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

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO SOBRE A MORFOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Kelly Silva dos Santos

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Kelly Silva dos Santos

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do grau de Doutor em Química

Profª. Drª. Raquel Santos Mauler
Orientador

Porto Alegre, janeiro de 2011.

O trabalho descrito na presente tese foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre julho/ 2007 e dezembro/ 2010, sob orientação da Profª Drª. Raquel Santos Mauler.

Comissão Examinadora

Esta tese foi considerada adequada para obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte comissão examinadora:

Profª. Drª. Bluma G. Soares	Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Drª Susana Alcira Liberman	Prof. Dr. Osvaldo L.Casagrande Jr.
Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo	Profª. Drª. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Dedicado, primeiramente, a Deus,

aos meus pais e ao meu grande amor Robson

AGRADECIMENTOS

- À Profª. Dra. Raquel Santos Mauler pela orientação, amizade, incentivo, confiança e ensinamentos na área polimérica.

- À Profª. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pela amizade, confiança e apoio durante a realização deste trabalho.

- À Braskem S.A, pelos materiais fornecidos e análises. Gostaria de agradecer também a Sra. Susana Liberman e ao Sr. Mauro Oviedo pelo suporte à pesquisa.

- Aos professores da banca examinadora: pelo apoio e incentivo à pesquisa e também, pelas dicas durante a apresentação de qualificação deste trabalho.

- Aos meus pais Magali e Celir e ao meu amor Robson por alcançar mais este sucesso em minha vida.

- A todos os colegas e aos amigos do laboratório K-212, pela amizade, ajuda e companheirismo durante todo este período: Eveline, Renan, Simone, Evelise, Virgínia, Hugo, Creusa, Larissa, Claúdia, Jorge, Gustavo, Tales e Luis. Muito Obrigada a todos!!!!

- A CAPES pelas bolsas de mestrado e doutorado.

PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Resultados parciais deste trabalho foram publicados nos seguintes periódicos:

- Santos, K.S.; dal Castel, C.; Liberman, A.S.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, "Polyolefin-based nanocomposite: The effects of processing aids", in press DOI: 10.1002/app.32828.
- Santos, K.S.; Bischoff, E.; Liberman, A.S.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *Ultrason Sonochem* **2010**, "**The effects of ultrasonic on organoclay dispersion in the PP matrix**", submetido.

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes anais de eventos:

- XII International Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado – Brasil/2010. Título do trabalho: Polyolefin-based nanocomposites: the effects of processing aids.

- XII International Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado – Brasil/2010. Título do trabalho: The effects of ultrasonic on organoclay dispersion in the pp matrix.

- 26th Annual Meeting of the Polymer Processing Society - PPS-26, realizado em Banff – Canadá/2010. Título do trabalho: The influence of two different profile screw configuration and feed mode on dispersion of PP/clay nanocompósitos.

- 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado em Foz do Iguaçú – Brasil/2009. Título do trabalho: Avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de PP/MMT organofílica obtidos por intercalação em solução.

- 24th Annual Meeting of the Polymer Processing Society - PPS-24, realizado em Salermo – Itália/2008. Título do trabalho: Polypropylene-based nanocomposite.

SUMÁRIO

PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO vi

SUMÁRIO vii

LISTA DE FIGURAS x

LISTA DE TABELAS xv

LISTA DE EQUAÇÕES xvii

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS xviii

RESUMO xx

ABSTRACT xxi

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 1

1.2 OBJETIVOS 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES 3

2.1.1 Introdução 3

2.1.2 Estrutura dos silicatos lamelares e suas modificações 4

2.1.2.1 Estrutura e propriedades dos silicatos lamelares 4

2.1.2.2 Modificação orgânica da Montmorilonita 6

2.1.3 Estrutura e caracterização dos nanocompósitos poliméricos 8

2.1.4 Preparação dos nanocompósitos poliméricos 10

2.1.4.1 Intercalação no estado fundido 11

2.1.5 Nanocompósitos de Polipropileno/MMT 14

2.1.5.1 Limitações dos nanocompósitos de Polipropileno/MMT 18

2.1.5.2 Estado da arte: Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas[120] 20

3. PARTE EXPERIMENTAL 22

3.1 MATERIAIS 22

3.2 Obtenção dos nanocompósitos de Polipropileno 23
3.2.1 Intercalação por Fusão 23
3.2.2 Intercalação por Solução 25
3.3 Técnicas de caracterização 26
3.3.1 Difração de raios-x 26
3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 27
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 27
3.3.4 Termogravimetria (TGA) 28
3.3.5 Análise térmica por calorimetria de varredura diferencial (DSC) 28
3.3.6 Teste de flamabilidade horizontal 29
3.3.7 Teste de permeabilidade 29
3.3.7.1 Permeabilidade ao vapor de água 29
3.3.7.2 Permeabilidade ao oxigênio 30
3.3.8 Análise mecânico dinâmica (DMA) 30
3.3.9 Propriedades mecânicas 31
3.3.9.1 Ensaio de tração 31
3.3.9.2 Impacto Izod (23°C) 31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 32
4.1 Condições de processo do método de intercalação por fusão 32
4.1.1. Desempenho dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos em diferentes extrusoras: Haake versus Coperion 32
4.1.2 Efeito das condições de processo na obtenção de nanocompósitos de PP na extrusora Coperion 38
4.1.3. O uso de um auxiliar de fluxo na formulação dos nanocompósitos de PP/OMMT42
4.1.4. Estudo da influência da interface PP/Plastificante/OMMT sobre as propriedades finais dos nanocompósitos de PP 45
4.1.5. Uso de agentes compatibilizantes na obtenção dos nanocompósitos de PP/OMMT 52
4.1.6. Uso do Ultra-Turrax® na dispersão prévia da MMT 60
4.1.7. Avaliação de diferentes tipos de homopolímero de PP 62
4.1.8. Propriedades gerais dos nanocompósitos de PP/OMMT 64

4.1.9. Sinergia das variáveis de processo para melhorar as propriedades finais dos nanocompósitos de PP/OMMT: Conclusões Parciais 65
4.1.10. Propriedade de flamabilidade dos nanocompósitos de PP/OMMT 67

4.2 Condições de processo do método de intercalação em solução 70

4.2.1. Avaliação da eficiência do uso do ultrassom na dispersão da MMT na matriz de PP pelo método em solução 70
4.2.2. Uso de agente compatibilizante na obtenção dos nanocompósitos de PP/OMMT pelo método em solução com ultrassom 74
4.2.3. Comparação da eficiência dos métodos de obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT: Solução versus Fusão 81

4.3. Morfologia dos nanocompósitos de PP/OMMT preparados pelos métodos de intercalação por fusão e por solução 84

5. CONCLUSÕES 86

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 89

LISTA DE FIGURAS

Figura 2: Estrutura da Montmorilonita[17] 5

Figura 3: Modificação química da MMT 7

Figura 4: Modelo de arranjo espacial de sais de amônio quaternário[27]. 7

Figura 5: Morfologia dos Nanocompósitos: 1) agregados, 2) intercalada e 3) esfoliada[8]. 9

Figura 6: Exemplos de complicações na determinação da razão de aspecto da MMT em nanocompósitos poliméricos[10,11] 10

Figura 7: Efeito das condições de processo sobre a morfologia dos nanocompósitos com diferenças na compatibilidade química entre o polímero e a argila[42]. 14

Figura 8: Mecanismo de reação entre argila/PP-g-MA/ PP[83]. 16

Figura 9: O efeito do número de platelets por estrutura da MMT sobre o módulo e razão de aspecto[10,11]. 18

Figura 10: Disposição das lamelas de argila na matriz polimérica: efetiva maximização da capacidade de reforço[108]. 20

Figura 11: Esquema da rota de processamento utilizada no mestrado. 20

Figura 12: Diferentes configurações da rosca Coperion: perfil menos cisalhante (COP1) e perfil mais cisalhante (COP2). 24

Figura 13: Esquema das formulações e das variáveis de processo usadas para a obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT via intercalação por fusão. 25

Figura 14: Esquema das formulações e das variáveis de processo usadas para a obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT via intercalação por solução. 26

Figura 15: Aparatos necessários para a realização do ensaio de flamabilidade horizontal, UL 94 HB[122] 29

Figura 16: Modelo da determinação da temperatura de deflexão térmica de acordo com Scoboo[123]. 31

Figura 17: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos por diferentes extrusoras. 32

Figura 18: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP preparados em extrusora Haake e Coperion: (a), (c) e (e) 5%C20A+1%EMCA; (b), (d) e (f) 5%C15A+5%PP-g-MA+1%EMCA. 33

Figura 19: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP preparados em extrusora Haake e Coperion: 5%C15A+5%PP-g-MA+1%EMCA e 5%C20A+1%EMCA respectivamente. 34

Figura 20: Módulo de armazenamento e tan delta dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos nas extrusoras Haake e Coperion 1 sem solvente. 36

Figura 21: Imagens de MEV do PP puro Haake sem solvente, Haake com solvente e COP1. 37

Figura 22: Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP Haake: (a) 5%C20A sem solvente e (b) 5%C20A+1% EMCA com solvente. 38

Figura 23: Diferentes configurações da rosca Coperion: Coperion 1 (perfil menos cisalhante) e Coperion 2 (perfil mais cisalhante). 38

Figura 24: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/5%C20A preparados na Coperion 1 (a), Coperion 2 (b) e com alimentação lateral da MMT (c). 39

Figura 25: Imagens de MEV do PP puro COP1 (a), COP2 (b) e dos nanocompósitos de PP/5%C20A preparados na Coperion 1 (c) e Coperion 2 (d). 40

Figura 26: Módulo de armazenamento dos nanocompósitos de PP/C20A obtidos no perfil rosca Coperion 1 e Coperion 2. 41

Figura 27: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos utilizando diferentes proporções MMT:óleo. 42

Figura 28: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP preparados na Coperion 1: (a) 5%C15A+1%EMCA; (b) 5%C15A e (c) 5%C15A+1%PPG; e na Coperion 2: (d) 2%C15A e (e) 2%C15A+0,4%PPG. 44

Figura 29: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/ C15A com EMCA ou PPG. 44

Figura 30: Esquema dos nanocompósitos de PP/C15A obtidos utilizando diferentes auxiliares de fluxo. 45

Figura 31: Difratogramas dos nanocompósitos de PP preparados com diferentes plastificantes: 2%C15A+0,4% Plastificante (1:0,2). 46

Figura 32: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/ 2%C15A preparados com diferentes plastificantes..... 47

Figura 33: Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP/2%C15A preparados com diferentes plastificantes..... 51

Figura 34: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos utilizando diferentes agentes compatibilizantes. 53

Figura 35: Difratogramas dos nanocompósitos de PP preparados com diferentes agentes compatibilizantes utilizando 2%C15A+2% de agente compatibilizante. 54

Figura 36: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%C15A preparados com diferentes agentes compatibilizantes: OTMS, PP-g-MA e híbridos de PP-g-MA e OTMS. 55

Figura 37: Gráfico a partir do histograma do número, comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos de PP preparados com diferentes agentes compatibilizantes (a): (b) PP-g-MA e (c) OTMS. 56

Figura 38: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%C20A (a) preparados com 0,5%OTMS (b). 58

Figura 39: Tan δ do PP e do sistema 2% C15A+2%OTMS. 59

Figura 40: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos através do Ultra-Turrax®. 60

Figura 41: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%MMT: (a) e (c) sem Ultra-turrax, (b) e (d) com Ultra-turrax. 61

Figura 42: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos com diferentes homopolímeros de PP. 63

Figura 43: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%C15A: (a) 98%PP 3.5; (b) 98%PP 1.5 e (c) 20%PP 3.3+78%PP 3.5. 63

Figura 44: Esquema do conjunto das variáveis que resultaram no melhor balanço de propriedades: “melhor sistema”. 65

Figura 45: Imagens de MET do melhor sistema: 2%C15A+74.1%PP3.5+5%PP1.5+20%PP3.3+0.5%OTMS +0.4%glicerol. 66

Figura 46: Resultado do sinergismo entre as variáveis de processo/propriedades. 66

Figura 47: Início do teste de queima horizontal para a matriz de PP (superior) e para os nanocompósitos de PP/OMMT (inferior). 68

Figura 48: Curvas de perda de massa pela variação de temperatura das resinas puras. 68

Figura 49: Esquema do método de obtenção dos nanocompósitos de PP via intercalação em solução. 70

Figura 50: Esquema da obtenção dos nanocompósitos de PP/1%OMMT via intercalação em solução usando ou não ultrassom. 71

Figura 51: Imagens de MET das argilas I44P e C15A em solução de xileno: (a) sem o uso de ultrassom; (b) 4 horas em ultrassom. 72

Figura 52: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/1%MMT: (a) e (c) sem o uso de ultrassom; (b) e (d) 4 horas em ultrassom. A área para contagem de partículas de MMT foi de 19,8 μm^2. 73

Figura 53: Esquema da obtenção dos nanocompósitos de PP/OMMT/PP-g-MA via intercalação em solução usando ultrassom. 74

Figura 54: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/OMMT: (a) 1%C15A, (b) 1%C15A+1%PP-g-MA, (c) 5%C15A, (d) 5%C15A+5%PP-g-MA. 75

Figura 55: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/MMT: (a) 1%I44P, (b) 1%I44P+1%PP-g-MA, (c) 5%I44P, (d) 5%I44P+5%PP-g-MA. 76

Figura 56: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44P. 77

Figura 57: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44 + 1% PP-g-MA. 77

Figura 58: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44P. 78

Figura 59: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44 + 5% PP-g-MA. 78

Figura 60: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15A. 79

Figura 61: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15-A + 1% PP-g-MA. 79

Figura 62: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15A. 80

Figura 63: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15-A + 5% PP-g-MA. 80

Figura 64: Esquema da comparação entre os nanocompósitos de PP/OMMT obtidos via intercalação por fusão e em solução. 82

Figura 65: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/1%C15A: (a) método por solução e (b) método por fusão. 83

Figura 66: Mecanismo de intercalação dos nanocompósitos no estado fundido. 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Argilas Montmorilonita organicamente modificadas. 22

Tabela 2: Propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/OMMT 35

Tabela 3: Propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/5% C20A 41

Tabela 4: Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/OMMT/óleo 43

Tabela 5: Cálculo das distâncias interplanares da C15A e seus nanocompósitos com diferentes plastificantes..... 46

Tabela 6: Constante de atração molar dos grupos comuns a este trabalho. 49

Tabela 7: Parâmetro de solubilidade e de interação do surfactante da C15A, PP e auxiliares de fluxo. 49

Tabela 8: Propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/C15A/PLASTIFICANTE..... 50

Tabela 9: Tamanho médio das partículas de C-15A com diferentes plastificantes. 52

Tabela 10: Cálculo das distâncias interplanares da C15A e seus nanocompósitos com diferentes agentes compatibilizantes. 54

Tabela 11: Propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/MMT/compatibilizante..... 57

Tabela 12: Permeabilidade do PP e do sistema 2%C15A+2%OTMS..... 59

Tabela 13: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP/MMT obtidos com o uso do Ultra-turrax 62

Tabela 14: Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PP/C15A 64

Tabela 15: Velocidade de queima do PP puro e dos nanocompósitos de PP/OMMT..... 69

Tabela 16: Propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP com 1%MMT..... 74

Tabela 17: Propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/OMMT/PP-g-MA 81

Tabela 18: Propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/1%C15A 83

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Lei de Bragg.....26
Equação 2: Relação do grau de cristalinidade.....28
Equação 3: Equação da taxa de queima linear.....29
Equação 4: Equação do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água.....29
Equação 5: Relação do módulo na tração.....31
Equação 6: Equação do parâmetro de solubilidade.....48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al – Alumínio

DMA - Análise mecânico dinâmica

θ – Ângulo de difração

MA – Anidrido maleico

Ca – Cálcio

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

CEC – Capacidade de troca catiônica

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

ε – Deformação

d_{001} – Distância interplanar

DPM – Distribuição de peso molecular

Fe – Ferro

Xc – Grau de cristalinidade

Li – Lítio

Mg – Magnésio

MEK- Metil etil cetona

μm – Micrometros

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

E’ – Módulo de armazenamento

E’’ – Módulo de perda

MMT – Montmorilonita

OMMT – Montmorilonita organofílica

nm – Nanômetros

Mn – Peso molecular numérico médio

Mw – Peso molecular ponderal médio

PD – Polidispersidade

PP – Polipropileno

PPG – Polipropileno glicol

PP-g-MA – Polipropileno graftizado com anidrido maleico

c/e – Razão entre o comprimento e a espessura das lamelas de argila (razão de aspecto)

rpm – Rotações por minuto

Si – Silício

Na – Sódio

T – Temperatura

Tc – Temperatura de cristalização

HDT – Temperatura de Deflexão Térmica

Tm - Temperatura de fusão

Tg – Temperatura de transição vítrea

σ – Tensão

TGA – Termogravimetria

ΔG_s – Variação molar de energia livre do sistema

ΔH_s - Variação molar de entalpia do sistema

ΔS_s – Variação molar de entropia do sistema

RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno (PP) com diferentes Montmorilonitas organicamente modificadas (OMMT) através de dois métodos de obtenção: intercalação por fusão em extrusora dupla rosca e intercalação por solução em xileno. Foram utilizados diferentes agentes compatibilizantes (PP-g-MA e OTMS), aditivos (plastificantes), tipos de homopolímeros de PP, além de diversas condições de processo. O efeito dos métodos de obtenção e suas variáveis de formulação e de processo sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas desses materiais foram avaliadas por difração de raios–X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria, flamabilidade horizontal, análise dinâmico-mecânica, propriedades mecânicas e de barreira a gases. Os resultados mostram que o grau de dispersão, o tipo de estrutura formada e a força de adesão interfacial entre a argila e o PP estão diretamente relacionas as variáveis de formulação e de processo, e afetam as propriedades mecânicas, de barreira e térmicas dos nanocompósitos. As condições de processo e formulação, tais como, o uso de diferentes tipos de extrusora, configurações de rosca, tipos de alimentação, ultrassom, Ultra-Turrax, agentes compatibilizantes, plastificantes com polaridades variadas e outros homopolímeros de PP com distribuição e peso moleculares diferenciados promoveram mudanças significativas na morfologia dos nanocompósitos aumentando a temperatura de cristalização (T_c), de deflexão térmica (HDT), de degradação inicial ($T_{10\%}$) e final ($T_{50\%}$), o módulo e principalmente a resistência ao impacto desses materiais. Além disso, alguns nanocompósitos apresentaram propriedades de retardância à chama e de barreira ao vapor de água. A formação de estruturas alongadas foi produzida quando plastificantes com caráter polar e configurações de rosca foram usados e estruturas mais esfoliadas foi alcançada quando OTMS e ultrassom foram utilizados na mistura de PP com OMMT.

ABSTRACT

In this work nanocomposites of polypropylene (PP) were prepared with different organically modified Montmorillonites (OMMT), through two syntheses methods: the melt intercalation in twin screw extruder and solution intercalation in xylene solvent. Different compatibilizer agents (PP-g-MA and OTMS), addictives (plasticizers), different grades of PP homopolymer were used, besides several processing conditions. The effect of the obtaining methods, their formulation and process variables on the morphologic, thermal and mechanics properties of those materials were evaluated by X- ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, horizontal flammability, dynamic mechanical analysis, mechanical and gas barrier properties. The results showed that the dispersion degree, the type of formed structures and the interfacial adhesion force between the clay and the PP are directly related to the formulation and processing variables, and they affect the mechanical, barrier and thermal properties of the PP/OMMT nanocomposites. The process and formulation conditions, such as, the use of different extruders types, twin screw configurations, feeding types, ultrasound, Ultra-Turrax, compatibilizing agents, plasticizers with varied polarities and other PP homopolymers with different distribution and molecular weight promoted significant morphology changes in the PP nanocomposites increasing the crystallization temperature (T_c), heat distortion temperature (HDT), initial ($T_{10\%}$) and final ($T_{50\%}$) degradation temperature, the modulus and mainly the impact strength of those materials. Furthermore, some PP/OMMT nanocomposites presented fire retardancy and water steam barrier properties. The formation of prolonged structures was produced when plasticizers with polar character and twin screw configurations were used and structures more exfoliated was reached when OTMS and ultrasound were used in the PP/OMMT.

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Durante os últimos 50 anos tem havido grande interesse na incorporação de nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira serem superiores aos compósitos convencionais[1]. Uma variedade de condições de processo tem sido usada com o objetivo de alcançar uma dispersão a nível nanométrico do componente inorgânico na fase polimérica. A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, a um elevado nível de desempenho que pode resultar da sinergia entre os componentes[2-4].

Dentre os vários materiais nanoestruturados, os nanocompósitos de poliolefinas com filossilicatos naturais ou sintéticos têm apresentado grande interesse no setor automobilístico e de embalagens[3]. A incorporação de pequenas quantidades desses filossilicatos, tais como a de Montmorilonita (MMT), que apresenta características estruturais únicas, tais como, sítios ativos de grupos hidroxila, capacidade de troca catiônica e elevada razão de aspecto, vem sendo utilizada para melhorar significantemente as propriedades do Polipropileno (PP), diminuindo sua permeabilidade ao oxigênio, aumentando sua estabilidade térmica e reforçando-o mecanicamente[5,6].

Contudo, a afinidade química entre a MMT (natureza hidrofílica) e o PP (predominantemente hidrofóbico) é bastante reduzida. Para promover uma melhor compatibilidade é necessário modificar quimicamente as camadas da MMT, inserindo cátions de caráter organofílico, e também utilizar algum tipo de agente de compatibilização, tais como PP graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) ou organosilanos[4,7]. Assim, o nível de dispersão (aglomerada e/ou esfoliada) da carga na matriz é favorecido termodinamicamente[8,9].

É fundamental compreender como e o quanto o grau de afinidade química entre os componentes, além de diversas variáveis de processo tais como o método de preparação, a concentração dos componentes e a adição de aditivos podem afetar a dispersão (orientação, distribuição e razão de aspecto) da MMT na matriz de PP, pois essas mudanças em sua morfologia podem resultar em modificações significativas nas propriedades finais desses materiais[10].

Este trabalho tem como objetivo correlacionar à morfologia dos nanocompósitos de PP/MMT, com as suas propriedades mecânicas e térmicas, utilizando diferentes métodos de preparação e o uso de diferentes aditivos.

1.2 OBJETIVOS

A forma de obtenção dos nanocompósitos é um dos fatores que influenciará tanto o seu tipo de morfologia quanto suas propriedades térmicas e mecânico-dinâmicas. Uma comparação entre os diferentes métodos é necessária para um melhor entendimento entre o grau de dispersão e suas propriedades. O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT através dos métodos de intercalação por fusão e de intercalação por solução a fim de avaliar como as variáveis desses processos afetam a morfologia final e conseqüentemente as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais.

Para que estes objetivos sejam atingidos, foram definidos alguns objetivos específicos:

- Correlacionar a morfologia dos nanocompósitos de PP com as respostas mecânicas, mecânico-dinâmicas e térmicas.
- Avaliar os melhores sistemas obtidos no mestrado pelo método em suspensão na extrusora Haake e Coperion sem o uso de solvente.
- Estudar os efeitos dos diferentes métodos de preparação (intercalação por fusão e por solução) dos nanocompósitos.
- Desenvolver um perfil de rosca e avaliar o tipo de alimentação com a finalidade de melhorar a dispersão e a distribuição da MMT na matriz de PP.
- Avaliar o efeito do tipo e quantidade de auxiliar de fluxo na obtenção dos nanocompósitos.
- Verificar o efeito do uso de agente de compatibilização nas propriedades dos nanocompósitos, tais como PP graftizado com anidrido maleico e o octadeciltrimetoxisilano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES

2.1.1 Introdução

O uso de cargas inorgânicas sintéticas ou naturais, como aditivos em plásticos e borrachas, tornou-se uma excelente alternativa para produzir propriedades diferenciadas ou simplesmente para reduzir os custos desses materiais[1]. Esta combinação entre o polímero e a carga dá origem a uma classe de materiais denominada compósitos poliméricos e suas propriedades permitem que sejam amplamente utilizados em diversos setores industriais. Porém, a alta quantidade de carga (20-60% em massa) usada para alcançar as propriedades de interesse nestes compósitos pode levar a algumas características não desejáveis, como, por exemplo, aumento na densidade do produto final, desenvolvimento de opacidade, perda da tenacidade devido à incompatibilidade interfacial entre o polímero e a carga, além de perda da processabilidade devido ao alto nível de torque requerido para a mistura[8,9].

Nanocompósitos, por outro lado, é uma nova classe de compósitos em que pelo menos uma dimensão da partícula inorgânica dispersa está em nível nanométrico. A forma dessas nanopartículas podem ser isodimensional (as três dimensões em escala nanométrica), fibrosa ou tubular (duas dimensões estão em nível nanométrico) e multicamada (onde somente a espessura possui dimensão nanométrica)[9]. Entre essas nanocargas utilizadas para obtenção de nanocompósitos, as mais amplamente investigadas são aquelas baseadas em silicatos lamelares sintéticos ou naturais como os argilominerais, devido à facilidade de obtenção e sua conhecida química de intercalação. Esses silicatos em camadas são adicionados a matriz polimérica na forma de pó (1-100 µm), contendo nanopartículas associadas[9,11,12]. Um ambiente interfacial favorável entre as nanopartículas e a matriz é crítico, mas não suficiente para transformar a micro-escala composicional heterogênea do pó inicial em partículas nanométricas dispersas de forma homogênea no polímero[3]. Esse grau de dispersão alcançado, além da grande área superficial do argilomineral e sua orientação produz propriedades únicas: como melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, e físico-químicas dos polímeros[3]. Essas propriedades únicas fazem dos nanocompósitos materiais ideais para produzir embalagens com excelentes propriedades de barreira, materiais eletrônicos mais robustos e componentes automobilísticos mais resistentes ao calor[13].

Os primeiros nanocompósitos foram desenvolvidos por Carter e colaboradores em 1950, o qual desenvolveu argilas organofílicas com diversas bases ônio orgânicas para

reforçar o látex, porém somente em 1990, o laboratório da Toyota divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da polimerização *in situ* da ε-caprolactama com a argila Montmorilonita (4% em massa), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro. Além disso, Giannelis demonstrou que é possível a intercalação espontânea das cadeias poliméricas entre as camadas de argila organofílicas sob aquecimento e forças cisalhantes, sem o uso de solventes orgânicos[10,14]. Essas duas últimas conclusões têm estimulado fortemente a pesquisa para obtenção de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares. Contudo, o uso desses materiais como produto comercial ainda necessita de um maior entendimento da relação entre a sua estrutura com as suas propriedades finais.

2.1.2 Estrutura dos silicatos lamelares e suas modificações

2.1.2.1 Estrutura e propriedades dos silicatos lamelares

O principal grupo de silicatos lamelares são os filossilicatos 2:1, formados por camadas constituídas por dois tetraedros de sílica e um octaedro de óxido de alumínio. Nas posições tetraédricas o cátion Si^{+4} pode sofrer substituição isomórfica por Al^{+3}, e nas posições octaédricas o cátion Al^{+3} pode ser substituído por Mg^{+2}, Fe^{+2} ou outro íon gerando uma carga negativa, a qual é contrabalanceada por cátions metálicos (Na, Ca, Mg, Fe, Li) trocáveis residindo no espaço basal ou galeria[10,15]. Já os grupos Si-OH presentes nas bordas das lamelas podem atuar como ácidos de Bronsted[10]. As dimensões laterais das lamelas variam de nanômetros a vários micra, enquanto que sua espessura tem aproximadamente 1 nm, e dependendo dessas dimensões a razão de aspecto desses argilominerais pode chegar até 1000. Além disso, o tamanho e a forma de suas camadas são variados e as forças que mantêm as lamelas empilhadas são relativamente fracas, sendo possível a intercalação de pequenas moléculas entre elas[16].

Quando ocorre a substituição nas posições octaédricas do cátion Al^{+3} por Mg^{+2} a estrutura da argila Montmorilonita (MMT) é formada (Fig.1). Neste caso o potencial negativo gerado é balanceado por íons de sódio ou cálcio. Esses íons uma vez hidratados podem ser trocados por outros cátions (de caráter inorgânico ou orgânico) por reações químicas estequiométricas. Esta capacidade de troca catiônica (CEC), ou seja, a quantidade total de cátions adsorvidos nas lamelas da argila é expressa em mequiv/100g de argila seca[17].

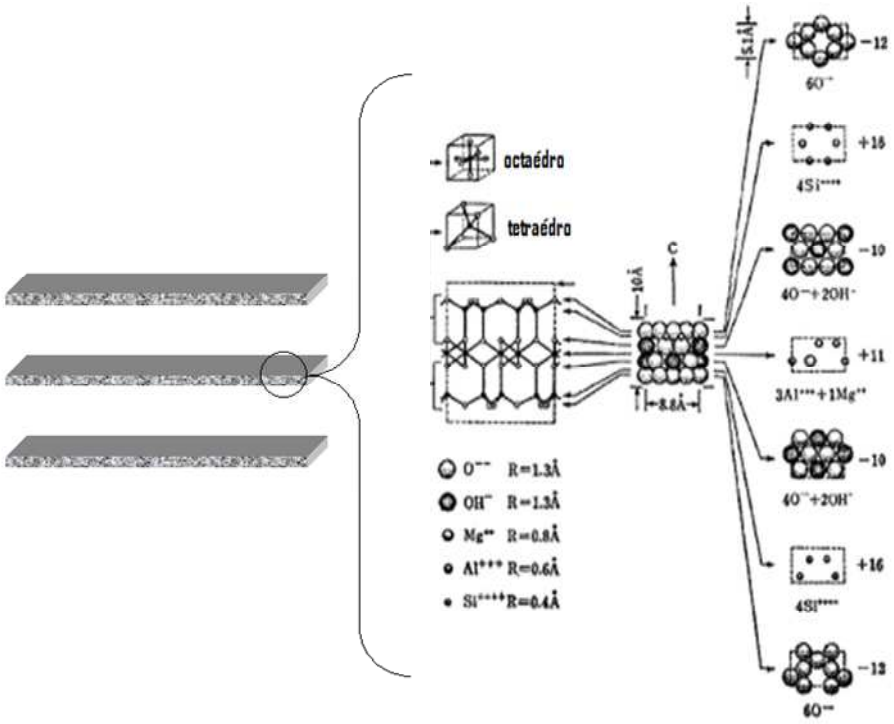


Figura 1: Estrutura da Montmorilonita[17].

A distribuição granulométrica das partículas depende tanto da concentração da fase dispersa quanto do eletrólito dispersante que promove a separação ou agregação das camadas estruturais. A análise da estrutura desses materiais tem mostrado que há diversos níveis de organização de suas lamelas. As partículas menores, partículas primárias, têm em torno de 10 nm e são compostas de pilhas de lamelas paralelas. Micro-agregados são formados pela junção de diversas partículas primárias, e agregados são compostos de várias partículas primárias e micro-agregados[10,16,18].

As principais razões que levaram à popularização do emprego da MMT na obtenção de nanocompósitos são: sua origem natural (originária da alteração das cinzas vulcânicas), elevada razão de aspecto (10-1000), grande poder de inchamento e capacidade de troca catiônica (60 a 170 meq/100g), plasticidade, boa resistência mecânica (módulo de Young: 178 GPa), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila), além da grande facilidade de sua modificação superficial através de mecanismos de adsorção, reação de troca catiônica, recobrimento com íons inorgânicos e orgânicos, enxertia de compostos orgânicos, reações com ácidos, polimerização interlamelar e intrapartícula e o uso de tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma. Porém, antes de ser usada como nanocarga para a síntese de nanocompósitos, a MMT deve ser purificada para eliminar os resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente

encontrados em rochas vulcânicas, os quais agem como concentradores de tensão reduzindo a qualidade das propriedades finais dos nanocompósitos poliméricos[19,20].

2.1.2.2 Modificação orgânica da Montmorilonita

As argilas em seu estado natural são compatíveis somente com polímeros hidrofílicos, ou seja, de caráter polar. Para alcançar uma melhor compatibilidade com matrizes poliméricas apolares, é comum a realização da troca iônica entre os cátions (tipicamente sódio) presentes na superfície das lamelas dos argilominerais por cátions orgânicos (organofilização) de amônio, fosfônio, imidazol, fluoro, anilina, além de líquidos iônicos e oligômeros[21-27]. Outras modificações químicas na superfície da argila podem ser feitas através da graftização de hidrocarbonetos por plasma, reações com silanos, adsorção de moléculas menores com grupos reativos na sua superfície da argila ou até mesmo, a adição de catalisadores[25,26]. A organofilização produz um caráter hidrofóbico à argila, reduzindo sua energia superficial e, conseqüentemente, melhorando a compatibilidade com matrizes poliméricas (Fig.2). Além disso, esse tipo de modificação aumenta o espaçamento interlamelar da argila e reduz as interações lamela-lamela, facilitando a intercalação do polímero e, assim, a delaminação da argila[10]. O cátion orgânico mais utilizado é o sal de amônio quaternário, e dada à variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio e sua solubilidade em água ou sua maior reatividade dependerá da polaridade destes substituintes, por exemplo, sais de amônio que contêm hidrogênios livres tem reatividade superior àqueles que não contêm ou surfactantes que contenham duas cadeias alquílicas longas são mais solúveis em solventes orgânicos apolares[28,29].

A cinética de expansão do alquilamônio entre as camadas da argila depende tanto do volume quanto da quantidade do surfactante empregado e está diretamente relacionada com a densidade de carga e com o tamanho das partículas do argilomineral. Entretanto, ao mesmo tempo em que o surfactante torna a argila mais organofílica e estabiliza suas folhas delaminadas (evita o enrolamento da suas folhas bastante flexíveis), ele impede a interação das cadeias poliméricas polares ou dos agentes de compatibilização com os sítios polares da superfície da argila, por isso seu tamanho e sua quantidade determinam a intensidade dessas interações[30].

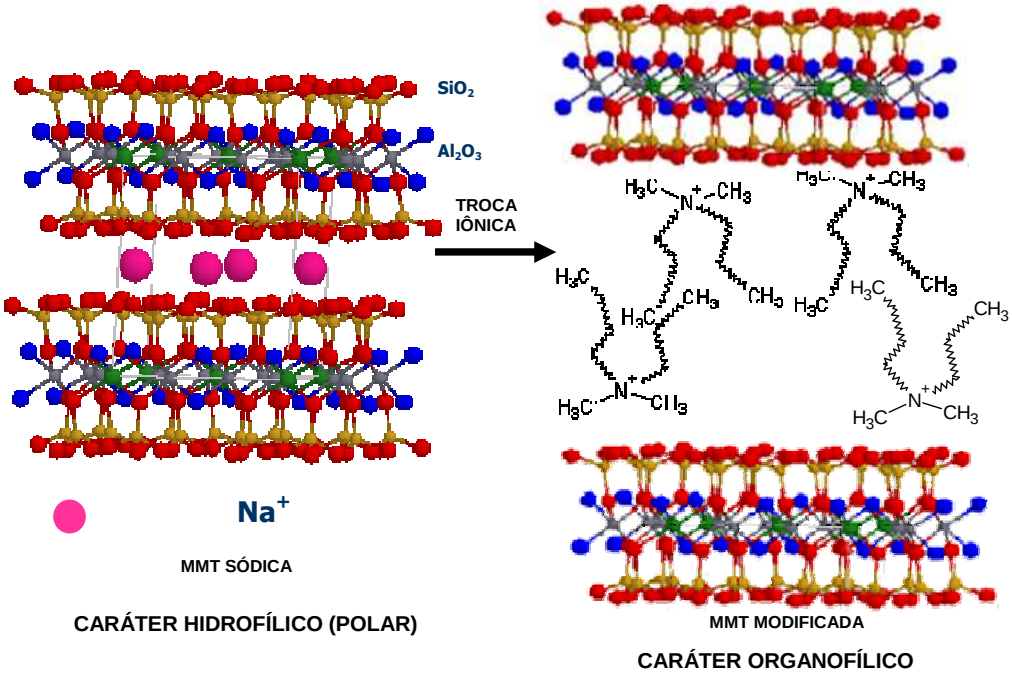


Figura 2: Modificação química da MMT.

Quanto maior o tamanho e quantidade de modificador maior serão as interações entre polímero-modificador e argila-modificador, porém, menor será a interação polímero-argila. Assim, o conteúdo ótimo de sal orgânico entre as lamelas do silicato fica em torno de 35-45% em massa[31-33].

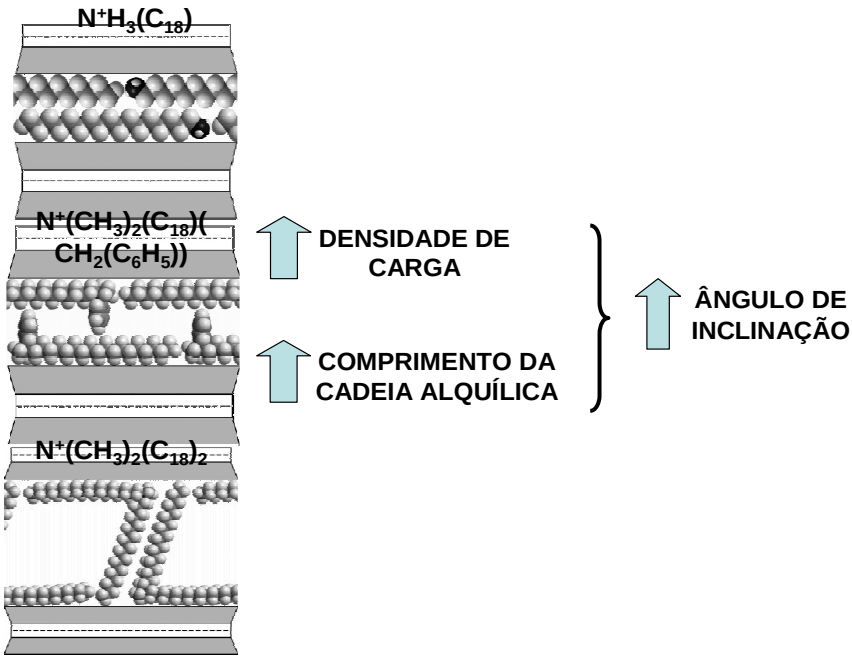


Figura 3: Modelo de arranjo espacial de sais de amônio quaternário[27].

Por outro lado, o arranjo das cadeias do sal de amônio intercalado é função da densidade de empacotamento, da temperatura e do comprimento de suas cadeias alquílicas. A presença do surfactante gera um ângulo entre a superfície da argila, podendo estar mais paralelo ou mais inclinado à superfície (Fig.3)[27]. À medida que aumenta a temperatura do sistema, o modificador funde gradualmente inchando a argila[34-37]. Contudo, a baixa estabilidade térmica desses sais de amônio quaternário gera produtos de degradação (via eliminação de Hoffman) que podem induzir o aparecimento de cor e a utilização de um excesso desse modificador pode ocasionar o comprometimento da estabilidade térmica e propriedades finais dos nanocompósitos[22,38-40].

2.1.3 Estrutura e caracterização dos nanocompósitos poliméricos

Qualquer mistura entre o polímero e a argila não necessariamente forma um nanocompósito. Em um sistema imiscível, a pobre atração física entre o componente orgânico e inorgânico leva a formação de estruturas aglomeradas que produzem propriedades mecânicas relativamente fracas. Assim, quando o polímero é incapaz de intercalar entre as folhas de argila, um compósito de fases separadas é formado. Além dessa classe tradicional de compósitos, dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos: com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas, dependendo do método de preparação e da natureza dos componentes usados[8,41]. As estruturas intercaladas são formadas quando uma única cadeia polimérica estendida está intercalada entre as lamelas da MMT. O resultado é uma estrutura multicamadas bem ordenada e com uma separação de 20-30 Å entre os platelets. Já as estruturas esfoliadas ou delaminadas apresentam as camadas de silicatos bem separadas e dispersas completamente na matriz polimérica. A separação dos platelets alcança 80-100 Å, que é comparável ao raio de giração do polímero (Fig. 4)[10,42].

A máxima eficiência de reforço da argila na matriz é alcançada quando a morfologia esfoliada com orientação paralela (uniformidade) é alcançada, porque com essa configuração haverá um máximo de interações entre a superfície da argila e as cadeias poliméricas[43-46]. Contudo, não é fácil obter a completa delaminação dos platelets de argila na matriz polimérica, pois a maioria dos nanocompósitos poliméricos produzidos apresentam uma mistura de aglomerados menores com parcial intercalação-esfoliação[10]. Isto se deve a grande anisotropia do argilomineral, com dimensões laterais que variam de 100 até 1000nm, e mesmo quando separados os platelets que estão frente a frente ou lado a lado podem interagir

entre si agregando-se novamente, por isso é necessário haver uma boa aderência da nanocarga com a matriz[44].

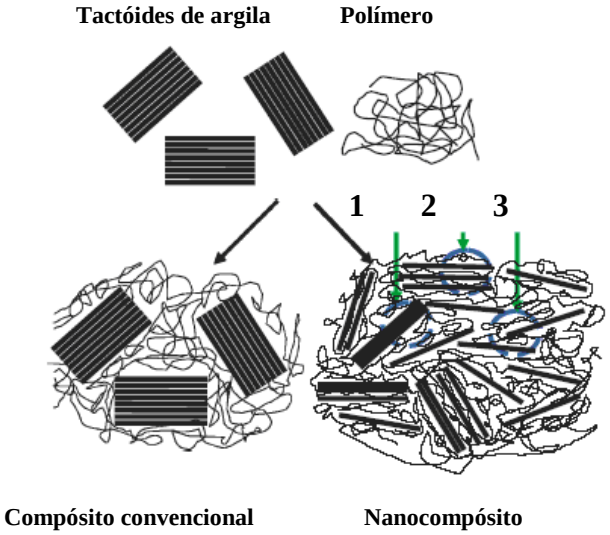


Figura 4: Morfologia dos Nanocompósitos: 1) agregados, 2) intercalada e 3) esfoliada[8].

As técnicas mais importantes na caracterização estrutural e morfológica de nanocompósitos são a difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A difração de raios-X é usada principalmente para identificar estruturas intercaladas. Em nanocompósitos intercalados, a estrutura multicamada é bem preservada, o que permite determinar os espaçamentos interlamelares[47]. A intercalação do polímero ou de outros aditivos (moléculas de menor peso molecular) aumenta esses espaçamentos, deslocando o pico de difração para ângulos mais baixos. Além disso, essa técnica dá um indicativo da orientação dos platelets na matriz, ou seja, quanto mais ordenada e orientada estiverem às folhas de argila na matriz melhor será resolvido seu pico de difração característico do plano (001) (o pico será mais estreito e intenso)[48,49]. Já a técnica de MET permite estabelecer uma noção qualitativa da morfologia e de seus defeitos estruturais, mas há algumas complicações em calcular a razão de aspecto dos nanocompósitos através das imagens dessa técnica, devido à anisotropia na morfologia desses materiais (Fig.5)[50,51]. Mesmo que todos os platelets tenham o mesmo tamanho, o tamanho das partículas observadas será uma distribuição aparente. Assim, as imagens de MET dão uma estimativa da distribuição, morfologia e orientação das partículas de MMT na matriz polimérica. Este problema evidencia a grande dificuldade em conhecer de fato a morfologia desses produtos[11].

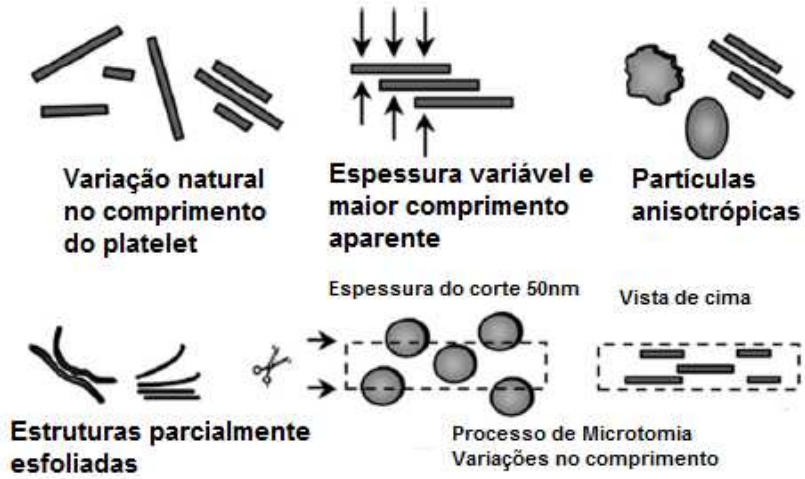


Figura 5: Exemplos de complicações na determinação da razão de aspecto da MMT em nanocompósitos poliméricos[10,11].

2.1.4 Preparação dos nanocompósitos poliméricos

Vários processos têm sido usados na preparação de nanocompósitos. Os quatro principais são[14,52-57]:

- Tecnologia Sol-gel: A argila é sintetizada "in situ" a partir de seus precursores em uma solução aquosa ou gel contendo o polímero que ajuda na nucleação e crescimento dos cristais do argilomineral. Porém essa técnica requer temperaturas altas que pode decompor o polímero, além de apresentar tendência das lamelas agregarem novamente.

- Intercalação por polimerização *in situ*: A argila é intumescida com o monômero e a formação do polímero ocorre entre as lamelas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada ou por aquecimento ou por irradiação, através da difusão de um iniciador apropriado, um iniciador orgânico ou por um catalisador suportado entre as camadas, antes da etapa de intumescimento pelo monômero. Esse método permite a síntese de nanocompósitos de monômeros polares ou apolares (uso de catalisador metalocênico) com boa dispersão randômica.

- Intercalação por solução: O silicato lamelar é delaminado usando um solvente adequado em que o polímero (ou pré-polímero) é solúvel. À medida que a argila incha (ganho entrópico), sua distância interplanar aumenta, permitindo que as cadeias poliméricas difundam mais facilmente. Assim, o polímero é adsorvido sobre as lamelas delaminadas, e quando o solvente é evaporado as lamelas se reajustam, formando uma estrutura de multicamadas. A limitação desta técnica é a necessidade do uso de grandes quantidades

de solventes para garantir uma boa dispersão da argila e também, que os polímeros usados na síntese sejam solúveis em solventes convencionais.

- Intercalação no estado fundido: O argilomineral é misturado ao polímero fundido ou amolecido. Sob estas condições, quando a superfície das lamelas é suficientemente compatível com o polímero escolhido, este pode penetrar nos espaços interlamelares e formar um nanocompósito intercalado ou delaminado. Esta técnica não requer o uso de solvente.

2.1.4.1 Intercalação no estado fundido

Os processos convencionais de obtenção de nanocompósitos poliméricos envolvem etapas limitantes e de difícil adequação, tais como, a intercalação por monômeros apropriados com subseqüente polimerização (intercalação por polimerização "in situ"), ou a escolha do melhor sistema polímero-argila-solvente que reduza a competição entre polímero/solvente pela adsorção na superfície da argila (intercalação por solução)[10]. Porém, com a possibilidade de se obter nanocompósitos diretamente por intercalação no estado fundido, este método se tornou o principal meio de obtenção destes materiais, por ser a alternativa mais eficiente, simples e econômica. Além do mais, é uma técnica ambientalmente correta e compatível com processos industriais de extrusão e injeção[1,8,10].

O polímero fundido, sob aquecimento estático ou em fluxo, é misturado com a nanocarga de forma a reduzir o tamanho de seus tactóides, que por sua vez facilitará a intercalação das cadeias poliméricas entre suas lamelas[9]. Dependendo do grau de penetração do polímero entre as lamelas, os nanocompósitos são obtidos com estruturas variando de parcialmente intercalada à delaminada[58]. O fator crítico que determina o grau de esfoliação está diretamente relacionado aos efeitos termodinâmicos e cinéticos do processo de intercalação por fusão[59]. Assim, fatores que modificam as energias e conformações dos componentes durante a intercalação via fusão, predizem se ocorrerá ou não a formação do nanocompósito polimérico, ou seja, se a termodinâmica e/ou a cinética do sistema será favorável[10].

A termodinâmica que governa a intercalação do polímero entre as lamelas da argila organofílica depende tanto de fatores entrópicos quanto entálpicos, mas principalmente das interações químicas que possam ocorrer entre o polímero e a argila organofílica (ΔH_s). Num sistema matriz polimérica /argila a variação conformacional (ΔS_s) é praticamente nula, pois ao mesmo tempo em que há uma diminuição de entropia devido ao confinamento das cadeias do polímero entre as camadas da argila, há um aumento de entropia causado pela maior liberdade

conformacional das cadeias do modificador orgânico (presentes nas MMT organofílicas) devido ao aumento da distância entre as camadas da argila pela penetração das cadeias poliméricas. Assim, o fator entálpico (interações entre matriz-modificador-argila) determinará a morfologia do nanocompósito formado. A variação molar entálpica do sistema será favorável quando as interações polímero/MMT são mais favoráveis que as interações modificador/MMT. Quando as interações matriz/MMT são fracas (Van der Walls) o processo de intercalação não é favorecido, pois a matriz polimérica e o modificador são semelhantes quimicamente e isto não promove um excesso entálpico favorável no sistema. Para isso, torna-se necessário a adição de moléculas que melhorem a interação entre polímero/MMT[1,9,10,59].

A natureza da argila (tipo e quantidade de modificador orgânico), a natureza da matriz (peso molecular e polaridade), além das condições de processo devem ser otimizadas, pois esses fatores afetam diretamente a variação energética e conformacional durante o processo de intercalação, e conseqüentemente, a morfologia dos nanocompósitos[10,60,61].

O tamanho dos grupos de substituintes presentes no sal orgânico e sua quantidade entre as lamelas de argila modificam significativamente a densidade elétrica e de empacotamento da superfície dos platelets[10]. Fornes e colaboradores usaram vários tamanhos de cadeias alquílicas e outros substituintes polares em sais de amônio quaternário para a obtenção de poliamida 6[62]. Eles constataram que usando somente um substituinte de cadeia alquílica longa, usando metila ao invés de hidroxietila, e usando uma quantidade equivalente de surfactante ao invés de um excesso, melhoram a esfoliação desse material. Já, Hotta e Paul encontraram que o uso de uma MMT organofílica contendo dois grupos longos de cadeia alquílica (18 carbonos) foi melhor para a preparação de nanocompósitos de polietileno[63]. Porém, as cadeias alquílicas longas apresentam limitada compatibilidade com as cadeias poliméricas. Assim, uma melhor compatibilidade entre o modificador orgânico e o polímero seria o uso de “macro-surfactantes” como blocos ou enxertia de copolímeros que possam interagir tanto com a superfície da partícula como com a matriz polimérica[9,10,64]. Além disso, a quantidade de argila também influenciará na dispersão dos nanocompósitos. A menor quantidade de argila favorece a esfoliação enquanto que a maior quantidade (10% em massa) produz somente estruturas intercaladas ou aglomeradas devido a fenômenos de tamanho de partícula[1,10].

O peso molecular e a polaridade da matriz polimérica possuem efeitos tanto na cinética de intercalação quanto no grau de dispersão dos nanocompósitos poliméricos[10]. Vaia e Giannelis mostraram que a cinética de intercalação é menor quando a massa molecular do

polímero aumenta[48]. Fornes observou o efeito do peso molecular no aumento da esfoliação dos sistemas usando três diferentes pesos moleculares (baixo, médio e alto) de poliamida 6: quanto maior foi o peso molecular maior foi o número de platelets individuais na matriz[65]. Contudo, a condição mais crítica para a formação de estruturas intercaladas e principalmente esfoliadas via intercalação por fusão, é a presença de interações do tipo polar entre os componentes[66,67]. Dessa maneira, polímeros polares contendo grupos capazes de fazer interações do tipo associativas tais como, interações ácido-base de Lewis ou ligação de hidrogênio, favorecem a intercalação das cadeias da macromolécula entre as galerias de argila, enquanto que matrizes apolares requerem o uso de um compatibilizante para delaminar as folhas de MMT[66,68-70].

Nanocompósitos tem sido formado usando uma variedade de dispositivos que geram cisalhamento tais como, extrusoras, misturadores, ultrassonicadores ou sistemas combinados (extrusora conectada a um gerador de oscilação ultrassônica), entre os quais as extrusoras de dupla rosca co-rotatórias têm provado ser mais efetivo na esfoliação e dispersão dos platelets de argila[65,71,72]. Dennis e colaboradores estudaram o efeito das condições de processamento no grau de esfoliação da argila em matrizes poliméricas[42]. Os autores demonstraram que o grau de delaminação e dispersão das lamelas do argilomineral não dependem somente do tratamento químico da nanocarga, mas também das condições de processo (Fig.6). Quando há boa compatibilidade química entre o polímero e a argila qualquer tipo de processo pode ser usado para promover a esfoliação do sistema. Se existe uma compatibilidade intermediária entre os componentes, o cisalhamento produzido durante o processamento pode auxiliar na delaminação dos platelets. Porém, se não há afinidade química, as condições de processo podem ser otimizadas para reduzir o tamanho das estruturas aglomeradas, possibilitando uma parcial esfoliação das folhas de argila na matriz.

Portanto, o mecanismo de esfoliação é governado pela estrutura e viscosidade da matriz polimérica, tipo e concentração do modificador e a área superficial da argila, além das condições de processo como taxa de cisalhamento (média), tempo de residência, configuração do dispositivo de mistura e velocidade de rotação[42,73,74].

Algumas questões relevantes sobre a preparação de nanocompósitos poliméricos no estado fundido continuam a ser questionadas: Como a densidade de empacotamento e o comprimento da cadeia alquílica do alquilamônio nos organossilicatos ou a tensão superficial da argila ou a presença de grupos polares específicos na matriz polimérica afetam a formação e miscibilidade do nanocompósito? Como a temperatura e o cisalhamento afetam o processo?

E finalmente, como os tipos de interações estabelecidos entre polímero-modificador-argila (interface) afetam as propriedades finais desses materiais?

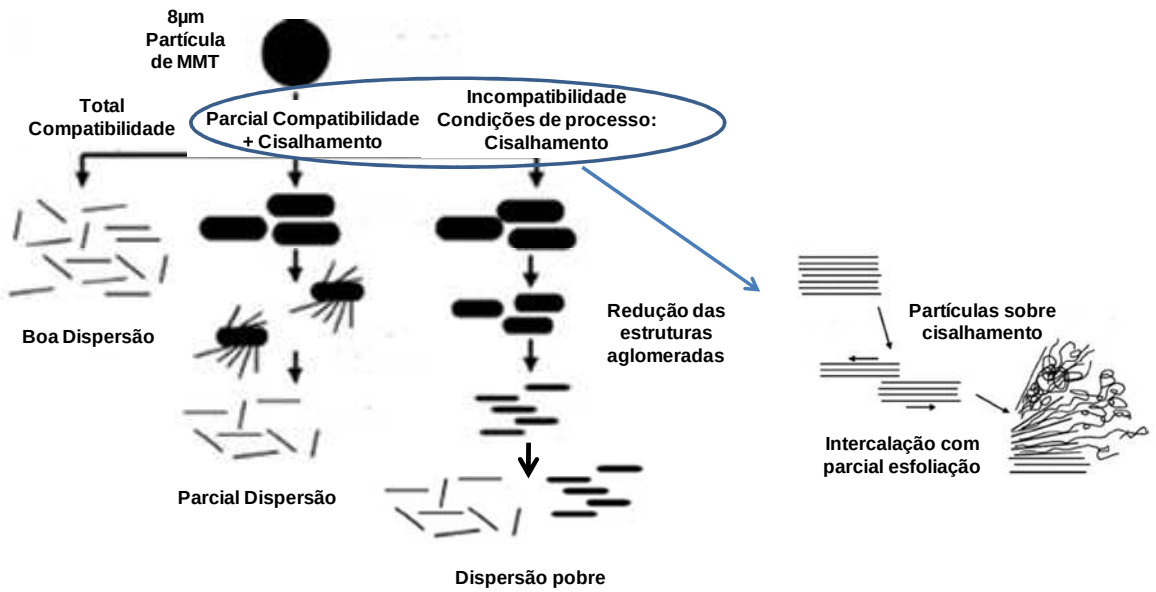


Figura 6: Efeito das condições de processo sobre a morfologia dos nanocompósitos com diferenças na compatibilidade química entre o polímero e a argila[42].

2.1.5 Nanocompósitos de Polipropileno/MMT

O bom balanço rigidez-resistência ao impacto (controlado pelo grau de cristalinidade), além da boa estabilidade térmica e baixa densidade dos polipropilenos isotáticos disponíveis comercialmente têm tornado possível sua aplicação em diversas formulações de produtos e peças. Algumas propriedades ainda podem ser melhoradas para expandir sua aplicação, tornando o polipropileno ainda mais competitivo[75]. Uma das estratégias é incorporação de nanocargas de filossilicatos ao PP. A dispersão de cargas com dimensões nanométricas em polipropileno tem demonstrado alcançar melhorias acentuadas em suas propriedades. Entre estas, o aumento do módulo sem perder a resistência ao impacto, melhoria na estabilidade térmica e de retardamento de chamas, além da propriedade de barreira à permeação a gás e vapor d'água[9,10,76].

A completa delaminação dos platelets de argila na matriz de PP é um desafio, pois a mistura desses componentes não é favorecida termodinamicamente. A escolha do peso molecular do PP isotático, além da modificação química da argila por cátions orgânicos (organofilização) contribuem para tornar mais favorável à cinética de intercalação entre o PP e a MMT[10,77].

Moncada e colaboradores testaram diferentes PP obtidos via catálise metalocênica (com polidispersidade 2) ou com catalisadores Zigler-Natta (com polidispersidade 4) com alto, médio e baixo peso molecular, misturados a uma MMT organofílica (OMMT). Eles concluíram que quanto menor foi o peso molecular do PP maior foi o grau de esfoliação da argila, principalmente para aquele produzido via catalisador metalocênico. Uma quantidade ótima de modificador orgânico e uma estrutura semelhante à resina base também facilitam o processo de intercalação[78]. Tang estudou em um primeiro momento, o efeito da quantidade de surfactante orgânico entre as folhas de argila e observou que um excesso de modificador orgânico gerou um maior recobrimento da superfície de argila impedindo uma interação mais forte com a matriz. Num segundo momento do trabalho, foram adicionados diferentes polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA). Ele concluiu que uma quantidade intermediária de modificador orgânico e o uso de um PP-g-MA com menor peso molecular e maior quantidade de grupos anidrido apresentou melhor efeito na delaminação das folhas de MMT na matriz de PP. Além disso, quando a quantidade de PP-g-MA foi maior (1:9 MMT: PP-g-MA), a esfoliação do sistema foi aumentada[79].

Assim, o uso de um agente de compatibilização contendo grupos polares se faz necessário para promover um excesso entálpico na intercalação do PP com argilas organofílicas. Porém, para que este sistema ternário apresente maior delaminação dos platelets na matriz polimérica é preciso otimizar a quantidade de grupos polares presentes na cadeia do compatibilizante, além do seu peso molecular[80,81]. Estes são compostos normalmente baseados em poliolefinas modificadas por anidrido maleico, ácido acrílico, silanos, ácido itacônico, metacrilato de glicidila e outras moléculas orgânicas tais como aminas e clorosulfonado, além do uso de copolímeros aleatórios ou em bloco[82-89]. A funcionalização do PP pode ser terminal ou lateral e tem sido feita com sucesso por meio de reações em solução, no estado fundido e no estado sólido. Em geral, as reações são feitas utilizando-se peróxidos (que geram radicais livres) ou catalisadores para adicionar moléculas com grupos polares na cadeia polimérica[90-92].

O PP-g-MA é o agente compatibilizante mais usado na obtenção de nanocompósitos de PP com MMT organofílicas, mas este pode reduzir as propriedades finais desses materiais[93]. Estudos mostram que para promover uma maior dispersão da argila na matriz é necessária uma grande concentração deste compatibilizante: geralmente uma mistura 3:1 (em massa) de PP-g-MA:MMT[94-96]. Para compreender o mecanismo de dispersão resultante, deve ser realizado um balanço entre a massa molar e o percentual em peso de grupos MA graftizados, já que os grupos polares do PP-g-MA formam ligações de hidrogênio com os

grupos hidroxilas (-OH) da superfície da argila, mas esses grupos polares são imiscíveis com a matriz apolar (Fig. 7)[83].

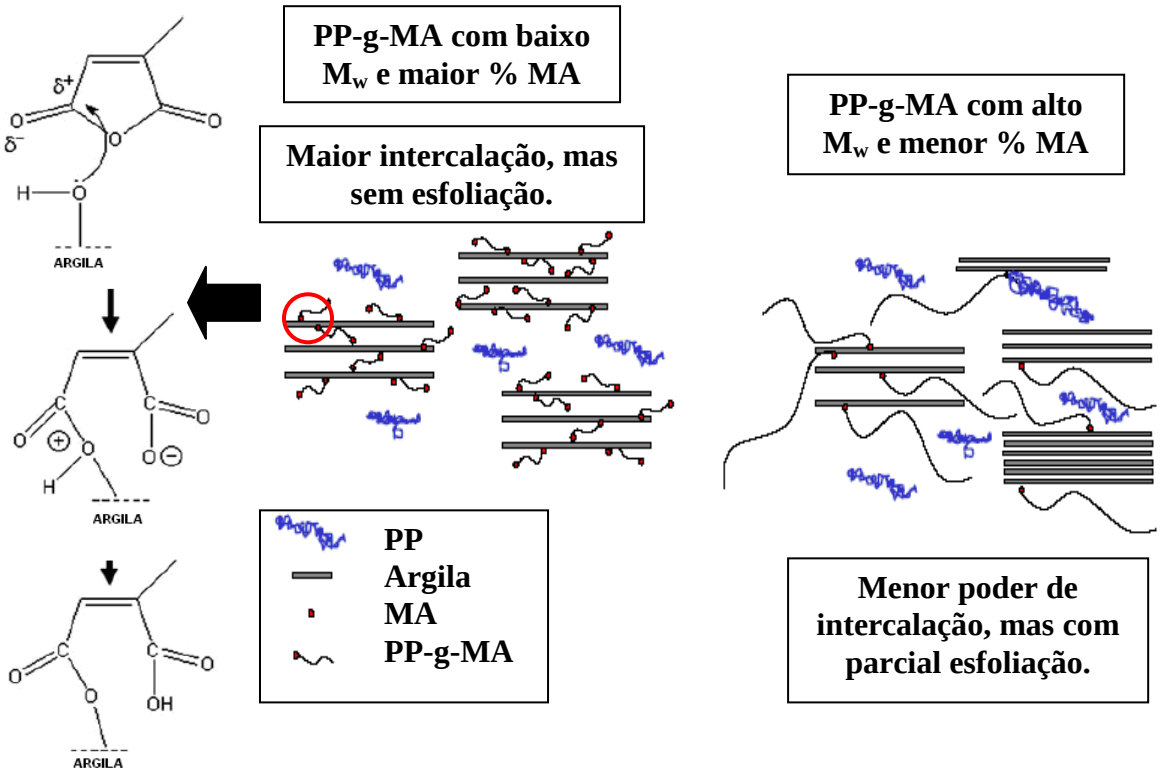


Figura 7: Mecanismo de reação entre argila/PP-g-MA/ PP[83].

Quanto maior o %MA e mais baixo for M_w do PP-g-MA, maior será a interação com a MMT e menor será a interação com a matriz. A morfologia produzida será intercalada (mais fácil a difusão do PP-g-MA entre as camadas da MMT), porém quando ocorre o contrário, a morfologia será parcialmente intercalada, mas com algumas folhas individuais de argila (esfoliação) dispersas na matriz polimérica, devido ao aumento na interação com as cadeias do PP (maior entrelaçamento). Assim, para maximizar as interações com a carga e com a matriz é necessário que o PP-g-MA apresente uma quantidade intermediária de grupos MA e um peso molecular semelhante ao da matriz.

Uma combinação de dois diferentes compatibilizantes, por exemplo, PP-g-MA e um organosilano tem sido utilizada na preparação de nanocompósitos de PP[97-99]. Liaw e colaboradores usaram uma mistura com diferentes proporções de aminopropiltrietoxi-silano e de PP-g-MA para preparar nanocompósitos de PP/OMMT com parcial esfoliação e um aumento de 57% no módulo de Young[97].

Já Zhang e Moad propuseram a substituição de cátions orgânicos de baixo peso molecular (500 g/mol) por cátions orgânicos de alto peso molecular (5000-10000 g/mol)[100-102]. Para auxiliar na lubrificação das folhas de argila foram utilizadas pequenas quantidades (1:0,6 MMT:plastificante) de moléculas de amidas de baixo peso molecular (plastificantes). O uso desses macrosurfactantes intercalados nas galerias da MMT permitiu alcançar parcial esfoliação em nanocompósitos de PP/OMMT sem a utilização de qualquer agente de acoplamento.

As condições de processo, quando otimizadas, podem aumentar o grau de dispersão e distribuição das lamelas na matriz de PP. Muitas vezes, o aumento de elementos de mistura na configuração da rosca ou o uso de dispositivos químico ou mecânico podem contribuir no processo de esfoliação, mesmo que a mistura entre os componentes seja desfavorável termodinamicamente[103,104]. Xanthos e Zhu estudaram o efeito da configuração da rosca na obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT utilizando ou não um concentrado de PP-g-MA/OMMT (50:50). Esse concentrado foi preparado em uma rosca de configuração mais cisalhante e depois diluído com PP numa proporção 90:5:5 (PP/OMMT/PP-g-MA) na mesma rosca ou em outra com menos cisalhamento. Os nanocompósitos obtidos em duas etapas de processamento utilizando uma configuração de rosca com alto cisalhamento apresentaram melhor esfoliação que aqueles produzidos em uma única etapa de processamento[29]. Além disso, o acoplamento de sistemas que permitem a caracterização direta dos nanocompósitos de PP durante o processo de extrusão ou de injeção tem sido usado: a espectroscopia de infravermelho próximo com transformada de Fourier para monitorar a morfologia ou o monitoramento ótico com uma fonte de laser para controlar a cristalização dos nanocompósitos de PP respectivamente[105,106]. Modesti estudou os efeitos da velocidade de rotação e temperatura do barril sobre a morfologia dos nanocompósitos de PP/OMMT em extrusora dupla rosca co-rotatória. Quanto maior a velocidade de rotação e menor a temperatura do barril maior foi a dispersão dos nanocompósitos de PP[103]. Já, Nguyen e colaboradores usaram um sistema de CO_2 supercrítico acoplado a uma extrusora dupla rosca. Uma mistura de OMMT/PP-g-MA (1:3) foi deixada em CO_2 sob aquecimento, por 12 horas, e então, diluída em PP na extrusora. Os nanocompósitos obtidos apresentaram alto grau de esfoliação[107].

2.1.5.1 Limitações dos nanocompósitos de Polipropileno/MMT

As lamelas da argila, devido a sua grande área superficial, podem modificar significantemente as propriedades da matriz polimérica, alterando o tamanho e quantidade dos cristais, a conformação da cadeia polimérica entre outras mudanças, que podem resultar em mecanismos adicionais de transferência de carga e/ou dissipação de energia[108]. Partículas individuais de argila bem dispersas em polímeros potencializam sua capacidade de reforço e, também, não desencadeiam a formação de trinca na matriz (os platelets apresentam um tamanho menor que o tamanho crítico da trinca). Assim, essas nanocargas são capazes de aumentar tanto a rigidez quanto a resistência ao impacto desses materiais[109-111].

Fornes e Paul usaram uma aproximação analítica para elucidar como a incompleta esfoliação influencia a rigidez do nanocompósito. Eles encontraram que quando o número de platelets da estrutura de argila aumenta, a razão de aspecto diminui levando a uma menor capacidade de reforço, especialmente para estruturas intercaladas de argila (Fig.8)[11].

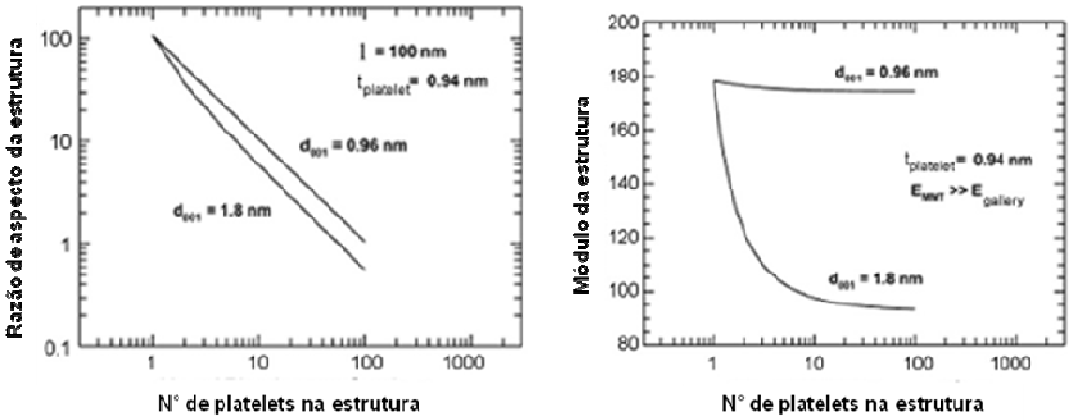


Figura 8: O efeito do número de platelets por estrutura da MMT sobre o módulo e razão de aspecto[10,11].

Uma maior quantidade de argila aumenta o módulo dos nanocompósitos, mas a organofilização da argila (modificador orgânico compatível com a matriz polimérica) e o uso de um agente compatibilizante para sistemas com matrizes apolares, também podem contribuir nesse incremento, pois estruturas aglomeradas podem agir como concentradores de tensão reduzindo a tenacidade do material[112]. A resistência ao impacto dos nanocompósitos também depende da natureza e da quantidade de modificador orgânico entre as lamelas de argila, além do tipo de morfologia, pois uma morfologia intercalada é capaz de produzir mecanismos de dissipação de energia melhorando esta propriedade[10,109].

Fornes e Paul obtiveram nanocompósitos de poliamida 6 de alto peso molecular via intercalação por fusão. Esses materiais apresentaram o dobro de rigidez em relação à poliamida pura. Contudo, a melhoria na rigidez de nanocompósitos de PP é bem mais reduzida devido à dificuldade de esfoliação das folhas de argila em uma matriz apolar[65].

Eteläaho e colaboradores produziram nanocompósitos de PP/3%OMMT (sem o uso de compatibilizante) com um incremento de somente 12% no módulo de Young e de 13% na resistência ao impacto[113]. Já, os nanocompósitos de PP produzidos por Sánchez-Valdés apresentaram um aumento de 29% no módulo e 58% na resistência ao impacto, utilizando uma proporção 3:1 PP-g-MA/OMMT[114]. Esses resultados resumem bem a dificuldade em obter nanocompósitos de PP/OMMT com propriedades finais bem diferenciadas. O uso de um excesso de modificadores orgânicos de baixo peso molecular e/ou a utilização de grandes quantidades de agentes compatibilizante com estrutura química inadequada, na obtenção de nanocompósitos de PP, podem ser responsáveis por estas limitações nas propriedades desses materiais[10,115]. Ao mesmo tempo em que esses reagentes podem melhorar a dispersão da argila na matriz polimérica, um excesso destes podem diminuir a interação na interface polímero-nanocarga, ou seja, aumentar o molhamento na superfície da argila ou nas cadeias da resina. Em conseqüência disto, o nanocompósito pode apresentar um elevado grau de delaminação da argila na matriz polimérica, mas não alcançar propriedades mecânicas superiores àquelas já desenvolvidas em compósitos poliméricos convencionais[116-119].

Para contornar essas dificuldades, é necessário produzir um sistema que alcance o máximo de alinhamento e uma distribuição homogênea dos platelets na matriz, além de produzir estruturas com o máximo comprimento e mínima espessura (maior razão de aspecto) e estabelecer uma forte força de adesão interfacial (ligação covalente ou interações polares fortes) entre os componentes, seja pelo desenvolvimento de outros processos de modificação química da argila, seja pela síntese de agentes de acoplamento mais eficientes (Fig.9)[9,10,43,44].

Além disso, a construção de uma ótima configuração de rosca de mistura e o estabelecimento preciso dos demais parâmetros de processo (temperatura, velocidade, taxa de alimentação, tempo de residência) pode afetar a morfologia dos nanocompósitos de PP e conseqüentemente suas propriedades finais[24,103,104]. O desenvolvimento dessas condições de processo não é tarefa fácil, mas é fundamental para produzir nanocompósitos poliméricos com propriedades finais únicas.

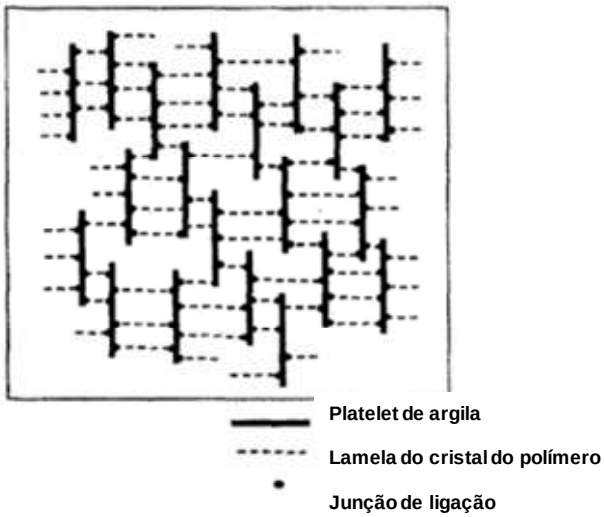


Figura 9: Disposição das lamelas de argila na matriz polimérica: efetiva maximização da capacidade de reforço[108].

2.1.5.2 Estado da arte: Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas[120]

No estudo realizado durante o mestrado, foram obtidos nanocompósitos de PP a partir de cinco diferentes argilas organicamente modificadas (OMMT), através do método de intercalação do fundido, utilizando uma suspensão de argila em metiletil cetona (MEK) (Fig.10), com o objetivo de avaliar a influência do tipo e quantidade do modificador orgânico das argilas organofílicas na obtenção de um novo produto com boas propriedades mecânicas e térmicas[120]. Além disso, foram utilizados alguns aditivos como o uso de PP-g-MA para aumentar a força de adesão entre a argila e a matriz termoplástica e também, o uso dos plastificantes: EMCA e PPG para auxiliar na dispersão da nanocarga na matriz de PP.

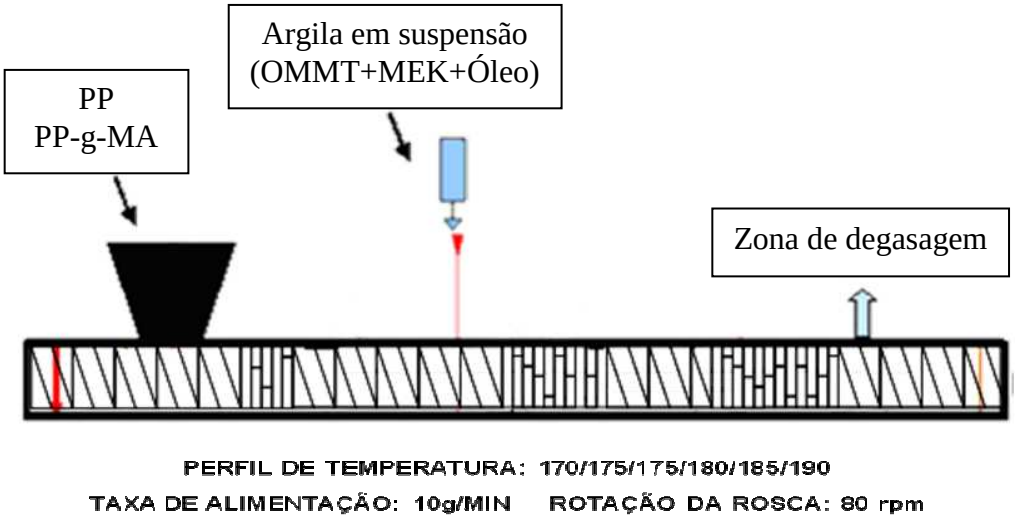


Figura 10: Esquema da rota de processamento utilizada no mestrado.

Todos os nanocompósitos de PP/OMMT obtidos apresentaram uma mistura de três morfologias simultaneamente: estruturas aglomeradas maiores, menores e partículas de argila parcialmente esfoliadas.

A adição de argila nos sistemas proporcionou um aumento nas propriedades térmicas (maior temperatura de cristalização, maior temperatura de deflexão térmica e maior estabilidade térmica) e mecânicas do PP (módulo de flexão e resistência ao impacto), principalmente quando o grau máximo de esfoliação e orientação foi alcançado (com a adição de 1:1 PP-g-MA:MMT e pelo uso de PPG). As argilas com menor quantidade de sal de amônio apresentaram melhor módulo de flexão (C-20A e Nanofil 5), pois elas possuem uma boa capacidade de intercalação e esfoliação, já as argilas com maior capacidade de deslizar suas camadas uma sobre as outras apresentaram melhor resistência ao impacto (I44P, C-15A e Nanofil 5).

O efeito da mistura de duas argilas (uma argila com alto valor de módulo e outra com alto valor de impacto - 1:1 C-20A/C-15A) também foi avaliado com o objetivo de unir a sinergia dessas duas argilas na obtenção de significativos ganhos de módulo de flexão e impacto em um sistema único, e este objetivo foi alcançado principalmente com o sistema 2% de mistura C-15A/C-20A + 5% PP-g-MA +1% PPG, que apresentou uma melhoria no módulo de flexão e um acentuado aumento de impacto (aproximadamente quatro vezes mais que o PP puro), superior aos sistemas das argilas em separado.

A partir desses resultados foram propostos novos estudos que auxiliem na elucidação do efeito que as condições de processo produzem na morfologia de nanocompósitos de PP/OMMT.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e solventes:

Tabela 1: Argilas Montmorilonita organicamente modificadas.

Nome	CEC (meq/100g)	Tipo e quantidade de Modificador orgânico*	Umidade máx. (%)	d_{001} (Å) Fornecedor	d_{001} (Å) Calculado	Tamanho das partículas (µm)	Fornecedor
Cloisite 15A	125	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$ 42,2% em peso	2	31,5	33,9	2-13	Southern Clay
Cloisite 20A	95	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$ 37,0% em peso	2	24,2	26,8	2-13	Southern Clay
Nanomer I44P	-	$(CH_3)_2(HT)_2N^+$ 37,0% em peso	-	-	27,6	15-20	Nanocor

*HT = grupamento graxo hidrogenado (≅ 65% C_{18}, ≅30% C_{16}, ≅5% C_{14}) e contra íon = Cl^-
* % calculada por TGA referente à região de decomposição térmica do sal de amônio (200-500°C)

- Homopolímero de polipropileno (PP 3.5) na forma de esferas sem adição de aditivos, com Mn de 80000 g/mol, Mw de 384000 g/mol e polidispersidade de 4,8; índice de fluidez de 3,5 g/10min (230°C/2,16 kg), densidade de 0,905 g/cm^3, resistência à tração no escoamento de 34 MPa e resistência ao impacto Izod a 23°C de 37 J/m, comercializado pela Braskem S/A.
- Homopolímero de polipropileno (PP 1.5) na forma de esferas sem adição de aditivos, com Mn de 97430 g/mol, Mw de 514050 g/mol e polidispersidade de 5,3; com índice de fluidez de 1,5 g/10min (230°C/2,16 kg), densidade de 0,905 g/cm^3, resistência à tração no escoamento de 33 MPa e resistência ao impacto Izod a 23°C de 43 J/m , comercializado pela Braskem S/A.
- Homopolímero de polipropileno (PP 3.3) na forma de esferas sem adição de aditivos, com Mn de 46145 g/mol, Mw de 453050 g/mol e polidispersidade de 9,8; com índice de fluidez de 3,3g/10min (230°C/2,16 kg), densidade de 0,905 g/cm^3, resistência à tração no escoamento de 39 MPa e resistência ao impacto Izod a 23°C de 21 J/m, com ampla faixa de distribuição de peso molecular, comercializado pela Braskem S/A.
- Antioxidante comercializado pela Ciba sob o nome Irganox B-215, contendo uma mistura 2:1 de um fosfito (Irgafos 168) e de um antioxidante fenólico (Irganox 1010).
- Polipropileno funcionalizado comercializado pela Chemtura sob o nome Polybond 3002, com 0,2% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 7,0 g/10min (230°C/2,16

kg); e o Polybond 3150, com 0,5% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 50,0 g/10min (230°C/2,16 kg).

- Octadeciltrimetoxisilano (OTMS) 90% de pureza, com peso molecular de 374,67 g/mol, densidade de 0,883 g/mL, da Aldrich.
- Polipropileno glicol (PPG) com peso molecular de 1000 g/mol, viscosidade de 190 cps, densidade de 1,005 g/ cm^3 e temperatura inicial de solidificação de -36°C, comercializado por Dow Química.
- Óleo mineral comercializado pela Empresa Carioca de Produtos Químicos S.A sob o nome EMCA 350, composto por uma mistura de hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos obtidos a partir de hidrogenação catalítica a alta pressão de destilados de petróleo, com viscosidade de 145 cps e densidade de 0,865 g/cm^3.
- Glicerol (propano-1,2,3-triol) com peso molecular de 92,09 g/mol, viscosidade de 934 cps, densidade de 1,262 g/ cm^3, comercializado pela Vetec.
- Ácido oléico (ácido(9-Z)octadecenóico) com peso molecular de 282,5 g/mol, pH de 4, densidade de 0,895 g/cm^3, comercializado pela Vetec.
- Amina graxa etoxilada comercializado pela Oxiteno S.A sob o nome Ultramina 200, com pH de 9 e aminas totais de 39-48 mg KOH/g.
- Xileno P.A, com densidade de 0,86 g/cm^3, ponto de ebulição de 138°C, peso molecular de 106 g/mol, comercializado pela Nuclear.

3.2 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

3.2.1 Intercalação por Fusão

Foram realizadas duas rotas de processamento para o preparo dos nanocompósitos de PP utilizando a técnica de intercalação por fusão. Na primeira rota, foi utilizada uma extrusora Haake modelo Rheomex PTW16/25 de duplo parafuso co-rotatórios com diâmetro de 16 mm e L/D = 25. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 80 rpm e com uma taxa de alimentação de aproximadamente 10g/min, resultando em um torque de 60% do torque máximo desta extrusora. A configuração da rosca apresenta um perfil cisalhante intermediário, otimizado para a preparação de nanocompósitos de PP.

Na segunda rota foi utilizada uma extrusora Coperion modelo ZSK18K38 de duplo parafuso co-rotatórios com diâmetro de 18 mm e L/D = 44. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma

velocidade de 350 rpm e com uma taxa de alimentação de aproximadamente 50g/min, resultando em um torque de 60% do torque máximo desta extrusora. Além disso, foram desenvolvidas duas diferentes configurações de rosca, uma com um perfil mais cisalhante que a outra (Fig. 11).

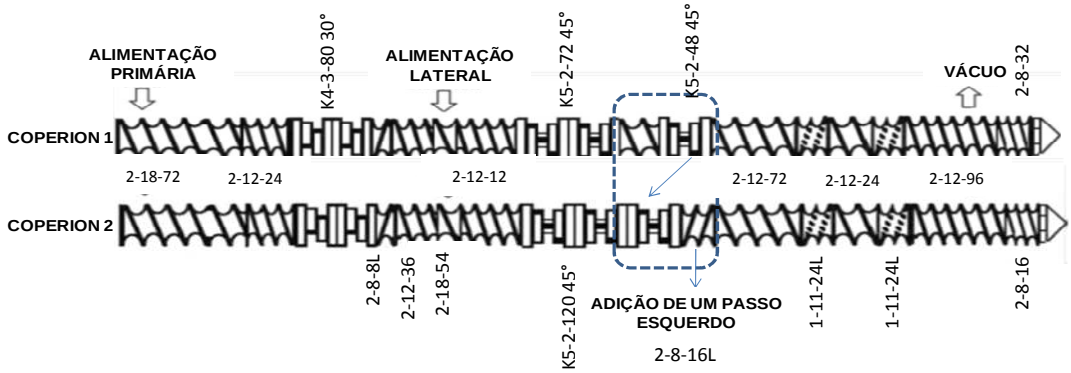


Figura 11: Diferentes configurações da rosca Coperion: perfil menos cisalhante (COP1) e perfil mais cisalhante (COP2).

Na configuração de rosca com perfil mais cisalhante (COP2) foi avaliado a influência de duas formas de alimentação (primária ou primária e lateral) sobre a dispersão da MMT na matriz: o polímero e a argila foram simultaneamente introduzidos através da alimentação primária e na outra forma, a MMT foi introduzida separadamente pela alimentação lateral, depois da zona de fusão do PP.

As formulações dos nanocompósitos de PP nestas duas diferentes rotas de processamento (Haake, Coperion 1 e 2) foram esquematizadas conforme a Fig. 12. Todos os homopolímeros de PP foram misturados a um antioxidante IB215 (2000 ppm) antes de serem processados. O homopolímero de PP 3.5 foi utilizado na preparação dos nanocompósitos, exceção daqueles produzidos no item 4.1.8.

Além disso, com o intuito de melhorar a dispersão entre o polímero e a argila foi utilizado o Ultra-Turrax®, um sistema com alta velocidade (18000 rpm) de agitação mecânica antes da adição dos componentes na extrusora com o perfil COP2. Uma solução de xileno contendo 2% de OMMT (C15A ou C20A) e 1% de PP foi aquecida à 120°C até a dissolução completa da matriz e então agitada por 15 minutos. Após este período, as amostras foram secas à vácuo em uma estufa (Cole Parmer) a 100°C até completa retirada do solvente para posteriormente serem misturadas com 97% de PP no perfil COP2.

Depois de processado, todos os nanocompósitos foram granulados em um peletizador (Sagec SG-35) e então, injetados em uma injetora (Battenfeld Plus 350) com perfil de

temperatura de 220-230°C e temperatura do molde de 50°C, segundo norma ASTM D 4101-55b, na forma de gravata, conforme a norma ASTM D638-03 tipo I.

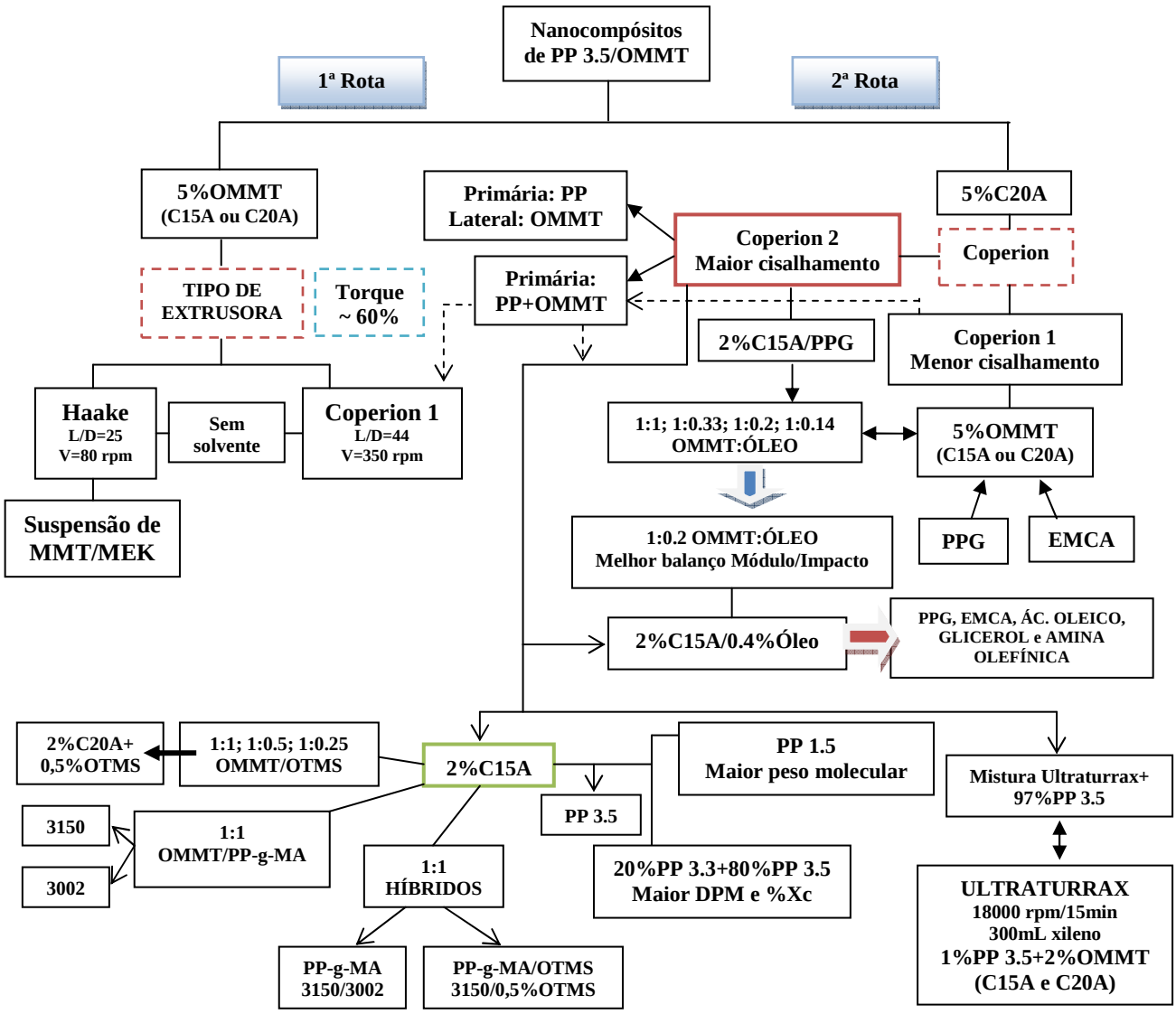


Figura 12: Esquema das formulações e das variáveis de processo usadas para a obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT via intercalação por fusão.

3.2.2 Intercalação por Solução

Para a obtenção dos nanocompósitos em solução, 1% de C-15A ou I44P foi misturada ao PP em 300 mL de xileno por agitação magnética sob aquecimento até a dissolução completa do polímero. Para a obtenção do PP puro e do PP + PP-g-MA o mesmo procedimento foi realizado. Para eliminar o solvente, todas as amostras foram aquecidas em chapa de aquecimento sob agitação até um terço do volume total utilizado, e então, secas à vácuo em uma estufa (Cole Parmer) a 100°C até completa retirada do solvente.

Além disso, com o intuito de melhorar a dispersão entre o polímero e a argila, utilizou-se um banho de ultrassom (Unique com freqüência de 40 KHz), no qual diferentes porcentagens de argila (1 ou 5%) e PP-g-MA (1:1 MMT/PP-g-MA), em solução de xileno, ficaram sob agitação mecânica (IKA RW 20) durante 4 horas a uma temperatura de 60°C. A Fig. 13 mostra um esquema simplificado das condições de processo usadas para a obtenção dos nanocompósitos de PP/OMMT via intercalação por solução.

Os nanocompósitos e as matrizes de PP e de PP+PP-g-MA, previamente secos, foram injetados em uma mini-injetora (Haake minijet II) com temperatura do cilindro a 190°C e do molde à temperatura ambiente para obter corpos de prova para posterior realização dos ensaios mecânicos.

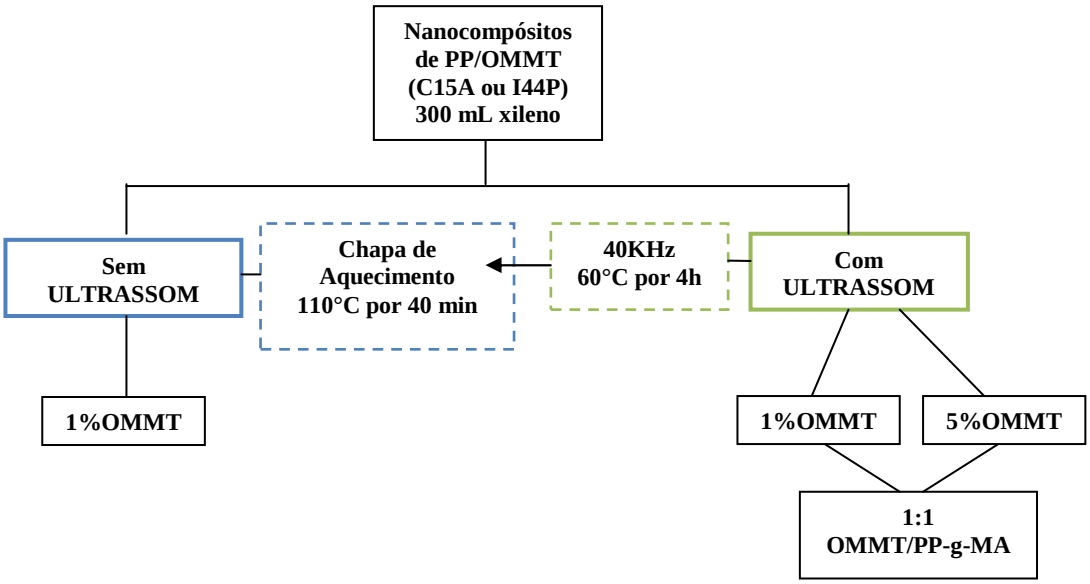


Figura 13: Esquema das formulações e das variáveis de processo usadas para a obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT via intercalação por solução**.**

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difração de raios-x

A difração de Raios-X foi utilizada para determinar a distância interplanar (d_{001}) entre as camadas da argila, isto é feito medindo a posição dos picos máximos característicos das argilas, que são detectados a baixo ângulo e através destes foi calculada a d_{001}, utilizando a lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda . n}{2 . \operatorname{sen} \theta} \qquad (1)$$

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

As amostras das argilas foram analisadas na forma de pó e as amostras dos nanocompósitos de PP na forma de filmes finos, prensados em prensa hidráulica (Carver, série Monarch, modelo 3710) a 190°C por cinco minutos utilizando pressão de 6lbf. As medidas de raios-X foram realizadas em radiação de CuK_{α} com filtro de comprimento de onda de λ = 1,541 Å em um Difratômetro Siemens D-500. As condições de análise utilizadas foram: ângulo inicial = 2°, ângulo final = 45°, passo = 0,05° e tempo por ponto = 2 s.

3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica possibilita a avaliação da dispersabilidade da argila na matriz polimérica (morfologia exata), como também determina as dimensões do argilomineral. Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos (cortados perpendicularmente ao fluxo do corpo de prova injetado – porção mediana) foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrótomo RMC CXL e esta foi mantida na temperatura de -80ºC. O polimento das amostras foi realizado com navalha de vidro e posteriormente, com o auxílio de uma lâmina de diamante, obtiveram-se cortes ultrafinos com espessura de aproximadamente 70nm que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh. Todas as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM-1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80 kV. A determinação do número e razão de aspecto das partículas de MMT foi analisada a partir das micrografias com área total de 19,8 μm^2 utilizando o programa Image Tool.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies dos corpos de prova fraturados no teste de impacto Izod foram analisadas por esta técnica a fim de observar os fenômenos mecânicos produzidos durante a fratura do material. Estas superfícies foram metalizadas com carbono e observadas em um microscópio JEOL JSM 6060 operando a 10 kV. A contagem do número e tamanho de partículas de MMT das superfícies fraturadas do item 4.1.5 foram analisadas utilizando o programa Image Tool. A direção da propagação da trinca foi indicada com uma seta preta em todas as micrografias dos corpos de prova fraturados.

3.3.4 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica que permite a determinação de variações de massa de um material em função de sua temperatura e das condições ambientais a que este é submetido. Esta técnica foi realizada em um aparelho T.A modelo Q A 50 e utilizada para a obtenção dos seguintes parâmetros:

- Resíduo inorgânico e orgânico das argilas;
- Perfil de decomposição das argilas, resina pura e dos nanocompósitos;
- Resíduo inorgânico final dos nanocompósitos.

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de 10,0 ± 0,3 mg de amostra (em forma de filme). As amostras foram submetidas a aquecimento de 50°C (equilíbrio por 5 minutos) até 900°C a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.5 Análise térmica por calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A cristalização da matriz polimérica e os efeitos térmicos que a carga proporciona podem ser monitorados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esta técnica baseia-se na variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo, fornecendo os valores de temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), da variação de entalpia de fusão (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) das amostras. As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{w.\Delta H_m^0} \cdot 100 \qquad (2)$$

Onde: ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em peso do PP e PP-g-MA encontrado no nanocompósito. O valor de ΔH_m^0 para o PP foi de 190 J/g[121].

Para a realização das análises foram utilizadas em torno de 7,0 ± 0,3 mg de amostra (em forma de filme). As amostras foram submetidas a aquecimento de 50°C até 200°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Na temperatura desejada, foi mantida por 5 minutos

e resfriadas até 30°C, na mesma taxa, sob atmosfera de nitrogênio. O ciclo foi repetido e os valores de T_m, T_c e X_c foram obtidos no segundo ciclo.

3.3.6 Teste de flamabilidade horizontal

Os testes de queima na posição horizontal visam determinar a taxa de queima (mm/min) dos materiais, de acordo com a norma ASTM D 635-97. O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagam a chama, após a retirada da chama inicial. Um esquema simplificado do teste é mostrado na Figura 14. Para calcular a taxa de queima linear (v) é dada pela seguinte equação:

$$V= 60\ L/t \qquad (3)$$

Onde: V é a taxa de queima linear em mm/min; L é o comprimento danificado no corpo de prova (75 mm); t é o tempo em segundos.

Para a realização dos ensaios foram utilizados quatro corpos de prova injetados com dimensões de 125±5 mm x 12,75 mm x 3,16 mm e ambientados por 48 horas à 23°C ± 2 com umidade de 50% ± 5 antes da realização do teste.

Figura 14: Aparatos necessários para a realização do ensaio de flamabilidade horizontal, UL 94 HB[122].

3.3.7 Teste de permeabilidade

3.3.7.1 Permeabilidade ao vapor de água

Este ensaio permite calcular a taxa de permeabilidade ao vapor de água, ou seja, a quantidade de água que passa por unidade de área, por unidade de tempo, no estado estacionário, sob as condições do ensaio. O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água é calculado pela equação:

$$PVA= TPVA\ e/ (URe/100) \qquad (4)$$

Onde: PVA é a permeabilidade ao vapor de água; TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água (g água/m^2 dia); e é a espessura do material (µm); URe é a umidade relativa.

As análises forma realizadas em um equipamento Permatran, modelo 3/33 MG, equipado com sensor infravermelho conforme a norma ASTM F 1249, em duplicata a 37,8°C e 90% de umidade relativa. O teste é encerrado automaticamente após estabilização na permeação. Os corpos de prova injetados apresentavam uma área efetiva de permeação de 50 cm^2 e espessura total média de 236 µm para o PP puro e de 300 µm para o nanocompósito.

3.3.7.2 Permeabilidade ao oxigênio

Este ensaio permite calcular a taxa de permeabilidade ao oxigênio, ou seja, o volume de oxigênio que passa por unidade de área, por unidade de tempo, de um material. O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio é calculado através da equação (4), porém utiliza a taxa de permeabilidade ao oxigênio (cm^3 oxigênio/m^2 dia).

As análises forma realizadas em um equipamento Oxtran, modelo 2/21 MH, acoplado a um detector coulométrico, conforme a norma ASTM F 1927, em duplicata a 23°C e 0% de umidade relativa. O teste é encerrado automaticamente após estabilização na permeação e utiliza ar sintético (20% O_2) como gás permeante. Os corpos de prova injetados apresentavam uma área efetiva de permeação de 5 cm^2 e espessura total média de 287 µm para o PP puro e de 316 µm para o nanocompósito.

3.3.8 Análise mecânico dinâmica (DMA)

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

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi estimada a partir dos resultados de DMA, conforme metodologia proposta por Scoboo[123]. Segundo esta metodologia, a temperatura de deflexão a 1820 kPa corresponde à temperatura em que o módulo de armazenamento atinge o valor de 794 MPa (Fig. 15).

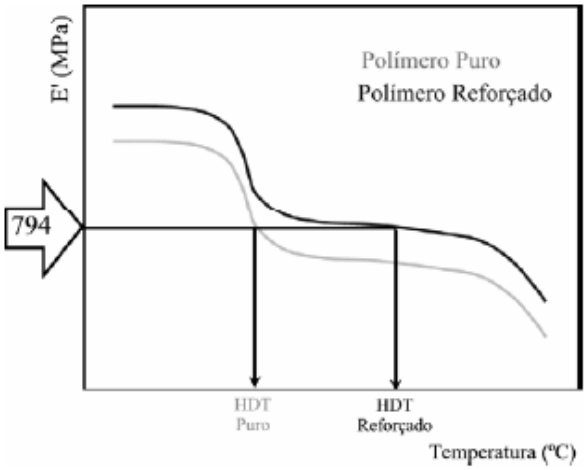


Figura 15: Modelo da determinação da temperatura de deflexão térmica de acordo com Scoboo[123].

3.3.9 Propriedades mecânicas

3.3.9.1 Ensaio de tração

Foram utilizados corpos de prova em forma de gravata do tipo I e tamanho conforme a ASTM D638 (3,16 mm de espessura). Os corpos de prova foram ambientados por 48 horas à 23°C ± 2 com umidade de 50% ± 5 para a realização do ensaio em Máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 à uma velocidade de 50 mm/min e comprimento inicial de 50 mm, conforme norma ASTM D 638. O módulo na tração foi determinado a partir da seguinte relação, utilizando extensiômetro com deformação de até 25 mm:

$$E = \sigma/\varepsilon = F/A \,/\, x/l \quad (5)$$

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

3.3.9.2 Impacto Izod (23°C)

Com o auxílio de uma Máquina de impacto CEAST, os corpos de prova, em forma de barra com espessura de 3,16 mm e largura de 10 mm com entalhe, foram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 4 J de energia de um martelo em forma de pêndulo. Os testes de impacto Izod foram realizados segundo norma ASTM D 256-97 a 23°C após 40 horas de sua injeção e sob uma velocidade de impacto de 3,46 m/s.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho foram discutidos em relação aos dois métodos de obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT: intercalação por fusão e intercalação em solução respectivamente, nos quais foram realizadas variações em suas condições de processo.

4.1 CONDIÇÕES DE PROCESSO DO MÉTODO DE INTERCALAÇÃO POR FUSÃO

Este item apresenta os resultados obtidos durante a síntese dos nanocompósitos de PP/OMMT via fusão utilizando: diferentes dispositivos que produzem cisalhamento ao sistema, diferentes agentes de acoplamento, diversos auxiliares de fluxo, além de diferentes tipos de homopolímeros de PP. Além disso, a morfologia dos materiais obtidos foi correlacionada com suas propriedades térmicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas, de barreira e de flamabilidade.

4.1.1. Desempenho dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos em diferentes extrusoras: Haake versus Coperion

Com o intuito de avaliar a influência do uso ou não de uma suspensão de MMT em MEK (rota com solvente) sobre as propriedades finais dos nanocompósitos de PP, os melhores experimentos obtidos no mestrado foram repetidos em extrusora Haake, sem o uso de solvente[120]. Além disso, estes mesmos experimentos foram realizados na extrusora Coperion 1, também na ausência de solvente, a fim de comparar a eficiência de mistura dessas duas extrusoras (Fig.16).

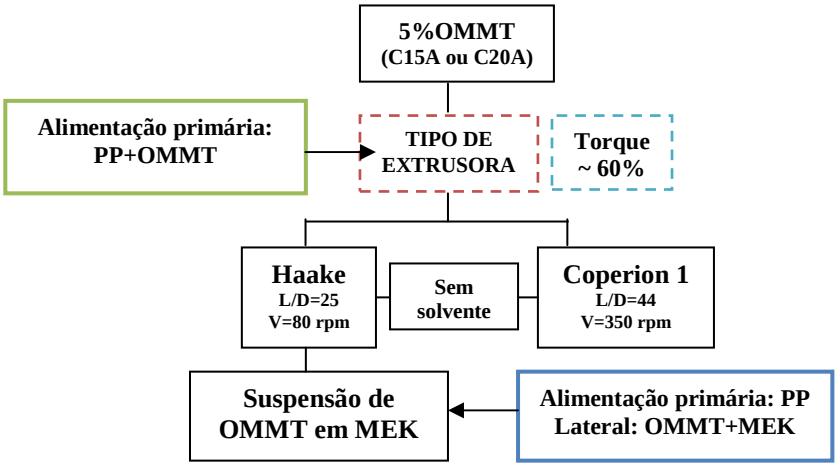


Figura 16: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos por diferentes extrusoras.

A morfologia dos nanocompósitos obtidos neste item apresentou uma mistura de aglomerados maiores com forma elíptica e/ou alongada e estruturas menores parcialmente esfoliadas, alinhados ao fluxo de injeção (Fig.17).

A dispersão da argila nos nanocompósitos de PP na extrusora Haake utilizando solvente foi superior a daqueles sem solvente nas extrusora Haake ou Coperion (Fig.17).

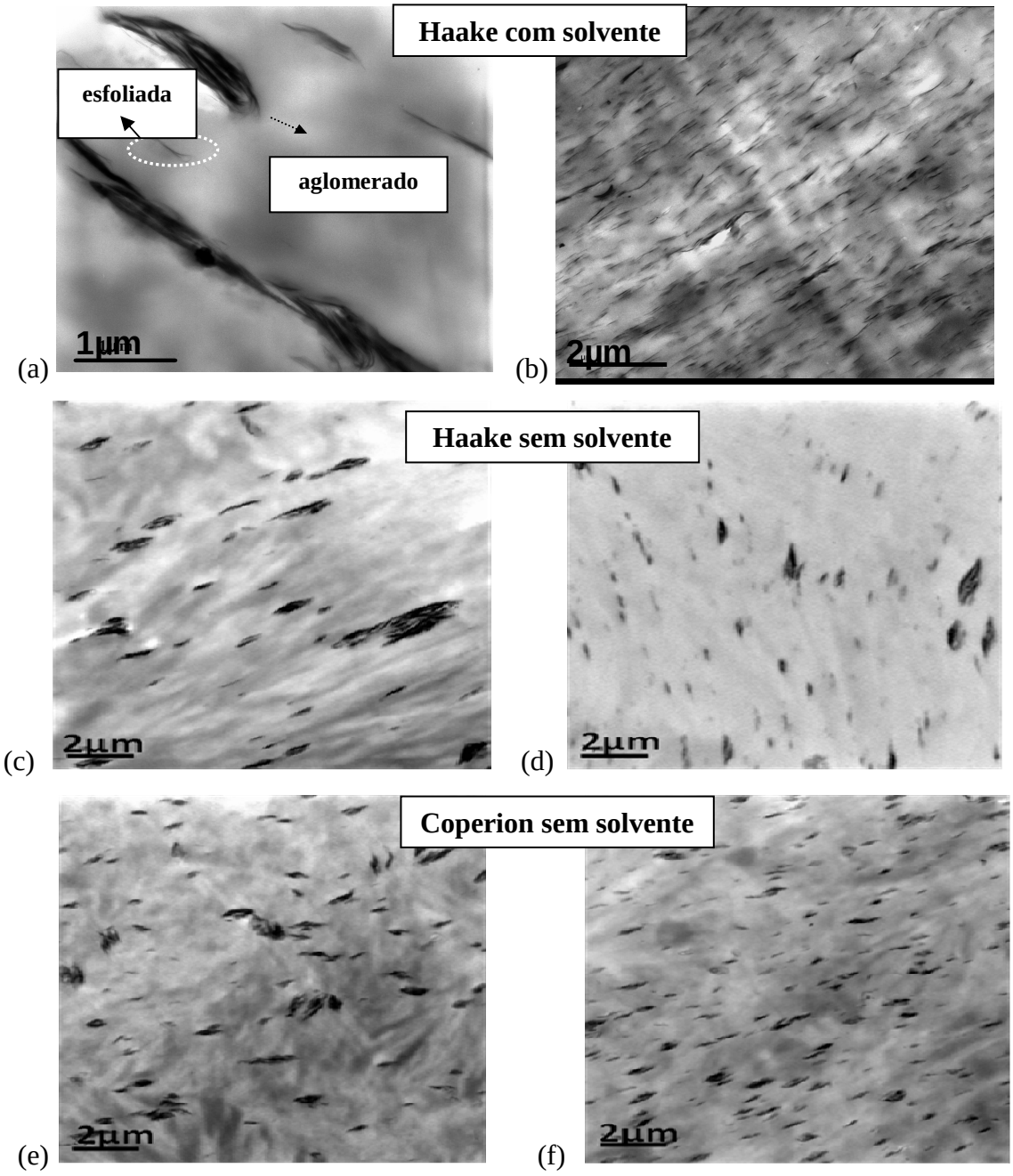


Figura 17: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP preparados em extrusora Haake e Coperion: (a), (c) e (e) 5%C20A+1%EMCA; (b), (d) e (f) 5%C15A+5%PP-g-MA+1%EMCA.

Nos sistemas sem solvente a extrusora Haake produziu estruturas alongadas parcialmente esfoliadas da C20A enquanto que a Coperion gerou este mesmo tipo de

morfologia nos nanocompósitos com a C15A (Fig.18). Essas estruturas alongadas auxiliam na retardação do escoamento das cadeias de PP durante o ensaio de tração[10]. A morfologia obtida pode ser correlacionada com as respostas térmica, mecânica e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/OMMT (Tabela 2).

A temperatura de cristalização (T_c) apresentou um pequeno incremento em torno de 4°C, evidenciando que as folhas de argila agiram como núcleos de cristalização na matriz de PP (Tabela 2). O grau de cristalinidade (X_c) do PP e de seus nanocompósitos foram modificados tanto pelo tipo de argila quanto pelo tipo de extrusora usada. O X_c do PP COP1 foi menor que o PP Haake devido esta extrusora possuir maior comprimento do barril e maior velocidade de mistura (maior cisalhamento resultante) que dificultou o empacotamento das cadeias do PP. A argila C15A também parece favorecer a redução do X_c da resina base, principalmente por esta apresentar maior quantidade de sal de amônio entre suas camadas que podem agir como um plastificante para as cadeias da macromolécula.

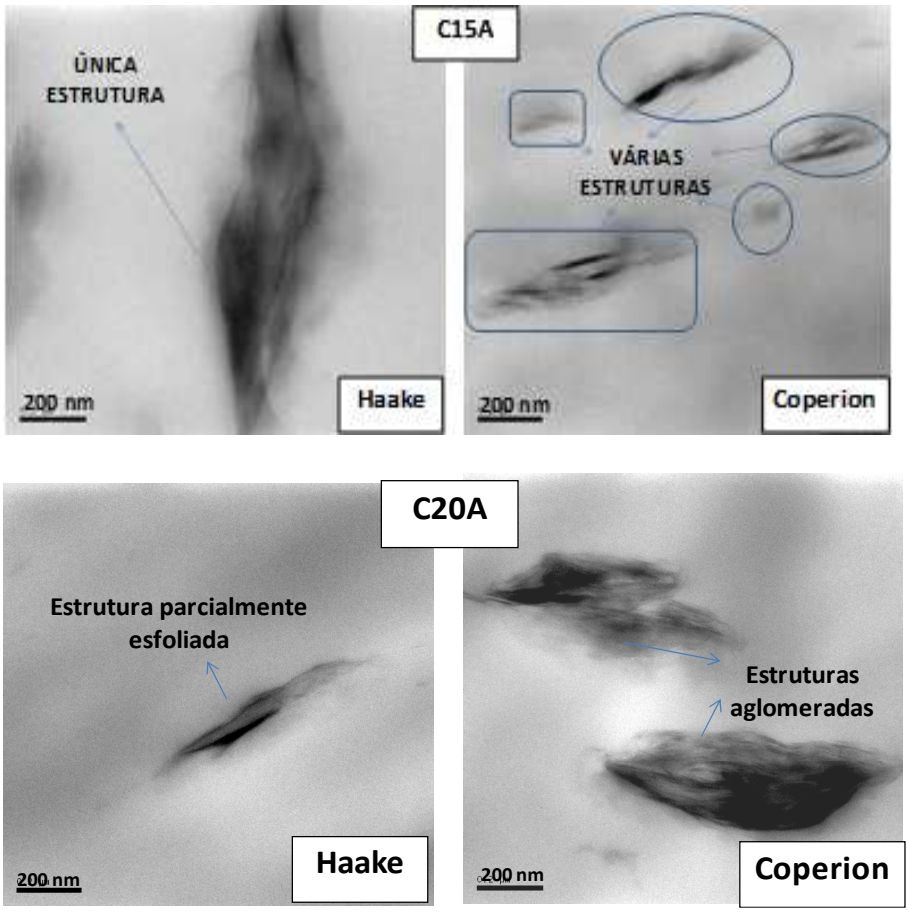


Figura 18: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP preparados em extrusora Haake e Coperion: 5%C15A+5%PP-g-MA+1%EMCA e 5%C20A+1%EMCA respectivamente.

Tabela 2: Propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/OMMT

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	E'a 23°C (MPa)	HDT a 794 MPa (°C)	Tc (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Impacto Izod (J/m)	X_c * (%)
PP puro								
PP Haake com MEK	-	1324	53	113	377	442	51±7	55
PP Haake sem solvente	1579±60	1163	44	111	388	449	31±4	56
PP Cop 1	1668±35	1123	42	118	390	454	37±3	46
HAAKE com suspensão da MMT em MEK								
5% C-15A+1%EMCA	-	1616	64	116	416	444	62±3	55
5%C-20A+1%EMCA	-	1753	65	118	421	447	72±10	52
5%C15A+5%PP-g-MA3002+1%EMCA	-	1751	63	119	414	447	75±6	-
5%C20A+5%PP-g-MA3002+1%EMCA	-	1765	67	117	447	460	62±2	-
HAAKE SEM SOLVENTE								
5% C-15A	2233±47	1526	55	117	434	448	43±7	53
5%C-20A	1875±36	1395	54	117	425	466	46±5	57
5% C-15A+1%EMCA	1779±28	-	-	117	450	473	47±7	-
5%C-20A+1%EMCA	2025±39	1188	45	118	438	450	44±5	-
5%C15A+5%PP-g-MA3002+1%EMCA	1857±44	1540	56	116	438	452	49±8	-
5%C20A+5%PP-g-MA3002+1%EMCA	1848±32	-	-	117	438	451	44±8	-
COPERION 1								
5% C-15A	2086±33	1567	57	115	441	450	48±4	43
5%C-20A	1917±49	1206	49	118	451	475	43±7	46
5% C-15A+1%EMCA	1576±38	1454	53	114	432	448	43±5	-
5%C-20A+1%EMCA	1684±31	1436	52	119	437	447	45±6	-
5%C15A+5%PP-g-MA3002+1%EMCA	2109±47	1466	55	116	427	445	55±8	-
5%C20A+5%PP-g-MA3002+1%EMCA	1759±53	-	-	120	442	453	44±5	-

* ±10%

A degradação térmica do PP puro não apresentou variações significativas devido ao uso das condições de processo diferentes. Já a temperatura de degradação inicial ($T_{10\%}$) dos nanocompósitos mostrou um aumento de aproximadamente 50°C para os sistemas sem solvente e de 40°C para os com solvente, isto implica que o uso de um solvente acelera a

degradação inicial desses materiais, mas o tipo de extrusora não teve nenhuma influencia sobre esta propriedade. A adsorção físico-química dos produtos de degradação na superfície da MMT e o efeito de labirinto das lamelas do silicato dispersas no nanocompósito retardam a volatilização dos produtos originados pela degradação térmica da matriz de PP[124]. Entretanto, estes efeitos atuam apenas no início da degradação térmica, pois a perda de 50% de massa ($T_{50\%}$) ocorreu praticamente na mesma temperatura da resina base (450°C).

O aumento no módulo dos nanocompósitos é atribuído à alta rigidez e elevada razão de aspecto da MMT. Porém, a intensidade deste aumento é influenciada pelo nível de dispersão da argila e sua força de interação com a matriz, além da orientação das lamelas em relação à solicitação mecânica[11,43-46]. O módulo de armazenamento dos nanocompósitos de PP aumentou tanto a temperaturas mais baixas quanto a temperaturas mais altas indicando que a incorporação de argila na matriz de PP melhorou sua rigidez e promoveu um bom efeito reforçante (Fig. 19). A 23°C este aumento foi de aproximadamente 30%, independente do tipo de extrusora usada ou do uso de um solvente. Entretanto, houve um incremento de 12°C na temperatura de deflexão térmica dos nanocompósitos de PP/MMT independente do tipo de rota de processamento usada.

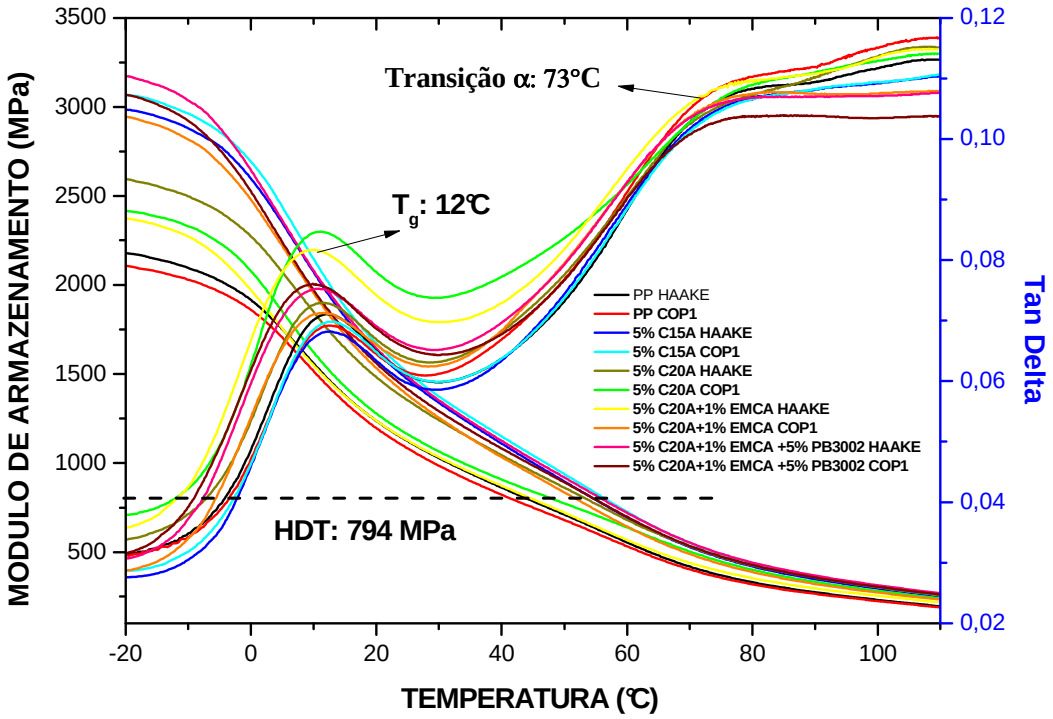


Figura 19: Módulo de armazenamento e tan delta dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos nas extrusoras Haake e Coperion 1 sem solvente.

Além disso, o uso de solvente promoveu um aumento de 46% na resistência ao impacto do PP Haake com solvente em relação ao PP Haake sem solvente (de 31 para 51 J/m) devido à formação de microfibrilas que auxiliam no mecanismo de dissipação de calor (Fig. 20)[109]. Porém, os nanocompósitos em extrusora Haake sem solvente apresentaram um aumento de 15% na resistência ao impacto comparado com os obtidos com solvente, e ainda, 24% mais que para aqueles preparados na extrusora Coperion (Fig.21). Isto se deve ao fato de que a dispersão das partículas de C20A na matriz de PP sem o uso de solvente ou EMCA foi superior ao sistema com solvente (na extrusora Haake), o que resultou num mecanismo de dissipação de energia mais eficiente[108].

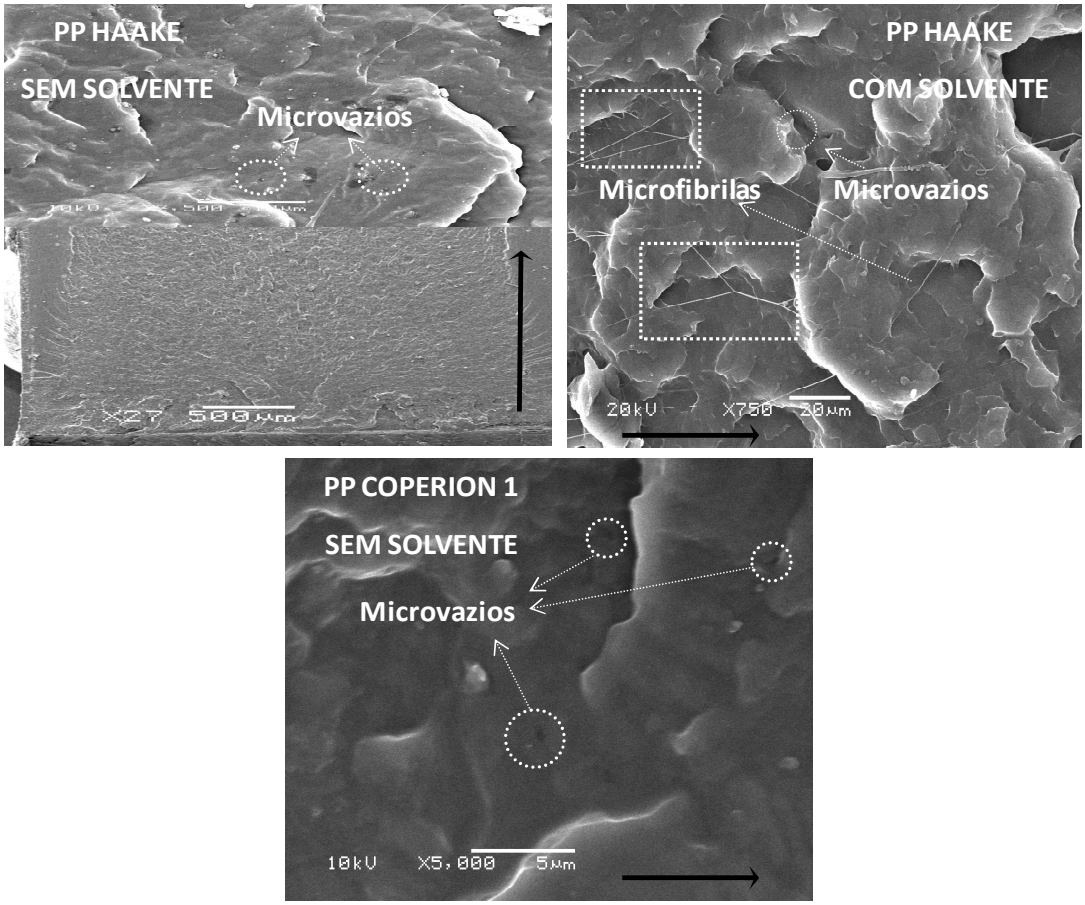


Figura 20: Imagens de MEV do PP puro Haake sem solvente, Haake com solvente e COP1.

Dessa forma, os nanocompósitos produzidos na extrusora Coperion apresentaram metade do desempenho mecânico (módulo elástico e resistência ao impacto) que aqueles produzidos na extrusora Haake sem solvente. Isto se deve ao fato dessa extrusora reduzir o comprimento das estruturas de OMMT devido a sua maior capacidade de cisalhamento.

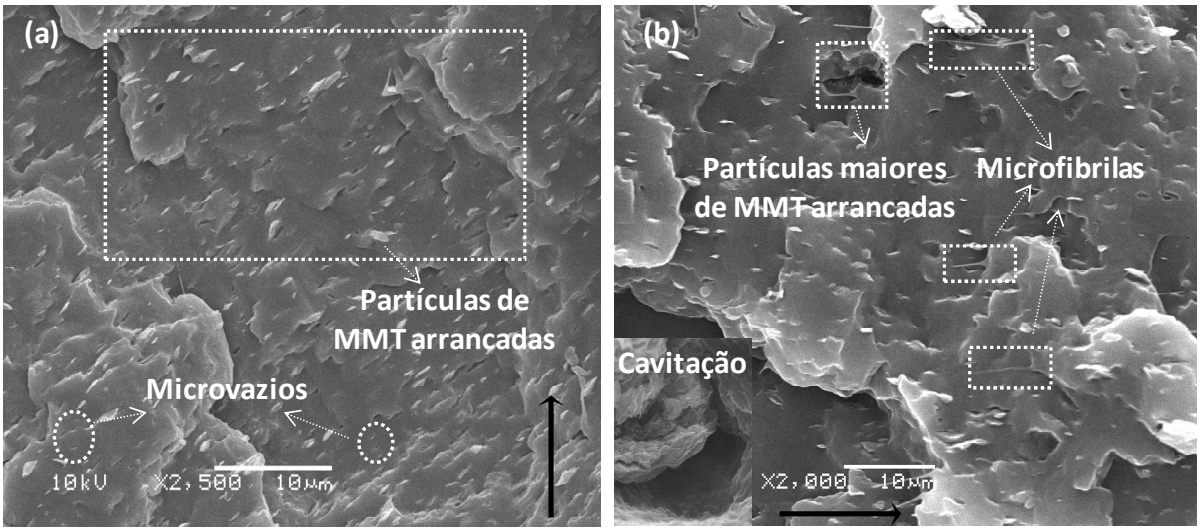


Figura 21: Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP Haake: (a) 5%C20A sem solvente e (b) 5%C20A+1% EMCA com solvente.

4.1.2 Efeito das condições de processo na obtenção de nanocompósitos de PP na extrusora Coperion

Um novo perfil de rosca Coperion foi desenvolvido para melhorar o nível de dispersão e distribuição dos nanocompósitos de PP a partir do perfil de rosca usado nos experimentos do item 4.1.1 (Coperion 1), através da adição de um único bloco com elementos de malaxagem seguido por um passo esquerdo (Coperion 2). Além disso, neste novo perfil foram testados dois diferentes tipos de alimentação: uma com todos os componentes alimentados no início do parafuso (alimentação primária) e outra com a adição da MMT após a fusão do PP (alimentação lateral) (Fig. 22).

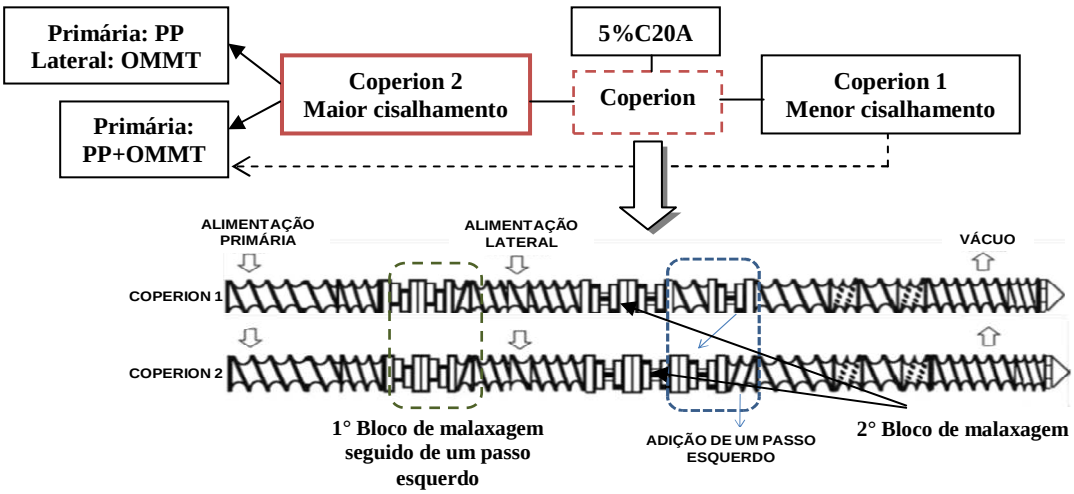


Figura 22: Diferentes configurações da rosca Coperion: Coperion 1 (perfil menos cisalhante) e Coperion 2 (perfil mais cisalhante).

As condições de processo usadas estão diretamente relacionadas com o grau de dispersão da argila na matriz, pois a configuração da rosca pode modificar a morfologia original da MMT devido às altas forças de cisalhamento envolvidas durante o processamento[125,126]. Os nanocompósitos de PP/C20A apresentaram estruturas orientadas com aglomerados de diferentes tamanhos e também, platelets parcialmente esfoliados em ambos os perfis (Fig.23). Na configuração da rosca original (COP1) os nanocompósitos apresentaram aglomerados elípticos e compactados.

Já na nova configuração (COP2), foram obtidas estruturas alongadas com platelets mais separados e uma distribuição mais homogênea da argila na matriz de PP foi alcançada. O aumento de cisalhamento no perfil COP2 promovido pela adição de dois elementos de passo esquerdo logo após um único bloco de malaxagem facilitou o deslizamento de uma folha sobre a outra e a separação entre os platelets promovendo uma mudança significativa na morfologia das estruturas aglomeradas da C20A.

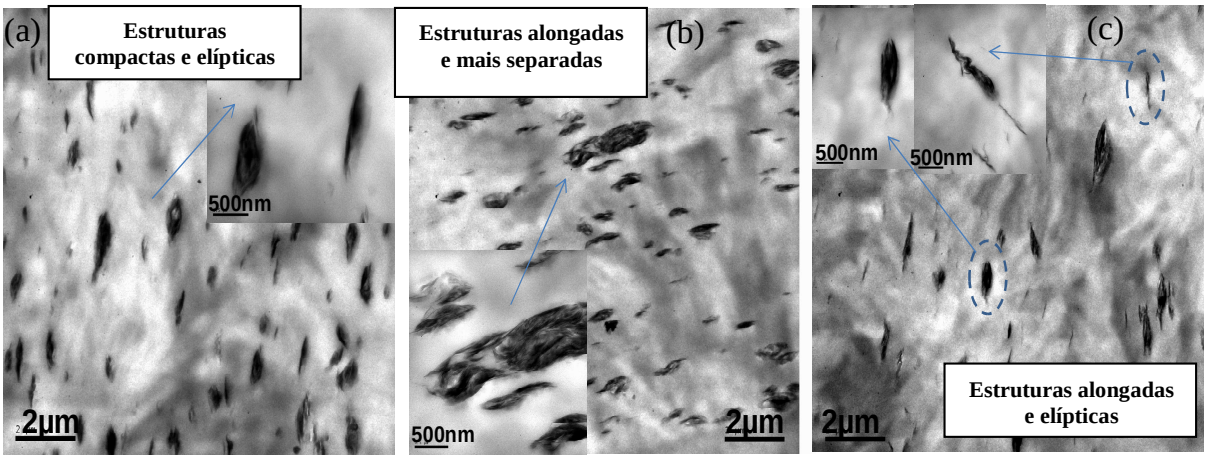


Figura 23: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/5%C20A preparados na Coperion 1 (a), Coperion 2 (b) e com alimentação lateral da MMT (c).

Quando a alimentação lateral da MMT foi usada no perfil COP2, uma mistura de estruturas alongadas e elípticas foi obtida. Porém este tipo de alimentação dificultou a distribuição da MMT na matriz devido à nanocarga ser adicionada depois do primeiro bloco de malaxagem seguido por um elemento de passo esquerdo reduzindo, dessa forma, o caminho e o tempo de mistura entre os componentes durante o processamento (Fig. 22).

Não houve mudança significativa no valor de módulo de elasticidade do PP puro produzidos em diferentes configurações de rosca, mostrando que mesmo com o aumento de elementos cisalhantes no novo perfil, este não gerou quebra significativa das cadeias poliméricas (Tabela 3). Entretanto, a resistência ao impacto foi aumentada 22%, devido à

formação de maior número de microvazios com microfibrilas pelo aumento do cisalhamento no perfil COP2, os quais podem gerar mecanismos de bandas de escoamento na matriz de PP (Fig.24)[127-132]. A adição de 5% de C20A melhorou tanto o módulo de Young quanto à resistência ao impacto do PP. O PP/C20A COP2 apresentou 28% mais resistência ao impacto e maior (23%) módulo de Young que o PP/C20A COP1, provavelmente devido às estruturas maiores aglomeradas elípticas presentes em PP/C20A COP1, agirem como concentradores de tensão, reduzindo assim as propriedades finais deste nanocompósito (Figs. 23 e 24)[138].

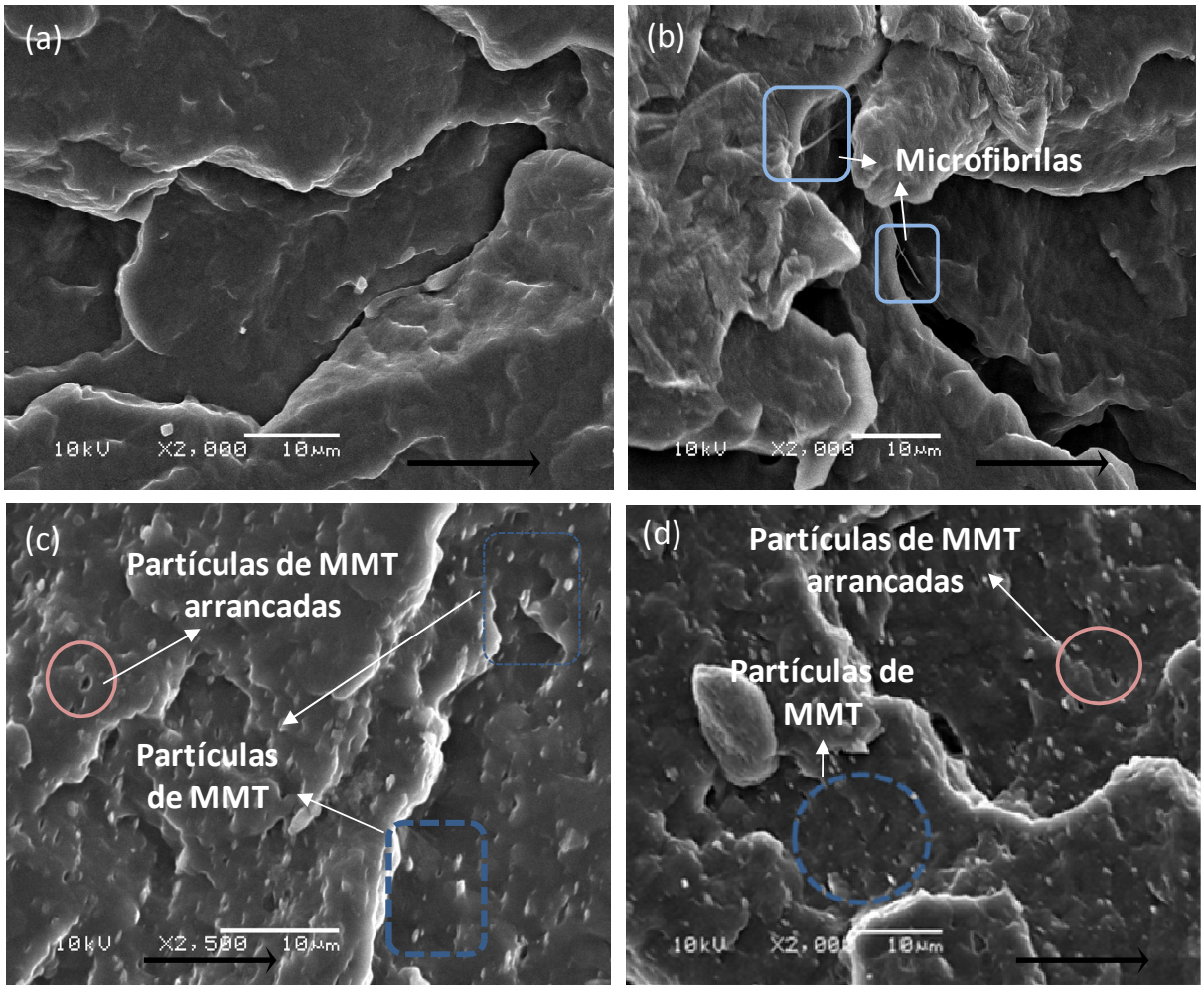


Figura 24: Imagens de MEV do PP puro COP1 (a), COP2 (b) e dos nanocompósitos de PP/5%C20A preparados na Coperion 1 (c) e Coperion 2 (d).

A adição da MMT pela alimentação lateral, no perfil COP2 promoveu uma redução de 12% no módulo de Young do PP/C20A COP2, mas foi ainda 26% maior que do PP COP2. Esta diminuição se deve ao fato deste nanocompósito apresentar uma mistura de estruturas aglomeradas elípticas e alongadas. A resistência ao impacto também foi menor devido ao menor número de estruturas alongadas, as quais aumentam a razão de aspecto da MMT

melhorando o mecanismo de dissipação de energia conhecido como arrancamento das folhas de argila[109].

Tabela 3: Propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/5% C20A

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	E' a 23°C (MPa)	HDT a 794 MPa (°C)	T_c (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Impacto Izod 23°C (J/m)
PP puro							
PP Coperion 1	1668±35	1123	42	118	390	454	37±3
PP Coperion 2	1697±45	1118	41	113	380	436	45±6
5% C20A							
COP1-alimentação primária	1917±49	1206	49	118	451	475	43±7
COP2-alimentação primária	2349±67	1551	56	117	436	462	65±6
COP2-alimentação lateral	2131±60	1526	58	115	463	483	52±5

O módulo de armazenamento do PP puro e de seus nanocompósitos, a 23°C apresentaram comportamento semelhante ao módulo de Young (Fig.25). Entretanto, houve um incremento de 16°C na temperatura de deflexão térmica dos nanocompósitos de PP/C20A produzidos no perfil mais cisalhante independente do tipo de alimentação usada, mas quando o perfil COP1 foi usado este aumento foi de apenas 7°C.

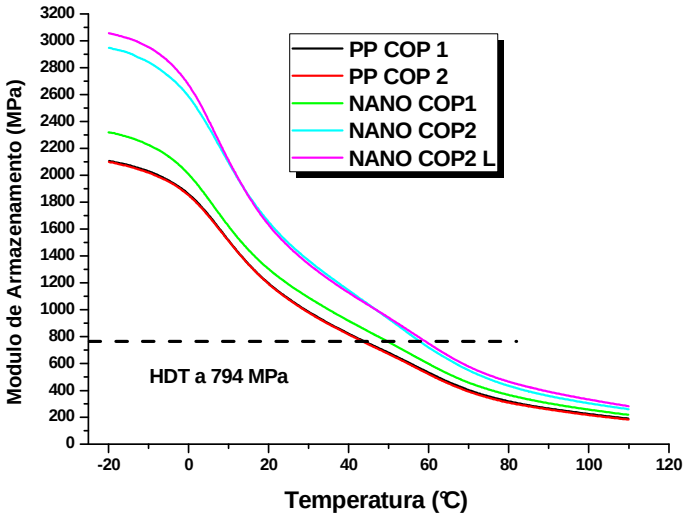


Figura 25: Módulo de armazenamento dos nanocompósitos de PP/C20A obtidos no perfil rosca Coperion 1 e Coperion 2.

O PP COP2 apresentou menor T_c que o PP COP1, pois o perfil mais cisalhante pode ter reduzido o tamanho das cadeias do PP. Uma morfologia com estruturas mais alongadas

promoveu o aumento na T_c desses nanocompósitos, pois estas estruturas aumentam a interface entre a argila e a matriz de PP produzindo um maior efeito nucleante[139,140].

A degradação térmica dos PP puros não apresentou variações significativas devido ao uso de diferentes configurações da rosca. Porém todos os nanocompósitos mostraram um aumento em torno de 60°C na temperatura de decomposição inicial ($T_{10\%}$). O PP/C20A COP2 com MMT alimentada lateralmente, teve uma temperatura de decomposição inicial e final maior que os demais nanocompósitos, provavelmente devido à presença de mistura de estruturas aglomeradas elípticas e alongadas e também, pelo menor tempo de residência no perfil mais cisalhante.

4.1.3. O uso de um auxiliar de fluxo na formulação dos nanocompósitos de PP/OMMT

Existem diferentes tipos de auxiliares de fluxo com diferentes funções, mas basicamente este atuará como um plastificante diminuindo a viscosidade da mistura melhorando a distribuição e a incorporação da nanocarga na matriz, além da resistência à propagação de trincas[140-142]. Dependendo da polaridade do auxiliar de fluxo usado, este pode interagir com as cadeias poliméricas (caráter apolar) ou com as camadas da MMT (caráter polar) reduzindo as interações entre cadeia-cadeia de PP ou folha-folha de MMT. Entretanto, uma proporção deste plastificante no sistema deve ser avaliada a fim de estabelecer um bom balanço entre rigidez e absorção de impacto nestes materiais.

Assim, proporções 1:1, 1:0,33, 1:0,2 ou 1:0,14 de MMT:óleo foram estudadas com o intuito de entender o nível de influência morfológica desse componente na preparação dos nanocompósitos de PP/OMMT (Fig. 26).

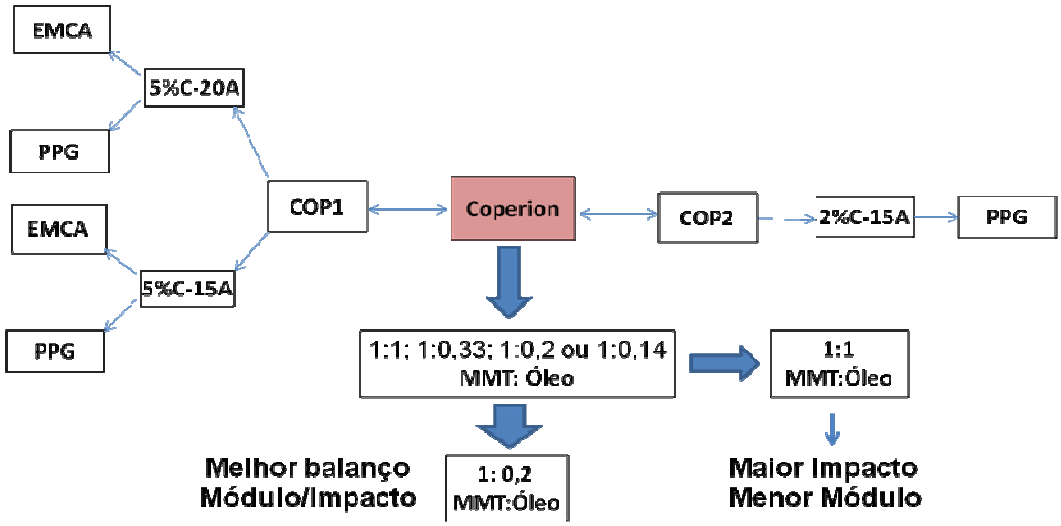


Figura 26: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos utilizando diferentes proporções MMT:óleo.

Foram usadas duas argilas organofílicas com diferente quantidade de modificador orgânico (C-20A e C-15A) e também dois óleos com polaridades opostas: o EMCA que é um óleo do tipo parafínico que interage com as cadeias poliméricas de PP, tornando-as mais ativas para interagir com a carga, e o PPG que tem um caráter polar que possibilita sua intercalação entre as folhas da argila promovendo o deslizamento de uma folha sobre a outra aumentando sua razão de aspecto. O uso destes óleos plastificou o sistema reduzindo o módulo de Young dos nanocompósitos, independente de sua polaridade ou do tipo de MMT usada (Tabela 4). Este comportamento foi encontrado para todas as proporções usadas, e esta redução foi diretamente proporcional a quantidade de óleo usada, ou seja, quanto mais óleo menor foi a rigidez do sistema.

Tabela 4: Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/OMMT/óleo

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	E' a 23°C (MPa)	HDT a 794 MPa (°C)	Impacto Izod 23°C (J/m)
		PP puro		
PP Coperion 1	1668±35	1123	42	37±3
PP Coperion 2	1697±45	1118	41	45±6
		COPERION 1: 5%MMT+1%ÓLEO (1:0.2)		
C20A	1917±49	1206	49	43±7
C20A/PPG	1698±43	1353	51	48±7
C20A/EMCA	1657±38	1483	54	44±6
C15A	2086±33	1567	57	48±4
C15A/PPG	1707±25	1456	53	50±7
C15A/EMCA	1576±38	1454	53	43±5
		COPERION 2: 2% C15A+PPG		
C15A	1835±65	1324	50	55±5
1:1 C15A/PPG	1670±59	-	-	69±8
1:0,33 C15A/PPG	1732±77	-	-	54±5
1:0,2 C15A/PPG	1873±28	1338	49	56±5
1:0,14 C15A/PPG	1750±39	-	-	54±6

Somente a proporção 1:1 apresentou um efeito significativo no incremento da resistência ao impacto dos nanocompósitos de PP, mas a rigidez foi consideravelmente diminuída. O PPG promoveu um aumento na resistência ao impacto e reduziu menos o módulo de Young dos nanocompósitos que o EMCA. Este efeito está relacionado com sua polaridade, pois este óleo é capaz de intercalar entre as folhas de argila produzindo uma

morfologia com estruturas aglomeradas menores e alongadas de MMT, que resultaram em propriedades mecânicas melhores (Fig. 27 e 28).

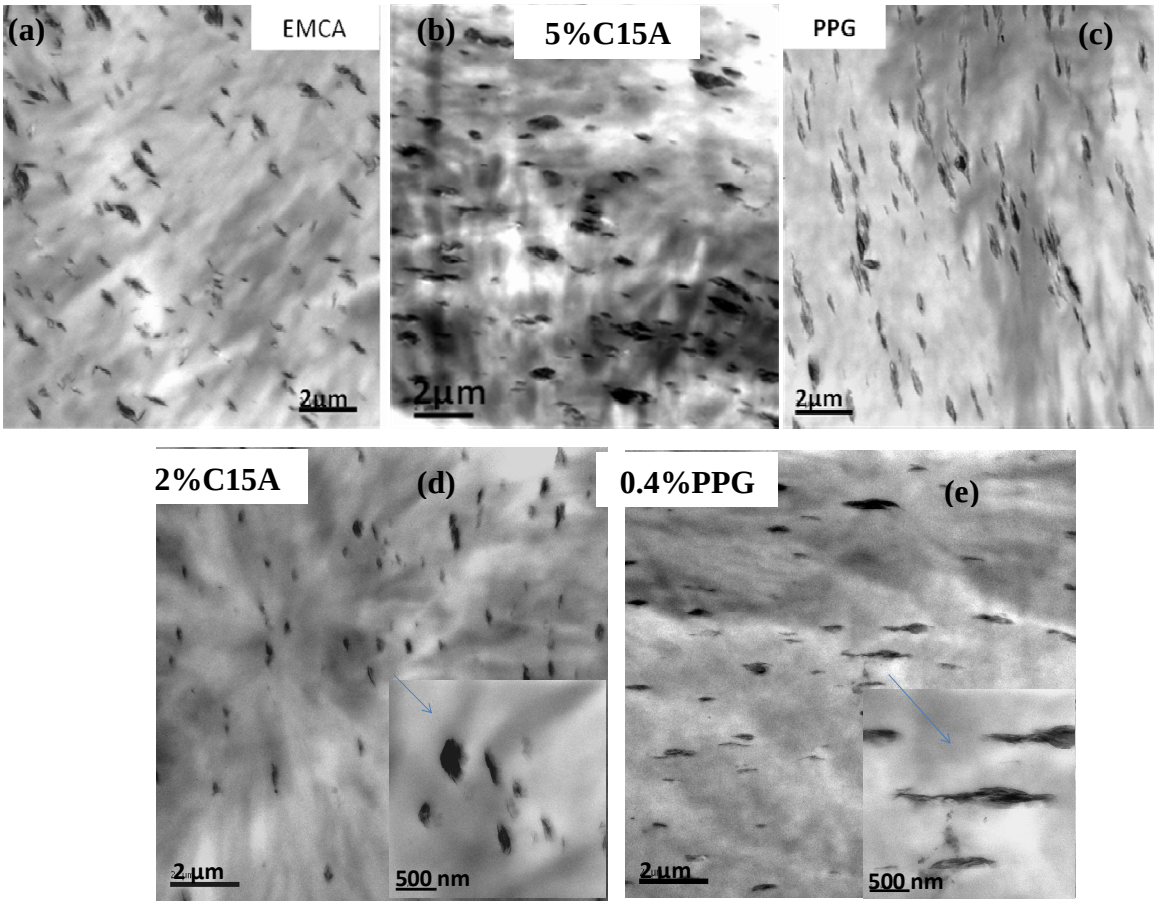


Figura 27: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP preparados na Coperion 1: (a) 5%C15A+1%EMCA; (b) 5%C15A e (c) 5%C15A+1%PPG; e na Coperion 2: (d) 2%C15A e (e) 2%C15A+0,4%PPG.

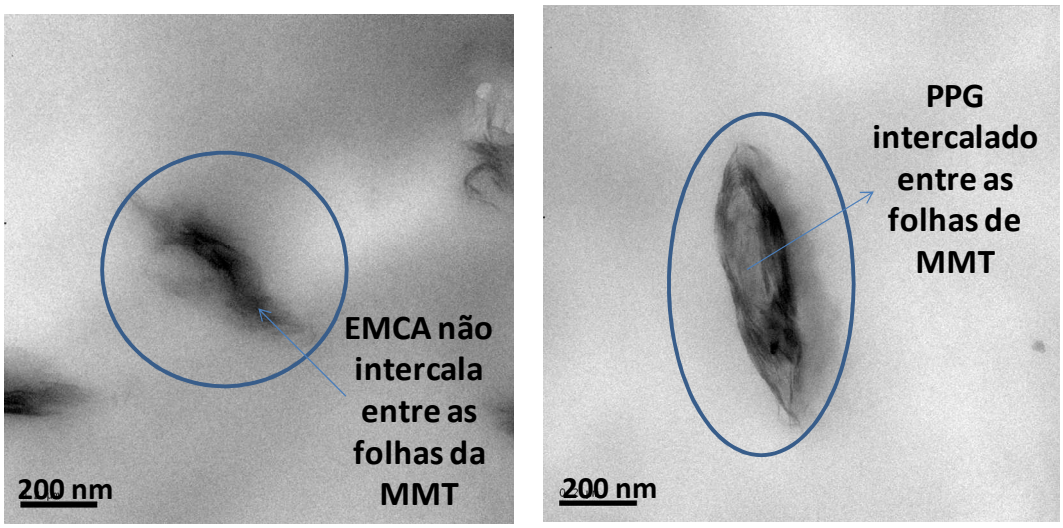


Figura 28: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/ C15A com EMCA ou PPG.

Assim, a proporção 1:0,2 (MMT:óleo) alcançou o melhor balanço módulo/impacto dos nanocompósitos de PP independente do tipo ou quantidade de argila ou polaridade do óleo. Além disso, os resultados mostraram que a modificação que o plastificante promoveu nas propriedades dos nanocompósitos de PP é independente do tipo de configuração de rosca usada, ou seja, independe das forças cisalhantes do sistema. Os plastificantes EMCA ou PPG não modificaram significativamente as propriedades térmicas dos nanocompósitos formados.

4.1.4. Estudo da influência da interface PP/Plastificante/OMMT sobre as propriedades finais dos nanocompósitos de PP

A importância de compreender os tipos de interações entre os componentes utilizados na formação dos nanocompósitos é fundamental para produzir materiais com melhores propriedades finais. A adição de aditivos capazes de modificar a interface entre a matriz e a nanocarga podem resultar no incremento destas propriedades, e isto dependerá principalmente da estrutura e do peso molecular destes aditivos[29]. Assim, o uso de plastificantes, numa proporção 1:0.2 MMT:plastificante, com diferente polaridade e massa molecular permite estabelecer uma relação de seus efeitos sobre a interface PP/MMT (Fig.29).

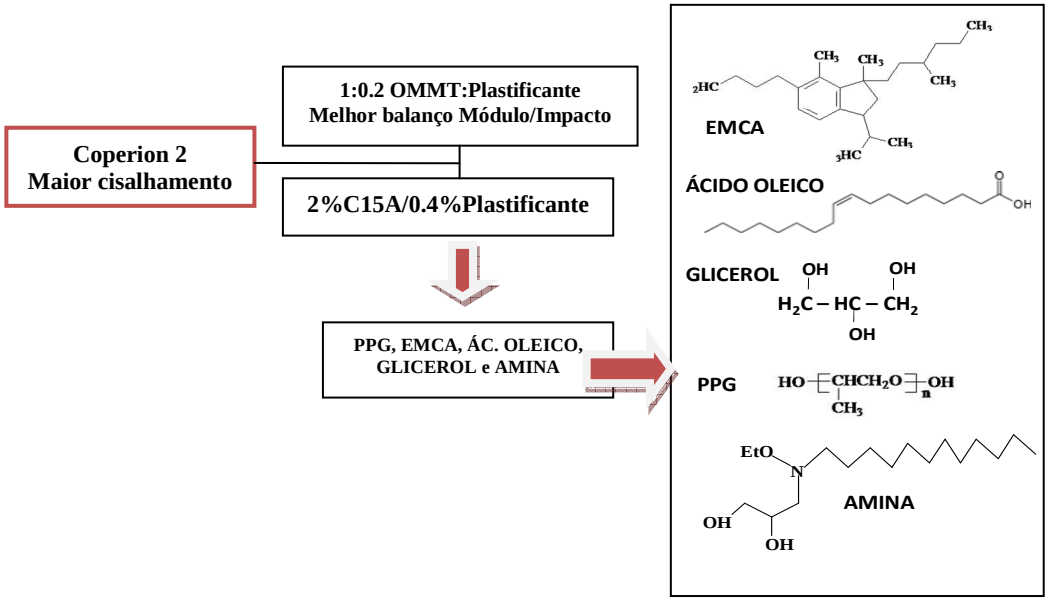


Figura 29: Esquema dos nanocompósitos de PP/C15A obtidos utilizando diferentes auxiliares de fluxo.

A técnica de raios-X permite avaliar o grau de intercalação do plastificante entre as folhas do argilomineral e também dá um indicativo da orientação dos platelets de argila na matriz polimérica (Fig.30). O uso de um plastificante praticamente apolar (EMCA), ou seja, que tem alguma compatibilidade com o surfactante presente entre as folhas de argila,

apresentou somente 4% de distanciamento entre suas folhas (Tabela 5). Porém, a interação do EMCA com a superfície da MMT é praticamente nula, e com isso não houve nenhuma mudança morfológica significativa nas folhas de argila dispersas na matriz de PP (Fig.31).

Já o glicerol, mesmo tendo a possibilidade de fazer ligações de hidrogênio com a superfície da MMT, não apresenta nenhuma interação com o surfactante presente entre suas folhas apresentando assim um baixo poder de intercalação (semelhante ao EMCA). Contudo, o glicerol foi capaz de interagir mais facilmente com os grupos hidroxila mais externo da superfície da argila, o que permitiu que ocorresse o deslizamento das folhas de argila uma sobre as outras, formando estruturas mais alongadas.

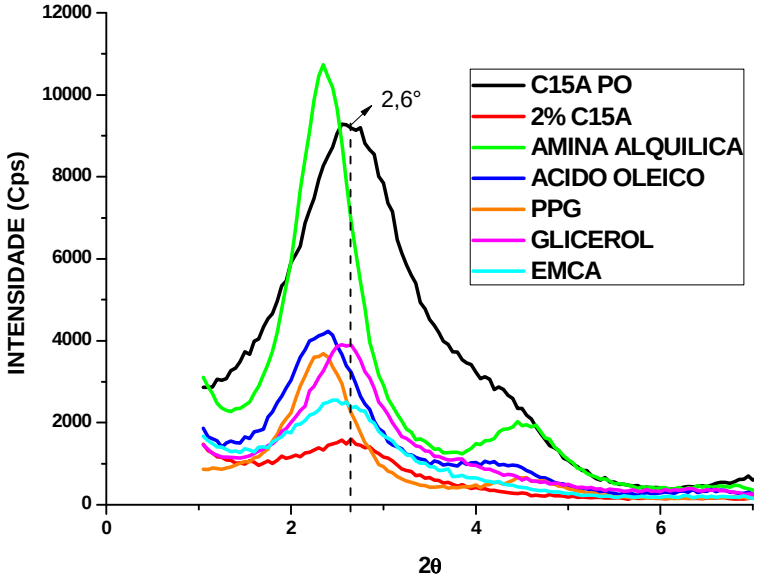


Figura 30: Difratogramas dos nanocompósitos de PP preparados com diferentes plastificantes: 2%C15A+0,4% Plastificante (1:0,2).

Tabela 5: Cálculo das distâncias interplanares da C15A e seus nanocompósitos com diferentes plastificantes.

Amostras	2 θ	d_{001} (nm)
C-15 A	2,6	3,39
2%C15A	2,6	3,39
EMCA	2,5	3,53
GLICEROL	2,5	3,53
ÁCIDO OLEICO	2,3	3,84
AMINA	2,3	3,84
PPG	2,3	3,84

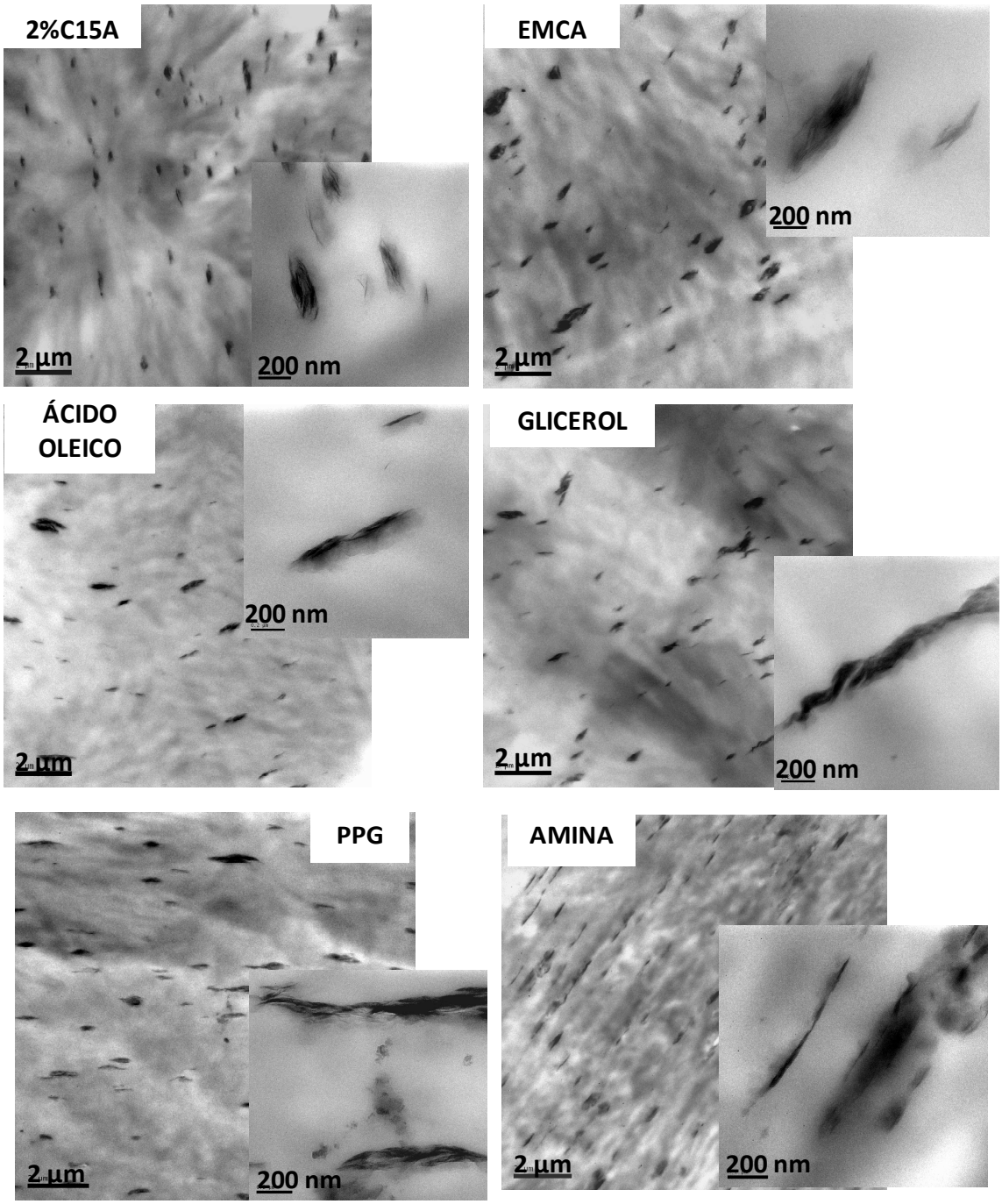


Figura 31: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/ 2%C15A preparados com diferentes plastificantes.

Para os demais auxiliares de fluxo, por possuir compatibilidade tanto com o surfactante quanto com a superfície da argila, apresentaram um aumento de três vezes mais na distância entre as lamelas da OMMT, pois estes foram capazes de solvatar o surfactante e de interagir com a superfície de argila produzindo também, estruturas mais alongadas. Além disso, a amina produziu estruturas mais orientadas. Entretanto, além da polaridade do plastificante, outro fator relevante na capacidade de modificação morfológica dos nanocompósitos é o número de

moléculas por mol do auxiliar de fluxo. A quantidade de moléculas de glicerol foi dez vezes mais que as de PPG, três vezes mais que as de ácido oléico e duas vezes mais que as de amina alquílica. Isso significa que o número de interações entre a superfície de argila e as moléculas de glicerol foi superior aos demais produzindo mudanças morfológicas significativas, mesmo este apresentando um poder de intercalação menor. Um segundo pico (d_{002}) apareceu em torno de $2\theta = 4,6$ referente ao pico de deflexão de ordem (metade de d_{001})[144].

Outra forma para compreender melhor os tipos de interações entre a superfície da argila, surfactante e a molécula de auxiliar do fluxo é através do cálculo de seus parâmetros de solubilidade. Com base no conceito de energia coesiva, que é a energia associada à rede de interações atrativas do material, Hildebrand e Scott propuseram a definição original do que é geralmente chamado de parâmetro de solubilidade: $\delta = (E/V)^{1/2}$, onde E é a energia coesiva molar e V é o volume molar[145,146]. Este parâmetro foi inicialmente empregado para sistemas de solventes não polares, mas o conceito foi estendido para todos os tipos de sistemas, como polímero-solvente e polímero-polímero[145]. Hansen estendeu o método do parâmetro de Hildebrand para sistemas polares e com ligação de hidrogênio, primeiramente para interações entre polímero-solvente, como $\delta_0^2=\delta_d^2+\delta_p^2+\delta_h^2$ por assumir que as forças dispersivas, polar e ligação de hidrogênio agem juntas de acordo com os valores de cada componente medido experimentalmente via vários métodos. O parâmetro de solubilidade total de Hansen (δ_0) deve ser igual ao parâmetro de Hildebrand (δ)[146].

Small sugeriu que o parâmetro de solubilidade é função da contribuição na atração total da molécula[145]. Assim, o parâmetro de solubilidade (δ ou δ_0) pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\delta_0 = \rho\,(\sum F_i / M) \qquad (6)$$

Onde ρ é a densidade (g/cm^3), F é a constante de atração molar $(MPa)^{1/2}$ e M é a massa molecular.

Os valores de F foram estimados comparando-se os valores de δ apresentados por moléculas que contêm os grupos em análise. Esses valores encontram-se tabelados na literatura, sendo que os grupos utilizados nos cálculos do parâmetro de solubilidade do surfactante da C15A e de todos os auxiliares de fluxo estão na Tabela 6[147].

O parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ) é aproximadamente $(\delta_a - \delta_b)^2$ para um sistema binário consistindo dos componentes a e b. Quanto menor o valor de χ, melhor será a miscibilidade entre os componentes. Além disso, é necessário que haja semelhança química entre os compostos[145].

Tabela 6: Constante de atração molar dos grupos comuns a este trabalho.

GRUPO	F (HOY)	GRUPO	F (HOY)
$-CH_2-$	269	-N-	125
$-CH_3$	303	-CH=CH-	497
=CH-	249	-C=CH-	421
COOH	998	-C-	65
OH	462	$=CH_2$	259
-O-	235	ANEL AROMÁTICO	- 48
-CH-	176	ANIDRIDO	1160

Os valores dos parâmetros de solubilidade calculados para o surfactante de C15A, para o PP e também para os auxiliares de fluxo ficaram bem próximos dos valores encontrados na literatura (Tabela 7)[145,148]. A amina alquílica apresentou a maior miscibilidade com o surfactante, seguida pelo ácido oléico e PPG, enquanto que o EMCA e o glicerol não apresentaram nenhuma miscibilidade com o surfactante, visto que as interações entre os componentes são favorecidas somente quando a diferença entre eles é menor ou igual a 2-2,5.

Tabela 7: Parâmetro de solubilidade e de interação do surfactante da C15A, PP e auxiliares de fluxo.

Amostras	δ (MPa)$^{1/2}$ Calculado	δ (MPa)$^{1/2}$ Tabelado	$\lvert\delta_{surfactante}-\delta_{plastificante}\rvert$
Surfactante ($(CH_3)_2(HT)_2N^+$)	19,03	18-28	-
PP	17,48	17,20	1,55
EMCA	11,98	-	7,05
GLICEROL	28,76	33,8	9,73
ÁCIDO OLEICO	17,6	15,8	1,43
AMINA	19,75	-	0,72
PPG	20,92	-	1,89

O plastificante deve ter um caráter duplo: ser compatível com a superfície da argila e também com a cadeia alquílica longa do surfactante. Assim, este será capaz de aumentar a distância entre as folhas de argila, visto que o processo de inchamento ocorre em duas etapas: primeiro o plastificante difunde entre as folhas de argila e este fica adsorvido internamente e externamente sem aumentar a distância entre as folhas. Num segundo momento, o surfactante é solvatado e as interações de Van der Waals existentes entre os cátions orgânicos são destruídas aumentando a distância d 001. Se não há boa interação do plastificante com as

moléculas do surfactante, este pode dificultar a inserção das moléculas de plastificante entre as folhas da MMT devido a sua organização pseudo cristalina[145,148].

Baseado nos resultados de raios-X, parâmetro de solubilidade e também das imagens de MET é possível concluir que a polaridade do plastificante ajuda na dispersão das lamelas de MMT na matriz, pois favorece interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da superfície da MMT que levam a formação das estruturas alongadas.

O PP possui boa interação com o surfactante, mas se sabe que o grau de esfoliação dos platelets de MMT nessa matriz é bastante reduzido. Isso mostra que a modificação orgânica por sais com grupos mais compatíveis com o polímero apolar entre as folhas da MMT não é a variável que determina o grau de dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica. O fator principal que controla a dispersão das partículas de MMT na matriz de PP são as interações estabelecidas entre polímero-superfície da argila[10]. Assim o uso desses auxiliares de fluxo permitiu reduzir a energia de adsorção da superfície de MMT e assim, compatibilizar a interface polímero apolar/superfície polar da argila modificando a morfologia desses materiais. Essas modificações morfológicas resultaram em propriedades mecânicas melhores que da resina base (Tabela 8).

Tabela 8: Propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/C15A/PLASTIFICANTE

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	E'a 23°C (MPa)	HDT a 794 MPa (°C)	Tc (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Impacto Izod 23°C (J/m)
PP puro							
PP Coperion 2	1697±45	1118	41	113	380	436	45±6
2%C15A+0,4%Plastificante (1:0.2)							
C15A	1835±65	1324	50	115	420	460	55±5
EMCA	1697±77	1308	49	113	394	457	51±8
ÁCIDO OLEICO	1752±25	1416	52	113	442	467	54±8
PPG	1873±28	1338	49	111	462	475	56±5
AMINA	1814±38	-	-	112	425	468	60±6
GLICEROL	1874±55	1315	50	118	452	474	65±9

O aumento na polaridade e no número de moléculas do plastificante levou a uma molhabilidade maior da superfície da MMT promovendo o deslizamento de suas folhas, ou seja, produziu uma morfologia com estruturas aglomeradas menores e alongadas. Porém este

maior molhamento da superfície da argila pelo auxiliar de fluxo gera uma redução na adesão interfacial do PP com a OMMT.

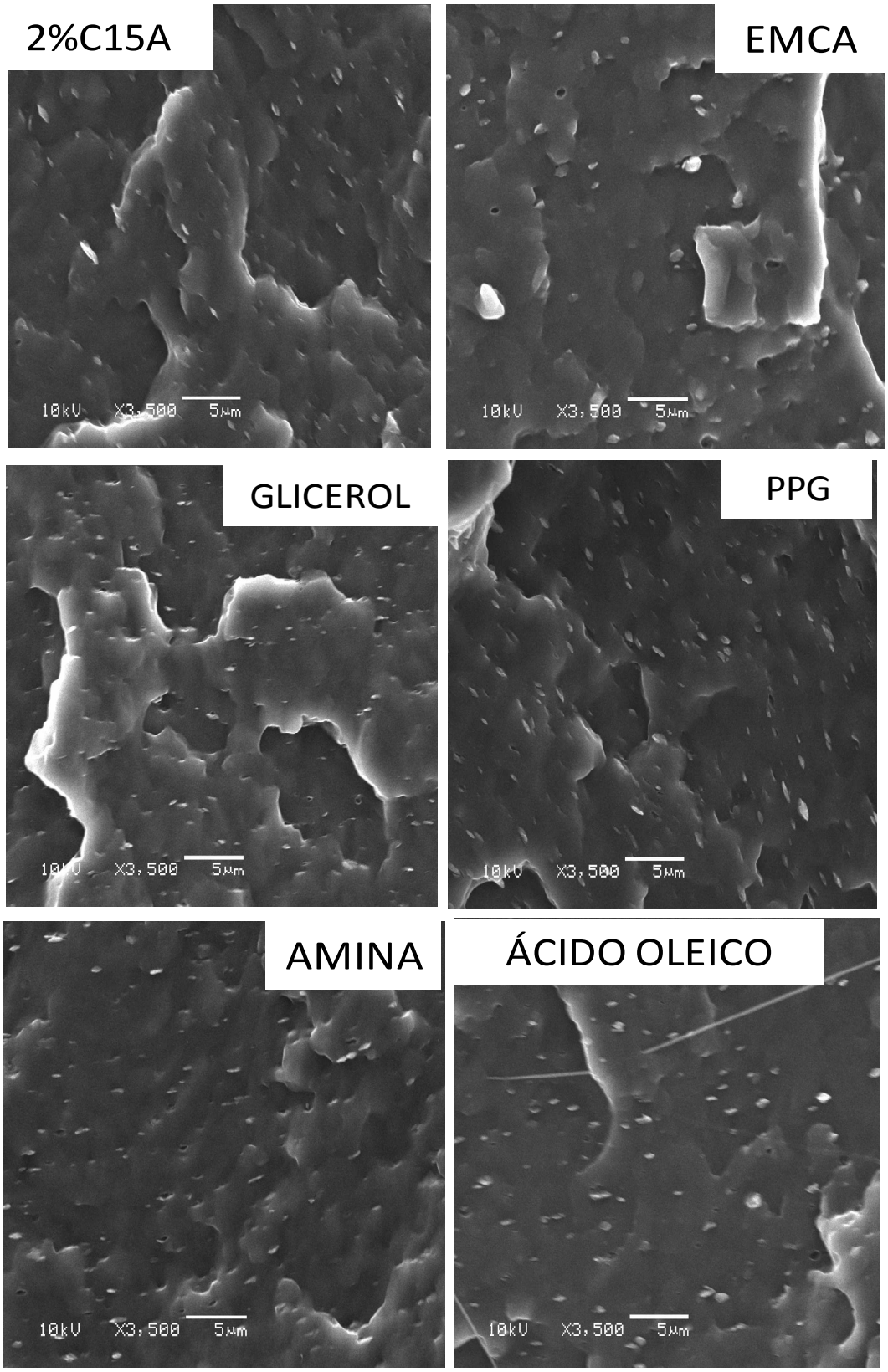


Figura 32: Imagens de MEV dos nanocompósitos de PP/2%C15A preparados com diferentes plastificantes.

Tabela 9: Tamanho médio das partículas de C-15A com diferentes plastificantes.

AMOSTRAS	TAMANHO MÉDIO DA PARTÍCULA*
GLICEROL	0.8 µm
AMINA	1.0 µm
PPG	1.2 µm
ÁCIDO OLEICO	1.8 µm
EMCA	2.5 µm
2%C15A	2.0-3.0 µm

*Tamanho de partícula calculado pelas imagens de MEV (Fig.32).

Mesmo assim, este tipo de morfologia, encontrada nos nanocompósitos obtidos com plastificantes polares, apresentou um ligeiro incremento no módulo de Young em relação ao nanocompósito produzido sem plastificante. O módulo de armazenamento a 23°C dos nanocompósitos de PP apresentaram comportamento semelhante ao módulo de Young. A adição de qualquer tipo de auxiliar de fluxo não modificou a temperatura de deflexão térmica dos nanocompósitos. Entretanto, a resistência ao impacto foi aumentada de 22% para 44%. Os auxiliares de fluxo polares com menor peso molecular (glicerol e a amina) influenciaram significativamente no aumento da resistência ao impacto da resina base devido a sua maior capacidade plastificante. Além disso, o tamanho médio das partículas de MMT na matriz de PP foi reduzido e conseqüentemente o mecanismo de absorção de energia através do arrancamento dessas partículas foi melhorado (Fig.32 e Tabela 9).

Houve uma ligeira redução na temperatura de cristalização dos nanocompósitos pelo o uso de auxiliares de fluxo, com exceção do glicerol que aumentou essa propriedade, possivelmente por este não apresentar qualquer interação com as cadeias de PP e também, por estarem completamente adsorvidos na superfície da MMT (este faz interações fortes com a superfície de argila). Contudo, a temperatura de degradação inicial ($T_{10\%}$) e final ($T_{50\%}$) foi ligeiramente melhora pelo uso dos auxiliares de fluxo, com exceção do EMCA que não foi capaz de produzir estruturas alongadas que contribuem com a retardação da decomposição térmica dos nanocompósitos.

4.1.5. Uso de agentes compatibilizantes na obtenção dos nanocompósitos de PP/OMMT

A interação química entre as superfícies permite que as tensões mecânicas sofridas pelo material sejam transferidas com mais eficiência da matriz para a carga, conferindo melhores

propriedades mecânicas ao material[149]. Visando melhorar a aderência interfacial polímero-argila, às vezes, torná-se necessário o uso de agentes compatibilizantes que possuem miscibilidade ao mesmo tempo com a carga e a matriz[83,88,89]. Para alcançar a melhor adesão interfacial é importante que a estrutura do compatibilizante penetre nas fases correspondentes a uma profundidade suficiente para garantir o entrelaçamento das cadeias constituintes do polímero e do compatibilizante e promova uma ligação ou interação forte com a carga[85].

Estudos anteriores mostraram que o uso de uma proporção 1:1 MMT/PP-g-MA apresentou o melhor balanço de propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP[30]. Assim, esta proporção foi usada tanto para o PP-g-MA com maior ou menor índice de fluidez e percentagem de grupos reativos (MA) para a obtenção desses materiais[150,151]. Outro agente compatibilizante que também tem sido utilizado para melhorar a adesão entre PP e MMT são os organosilanos, estes podem ser enxertados na matriz de PP ou inseridos na superfície da argila, entretanto não existem trabalhos que adicionam o organosilano diretamente durante o processamento sem realizar uma prévia funcionalização do mesmo na matriz ou na nanocarga[152-154]. Assim, uma mistura física do PP com a OMMT, na presença de uma pequena quantidade (0,5, 1 e 2%) de octadeciltrimetoxilsilano (OTMS) foi proposta com o intuito de melhorar a dispersão da MMT na matriz de PP (Fig.33).

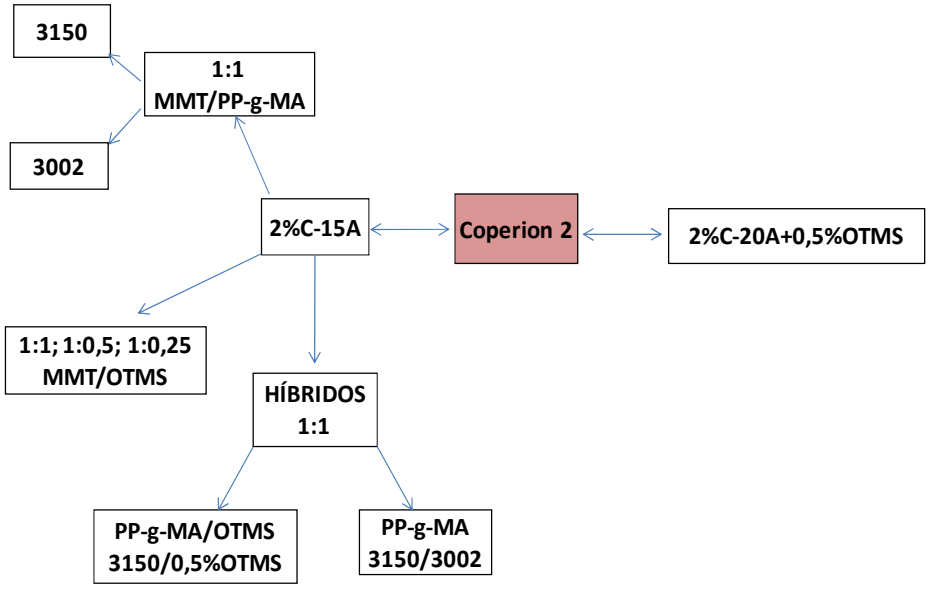


Figura 33: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos utilizando diferentes agentes compatibilizantes.

O uso do OTMS promoveu um aumento de 18% na distância entre as folhas de argila e possível orientação das folhas de MMT na matriz de PP (o pico está bem resolvido), enquanto que o PP-g-MA não apresentou nenhuma intercalação nas galerias da MMT devido ao seu

maior peso molecular (Fig. 34 e Tabela 10). Porém nas imagens de MET (Fig. 35) foi possível observar diferenças na morfologia dos nanocompósitos de PP/MMT usando diferentes tipos de PP-g-MA e também o OTMS.

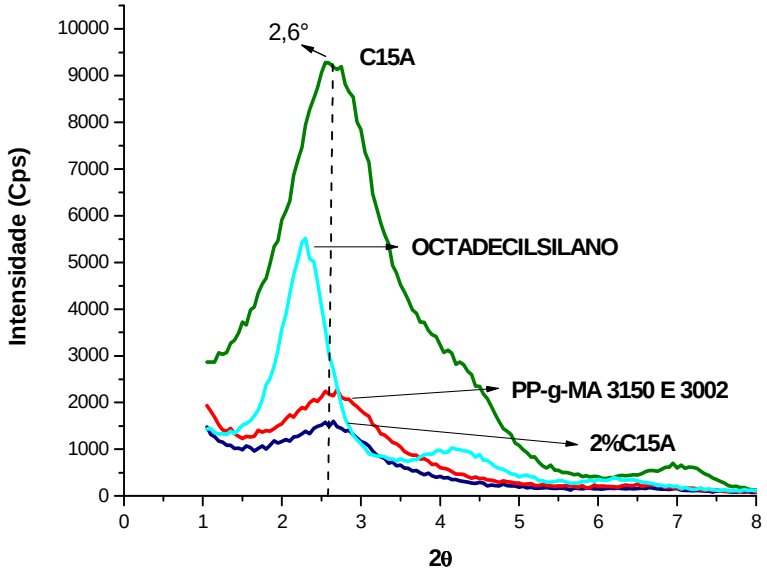


Figura 34: Difratogramas dos nanocompósitos de PP preparados com diferentes agentes compatibilizantes utilizando 2%C15A+2% de agente compatibilizante.

Tabela 10: Cálculo das distâncias interplanares da C15A e seus nanocompósitos com diferentes agentes compatibilizantes.

Amostras	2 θ	d_{001} (nm)
C-15 A	2,6	3,39
2%C15A	2,6	3,39
1%PP-g-MA3150+1%PP-g-MA3002	2,6	3,39
2%OTMS	2,2	4,01

Além disso, foram feitas análises estatísticas das imagens de MET, as quais possuem um aumento de 30.000 vezes e área total de 19,8 μm^2 (Figs. 35 e 36), com a finalidade de se avaliar a dependência entre a razão de aspecto das argilas dos nanocompósitos com e sem PP-g-MA ou OTMS. A partir da razão de aspecto dos nanocompósitos pode-se avaliar o grau de dispersão e distribuição da argila na matriz polimérica, sendo assim, quanto maior o comprimento e menor a espessura dos platelets maior será a sua dispersão e quanto maior o número de partículas menor será a presença de estruturas aglomeradas e consequetemente melhor será a distribuição dessa estruturas na matriz[151].

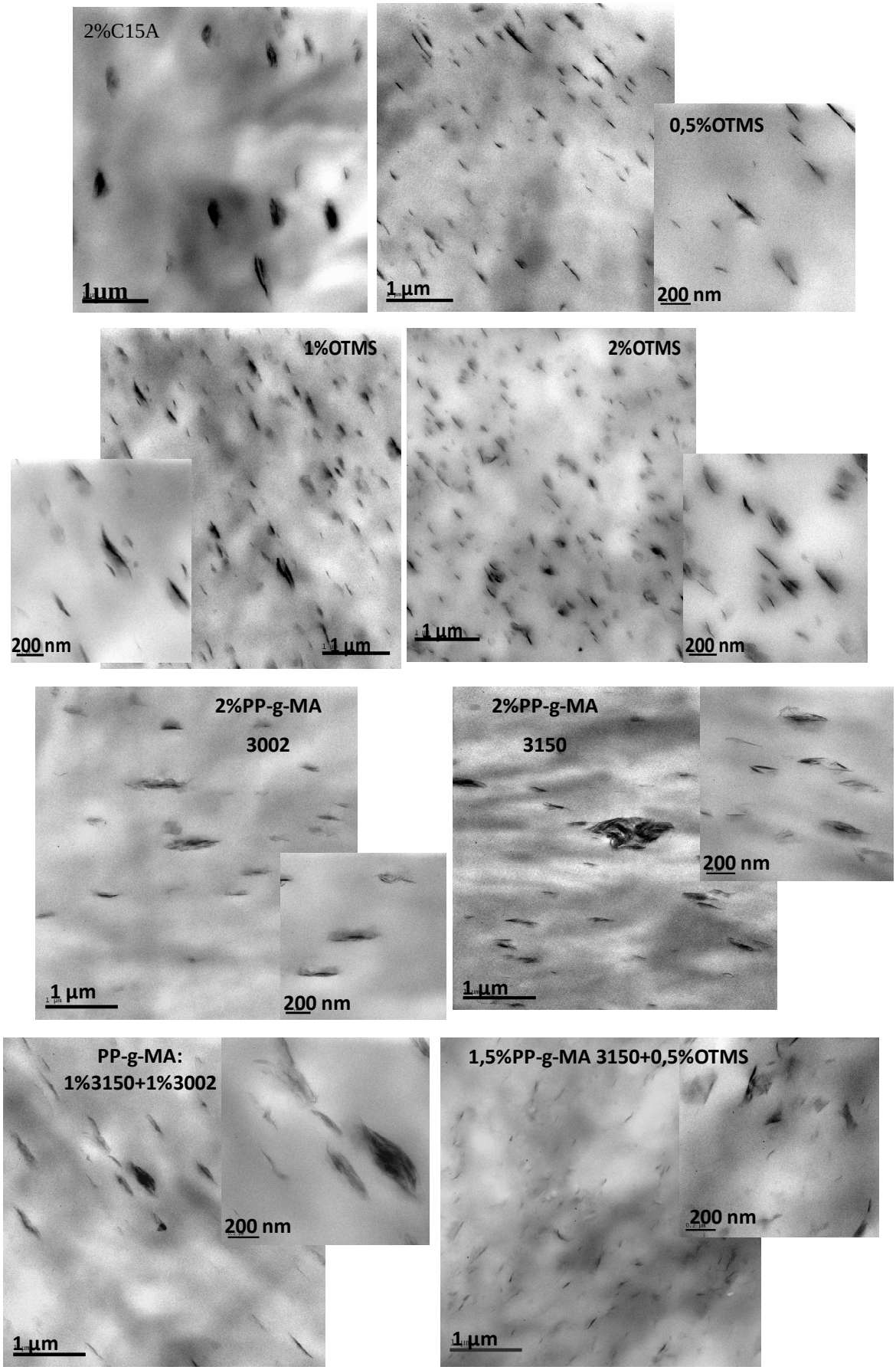


Figura 35: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%C15A preparados com diferentes agentes compatibilizantes: OTMS, PP-g-MA e híbridos de PP-g-MA e OTMS.

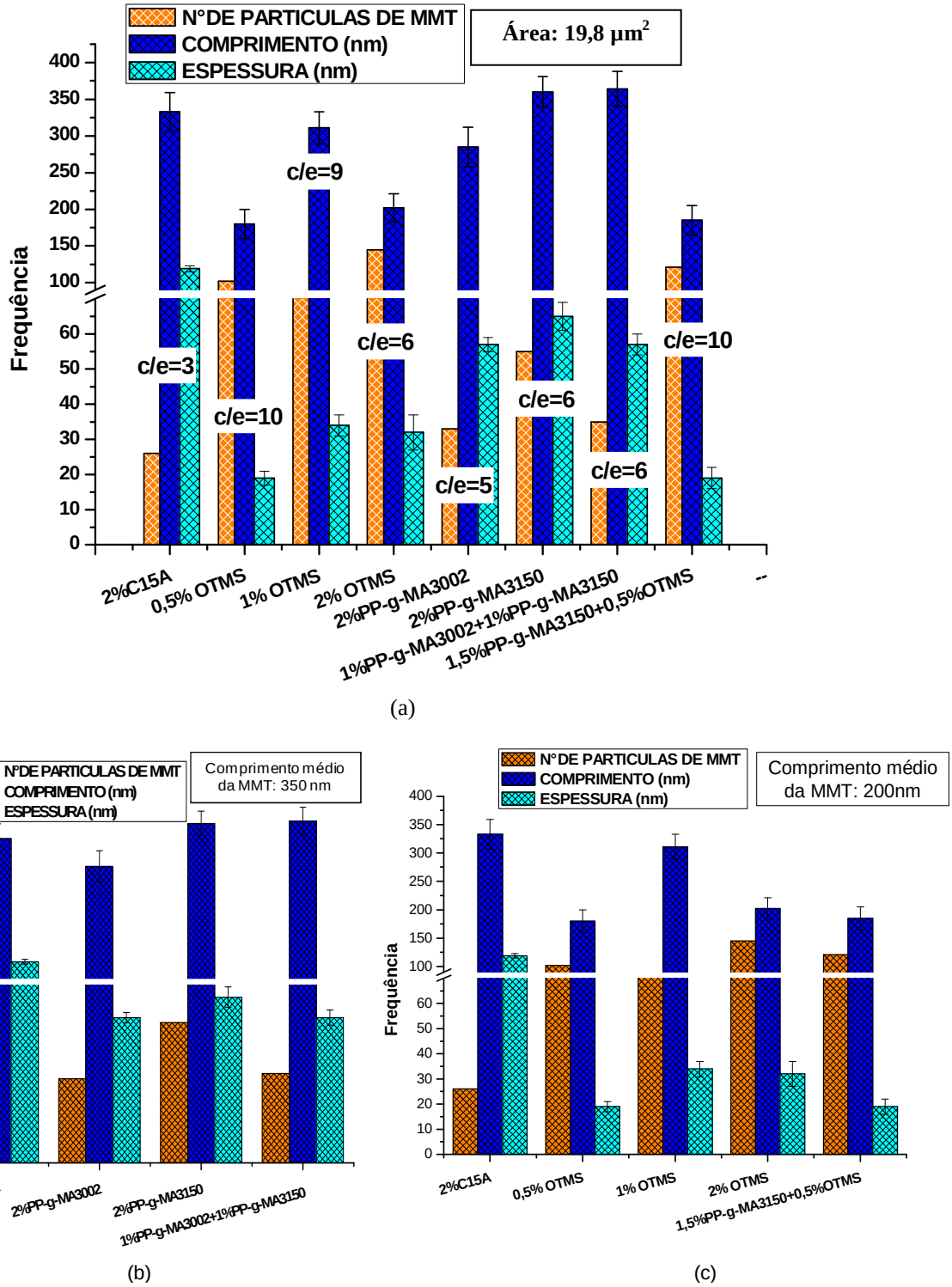


Figura 36: Gráfico a partir do histograma do número, comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos de PP preparados com diferentes agentes compatibilizantes (a): (b) PP-g-MA e (c) OTMS.

O uso do PP-g-MA (3150), com menor peso molecular e maior número de grupos MA produziu melhor dispersão e distribuição da MMT na matriz de PP que o outro PP-g-MA (3002). Este nanocompósito apresentou o dobro do número de partículas de MMT que aquele sem o uso do PP-g-MA (de 26 partículas para 55 partículas de MMT). O comprimento médio

das partículas de argila não foi modificado (350 nm), mas a espessura das estruturas foi reduzida pela metade (de 119 nm para 57 nm) duplicando a razão de aspecto do sistema, independente do tipo de PP-g-MA usado. A mistura de PP-g-MA apresentou comportamento intermediário aos PP-g-MA individuais (3150 e 3002) (Fig. 36 a e b). A dispersão da MMT com o uso do OTMS foi significantemente superior ao obtido com o PP-g-MA. A adição de 0,5% de OTMS foi suficiente para quadruplicar o número de partículas de MMT reduzindo em seis vezes suas espessuras (de 119 nm para 19 nm) triplicando assim, a razão de aspecto do sistema em relação aquele sem o uso do OTMS (Fig. 36 a e c).

Contudo, quanto menor foi o número de folhas nas estruturas de MMT menor foi seu comprimento médio (200 nm). O uso de maior quantidade de OTMS apresentou um ligeiro aumento na dispersão da MMT daquela apresentada com 0,5% de OTMS, resultando no dobro de eficiência na dispersão e distribuição da argila na matriz de PP, mas o módulo de Young foi 5% menor que o uso de 2% de PP-g-MA (Tabela 11).

Tabela 11: Propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PP/MMT/compatibilizante

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	E'a 23°C (MPa)	HDT a 794 MPa (°C)	Tc (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Impacto Izod 23°C (J/m)
PP puro							
PP Coperion 2	1697±45	1118	41	113	380	436	45±6
2%C15A							
C15A	1835±65	1324	50	115	420	460	55±5
2%PP-g-MA 3150	2096±85	1357	51	115	434	467	41±4
2%PP-g-MA 3002	1978±34	1497	54	114	450	471	40±7
1%PP-g-MA 3150+1%3002	1983±45	1365	53	116	457	472	41±7
0,5%OTMS	1830±53	1324	49	115	443	471	41±7
1%OTMS	1824±24	1401	51	113	422	461	46±5
2%OTMS	1992±46	1334	51	112	428	465	46±6
1,5%PP-g-MA3150+0,5%OTMS	1779±46	-	-	115	-	-	58±5
2%C20A							
C20A	1831±25	1358	50	115	396	456	51±7
0,5%OTMS	1926±14	1390	51	114	462	476	56±6

Este comportamento está associado à menor espessura das estruturas de MMT com o

uso do OTMS, as quais apresentam maior flexibilidade além de seu menor peso molecular não promover um efetivo entrelaçamento de suas cadeias com as do PP permitindo, assim, o escoamento prematuro das cadeias de PP durante o ensaio de tração. Este comportamento não foi suprimido com o uso de uma mistura de 0,5%OTMS e 1,5%PP-g-MA. O módulo de armazenamento a 23°C dos nanocompósitos de PP apresentaram comportamento semelhante ao módulo de Young (aumento de aproximadamente 20%). O uso de um agente compatibilizante não modificou a temperatura de deflexão térmica, a temperatura de cristalização (T_c) e nem aumentou significantemente a resistência ao impacto da matriz de PP. Entretanto, a temperatura de degradação inicial ($T_{10\%}$) e final ($T_{50\%}$) foi ligeiramente melhorada pelo uso dos agentes de acoplamento.

O uso de OTMS com outra argila com menor quantidade de modificador orgânico (C-20A) apresentou comportamento morfológico e mecânico semelhante ao nanocompósito de PP/C15A (Fig.37). Isto mostra que o OTMS é capaz de interagir com argilas com a superfície mais impedida ou não, pois este pode interagir tanto com os grupos hidroxila da superfície da MMT quanto com as cadeias do modificador orgânico. Já o PP-g-MA tem melhor desempenho quando há menor quantidade de modificador entre as camadas da MMT[45].

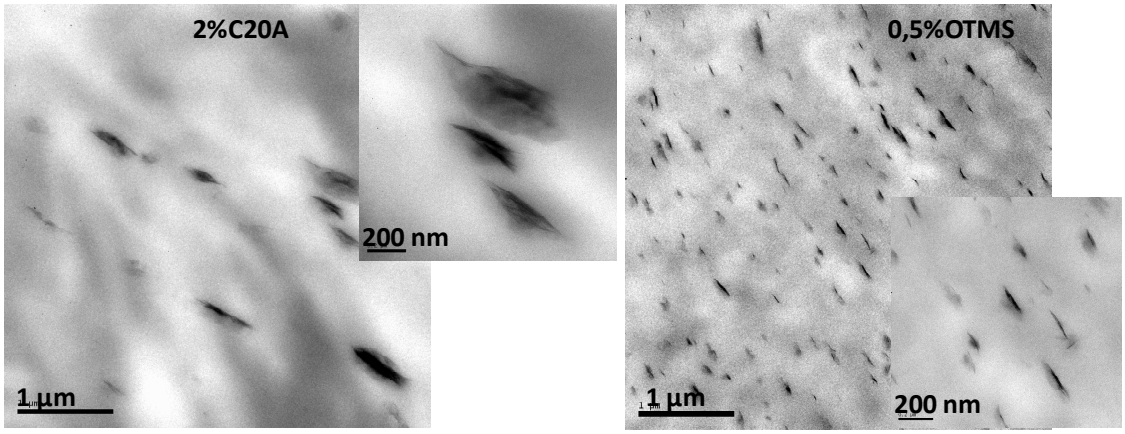


Figura 37: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%C20A (a) preparados com 0,5%OTMS (b).

A propriedade de barreira dos nanocompósitos é consideravelmente melhorada com o aumento do número de partículas de argila dispersas na matriz polimérica, além da orientação de forma não randômica dessas partículas, ou seja, pelo aumento do caminho de difusão em zig-zag tortuoso, e este depende do comprimento, da largura e da fração volumétrica das folhas de argila. Além disso, essa propriedade é dependente também, da origem, concentração e do tipo de modificação que a superfície da MMT sofre, além da interface polímero/argila[155-157]. Na ausência de rachaduras ou falhas, o primeiro mecanismo para o fluxo do gás e vapor

por um filme é por difusão ativa: o penetrante se dissolve na matriz ao lado de alta concentração. A difusão pelo filme é controlada pela concentração do fluxo e evapora a partir de outra superfície. O segundo passo da difusão depende do tamanho, forma e polaridade da molécula penetrante, bem como do movimento dentro dos segmentos da cadeia polimérica[157].

Foram realizados testes de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água no PP puro e também no nanocompósito que apresentou a melhor dispersão (elevada razão de aspecto), orientação e distribuição das lamelas de argila na matriz de PP (Tabela 12). A permeabilidade do nanocompósito as moléculas de vapor de água foi ligeiramente menor que do PP puro, mas foi superior quando o gás oxigênio foi utilizado. Este resultado confirma que a permeabilidade não depende somente da morfologia, mas também da interface polímero/nanocarga. A incompatibilidade das duas fases gerou um volume livre na interface polímero/argila aumentando sua população amorfa que levou a um aumento da permeação (Fig.38). Além disso, as moléculas difundidas podem ter ficado adsorvidas na superfície de argila formando canais na matriz que são capazes de reduzir esta propriedade[157,158].

Tabela 12: Permeabilidade do PP e do sistema 2%C15A+2%OTMS.

Amostra	Permeância ao O_2 (µm cm^3/m^2 dia)	Permeância ao vapor H_2O (µm g/m^2 dia)
PP COP2	100874	194
2%C15A+2%OTMS	140803	185

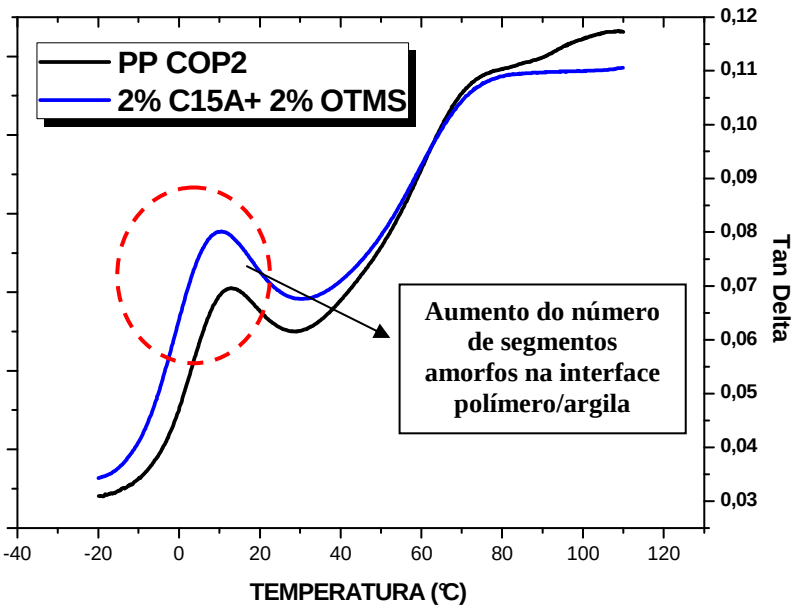


Figura 38: Tan δ do PP e do sistema 2% C15A+2%OTMS.

Baseado nos resultados obtidos fica evidente que uma completa esfoliação da MMT na matriz de PP não seria capaz de aumentar significantemente as propriedades mecânicas e de barreira desses materiais, pois o que realmente governa essas melhorias nas propriedades é à força de adesão da interface nanocarga/matriz, ou seja, é necessário que haja uma ligação do tipo covalente entre as folhas da MMT e a matriz polimérica formando uma rede para que assim possa ocorrer efetivamente a transferência das tensões da matriz para as partículas de argila interligadas entre si, conforme discutido no item 2.1.5.1. Por outro lado, uma boa dispersão da argila foi alcançada utilizando somente 0,5% em massa de OTMS ou 1:1 MMT:PP-g-MA. Na literatura uma morfologia parcialmente esfoliada com PP-g-MA foi obtida somente com três vezes mais a proporção utilizada neste trabalho[83-87].

4.1.6. Uso do Ultra-Turrax® na dispersão prévia da MMT

Para melhorar a dispersão entre o polímero e a argila foi utilizado o Ultra-Turrax®, um sistema com alta velocidade (18000 rpm) de agitação mecânica antes da adição dos componentes na extrusora com o perfil COP2. Uma solução de xileno contendo 2% de MMT (C15A ou C20A) e 1% de PP foi aquecida até a dissolução completa da matriz e então agitada por 15 minutos. Após este período, as amostras foram secas à vácuo até completa retirada do solvente para serem misturadas com 97% de PP no perfil COP2 (Fig.39).

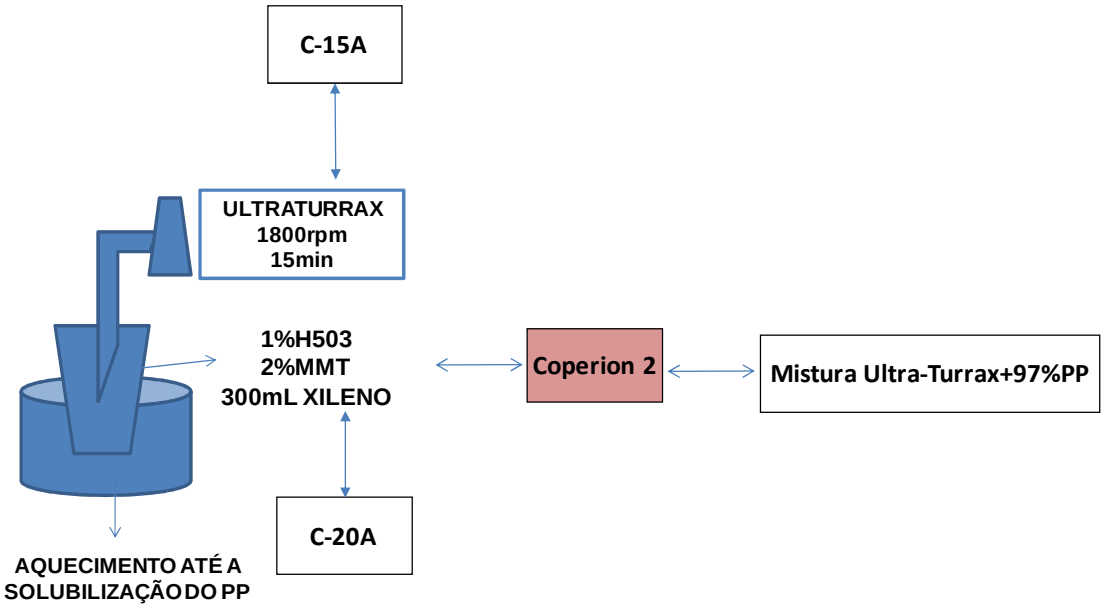


Figura 39: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos através do Ultra-Turrax®.

O uso do Ultra-turrax não modificou a morfologia e nem a distribuição das partículas de C20A, no entanto, este sistema tornou as estruturas aglomeradas da C15A mais alongadas, semelhante as da C20A (Fig.40).

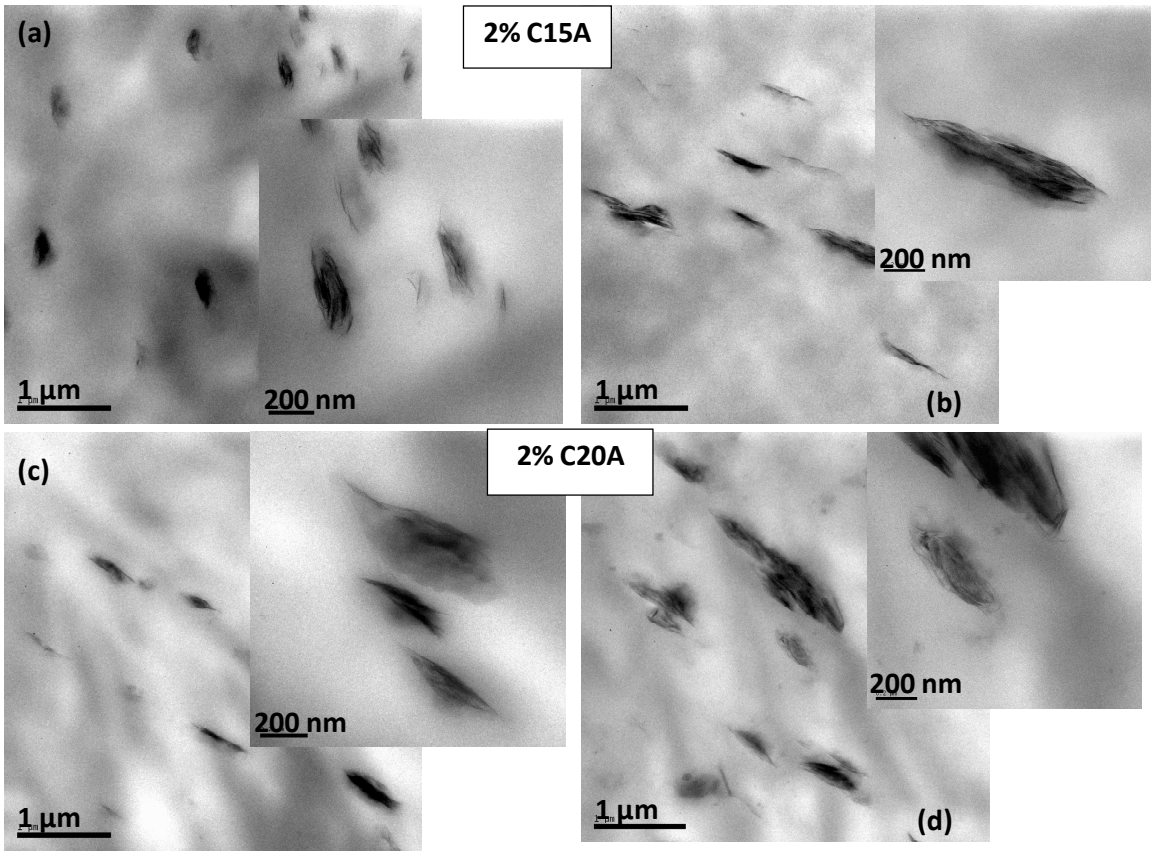


Figura 40: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%MMT: (a) e (c) sem Ultra-turrax, (b) e (d) com Ultra-turrax.

Contudo, ambas as argilas apresentaram o módulo de Young semelhante com ou sem o uso do Ultra-turrax e superior ao do PP puro, mas no sistema com Ultra-turrax seu valor foi 3% menor (Tabela 13). Esta redução no módulo está relacionada ao uso do solvente durante a dispersão prévia da MMT, pois este plastifica as cadeias do PP e também pode diminuir a força de adesão entre a argila e a matriz de PP. A resistência ao impacto, bem como as propriedades térmicas dos nanocompósitos de PP não foi influenciada pelo uso desta técnica de mistura prévia da MMT.

Os resultados morfológicos e mecânicos mostraram que o cisalhamento produzido durante a extrusão dos componentes foi superior à utilização de uma mistura prévia da MMT com a matriz de PP em solução, sob agitação com alta velocidade, ou seja, o Ultra-turrax não produziu melhorias significativas na dispersão da MMT para ambas as Cloisites.

Tabela 13: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP/MMT obtidos com o uso do Ultra-turrax

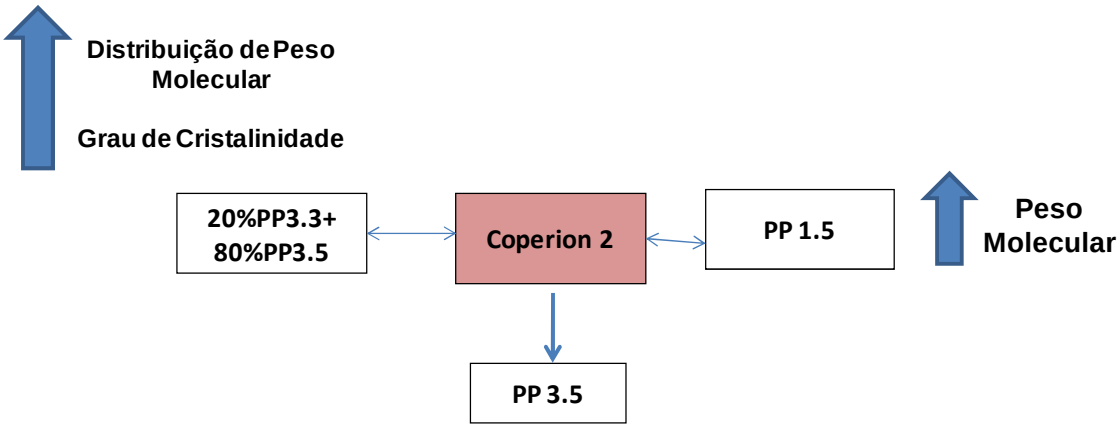
Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	Impacto Izod 23°C (J/m)
PP Coperion 2	1697±45	45±6
2%C15A	1835±65	55±5
2%C20A	1831±25	51±7
	Ultra-turrax	
2%C15A	1773±25	55±4
2%C20A	1783±29	56±8

4.1.7. Avaliação de diferentes tipos de homopolímero de PP

Alguns resultados reportados na literatura mostraram que o uso de poliolefinas de baixo peso molecular, ou seja, com elevado índice de fluidez apresentaram melhor dispersão da argila devido a sua maior facilidade de difusão das cadeias poliméricas nas galerias da MMT[159]. Porém as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com estas poliolefinas foram bem inferiores daquelas com maior peso molecular. O uso de um homopolímero de PP com índice de fluidez próximo de 3,5 g/10min apresentou um bom balanço entre dispersão/propriedades finais na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT[120]. Entretanto, uma pequena diferença no peso molecular, na polidispersidade ou no grau de cristalinidade pode promover algumas variações na morfologia e conseqüentemente, nas propriedades finais dos nanocompósitos.

Dessa maneira, a fim de avaliar estes efeitos na intercalação (dispersão) da MMT pelas cadeias de PP foram utilizados dois tipos de homopolímero de polipropileno: um com maior peso molecular, ou seja, com menor índice de fluidez (IF) (1,5 g/10min) que 3,5 g/10min e outro com índice de fluidez semelhante, mas com diferenças na polidispersidade e no grau de cristalinidade (Fig.41).

Nas imagens de MET (Fig. 42) foi possível observar diferenças na morfologia dos nanocompósitos de PP/C15A usando os dois tipos de PP. O uso do PP com menor índice de fluidez (1,5 g/10min) apresentou uma distribuição mais pobre com estruturas aglomeradas elípticas maiores que o sistema com PP de 3,5 g/10min, enquanto que a mistura de apenas 20% do homopolímero com alto grau de cristalinidade ao PP com IF de 3,5 g/10min promoveu a formação de algumas estruturas mais alongadas com espessura reduzida.



AMOSTRA	IF (2.16kg/10min)	Resistência a tração (MPa)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD
PP 3.5	3.5	31	80000	384000	4.8
PP 3.3	3.3	39	46145	453050	9.8
PP 1.5	1.5	33	97430	514050	5.3

Figura 41: Esquema dos nanocompósitos de PP/OMMT obtidos com diferentes homopolímeros de PP.

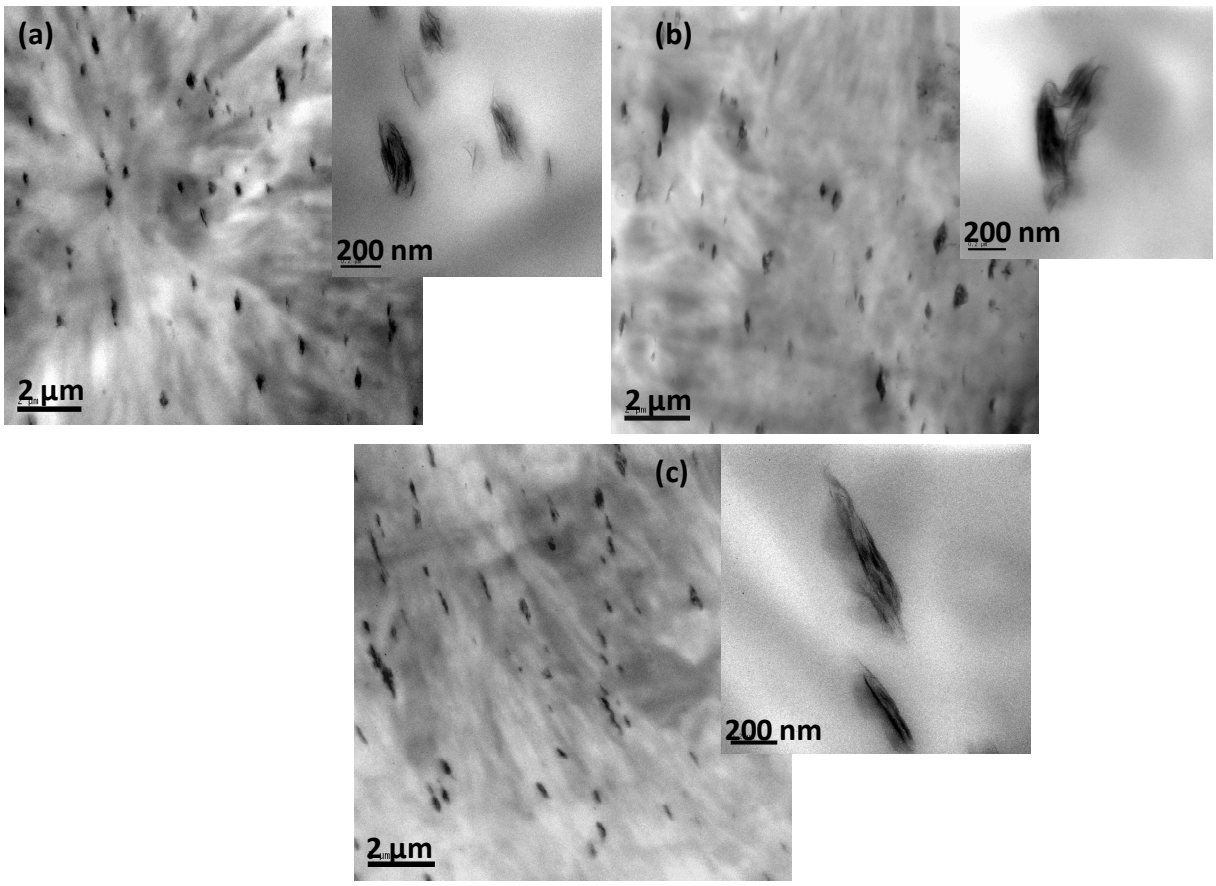


Figura 42: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%C15A: (a) 98%PP 3.5; (b) 98%PP 1.5 e (c) 20%PP 3.3+78%PP 3.5.

Este comportamento prova que o uso de um polímero com um IF ligeiramente menor que 3,5 g/10min dificultou a difusão de suas cadeias entre as camadas da C15A e que o uso de um homopolímero com maior polidispersidade favoreceu o deslizamento das folhas de MMT entre si produzindo estruturas mais alongadas.

A adição de 2% de C15A ao PP com IF de 3,5 g/10min apresentou uma boa dispersão resultando em melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos formados, como esperado. A mistura de 20% de PP com o de alta cristalinidade e com IF 3,5 g/10min promoveu um aumento de 20% no módulo elástico sem reduzir a resistência ao impacto, além de elevar em 6°C a temperatura de cristalização, e aumentar a temperatura de degradação inicial e final desta mistura de homopolímeros (Tabela 14). Quando 2% de C15A foi adicionada a esta mistura, as propriedades mecânicas e térmicas foram ainda mais melhoradas, principalmente a resistência ao impacto (17% superior). Porém, o uso de um homopolímero de mais alto peso molecular não apresentou boa dispersão da MMT e conseqüentemente, não promoveu nenhuma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas desses materiais.

Tabela 14: Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PP/C15A

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	Impacto Izod 23°C (J/m)	Tensão máxima (MPa)	Tc (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
		PP puro: Coperion 2				
PP 3.5	1697±45	45±6	32±1	113	380	436
PP 1.5	1816±59	63±8	33±0,2	115	405	471
20%PP3.3+80%PP3.5	2037±16	46±7	37±0,2	119	404	467
		2%C15A				
98%PP3.5	1835±65	55±5	34±0,8	115	420	460
20%PP3.3+78%PP3.5	2092±31	54±5	37±0,6	121	462	475
98%PP1.5	1749±31	61±5	33±0,2	115	409	468

4.1.8. Propriedades gerais dos nanocompósitos de PP/OMMT

As propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas da resina base que não foram alteradas ou que apresentaram comportamento semelhante pela adição de argila, pelo uso de aditivos na formulação dos nanocompósitos ou pelas diferentes variáveis de processo usadas foram discutidas de forma conjunta neste item.

A temperatura de fusão (T_m de 164±2 °C), a temperatura de transição vítrea (T_g de 12±2 °C) do PP 3.5 e de seus nanocompósitos não foram modificados. Os nanocompósitos de

PP/OMMT apresentaram um grau de cristalinidade (X_c) de 44±10% com exceção dos obtidos no item 4.1. Além disso, todos os sistemas apresentaram uma pequena variação do resíduo inorgânico final (porcentagem de argila real no sistema) que não proporcionou mudanças nas propriedades térmicas ou mecânicas dos nanocompósitos. Para os sistemas com 2%OMMT foi de 1,3%±0,5 enquanto que para aqueles com 5%OMMT foi de 3,3%±0,5. As propriedades mecânicas como tensão de escoamento (30±4 MPa) não sofreu alteração em relação à resina base, mas a porcentagem de deformação de escoamento do PP foi aumentada em 5% pela adição de argila (de 15% para 20% ±1) em todos os nanocompósitos obtidos.

4.1.9. Sinergia das variáveis de processo para melhorar as propriedades finais dos nanocompósitos de PP/OMMT: Conclusões Parciais

Depois de avaliar as diversas variáveis de processo para a obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT via intercalação por fusão, foi realizada uma mistura que contivesse as variáveis (variáveis individuais) que resultaram no melhor balanço de propriedades obtidas até o momento deste estudo: um aumento na rigidez da matriz de PP foi alcançado quando o PP-g-MA 3150 (item 4.1.5) foi usado ou também quando 20% de PP 3.3 foi misturado ao PP 3.5 (item 4.1.7); a resistência ao impacto do PP aumentou quando o PP 1.5 (item 4.1.7) ou o glicerol (item 4.1.4) foi usado; a temperatura de cristalização da matriz sofreu incremento quando se adicionou 20% do PP 3.3 ao PP 3.5 (item 4.1.7) ou quando glicerol (item 4.1.4) foi usado; a dispersão das partículas de OMMT na matriz de PP foi melhorada quando o OTMS (item 4.1.5) foi usado em extrusora Coperion com um perfil de rosca mais cisalhante (COP2). Estas variáveis bem como as propriedades melhoradas foram sumarizadas na Figura 43.

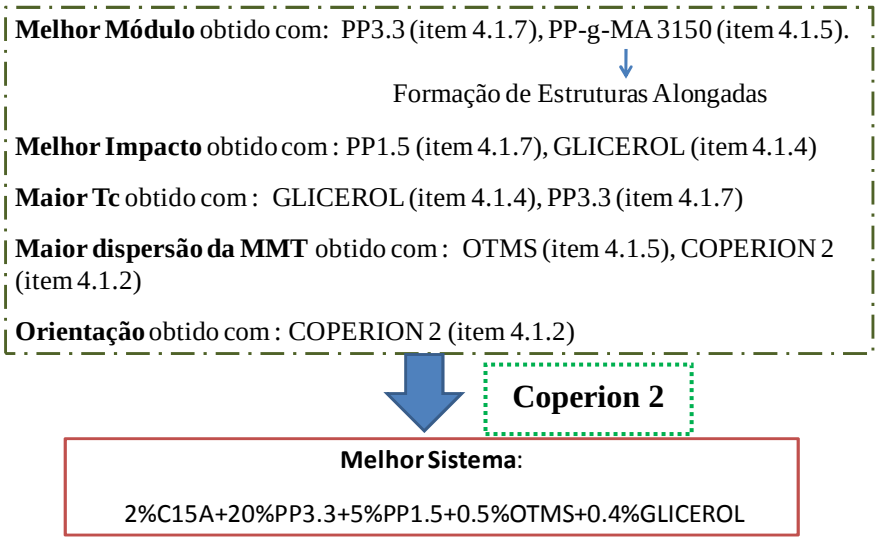


Figura 43: Esquema do conjunto das variáveis que resultaram no melhor balanço de propriedades: "melhor sistema".

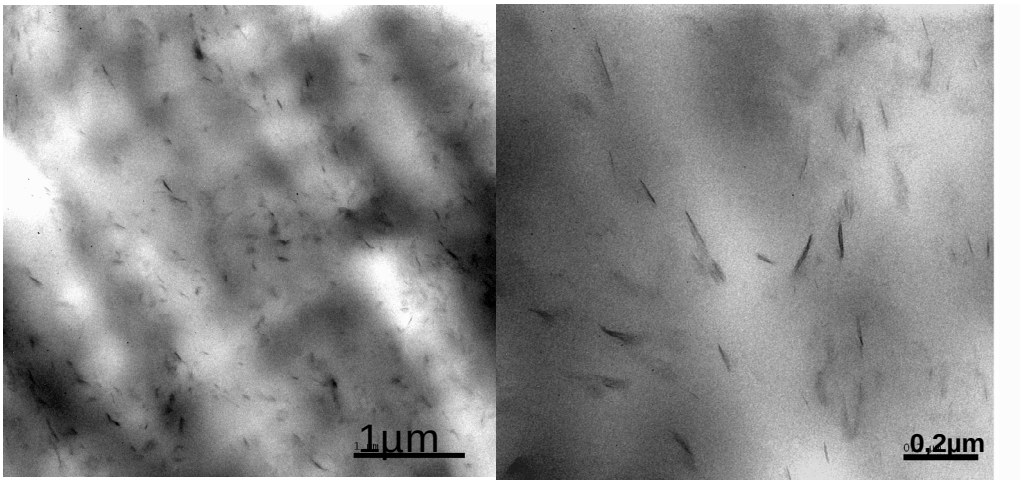


Figura 44: Imagens de MET do melhor sistema: 2%C15A+74.1%PP3.5+5%PP1.5+20%PP3.3+0.5%OTMS +0.4%glicerol.

Esta mistura ("melhor sistema") resultou em uma morfologia completamente esfoliada, com os platelets de C15A bem distribuídos na matriz de PP, mas a orientação foi ligeiramente randômica (Fig.44). Este nanocompósito apresentou sinergismo entre a variável de processo e a propriedade resultante (Fig.45). Além disso, esta mistura resultou em um nanocompósito 43% mais rígido e 77% mais resistente ao impacto do que o PP 3.5 não processado.

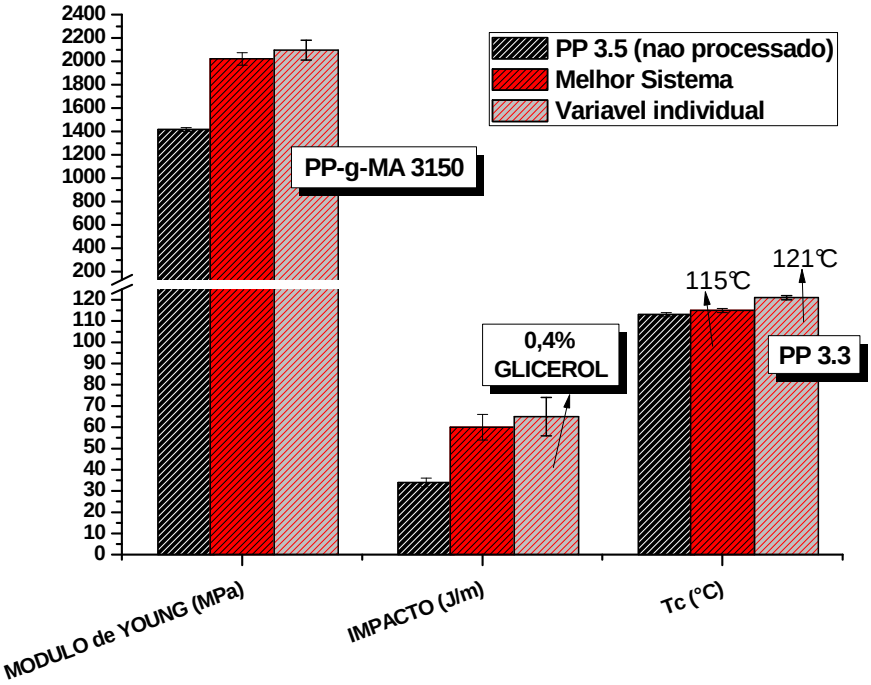


Figura 45: Resultado do sinergismo entre as variáveis de processo/propriedades.

Os resultados obtidos foram bastante promissores, principalmente no ganho em resistência ao impacto, visto que na literatura não foram alcançados incrementos tão significativos quanto estes[9,10].

4.1.10. Propriedade de flamabilidade dos nanocompósitos de PP/OMMT

A MMT auxilia na redução da chama e propagação do fogo, além de diminuir a incidência de novos focos de incêndio (o material não escoa)[160,161]. Estudos revelam que esta propriedade é alcançada devido a uma possível migração da MMT para a superfície da matriz, inicialmente estruturas esfoliadas, mas com a elevação da temperatura e com a difusão de oxigênio (oxida as cadeias da matriz aumentando sua polaridade), as estruturas intercaladas tornam-se esfoliadas e estas por sua vez migram também para a superfície aumentando a concentração de argila, a qual forma uma camada de cinza protetora[162-164]. Esta camada na superfície da matriz com alta concentração de argila proporciona um ótimo poder isolante e também atua como barreira para o transporte de massa reduzindo a velocidade de combustão[164]. A formação dessa camada protetora depende da quantidade de modificador presente entre as folhas da MMT, pois quando há sua degradação ocorre à formação de sítios ácidos de Bronsted que catalisam a degradação térmica do PP via mecanismo catiônico que leva a formação dessa camada isolante de cinzas via transferência de hidrogênio durante a combustão. Além disso, os íons ferro presentes na MMT podem agir como capturadores de radiais livres auxiliando também na resistência à chama[165-167].

A Figura 46 mostra o processo de combustão dos diferentes PP puros e para seus respectivos nanocompósitos. As imagens representam o comportamento geral para todos os materiais estudados. Observa-se que para as matrizes de PP puros ocorre um gotejamento contínuo de material, uma maior emissão de fumaça e uma altura elevada da chama em comparação às dos nanocompósitos. O PP gotejou aproximadamente 91 vezes em 10 segundos enquanto que para o nanocompósitos a primeira gota caiu em torno de 5 a 20 segundos e em torno de 30 segundos o número de gotas foi de apenas 12.

O PP COP2 teve uma taxa de queima mais rápida que os demais, indicando que este perfil, com a adição de elementos de passo esquerdo, apresentou uma quebra de cadeia polimérica maior que o perfil COP1 que inclusive mostrou a menor taxa de queima (35% menor) (Tabela 15). A curva de perda de massa pela variação de temperatura das resinas apresentou comportamento semelhante: o PP COP1 mostrou melhor estabilidade térmica que as outras matrizes (Fig.47).

Figura 46: Início do teste de queima horizontal para a matriz de PP (superior) e para os nanocompósitos de PP/OMMT (inferior).

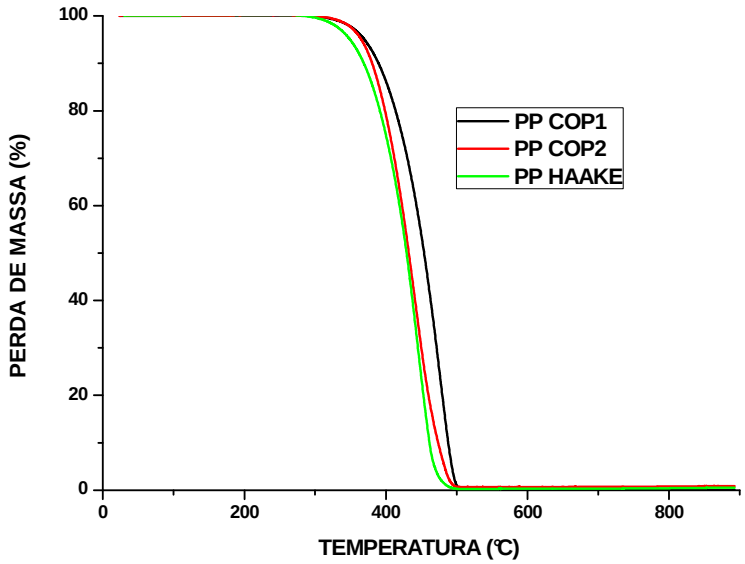


Figura 47: Curvas de perda de massa pela variação de temperatura das resinas puras.

Isso mostra que o perfil de rosca da Haake é semelhante ao perfil COP2, mas por esta apresentar um comprimento de rosca menor e menor velocidade de rotação sua taxa de queima foi 9% menor. Os nanocompósitos produzidos utilizando diferentes extrusoras e uma suspensão de argila em MEK apresentou uma aceleração na combustão em relação às resinas puras, possivelmente pelo uso do EMCA que aumenta o volume livre das cadeias de PP acelerando sua decomposição. Entretanto, o nanocompósito que possuiu maior esfoliação teve a menor taxa de combustão: sistema com suspensão na Haake seguido pelos sistemas sem solvente na Haake e na Coperion 1. Além disso, a argila pode adsorver moléculas de antioxidantes em sua superfície, e isso torna a matriz mais suscetível a degradar (o efeito do antioxidante adicionado a matriz é suprimido).

Tabela 15: Velocidade de queima do PP puro e dos nanocompósitos de PP/OMMT.

Amostra	Taxa linear de queima (mm/min)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
PP COPERION 2	39,20±3,7	380	436
PP COPERION 1	25,44±1,2	390	454
PP HAAKE	35,79±8,5	368	429
NANOCOMPÓSITOS			
2%C15A	39,19±8,2	420	460
0,4%AMINA	38,24±2,1	425	468
0,4%GLICEROL	32,80±2,6	452	474
0,4%PPG	37,81±2,1	462	475
2%OTMS	39,81±4,8	428	465
0,5%OTMS/1,5%PP-g-MA	45,85±3,7	-	-
MELHOR SISTEMA	32,69±1,4	441	470
5%C20A+1%EMCA COP1	37,23±2,2	437	447
5%C20A+1%EMCA HAAKE	36,75±0,20	438	450
5%C20A+1%EMCA+MEK HAAKE	33,04±1,6	421	447

Já os nanocompósitos obtidos no perfil Coperion 2 utilizando um auxiliar de fluxo que promoveu o deslizamento das folhas de argila apresentou um retardamento em sua combustão, pois quando estes não foram usados a taxa de queima foi semelhante a resina pura. Porém, quando um agente compatibilizante foi usado (OTMS ou PP-g-MA/OTMS), mesmo que tenha melhorado o grau de esfoliação das lamelas de argila na matriz de PP, ele promoveu um aceleramento na combustão do material principalmente quando o PP-g-MA foi utilizado.

Contudo, o nanocompósito obtido através do conjunto de variáveis de processo ("melhor sistema") apresentou uma redução de 17% na velocidade de queima do PP puro COP2 (Tabela 15). Estes resultados mostram que a morfologia dos nanocompósitos é a chave para tornar esses materiais em retardantes à chama.

4.2 CONDIÇÕES DE PROCESSO DO MÉTODO DE INTERCALAÇÃO EM SOLUÇÃO

Este item apresenta os resultados obtidos durante a síntese dos nanocompósitos de PP/OMMT por solução utilizando ou não o ultrassom. Além disso, foi realizada uma comparação entre os métodos de obtenção por intercalação por fusão e em solução a fim de estabelecer o quão são afetadas as propriedades finais desses materiais.

4.2.1. Avaliação da eficiência do uso do ultrassom na dispersão da MMT na matriz de PP pelo método em solução

Outra forma de produzir nanocompósitos com morfologia esfoliada é através do método de intercalação em solução, no qual a argila é primeiramente inchada em um solvente com a finalidade de aumentar a distância entre suas camadas antes de ser dispersa em uma solução contendo o polímero, facilitando assim, a penetração das cadeias do polímero entre as camadas da MMT (Fig.48). A intensidade dessa dispersão, utilizando solventes, dependerá tanto da interação interfacial e do momento de dipolo quanto da polaridade e da força das ligações de hidrogênio entre as moléculas do solvente e da argila[10].

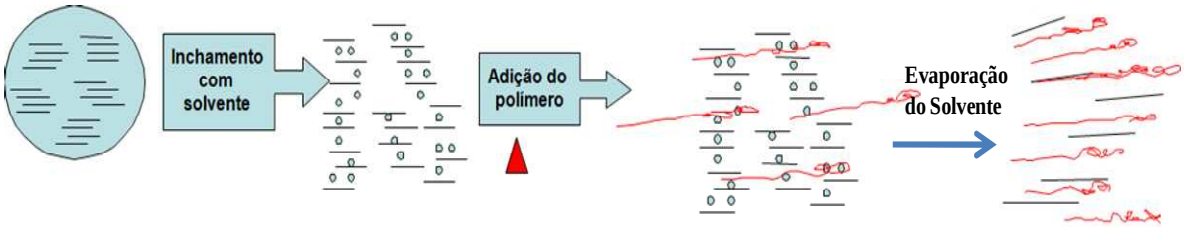


Figura 48: Esquema do método de obtenção dos nanocompósitos de PP via intercalação em solução.

Assim, os nanocompósitos de PP/1%MMT foram preparados pelo método em solução usando ou não um sistema de sonicação por ultrassom. Os efeitos provocados pelo uso deste sistema na superfície de duas argilas organofílicas com diferentes quantidades de modificador orgânico (C15A e I44P) e também, no processo de esfoliação das folhas de MMT na matriz de PP foram estudados (Fig.49).

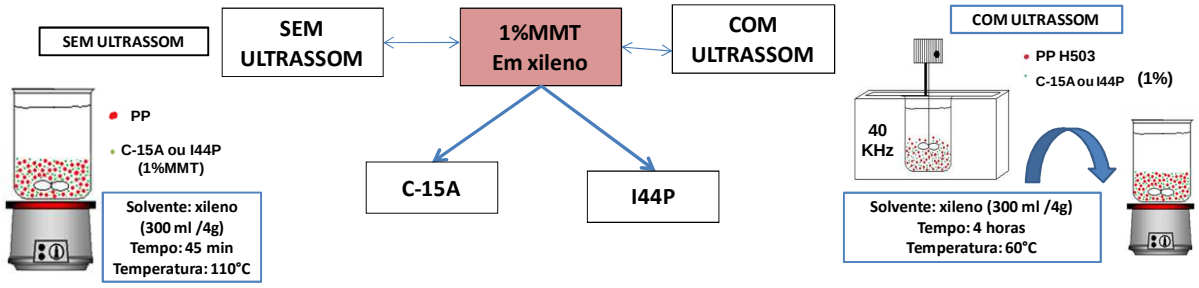


Figura 49: Esquema da obtenção dos nanocompósitos de PP/1%OMMT via intercalação em solução usando ou não ultrassom.

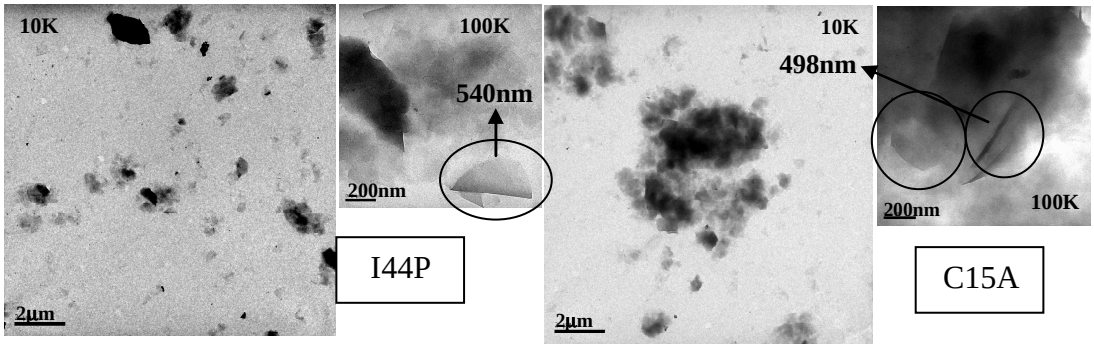
A distância entre as camadas de cada argila varia principalmente com a quantidade e estrutura do cátion orgânico presentes entre suas camadas, além de sua densidade de carga iônica e da temperatura[168,169]. A argila C15A e a I44P apresentam o mesmo tipo de modificador orgânico, no entanto, a quantidade de resíduo orgânico na C15A é 5% maior que na I44P, resultando num aumento da distancia interplanar de 2,9 nm para 3,4 nm.

A figura 50 mostra as imagens de transmissão de ambas as argilas dispersas em xileno usando ou não o sistema de sonicação. A C15A possui aglomerados maiores que a I44P em razão de sua superfície ser mais impedida pela maior quantidade de sal de amônio o que, conseqüentemente, diminui sua capacidade de inchamento em xileno. A razão de aspecto de ambas as argilas é em torno de 500 nm, mas com o uso de 4 horas de ultrassom houve uma redução na razão de aspecto para aproximadamente 300 nm. Isto implica que o sistema de sonicação é capaz de quebrar as folhas da MMT reduzindo quase pela metade seu tamanho[170].

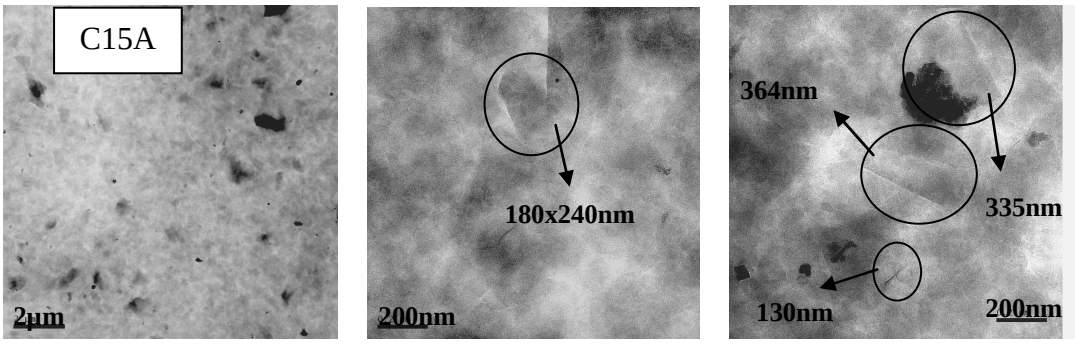
A influência da natureza da argila, bem como, a eficiência do processo de sonicação tornou-se mais evidente nas imagens de MET dos nanocompósitos de PP. A morfologia obtida foi uma combinação de estruturas aglomeradas e partículas parcialmente esfoliadas, ligeiramente orientadas.

O uso de um banho de ultrassom melhorou a distribuição das partículas de MMT na matriz de PP, principalmente no sistema com a C15A, aumentando em três vezes mais a distribuição de seus platelets na matriz (Fig. 51). Porém, quando a esfoliação aumentou, os platelets foram dispersos aleatoriamente perdendo sua orientação na matriz (Fig.51b). O nanocompósito de PP/I44P, na ausência do ultrassom, apresentou um menor número de estruturas aglomeradas que o nanocompósito com a C15A. Este comportamento pode ser explicado devido à diferença de quantidade de sal de amônio presente entre as folhas destas argilas.

Na I44P, a menor quantidade de modificador orgânico permite maior interação das moléculas do solvente com sua superfície (maior inchamento) e conseqüentemente, isto facilita a separação dos seus platelets. Este efeito é menor na C15A devido à maior quantidade de sal de amônio entre suas camadas. O uso do ultrassom ajudou a reduzir o tamanho das estruturas aglomeradas somente do nanocompósito de PP/C15A, melhorando a esfoliação de seus platelets. Isto se deve ao fato de a C15A ter uma distância maior entre suas folhas, e conseqüentemente uma menor força de interação entre elas, permitindo uma rápida e efetiva separação mecânica de seus platelets através do processo de sonicação. Para I44P esta separação é mais lenta porque suas folhas estão mais próximas, diminuindo assim, a eficiência da sonicação de suas partículas.



(a) sem ultrassom



(b) 4 horas no ulrassom

Figura 50: Imagens de MET das argilas I44P e C15A em solução de xileno: (a) sem o uso de ultrassom; (b) 4 horas em ultrassom.

Além disso, os nanocompósitos de PP apresentaram uma rigidez menor que do PP puro devido à presença de solvente residual, o qual diminui a força de interação entre os componentes ou talvez, o solvente residual entre as folhas da MMT podem ter agido como um plastificante, reduzindo esta propriedade (Tabela 16)[120]. A adição de 1% de MMT não foi capaz de produzir reforço à matriz de PP devido à diminuição da razão de aspecto causada

pela sonicação ou então, pela pobre dispersão da MMT na matriz obtida sem o uso do ultrassom.

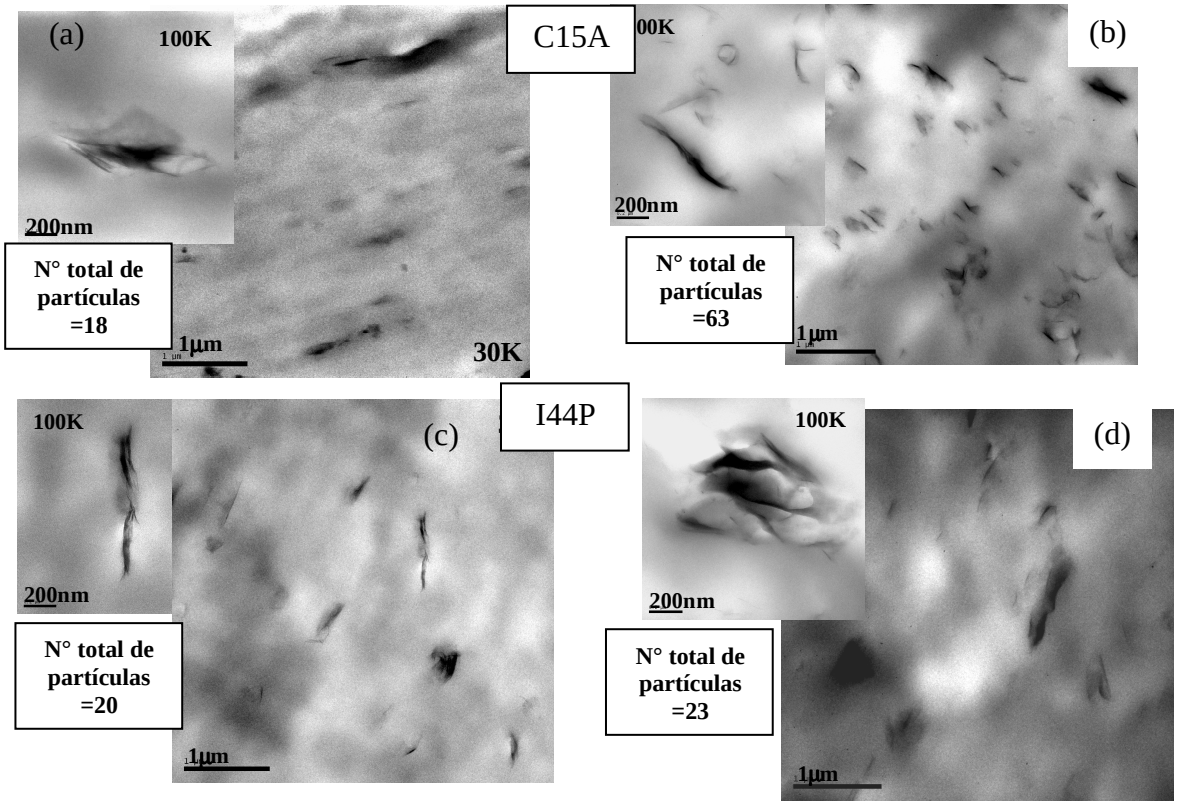


Figura 51: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/1%MMT: (a) e (c) sem o uso de ultrassom; (b) e (d) 4 horas em ultrassom. A área para contagem de partículas de MMT foi de 19,8 μm^2.

O módulo de armazenamento do nanocompósito de PP/I44P foi 6% menor que a resina base, independente do uso do ultrassom. Este comportamento era previsto, pois o ultrassom não melhorou a distribuição das partículas de I44P na matriz de PP. Na ausência do ultrassom, o nanocompósito com a C15A apresentou 4% menos capacidade de reforço que aquele com a I44P, porque este nanocompósito apresentou maior número de estruturas aglomeradas, as quais agem como concentradores de tensões reduzindo o valor de E'. Este resultado evidencia que a maior capacidade de inchamento em xileno da I44P, ajudou na redução destas estruturas e conseqüentemente isto melhorou a rigidez do material. Porém, quando o ultrassom foi usado, este promoveu um aumento de 5% no E' para o sistema com a C15A devido ao aumento na esfoliação e distribuição de seus platelets na matriz.

Este resultado mostrou que o ultrassom melhorou esta propriedade somente para o nanocompósito de PP obtido com uma argila que tem uma menor barreira energética entre suas folhas, ou seja, o processo de sonicação foi somente eficaz quando a argila possui uma maior distância basal entre seus platelets.

Tabela 16: Propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP com 1%MMT

Amostras	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Tc (°C)	E' 23°C (MPa)
		Sem ultrassom		
PP	357	421	116	1317
1%C15A	393	457	119	1186
1%I44P	383	460	120	1235
		Com ultrassom		
PP	361	423	115	928
1%C15A	396	463	118	885
1%I44P	381	459	117	876

A adição de argila ou o uso do ultrassom não modificaram a T_m e o X_c dos nanocompósitos. Porém, a T_c foi aumentada devido à presença de 1% de argila que agiu como núcleos de cristalização na matriz, independente do uso do ultrassom[10]. Além disso, a incorporação de argila à matriz de PP melhorou sua degradabilidade[171]. Todos os nanocompósitos de PP, independente do uso do ultrassom, apresentaram um aumento de 25°C na temperatura de decomposição inicial ($T_{10\%}$) e de 40°C na final ($T_{50\%}$) em relação à resina base.

4.2.2. Uso de agente compatibilizante na obtenção dos nanocompósitos de PP/OMMT pelo método em solução com ultrassom

Com o intuito de estudar os efeitos que o uso do PP-g-MA produz na dispersão de diferentes argilas organofílicas foram realizados ensaios com 1 e 5% de MMT na proporção de 1:1 MMT: PP-g-MA utilizando o processo de sonicação (Fig.52).

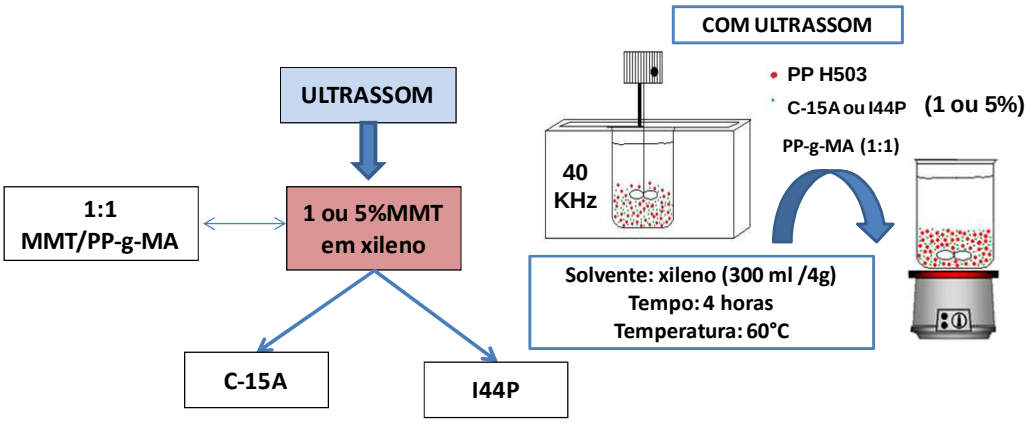


Figura 52: Esquema da obtenção dos nanocompósitos de PP/OMMT/PP-g-MA via intercalação em solução usando ultrassom.

Os sistemas com a C-15A e I44P apresentaram partículas com maior dispersão e melhor distribuição com o aumento da concentração da carga (Figs.53 e 54). A quantidade de argila influencia em sua capacidade de delaminação e uniformidade de distribuição na matriz, sendo assim, os sistemas com 5% de MMT apresentaram maior homogeneidade que os sistemas com 1%, pois quanto maior a quantidade de carga melhor sua distribuição na matriz (maior volume de carga por área)[172].

Entretanto, comparando os sistemas da C15A com os da I44P com a mesma concentração de argila, as micrografias mostram que a C15A obteve melhor orientação e dispersão das partículas, ou seja, um número maior de platelets individuais. Enquanto que nos sistemas da I44P há maior presença de estruturas aglomeradas e com pouca orientação. Esse comportamento é também devido à diferença na quantidade de sal de amônio presente em cada argila, sendo assim, como C15A possuir maior quantidade de modificador, este propicia estabilidade aos platelets, em conseqüência, estes apresentam melhor orientação e maior facilidade de delaminação.

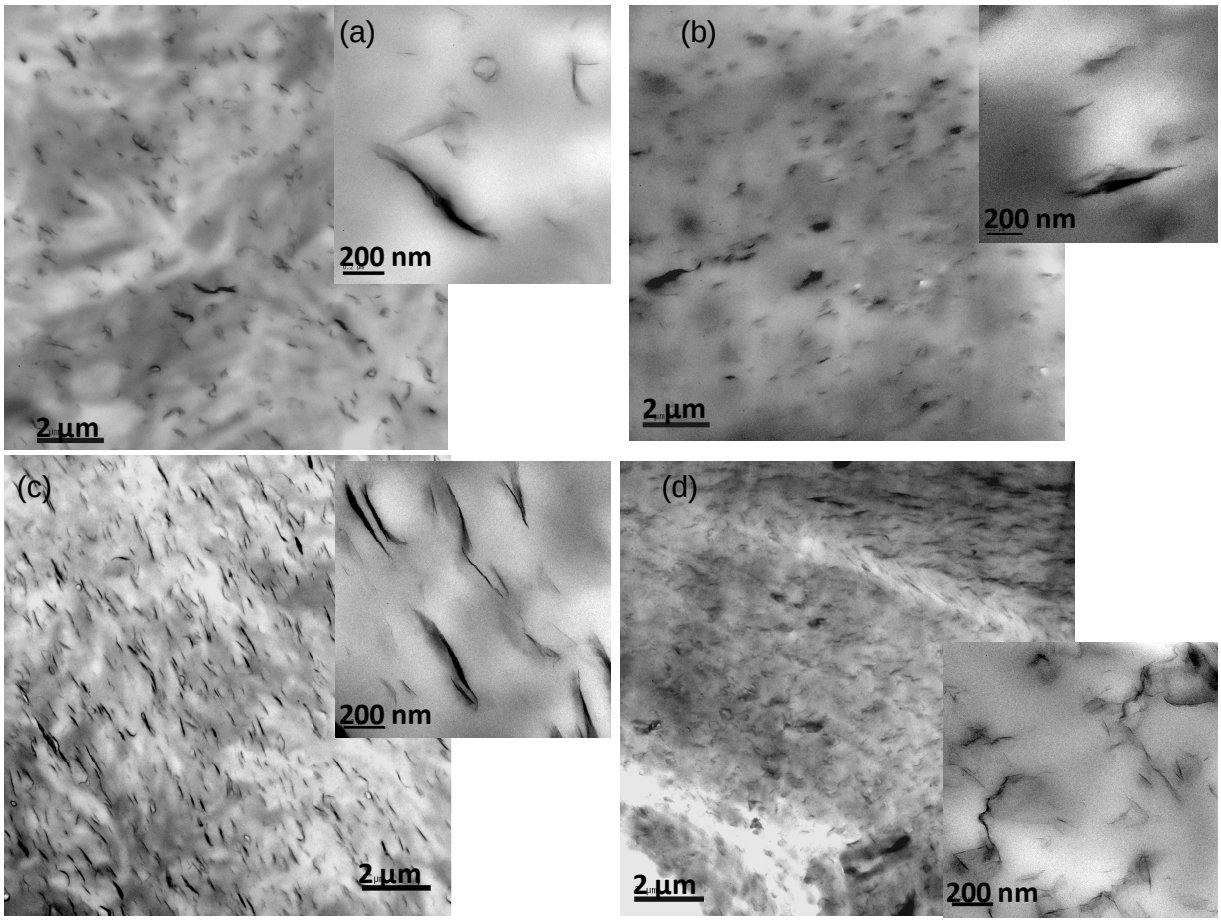


Figura 53: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/OMMT: (a) 1%C15A, (b) 1%C15A+1%PP-g-MA, (c) 5%C15A, (d) 5%C15A+5%PP-g-MA.

Na I44P como a quantidade de modificador é menor, os platelets possuem maior flexibilidade ocasionando pouca orientação além de um número maior de estruturas aglomeradas. Os nanocompósitos que continham agente compatibilizante obtiveram um aumento na dispersão e distribuição das particulas na matriz quando comparadas ao mesmo sistema sem PP-g-MA. Além disso, está influência do PP-g-MA foi mais significativa para os sistemas com a I44P, isto se deve ao fato desta argila apresentar menos quantidade de sal de amônio entre suas camadas permitindo uma melhor interação entre os grupos polares do PP-g-MA e os grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície da MMT, reduzindo drasticamente o tamanho das estruturas aglomeradas[30]. Já para o sistema com a C15A, este efeito foi menor, pois esta argila possui maior impedimento ocasionado pela maior quantidade de modificador orgânico presente em sua superfície. Assim o PP-g-MA apresentou alguma influência sobre a C15A somente quando a quantidade de argila foi aumentada para 5%.

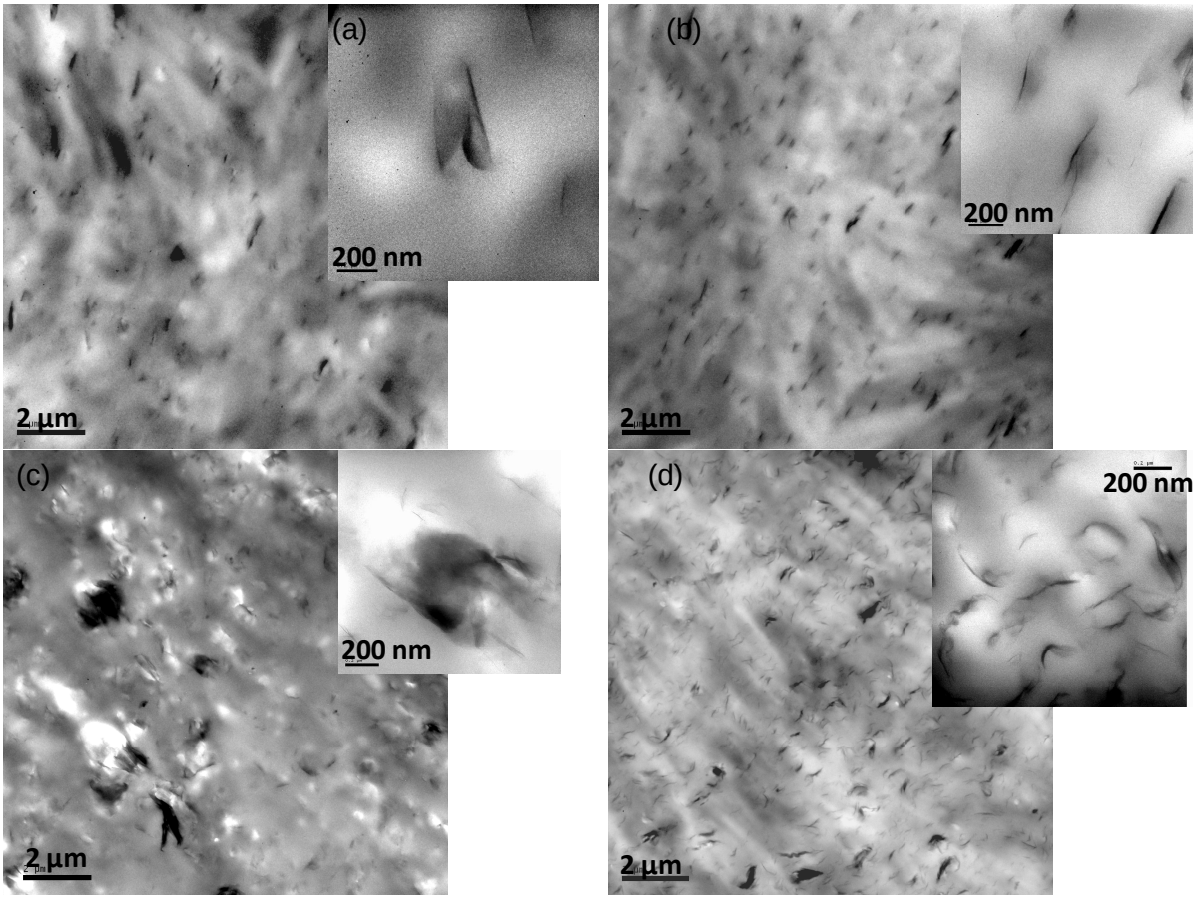


Figura 54: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/MMT: (a) 1%I44P, (b) 1%I44P+1%PP-g-MA, (c) 5%I44P, (d) 5%I44P+5%PP-g-MA.

Foram feitas análises estatísticas das imagens de MET (Figs. 55-62), que possuem um aumento de 30.000 vezes e área total de 19,8 μm^2, com a finalidade de se avaliar a dependência entre a razão de aspecto das argilas dos nanocompósitos com e sem PP-g-MA.

Razão de aspecto: 0,335/0,075=5

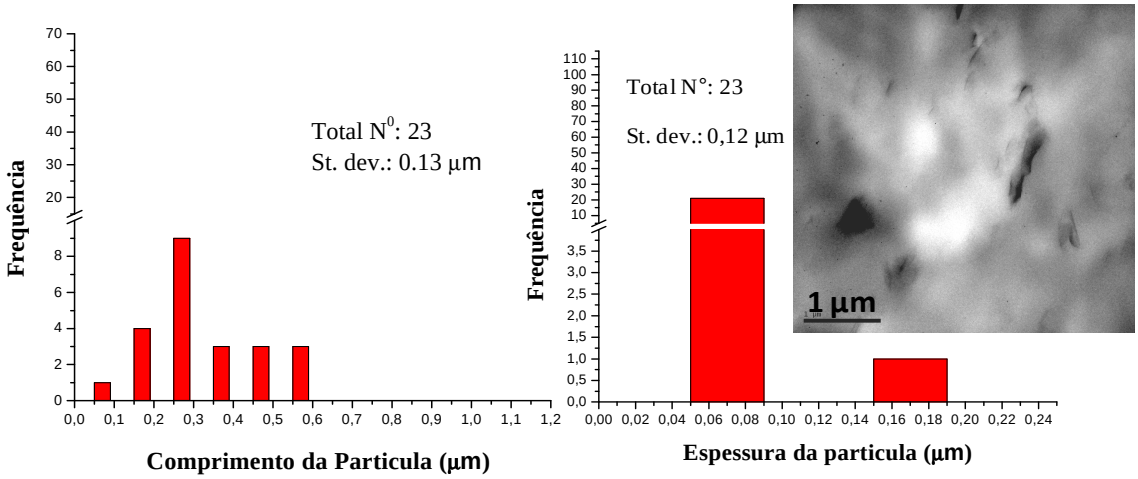


Figura 55: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44P.

Razão de aspecto: 0,325/0,03=11

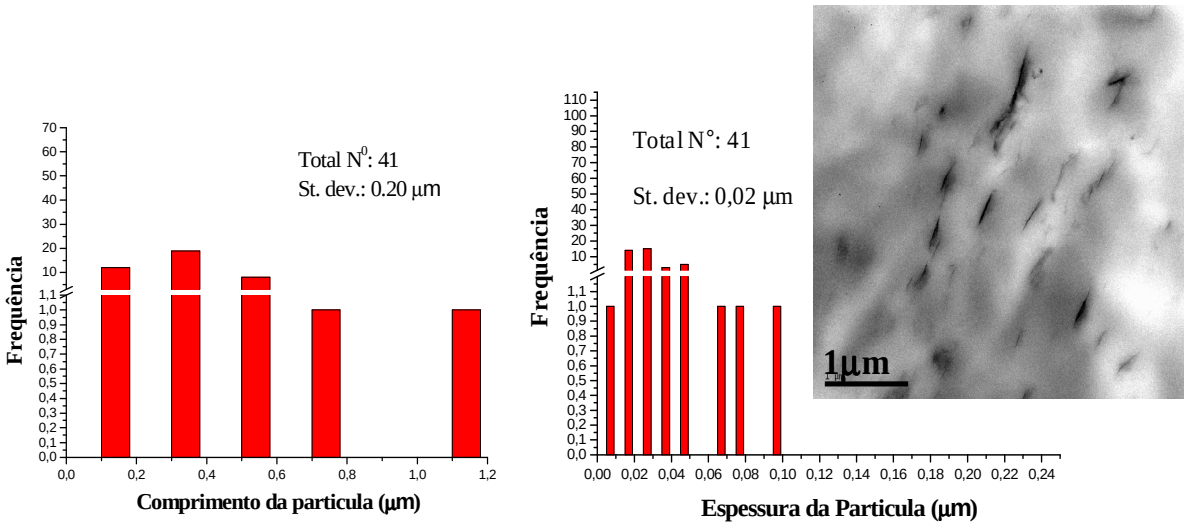


Figura 56: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% I44 + 1% PP-g-MA.

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

Razão de aspecto: 0,26/0,02=13

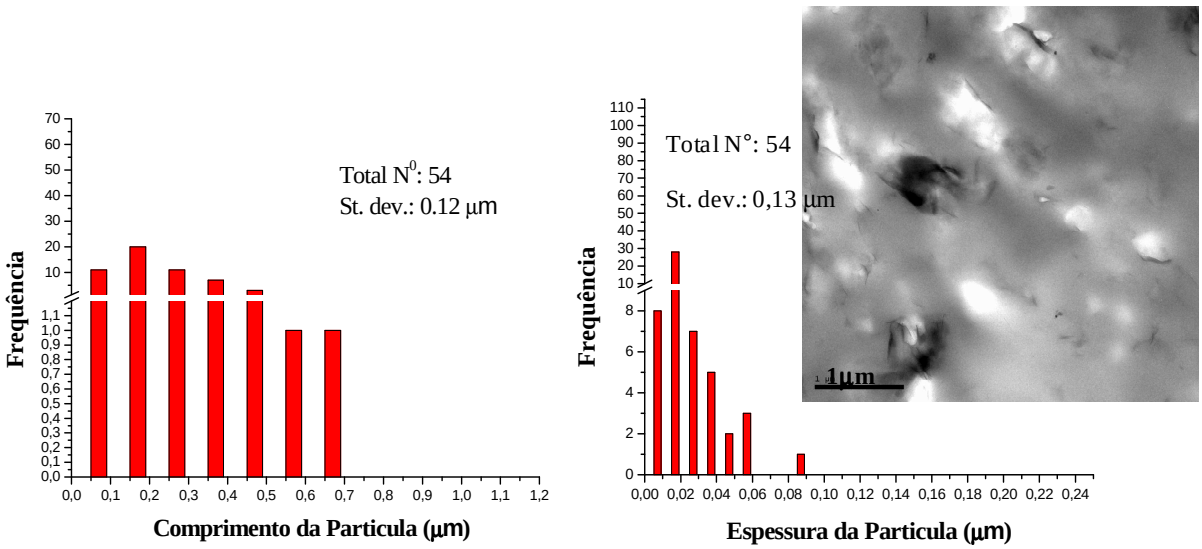


Figura 57: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44P.

Razão de aspecto: 0,23/0,035=7

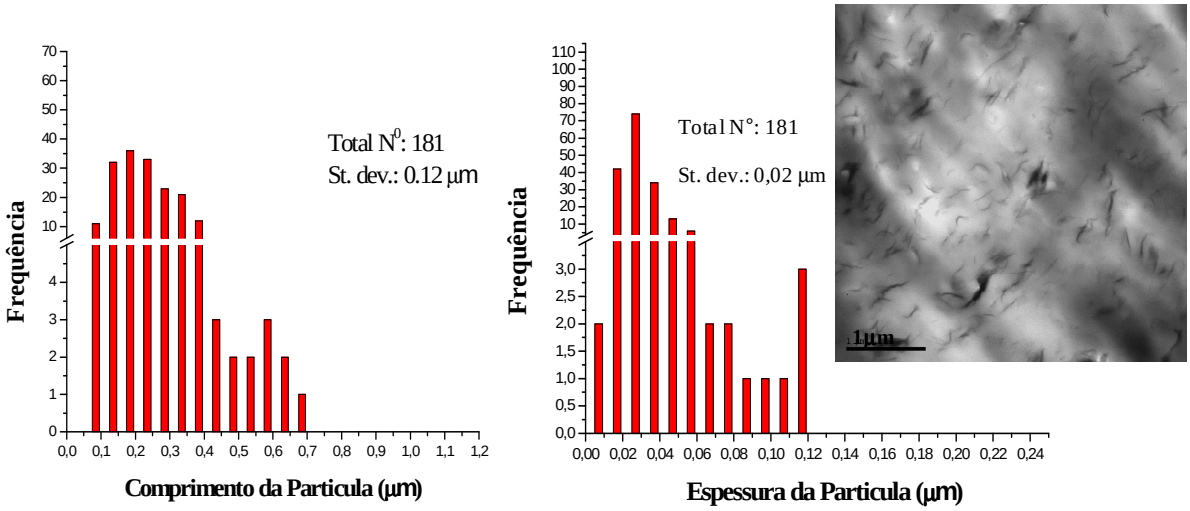


Figura 58: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% I44 + 5% PP-g-MA.

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

Razão de aspecto: 0,25/0,035=5

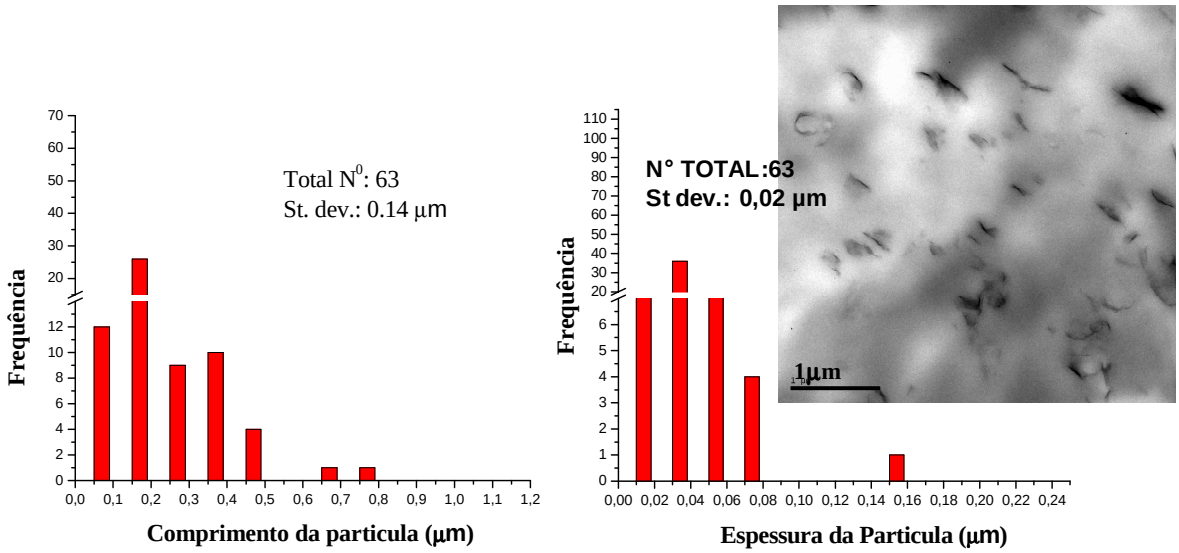


Figura 59: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15A.

Razão de aspecto: 0,275/0,035=8

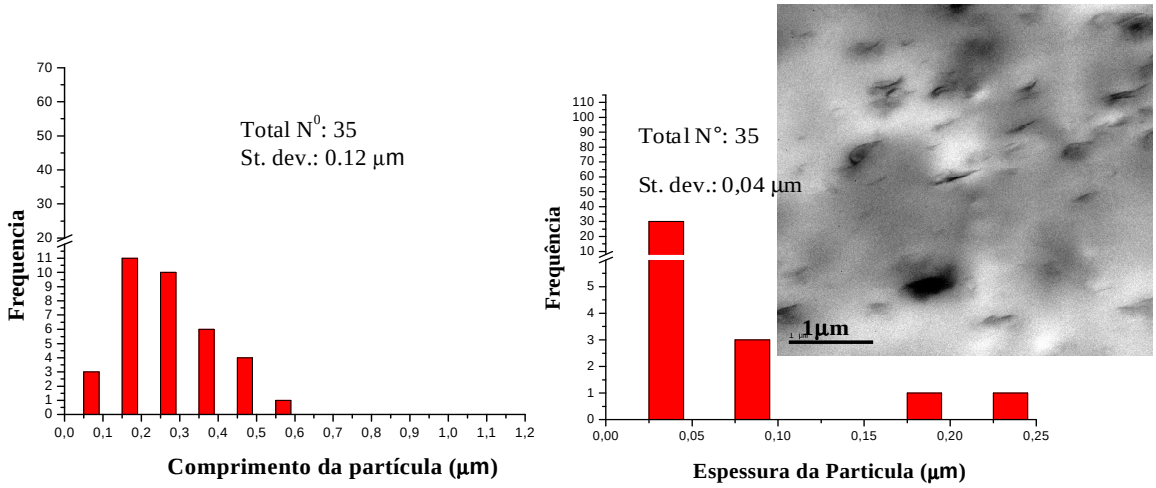


Figura 60: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 1% C15-A + 1% PP-g-MA.

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

Razão de aspecto:0,4/0,025=16

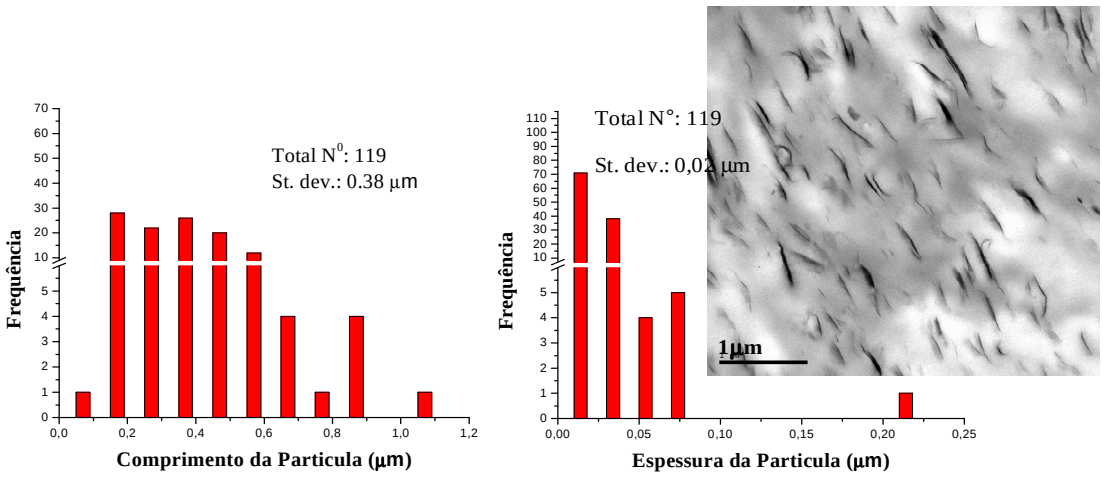


Figura 61: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15A.

Razão de aspecto:0,17/0,025=7

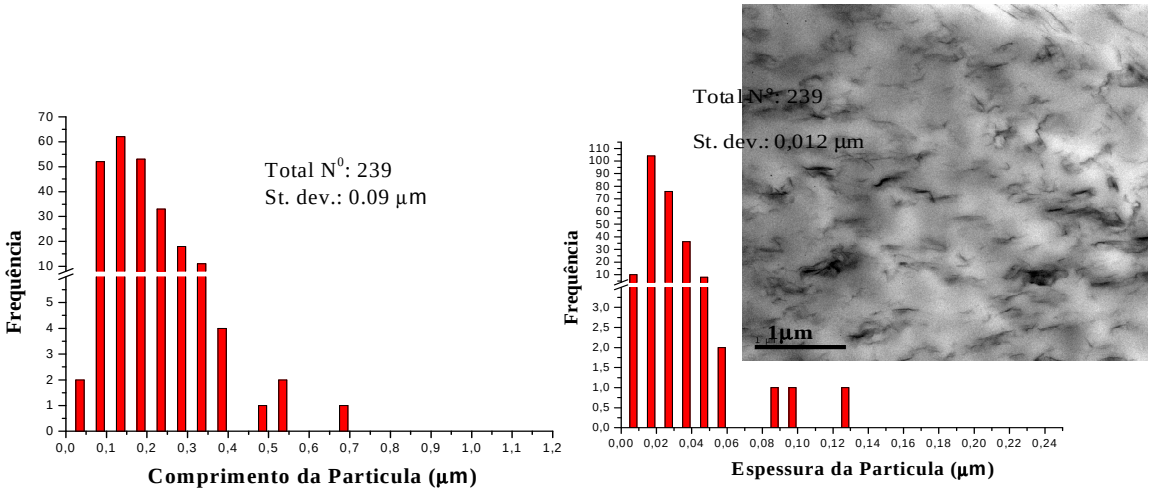


Figura 62: Histograma do comprimento e espessura das partículas de MMT dos nanocompósitos: 5% C15-A + 5% PP-g-MA.

A capacidade reforçante de 1% de MMT na matriz de PP não foi alcançada, contudo quando 5% de argila foi usada a rigidez da resina base foi melhorada (Tabela 17). O sistema com 5% de I44P apresentou um aumento de 6% no módulo de armazenamento dos nanocompósitos de PP, enquanto que aquele com a C15A aumentou em 8% esta propriedade, evidenciando que o uso do ultrassom, para esta argila, foi mais eficiente. A adição do compatibilizante aumentou o módulo de armazenamento para ambos os sistemas de MMT, mostrando que o PP-g-MA melhorou a força de adesão argila-polímero principalmente para o sistema com a I44P, o qual apresentou o dobro de incremento no E' da matriz de PP (12%).

A adição de argila com o uso de um compatibilizante ou o uso do ultrassom não modificou a T_m e o X_c dos nanocompósitos. Porém, a T_c foi aumentada devido à presença de qualquer quantidade de argila, que age como núcleos de cristalização na matriz, independente do uso do ultrassom.

Tabela 17: Propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/OMMT/PP-g-MA

Amostras	T_m (°C)	T_c (°C)	Xc (%)	E' 23°C (MPa)
Sem PP-g-MA				
PP	160	115	51	928
1%C15A	160	118	55	885
1%I44P	161	117	53	876
5%C15A	163	115	56	999
5%I44P	161	115	51	981
Com PP-g-MA (1:1)				
1%C15A	161	117	57	893
1%I44P	160	120	53	908
5%C15A	163	115	55	1009
5%I44P	162	118	58	1042

O uso de PP-g-MA também pode influenciar no aumento da temperatura de cristalização, visto que suas cadeias agem como uma ponte entre a superfície da MMT e as lamelas de PP melhorando a dispersão da carga na matriz[9,10]. Este comportamento é observado somente nos sistemas PP/I44P, em que a temperatura de cristalização aumentou para qualquer quantidade de argila, por ela apresentar menor quantidade de modificador orgânico, podendo assim interagir de forma mais efetiva com as cadeias do compatibilizante e acentuar a formação de núcleos de cristalização.

4.2.3. Comparação da eficiência dos métodos de obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT: Solução versus Fusão

A síntese dos nanocompósitos é um dos fatores que influenciará tanto na morfologia quanto na suas propriedades mecânico-dinâmicas e térmicas. Uma comparação entre os métodos de fusão e de intercalação por solução é necessária para uma melhor compreensão entre a relação do grau de dispersão dessas argilas e as propriedades dos nanocompósitos (Fig.63).

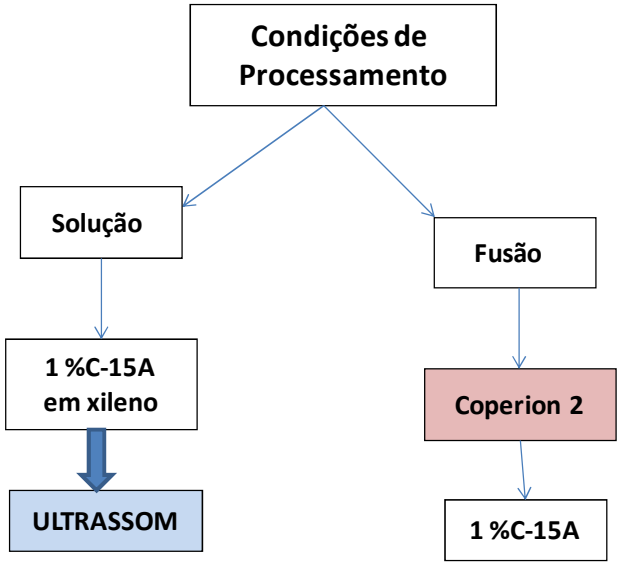


Figura 63: Esquema da comparação entre os nanocompósitos de PP/OMMT obtidos via intercalação por fusão e em solução.

Um inchamento prévio com solvente orgânico da C15A melhorou sua dispersão na matriz de PP, ou seja, a distribuição das partículas de argila foi drasticamente superior a daquela obtida pelo método por fusão (Fig.64). Porém, a orientação dos platelets da C15A foi parcialmente perdida no método em solução devido ao aumento na esfoliação das nanopartículas na matriz e, também, pelas diferenças de injeção desses materiais. Em ambos os métodos não houve a presença de estruturas aglomeradas com espessura elevada. Contudo, o comprimento das estruturas presentes no método por fusão foi superior aos das estruturas encontradas no método por solução.

As propriedades mecânico-dinâmicas são influenciadas pelo tipo de morfologia que o nanocompósito apresenta. Assim, uma distribuição homogênea das partículas de argila com comprimento longo e espessura reduzida, bem orientada e com uma boa força de adesão com a matriz será capaz de modificar a rigidez do PP, promovendo uma efetiva transferência de tensões entre os componentes[10].

No método por solução apesar de haver uma boa dispersão dos platelets na matriz de PP, o nanocompósito apresentou um módulo de armazenamento 5% menor que a resina base, enquanto que o nanocompósito obtido pelo método por fusão melhorou em 25% esta propriedade (Tabela 18).

Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que no método por solução, a presença de solvente ao mesmo tempo em que auxilia na separação dos platelets na matriz também, reduz consideravelmente a força de adesão entre a superfície da MMT e a cadeia polimérica de PP, além de provocar uma parcial perda de orientação das folhas de argila.

Tabela 18: Propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PP/1%C15A

Amostra	Módulo de Armazenamento E'a 23°C (MPa)	T_c (°C)
	FUSÃO	
PP Coperion 2	1118	113
1%C15A	1402	115
	SOLUÇÃO	
PP	928	115
1%C15A	885	118

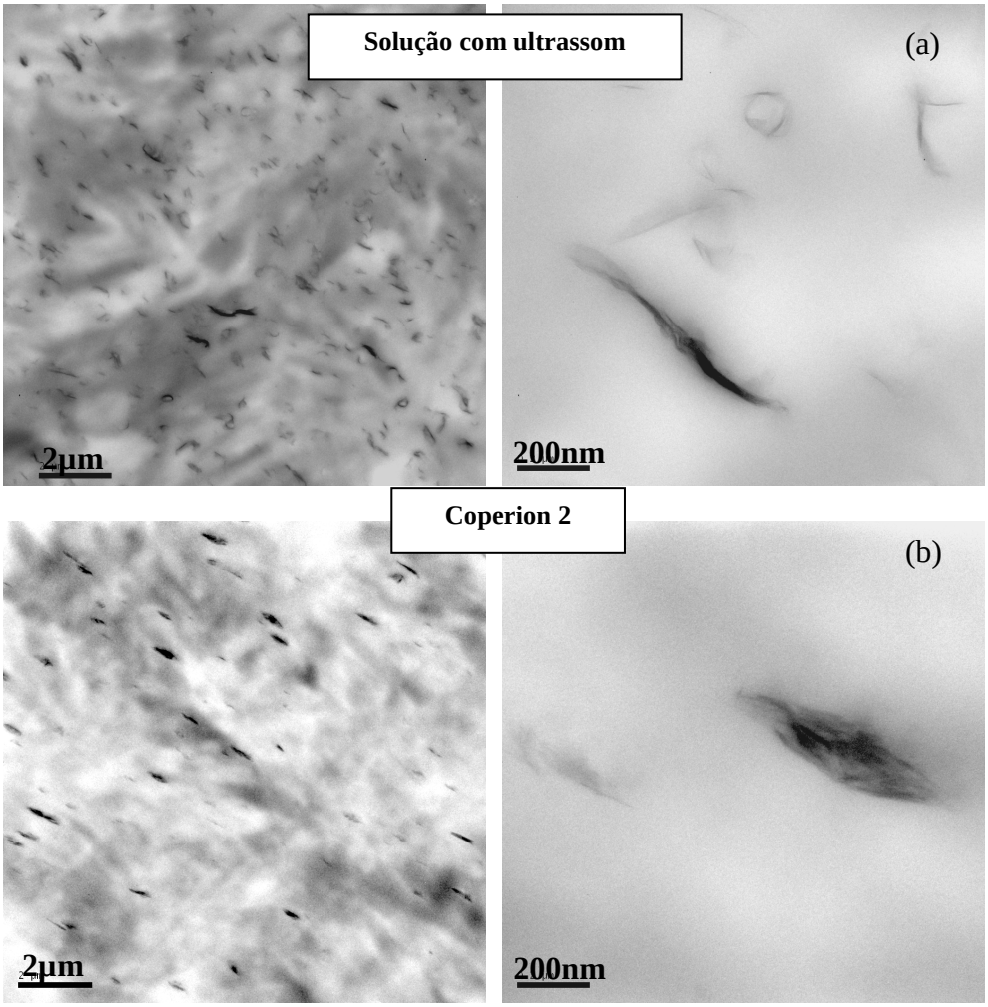


Figura 64: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/1%C15A: (a) método por solução e (b) método por fusão.

Além disso, a adição de 1% de argila aumentou a temperatura de cristalização do PP, pois suas partículas agiram como núcleos de cristalização na matriz, independente do método de obtenção usado.

4.3. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/OMMT PREPARADOS PELOS MÉTODOS DE INTERCALAÇÃO POR FUSÃO E POR SOLUÇÃO

Este item apresenta a discussão dos resultados morfológicos obtidos de todos os nanocompósitos de PP/OMMT preparados utilizando dois diferentes métodos de obtenção: intercalação por fusão e por solução.

De uma maneira geral, a morfologia dos nanocompósitos obtidos apresentou uma mistura de aglomerados maiores e menores (esfoliados) com forma elíptica e/ou alongada, muitas vezes, alinhados ao fluxo de injeção (Figs.17,18,23,27,28,31,35,37,40,42,44,51,53-62,64). Este resultado juntamente com os demais encontrados na literatura implica que é praticamente improvável a formação de estruturas do tipo intercalada em nanocompósito de PP (Fig. 65)[8,29].

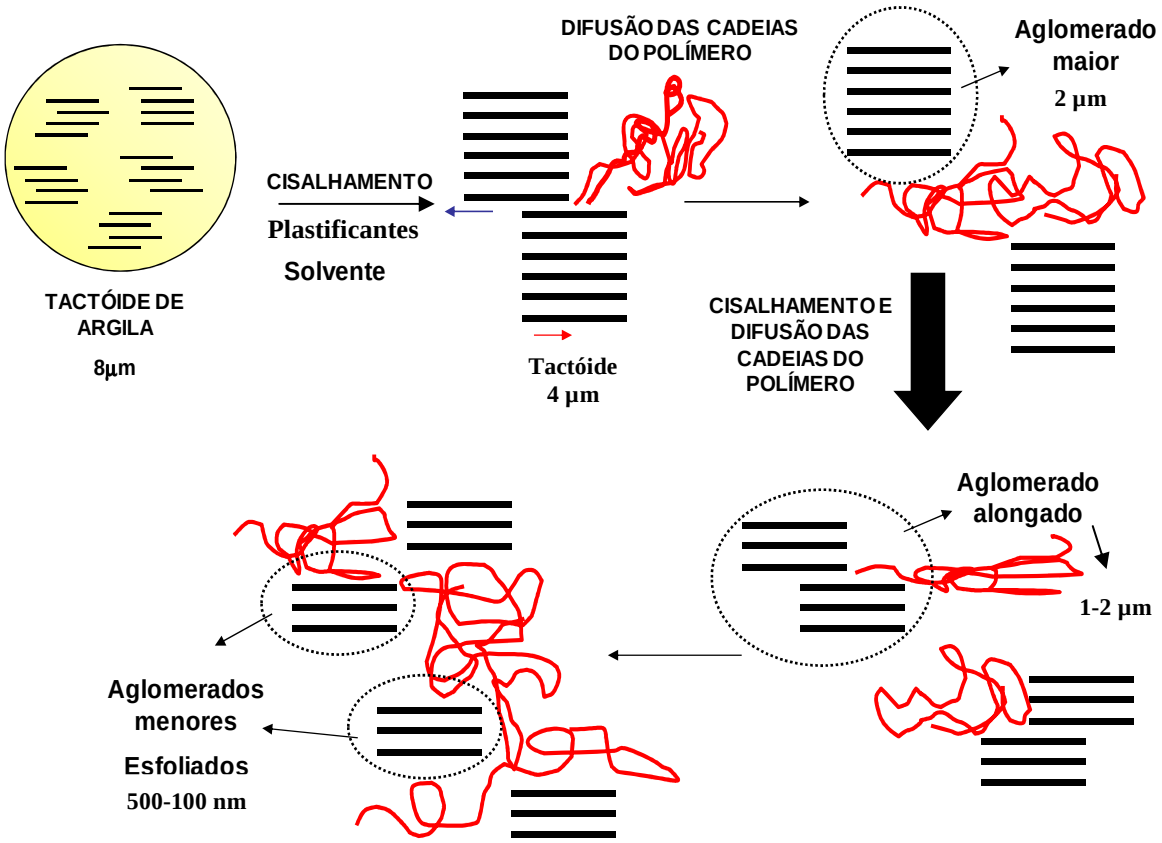


Figura 65: Mecanismo de intercalação dos nanocompósitos no estado fundido.

A quase incompatibilidade entre os componentes não permite que a cadeia de PP ou de agente compatibilizante (de alto peso molecular) difunda e permaneça entre as lamelas de argila na sua forma estendida mantendo seu ordenamento. Portanto, a formação da morfologia intercalada não é favorecida, e sim uma morfologia parcialmente esfoliada, ou seja, quando a

cadeia de polímero penetra entre as folhas de MMT, estas sofrem um deslizamento parcial ou então se separam completamente uma da outra. Com a contribuição do uso de auxiliares de fluxo e/ou solventes, além de um bom sistema de cisalhamento durante a preparação dos nanocompósitos de PP/OMMT, estes podem promover a redução da interação camada-camada do tactóide de MMT, facilitando dessa forma, a difusão da cadeia polimérica entre suas galerias, separando as estruturas de MMT parcialmente (formando estruturas menores alongadas) ou totalmente (formando aglomerados menores e/ou esfoliados) (Fig.65). Outro indicativo dessa conclusão foi a inalterância da T_g dos nanocompósitos, provando que não há cadeias de PP intercaladas entre as camadas de argila o que provocaria uma restrição acentuada dos seus movimentos e conseqüentemente um aumento nessa propriedade.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno (PP) com diferentes Montmorilonitas organicamente modificadas (OMMT), através de dois métodos de obtenção: intercalação por fusão em extrusora de dupla rosca e intercalação por solução em xileno. Foram utilizados diferentes agentes compatibilizantes (PP-g-MA e OTMS), aditivos (plastificantes), grades de homopolímero de PP, além de diversas condições de processo. O efeito dos métodos de obtenção e suas variáveis de formulação e de processo sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas desses materiais foram avaliadas por difração de raios–X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria, flamabilidade horizontal, análise dinâmico-mecânica, propriedades mecânicas e de barreira a gases.

Os resultados do estudo das diferentes condições de processo mostram que:

- ✓ Todos os nanocompósitos de PP/OMMT apresentaram uma morfologia com estruturas maiores e menores de aglomerados, com parcial esfoliação da MMT na matriz de PP.

- ✓ A T_m, X_c (exceção dos nanocompósitos preparados em diferentes extrusoras), T_g e tensão de escoamento não foram modificadas pela adição de argila ou pelas diferentes variáveis de processo utilizadas, ou seja, a argila possivelmente não alterou a perfeição dos cristais ou o empacotamento das cadeias de PP ou o impedimento e/ou facilitação do movimento das cadeias amorfas do polímero.

- ✓ No método por fusão, o uso de uma configuração de rosca que produza um cisalhamento intermediário do material é mais importante que a velocidade ou o tamanho do parafuso, pois o aumento no cisalhamento facilita a separação das lamelas de MMT aumentando sua dispersão e distribuição na matriz de PP. Porém estas variáveis (velocidade ou o tamanho do parafuso) são capazes de reduzir o grau de cristalinidade do PP e de seus nanocompósitos produzidos devido ao aumento na quebra das cadeias poliméricas.

- ✓ O aumento na dispersão da MMT na matriz de PP não está relacionado diretamente com o aumento em suas propriedades finais, pois este aumento nas propriedades não depende

somente do número de partículas de MMT distribuídas homogeneamente, mas também de sua orientação, razão de aspecto e da força de adesão entre os componentes.

- ✓ O aumento de cisalhamento na configuração da rosca, pela adição de elementos de retrocesso do material, modificou consideravelmente a morfologia das estruturas (da forma esférica para estruturas mais alongadas) dos nanocompósitos de PP melhorando assim, as propriedades finais desses materiais.

- ✓ Os auxiliares de fluxo com caráter polar interagiram com a superfície de argila promovendo o deslizamento de suas folhas o que resultou em estruturas mais alongadas, as quais contribuem com o mecanismo de absorção de energia sem modificar a rigidez do material. Uma proporção 1:0,2 (MMT:óleo) apresentou um bom balanço entre rigidez/resistência ao impacto.

- ✓ O uso de um agente compatibilizante melhorou a dispersão e propriedade mecânica dos nanocompósitos de PP. O PP-g-MA com menor peso molecular e maior número de grupos polares apresentou um melhor balanço dispersão/rigidez que o PP-g-MA de maior peso molecular e menor quantidade de grupos anidrido, pois quanto maior a quantidade de grupos polares e menor o peso molecular do PP-g-MA mais fácil foi a difusão de suas cadeias entre as lamelas de argila separando-as. O uso do OTMS como agente de acoplamento dobrou a eficiência de dispersão da MMT mais que qualquer tipo de PP-g-MA, mas seu baixo peso molecular não apresentou um efetivo entrelaçamento de suas cadeias com as do PP.

- ✓ A propriedade de barreira a vapor de água foi ligeiramente melhorada pela esfoliação da MMT enquanto que a permeabilidade ao oxigênio foi maior que a da matriz de PP devido ao aumento no volume livre na interface polímero/argila.

- ✓ Uma boa dispersão das partículas de MMT na matriz de PP é a chave para tornar esses materiais retardantes à chama, ou seja, quanto mais estruturas alongadas estiverem dispersas na matriz polimérica mais retardante será o material.

- ✓ O cisalhamento produzido durante a extrusão dos componentes foi superior à utilização de uma agitação com alta velocidade (Ultra-turrax), ou seja, uma mistura prévia da MMT com a matriz de PP em solução sob agitação, não produziu melhorias significativas na dispersão da MMT para ambas as Cloisites.

- ✓ O uso do PP 1.5 dificultou a difusão de suas cadeias entre as camadas da C15A e o uso do PP 3.3 com maior grau de cristalinidade favoreceu o deslizamento das folhas de MMT produzindo estruturas mais alongadas.

- ✓ O uso do ultrassom, no método em solução, foi capaz de quebrar as folhas de argila reduzindo seu tamanho consideravelmente. A partir desses resultados pode-se concluir que tanto o processo de sonicação produzido pelo ultrassom, quanto o cisalhamento produzido em extrusora de dupla rosca são capazes de diminuir o comprimento e também a espessura dos tactóides de argila. Além disso, a sonicação melhorou a dispersão da OMMT na matriz de PP, principalmente para os sistemas com a argila C15A que possui uma maior distância entre suas camadas.

- ✓ O método por solução apresentou propriedades finais dos nanocompósitos reduzidas que aqueles obtidos pelo método por fusão, pois o uso de um solvente ao mesmo tempo em que auxilia na dispersão da MMT reduzindo o tamanho das estruturas aglomeradas e promovendo a parcial esfoliação de suas folhas, também reduz a força de adesão entre a cadeia polimérica e a superfície da MMT contribuindo assim, para uma redução na rigidez do material.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym.. Sci.* **2003,** 28, 1539–1641.

2. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.; *J. Comp. Mater.* **2006**, 40, 17.

3. Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T; *Quím. Nova* **2004,** 27, 5, 798 – 806.

4. Ton-That, M.T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K.C.; Bureau, M.N.; Denault, J.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 7, 1212-1219.

5. Herrera-Alonso, J.M.; Marand E.; Little J.; Cox S.S.; *Polymer* **2009**, 50, 5744–5748.

6. Kiliaris, P.; Papaspyrides, C.D.; *Prog Polym Sci* **2010**, 35, 7, 902-958.

7. Rousseaux, D.D.J.; Sclavons, M.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J.; *Polym Degrad Stab* **2010**, 95, 1194-1204.

8. Zeng, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q.; Paul, D.R.; *J. Nanosci. Nanotech. 5*. **2005**, 1574–1592.

9. Paul, DR; Robeson, LM.; *Polymer* **2008**, 49, 3187–3204.

10. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D.; *Prog Polym Sci* **2008**,33,1119-98.

11. Fornes,T.D.; Paul, D.R.; *Polymer* **2003**, 44, 4993–5013.

12. Li, J.; Ton-That, M.T.; Tsai, S.J.; *Polym Eng Sci* **2006**, 46, 1060–8.

13. Patil, N. V.; *Adv. Mater. & Proc*. **2005**, 12.

14. Souza, M. A.; Pessan, L. A.; Júnior, A.R.; *Polímeros : Ciência e Tecnologia.* **2006**, 16, 4, 257-262.

15. Kim, Y.; White, J.L.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 101, 1657-1663.

16. Shi, D.; Yu, W.; Li, R. K.Y.; Ke, Z.; Yin, J.; *Europ Polym J.* **2007**, 43, 3250-3257.

17. McNally, T; Murphy, W. R.; Lew, C.Y.; Turner, R.J.; Brennan, G.P.; *Polymer* **2003**, 44, 2761-72.

18. Ishida, H.; Campbell, S.; Blackwell, J.; *Chem Mater* **2000**, 12, 1260-7.

19. Cho, J.W.; Paul, D.R.; *Polymer* **2001**, 42, 1083-94.

20. Alexandre, M; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng.* **2000,** 28, 1-63.

21. Celini, N.; Bergaya, F.; Poncin-Epaillard, F.; *Polymer* **2007**, 48, 58-67.

22. Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75–96.

23. Yoshimoto, S.; Ohashib, F.; Kameyama, T.; *Solid State Commun*. **2005**, 136, 251–256.

24. Kim, N.H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M.; *Microp. and Mesop. Mater*. **2006**, 96, 29–37.

25. Hrachová, J.; Komadel, P.; Fajnor, V.S.; *Mater. Letters* **2006**.

26. Liu, X.; Wu, Q.; *Polymer* **2002**, 42, 10013-10019.

27. Kadar, F.; Szazdi, L.; Fekete, E.; Pukanszky, B.; *Langmuir* **2006**, 22, 7848-7854.

28. Gatos, K. G.; Karger-Kocsis, J.; *Polymer* **2005**, 46, 3069–3076.

29. Zhu, L.; Xanthos, M.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2004**, 93, 1891-1899.

30. Santos, K.S.; Liberman, A.S.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics* **2008**, 46, 2519-31.

31. Calcagno, C.I.W.; Mariani, C.M.; Teixeira, S.R.; Mauler, R.S.; *Polymer* **2007**, 48, 966-974.

32. Zhao, Z.; Tang, T.; Qin, Y.; Huang, B.; *Langmuir* **2003,** 19, 7157-7159.

33. Sikdar, D.; Katti, D. R.; Katti, K. S.; Bhowmik, R.; *Polymer* **2006**, 47, 5196–5205.

34. Ajayan, M.; Schadler, L.S.; Braun, P.V.; *Nanocomposites Science and Technology*; Wiley-VCH: 2003.

35. Yoshida, O.; Okamoto, M.; *Macromol. Rapid Commun*. **2006**, 27, 751-757.

36. Yoshida, O.; Okamoto, M.; *J. Polym. Eng*. **2006**, 26, 8-9, 919-939.

37. Schleidt, S.; Spiess, H. W.; Jeschke, G.; *Colloid Polym. Sci*. **2006**, 284, 1211–1219.

38. Patel, H. A.; Somani, R. S.; Bajaj, H. C.; Jasra, R. V.; *Appl. Clay Sci*. **2006**.

39. Langat, J.; Bellayer, S.; Hudrlik, P.; Hudrlik, A.; Maupin, P.H.; Gilman Sr, J.W.; Raghavan, D.; *Polymer* **2006**, 47, 6698-6709.

40. Huaili, Q.; Zhanga, S.; Liua, H.; Xie, S.; Yanga, M.; Shen, D.; *Polymer* **2005**, 46, 3149–3156.

41. Wald, A. T.;Oliver, M-M.; Manfred, P.; Hentschel, P.; Schartel, B.*; Polym. Degrad. Stability*. **2003**, 82, 1, 133-140.

42. Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; et al. *Polymer* **2001**, 42, 9513-22.

43. Mirabella, F. M. Jr.; *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 3015-3030.

44. Kanny, K.; Moodley, V.K.; *J. Eng. Mater. Techn*. **2007**, 129, 105-112.

45. Százdi, L.; Abranyi, A.; Pukánszky Jr., B.; Vancso, J.G.; Pukánszky, B.; *Macromol. Mater. Eng*. **2006**, 291, 858-868.

46. Galgali, G.; Agarwal, S.; Lele, A.; *Polymer* **2004**, 45, 6059-6069.

47. Tjong, S.C.; *Mater. Sci. Eng*. **2006**, 53, 73–197.

48. Vaia, R.A.; Giannelis, E.P.; *Macromolecules* **1997**, 30, 8000-9.

49. Porter, D.; Metcalfe, E.; Thomas, M.J.K.; *Fire Mater* **2000**, 24, 45-52.

50. Ma, J.; Xu, J.; Ren, J-H.; Yu, Z-Z.; Mai, Y-W.; *Polymer* **2003**, 44, 4619-24.

51. Morgan, A.B.; Gilman, J.W.; *J Appl Polym Sci* **2003**, 87, 1329-38.

52. Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G.; *Macromol Mater Eng* **2000**, 279, 1-9.

53. Fischer, H.R.; Gielgens, L.H.; Koster, T.P.M.; *Acta Polym* **1999**, 50, 122-6.

54. Jin, Y-H.; Park, H-J.; Im, S-S.; Kwak, S-Y.; Kwak, S.; *Macromol Rapid Commun* **2002**, 23, 135-40.

55. Toth, R.; Coslanich, A.; Ferrone, M.; Fermeglia, M.; Pricl, S.; Miertus, S.; Chiellini E.; *Polymer* **2004**, 45, 8075-8083.

56. Hwu, J.; Jiang, G.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2005**, 95, 1228-1236.

57. Moncada, E.; Quijada, R.; Retuert, J.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2007**, 103, 698-706.

58. Garcıa-Lopez, D.; Picazo, O.; Merino, J.C.; Pastor, J.M.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 945-950.

59. Meneghetti, P.; Qutubuddin, S.; *J. Colloi Interface Sci* **2005**, 288, 387-389.

60. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B.; *Polymer* **2005**, 46, 3462–3471.

61. López-Quintanilla, M. L.; Sánchez-Valdés, S.; Ramos de Valle, L. F.; Miranda, R.G.; *Polym Bull* **2006**, 57, 385–393.

62. Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Hunter, D.L.; Keskkula, H.; Paul, D.R.; *Polymer* **2002**, 43, 5915-33.

63. Hotta, S.; Paul, D.R.; *Polymer* **2004**, 45, 7639-54.

64. Kurian, M.; Dasgupta, A.; Beyer, F.L.; Galvin, M.E.; *J. Polym Sci Polym Phys* **2004**, 42, 4075-83.

65. Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Keskkula, H.; Paul, D.R.; *Polymer* **2001**, 42, 9929-40.

66. Wang, K.H.; Choi, M.H.; Koo, C.M.; Choi, C.M.; Chung, I.J.; *Polymer* **2001**, 42, 9819-26.

67. Chaudhary, D.S.; Prasad, R.; Gupta, R.K.; Bhattacharya, S.N.; *Thermochim Acta* **2005**, 433, 187-95.

68. Paul, D. R.; Newman, S.; P*olymers Blends*; v.1; Academic Press: Nova Iorque: 1978.

69. Galli, P.;Haylock, J.; Denicola, A.; *Macromol. Symp*. **1995**, 100, 95-100.

70. Markham, R.L.; *Advan Polym. Technol*. **1990**, 10, 3, 231-236.

71. Strong, AB.; *Plastics-Materials and Processing*; 2ª edição Prentice Hall: 2000.

72. Li, J.; Zhao, L.; Guo, S.; *Polym Bull* **2005**, 55, 217-23.

73. Maiti, P.; Nam, P.H.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; *Macromolecules* **2002**, 35, 2042-9.

74. Maiti, P.; Nam, P.H.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; *Polym Eng Sci* **2002**, 42, 1864-71.

75. Hamada, H.; Fujihara, K.; Harada, A.; *Comp. Part A.* **2000**, 31, 979-990.

76. Shariatpanahi, H.; Sarabi, F.; Mirali, M.; Hemmati, M.; Mahdavi, F.; *J Appl Polym Sci* **2009**, 113, 922-926.

77. Dong, Y.; Bhattacharyya, D.; *Composites: Part A* **2008**, 39, 1177-1191.

78. Moncada, E.; Quijada, R.; Retuert, J.; *J Appl Polym Sci* **2007**, 103, 698-706.

79. Meng, X.; Wang, Z.; Du, X.; Wang, Y.; Tang, T.; *J Appl Polym Sci* **2009**, 113, 678-684.

80. Rzaev, Z. M. O.; Yilmazbayhan, A.; Alper E.; *Advan Polym Technol* **2007**, 26, 41-55.

81. Chinellato, A.C.; Vidotti, S.E.; Hu, G-H.; Pessan, L.A.; *J Polym Sci: Part B: Polym Phys* **2008**, 46, 1811-1819.

82. Nakason, C; Saiwari, S; Kaesaman, A; *Polymer Testing* **2006**, 25, 413-4123.

83. Perrin-Sarazin, F.; Ton-That, M.; Bureau, M.; Denault, J.; *Polymer* **2005**, 46, 11624–34.

84. Toro, P.; Quijada, R.; Peralta, R.; Yazdani-Pedram, M.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2007**, 103, 2343–2350.

85. Kotek, J.; Kelnar, I.; Studenovsky, M.; Baldrian, J.; *Polymer* **2005**, 46, 4876–4881.

86. Cui, L.; Paul, D.R.; *Polymer* **2007**, 48, 1632 -1640.

87. Osman, M.A.; Rupp, J. E.; Suter, P. U. W.; *Polymer* **2005**, 46, 8202–8209.

88. Hong, C.H.; Lee, Y.B.; Bae, W.; Jho, J.Y.; Nam, B.U.; Hwang, T.W.; *J. Ind. Eng. Chem*. **2005**, 11, 2, 293-296.

89. Dumont, M.-J.; Reyna-Valencia, A.; Emond, J.-P.; Bousmina, M.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2007**, 103, 618–625.

90. Wang, Y.; Chena, F-B.; Lib, Y-C.; Wu, K-C.; *Composites: Part B* **2004**, 35, 111–124.

91. Hong, H.; He, H.; Jia, Z.; Ding, C.; Jia, D.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 102, 3889-3899.

92. Wang, Z.M.; Nakajima, H.; Manias, E.; Chung, T. C.; *Macromol*. **2003**, 36, 8919-8922.

93. Kim, J.H.; Koo, C.M.; Choi, Y.S.; Wang, K. H.; Chung, I. J.; *Polymer* **2004**, 45, 7719–7727.

94. Chiu, F-C.; Lai, S-M.; Chen, J-W.; Chu, P-H.; *J Polym Sci: Part B: Polym Phys* **2004**, 42, 4139-4150.

95. Rohlmann, C.O.; Horst, M.F.; Quinzani, L.M.; Failla, M.D.; *Europ Polym J* **2008**, 44, 2749-2760.

96. Palza, H.; Vergara, R.; Yazdani-Pedram, M.; Quijada, R.; *J Appl Polym Sci* **2009**, 112, 1278-1286.

97. Liaw, W-C.; Huang, P-C.; Chen, C-S.; Lo, C-L.; Chang, J-L.; *J Appl Polym Sci* **2008**, 109, 1871-1880.

98. Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S.H.; *Eur Polym J* **2010**, doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.09.028

99. Shim, J.H.; Joo, J.H.; Jung, S.H.; Yoon, J-S.; *J Polym Sci: Part B: Polym Phys* **2007**, 45, 607-615.

100. Zhang, J.; Manias, E.; Wilkie, C.A.; *J. Nanosci. Nanotech.* **2010**, 88, 987.

101. Moad, G.; Dean, K.; Edmond, L.; Kukaleva, N.; Li, G.; Mayadunne, R.T.A.; Pfaendner, R.; Schneider, A.; Simon, G.P.; Wermter, H.; *Macromol Mater Eng* **2006**, 291, 37-52.

102. Moad, G.; Dean, K.; Edmond, L.; Kukaleva, N.; Li, G.; Mayadunne, R.T.A.; Pfaendner, R.; Schneider, A.; Simon, G.P.; Wermter, H.; *Macromol Symp* **2006**, 233, 170-179.

103. Modesti, A.; Lorenzetti, D.; Besco, B.S.; *Polymer* **2005**, 46, 10237-10245.

104. Demirkol, E.A.; Kalyon, D.M.; *J Appl Polym Sci* **2007**, 104, 1391-1398.

105. Witschnigg, A.; Laske, S.; Kracalik, M.; Feuchter, M.; Pinter, G.; Maier, G.; Märzinger, W.; Haberkorn, M.; Langecker, G.R.; Holzer, C.; *J Appl Polym Sci* **2010**, 117, 3047-3053.

106. Moretti, F.; Favaro, M.M.; Branciforti, M.C.; Bretas, R.E.S.; *Polym Eng Sci* **2010**, doi: 10.1002/pen.21662 1326-1339.

107. Nguyen, Q.T.; Baird, D.G.; *J Appl Polym Sci* **2008**, 109, 1048-1056.

108. Yu, Z-Z.; Dasari, A.; Mai, Y-W.; *Processing and properties of nanocomposites.* In: Advani SG, editor. Singapore:World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007. p. 310-321.

109. Sun, L.; Gibson, R.F.; Gordaninejad, F.; Suhr, J.; *Compos Sci Technol* **2009**, 69, 2392-2409.

110. Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; *Polymer* **2006**, 47, 4421–4433.

111. Bureau, M.N.; Ton-That, M-T.; Perrin-Sarazin, F.; *Eng. Fracture Mechanics* **2006**, 73, 2360–2374.

112. Bellucci, F.; Camino, G.; Frache, A.; Ristori, V.; Sorrentino, L.; Iannace, S.; Bian, X.; Guardasole, M.; Vaccaro, S.; *e-Polymers* **2006**, 14.

113. Eteläaho, P.; Nevalainen, K.; Suihkonen, R.; Vuorinen, J.; Järvela, P.; *J Appl Polym Sci* **2009**, 114, 978-992.

114. Sánchez-Valdes, S.; Méndez-Nonell, J.; *Polym Bull* **2009**, 63, 921-933.

115. Sevim, I.; Cüneyt, H.U.; Oya, A.; *J Appl Polym Sci* **2009**, 113, 367-374.

116. Chen, B.; Evans, J.R.G.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14986-14990.

117. Ratnayake, U.N.; Haworth, B.; *Polym Eng Sci* **2006**, doi: 10.1002/pen, 1008-15.

118. Ratnayake, U.N.; Haworth, B.; Hourston, D.J.; *J Appl Polym Sci* **2009**, 112, 320-334.

119. Ku, K.H.; Kim, S.C.; *J Appl Polyme Sci* **2009**, 113, 1539-1549.

120. Santos, K.S.; Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas; UFRGS, **2007**.

121. Amash, A; Zugenmaier, P.; *J. Apll. Polym. Sci*. **1997**, 63, 1143.

122. Barbosa, R.; de Melo, Araújo, E.M.; Melo, T.J.A.; Ito, E.N.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2007**, 17, 104-112.

123. Scoboo, J.J. *In polymer Blends*; Paul, D.R.; Bucknall, C.B. (Edt.); Wiley: Nova Iorque, **2000**, p.335.

124. Tang, Y.; Lewin, M.; *Polym. Degrad. Stabil*. **2007**, 92, 53-60.

125. Benetti, E.M.; Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A.; et al.; *Polymer* **2005**, 46, 8275–85.

126. Michail K.; Dolgovskija, P. D.; Fasulob, F. L.; Macoskoa, C. W.; Ottavianib, R. A.; Rodgersb, W. R.; *ANTEC* **2003**, 2255-2259.

127. Zuiderduin, W.C.J.; Westzaan, C.; Huétink, J.; Gaymans, R.J.; *Polymer* **2003**, 44, 261–275.

128. Tanniru, M.; Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; *Polymer* **2006**, 47, 2133-46.

129. Hadal, R.S.; Misra, R.D.K.; *Mater Sci Eng A* **2004**, 374, 374-89.

130. Dasari, A.; Misra, R.D.K.; *Acta Mater* **2004**, 52, 1683-97.

131. Tanniru, M.; Misra, R.D.K.; Bertrand, K.; Murphy, D.; *Mater Sci Eng A* **2005**, 404, 208-20.

132. Kim, G.M.; Lee, D.H.; Hoffmann, B.; Kressler, J.; Stoppelmann, G.; *Polymer* **2001**, 42, 1095-1100.

138. Dong, Y.; Bhattacharyya, D.; *Polymer* **2010**, 51, 816-824.

139. Maiti, P.; Nam, P. H.; Okamoto, M.; *Macromol.* **2002,** 35, 2042-2049.

140. Krump, H.; Luyt, A.S.; Hudec, I.; *Mater. Letters* **2006**, 60, 2877–2880.

141. Santos, P.A.C.; Borracha Atual; Óleos de processo-matéria técnica; 32-36.

142. Carretero-González, J.; Valentín, J.L.; Arroyo, M.; Saalwächter, K.; Lopez-Manchado, M.A.; *Eur Polym J* **2008**, 44, 3493–3500.

143. Wang, K.; Liang, S.; Deng, J.; Yang, H.; Zhang, F.Q.; Dong, X.; Wang, D.; Han, C.C.; *Polymer* **2006**, 47, 7131-7144.

144. Lee, E. C.; Mielewski, D. F.; Baird, R. J.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 9, 1773-1782.

145. Ho, D.L; Glinka, C.J; *Chem Mater* **2003**, 15, 1309-12.

146. Hansen, C.M.; *J Paint Technol* **1967**, 39, 104.

147. van Krevelen, D.W.; *Properties of polymers*, 3ª ed, Elsevier, Amsterdam, p.200, **1990**.

148. Burgentzié, D.; Duchet, J.; Gérard, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B.; *J Colloid Interface Sci* **2004**, 278, 26-39.

149. Lópes-Quintanilla, M.L.; Sánchez-Valdés, S.; Ramos de Valle, L.f.; Medellén-Rodriguez, F.J.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 100, 4748-4756.

150. Dong, Y.; Bhattacharyya, D.; *Mater Sci Eng: A* **2010**, 527, 1617-1622.

151. Santos, K.S.; Liberman, A.S.; Oviedo, M.A.S.; Mauler, R.S.; *Composites: Part A* **2009**, 40, 1199–1209.

152. Dal Castel, C.; Pelegrini Jr., T.; Barbosa, R.V.; Liberman, S.A.; Mauler, R.S.; *Composites: Part A* **2010**, 41, 185–191.

153. Subramani, S.; Lee, J.Y.; Choi, S.W.; Kim, J.H.; *J Polym Sci Pol Phys* **2007**, 45, 2747–61.

154. Joo, J.H.; Shim, J.H.; Choi, J.H.; Choi, C-H.; Kim, D-S.; Yoon, J-S.; *J Appl Polym Sci* **2008**, 109, 3645-3650.

155. Sarazin, F.P.; Douville, G.D.; Cole, K.C.; *Polymeric Mater. Sci. Eng*. **2005**, 92, 75-76.

156. Kim, Y.; White, J.L.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2006**, 101, 1657-1663.

157. Mittal, V.; *J Appl Polym Sci* **2008**, 107, 1350-1361.

158. Osman, M.A.; Mittal, V.; Suter, U.W.; *Macromol Chem Phys* **2007**, 208, 68-75.

159. Gianelli, W.; Ferrara, G.; Camino, G.; Pellegatti, G.; Rosenthal, J.; Tromboni, R.C.; *Polymer* **2005**, 46, 7037.

160. Tang, T.; Chen, X.; Chen, H.; Meng, X.; Jiang, Z.; Bi, W.; *Chem. Mater.* **2005,** 17, 2799-2802.

161. Zhang, S.; Horrocks, A.R.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1517–1538.

162. Qin, H.; Zhang, S.; Zhao, C.; Hu, G.; Yang, M.; *Polymer* **2005**, 46, 8386-8395.

163. Bartholmai, M.; Schartel, B.; *Polym Adv Technol* **2004**, 15, 355-364.

164. Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J-M.; *Mater Sci Eng* **2009**, 63, 100-125.

165. Tidjani, A.; *Polym Degrad Stabil* **2005**, 87, 43-49.

166. Schartel, B.; Bartholmai, M.; Knoll, U.; *Polym Adv Technol* **2006**, 17, 772-777.

167. Szustakiewicz, K.; Kiersnowski, A.; Gazínska, M.; Bujnowicz, K.; Pigłowski, J.; *Polym Degrad Stabil* **2010**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.001.

168. Nowicki, A.; Przybytniak, G.; Kornacka, E.; Mirkowski, K.; Zimek, Z.; *Radiation Physics and Chemistry* **2007**, 76, 893–900.

169. Zhang, Y-Q.; Lee, J-H.; Rhee, J.M.; Rhee, K.Y.; *Composites Sci. Technol*. **2004**, 64, 1383–1389.

170. Isik, I.; Yilmazer, U.; Bayram G.; *Polymer* **2003**, 44, 6371.

171. Lewin, M.; Pearce, M.E.; Levon, K.; Mey-Marom, A.; Zammarano, M.; Wilkie, C.A.; Jang, B.N.; *Polym. Adv. Technol*. **2006**, 17, 226-234.

172. Wong, S-C.; Lee, H.; Qu, S.; Mall, S.; Chen, L.; *Polymer* **2006**, 47, 7477-7484.