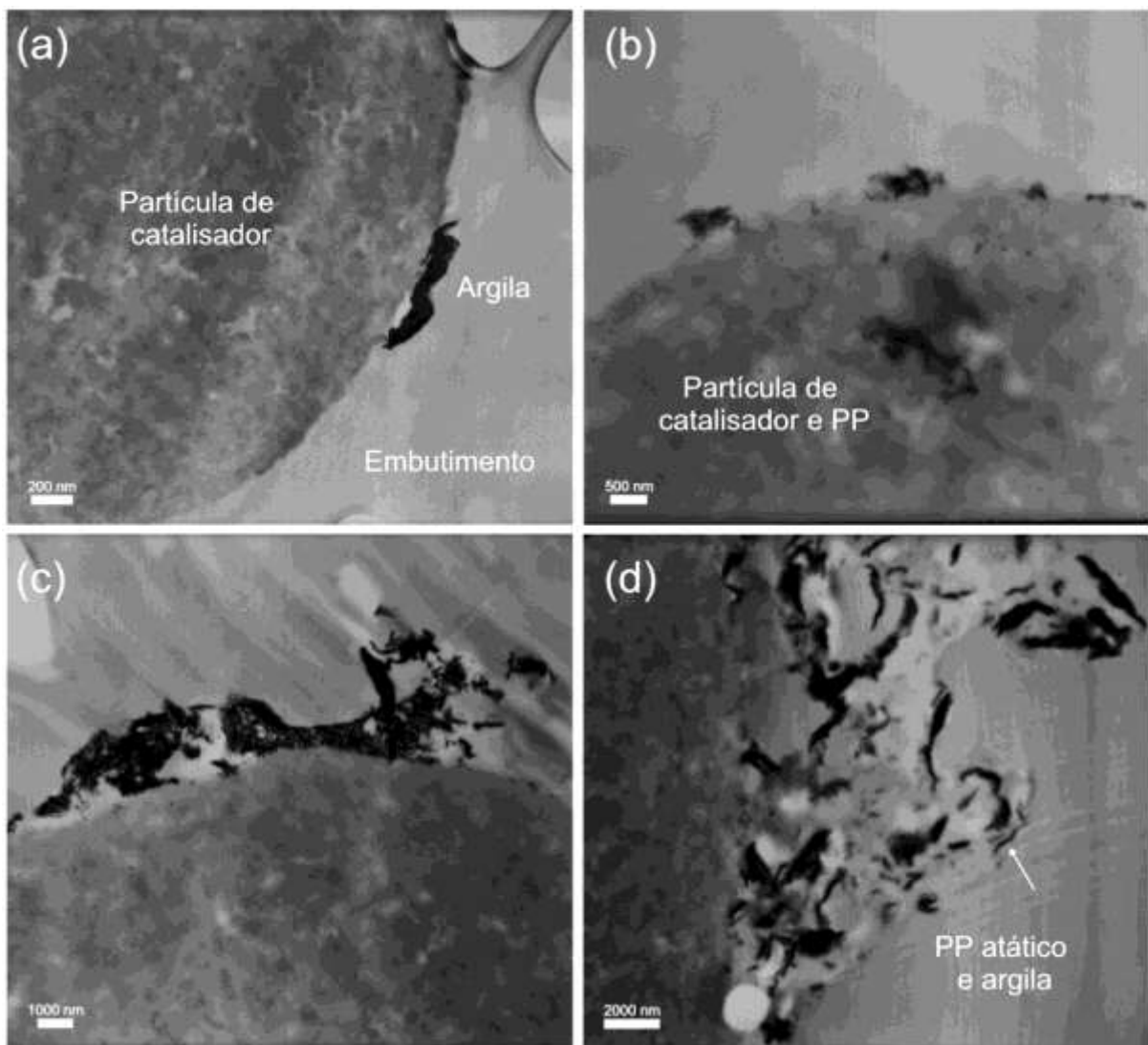


Figura 53. Imagem de TEM da seção transversal da partícula de catalisador e argila 15A no início da polimerização (a) e após 10 (b), 20 (c) e 40 minutos (d)

O comportamento da partícula de catalisador durante a polimerização na presença da argila 93A é apresentado na **Figura 54**. A evolução da morfologia nestas condições é bem semelhante ao comportamento observado na presença da argila 15A: o polímero é formado conforme a polimerização avança, sendo que o PP estereorregular provoca o aumento da partícula de catalisador e a fração solúvel do polímero é responsável por dispersar a argila.

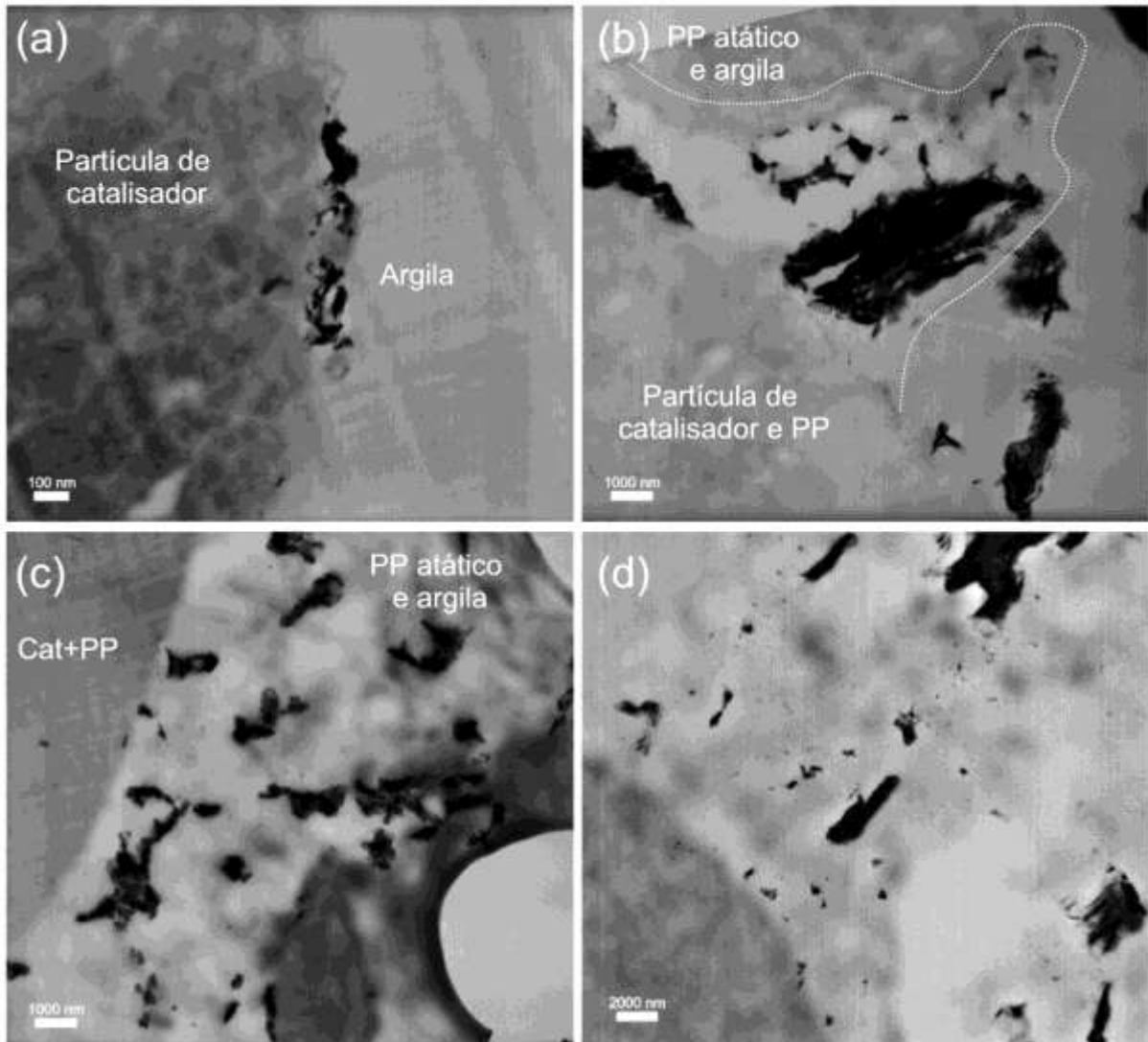


Figura 54. Imagem de TEM da seção transversal da partícula de catalisador e argila 93A no início da polimerização (a) e após 10 (b), 20 (c) e 40 minutos (d)

Como o catalisador apresentou atividade catalítica superior na presença argila 93A quando comparada com a argila 15A, a velocidade de formação de polímero

(tanto a fração isotática quanto a fração atática) na presença desta argila é maior. Assim, o tamanho da partícula de catalisador e a quantidade de PP atático é maior para o mesmo tempo de reação.

As **Figura 55, 56 e 57** apresentam detalhes da morfologia das partículas de polímero, observadas por SEM, após o tempo total das reações de polimerização para os materiais obtidos com produtividade alta, média e baixa, respectivamente. Estas imagens apresentam em detalhe a morfologia das micropartículas primárias do catalisador, sendo que uma partícula de polímero possui tamanho na escala de milímetros é composta por diversas micropartículas primárias.

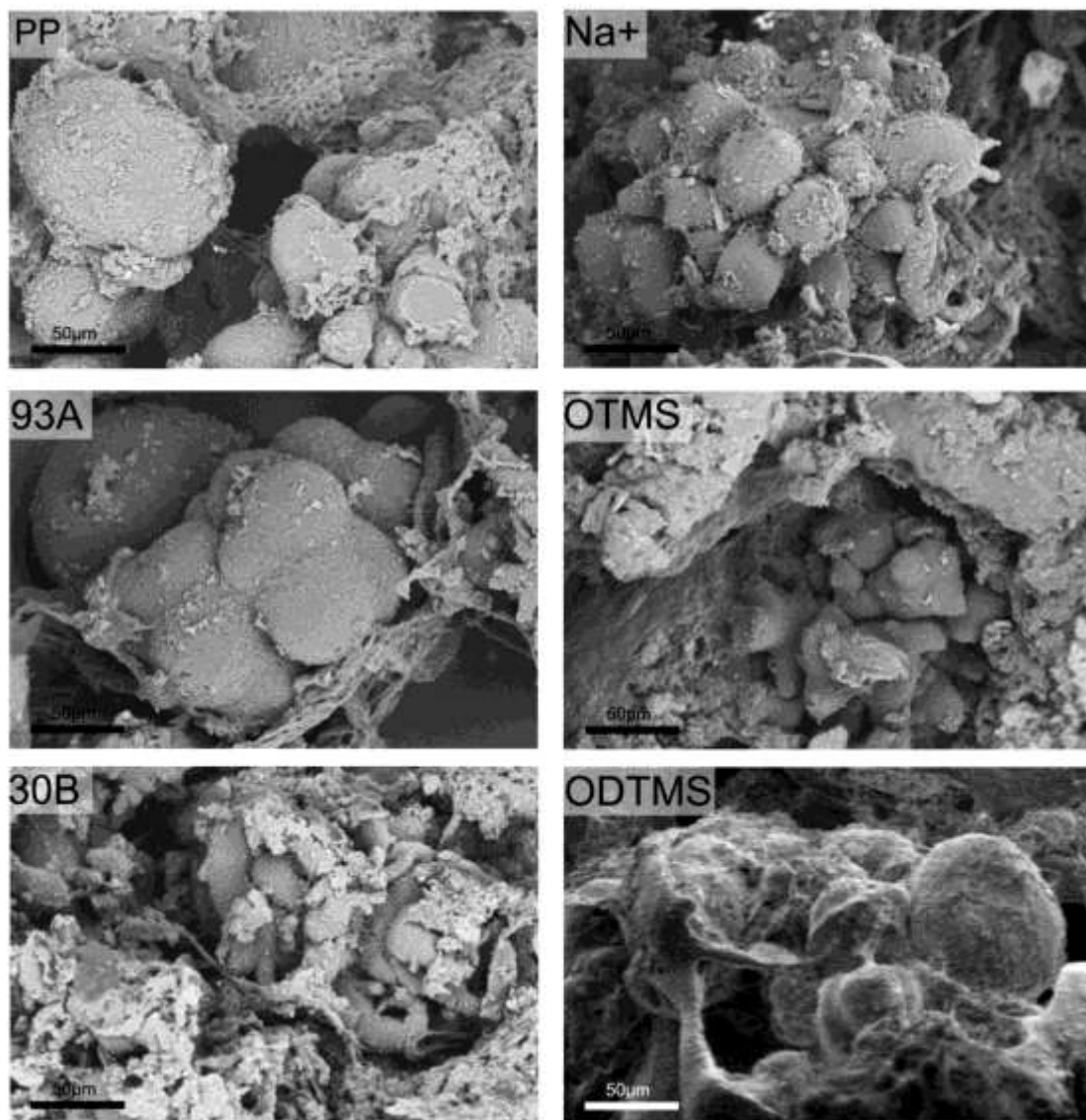


Figura 55. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de polímero obtidas via polimerização na presença da argila com alta produtividade

Quando a atividade do catalisador foi elevada (Na⁺, OTMS, 30B, 93A e ODTMS), as micropartículas primárias obtidas apresentaram diâmetro de aproximadamente 30-50µm com algumas estruturas disformes compostas por frações de PP atático. O tamanho das micropartículas nestas amostras é semelhante aquele observado na partícula de polímero obtido na ausência de argila (PP). Embora a amostra polimerizada com argila 30B tenha apresentado bom rendimento e uma cristalinidade maior que as demais amostras, esta amostra apresentou grande fração de material disforme e praticamente não apresentou partículas esféricas.

Os materiais preparados com a adição das argilas funcionalizadas com grupos copolimerizáveis apresentaram micropartículas primárias esféricas com diâmetro entre 20 e 25µm, conforme apresentado na **Figura 56**. Este menor diâmetro de partícula é consequência da menor atividade do catalisador quando estas argilas estão presentes no meio reacional.

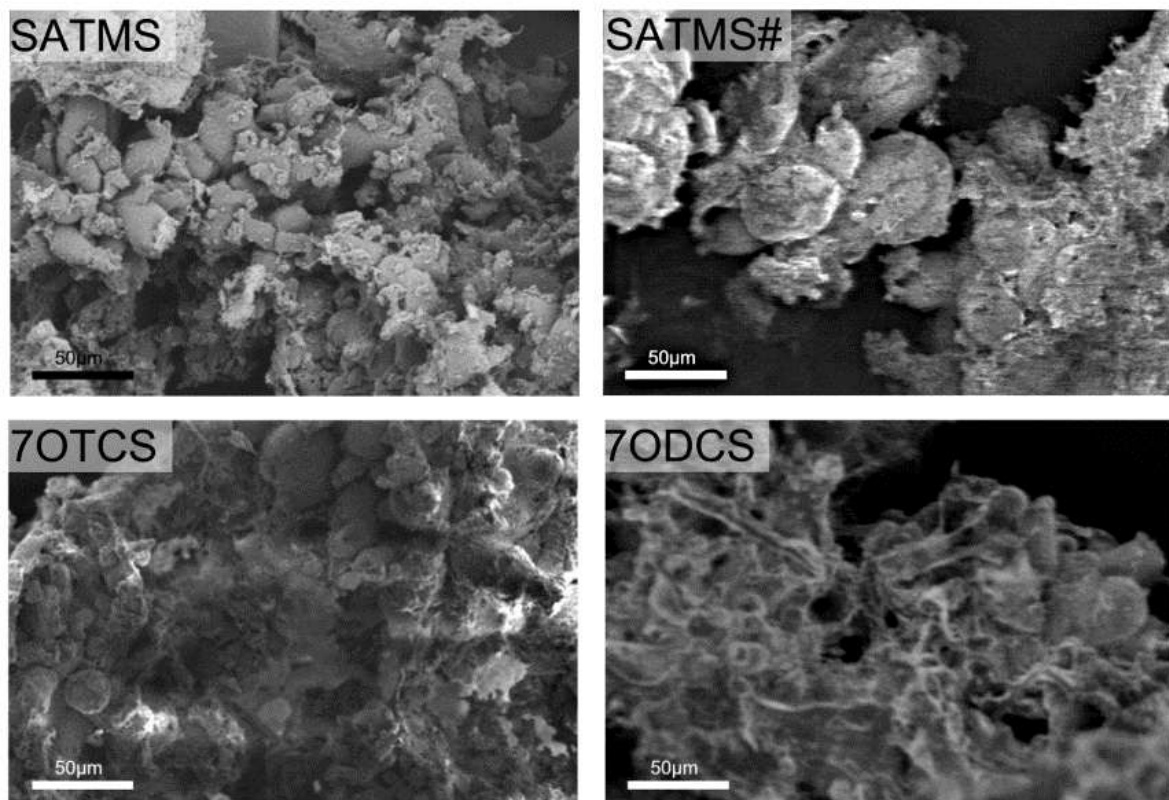


Figura 56. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de polímero obtidas via polimerização na presença da argila com média produtividade

As argilas com grande capacidade de inchamento e excesso de modificador (15A e 10A) apresentaram produtividade relativa de 23 e 19%, respectivamente. Assim, as micropartículas primárias obtidas na presença destas argilas foram pequenas esferas de diâmetro aproximado entre 10 e 15 μm , conforme apresentado na **Figura 57**.

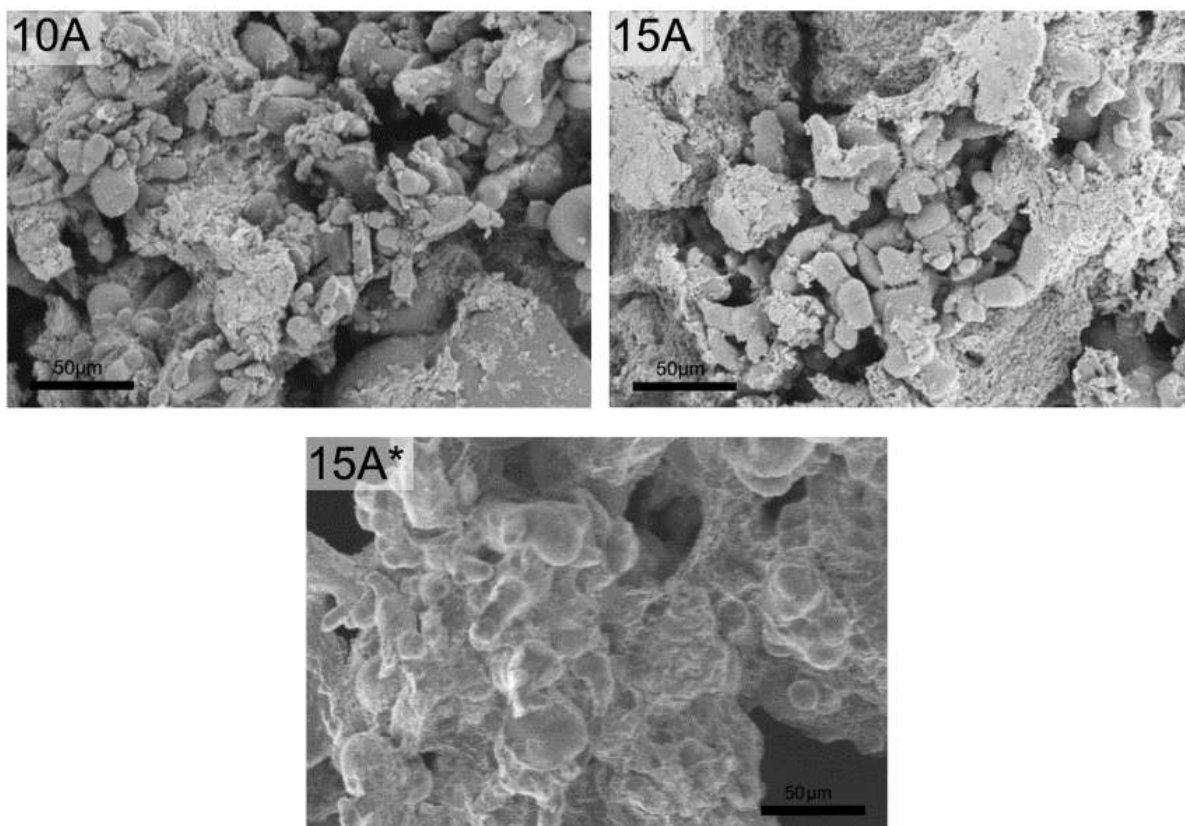


Figura 57. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de polímero obtidas via polimerização na presença da argila com baixa produtividade

Embora a polimerização da amostra 15A* tenha resultado em rendimento de polímero próximo aquele obtido na reação sem adição de argila, esta amostra apresentou micropartículas primárias com tamanho semelhante aos encontrados nas amostras 15A e 10A. Este comportamento se justifica pelo fato de que a amostra 15A* precisou de uma quantidade de catalisador 4 vezes maior que a amostra sem argila para obter a mesma quantidade de polímero. Isto significa que o catalisador apresentou produtividade relativa semelhante à observada nas amostras 15A e 10A, resultando em micropartículas primárias com tamanho semelhantes.

4.3.5 Morfologia dos Nanocompósitos

Os difratogramas de raios X de todas as argilas e os respectivos nanocompósitos são apresentados na **Figura 58**. O pico de difração correspondendo ao plano 001 da montmorilonita foi utilizado para calcular a distância interlamelar da argila utilizando a lei de Bragg. A partir destes resultados é possível observar que nenhuma das argilas apresentou intercalação das cadeias de polímeros. Na verdade, praticamente todas as argilas apresentaram picos mais largos e deslocados para ângulos maiores (menor distância interlamelar).

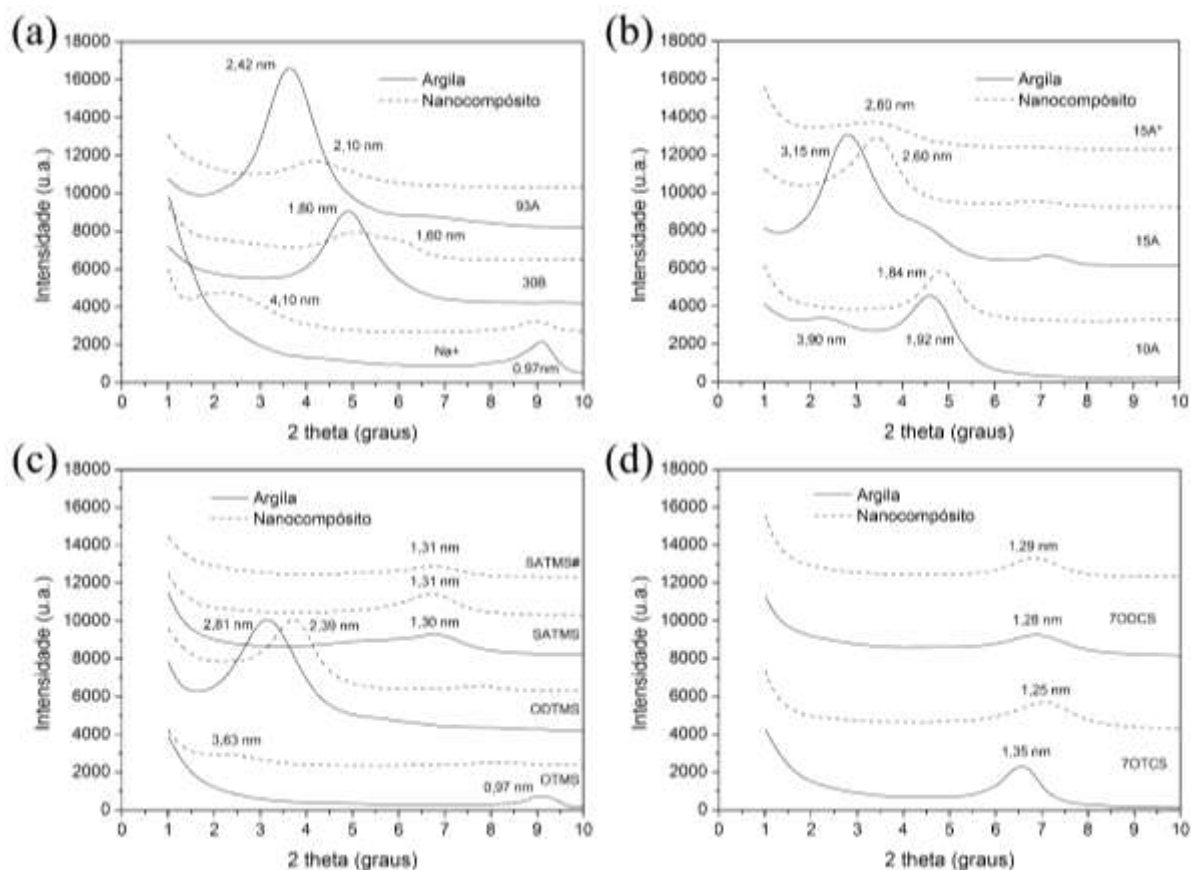


Figura 58. Análise de difração de raios-X das argilas puras e respectivos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila

Este comportamento está relacionado com a ausência de grupos polares nas cadeias de polipropileno e sua inerente hidrofobicidade, o que as torna incompatíveis com a MMT. De acordo com estudos teóricos desenvolvidos por Vaia e Giannelis¹⁵³ e Balazs *et al.*²¹⁷, mesmo que estruturas de montmorilonita intercalada com polímeros apolares sejam obtidas, estas estruturas são termodinamicamente

instáveis. Alexandre *et al.* observaram experimentalmente este comportamento em nanocompósitos de PE/MMT obtidos via polimerização *in situ*²¹⁸. Esses autores obtiveram nanocompósitos esfoliados que não apresentavam pico de difração do plano 001 da argila. Porém, a argila voltou a se aglomerar após a fusão do material para moldagem por compressão.

Como a fusão do polímero é inerente à praticamente todos os processos utilizados na manufatura de PP nos seus produtos, a reaglomeração das partículas de argilas nos nanocompósitos de poliolefinas obtidos sem adição de agente compatibilizante continua a ser um desafio. Huang e colaboradores²¹⁹ reportaram um procedimento de funcionalização *in situ* para aumentar a estabilidade de nanocompósitos de polietileno/montmorilonita preparados por polimerização *in situ*. Embora o procedimento reportado por estes autores seja trabalhoso, ele foi efetivo para aumentar a estabilidade dos nanocompósitos durante o processamento.

O nível de dispersão das argilas em amostras que foram previamente homogeneizadas em extrusora foi estudado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e os resultados são apresentados na **Figura 59**. Os nanocompósitos preparados com argila não modificada (Na⁺) apresentaram aglomerados sem indicação de esfoliação devido ao caráter hidrofílico desta argila. O modificador da argila 30B possui uma cadeia alquílica longa e dois grupos hidroxila. A presença destes grupos hidroxila influenciou negativamente a dispersão da MMT no polipropileno, conforme mostrado pela imagem de TEM.

As argilas modificadas com grupos copolimerizáveis (SATMS, 7OTCS e 7ODCS) não apresentaram boa dispersão na matriz de PP, formando aglomerados com poucas lamelas esfoliadas. Este resultado pode ser relacionado à baixa quantidade de graftização associada ao curto comprimento da cadeia do modificador orgânico, conforme discutido anteriormente. Desta forma, embora seja possível que haja a formação de copolímeros entre o modificador desta argila e o propeno, estas argilas possuem um caráter muito hidrofílico, o que as tornam incompatíveis com uma matriz hidrofóbica como o polipropileno.

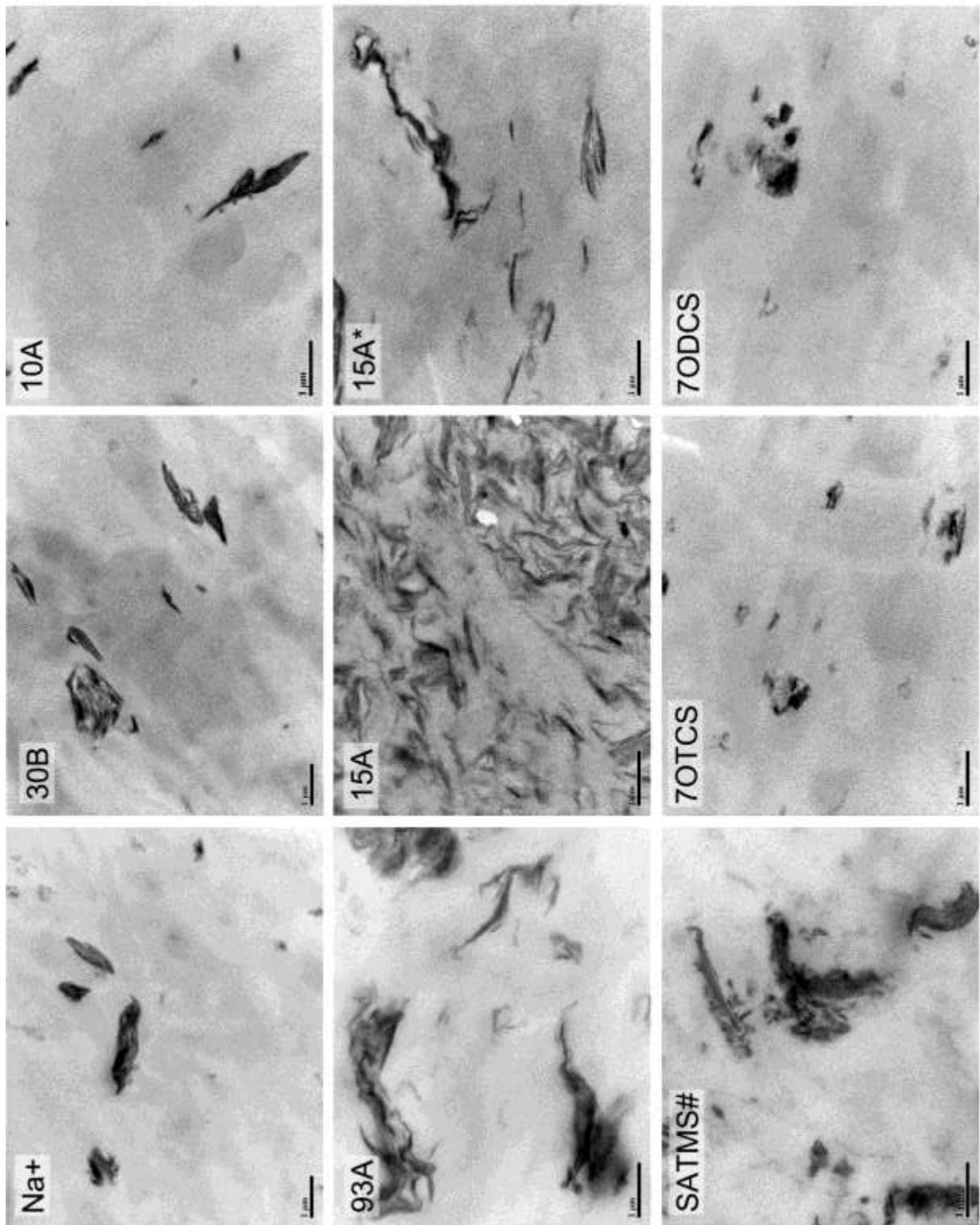


Figura 59. Micrografias de transmissão dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila

A argila 10A envenenou fortemente o catalisador, resultando em um nanocompósito com 29,7%*m/m* de argila (**Tabela V**) e uma dispersão grosseira da

montmorilonita. As argilas 93A e 15A possuem modificador orgânico contendo duas cadeias alquílicas longas o que as torna mais compatíveis com o PP quando comparado com as demais argilas. Nas imagens de transmissão destas amostras é possível observar que diversas lamelas da argila estão esfoliadas embora haja alguns aglomerados. A dispersão da argila 15A é melhor observada na amostra 15A*, uma vez que a amostra 15A apresenta quantidade elevada de argila (23,8%*m/m*). Embora esta elevada concentração não seja apropriada no produto final, este nanocompósito pode ser utilizado como um masterbatch para posterior mistura com PP.

A **Figura 60** apresenta as imagens de TEM de amostras preparadas via polimerização na presença da argila (93A e 15A) e amostras obtidas via intercalação no estado fundido com e sem adição de compatibilizante. O nível de dispersão da argila nas amostras polimerizadas na presença das argilas é superior ao verificado na amostra obtida pela intercalação no estado fundido sem adição de compatibilizante. Porém, o nível de dispersão da argila é muito superior quando o compatibilizante MA2 é adicionado à formulação do nanocompósito (amostra Con-MA2).

O elevado nível de dispersão da argila na amostra Con-MA2 é devido à presença do compatibilizante, como discutido anteriormente. O incremento da dispersão nas amostras 93A e 15A, por sua vez pode estar relacionado com a presença do PP atático sintetizado durante a polimerização em mecanismo semelhante ao observado por Santos e colaboradores¹⁸. Estes autores utilizaram uma combinação de óleo parafínico (EMCA 350) e solvente na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT sem adição de compatibilizantes e obtiveram bom nível de dispersão da argila. Nestas condições a argila é inchada em solvente e o óleo parafínico, que é solúvel, auxilia a estabilidade da dispersão da argila, facilitando a dispersão desta na matriz de polipropileno. No presente trabalho, o PP atático formado durante a polimerização faz o papel do óleo parafínico, melhorando a dispersão final da argila nos nanocompósitos obtidos via polimerização na presença da argila.

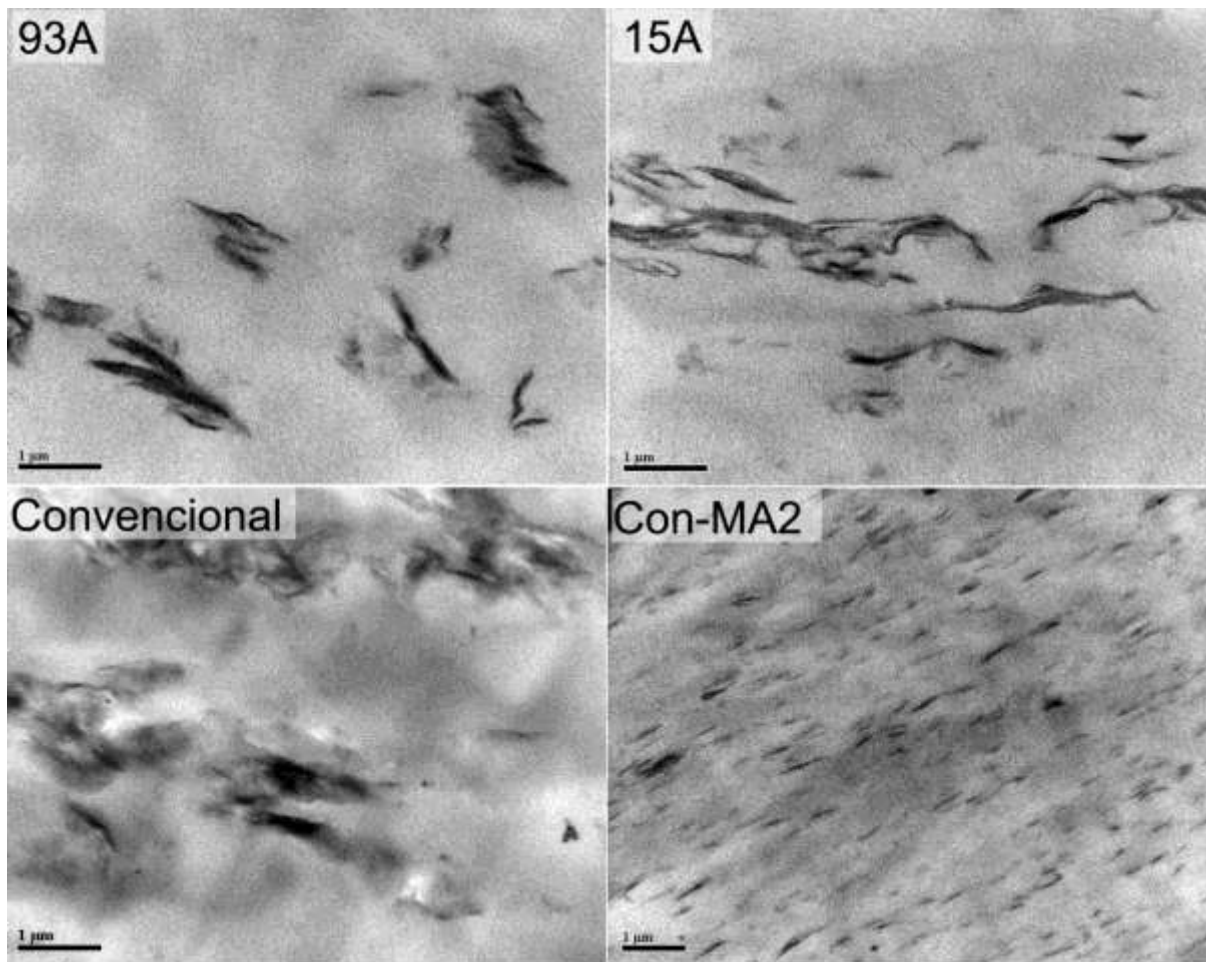


Figura 60. Imagens de TEM das amostras obtidas via polimerização na presença das argilas 93A, 15A e amostras obtidas via intercalação no estado fundido sem adição de compatibilizante e com compatibilizante MA2

4.3.6 Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Nanocompósitos

As propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila foram comparadas a um polipropileno comercial na **Figura 61**. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada a partir de máximos na curva de módulo de perda (**Figura 61(b)**). Todos os materiais preparados via polimerização apresentaram T_g em torno de $6 \pm 1^\circ\text{C}$ enquanto o PP comercial apresentou T_g em 16°C . Uma T_g mais elevada no polímero comercial é atribuída à sua maior cristalinidade, uma vez que os cristalitos restringem a mobilidade das cadeias na região amorfa^{220,221}.

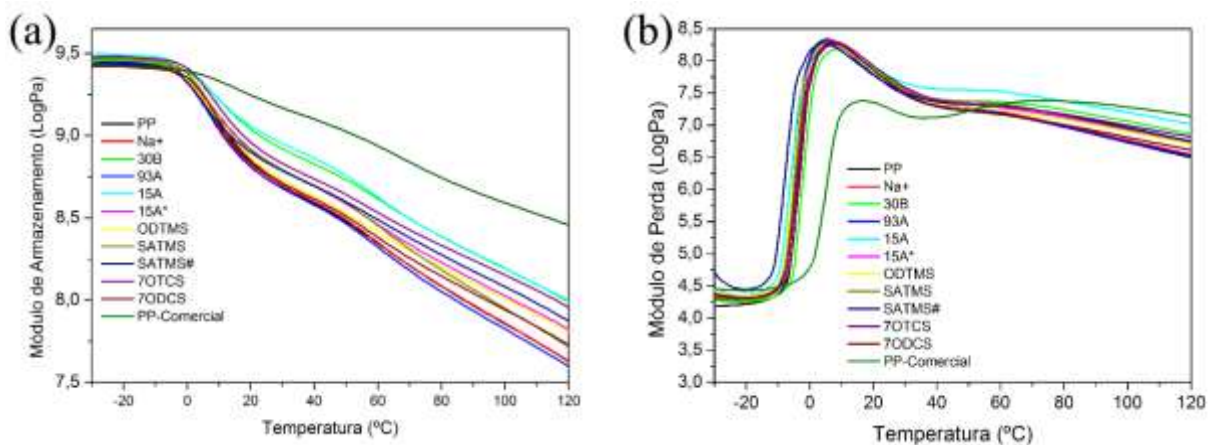


Figura 61. Análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila (módulos de armazenamento (a) e perda (b))

Analisando as curvas de módulo de armazenamento (E') na **Figura 61(a)** é possível observar dois comportamentos distintos em temperaturas abaixo e acima da T_g . Em temperaturas abaixo da T_g o módulo de armazenamento aumenta com o teor de material inorgânico. Assim a amostra que apresentou o maior teor de resíduo na análise de TGA (15A) foi aquela que apresentou maior E' na temperatura de -20°C sendo que as amostras sem argila (PP e PP comercial) apresentaram os menores valores de E' nesta temperatura. Este comportamento fica mais evidente na **Figura 62 (a)**.

A redução do módulo de armazenamento em função do aumento da temperatura é relacionada ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas²²². Como o polipropileno é um polímero semicristalino, apenas as cadeias na fase amorfa ganham mobilidade acima da T_g enquanto as cadeias na fase cristalina continuam com a mobilidade restrita no retículo cristalino até a temperatura de fusão. Assim, em temperaturas acima da T_g e abaixo da T_m , a cristalinidade e a quantidade de argila são os fatores que determinam o módulo de armazenamento.

O nanocompósito preparado com a argila 30B apresentou a maior cristalinidade (33%) e o maior módulo de armazenamento a 23°C . Embora o nanocompósito preparado com a argila 15A tenha apresentado uma cristalinidade intermediária (25%), seu alto teor de argila contribuiu para o elevado módulo apresentado por esta amostra. Por sua vez, o material preparado com a argila 93A apresentou a menor cristalinidade (23%) e o menor E' , sendo este valor menor que o

PP puro (25% de cristalinidade). Este comportamento pode ser melhor visualizado no gráfico apresentado na **Figura 62 (b)**.

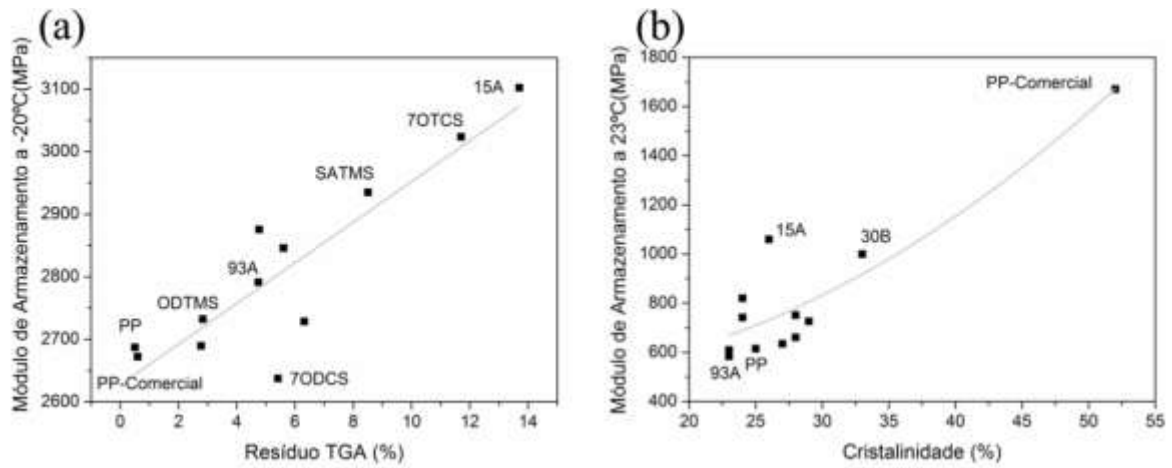


Figura 62. Relação entre o módulo de armazenamento dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via polimerização na presença da argila e a quantidade de material inorgânico (a) e a cristalinidade (b)

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de PP/MMT utilizando diferentes estratégias de síntese com potencial aplicação industrial. Alguns destes materiais apresentaram propriedades térmicas e mecânicas superiores.

Os resultados dos nanocompósitos PP/MMT obtidos via intercalação no estado fundido mostraram que as cadeias de polipropileno não são capazes de intercalar nas galerias da argila durante o processamento em extrusora. Alguma intercalação é observada quando PP modificado com monômeros polares é utilizado, sendo esta intercalação um pouco mais intensa quando realizada em uma etapa prévia em solução. Entretanto, a intercalação do polímero nem sempre resulta em maior nível de esfoliação da argila, conforme mostrado no comparativo dos métodos SB e convencional onde o último apresentou melhor dispersão apesar de praticamente não apresentar intercalação. Com base nos resultados obtidos, foi proposto um mecanismo de dispersão da argila baseado em cisalhamento durante o processamento e estabilização da morfologia pelo compatibilizante.

Outra observação importante a ser feita sobre os nanocompósitos PP/MMT obtidos através da intercalação no estado fundido é sobre a escolha do agente compatibilizante. Este material precisa ter grupos reativos para interagir fortemente com a argila porém estáveis o suficiente para manter sua reatividade até serem misturados com a mesma. Além disto, o compatibilizante deve possuir uma cadeia polimérica com as mesmas características da matriz de PP, incluindo sua isotaticidade.

Quando a formulação e condições de processamento corretas foram utilizadas, níveis significativos de esfoliação foram observados e os nanocompósitos de PP/MMT apresentaram elevado aumento das propriedades térmicas e mecânicas. Porém estes resultados ainda estão distantes dos aumentos observados em nanocompósitos onde a esfoliação completa da argila é observada.

As condições reacionais utilizadas no método da polimerização na presença da argila levaram a produção de nanocompósitos com níveis de dispersão da argila levemente superiores aos obtidos pela intercalação no estado fundido com composição semelhante, isto é, sem adição de compatibilizante. Entretanto, os

níveis de dispersão obtidos via polimerização são muito inferiores aos obtidos quando um agente compatibilizante é adicionado ao material obtido via intercalação no estado fundido.

A reduzida dispersão da argila nos nanocompósitos obtidos via polimerização está relacionada com a estrutura suportada do catalisador. Se por um lado o catalisador suportado gera partículas adequadas para os processos industriais instalados atualmente, por outro, este tipo de estrutura leva a ocorrência da polimerização, em sua totalidade, fora das galerias da argila.

Comparando-se os métodos de obtenção de nanocompósitos estudados neste trabalho, pode-se afirmar que a intercalação no estado fundido é capaz de produzir nanocompósitos com melhores propriedades. Porém esta metodologia já foi largamente otimizada e mesmo assim apresenta níveis de dispersão reduzidos quando comparados a nanocompósitos de montmorilonita com matrizes polares.

A técnica de obtenção de nanocompósitos PP/MMT via polimerização tem potencial para obtenção de maiores níveis de dispersão da argila quando comparada a técnica de intercalação no estado fundido.

Entretanto, é necessário superar diversos obstáculos para a obtenção destes materiais em escala industrial. Dentre estes obstáculos cabe destacar o controle da microestrutura da cadeia polimérica (isotaticidade) e morfologia da partícula de polímero, bem como a estabilidade da morfologia da argila durante a transformação deste material em seu produto final.

Em relação à modificação da argila com organosilanos, foi observado que é possível a modificação da montmorilonita através de reação de graftização com organosilanos, embora em menor extensão que a reações de troca iônica. Além disto, foi demonstrado que através do controle das condições reacionais é possível favorecer a graftização no interior das lamelas da argila, evitando as reações indesejadas de condensação dos organosilanos.

Este tipo de modificação da argila é extremamente interessante devido ao grande número de funcionalidades que podem ser ligadas diretamente a superfície da argila através da graftização de organosilanos. Através da escolha apropriada destes grupos funcionais é possível obter nanocompósitos em que as cadeias de polímero estão ligadas covalentemente à argila.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shenoy, M.A.; Patil, M.; *Polym. Sci. Ser. B* **2010**, 52, 174.
2. Busico, V.; Cipullo, R.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443.
3. Karian, H.G.; *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*; 2^a ed.; Marcel Dekker: New York, 2003.
4. Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S.H.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 600.
5. Luckham, P.F.; Rossi, S.; *Adv. Colloid Interfac.* **1999**, 82, 43.
6. Zhu, L.H.; Zhu, R.L.; Xu, L.H.; Ruan, X.X.; *Colloid. Surf. A* **2007**, 304, 41.
7. Abu-Jdayil, B.; *Int. J. Miner. Process.* **2011**, 98, 208.
8. Fornes, T.D.; Paul, D.R.; *Polymer* **2003**, 44, 4993.
9. Dal Castel, C.; Bianchi, O.; Oviedo, M.A.S.; Liberman, S.A.; Mauler, R.S.; Oliveira, R.V.B.; *Mat. Sci. Eng. C* **2009**, 29, 602.
10. Zeng, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 191.
11. Furlan, L.G.; Ferreira, C.I.; Dal Castel, C.; Santos, K.S.; Mello, A.C.E.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *Mat. Sci. Eng. A* **2011**, 528, 6715.
12. Modesti, M.; Lorenzetti, A.; Bon, D.; Besco, S.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, 91, 672.
13. Aslanzadeh, S.; Haghghat Kish, M.; Katbab, A.A.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 1800.
14. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B.; *Polymer* **2005**, 46, 3462.
15. Gianelli, W.; Ferrara, G.; Camino, G.; Pellegatti, G.; Rosenthal, J.; Trombini, R.C.; *Polymer* **2005**, 46, 7037.
16. Bertini, F.; Canetti, M.; Audisio, G.; Costa, G.; Falqui, L.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, 91, 600.
17. Xu, W.B.; Liang, G.D.; Zhai, H.B.; Tang, S.P.; Hang, G.P.; Pan, W.P.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1467.
18. Santos, K.S.; Dal Castel, C.D.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1567.
19. Lopez-Quintanilla, M.L.; Sanchez-Valdes, S.; de Valle, L.F.R.; Medellin-Rodriguez, F.J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 4748.
20. Felix, A.H.O.; Cardozo, N.S.M.; Nachtigall, S.M.B.; Mauler, R.S.; *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 418.
21. Nachtigall, S.M.B.; Miotto, M.; Schneider, E.E.; Mauler, R.S.; Forte, M.M.C.; *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 990.
22. Giannakas, A.; Spanos, C.G.; Kourkoumelis, N.; Vaimakis, T.; Ladavos, A.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3915.
23. Vaia, R.A.; Giannelis, E.P.; *Macromolecules* **1997**, 30, 7990.
24. Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T.; *Polymer* **1997**, 38, 5115.
25. Billingham, J.; Breen, C.; Yarwood, J.; *Vib. Spectrosc.* **1997**, 14, 19.
26. Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B.; *Polymer* **2006**, 47, 922.
27. Filippi, S.; Marazzato, C.; Magagnini, P.; Famulari, A.; Arosio, P.; Meille, S.V.; *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 987.
28. Chiu, F.-C.; Chu, P.-H.; *J. Polym. Res.* **2006**, 13, 73.
29. Sun, T.; Garcés, J.M.; *Adv. Mater.* **2002**, 14, 128.
30. Liu, C.; Tang, T.; Wang, D.; Huang, B.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2003**, 41, 2187.

31. Yang, K.; Huang, Y.; Dong, J.-Y.; *Polymer* **2007**, 48, 6254.
32. Choi, Y.Y.; Shin, S.Y.A.; Soares, J.B.P.; *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 1026.
33. Qin, Y.; Dong, J.; *Chinese Sci. Bull.* **2009**, 54, 38.
34. Calderon, J.U.; Lennox, B.; Kamal, M.R.; *Appl. Clay Sci.* **2008**, 40, 90.
35. Langat, J.; Bellayer, S.; Hudrlik, P.; Hudrlik, A.; Maupin, P.H.; Gilman Sr, J.W.; Raghavan, D.; *Polymer* **2006**, 47, 6698.
36. Kurahashi, K.; Matsuda, Y.; Miyashita, Y.; Demura, T.; Ueda, A.; Yoshino, K.; *Electr. Eng. Jpn.* **2006**, 155, 1.
37. De Rosa, C.; Auriemma, F.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 145.
38. Polo-Corpa, M.J.; Benavente, R.; Velilla, T.; Quijada, R.; Pérez, E.; Cerrada, M.L.; *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 1345.
39. Tattum, L.; Potter, D.J.B.; **1998**, 30, 36.
40. McKenna, T.F.; Soares, J.B.P.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 3931.
41. Yury, K., In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Yury, V.K. (Edt.); Elsevier: 2007, p 207.
42. Galli, P.; Luciani, L.; Cecchin, G.; *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, 94, 63.
43. Cecchin, G.; Morini, G.; Piemontesi, F., In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; (Edt.); John Wiley & Sons, Inc.: 2000, p
44. Arlman, E.J.; Cossee, P.; *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
45. Andoni, A.; Chadwick, J.C.; Niemantsverdriet, H.J.W.; Thüne, P.C.; *Macromol. Rapid. Comm.* **2007**, 28, 1466.
46. Brambilla, L.; Zerbi, G.; Piemontesi, F.; Nascetti, S.; Morini, G.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, 263, 103.
47. Kissin, Y.V.; Liu, X.; Pollick, D.J.; Brungard, N.L.; Chang, M.; *J. Mol. Catal. A* **2008**, 287, 45.
48. Makwana, U.; Naik, D.; Singh, G.; Patel, V.; Patil, H.; Gupta, V.; *Catal. Lett.* **2009**, 131, 624.
49. Matsuoka, H.; Liu, B.; Nakatani, H.; Nishiyama, I.; Terano, M.; *Polym. Int.* **2002**, 51, 781.
50. Flory, J.P.; *Principles of Polymer Chemistry*, 16^a ed.; Cornell University Press: Ithaca, 1995.
51. Chadwick, J.C.; Heere, J.J.R.; Sudmeijer, O.; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1846.
52. Chu, K.J.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.; Ihm, S.K.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1298.
53. Kissin, Y.V.; Mink, R.I.; Nowlin, T.E.; Brandolini, A.J.; *Top. Catal.* **1999**, 7, 69.
54. Chadwick, J.C.; van der Burgt, F.; Rastogi, S.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Heere, J.J.R.; *Macromolecules* **2004**, 37, 9722.
55. Kissel, W.J.; Han, J.H.; Meyer, J.A., In *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*; Karian, H. (Edt.); 2 ed.; Marcel Dekker: New York, 2003, p
56. Jansson, A.; Moller, K.; Gevert, T.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, 82, 37.
57. Ding, C.; Jia, D.M.; He, H.; Guo, B.C.; Hong, H.Q.; *Polym. Test.* **2005**, 24, 94.
58. Callister Jr, W.D.; *Materials Science and Engineering 7^a ed.*; Wiley: New York, 2007.
59. Esteves, A.C.C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 798.

60. Jordan, J.; Jacob, K.I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M.A.; Jasiuk, I.; *Mat. Sci. Eng. A* **2005**, 393, 1.
61. Kuo, S.-W.; Chang, F.-C.; *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1649.
62. Ma, P.-C.; Siddiqui, N.A.; Marom, G.; Kim, J.-K.; *Compos. Part A* **2010**, 41, 1345.
63. Paul, D.R.; Robeson, L.M.; *Polymer* **2008**, 49, 3187.
64. Sandler, J.K.W.; Kirk, J.E.; Kinloch, I.A.; Shaffer, M.S.P.; Windle, A.H.; *Polymer* **2003**, 44, 5893.
65. Ray, S.S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.
66. Kumar, A.P.; Depan, D.; Singh Tomer, N.; Singh, R.P.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 479.
67. Wan, D.; Zhang, Z.J.; Wang, Y.J.; Xing, H.P.; Jiang, Z.W.; Tang, T.; *Soft Matter* **2011**, 7, 5290.
68. Lin, O.H.; Akil, H.M.; Ishak, Z.A.M.; *Polym. Compos.* **2011**, 32, 1568.
69. Truong, L.T.; Larsen, A.; Holme, B.; Diplas, S.; Hansen, F.K.; Roots, J.; Jorgensen, S.; *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42, 1046.
70. Zaharescu, T.; Jipa, S.; Adrian, M.; Supaphol, P.; *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2008**, 10, 2205.
71. Wanke, C.H.; Feijo, J.L.; Barbosa, L.G.; Campo, L.F.; de Oliveira, R.V.B.; Horowitz, F.; *Polymer* **2011**, 52, 1797.
72. Singh, G.; Patankar, R.B.; Gupta, V.K.; *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2010**, 49, 1329.
73. Masirek, R.; Szkudlarek, E.; Piorkowska, E.; Slouf, M.; Kratochvil, J.; Baldrian, J.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2010**, 48, 469.
74. Zhang, L.; Hu, B.; Li, C.Z.; *Acta Polym. Sin.* **2011**, 1374.
75. Yang, H.S.; Gardner, D.J.; *Wood Fiber Sci.* **2011**, 43, 215.
76. Lecouvet, B.; Sclavons, M.; Bourbigot, S.; Devaux, J.; Bailly, C.; *Polymer* **2011**, 52, 4284.
77. Mirzazadeh, H.; Katbab, A.A.; Hrymak, A.N.; *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 863.
78. Gomes, E.V.D.; Visconte, L.L.Y.; Pacheco, E.; *J. Thermal Anal. Calorim.* **2009**, 97, 571.
79. Ardanuy, M.; Velasco, J.I.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, 51, 341.
80. Kloprogge, J.T.; Komarneni, S.; Amonette, J.E.; *Clay. Clay Miner.* **1999**, 47, 529.
81. Brown, I.W.M.; MacKenzie, K.J.D.; Meinhold, R.H.; *J. Mater. Sci.* **1987**, 22, 3265.
82. Bukka, K.; Miller, J.D.; *Clay. Clay Miner.* **1992**, 40, 92.
83. Mering, J.; *Trans. Faraday Soc.* **1946**, 42,
84. Hoffman, U.; Endell, K.; Wilm, D.; *Z. Kristallogr.* **1933**, 86, 340.
85. Edelman, C.H.; Favejee, J.C.L.; *Z. Kristallogr.* **1940**, 102, 417.
86. McConnell, D.; *Am. Mineral.* **1950**, 35, 166.
87. He, H.; Duchet, J.; Galy, J.; Gerard, J.-F.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 288, 171.
88. Silva, A.A.; Dahmouche, K.; Soares, B.G.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, 54, 151.
89. Park, S.-J.; Kim, B.-J.; Seo, D.-I.; Rhee, K.-Y.; Lyu, Y.-Y.; *Mat. Sci. Eng. A* **2009**, 526, 74.
90. Akelah, A.; Salahuddin, N.; Hiltner, A.; Baer, E.; Moet, A.; *Nanostruct. Mater.* **1994**, 4, 965.

91. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
92. Ishida, H.; Campbell, S.; Blackwell, J.; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1260.
93. Halim, N.A.; Ibrahim, Z.A.; Ahmad, A.B.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 102, 983.
94. Hudson, S.D.; **Polyolefin Nanocomposites**. USPTO 5910523. 8 Jun 1999.
95. Wang, L.; Sheng, J.; *Polymer* **2005**, 46, 6243.
96. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1179.
97. Messersmith, P.B.; Giannelis, E.P.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1719.
98. Cui, L.; Paul, D.R.; *Polymer* **2007**, 48, 1632.
99. Ajayan, P.M.; Schadler, L.S.; Braum, P.V.; *Nanocomposite Science and Technology*; Wiley: Weinheim, 2003.
100. Rao, M.V.; Mahajan, P.; Mittal, R.K.; *Compos. Struct.* **2008**, 83, 131.
101. Vanderhart, D.L.; Asano, A.; Gilman, J.W.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3796.
102. Zax, D.B.; Yang, D.K.; Santos, R.A.; Hegemann, H.; Giannelis, E.P.; Manias, E.; *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 2945.
103. Crosby, A.J.; Lee, J.Y.; *Polym. Rev.* **2007**, 47, 217.
104. Luo, J.J.; Daniel, I.M.; *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63, 1607.
105. Sheng, N.; Boyce, M.C.; Parks, D.M.; Rutledge, G.C.; Abes, J.I.; Cohen, R.E.; *Polymer* **2004**, 45, 487.
106. Cussler, E.L.; Hughes, S.E.; Ward lii, W.J.; Aris, R.; *J. Membrane Sci.* **1988**, 38, 161.
107. Lu, C.; Mai, Y.-W.; *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 088303.
108. Sorrentino, A.; Tortora, M.; Vittoria, V.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2006**, 44, 265.
109. Xu, B.; Zheng, Q.; Song, Y.; Shangguan, Y.; *Polymer* **2006**, 47, 2904.
110. Bharadwaj, R.K.; *Macromolecules* **2001**, 34, 9189.
111. Santos, K.S.; Bischoff, E.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *Ultrason. Sonochem.* **2011**, 18, 997.
- 112.
113. Liu, J.; Chen, G.M.; Yang, J.P.; Ma, Y.M.; *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1454.
114. Chang, J.H.; An, Y.U.; Cho, D.H.; Giannelis, E.P.; *Polymer* **2003**, 44, 3715.
115. Salahuddin, N.A.; *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 251.
116. Tudor, J.; Willington, L.; Ohare, D.; Royan, B.; *Chem. Commun.* **1996**, 2031.
117. Hwu, J.-M.; Jiang, G.-J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 95, 1228.
118. Ma, J.S.; Qi, Z.N.; Zhang, S.F.; Wang, X.; Chen, S.J.; Hu, Y.L.; *Chem. J. Chinese U.* **2001**, 22, 1767.
119. Zhao, H.; Zhang, X.; Yang, F.; Jin, Y.; Li, G.; Feng, Z.; Huang, B.; *Chinese J. Polym. Sci.* **2003**, 21, 413.
120. Dias, M.L.; Fernandes, R.M.; Cunha, R.H.; Jaconis, S.; Silvino, A.C.; *Appl. Catal. A* **2011**, 403, 48.
121. Du, K.; He, A.H.; Liu, X.; Han, C.C.; *Macromol. Rapid. Comm.* **2007**, 28, 2294.
122. Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P.; *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1694.
123. Lei, S.G.; Hoa, S.V.; Ton-That, M.T.; *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 1274.
124. Pistor, V.; Lizot, A.; Fiorio, R.; Zattera, A.J.; *Polymer* **2010**, 51, 5165.
125. Spencer, M.W.; Wetzel, M.D.; Troeltzsch, C.; Paul, D.R.; *Polymer* **2012**, 53, 555.
126. Salehi-Mobarakeh, H.; Yadegari, A.; Khakzad-Esfahlan, F.; Mahdavian, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 1501.

127. Celik, M.; Onal, M.; Sarikaya, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 3662.
128. Arora, A.; Choudhary, V.; Sharma, D.K.; *J. Polym. Res.* **2011**, 18, 843.
129. Sterky, K.; Jacobsen, H.; Jakubowicz, I.; Yarahmadi, N.; Hjertberg, T.; *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 1203.
130. Feng, J.; Hao, J.W.; Du, J.X.; Yang, R.J.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2012**, 97, 108.
131. Scaffaro, R.; Botta, L.; Ceraulo, M.; La Mantia, F.P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 384.
132. Wang, Z.B.; Wang, X.; *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2011**, 24, 83.
133. Liu, L.M.; Qi, Z.N.; Zhu, X.G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 1133.
134. Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D.R.; *Polymer* **2001**, 42, 9513.
135. Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Brandsch, R.; Thomann, R.; Mulhaupt, R.; *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 275, 8.
136. Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T.C.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3516.
137. Ton-That, M.T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K.C.; Bureau, M.N.; Denault, J.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1212.
138. Ristolainen, N.; Vainio, U.; Paavola, S.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; Seppälä, J.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2005**, 43, 1892.
139. Moncada, E.; Quijada, R.; Lieberwirth, I.; Yazdani-Pedram, M.; *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1376.
140. Nam, B.U.; Son, Y.; *Polym. Bull.* **2010**, 65, 837.
141. Xu, L.; Nakajima, H.; Manias, E.; Krishnamoorti, R.; *Macromolecules* **2009**, 42, 3795.
142. Kotek, J.; Kelnar, I.; Studenovský, M.; Baldrian, J.; *Polymer* **2005**, 46, 4876.
143. Garcia-Lopez, D.; Picazo, O.; Merino, J.C.; Pastor, J.M.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 945.
144. Santos, K.S.; Liberman, S.A.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *Compos. Part A* **2009**, 40, 1199.
145. Perrin-Sarazin, F.; Ton-That, M.T.; Bureau, M.N.; Denault, J.; *Polymer* **2005**, 46, 11624.
146. Hasegawa, N.; Usuki, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 464.
147. Vermogen, A.; Masenelli-Varlot, K.; Seguela, R.; Duchet-Rumeau, J.; Boucard, S.; Prele, P.; *Macromolecules* **2005**, 38, 9661.
148. Peltola, P.; Valipakka, E.; Vuorinen, J.; Syrjala, S.; Hanhi, K.; *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 995.
149. Lapshin, S.; Isayev, A.I.; *J. Vinyl Addit. Techn.* **2007**, 13, 40.
150. Kim, D.H.; Park, J.U.; Cho, K.S.; Ahn, K.H.; Lee, S.J.; *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 1127.
151. Liberman, S.A.; Da Silva, L.P.; Pelegri Jr, T.; Barbosa, R.V.; Mauler, R.S.; **Process for Nanocomposites Preparation**. WO/2007/009200. 25 jan 2007. BRASKEM, UFRGS.
152. Hill, T.L.; *Thermodynamics of Small Systems*; Dover: New York, 1994.
153. Vaia, R.A.; Giannelis, E.P.; *Macromolecules* **1997**, 30, 8000.
154. Baljon, A.R.C.; Lee, J.Y.; Loring, R.F.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9068.
155. Lee, J.Y.; Baljon, A.R.C.; Loring, R.F.; Panagiotopoulos, A.Z.; *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 10321.

156. Lee, J.Y.; Baljon, A.R.C.; Loring, R.F.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9754.
157. Nachtigall, S.M.B.; Stedile, F.C.; Felix, A.H.O.; Mauler, R.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 72, 1313.
158. Tamayo, J.; García, R.; *Langmuir* **1996**, 12, 4430.
159. García, R.; Tamayo, J.; Calleja, M.; García, F.; *Appl. Phys. A* **1998**, 66, S309.
160. Bu, H.S.; Cheng, S.Z.D.; Wunderlich, B.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, 9, 75.
161. De Roover, B.; Sclavons, M.; Carlier, V.; Devaux, J.; Legras, R.; Momtaz, A.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1995**, 33, 829.
162. Burfield, D.R.; Loi, P.S.T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 36, 279.
163. Zhu, X.; Fang, Y.; Yan, D.; *Polymer* **2001**, 42, 8595.
164. Tadokoro, H.; Kobayashi, M.; Ukita, M.; Yasufuku, K.; Murahashi, S.; Torii, T.; *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1432.
165. Herrera, N.N.; Letoffe, J.-M.; Putaux, J.-L.; David, L.; Bourgeat-Lami, E.; *Langmuir* **2004**, 20, 1564.
166. Yaggee, F.L.; Gilbert, E.R.; Styles, J.W.; *J. Less Common Met.* **1969**, 19, 39.
167. Foster, M.D.; *Am. Mineral.* **1953**, 38, 994.
168. Lagaly, G.; Dékany, I.; *Adv. Colloid Interfac.* **2005**, 114-115, 189.
169. Scaffaro, R.; Mistretta, M.C.; La Mantia, F.P.; Frache, A.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, 45, 185.
170. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A.; *Macromolecules* **1997**, 30, 6333.
171. Hong, C.K.; Kim, M.J.; Oh, S.H.; Lee, Y.S.; Nah, C.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, 14, 236.
172. Ploehn, H.J.; Liu, C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 7025.
173. Chavarria, F.; Paul, D.R.; *Polymer* **2004**, 45, 8501.
174. Adame, D.; Beall, G.W.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, 42, 545.
175. Chow, W.S.; Ishak, Z.A.M.; Karger-Kocsis, J.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2005**, 43, 1198.
176. Anderson, K.L.; Sinsawat, A.; Vaia, R.A.; Farmer, B.L.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2005**, 43, 1014.
177. Manevitch, O.L.; Rutledge, G.C.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1428.
178. Ataefard, M.; Moradian, S.; *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 2320.
179. Scobbo, J., In *Polymer Blends*; Paul, D.R.; Bucknall, C.B. (Edt.); Wiley: New York, 2000, p 335.
180. Dubnikova, I.L.; Berezina, S.M.; Korolev, Y.M.; Kim, G.M.; Lomakin, S.M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 3836.
181. Zanetti, M.; Camino, G.; Reichert, P.; Mullhaupt, R.; *Macromol. Rapid. Comm.* **2001**, 22, 176.
182. Zanetti, M.; Camino, G.; Thomann, R.; Mullhaupt, R.; *Polymer* **2001**, 42, 4501.
183. Qin, H.; Zhang, S.; Zhao, C.; Feng, M.; Yang, M.; Shu, Z.; Yang, S.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, 85, 807.
184. Lee, H.-s.; Fasulo, P.D.; Rodgers, W.R.; Paul, D.R.; *Polymer* **2006**, 47, 3528.
185. Lee, K.Y.; Kim, K.H.; Jeoung, S.K.; Ju, S.I.; Shim, J.H.; Kim, N.H.; Lee, S.G.; Lee, S.M.; Lee, J.K.; Paul, D.R.; *Polymer* **2007**, 48, 4174.
186. Park, M.; Shim, I.-K.; Jung, E.-Y.; Choy, J.-H.; *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 499.
187. Lee, D.C.; Jang, L.W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61, 1117.

188. van Olphen, H.; *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*; 2^a ed.; John Wiley & Sons: New York, 1977.
189. Plueddemann, E.P.; *Silane Coupling Agents*; 2^a ed.; Plenum Press: New York, 1991.
190. Madejová, J.; Arvaiová, B.; Komadel, P.; *Spectrochim. Acta A* **1999**, 55, 2467.
191. Vaia, R.A.; Teukolsky, R.K.; Giannelis, E.P.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1017.
192. Talapatra, S.; Rao, P.V.C.; Ravindranathan, M.; *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 1073.
193. Shanmugharaj, A.M.; Rhee, K.Y.; Ryu, S.H.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 298, 854.
194. Osterholtz, F.D.; Pohl, E.R.; *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, 6, 127.
195. Gun'ko, V.M.; Voronin, E.F.; Pakhlov, E.M.; Chuiko, A.A.; *Langmuir* **1993**, 9, 716.
196. Kissin, Y.V.; *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts*; 1st; Elsevier: Amsterdam, 2007.
197. Nagel, E.J.; Kirillov, V.A.; Ray, W.H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1980**, 19, 372.
198. Begley, J.W.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1966**, 4, 319.
199. Maneshi, A.; Soares, J.; Simon, L., In *In-Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites*; (Edt.); Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2011, p 53.
200. Heller-Kallai, L., In *Developments in Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (Edt.); Elsevier: Oxford, 2006, p 289.
201. Lee, D.-h.; Kim, H.-s.; Yoon, K.-b.; Min, K.E.; Seo, K.H.; Noh, S.K.; *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2005**, 6, 457.
202. Schnecko, H.; Lintz, W.; Kern, W.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1967**, 5, 205.
203. Endo, K.; Fujii, K.; Otsu, T.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1991**, 29, 1991.
204. Zambelli, A.; Locatelli, P.; Bajo, G.; Bovey, F.A.; *Macromolecules* **1975**, 8, 687.
205. Galland, G.B., In *Técnicas De Caracterização De Polímeros*; Canevarolo Jr., S.V. (Edt.); Artliber: São Paulo, 2003, p 61.
206. Soga, K.; Shiono, T., In *Transition Metal Catalyzed Polymerizations*; Quirk, R.P. (Edt.); University Press: Cambridge, 1989, p 266.
207. Chien, J.C.W.; Hu, Y.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1988**, 26, 2973.
208. Kissin, Y.V.; Ohnishi, R.; Konakazawa, T.; *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 284.
209. Wahner, U.M.; Tincul, I.; Joubert, D.J.; Sadiku, E.R.; Forlini, F.; Losio, S.; Tritto, I.; Sacchi, M.C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1738.
210. Shin, S.Y.A.; Simon, L.C.; Soares, J.B.P.; Scholz, G.; *Polymer* **2003**, 44, 5317.
211. Pozsgay, A.; Frater, T.; Papp, L.; Sajo, I.; Pukanszky, B.; *J. Macromol. Sci.-Phys.* **2002**, B41, 1249.
212. Järvelä, P.; Shucaï, L.; Järvelä, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 813.
213. Ribour, D.; Bollack-Benoit, V.; Monteil, V.; Spitz, R.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, 45, 3941.
214. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Spera, C.; Talarico, G.; Tarallo, O.; *Macromolecules* **2004**, 37, 1441.
215. Yuan, Q.; Jiang, W.; An, L.; *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 1236.
216. Galvan, R.; Tirrell, M.; *Chem. Eng. Sci.* **1986**, 41, 2385.
217. Balazs, A.C.; Singh, C.; Zhulina, E.; Lyatskaya, Y.; *Accounts. Chem. Res.* **1999**, 32, 651.

218. Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Garces, J.M.; Jerome, R.; *Polymer* **2002**, 43, 2123.
219. Huang, Y.; Yang, K.; Dong, J.-Y.; *Polymer* **2007**, 48, 4005.
220. Cowie, J.M.G.; *Eur. Polym. J.* **1973**, 9, 1041.
221. Wada, Y.; Hotta, Y.; Suzuki, R.; *J. Polym. Sci. Pol. Symp.* **1968**, 23, 583.
222. Wang, K.; Liang, S.; Deng, J.; Yang, H.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Dong, X.; Wang, D.; Han, C.C.; *Polymer* **2006**, 47, 7131.