



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS
DE POLIPROPILENO/POLIPROPILENO GRAFITIZADO
COM ANIDRIDO MALEICO E MONTMORILONITA
ORGANOFÍLICA

Aluna: Lucilene Betega de Paiva

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales

Dissertação apresentada na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química na Área de Concentração Ciência e Tecnologia de Materiais.

Campinas, SP
Fevereiro / 2005

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

20051745

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/Unicamp
	P166e
V	EX
TOMBO BC/	64366
PROC.	16-P-00086-05
C ☐	D ☒
PREÇO	11,00
DATA	15/06/05
Nº CPD	

1610:353173

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P166e

Paiva, Lucilene Betega de

Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica / Lucilene Betega de Paiva. —Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Ana Rita Morales

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compósitos poliméricos. 2. Argila. 3. Polipropileno. 4. Nanotecnologia. I. Morales, Ana Rita. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Study of properties of polypropylene/maleic anhydride grafted polypropylene and organophilic montmorillonite nanocomposites

Palavras-chave em Inglês: Polymeric composites, Clay, Polypropylene e Nanotechnology

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

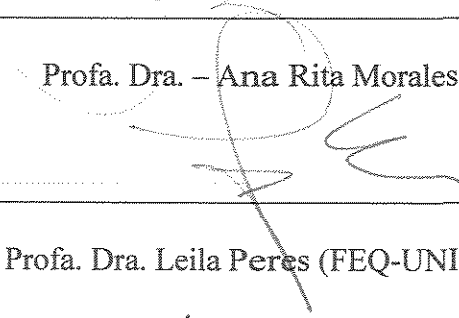
Banca examinadora: Leila Peres e José Augusto Marcondes Agnelli

Data da defesa: 04/02/2005

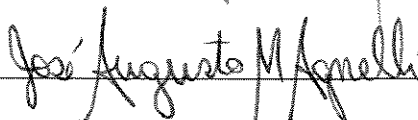
Dissertação de Mestrado defendida por Lucilene Betega de Paiva e aprovada em
04 de fevereiro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. – Ana Rita Morales - Orientadora

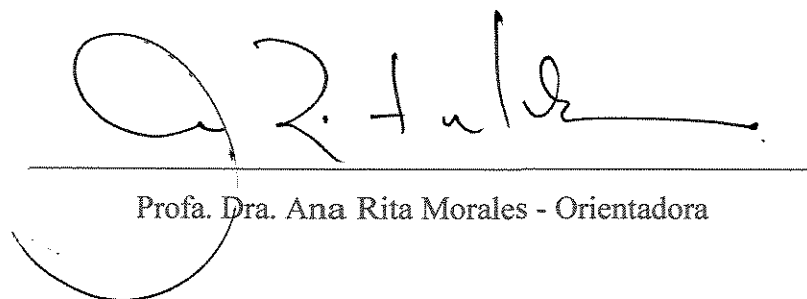


Profa. Dra. Leila Peres (FEQ-UNICAMP) - Titular



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli (DEMA-UFSCAR)- Titular

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela aluna Lucilene Betega de Paiva, aprovada pela Comissão Julgadora em 04 de fevereiro de 2005.



Prof. Dra. Ana Rita Morales - Orientadora

Dedico esta dissertação
aos meus pais Oliveiros e Janete,
as minhas irmãs Janaina e Viviane
e aos meus tios Nelson e Maria Helena
pelo incentivo.

Sei que meu trabalho é uma gota no oceano.

Mas sem ele, o oceano seria menor....

Madre Teresa de Calcutá

Agradecimentos

A minha orientadora Ana Rita Morales, pela amizade, dedicação e pela segura orientação durante a realização deste trabalho.

A empresa Cromex SA por fornecer materiais e permitir o uso de equipamentos para realização dos experimentos.

Ao Thiago Ribeiro Guimarães e Willian Linn Cuenca pela amizade, paciência e pelo auxílio durante a condução dos experimentos.

A Kelly Palma do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ-UNICAMP pelas análises de difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

Ao professor Flavio A. Rodrigues, da Universidade de Mogi das Cruzes pelo incentivo e pela oportunidade de utilização do equipamento espectrômetro de infravermelho.

A amiga Kelly Marri pelo companheirismo durante o curso das disciplinas.

As amigas Aparecida, Fabiana, Daniela, Roberta, Isabela, Lívia, Suzana e Ludmila pelo carinho e apoio.

A CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O estudo de nanocompósitos, objeto deste trabalho, foi constituído por duas partes experimentais independentes.

Na primeira parte experimental foi estudada a obtenção de montmorilonita organofílica a partir do tratamento de troca de cátions sódio de uma montmorilonita sódica por cátions orgânicos do sal quaternário de amônio brometo de hexadecil trimetil amônio em solução aquosa, para preparação de nanocompósitos com matrizes poliméricas. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e difração de raios-x, e os resultados mostraram que o processo de modificação é complexo e requer estudo aprofundado. Também foram preparadas composições de polipropileno e montmorilonita sódica pela técnica de intercalação direta da montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio como compatibilizante reativo e em algumas composições foi adicionado polipropileno graftizado com anidrido maléico. Esta técnica visa à intercalação simultânea de íons de sal quaternário de amônio na montmorilonita, tornando-a organofílica com intercalação das cadeias da matriz polimérica entre as camadas de argilas. Os materiais foram caracterizados pela técnica de difração de raios-x que mostrou que não foi possível obter nanocompósitos com o emprego desta metodologia.

Na segunda parte experimental, foram preparados nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica comercial com polipropileno graftizado com anidrido maléico como agente compatibilizante pela técnica de intercalação do fundido por extrusora de dupla rosca. Os materiais foram caracterizados, por difração de raios-x, ensaios de tração e impactos de acordo com as normas ASTM D638 e D256, respectivamente, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, teste de inflamabilidade UL-94 e espectrofotometria de reflectância. Os resultados de difração de raios-x indicaram a formação de estruturas parcialmente esfoliadas ou intercaladas, dependendo da composição, que proporcionaram aumento do módulo de elasticidade. A resistência ao impacto bem como as características de retardante à chama não foram satisfatórias. Observou-se pela microscopia eletrônica uma boa dispersão da argila na matriz.

O estudo mostra uma grande potencialidade de aplicação para esses sistemas, onde, como trabalho futuro, alterações nas condições de processamento, um reforço mais pronunciado pode ser obtido.

Palavras-chave: nanocompósitos, montmorilonita, polipropileno, polipropileno graftizado com anidrido maléico.

ABSTRACT

The study of nanocomposites, object of this project, was divided in two independent experimental parts.

In the first experimental part the obtention of organophilic montmorillonite from the cation exchange of a Na-montmorillonite for cations of quaternary hexadecyl trimethyl ammonium bromide, in aqueous solution, to prepare polymeric nanocomposites was studied. The obtained materials were characterized by FT-IR and x-ray and the results showed that the modification process is complex and requires further study. Compositions of polypropylene and Na-montmorillonite made from melt intercalation direct technique of Na-montmorillonite with hexadecyl trimethyl ammonium bromide as reactive compatibilizer were also prepared (note that in some compositions polypropylene-graft-maleic anhydride was added). This technique is used in order to have the simultaneous intercalation of alkylammonium ions in montmorillonite, making it organophilic, with the intercalation of the polymeric chains into the interlayer of the clay. The materials were characterized by x-ray and the results showed no effect on the clay modification for nanocomposites.

In the second part, nanocomposites of polypropylene and commercial montmorillonite organophilic with polypropylene-graft-maleic anhydride as coupling agent were prepared through the melt intercalation by twin-screw extruder. The materials were characterized by x-ray, tensile and impact according ASTM D638 and D256 test methods, respectively, scanning electronic microscopy, thermogravimetric analysis, flammability test UL-94 and reflectance spectrophotometry. The x-ray diffraction showed exfoliated or intercalated structure of different concentrations that caused an increase of the tensile modulus. The impact strength and the flammability showed unsatisfactory results. The electronic microscopy and the transparency showed good dispersion of the clay in PP.

The study shows a large potential of applications for these systems. In future works, changes in process conditions can be applied to obtain better reinforcement.

Keywords: nanocomposites, montmorillonite, polypropylene, polypropylene-graft-maleic anhydride

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 COMPÓSITOS	3
2.2 NANOCOMPÓSITOS	5
2.2.1 Considerações gerais	5
2.2.2 Estruturas dos nanocompósitos	6
2.2.3 Argilas	7
2.2.4 Preparação dos nanocompósitos	10
2.2.5 Propriedades dos nanocompósitos	13
2.2.5.1 Propriedades mecânicas.....	13
2.2.5.2 Propriedades de barreira	13
2.2.5.3 Propriedades térmicas, aumento da estabilidade térmica e retardância à chama	15
2.2.5.4 Propriedades óticas	16
2.2.5.5 Outras propriedades	17
2.2.6 Aplicações	17
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS	21
2.3.1 Caracterização estrutural	21
2.3.1.1 Difração de raios-x	21
2.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão	25
2.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	26
2.3.2 Propriedades mecânicas	29
2.3.2.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	29
2.3.2.2 Ensaios mecânicos – Tração	30

2.3.3 Propriedades térmicas	32
2.3.3.1 Análise termogravimétrica – TGA	32
2.3.3.2 Calorimetria diferencial de varredura – DSC	35
2.3.4 Outras técnicas	37
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL 1	41
3.1 Introdução	41
3.2 Materiais Utilizados – Descrição Técnica	43
3.3 Métodos	45
3.3.1 Preparação da argila organofílica por solução aquosa	45
3.3.2 Preparação de nanocompósitos de PP/montmorilonita pela técnica de intercalação direta da montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio	45
3.4 Técnicas de caracterização	46
3.4.1 Difração de raios-x	46
3.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)	46
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Identificação dos espaçamentos basais da montmorilonita sódica e das amostras de montmorilonita submetidas ao tratamento de troca de cátions para se tornarem organofílicas	49
4.2 Avaliação da incorporação do cátion orgânico na montmorilonita sódica por FT-IR	50
4.3 Identificação estrutural nanocompósitos de PP/montmorilonita preparados pela técnica da intercalação direta da montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio	52

CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL 2	57
5.1 Introdução	57
5.2 Materiais Utilizados – Descrição Técnica	57
5.3 Preparação dos nanocompósitos	59
5.4 Técnicas de caracterização	60
5.4.1 Difração de raios-x	60
5.4.2 Ensaio de tração	60
5.4.3 Ensaio de impacto	61
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	61
5.4.5 Análise termogravimétrica	61
5.4.6 Teste de inflamabilidade UL-94	61
5.4.7 Espectrofotometria de reflectância	61
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
6.1 Identificação estrutural dos nanocompósitos pela técnica de difração raios-x...	63
6.2 Resistência a tração	67
6.3 Resistência ao impacto	71
6.4 Estudo da morfologia dos nanocompósitos por microscopia eletrônica de varredura	73
6.5 Estudo das propriedades térmicas por análise termogravimétrica	76
6.6 Estudo das propriedades de inflamabilidade pelo teste UL-94	77
6.7 Análise da razão de contraste por espectrofotometria de reflectância	79
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	81
7.1 Obtenção da montmorilonita organofílica	81
7.2 Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica Cloisite20A.	81
7.3 Considerações finais	83

CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
CAPÍTULO 9 – BIBLIOGRAFIA	87
APÊNDICE 1.....	97
APÊNDICE 2.....	99
APÊNDICE 3.....	107
APÊNDICE 4.....	109
APÊNDICE 5.....	119
APÊNDICE 6.....	127

LISTA DE FIGURAS

1. Figura 2.1 - Estruturas dos Nanocompósitos. 7
2. Figura 2.2 - Representação molecular da montmorilonita mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias (EDSER, 2002). 9
3. Figura 2.3 - Esquema de troca de íons em argilas: a) argila com cátions trocáveis; b) argila organofílica (FISCHER, 2003). 10
4. Figura 2.4 - Comparação entre os caminhos formados por a) compósitos convencionais e b) nanocompósitos (RAY e OKAMOTO, 2003). 14
5. Figura 2.5 - Difractogramas de raios-x obtidos por Liu e Wu (2001) para argilas: a) argila sódica b) argila organofílica intercalada com alquilamônio c) argila organofílica intercalada com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato. 22
6. Figura 2.6 - Difractogramas de raios-x obtidos por Liu e Wu (2001) para nanocompósitos com polipropileno em função da concentração de argila organofílica obtida pelo tratamento com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato: a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 7%. 23
7. Figura 2.7 - Micrografia de nanocompósito de PP/PP-g-AM (80:20) e 5% montmorilonita (MAILHOT et al, 2003). 26
8. Figura 2.8 - Micrografias obtidas por Zhang et al (2004) para três tipos de argila: a) montmorilonita não modificada; b) montmorilonita modificada por octadecil amônio; c) montmorilonita modificada por octadecil amônio e intercaladas com anidrido maléico e éster acético. 28
9. Figura 2.9 - Módulo de elasticidade e resistência à tração de nanocompósitos de PP, PP-g-AM e montmorilonita versus concentração de argila (HASEGAWA et al, 2000). 32
10. Figura 2.10 - Termograma de PLA e nanocompósitos com 4% montmorilonita e mica organofílicas (CHANG et al, 2003). 35
11. Figura 2.11 - Termogramas de resfriamento: a) PP; b) PP/1% argila; c) PP/3% argila; d) PP/5% argila; e) PP/7% argila (LIU e WU, 2001). 36
12. Figura 2.12 - Espectros de FT-IR obtidos por Arroyo, López-Machado e Herrero (2003) para uma montmorilonita sódica modificada por sal de octadecilamina. 37
13. Figura 3.1 - Fórmula estrutural do anidrido maléico. 42
14. Figura 3.2 - Mecanismo de interação entre PP-g-AM e argila. 42

15. Figura 4.1 - Difrátogramas de raios-x da mmt- Na^+ , mmt-1, mmt-2, mmt-5, mmt-30, mmt-30-72, mmt-c. 49
16. Figura 4.2 - Espectro FT-IR do C16. 50
17. Figura 4.3 - Espectros de FT-IR da mmt- Na^+ , mmt-1, mmt-2, mmt-5, mmt-30, mmt-30-72, mmt-c. 51
18. Figura 4.4 - Esquema de intercalação direta de polímero com argila e C16. 52
19. Figura 4.5 - Difrátogramas de raios-x do C16 e das formulações 1, 2, 3, 4, 5, 6. 54
20. Figura 5.1 - Fórmula estrutural do ditallow. 59
21. Figura 6.1 - Difrátogramas de raios-x do PP, P15 e P30. 63
22. Figura 6.2 - Difrátogramas de raios-x da Cloisite 20A, masterbatch, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 64
23. Figura 6.3 - Módulo de elasticidade do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 69
24. Figura 6.4 - Tensão força máxima do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 69
25. Figura 6.5 - Tensão ruptura do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 70
26. Figura 6.6 - Deformação específica na força máxima do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 70
27. Figura 6.7 - Deformação de ruptura do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 71
28. Figura 6.8 - Resistência ao Impacto para PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 72
29. Figura 6.9 - Micrografias do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% fraturados por impacto. 74
30. Figura 6.10 - Micrografias do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% fraturados por nitrogênio. 75
31. Figura 6.11 - Representação da transparência de PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%. 80

LISTA DE TABELAS

1. Tabela 2.1 - Fórmulas químicas de argilas. 8
2. Tabela 3.1 - Propriedades da montmorilonita TEC09. 43
3. Tabela 3.2 - Propriedades do Prolen XM6150K. 44
4. Tabela 3.3 - Propriedades do OREVAC CA-100. 44
5. Tabela 3.4 - Formulações dos nanocompósitos preparados pela técnica de intercalação direta da montmorilonita sódica com C16 . 46
6. Tabela 5.1 - Propriedades da Cloisite 20A. 58
7. Tabela 5.2 - Concentrações (%) das formulações de PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5%, N10%. 60
8. Tabela 6.1 - Valores dos espaçamentos basais – d(001) – para PP, P15, P30, Cloisite 20A, masterbatch e nanocompósitos. 65
9. Tabela 6.2 - Resultados dos ensaios de tração. 67
10. Tabela 6.3 – Resultados dos ensaios de resistência ao impacto. 72
11. Tabela 6.4 - Temperaturas (t°C) em função da perda de massa e resíduo a 600°C. 77
12. Tabela 6.5 - Composições de sistemas retardantes de chama e classificações pela UL-94 estudados por Lan et al (2003). 78
13. Tabela 6.6 - Medidas da razão de contraste (RC). 80

Nomenclatura

Å = Angstrom (10^{-10} metro)

cm^{-1} = número de onda

° C = graus Celsius

2Θ = dobro do ângulo definido por raios-x difratados por planos cristalinos

d = distância interlamelar

λ = comprimento de onda

nm = nanômetro (10^{-9} metro)

ABS = copoli (acrilonitrila/butadieno/estireno)

AM = anidrido maléico

DMA = análise dinâmico-mecânica

DSC = calorimetria diferencial de varredura

EVA = copoli (estireno/acetato de vinila)

EVOH = copolímero de etileno e álcool vinílico

FT-IR = infravermelho com transformada de Fourier

HDPE = polietileno de alta densidade

mmt = montmorilonita

PE = polietileno

PP = polipropileno

PA-6 = poliamida-6

PMMA = poli(metacrilato de metila)

PS = poliestireno

PP-g-AM = polipropileno graftizado com anidrido maléico

TGA = análise termogravimétrica

TPO = termoplástico poliolefinico

TPU = elastômero termoplástico

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O estudo e o desenvolvimento de novos materiais é uma das linhas de pesquisa de grande interesse, tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico. Atualmente, existe uma vasta literatura publicada relacionada ao desenvolvimento e aplicações de polímeros, materiais cerâmicos, e suas blendas e compósitos, devido ao crescimento contínuo no interesse de novos materiais.

Isso faz com que os profissionais dessa área, tendo em vista a multidisciplinaridade do estudo e desenvolvimentos de novos materiais agreguem e desenvolvam conhecimentos em diversas áreas, tais como engenharia, química, física e matemática para criação desses novos materiais, que consistem basicamente da combinação ou mistura de materiais já existentes com características estabelecidas para se obter opções que apresentem características únicas e superiores às dos materiais já existentes.

Nanotecnologia é um dos campos mais avançados e fascinantes da ciência, e tem como objetivo o desenvolvimento de novos materiais e processos baseados na manipulação da matéria em nível atômico e molecular.

As aplicações da nanotecnologia visam: aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; a criação de novos mecanismos para liberação controlada de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente dos que os disponíveis atualmente; a criação de novos materiais mais leves e resistentes do que metais e compósitos já existentes, para prédios, automóveis, aviões; além de outras inovações em desenvolvimento. Algumas aplicações da nanotecnologia que estão sendo desenvolvidas no Brasil são: aplicações em catálise, química e petroquímica, liberação controlada de medicamentos, sensores, materiais magnéticos e computação quântica (SILVA, 2002).

Nosso interesse reside em um dos mais desenvolvidos campos da nanotecnologia, o de nanocompósitos, especialmente os poliméricos contendo cargas inorgânicas como argila, alumina, sílica, dióxido de titânio, etc, e também nanotubos de carbono, ouro, prata e grafite. O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos pela dispersão de cargas com dimensões nanométricas em resinas convencionais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros, além de ser uma alternativa aos compósitos convencionais e blendas poliméricas, resultando em uma mudança na tecnologia de compósitos.

Nanocompósitos poliméricos combinam a excelente flexibilidade, baixa densidade e fácil processamento do polímero com alta resistência mecânica, rigidez e resistência ao calor dos materiais inorgânicos. Existe uma forte tendência em tornarem-se um dos mais práticos e versáteis materiais disponíveis para aplicações variadas. A uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando comparado à matriz pura e aos compósitos convencionais.

Atualmente, a nanocarga mais empregada na preparação de nanocompósitos é a argila montmorilonita com diversas matrizes poliméricas como poli(metacrilato de metila), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), poli(cloreto de vinila), copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno), entre outras e são empregados nas áreas automobilística, de embalagens, aplicações médicas, filmes anti-corrosão, materiais têxteis, sistemas de liberação controlada de drogas por polímeros, etc.

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica com argila montmorilonita organofílica de origem nacional e importada em várias concentrações, e avaliar as diferenças quanto às propriedades de processamento, morfológicas, mecânicas, térmicas e resistência à chama dos nanocompósitos com relação a matriz polimérica pura.

Embora existam vários trabalhos publicados em nível internacional há poucos trabalhos de nanocompósitos poliméricos com argilas desenvolvidos no Brasil. Os estudos estão localizados e ainda não existem relatos de aplicações de nanocompósitos nacionais.

A colaboração deste trabalho será fornecer informações sobre o processamento e comportamento de sistemas produzidos em condições muito próximas às de um nanocompósito comercial, e que podem facilmente ser expandidas para escalas industriais.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS

Compósito é definido como uma mistura heterogênea de dois ou mais componentes ligados entre si. As fases podem não ser facilmente distinguíveis a olho nu, e por isso o compósito pode ser considerado como um material homogêneo com propriedades mecânicas e físicas superiores às de cada componente individual. Um compósito é formado por um componente estrutural ou de reforço e uma matriz.

O reforço é um componente descontínuo que tem como função proporcionar resistência ao esforço, enquanto a matriz é o componente contínuo que age como meio para transferência desse esforço (MANO e MENDES, 1999).

As dimensões de uma das fases de um compósito são muito pequenas, variando entre 10 nm a poucos micrometros, e sob estas condições a fase tem propriedades melhores que do mesmo material isolado. Quando a escala microestrutural está na faixa de nanômetros refere-se ao material como nanocompósito.

Compósitos são classificados de acordo com a natureza de sua matriz, polimérica, metálica ou cerâmica.

Os compósitos são materiais conhecidos há décadas e agentes de reforço como metais, cerâmicas e fibras de vidro vêm sendo adicionadas a polímeros com o objetivo de melhorar propriedades térmicas, mecânicas e em alguns casos reduzir custo.

A fase reforçante é distinguida pela sua forma como partículas, fibras longas, fibras curtas ou placas, (KELLY e MORTENSEN, 2001).

Há décadas, teorias vêm sendo desenvolvidas para predizer as propriedades de um material compósito baseadas nas propriedades dos componentes puros e da morfologia, no entanto, embora o objetivo seja avaliar o desempenho do compósito para um conjunto de componentes, estas teorias simplesmente servem como rota para avaliação da contribuição individual de cada componente, como módulo da matriz e da carga, fração volumétrica, relação de aspecto, orientação da carga, etc.

Baseado nos trabalhos de Hermans (1967 apud FORNES e PAUL, 2003b) que generalizou a teoria de Hill (1964 apud FORNES e PAUL, 200b) que considerou uma única fibra envolvida por uma “concha” de matriz, embebida em um meio infinito assumiu as propriedades médias de um compósito, Halpin e Tsai (1969, 1976 apud FORNES e

PAUL, 2003b) desenvolveram uma teoria de compósitos para prever a tenacidade de compósitos unidirecionais em função da razão de aspecto, pois reduziram os resultados de Hermans a uma simples forma analítica adaptada a uma variedade de geometrias de carga, incluindo cargas de reforço descontínuas. Assim, os módulos longitudinal e transversal são expressos na forma geral (FORNES, 2003):

$$\frac{E}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f}$$

onde

E = módulo de Young do compósito

E_m = módulo de Young da matriz

ζ = parâmetro de forma dependente da geometria da carga e direção do carregamento

ϕ_f = fração volumétrica da fase reforçante

e η é dado por:

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

onde

E_f = módulo de Young da fase reforçante

Ashton et al (1969 apud FORNES e PAUL, 2003b) baseado em cálculos de elementos finitos bi-dimensional de Foye (1966 apud FORNES e PAUL, 2003b) para compósitos reforçados com fibras quadradas descontínuas, determinou que $\zeta = 2(a/b)$ forneceu boa concordância para módulo longitudinal, E_{11} , onde a é o comprimento e b a espessura da fibra. O módulo transversal, E_{22} , perpendicular à direção da fibra, se mostrou relativamente insensível à relação de aspecto, podendo ser aproximado por $\zeta = 2$.

Quando $\zeta \rightarrow 0$, a teoria Halpin-Tsai converge ao inverso da regra de misturas,

$$\frac{1}{E} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f}$$

Ao contrário, quando $\zeta \rightarrow \infty$ a teoria se reduz a regra de misturas,

$$E = \phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m$$

As equações de Halpin-Tsai conservam a mesma forma para fibras cilíndricas descontínuas e reforços de formas lamelar, como fitas ou placas retangulares, porém para fitas e placas retangulares nos cálculos dos módulos E_{11} e E_{22} , ζ é (l/t) e (w/t) , respectivamente, onde l é o comprimento, w a largura e t a espessura da fase dispersa.

Os compósitos podem conter interações e materiais largamente diferentes, o que possibilita a geração de materiais com propriedades especiais e controladas. Suas principais limitações estão relacionadas a custo, ao desafio de reciclagem e moldagem, no entanto, essas limitações são freqüentemente compensadas por ganhos no desempenho do material (FORNES, 2003).

2.2 NANOCOMPÓSITOS

2.2.1 Considerações gerais

Nanocompósitos são uma nova classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos que começaram a ser estudados na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila (BOURBIGOT, DEVAUX e FLAMBARD, 2002). Nesses sistemas uma carga, geralmente uma argila, está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; BEYER, 2002).

Os nanocompósitos podem ser distinguidos em vários tipos de acordo com as dimensões da nanocarga (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; SCHMIDT, SHAH e GIANNELIS, 2002; LUO e DANIEL, 2003):

- zero-dimensional: as nanopartículas possuem as três dimensões na ordem de nanômetros e são consideradas isodimensionais;
- uni-dimensional: as nanopartículas têm duas dimensões em escala nanométrica e a terceira em escala maior que forma estruturas alongadas chamadas de nanofibras ou nanotubos, por exemplo, nanotubos de carbono;
- bi-dimensional: neste caso, as nanopartículas tem forma de lâminas ou nanocamadas, com espessura que varia de um a poucos nanômetros, mas com comprimento de centenas a milhares de nanômetros;

Devido ao caráter nanométrico esses materiais têm propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores as de um compósito convencional, por ter uma larga área

superficial (interface) por unidade de volume e são muito interessantes do ponto de vista tecnológico sendo empregados em diversas áreas, incluindo embalagens, indústrias automotivas, aeroespaciais e eletrônicas e em aplicações biotecnológicas (SCHMIDT, SHAH e GIANNELIS 2002; GORRASI et al, 2003a; LUO e DANIEL, 2003).

2.2.2 Estruturas dos nanocompósitos

As estruturas adquiridas pelos nanocompósitos dependem da natureza dos componentes usados: polímeros, tipos de argila, cátion orgânico, e também do método de preparação empregado.

Existem três principais tipos de estruturas que estão apresentadas na Figura 2.1, e que podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica (LeBARON, WANG e PINNAVAIA 1999; KRISHNAMOORTI e YUREKLI 2001; BEYER, 2002):

- **Estrutura de fase separada:** é obtida quando o polímero não intercala as camadas das argilas, então a distância entre as camadas permanece a mesma, h_0 e as propriedades são as mesmas de um microcompósito convencional;
- **Estrutura intercalada:** formada quando uma ou mais cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, aumentando a distância h_0 para h formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional;
- **Estrutura esfoliada ou delaminada:** a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica. Esta configuração é de particular interesse porque maximiza as interações polímero-argila e leva a significantes melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.

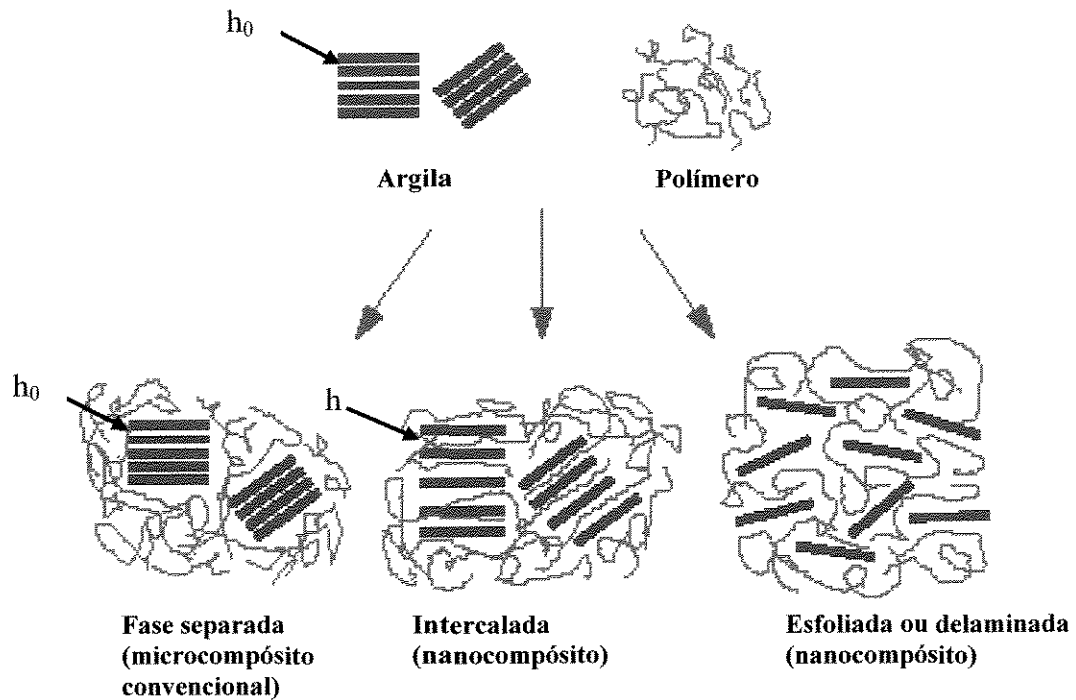


Figura 2.1 - Estruturas dos Nanocompósitos

Há também uma estrutura parcialmente esfoliada e intercalada onde há camadas esfoliadas e agregados intercalados aleatoriamente distribuídos na matriz (LUO e DANIEL, 2003).

2.2.3. Argilas

As argilas empregadas na preparação dos nanocompósitos podem ter origem natural ou sintética. As de origem natural incluem a montmorilonita e outras esmectitas, e as sintéticas fluorohectorita, fluoromica, etc.

A mais comumente usada é a montmorilonita, argila que tem sua origem da erosão da cinza vulcânica e na sua forma original é denominada como bentonita e apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como primeira etapa para preparação do nanocompósito. A montmorilonita é de origem natural, tem elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de

argila), suas partículas tem resistência a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e atrito do processo de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada.

Além da montmorilonita, a hectorita e a saponita que são argilas do grupo esmectita também são empregadas em nanocompósitos, cujas fórmulas químicas estão apresentadas na Tabela 2.1,

Tabela 2.1 - Fórmulas químicas de argilas

ARGILA	FÓRMULA QUÍMICA
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M= cátion trocável; x= grau de substituição isomórfica, entre 0,5 e 1,3.

Essas argilas pertencem ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, e conforme mostrado na Figura 2.2, são compostas por estruturas constituídas por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica que se mantém unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas (SANTOS, 1989).

As camadas estruturais apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários microns. Essas camadas se empilham devido atrações de Van der Waals e entre essas camadas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias. Na montmorilonita e outras argilas do grupo esmectita ocorrem substituições isomórficas, ou seja, substituições entre os elementos constituintes das argilas como Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ , o que leva à formação de cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions neutralizantes como Na^+ , Ca^{2+} ou K^+ , que residem nas galerias e não estão fixados irreversivelmente, podendo ser trocados por outros cátions (SANTOS, 1989; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; GORASSI et al, 2003a).

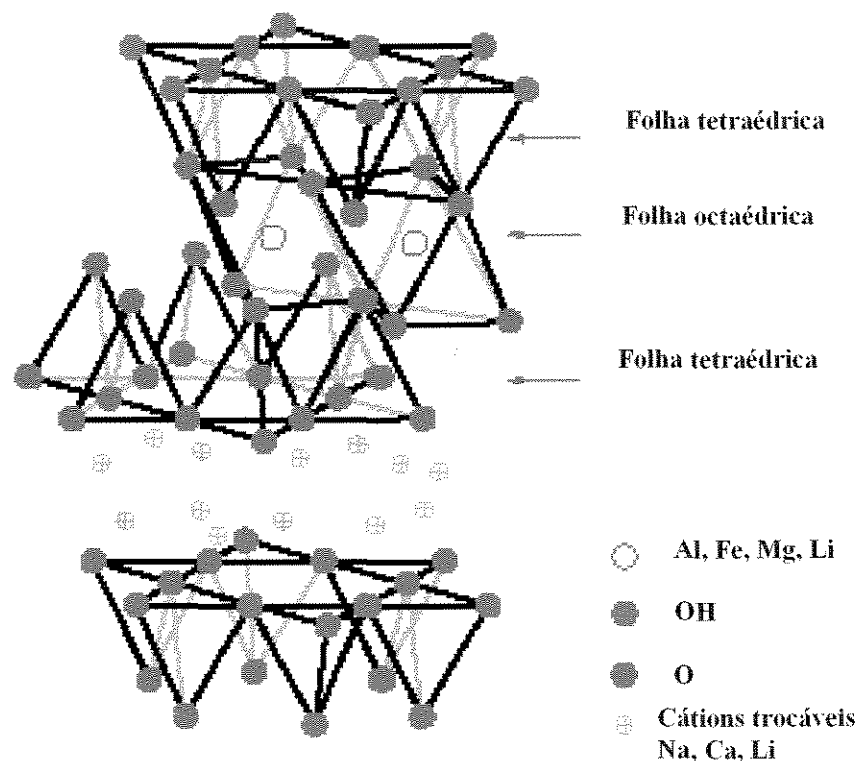


Figura 2.2 - Representação molecular da montmorilonita mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias (EDSER, 2002)

As argilas tendem a ser hidrofílicas e os polímeros organofílicos o que impede uma boa dispersão da argila na matriz polimérica. No entanto, a compatibilização entre as superfícies da argila e do polímero pode ser feita através da modificação superficial da argila com surfactantes catiônicos, como alquilamônio ou alquilfosfônio, onde ocorre a substituição dos cátions trocáveis, geralmente Na^+ (por ser monovalente sua troca é mais fácil do que os cátions divalentes e os trivalentes) por cátions orgânicos de cadeias longas, o que torna a argila organofílica além de proporcionar a expansão entre as galerias, facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas (GORASSI et al, 2003b; ZHENG e WILKIE, 2003a). Um esquema da troca de íons em argila é representado na Figura 2.3. A Figura 2.3a ilustra uma argila antes de ser submetida ao processo de troca de cátions, cujos pontos representam os cátions trocáveis e a Figura 2.3b após a troca de cátions com maior distância entre as camadas devido aos cátions orgânicos de cadeias longas estarem

entre as camadas. Essas argilas organicamente modificadas são chamadas de argilas organofílicas.

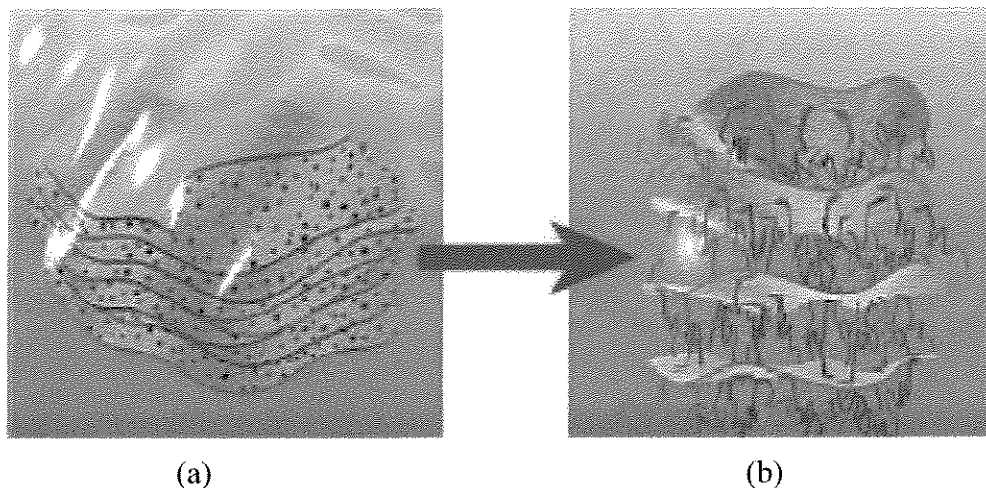


Figura 2.3 – Esquema de troca de íons em argilas: a) argila com cátions trocáveis; b) argila organofílica (FISCHER, 2003)

2.2.4 Preparação dos nanocompósitos

Há várias metodologias para se preparar nanocompósitos, sendo que em geral quatro técnicas têm sido empregadas (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; BEYER, 2002; ZHU et al, 2002):

- **Esfoliação-adsorção:** a argila é esfoliada em camadas com o uso de um solvente em que o polímero (ou prepolímero no caso de matriz polimérica termofixa) é solúvel. As forças que mantêm as camadas de argila juntas são fracas, assim o material pode ser facilmente disperso em solvente adequado e o polímero é adsorvido nessa estrutura esfoliada e quando o solvente é evaporado essas superfícies se reúnem. No entanto, não é um método adequado para ser empregado em escala industrial devido a grandes quantidades de solvente requeridas.

Zheng e Wilkie (2003a) prepararam nanocompósitos intercalados de poliestireno e argila montmorilonita organicamente modificada contendo fosfato empregando o solvente clorofórmio.

Nanocompósitos intercalados de poli(ácido láctico) com montmorilonita e com mica modificadas organicamente foram preparados por Chang et al (2003) pela técnica de esfoliação com solvente N,N-dimetil acetamida.

Cipes, Saltzman e Giannelis (2003) empregaram a técnica solução-*casting* na preparação de nanocompósitos de poli(etileno-co-vinil acetato) (EVAc) com montmorilonita carregados com dexametasona.

Yu et al (2004) desenvolveram nanocompósitos de poliimida e argila montmorilonita preparados por imidização, seguida por dispersão das camadas de argila dentro da matriz polimérica via técnica de dispersão por solução, mostrando que este tipo de nanocompósito pode ser obtido com sucesso por esta técnica.

- Polimerização intercalativa *in situ*: a argila é inchada entre o monômero líquido ou em uma solução monomérica, o monômero migra para dentro de galerias da argila e então ocorre a polimerização entre superfícies intercaladas. A reação de polimerização pode ser iniciada por calor, radiação ou por um iniciador adequado. Dentro desta técnica a fotopolimerização pode ser empregada com sucesso para produzir materiais na forma de filmes, e neste caso a técnica de cura UV que é bastante conhecida garante um processo rápido e “ecologicamente correto”.

A técnica de polimerização intercalativa *in situ* foi utilizada por Dietsche et al (2000) para intercalar bentonita organofílica em matriz de acrílico consistindo de copolímeros de metacrilato de metila (MMA)/n-dodecil metacrilato (LMA).

A incorporação de montmorilonita modificada por ácido 12- aminododecanóico em matriz de nylon-6 foi realizada por Liang et al (2001) durante o processo de polimerização *in situ*, onde nanocompósitos de estrutura esfoliada foram formados apresentando alto desempenho das propriedades mecânicas e de barreira para concentrações de 8% de argila.

Após várias tentativas para se obter nanocompósitos esfoliados de poliimida e argila organofílica, incluindo simples mistura de poliimida e argila em solução seguida por processo de ultra-som e preparação de poli (ácido amida) de alto peso molecular na presença de argila organofílica e N-metil-pirrolidona, Delozier et al (2002) encontraram o melhor resultado na polimerização *in situ*, onde um significativo grau de dispersão da argila na matriz foi obtido.

Bongiovanni et al (2003) empregaram o processo de fotopolimerização para preparar nanocompósitos de montmorilonita com matriz epóxi e obtiveram nanocompósitos transparentes e de morfologia esfoliada.

- **Intercalação do fundido:** nesta técnica a argila é misturada ao polímero no estado fundido. Se as camadas superficiais da argila são compatíveis o polímero pode mover-se dentro de espaços entre camadas de argila e formar nanocompósitos esfoliados ou intercalados. A intercalação por fusão é o método mais empregado em escala industrial, por ser versátil e mais adequado do ponto de vista ambiental porque não utiliza solventes.

Hasegawa et al (2000) prepararam nanocompósitos de polipropileno graftizado com anidrido maléico e montmorilonita organofílica por extrusão de dupla rosca e monocamadas da argila foram dispersas e esfoliadas na matriz.

Nan et al (2001) obtiveram estruturas intercaladas em nanocompósitos de polipropileno graftizado com anidrido maléico e montmorilonita organofílica via processo de extrusão de dupla rosca.

Yasmin, Abot e Daniel (2003) utilizaram uma calandra para misturar nanopartículas de montmorilonita em resina epóxi e a técnica foi altamente eficiente proporcionando alto nível de esfoliação e dispersão em curto período de tempo.

Nanocompósitos de poli(metacrilato de metila), polipropileno e polietileno com argilas modificadas contendo oligômero de estireno ou metacrilato foram produzidas por Su, Jiang e Wilkie (2004) em um reômetro de torque. O uso de argila contendo estireno permitiu a mistura direta da argila com o polipropileno, sem uso de compatibilizante anidrido maléico geralmente empregado na preparação desses nanocompósitos.

Em 2003, Hasegawa et al relataram uma nova técnica de preparação de nanocompósito de nylon-6 com uma mistura semifluida de montmorilonita sódica e água. Neste processo a mistura de montmorilonita e água com nylon-6 foi feita por extrusão seguida pela remoção de água. Com esse processo as camadas de argila foram homogeneamente dispersas e esfoliadas em nível nanométrico na matriz.

- **Síntese *template*:** nesta técnica os silicatos são formados *in situ* em uma solução aquosa contendo o polímero e os “blocos de construção do silicato”. Tem sido largamente usada para síntese de nanocompósitos baseados em hidróxidos de camada dupla, mas é pouco desenvolvida para argilas.

2.2.5 Propriedades dos nanocompósitos

Os nanocompósitos de polímeros e argilas têm recebido considerável atenção nos últimos anos por apresentarem melhoria em suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas com o uso de pequenas quantidades de argila - na faixa de 1 a 10% - quando comparado aos compósitos convencionais que contêm de 20 a 35% de carga e aos polímeros puros.

As propriedades que melhoram significativamente são:

2.2.5.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas mais significativas são tração, compressão, flexão e fratura e tem recebido muita atenção dos pesquisadores. A melhoria dessas propriedades é observada desde o trabalho realizado por pesquisadores da Toyota nos anos 80 com nanocompósitos de poliamida-6 com 5% de argila, que mostraram um aumento de 40% em resistência a tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, enquanto a temperatura de distorção de calor aumentou de 65 para 152°C (CHIGWADA e WILKIE, 2003).

Atualmente, há bastante informação disponível mostrando que a maioria das propriedades mecânicas dos polímeros melhoram com a presença de pequenas concentrações de argila.

2.2.5.2 Propriedades de barreira

As propriedades de barreira estão relacionadas à permeabilidade e resistência a vapores e a solventes e são bastante estudadas para área de embalagens.

Segundo o modelo de Bharadwaj (2001) sobre propriedades de barreira em nanocompósitos de polímero-argila, a presença da carga introduz um tortuoso e longo caminho para a difusão do penetrante e com isso a redução de permeabilidade. A Figura 2.4 ilustra um esquema comparativo entre caminhos formados por um compósito convencional e nanocompósito.

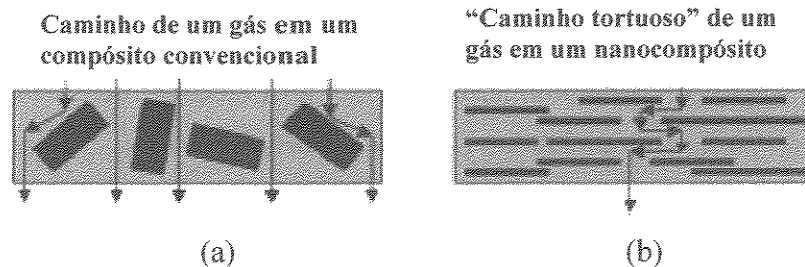


Figura 2.4 - Comparação entre os caminhos formados por a) compósitos convencionais e b) nanocompósitos (RAY e OKAMOTO, 2003)

Gorassi et al (2003a) investigaram as propriedades de transporte de diclorometano e n-pentano em nanocompósitos de polipropileno sindiotático com montmorilonita e polipropileno graftizado com anidrido maléico, para concentrações entre 5 e 20% de argila, através do método microgravimétrico e observaram que a sorção de diclorometano e n-pentano foi reduzida em relação à matriz pura, mas não apresentou diferenças significativas entre diferentes concentrações de argila. O coeficiente de difusão a concentração zero, D_0 , também reduziu com a quantidade de argila. A permeabilidade para ambos vapores foi reduzida. No caso do diclorometano ocorreu uma redução linear até a concentração de 10% de argila, e entre 10 a 20% foi atingido um platô, enquanto para o n-pentano, uma significativa redução da permeabilidade foi alcançada até a concentração de 5%, mas entre 5 e 20% ocorreu uma redução linear. Esses resultados mostram que em ambos os casos uma melhoria nas propriedades de barreira foi obtida pela redução da difusão das moléculas permeantes.

Gorassi et al (2003b) também avaliaram propriedades de barreira a vapor de água e diclorometano em microcompósitos de poli(caprolactona) com montmorilonita sódica e nanocompósitos de poli(caprolactona) e montmorilonita modificada organicamente. A quantidade de água adsorvida em ambos micro e nanocompósitos aumenta com a quantidade de montmorilonita, particularmente para microcompósitos obtidos de montmorilonita sódica, indicando que a argila possui sítios específicos em que as moléculas de água são adsorvidas. Com relação ao coeficiente de difusão à concentração zero D_0 , microcompósitos e nanocompósitos intercalados apresentaram valores muito próximos aos da matriz pura, enquanto estruturas esfoliadas mostraram valores mais baixos, mostrando que somente as estruturas esfoliadas formaram uma barreira ao caminho de moléculas

hidrofílicas. Curvas de sorção foram similares para a poli(caprolactona), mostrando que sítios específicos da montmorilonita não são ocupados por diclorometano. Os parâmetros de difusão dos microcompósitos ficaram muito próximos aos da matriz, enquanto nanocompósitos esfoliados também apresentaram valores mais baixos. Os parâmetros de difusão também foram menores nas estruturas intercaladas, confirmando que para solventes orgânicos, não é a quantidade de argila sozinha, mas o tipo de dispersão do componente inorgânico na matriz polimérica que é importante para melhorar as propriedades de barreira. Gorassi et al (2003b) sugeriram que em estruturas ordenadas moléculas de água podem pular de um sítio para outro de camadas inorgânicas, enquanto isto não é possível para moléculas orgânicas que não são adsorvidas em sítios específicos.

2.2.5.3 Propriedades térmicas, aumento da estabilidade térmica e retardância à chama

O aumento da estabilidade térmica e a capacidade de retardância à chama são propriedades altamente interessantes obtidas a uma baixa concentração de carga.

A criação de materiais retardantes de chama tem sido feita com o objetivo de reduzir os perigos causados em um incêndio, onde a fumaça e os gases tóxicos são a principal causa de mortes em incêndios (GILMAN, KASHIWAGI e LICHTENHAN, 1997).

Segundo Marosi et al (2002), o uso de polímeros tem se tornado cada vez mais extensivo, e a subestimada retardância à chama já levou a dramáticos casos de incêndio com muitas mortes. Na Europa e EUA morrem, respectivamente em torno de 5000 e 4000 pessoas vítimas de incêndio ao ano. (BEYER, 2002).

A ação retardante à chama em polímeros pode ser obtida através do uso de polímeros intrinsecamente retardantes à chama como PVC ou fluoropolímeros ou aditivos com compostos halogenados. No entanto, atualmente tem sido dada ênfase para o desenvolvimento de polímeros “ecologicamente corretos”, e na área de retardantes de chama intensas pesquisas são realizadas para substituir retardantes do tipo halogênio por compostos não halogenados, pois os compostos halogenados apesar de serem muito efetivos e versáteis retardantes de chama mostram efeitos negativos uma vez que a fumaça produzida é tóxica e densa, asfixia as pessoas e causa prejuízos a equipamentos caros (MODESTI e LORENZETI, 2002; KIM et al, 2003).

Outra rota é o uso de alumina trihidratada ou hidróxido de magnésio em concentrações acima de 60% na matriz polimérica para alcançar o efeito retardante de chama adequado, porém esse nível de concentração tem as desvantagens da alta densidade e falta de flexibilidade dos produtos finais, além de comprometer as propriedades mecânicas e ocasionar problemas na mistura e extrusão. Compostos fosfóricos ou sistemas intumescentes não desenvolvem fumaça tóxica e também podem ser empregados como proteção a chama, mas os sistemas intumescentes são relativamente caros e o uso é restrito a aplicações elétricas (BEYER, 2002; MODESTI, 2002).

Pesquisas feitas em nanocompósitos de polímero e argila mostram que a argila como aditivo não degrada as propriedades físicas do sistema, e sim traz melhorias a essas propriedades além de não aumentar a quantidade de monóxido de carbono e fuligem produzida durante a combustão do material.

As nanopartículas de argila quando são introduzidas na matriz polimérica na forma esfoliada ou intercalada se acumulam na superfície do polímero quando ocorre a combustão e formam uma barreira que pode agir como isolante ou barreira ao transporte de massa. Esse modelo foi proposto por Gilman, Kashiwagi e Lichtenhan (1997), que observaram uma redução do escape dos produtos voláteis gerados na decomposição de nylon-6.

Embora seja uma área em desenvolvimento, diversos polímeros como EVA, PE, PP, PS, PVC, ABS, PMMA, PA-6 estão sendo empregados em nanocompósitos com argilas como cargas, demonstram consideráveis melhorias nas propriedades e são sistemas retardantes de chama altamente importantes.

2.2.5.4 Propriedades óticas

Nanocompósitos à base de montmorilonita exibem uma maior transparência quando comparados com compósitos tradicionais, porque as camadas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento da luz visível, e se forem adequadamente orientadas não desviam ou refletem luz, característica desejável na área de embalagem.

2.2.5.5 Outras propriedades

Dependendo do tipo de material polimérico empregado, os nanocompósitos podem exibir propriedades interessantes de condutividade iônica, controle de expansão térmica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000) e também significativa melhoria da biodegradabilidade (RAY e OKAMOTO, 2003).

2.2.6 Aplicações

Os nanocompósitos começaram a ser desenvolvidos nos anos 80 e em 1990, o Toyota Central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura de poliamida e argila montmorilonita, com aumentos significativos nas propriedades mecânicas, de barreira e resistência térmica em relação ao polímero puro. A Toyota em 1995 foi a primeira empresa a utilizar esse nanocompósito em parte de um dos seus carros populares, e depois licenciou sua patente de tecnologia de produção de nanocompósitos à base de montmorilonita para empresas como a Nanocor e Ube Technologies.

Com a evolução da tecnologia de compatibilização da montmorilonita com várias matrizes poliméricas e o desenvolvimento de produção de nanocompósitos durante o processo de extrusão, a partir de 1999, ocorreu um aumento da disponibilidade de nanocompósitos em escala mundial.

Diversas pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos vêm sendo realizadas atualmente, focadas principalmente na área automobilística e de embalagem.

Na área automobilista o objetivo é a melhoria das propriedades mecânicas e a redução de peso, devido a menor concentração de carga requerida no compósito, característica importante também em aplicações militares e aeroespaciais, sem perder de vista o aspecto econômico. Aplicações na área automobilística feitas com reforços de vidro ou minerais com concentrações de carga na faixa de 15-50% em massa têm um aumento das propriedades mecânicas e de estabilidade térmica, mas comprometem o processamento quando são empregadas poliolefinas e inevitavelmente geram produtos de alta densidade (QIAN, CHO e LAN, 2001).

Na área de embalagem a aplicação de nanocompósitos visa à melhoria das propriedades de barreira a gases para filmes e embalagens rígidas. Outra aplicação interessante na área de embalagem é a utilização de nanocompósitos para redução de carga estática em embalagens para produtos inflamáveis.

Camada barreira em garrafas PET com estrutura multicamada para cerveja, filmes de poliamida para embalagem de produtos sensíveis a oxidação, aplicações automotivas de poliamida reforçada são nanocompósitos já disponíveis comercialmente.

Em 2001 a General Motors anunciou a primeira aplicação automotiva externa de nanocompósito de polipropileno-argila em estribo para duas de suas vans modelo 2002 (GMC Safari e Chevrolet Astro). Esta foi a primeira aplicação automotiva externa baseada em plásticos de *comodities*, como polipropileno, polietileno, ou poliestireno e ABS, em substituição ao material convencional reforçado com talco (EDSER, 2002). Em 2004 a GM expande o uso de nanocompósitos em frisos laterais no Chevrolet Impala, e atualmente, está usando em torno de 540.000 lb por ano (STEWART, 2004).

A Honeywell em setembro de 2001 disponibilizou uma linha comercial de nanocompósitos de nylon-6 destinado a aplicações de embalagem e que podem ser moldados por injeção para produzir partes rígidas para automóveis, bens de consumo e aplicações industriais (EDSER, 2002).

A Bayer com a marca comercial Durethan®, também oferece nanocompósitos de poliamida 6, com diferentes níveis de barreira a gases, cujas aplicações são propostas para filmes multicamadas de alta barreira a gases para embalagens e filmes de proteção para aplicações médicas e anticorrosão (LEAVERSUCH, 2001).

A Nanocor possui a linha de argilas Nanomer® e nanocompósitos a base de poliamida 6 ou de poliamida MXD6 (meta-xilileno adipamida), e também disponibiliza de nanocompósito de poliamida de alta barreira para uso em embalagens de PET com estrutura multicamada que permite melhor adesão ao PET que as resinas tradicionais. A marca comercial é Imperm®, e este nanocompósito consiste de montmorilonita dispersa em resina de poliamida semicristalina (MXD6) e permite a fabricação de frascos de alta barreira e transparência, aliando propriedades de barreira ao oxigênio e ao gás carbônico.

Nanocompósitos de EVOH com aplicações propostas para embalagens multicamadas e como camada barreira a compostos orgânicos em tanques de combustível, também estão sendo desenvolvidos pela Nanocor, e segundo a empresa a permeabilidade do EVOH ao oxigênio é reduzida em 66-80% com a adição de argila organofílica, na faixa

de 50-80% de umidade relativa. (LEAVERSUCH, 2001). A PolyOne também tem uma aliança com a Nanocor e produz masterbatches para poliolefinas, TPO, TPU, SEBS e EVA com a linha Nanomer® com a marca Nanoblend™ (STEWART, 2004).

Nanocompósitos também limitam emissões de gasolina, metanol e solventes. Ube América está desenvolvendo nanocompósitos como barreira para sistemas automotivos, contendo nylon 6 e 6/66 e argila, sendo que nylon 6 com argila apresenta permeabilidade à gasolina cerca de cinco vezes menor que nylon 6 não modificado. A Ube também desenvolveu uma linha de barreira co-extrudada usando nylon 6/66, com nome comercial Ecobesta (LEAVERSUCH, 2001).

Bourbigot, Devaux e Flambard (2002) tendo em vista os perigos que um incêndio representa para os materiais têxteis e que materiais disponíveis no mercado como Pyrovatex® e Proban® fornecem retardância à chama, com efeito permanente, mas levam a problemas como perda de propriedades mecânicas, odor etc, preparou multifilamentos de nanocompósitos de poliamida-6 e montmorilonita Cloisite 30B, e avaliou que esse material na forma de tecido apresenta uma redução de 40% na taxa de liberação de calor em comparação a poliamida-6 pura. Com isso eles acreditam que esses sistemas oferecem uma nova e promissora alternativa para materiais têxteis retardantes à chama, com efeito, permanente e de custo relativamente baixo, além de manter as propriedades básicas de materiais têxteis.

Nanocompósitos para aplicações em baterias de lítio, contendo óxido de polietileno intercalado com hectorita-lítio sintética estudados por Sandi et al (2003), apresentaram condutividade de $4,324 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, valor que sugere que estes materiais são possíveis candidatos a eletrólito polimérico em células de lítio no estado sólido.

Membranas de nanocompósito de Nafion/montmorilonita para células de combustível a metanol foram preparadas por Jung et al (2003) e submetidas a vários testes que mostraram que o desempenho da membrana de nanocompósito foi melhor do que o da membrana de Nafion comercial operando a alta temperatura.

Revestimento para aplicações de imagens também é uma área potencial. Nanocompósitos preparados com argila e poli(vinil pirrolidona) como camadas receptoras para a impressão de mídia a jato de tinta preenche os critérios de alta qualidade, secagem rápida das imagens formadas em uma grande variedade de substratos (MAJUMDAR, BLANTON e SCHWARK, 2003).

A difusão controlada de drogas através de uma matriz é a base para muitas aplicações de sistemas de liberação de drogas controlada por polímeros, e tem sido encontrado que variações na resistência mecânica de polímeros têm frequentemente influência nesses sistemas de liberação controlada. Para analisar a influência de nanocompósitos na liberação controlada Cipes, Saltzman e Giannelis (2003) prepararam nanocompósitos de poli (etileno-co-vinil acetato) (EVAc), um polímero biocompatível, com argila montmorilonita e carregaram com dexametasona, um corticosteróide sintético usado para reduzir edemas cerebrais associados com tumores ou para reduzir a resposta inflamatória de materiais implantados. Estudos da liberação de dexametasona mostraram que a presença de argila reduziu a taxa de liberação da droga, e com relação à propriedades mecânicas o módulo de elasticidade aumentou, ambos em função da fração volumétrica de argila no nanocompósito, bem como a razão de aspecto. Esses materiais apresentaram características adequadas de liberação de droga controlada e aumento das propriedades mecânicas, resultando em uma nova classe de materiais que são econômicos, versáteis, fornecem liberação controlada e são biologicamente seguros.

Park et al (2004) estudaram nanocompósitos baseados em poli(di-octilfluoreno) e mica, que age como nanocamadas dielétricas para materiais que emitem eletroluminescência azul, e sugerem que esses materiais são candidatos promissores com boa estabilidade térmica e alta eficiência para serem empregados como dispositivos emissores de luz.

Foster Corp, Nobel Polymers, Triton Systems, Inc., RTP Company, Dow Wires & Cable Compounds, U.S. Global Nanospace, Inc., Nanophase Technologies Corp e Atlanna Chemie AG, Owens Corning, Zyvex Corp e DSM Somos são empresas que também estão trabalhando com nanocompósitos com aplicações em diversos segmentos (STEWART, 2004).

O mercado corrente para nanocompósitos baseados em polímeros é ainda pequeno, com uso global na faixa de poucas mil toneladas, mas estima-se que esse mercado cresça e que em 2010 o uso de nanocompósitos chegue a milhões de toneladas ao ano e estão avaliadas em 4 bilhões de dólares (EDSER, 2002).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

2.3.1 Caracterização estrutural

2.3.1.1 Difração de raios-x

A difração de raios-x é uma técnica que permite determinar as estruturas internas de materiais cristalinos. Nesta técnica um filamento metálico é aquecido por uma diferença de potencial e emite elétrons para um alvo que absorve a energia desses elétrons e reemitem essa energia como radiação X que é então utilizada para os estudos cristalográficos. Quando um cristal é exposto a um feixe monocromático de raios-x, cada cela unitária produz um efeito de difração dos raios-x, quando as unidades constituintes da cela unitária estiverem paralelas aos raios incidentes, sendo que o caminho seguido pela radiação X difratada deve ter o mesmo comprimento para todos os átomos de um dado plano (h, k, l) do retículo cristalino.

Com o auxílio da Lei de Bragg, usando raios-x de λ conhecido, medindo-se ângulo θ , calcula-se d para um dado grupo de planos cristalinos de igual valor de d . A lei de Bragg é expressa pela equação (SANTOS, 1989; RUSSEL, 1994):

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

onde :

n = número inteiro positivo

λ = comprimento de onda dos raios-x

d = distância entre camadas adjacentes de átomos

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos

Na literatura recente a difração de raios-x é a principal técnica empregada para identificar estruturas intercaladas e esfoliadas de nanocompósitos, pela determinação da distância entre camadas.

O termo intercalação descreve o caso em que uma pequena quantidade de polímero intercala o espaço entre as placas da argila, causando uma separação menor que

20-30 Å entre as placas, enquanto a esfoliação é considerada quando o polímero separa as placas de argila de 80-100 Å ou mais (FORNES, 2003a).

Liu e Wu (2001) sugeriram uma nova classe de argila organofílica tratada com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato tendo espaçamentos entre camadas maiores que a tratada somente com alquilamônio. Resultados de difração de raios-x mostraram picos de 1,24 nm para a argila sódica, 1,96 nm para a argila tratada com alquilamônio e 2,98 nm para a argila co-intercalada com epoxipropil metacrilato, conforme mostrado na Figura 2.5.

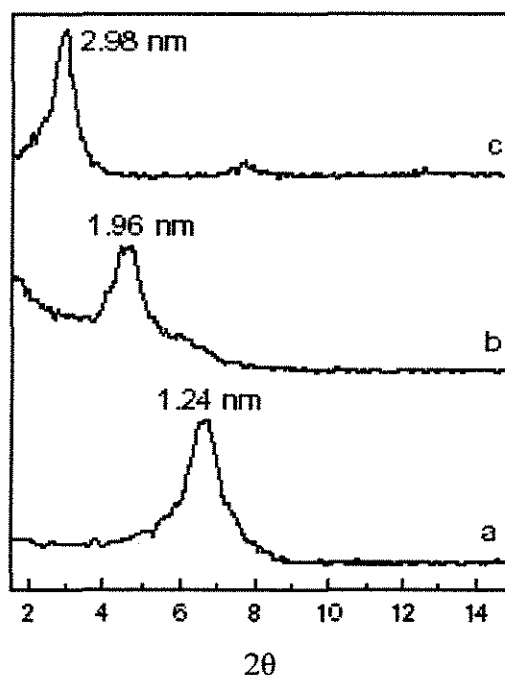


Figura 2.5 - Difratomogramas de raios-x obtidos por Liu e Wu (2001) para argilas: a) argila sódica b) argila organofílica intercalada com alquilamônio c) argila organofílica intercalada com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato

Liu e Wu (2001) também prepararam nanocompósitos com polipropileno e 5% de argila organofílica que foi obtida no tratamento com alquilamônio e observaram que o PP não intercala a argila por ser um polímero apolar e a argila conter grupos polares. Em nanocompósitos preparados com a argila organofílica co-intercalada com epoxipropil metacrilato foram observados os seguintes espaçamentos basais de acordo com a concentração de argila empregada: 4,92 nm com 1%, 5,09 nm com 3%, 4,61 nm com 5% e

4,75 nm com 7%, o que evidencia a intercalação dos nanocompósitos, conforme mostrado na Figura 2.6.

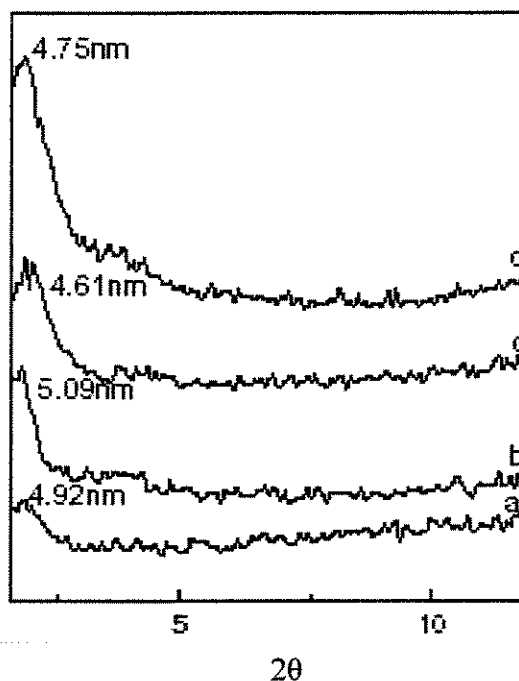


Figura 2.6 – Difrátogramas de raios-x obtidos por Liu e Wu (2001) para nanocompósitos com polipropileno em função da concentração de argila organofílica obtida pelo tratamento com alquilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato: a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 7%

Nan et al (2001) prepararam nanocompósitos de PP graftizado com anidrido maléico e argila organofílica usando processo de extrusão, contendo 2, 4 e 7,5 % de argila e empregou a técnica de difração de raios-x para medir espaçamentos basais da argila e dos nanocompósitos na faixa de $2\theta = 1-10^\circ$. Observaram uma variação de 2,31 nm da argila para 2,89 nm para o nanocompósito contendo 7,5 % de argila, o que mostra que uma estrutura intercalada foi formada.

Park et al (2002) utilizaram a técnica de difração de raios-x para avaliar o efeito do tratamento de montmorilonita com cloreto de dodecilamônio e a dispersão da argila modificada organicamente em nanocompósitos de epóxi/argila preparados pela técnica de polimerização *in situ*. O espaçamento interlamelar da argila correspondendo ao plano (001) aumentou de 10,33 Å ($2\theta = 8,55^\circ$) da argila não tratada para 18,21 Å ($2\theta = 4,85^\circ$), o que comprova a troca dos cátions alquilamônio pelos cátions da argila, no entanto, os

nanocompósitos contendo 4% de organoargila não apresentaram pico de difração característico, o que indica a formação de uma estrutura completamente esfoliada.

Nanocompósitos de poliestireno, poliestireno de alto impacto, terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, polipropileno e polietileno foram preparados por Zheng e Wilkie (2003b) usando as argilas Cloisite 30B e 15A fornecidas pela Southern Clay Products com a adição de poli(caprolactona) como agente compatibilizante. Os nanocompósitos preparados com os cinco tipos de polímero e a argila Cloisite 30B não apresentaram picos de difração, enquanto os nanocompósitos preparados com a argila Cloisite 15A apresentaram picos de difração para todos os polímeros. Baseados nesses traços de difração de raios-x são sugeridas estruturas esfoliadas para os nanocompósitos formados com a argila 30B e intercaladas para os que contêm a argila 15A.

Chigwada e Wilkie (2003) prepararam nanocompósitos retardantes de chama com montmorilonita Cloisite 10A fornecida pela Southern Clay Products e tricresilfosfato com polistireno pela técnica de polimerização do estireno e encontraram espaçamentos basais de 3,5 nm em composições com o fosfato e sem o fosfato, concluindo que estruturas intercaladas podem ser obtidas para esses sistemas contendo argila e fosfato.

Xu et al (2003) empregaram o método de intercalação do fundido na preparação de nanocompósitos de polipropileno, polipropileno graftizado com anidrido maléico e montmorilonita modificada organicamente e usaram a difração de raios-x para investigar o efeito de intercalação nos compósitos. Os espaçamentos entre camadas variaram de 1,90 nm para a montmorilonita, 1,92 nm para a composição de polipropileno e montmorilonita a 3,84 nm da composição de polipropileno, polipropileno graftizado com anidrido maléico e montmorilonita, o que sugere que um nanocompósito de estrutura intercalada foi formado com adição de polipropileno graftizado com anidrido maléico e que isso seja devido a forte interação entre grupos polares do anidrido maléico com a argila. No entanto, para a composição de polipropileno e montmorilonita a variação foi mínima, o que indica que PP por ser apolar não interage com a argila organofilica.

2.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica em que elétrons são acelerados de um canhão e encaminhados para a amostra por lentes condensadoras. Um sistema de formação de imagem focaliza os elétrons transmitidos pela amostra para formar uma imagem eletrônica aumentada e então a transmite para um sistema de conversão de imagem que a registra na forma de micrografia.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite analisar de forma qualitativa a estrutura interna, distribuição espacial de várias fases e defeitos estruturais através da visualização direta e complementa resultados obtidos por difração de raios-x, o que permite identificar a exata morfologia do nanocompósito.

Hasegawa et al (2000) observaram em micrografias de nanocompósitos de polipropileno graftizado com anidrido maléico e montmorilonita modificada com sal octadecilamônio preparados por extrusão de dupla rosca, linhas escuras que são seções transversais de camadas de argila com espessura de 10 Å, o que demonstra que as camadas de argila foram esfoliadas e dispersas em monocamadas na matriz.

Riva et al (2002) confirmaram através da microscopia eletrônica de transmissão resultados de difração de raios-x de uma estrutura intercalada em nanocompósitos de EVA e montmorilonita Cloisite 6A, com pequenas partículas bem dispersas na matriz polimérica.

Mailhot et al (2003) prepararam nanocompósitos de polipropileno, polipropileno graftizado com anidrido maléico e montmorilonita modificada organicamente por extrusão de dupla rosca e obtiveram um nanocompósito com completa dispersão da argila na matriz, formando-se pilhas de 3 a 5 placas de argila, devido ao uso do polipropileno graftizado com anidrido maléico como compatibilizante. Em adição, observaram que camadas de argila são orientadas na direção de extrusão dos filmes como esperado e desejável em aplicações que requerem barreira a gás, conforme se pode observar na Figura 2.7.

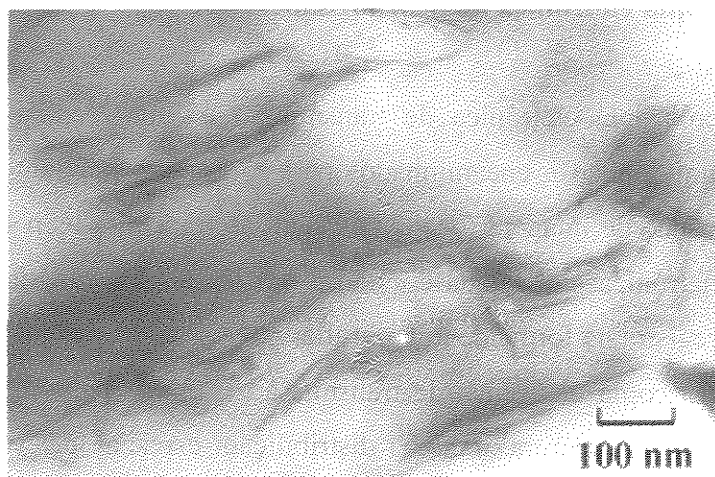


Figura 2.7 - Micrografia de nanocompósito de PP/PP-g-AM (80:20) e 5% montmorilonita (MAILHOT et al, 2003)

Ryu, Kim e Lee (2004) preparam nanocompósitos com uma blenda de poliestireno/polietileno e argila empregando no processo a técnica ultra-som para melhorar a compatibilidade entre poliestireno e polietileno e facilitar a dispersão da argila na matriz e observaram através da microscopia eletrônica de transmissão que uma estrutura esfoliada foi obtida.

2.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) um feixe de elétrons é emitido de um canhão, direcionado para amostra por lentes condensadoras. O feixe de elétrons varre então a superfície e então da amostra, e em seguida, os elétrons refletidos são coletados por detectores e a imagem se forma seqüencialmente a medida em que ocorre a varredura do feixe.

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação a observação da superfície da amostra. É uma técnica que apresenta vantagens em relação à microscopia ótica, por ter maior resolução, maior profundidade de campo, o que permite a observação da amostra em três dimensões e também à microscopia eletrônica de transmissão, pois a preparação da amostra é mais simples.

Duquenese, et al (2003) utilizaram microscopia eletrônica de varredura para avaliar a dispersão de montmorilonita sódica e montmorilonita organofilica Cloisite 30B em matriz EVA. No compósito com montmorilonita sódica foram observados aglomerados de argila e nesse caso um microcompósito foi formado, mas para montmorilonita organofilica uma boa dispersão foi alcançada caracterizando um nanocompósito de estrutura intercalada-esfoliada. Esses resultados demonstram que a argila organofilica é mais compatível com o polímero e uma melhor dispersão é obtida, enquanto a argila sódica por ter íons hidrofílicos é menos compatível com o polímero.

Montmorilonita modificada organicamente com cloreto de octadecilamônio e depois intercalada com anidrido maléico e éster acético como agente expensor foram preparadas por Zhang et al (2004) e as morfologias resultantes foram analisadas por MEV. Flocos de argila foram observados com a modificação pelos íons octadecilamônio, no entanto, esses flocos se reagregaram após o tratamento com anidrido maléico e agente expensor, causado pela re-cristalização do anidrido maléico. Embora tenha ocorrido reagregação da argila, o espaçamento basal aumentou confirmando os resultados obtidos por difração de raios-x que foram de 1,2 nm para a argila não modificada, 1,96 nm para a organoargila e 3,2 e 1,8 nm para a organoargila intercalada por anidrido maléico. Esses resultados associados mostraram que anidrido maléico devido a forte polaridade intercala as camadas da argila e aumenta seu espaçamento basal. A Figura 2.8 mostra as micrografias para esses três tipos de argila.

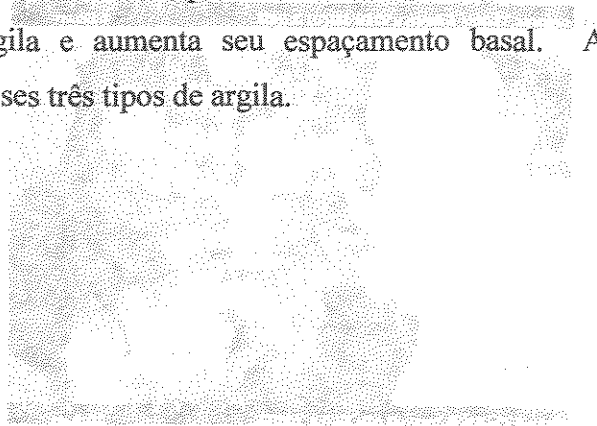


Fig. 2.8 Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da argila modificada organicamente com cloreto de octadecilamônio e depois intercalada com anidrido maléico e éster acético como agente expensor. A imagem mostra a morfologia da argila modificada organicamente com cloreto de octadecilamônio e depois intercalada com anidrido maléico e éster acético como agente expensor. A imagem mostra a morfologia da argila modificada organicamente com cloreto de octadecilamônio e depois intercalada com anidrido maléico e éster acético como agente expensor.

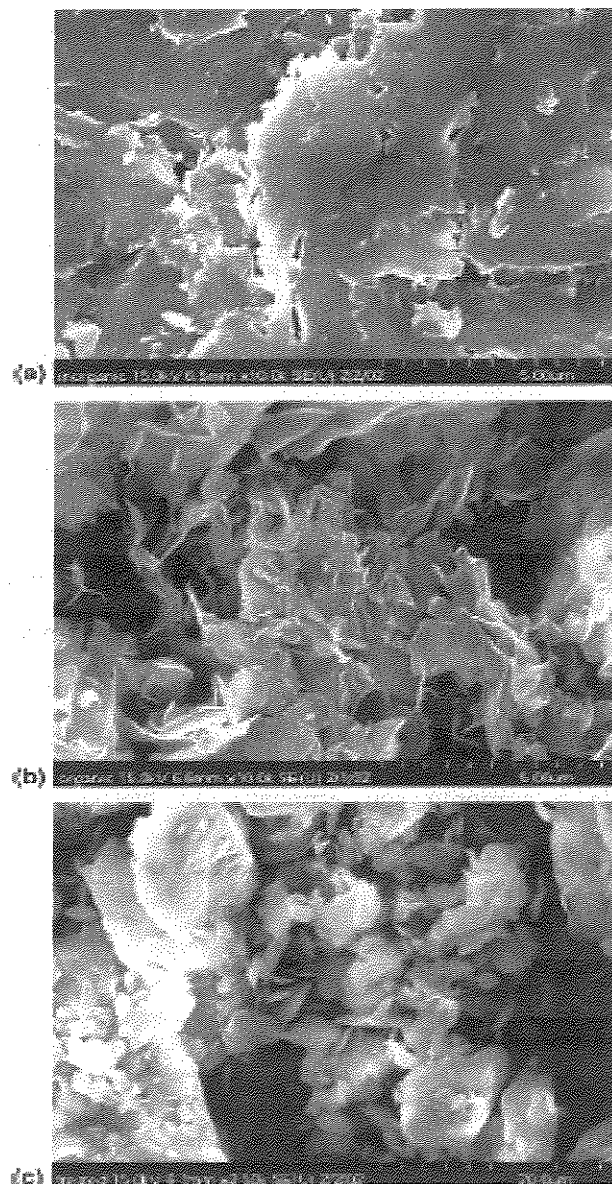


Figura 2.8 – Micrografias obtidas por Zhang et al (2004) para três tipos de argila:
a) montmorilonita não modificada; b) montmorilonita modificada por octadecil amônio;
c) montmorilonita modificada por octadecil amônio e intercaladas com anidrido maléico e
éster acético

2.3.2 Propriedades mecânicas

2.3.2.1 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica mede o módulo do material, razão entre tensão aplicada e deformação ocorrida, em função da temperatura. Fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''). Além disso, também fornece informações sobre o amortecimento da amostra, através da razão entre os módulos de perda e armazenamento, E''/E' , denominado tangente δ ou, simplesmente, $\tan \delta$ (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Os resultados de DMA obtidos por Liu e Wu (2001) para nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita modificada por íons hexadecilamônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato preparados por intercalação do fundido, contendo 1, 3, 5 e 7% de argila, mostram claramente que a incorporação de argila proporciona um considerável aumento no módulo de armazenamento e uma redução para o valor de $\tan \delta$, o que demonstra o efeito reforçante na matriz. Acima de 80°C os valores do módulo de armazenamento são duas ou mais vezes maiores que a matriz pura. As temperaturas de transição vítrea foram derivadas das curvas de E'' e $\tan \delta$ e PP apresentou 19,45°C, enquanto para composição contendo 1% de argila a Tg reduziu a 12,54°C e para 3% de argila foi 10,46°C. Para concentrações de 5 e 7% a Tg aumentou para 13,58°C e 15,79°C porém, este efeito das concentrações de argila na Tg não foi estudado.

Zhang et al (2004) mostra que o módulo de armazenamento para nanocompósitos preparados com polipropileno e montmorilonita modificada organicamente por octadecilamônio e intercalada com anidrido maléico pelo método de intercalação do fundido é mais alto do que para PP puro. Isto indica que a incorporação de argila aumenta a rigidez e tem bom efeito reforçante. Geralmente a introdução de um polímero de baixo peso molecular como PP-g-AM na matriz de PP diminui a Tg, devido ao efeito de plastificação do material. No entanto, a Tg para esses nanocompósitos aumentou, e isso se deve a interação entre as camadas de argila dispersas na matriz que restringem a movimentação das cadeias do polímero, aumentando a Tg.

2.3.2.2 Ensaios mecânicos - Tração

Yasmin, Abot e Daniel (2003) verificaram o comportamento de tensão-deformação em nanocompósitos de epóxi e montmorilonita, contendo 1, 2, 3, 5, 7 e 10 % de carga e observaram que com aumento da quantidade de argila a deformação diminui. O módulo de elasticidade dos nanocompósitos aumentou continuamente com aumento da quantidade de argila, atingindo 25% de aumento para o nanocompósito contendo 1% de argila, até um aumento máximo de 80% que foi atingido com 10% de argila, com relação a matriz epóxi pura. No entanto, diferentemente do que ocorreu com o módulo de elasticidade os nanocompósitos de todas concentrações de argila mostraram resistência à tração mais baixa que o epóxi puro. Essa falta de resistência à tração se deve a nanolacunas formadas na estrutura, devido à agregação de nanopartículas e absorção de ar no material, que ficou altamente viscoso durante o processamento em moinho de três rolos. A falha na resistência para todas amostras na faixa de 25-40 MPa indicou a iniciação de defeitos similares a microfissuras. Assim, pode ser assumido que sob o carregamento de tensão as microfissuras podem iniciar-se a partir dessas lacunas e causar falhas nos espécimes. A fim de melhorar a resistência à tração, outros nanocompósitos foram preparados sob as mesmas condições, mas submetidos à degasagem e curados por um longo tempo em moldes abertos para que todo ar pudesse escapar, e apresentaram os mesmos módulos elásticos, mas a resistência à tração aumentou em torno de 45%, para 58 MPa. Isto confirma que uma melhor resistência pode ser alcançada para esses sistemas com melhor degasagem, porém essa resistência ainda se manteve abaixo da matriz epóxi pura que apresentou 63 MPa de resistência.

Arroyo, Manchado-Lopez e Herrero (2003) investigando a possibilidade de substituir negro de fumo por cargas brancas como reforçante de borracha natural, prepararam nanocompósitos de borracha natural com montmorilonita organofílica. Com relação às propriedades mecânicas um aumento da resistência à tração de 4,25 para 15,0 MPa foi alcançado para um nanocompósito contendo 10% de organoargila, o que representa um aumento de 350% em relação à matriz pura, enquanto compósitos com 10 e 40% de negro de fumo apresentaram 4,93 e 10,3 MPa, respectivamente. O efeito da organoargila sobre a rigidez é mais evidente quando medida a altas deformações, onde aumentos de 191, 224 e 274% sobre o módulo de elasticidade foram observados a 100, 300 e 500% de alongamento, respectivamente. Comparando organoargila com negro de fumo

como carga para borracha natural, foram observados que para similares quantidades de carga o efeito reforçante da organoargila é mais pronunciado, sendo necessário a adição de 40% de negro de fumo para obter um material com propriedades similares as do nanocompósito contendo 10% de argila, porém com perda da elasticidade.

Hasegawa et al (2000) prepararam nanocompósitos de polipropileno graftizado com anidrido maléico e montmorilonita organofílica e analisaram as propriedades mecânicas de tração e módulo de armazenamento em função das concentrações de 2,1, 2,8, 3,8 e 5,3% de argila nos compósitos. O módulo de elasticidade dos nanocompósitos aumentou com a quantidade de argila. O melhor resultado obtido foi para a composição de 5,3% de argila, cujo módulo foi 797 MPa, 90 % maior que o do polipropileno graftizado com anidrido maléico puro, que apresentou 429 MPa. A resistência à tração dos nanocompósitos também aumentou, sendo que para a mesma composição de 5,3%, a resistência foi 24,9 MPa e para a matriz 21,1 MPa, o que representa 20% de aumento na resistência à tração.

Para verificar o efeito do anidrido maléico foi preparada uma formulação contendo polipropileno e 4,4% de montmorilonita. O módulo de elasticidade do nanocompósito comparado ao polipropileno puro aumentou de 780 MPa para 830 MPa, ou seja, 6% maior, porém a resistência à tração diminuiu.

As composições contendo polipropileno graftizado com anidrido maléico e menos de 3% de argila apresentaram alongamentos acima de 200%, enquanto que com 4 e 5% os resultados foram apenas 23,1 e 10,5%. Com relação ao módulo de armazenamento os nanocompósitos de polipropileno, polipropileno graftizado com anidrido maléico e argila também apresentaram melhores resultados do que o de polipropileno graftizado com anidrido maléico puro. O módulo de armazenamento a 60°C da composição de 5,3% de argila foi 2,5 vezes mais alto que a matriz pura. Os resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade estão ilustrados na Figura 2.9.

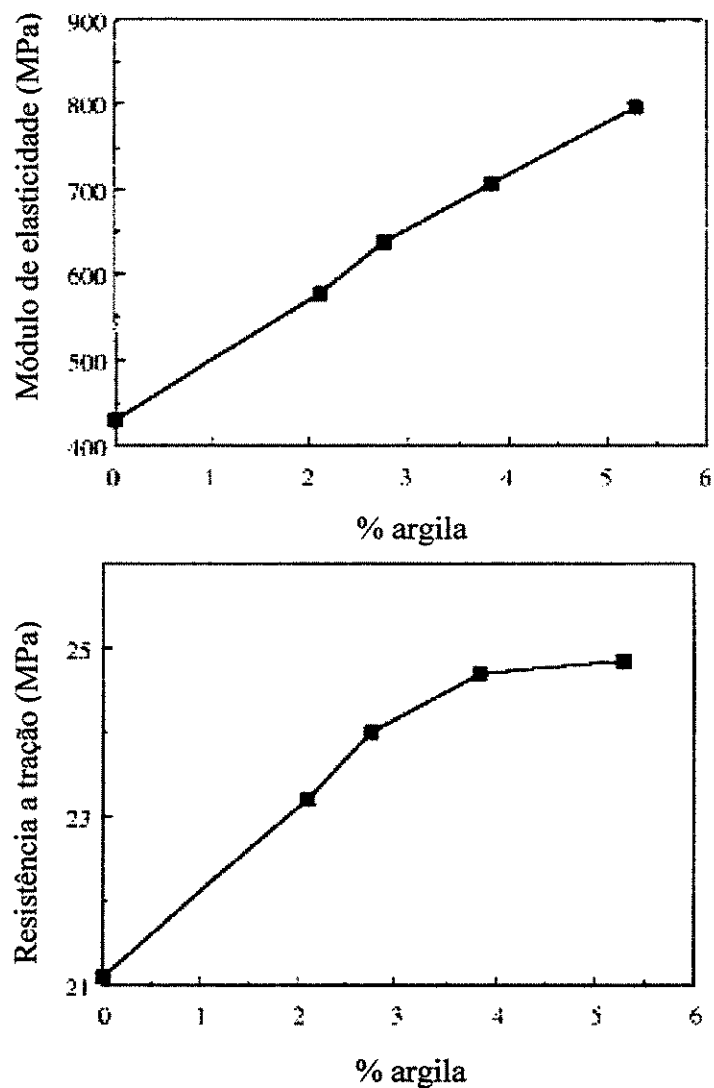


Figura 2.9 – Módulo de elasticidade e resistência à tração de nanocompósitos de PP, PP-g-AM e montmorilonita versus concentração de argila (HASEGAWA et al, 2000)

2.3.3 Propriedades térmicas

2.3.3.1 Análise termogravimétrica - TGA

A estabilidade de materiais poliméricos geralmente é estudada por análise termogravimétrica, um processo contínuo no qual detecta-se através de uma termobalança a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante.

A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma determinada velocidade ou pode ser mantida a uma temperatura fixa, sendo mais comum em sistemas poliméricos o programa de aquecimento a velocidades na faixa de 5 a 10°C/min.

O aquecimento pode ser feito sob fluxo de gás inerte ou com uso de oxigênio. Quando é usado gás inerte ocorre degradação não-oxidativa da amostra, enquanto com o uso de ar ou oxigênio a degradação é oxidativa (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001; RAY e OKAMOTO, 2003).

A incorporação de argila dentro de matrizes poliméricas proporciona um aumento da estabilidade por agir como um isolante superior e também como barreira ao transporte de produtos voláteis gerados durante a decomposição.

A primeira indicação do aumento de estabilidade térmica em nanocompósitos aparece em relatórios do pesquisador Blumstein (1965 apud RAY e OKAMOTO, 2003) que estudou a estabilidade térmica de nanocompósitos de PMMA intercalado entre argila com 0,76 nm de aumento no espaçamento basal. Ele mostrou que o PMMA intercalado entre a argila apresentou melhor resistência à degradação térmica que o PMMA puro que teria degradado completamente. Blumstein propôs que o aumento da estabilidade térmica em nanocompósitos de PMMA foi devido à diferença de estrutura química e também ao limitado movimento térmico das cadeias de polímero nas galerias da argila.

Park et al (2002) observaram em nanocompósitos de epóxi e argila que a estabilidade térmica é largamente melhorada, o que comprova que a presença de nanocamadas de argila age como barreira para minimizar a permeabilidade de produtos voláteis de degradação para fora do material.

Bottino et al (2003) com objetivo de aumentar a estabilidade térmica da argila montmorilonita para preparação de nanocompósitos com poliestireno trataram-na com três sais de imidazole de cadeias carbônicas de 12, 16 e 18 átomos de carbono, contendo grupos vinil capazes de reagir com estireno, visto que a estabilidade térmica dos cátions de sais de imidazole é maior que dos sais alquilamônio comumente usados. A avaliação da estabilidade térmica da argila montmorilonita modificada com os três tipos de sais com 12, 16 e 18 átomos de carbono na cadeia foi realizada com análise termogravimétrica em atmosferas de nitrogênio e ar e os resultados foram comparados com os de uma montmorilonita modificada com octadecil trimetil amônio (ODTA). Os três sais de imidazole proporcionaram maior estabilidade térmica para a argila, sendo o maior valor encontrado para a argila modificada com o sal com cadeia de 12 carbonos, sendo 360°C e

521°C para 5 e 10% de perda de massa em atmosfera de nitrogênio e 308°C e 446°C para 5 e 10% de perda de massa em atmosfera de ar, enquanto a argila modificada com ODTA apresentou 228°C e 260°C para 5 e 10% de perda de massa em atmosfera de nitrogênio e 214°C e 243°C para 5 e 10% de perda de massa em atmosfera de ar.

Baseado no fato de que espécies inorgânicas têm boa estabilidade térmica, geralmente acredita-se que a introdução de componentes inorgânicos em materiais orgânicos pode melhorar sua estabilidade térmica. Este aumento na estabilidade térmica pode ser atribuído à alta estabilidade térmica da argila e a interação entre as partículas de argila na matriz polimérica.

No entanto, Chang et al (2003) preparam nanocompósitos de poli(ácido láctico) (PLA), com montmorilonita e mica organofílicas, que foram obtidas pela modificação com sal amônio de hexadecilamina pelo método de intercalação por solução, com adição de 2, 4, 6 e 8% de argila, compararam a estabilidade térmica desses materiais por análise termogravimétrica e encontraram resultados contraditórios.

Em todas as composições formadas com montmorilonita e mica observaram uma redução na temperatura inicial de degradação com aumento da quantidade de argila. O PLA puro apresentou a maior temperatura inicial de degradação, 370°C, enquanto as composições de 8% tiveram as menores temperaturas, 321°C e 354°C para nanocompósitos contendo montmorilonita e mica respectivamente, indicando uma redução na estabilidade térmica.

A Figura 2.10 exemplifica esse comportamento com resultados obtidos para amostras de nanocompósitos contendo 4% de montmorilonita e mica organofílicas. Com relação ao tipo de argila, a comparação entre as estabilidades térmicas leva à conclusão de que os nanocompósitos formados com mica são mais estáveis, pois grupos OH livres em mica natural são substituídos por átomos de flúor na mica sintética, efeito que aumenta a temperatura inicial de decomposição.

Apesar da estabilidade térmica ter sido reduzida os resíduos de degradação a 600°C aumentaram linearmente na faixa de 2 a 8% para todas as composições devido à incorporação da argila.

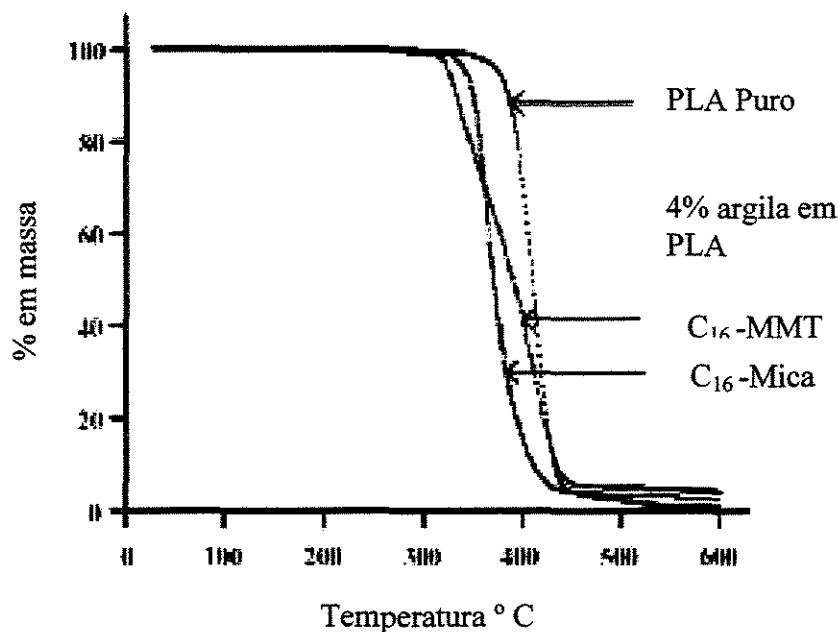


Figura 2.10 - Termograma de PLA e nanocompósitos com 4% montmorilonita e mica organofílicas (CHANG et al, 2003)

Hsieh et al (2004) preparam nanocompósitos de policarbonato e argila montmorilonita organofílica Cloisite 25A com concentrações de 1,5, 2,5, 3,5 e 5% de argila e obtiveram uma significativa redução na temperatura de degradação *onset* com aumento da quantidade de argila. Esta redução na estabilidade térmica é atribuída à instabilidade dos cátions alquilamônio, que podem causar degradação hidrotérmica e possivelmente a cisão das cadeias de policarbonato durante o processo de preparação dos nanocompósitos.

2.3.3.2 Calorimetria diferencial de varredura – DSC

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica que mede a variação da entalpia de um material, promovida por uma variação controlada de temperatura. Essa variação de entalpia é medida em um material em estudo sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão.

A análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento com velocidade de variação de temperatura programável (em geral, na faixa de 5 a 20°C/10 min). O sistema também pode ser operado de modo isotérmico, ou seja, a uma temperatura

constante durante um determinado tempo, desde que a temperatura esteja dentro da faixa de operação do equipamento.

Segundo Liu e Wu (2001) a adição de argila não afeta a estrutura cristalina do polipropileno. Porém, altera a faixa de cristalização, pois o PP apresentou temperatura de cristalização de 110,5°C, enquanto nos nanocompósitos foi de 122,7 e 119,2°C respectivamente, para concentrações de 1 e 3% de argila. Em concentrações maiores de argila, 5 e 7%, a temperatura de cristalização foi de 120,8 e 118,3°C. Esses resultados de DSC são ilustrados na Figura 2.11, e mostram que a adição de pequenas quantidades de argila na matriz de polipropileno aumenta a temperatura de cristalização do polímero, efeito que pode ser explicado pela suposição de que as camadas de argila agem como agentes nucleantes para a cristalização do PP.

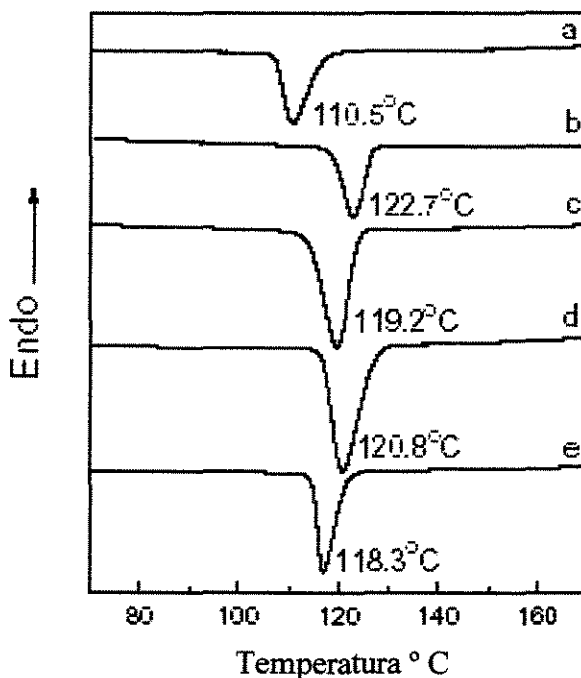


Figura 2.11 – Termogramas de resfriamento: a) PP; b) PP/1% argila; c) PP/3% argila; d) PP/5% argila; e) PP/7% argila (LIU e WU, 2001)

2.3.4 Outras técnicas

Outras técnicas, que embora sejam menos citadas na literatura, mas que também são empregadas na caracterização de nanocompósitos são:

- FT-IR

A principal utilização da técnica de FT-IR é no estudo da modificação orgânica da argila.

Foi utilizada por Park, Seo e Lee (2002) para identificar a presença de bandas de cadeia carbônica após a modificação de montmorilonita com cloreto de dodecilamônio, através da comparação dos espectros da montmorilonita não modificada e modificada organicamente, e também dos espectros dos nanocompósitos preparados com epóxi.

Arroyo, Manchado-López e Herrero (2003) também utilizaram a técnica de FT-IR e observaram o surgimento de duas bandas a 2918 e 2950 cm^{-1} referentes ao estiramento dos grupos C-H do sal de octadecilamina empregado na modificação da montmorilonita, conforme mostrado na Figura 2.12.

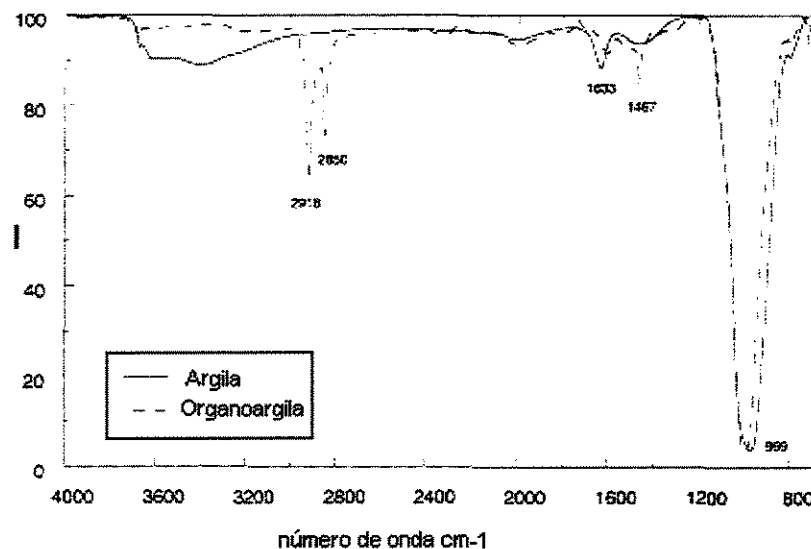


Figura 2.12 – Espectros de FT-IR obtidos por Arroyo, López-Machado e Herrero (2003) para uma montmorilonita sódica modificada por sal de octadecilamina

Tidjani e Wilkie (2001) e Mailhot et al (2003) avaliaram com a técnica de infravermelho a fotodegradação de nanocompósitos de polipropileno e argila submetidos à radiação ultravioleta através do monitoramento da formação de bandas nas regiões de 1.715 cm^{-1} , atribuídas a misturas de cetonas e ácidos carboxílicos, em 1.780 cm^{-1} a lactonas e em 3.400 cm^{-1} correspondente a produtos como hidroperóxidos e álcoois.

- Espectrofotometria ultravioleta (UV)

Tidjani e Wilkie (2001) também empregaram a técnica de espectrofotometria ultravioleta para avaliar a degradação em nanocompósitos de polipropileno e argila após radiação ultravioleta, e observaram um aumento da absorbância na faixa de 235 a 500 nm, região de absorção de vários produtos de degradação contendo carbonila e grupos insaturados.

- Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS)

Wang et al (2002) utilizaram essa técnica para estudar a degradação térmica e o mecanismo retardante à chama de nanocompósitos de poliestireno e montmorilonita e observaram que a argila se acumula sobre a superfície do polímero após aquecimento, o que confirma o modelo proposto por Gilman, Kashiwagi e Lichtenhan (1997) sobre as propriedades de barreira fornecidas pela argila que são responsáveis pelo aumento de retardância à chama em nanocompósitos.

Du et al (2003) também avaliaram propriedades de degradação térmica em nanocompósitos de PVC e montmorilonita e observaram que nesse caso ocorre a formação de uma camada carbonizada que domina a superfície, enquanto em nanocompósitos de PS e PMMA com argila ocorre a migração da argila para superfície formando a barreira de proteção à chama.

- Microscopia de força atômica (AFM)

Knite et al (2004) empregaram a técnica de microscopia de força atômica para avaliar regiões de condutividade superficial em nanocompósitos de poliisopreno e negro de fumo. Usando o modo de contato condutivo do microscópio de força atômica foi obtida

uma imagem topográfica da superfície da amostra e um mapa da seção transversal de canais eletro-condutivo e da matriz isolante.

- Teste de inflamabilidade UL – 94

Este é o teste geralmente empregado na indústria para avaliar as propriedades de resistência a chama de um material. Chigwada e Wilkie (2003) realizaram testes UL-94 em nanocompósitos de poliestireno e argila contendo fosfatos retardantes a chama e obtiveram um bom resultado com a presença de 30% de fosfato, porém a essa concentração de fosfato ocorreu deterioração das propriedades mecânicas.

Wang et al (2003b) prepararam nanocompósitos de ABS e montmorilonita e retardante de chama óxido de decabromodifenil e avaliaram as propriedades de inflamabilidade por UL-94 encontrando V-0 para uma amostra contendo 5% de argila.

- Cone calorimétrico

Essa técnica é empregada para analisar estabilidade de nanocompósitos ao fogo e é baseada no consumo calorimétrico de oxigênio, onde a amostra é exposta a um fluxo definido de calor definido de 35kW/m^2 ou 50kW/m^2 , que representa um cenário de incêndio generalizado. Alguns pesquisadores que empregaram essa técnica foram: Gilman, Kashiwagi e Lichtenhan (1997) para nanocompósitos de nylon-6 e argila, Tidjani e Wilkie (2001) para nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita, Zhu et al (2002) para nanocompósitos de PMMA e montmorilonita, Duquenesse et al (2003) para nanocompósitos de EVA e montmorilonita, Chigwada e Wilkie (2003) e Zheng e Wilkie (2003a) para nanocompósitos de poliestireno e montmorilonita e Wang et al (2003a) para polietileno e montmorilonita.

Os resultados tipicamente mostram que o tempo de ignição pode ser reduzido ou elevado de acordo com o tipo de nanocompósito, fator que implica na inflamabilidade do material, a taxa do pico de liberação de calor é reduzida, o calor total liberado é reduzido além de menor perda de massa do material.

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL 1

3.1 Introdução

As argilas organofílicas são materiais importados e de alto custo, e com isso encontrou-se uma grande dificuldade na obtenção deste tipo de argila para realização do trabalho.

Isto motivou-nos a tentar a modificação de uma argila nacional para torná-la organofílica. Na literatura é bastante citada que a argila mais empregada para se obter uma argila organofílica é a montmorilonita sódica, então foi selecionada a montmorilonita TEC09 fornecida pela TECPOL.

A preparação de uma argila organofílica geralmente é feita com sais quaternários de amônio com cadeias contendo acima de 12 carbonos, via solução aquosa, e então foi utilizado o brometo de hexadecil trimetil amônio e condições experimentais baseadas nos trabalhos de Liu e Wu (2001) e Klapyta et al (2003), bem como observações estabelecidas durante a realização do trabalho experimental.

Além disso, foi empregada a metodologia de intercalação direta de montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio baseada no trabalho de Wang et al (2003a).

Como matriz para os nanocompósitos foi utilizado PP, pois é um dos polímeros termoplásticos de maior interesse, é um dos mais usados devido ao seu baixo preço e propriedades balanceadas e por isso há um grande interesse em se preparar nanocompósitos de PP-argila.

Nos polímeros polares como PA-6, PMMA, PS, a argila modificada apresenta boa dispersão e esfoliação pela presença de grupos polares, mas em polímeros como PP e PE que são apolares, esta condição é bem mais difícil de ser conseguida.

Assim, para se preparar nanocompósitos de polímeros apolares e argila é necessário que seja feita uma modificação na matriz com oligômeros polares a fim de se tornar o polímero e a argila compatíveis e se atingir uma dispersão nanométrica da argila (GARCÍA-LÓPEZ et al, 2003).

O PP graftizado com anidrido maléico é o agente compatibilizante mais usado em nanocompósitos.

O anidrido maléico é um anel rígido com 5 membros, conforme mostrado na Figura 3.1, (polar) com momento dipolo permanente, ponto de fusão 60°C e ponto de ebulição 202°C.

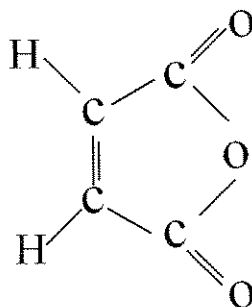


Figura 3.1 – Fórmula estrutural do anidrido maléico

O anidrido maléico é um grupo funcional que atua como bom agente compatibilizante porque as interações polares com a argila polar são favoráveis.

A força que dirige a intercalação origina-se da ligação do hidrogênio dos grupos do anidrido maléico (ou grupo COOH gerado da hidrólise do grupo maléico) e os grupos oxigênio do silicato. Com isso, ocorre um espaçamento entre as camadas de camadas de argila e a interação entre as camadas deve ser enfraquecida.

Essa interação entre os grupos do anidrido maléico do polipropileno graftizado nas galerias de argila leva à intercalação ou esfoliação do nanocompósito (LIU e WU, 2001).

A Figura 3.2 ilustra a interação entre a argila e o PP-g-AM e o processo de dispersão proposto por Hasegawa et al 2000.

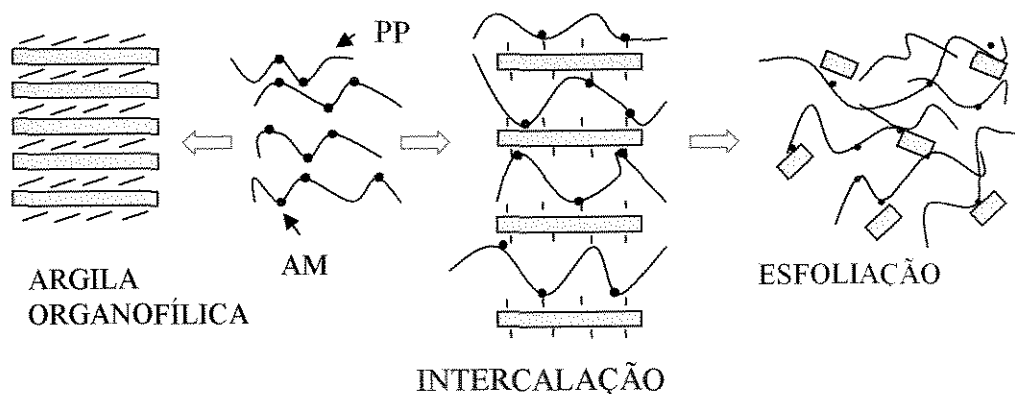


Figura 3.2 - Mecanismo de interação entre PP-g-AM e argila

3.2 Materiais Utilizados – Descrição Técnica

➤ Montmorilonita sódica

A montmorilonita utilizada foi a TEC09, argila de origem nacional, fornecida pela TECPOL. As propriedades da montmorilonita TEC09 estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades da montmorilonita TEC09

Análise química baseada na decomposição da parte inorgânica e orgânica da montmorilonita	
Cádmio (Cd), mg/kg	0,49
Chumbo (Pb), mg/kg	11,6
Arsênio (As), mg/kg	12,7-49,6
Tamanhos de Partículas	
< 53,3 μm	100%
< 29,1 μm	90%
< 6,62 μm	50%
< 1,02 μm	10%

➤ Brometo de hexadecil trimetil amônio

O sal orgânico quaternário amônio utilizado foi o brometo de hexadecil trimetil amônio (C16), de fórmula molecular $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ e $M = 364,46 \text{ g/mol}$ da Merck.

➤ Polipropileno

O polipropileno utilizado na preparação dos nanocompósitos foi o Prolen XM6150K da Polibrasil. O Prolen XM6150K é um homopolímero de extra alta fluidez, com elevada rigidez, nucleado e distribuição estreita de peso molecular. As propriedades estão listadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Propriedades do Prolen XM6150K

PROPRIEDADES ^(a)	VALOR	MÉTODO ASTM
Físicas		
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	35 g/10min	D-1238
Massa Específica (23°C)	0,905 g/cm ³	D-792
Mecânicas		
Resistência à Tração no Escoamento (50mm/min)	34 MPa	D-638
Alongamento no Escoamento (50mm/min)	10%	D-638
Módulo de Flexão (1,3mm/min)	1350 MPa	D-790
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	25J/m	D-256
Dureza Shore D (1s)	70	D-2240
Térmicas		
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	150°C	D-1525
Temperatura de Distorção Térmica (0,45 MPa)	110°C	D-648

(a) Valores mostrados são valores típicos, medidos nos laboratórios da Polibrasil de acordo com os métodos citados nas condições estabelecidas pela norma ASTM-4101.

➤ **Polipropileno graftizado com anidrido maléico**

O polipropileno graftizado com anidrido maléico utilizado foi o OREVAC CA-100 da Atofina. As propriedades estão listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Propriedades do OREVAC CA-100

PROPRIEDADES FÍSICAS	
Estado Físico	Sólido
Massa Específica (g/cm ³)	0,909
Solubilidade em H ₂ O	Insolúvel a 20°C
Ponto de Fusão	161°C

3.3 Métodos

3.3.1 Preparação da argila organofílica por solução aquosa

A preparação da argila organofílica foi baseada na metodologia empregada por Liu e Wu (2001) e Klapyta et al (2003), porém foram empregadas soluções aquosas com concentrações de 1, 2, 5 e 30% em massa de C16.

A montmorilonita TEC09 foi dispersa em água quente sob agitação. O brometo de hexadecil trimetil amônio foi solubilizado em água quente e adicionado à argila. A solução foi mantida em agitação para homogeneização por 30 minutos, seguida de filtração, lavagem com água quente, secagem e moagem. As amostras foram identificadas como mmt-Na⁺, mmt-1, mmt-2, mmt-5 e mmt-30.

O processo foi repetido para uma amostra de montmorilonita com solução contendo 30% em massa de C16, com tempo de agitação de 2 horas e então a solução foi mantida a temperatura ambiente por 72 horas, resultando na amostra mmt-30-72.

Também foi preparada com água uma amostra com 30% em massa de C16 sob ação de cisalhamento, em almofariz por 1 hora, mantendo as condições de temperatura das amostras anteriores, seguida de secagem e moagem, identificada como mmt-c.

3.3.2 Preparação de nanocompósitos de PP/montmorilonita pela técnica de intercalação direta da montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio

A preparação dos nanocompósitos seguiu o método empregado por Wang et al (2003a) para nanocompósitos de PE/montmorilonita através da técnica de intercalação direta de montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio como compatibilizante reativo.

Polipropileno, polipropileno graftizado com anidrido maléico, montmorilonita sódica e brometo de hexadecil trimetil amônio, foram misturados por fusão em Draís, com 1 minuto em velocidade baixa e 10 segundos na velocidade alta. A Draís é um homogeneizador de laboratório que contém uma câmara onde é colocada a amostra e uma pá que opera em alta rotação fundindo o polímero por atrito e permitindo a dispersão e incorporação da carga de maneira rápida. Figuras da vista frontal e da câmara de

homogeneização de uma Draís estão apresentadas nas Figuras 1 e 2 no APÊNDICE 1. As formulações empregadas estão na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Formulações dos nanocompósitos preparados pela técnica de intercalação direta da montmorilonita sódica com C16

AMOSTRA	PP	MMT	C16	PP-g-AM
1	95	5	-	-
2	90	5	-	5
3	88	5	2	5
4	85	5	5	5
5	93	5	2	-
6	90	5	5	-

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Difração de raios-x

Para o estudo dos espaçamentos basais da montmorilonita sódica nacional e das argilas tratadas para se tornarem organofílicas foram realizadas as análises de difração de raios-x, com varredura a 2θ na faixa de 2° a 10° , região em que são encontrados os picos referentes ao plano basal (001) de argilas e para os nanocompósitos de PP/montmorilonita preparados pela técnica de intercalação do fundido a varredura foi feita na faixa de 2° a 50° , com radiação $\text{CuK}\alpha$ 1,54 Å, potência no tubo de 40 Kv e corrente de 20 mA. O equipamento utilizado foi: Philips, modelo X'Pert, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

3.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

A montmorilonita sódica e todas as amostras submetidas ao tratamento de modificação para se tornarem organofílicas foram analisadas por FT-IR com varredura na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , para avaliar a incorporação do cátion orgânico na

montmorilonita. As análises foram feitas pela técnica de pastilhas de KBr, no equipamento modelo Spectrum One, da marca Perkin-Elmer, instalado no Centro Interdisciplinar de Investigação Bioquímica (CIIB) na Universidade de Mogi das Cruzes.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANTE

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Identificação dos espaçamentos basais da montmorilonita sódica e das amostras de montmorilonita submetidas ao tratamento de troca de cátions para se tornarem organofílicas

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas da montmorilonita sódica e das amostras que foram submetidas ao tratamento de modificação para se tornarem organofílicas. Em todos os casos são observados os mesmos picos de difração, com d 1,0 nm ($9,0^\circ$) e 0,92 nm ($9,6^\circ$), comprovando que não houve aumento do espaçamento os planos basais da argila, o que caracteriza que não ocorreu a troca de entre cátions sódio da argila pelos cátions de C16.

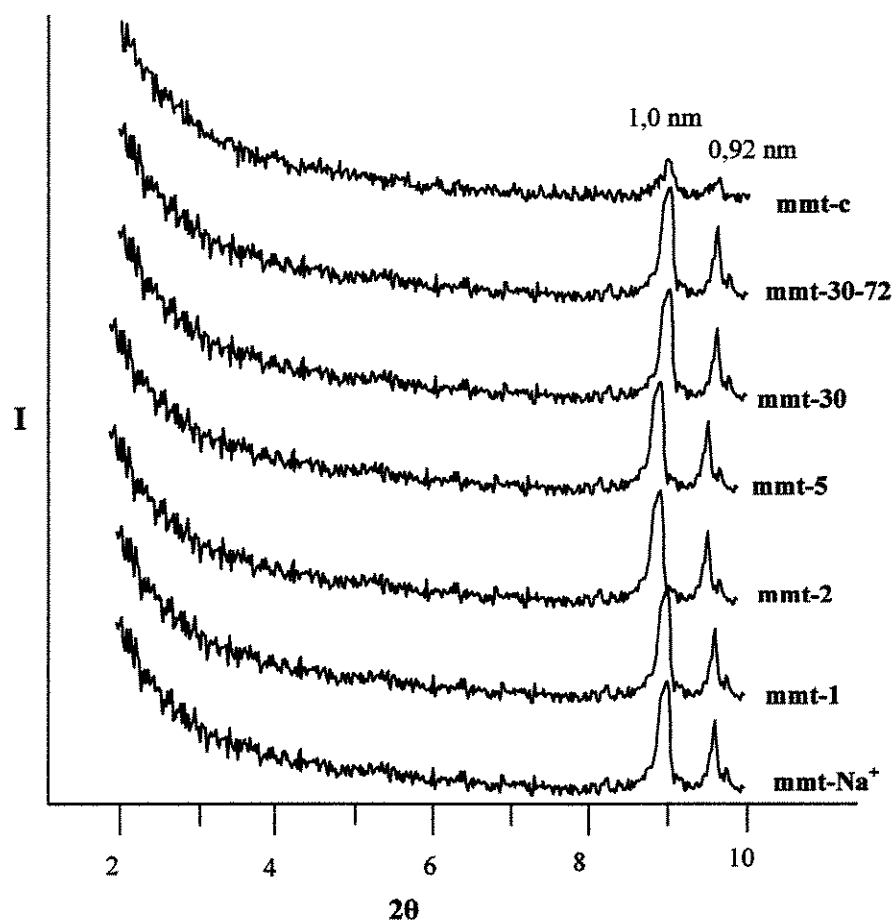


Figura 4.1-Difratogramas de raios-x da mmt- Na^+ , mmt-1, mmt-2, mmt-5, mmt-30, mmt-30-72, mmt-c

4.2 Avaliação da incorporação do cátion orgânico na montmorilonita sódica por FT-IR

As Figuras 4.2 e 4.3 referem-se respectivamente ao C16, e a montmorilonita sódica nacional e as amostras de montmorilonita tratadas com várias concentrações de C16. Na Figura 4.3, a montmorilonita sódica apresenta em 3.618 cm^{-1} , uma banda intensa de estiramento de grupo OH provenientes de Al_2OH e AlMgOH . Bandas de estiramento de Si-O aparecem em 1.113 cm^{-1} (no plano) e em 1.029 e 1.006 cm^{-1} (fora do plano). Em 910 cm^{-1} há uma banda de deformação angular do grupo OH de Al_2OH . Na região entre 400 e 800 cm^{-1} são observadas deformações angulares em Si-O-M (M= cátion proveniente da substituição isomórfica). As mesmas bandas são observadas para as amostras tratadas, porém nas amostras mmt-2, mmt-5, mmt-30, mmt-30-72, mmt-c surgem duas bandas muito fracas na região entre 2920 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} , que são características de estiramentos de grupo CH_2 , as quais aparecem intensas para o C16, em 2914 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} , Figura 4.2.

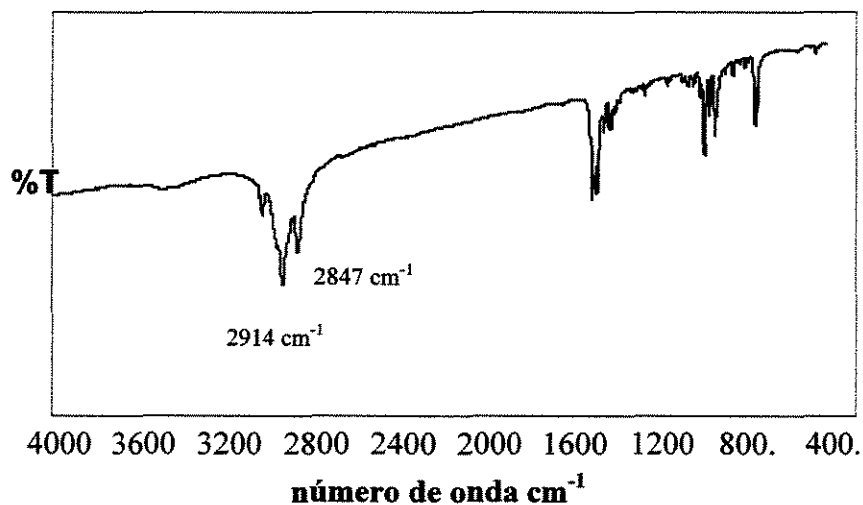


Figura 4.2 - Espectro FT-IR do C16

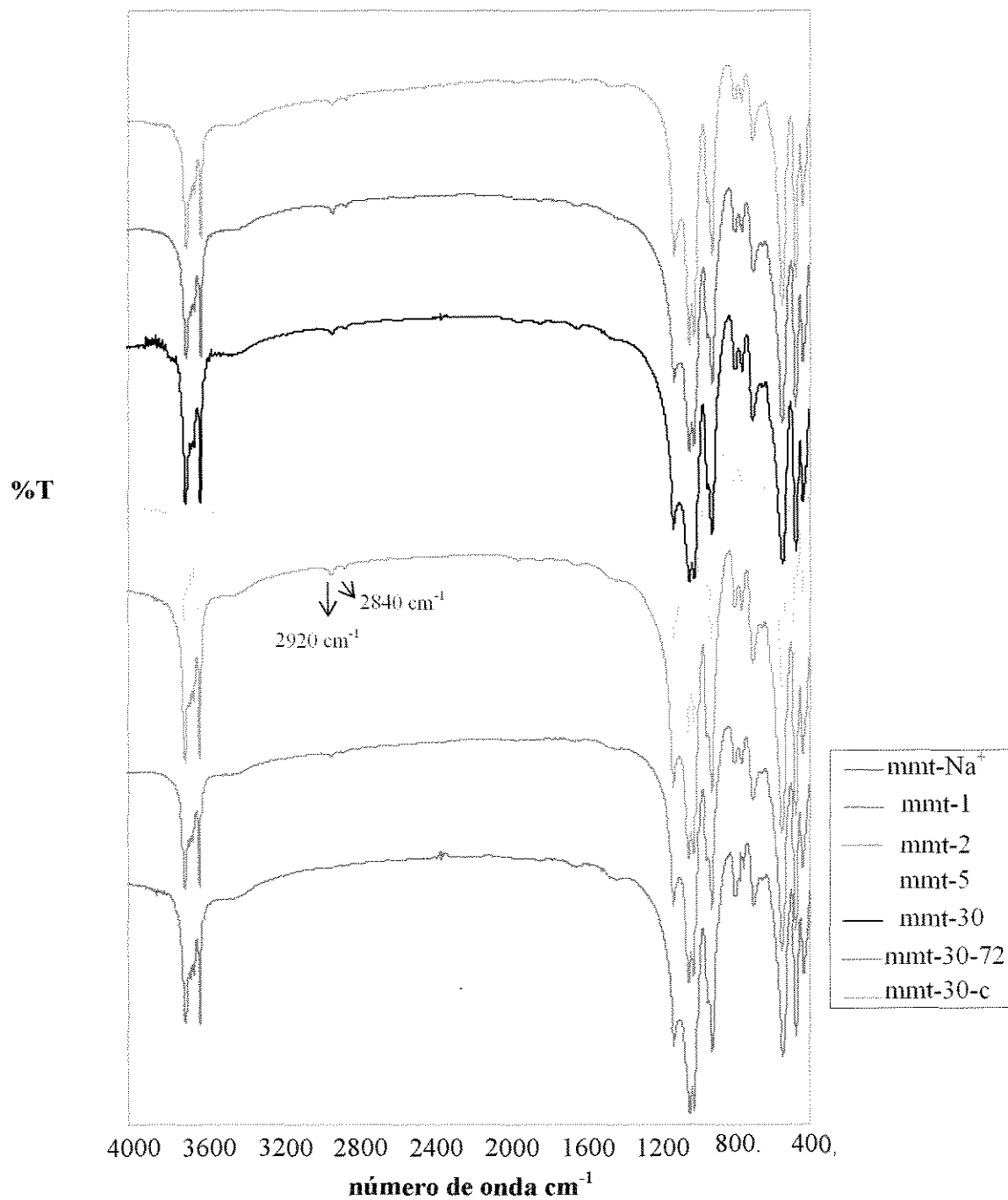


Figura 4.3 - Espectros de FT-IR da mmt- Na^+ , mmt-1, mmt-2, mmt-5, mmt-30, mmt-30-72, mmt-c

Esses resultados mostram que a metodologia empregada para preparação da argila organofílica não foi eficiente e as fracas bandas referentes a estiramento do grupo CH_2 podem ser atribuídas a moléculas de sal residual na amostra, pois era esperado que essas bandas fossem intensas, e confirmam os resultados obtidos por difração de raios-x de que não ocorreu a troca de cátions.

4.3 Identificação estrutural dos nanocompósitos de PP/montmorilonita preparados pela técnica da intercalação direta da montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio

Wang et al (2003a) demonstraram em seu estudo a possibilidade de se preparar nanocompósitos a base de polietileno pela técnica de intercalação direta da montmorilonita sódica com adição do cátion surfactante, C16 como compatibilizador reativo em moinho de dois rolos. Sugeriram que o C16 serve para modificar e expandir as camadas de argila e propuseram o seguinte mecanismo para explicar esse fenômeno: durante o processo de fusão o surfactante primeiro se difunde em torno das camadas de argila e então através de adsorção estática se intercala entre elas expandindo-as e transportando cadeias poliméricas para as galerias de argila simultaneamente. Um esquema desse mecanismo de intercalação direta está ilustrado na Figura 4.4.

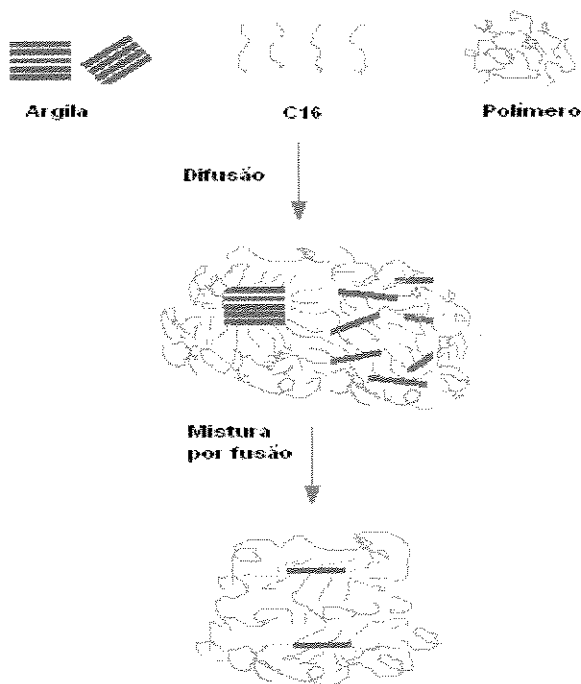


Figura 4.4 - Esquema de intercalação direta de polímero com argila e C16

A Figura 4.5 mostra os difratogramas com varredura na faixa de 2° a 10° em 2θ do C16 e das composições preparadas pela técnica de intercalação direta do fundido. Os difratogramas com varredura na faixa de 2° a 50° são apresentados nos Gráficos 1 a 7, respectivamente no APÊNDICE 2. A amostra 1 apresenta os espaçamentos basais da montmorilonita sódica pura, 1,0 nm a $9,0^\circ$ e 0,93 nm a $9,6^\circ$, o que evidencia que, como esperado, não foi possível a formação de um nanocompósito com argila não modificada organicamente. A amostra 2 apresentou apenas um pico de difração com espaçamento de 1,0 nm a $9,0^\circ$ também característico da montmorilonita sódica o que confirma o resultado obtido na amostra 1, além disso mostra que só o uso do PP-g-AM não tem influência na preparação de um nanocompósito, pois a argila não é organofílica.

O C16 puro apresenta espaçamentos basais de 2,53 nm a $3,5^\circ$ e 1,29 nm a $6,9^\circ$. Para a amostra 3 são observados os picos originais da montmorilonita sódica, com pequeno deslocamento em $8,8^\circ$ e $9,4^\circ$, e mais um pico em $6,8^\circ$ de espaçamento 1,30 nm. As amostras 4 e 5 apresentam os mesmos picos da amostra 3, porém surgiu um pico na região de $3,4^\circ$, com d 2,6 nm, enquanto na amostra 6 também com os mesmos picos dos casos anteriores, tem um deslocamento no pico de $3,4^\circ$ para $3,62^\circ$, d 2,45 nm. Comparando a composição 3 com a 5 que possuem a mesma quantidade de C16, o pico de difração em $3,4^\circ$ só aparece na composição 5 e pode no caso 3 ter sido inibido pela presença do PP-g-AM.

As composições 4 e 6 apresentam os quatro picos, porém em 6 o pico na região de 3° apresentou-se mais intenso, o que pode ser devido a maior concentração de C16 e ausência de PP-g-AM.

Portanto, em todos os casos são observados os picos de difração referentes a montmorilonita sódica, com pequenas variações que não são significativas, e picos de difração referentes ao C16, nas composições 3, 4, 5 e 6, o que mostra que não houve aumento entre os espaçamentos basais das camadas da argila e a formação de nanocompósitos não ocorreu, conforme o mecanismo sugerido por WANG et al (2003).

Wang et al (2003a) também observaram em seu trabalho que não é possível a formação de um nanocompósito com montmorilonita sódica natural, pois o compósito preparado com HDPE e montmorilonita sódica apresentou o pico de difração da montmorilonita a $15,1\text{\AA}$. Porém, com a adição de 1% de C16 observaram que surgiu um novo pico a $38,7\text{-}43,5\text{\AA}$, enquanto a adição de 2% de C16 o pico de difração da montmorilonita desapareceu e surgiu um pico pronunciado a $40,6\text{\AA}$. Quando a

concentração de C16 foi de 5% o espaçamento basal foi reduzido para 38,8Å. Com isso concluíram que foram obtidos nanocompósitos de HDPE (apolar) pela técnica de intercalação do fundido partindo da montmorilonita sódica e adição de C16 como compatibilizador reativo, e que a capacidade de intercalação tem um certo limite, no entanto, não discutem picos de difração do C16 em um difratograma de C16 puro.

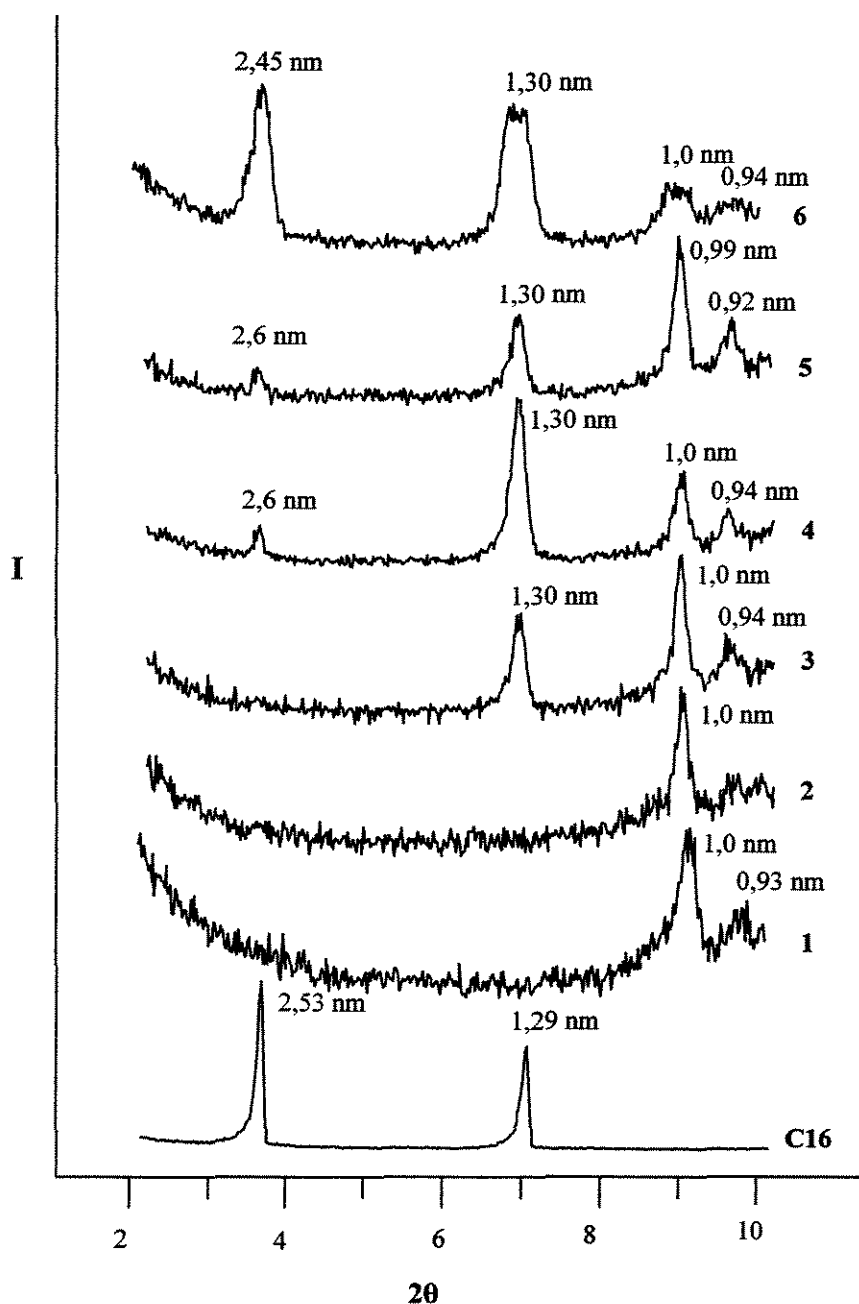


Figura 4.5 – Difratogramas de raios-x do C16 e formulações 1, 2, 3, 4, 5, 6

A dificuldade em conseguir preparar montmorilonita organofílica partindo de uma montmorilonita sódica nacional, tanto por solução aquosa quanto a preparação direta de um nanocompósito pela técnica de intercalação do fundido empregando montmorilonita sódica, mostrou que para isso é necessário um estudo mais profundo e com maior prazo, e então a continuidade da busca da modificação da argila ficou como proposta para um trabalho futuro.

CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL 2

5.1 Introdução

Diante da situação apresentada na Parte 1 e a disponibilidade de uma argila organofílica de referência utilizada em vários trabalhos levou a realização da parte experimental 2, cuja importância está no desenvolvimento da obtenção de nanocompósitos com estruturas intercaladas ou esfoliadas.

A argila organofílica por si só, não garante a obtenção de nanocompósitos com propriedades de interesse tecnológico, sendo necessário também condições de processamento adequadas.

Em pesquisa bibliográfica foram encontrados poucos trabalhos publicados sobre nanocompósitos a base de poliolefinas e argilas organofílicas e em condições industriais de processamento em nível nacional. Dentre os trabalhos encontrados sobre nanocompósitos de PP e argila organofílica estão o de Ramos Filho et al (2004) que prepararam nanocompósitos de PP/bentonita organofílica por extrusora de dupla rosca contra-rotante, Araújo et al (2004) que utilizaram reômetro de torque para preparação de nanocompósitos de PE com bentonita, Chinellato et al (2004) que prepararam nanocompósitos de PP e montmorilonita Cloisite 20A com extrusora de dupla rosca co-rotante.

Neste trabalho, como será discutido na seção de preparação dos nanocompósitos, foram preparados nanocompósitos de PP com a montmorilonita organofílica Cloisite 20A, utilizando-se condições de processamento em extrusora dupla rosca que são facilmente adaptáveis para grande escala industrial.

5.2 Materiais Utilizados – Descrição Técnica

- **Polipropileno**
- **Polipropileno graftizado com anidrido maléico**

O polipropileno e o polipropileno graftizado com anidrido maléico foram os mesmos citados na parte experimental 1.

➤ **Montmorilonita Cloisite 20 A**

A argila empregada na preparação dos nanocompósitos foi a Cloisite 20A da Southern Clay. A Cloisite 20A é uma montmorilonita natural modificada com um sal de amônio quaternário. As propriedades estão listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Propriedades da Cloisite 20A

TRATAMENTO DA ARGILA	
Modificador Orgânico (1)	<i>Ditallow</i>
Concentração do Modificador	95 meq/100 g argila
% Umidade	< 2%
% Perda de Massa em Ignição	38%
Tamanhos Típicos das Partículas (microns, por volume)	
< 2 μm	10%
< 6 μm	50%
< 13 μm	90%
DENSIDADE	
Volume Livre (lbs/ft ³)	7,35
Volume Comprimido (lbs/ft ³)	13,55
Densidade Específica (g/cm ³)	1,77
RESULTADO DO RAIOS-X	
d ₀₀₁	24,2Å

(1) Ditallow = Ditallowdimetilamônio dihidrogenado (tallow (HT) = ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14); anion cloreto

A fórmula estrutural do ditallow está representada na Figura 5.1:

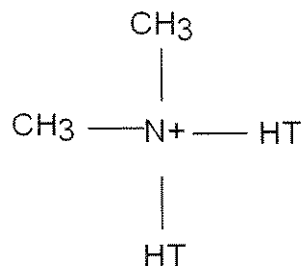


Figura 5.1 – Fórmula estrutural do ditallow

5.3 Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram processados em uma extrusora dupla rosca co-rotante de 25 mm, da marca Werner Pfeiderer, Modelo ZSK 25 Mega Compounder, L/D36, instalada na Cromex SA, a 300 rpm e com perfil de temperaturas de 230°C, 140°C, 140°C, 150°C e 160°C. A configuração da extrusora se encontra no APÊNDICE 3.

Primeiramente foi preparado um masterbatch contendo 75% de polipropileno graftizado com anidrido maléico e 25% de montmorilonita para facilitar a ação de intercalação da argila pela polaridade do anidrido maléico. O masterbatch foi diluído em polipropileno de maneira que as seguintes concentrações de argila fossem obtidas nas amostras de nanocompósitos: 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% de argila, identificadas, respectivamente, por N2,5%, N5%, N7,5% e N10%.

Além disso, foram processados, sob as mesmas condições, o polipropileno puro e duas formulações contendo polipropileno e 15% e 30% de polipropileno graftizado com anidrido maléico (PP, P15 e P30), respectivamente, concentrações que correspondem às composições contendo 5% e 10% de argila, a fim de verificar a influência das propriedades da matriz e dos nanocompósitos com relação à adição de polipropileno graftizado com anidrido maléico e argila na matriz polimérica.

As formulações empregadas na preparação dos nanocompósitos e PP, P15 e P30 estão na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Concentrações (%) das formulações de PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5%, N10%

AMOSTRA	PP	PP-g-AM	mmt CLOISITE 20A
PP	100	-	-
P15	85	15	-
P30	70	30	-
N2,5%	90	7,5	2,5
N5%	80	15	5
N7,5%	70	22,5	7,5
N10%	60	30	10

5.4 Técnicas de caracterização

5.4.1 Difração de raios-x

Para o estudo da estrutura obtida na preparação dos nanocompósitos foram realizadas as análises de difração de raios-x com varredura na faixa de 2° a 50° em 2 θ sob as mesmas condições citadas na parte experimental 1, porém o estudo de identificação estrutural foi realizado na faixa de 2° a 10° cuja região contém os picos de difração do plano (001) das argilas.

5.4.2 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 em uma Máquina Universal de Ensaio, marca Emic, Modelo DL2000, com célula de carga de 5000N e velocidade da travessa de 50mm/min, instalada na Cromex SA.

5.4.3 Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 método A em uma máquina de Pêndulo de Impacto, marca Ceast, modelo 6545/000, com martelo de Impacto de 2J, instalada na Cromex SA.

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para o estudo da morfologia dos nanocompósitos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As análises foram realizadas em amostras recobertas com uma liga de ouro-paládio, fraturadas no ensaio de impacto e também fraturadas após congelamento em nitrogênio líquido. O equipamento utilizado foi: LEO, modelo LEO 440i, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

5.4.5 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada através da técnica de análise termogravimétrica (TGA), sob um programa de aquecimento de a uma velocidade fixa de 10°C/min na faixa de 20°C a 600°C sob fluxo de nitrogênio. O equipamento utilizado foi: SDT-2960 da TA Instruments, do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

5.4.6 Teste de inflamabilidade UL-94

Os ensaios de inflamabilidade foram realizados com o teste de inflamabilidade UL-94, em corpos de prova com 127 mm de comprimento por 12,7 mm de largura, na Cromex SA.

5.4.7 Espectrofotometria de reflectância

Uma boa indicação da esfoliação ou intercalação da argila está na transparência do sistema. Uma medida desta transparência pode ser obtida pela técnica de espectrofotometria

de reflectância, pela razão de contraste. Os ensaios foram realizados em um Espectrofotômetro de Reflectância, marca Datacolor, modelo Spectraflash SF 600, com área de leitura de diâmetro 6,6mm e programa "Colour Tools" versão 3.1.1, instalado na Cromex SA.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Identificação estrutural dos nanocompósitos pela técnica de difração de raios-x

As Figuras 6.1 e 6.2 e a Tabela 6.1 apresentam os resultados de difração de raios-x obtidos para PP, P15 e P30, montmorilonita Cloisite 20A, masterbatch e os nanocompósitos contendo 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de montmorilonita, com varredura na faixa de 2° a 10° em 2Θ . Difrátogramas com varredura na faixa de 2° a 50° são apresentados nos Gráficos 1 a 7, respectivamente, no APÊNDICE 4.

Em todos os nanocompósitos aparece um pico de difração na região acima de 9° , que são picos do PP. Na Figura 6.1 são observados picos de difração para o PP e os padrões contendo 15% e 30% de polipropileno graftizado com anidrido maléico. Esses resultados mostram que os picos são do PP, pois, com a adição de polipropileno graftizado com anidrido maléico não ocorre o aparecimento de novos picos nessa região, além de confirmar que os picos dos nanocompósitos que estão nas regiões de 2° e 7° são da argila.

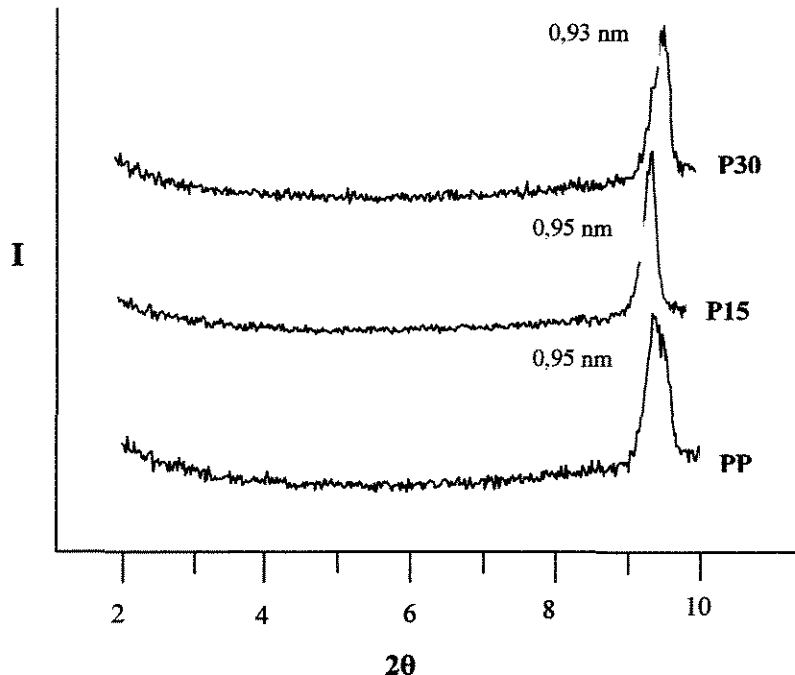


Figura 6.1 – Difrátogramas de raios-x do PP, P15 e P30

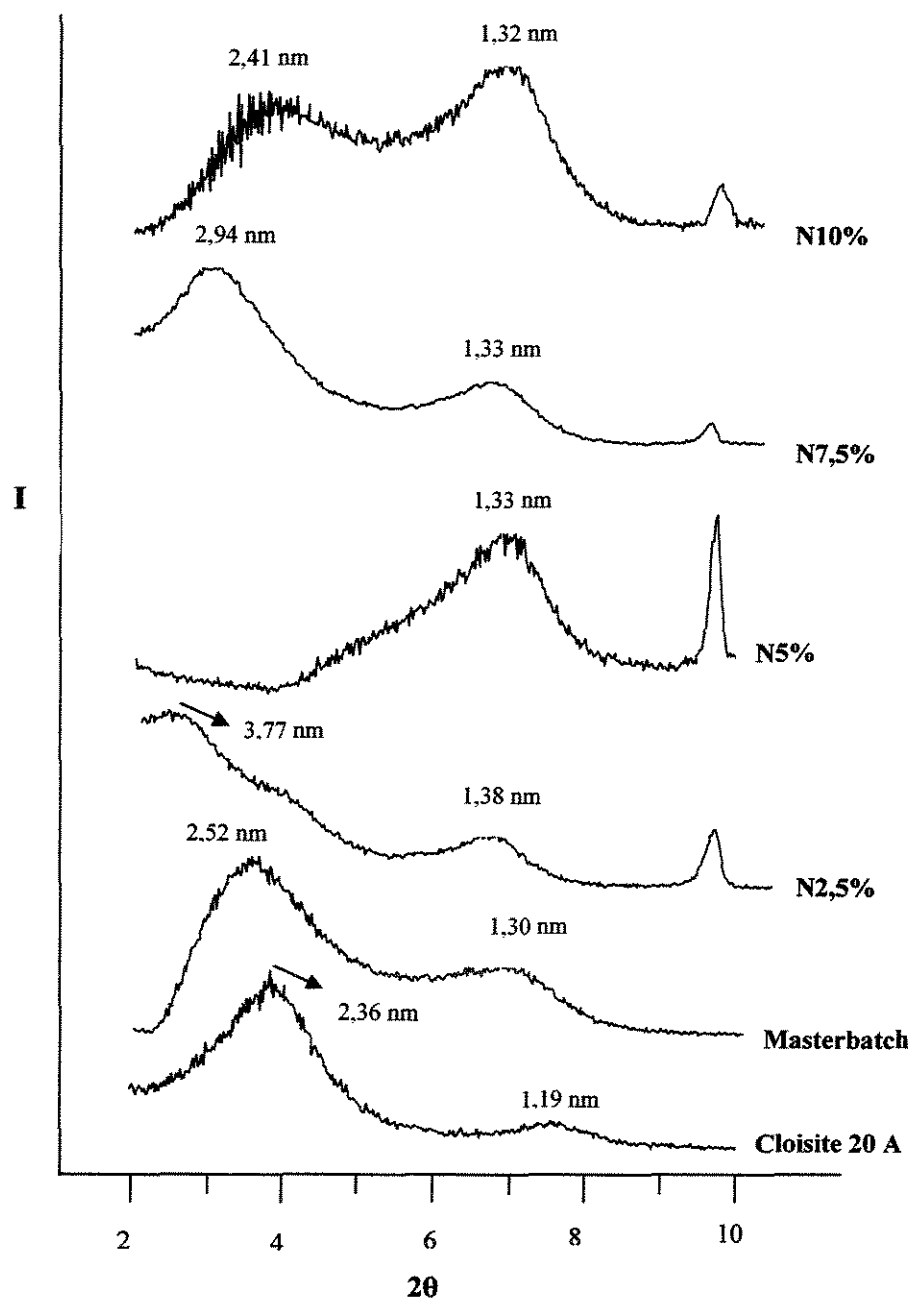


Figura 6.2 – Difratoogramas de raios-x da Cloisite 20A, masterbatch, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

Tabela 6.1 - Valores dos espaçamentos basais – d(001) – para PP, P15, P30, Cloisite 20A, masterbatch e nanocompósitos

COMPOSIÇÃO	2 Θ	d(001) nm	2 Θ	d(001) nm	2 Θ	d(001) nm
PP	-	-	-	-	9,3	0,95
P15	-	-	-	-	9,3	0,95
P30	-	-	-	-	9,5	0,93
mmt Cloisite 20A	3,74	2,36	7,44	1,19	-	-
masterbatch	3,50	2,52	6,76	1,30	-	-
N2,5%	2,34	3,77	6,4	1,38	9,3	0,95
N5%	-	-	6,64	1,33	9,3	0,95
N7,5%	3,0	2,94	6,56	1,33	9,3	0,95
N10%	3,66	2,41	6,70	1,32	9,5	0,93

Os picos de difração de interesse na caracterização de nanocompósitos são os que aparecem em regiões de baixo ângulo, e que no presente trabalho aparecem na região entre 2° e 3°, e os picos que estão na região de 6° e 7° são considerados picos de segunda ordem, conforme relatado na literatura. Segundo Santos (1989) em cristalografia de raios-x, não é necessário considerar a reflexão do plano (002) como segunda ordem de (001), uma vez que os planos (002) do retículo são univocamente identificados tal como qualquer outro plano (hkl). Contudo, é comum encontrarem-se referências à reflexão dos planos (002), (003), como sendo segunda e terceira ordens do plano (001).

A montmorilonita Cloisite 20 A apresentou dois picos de difração, a 3,74° e 7,44°, que correspondem aos espaçamentos basais de 2,36 nm e 1,19 nm, respectivamente. O pico presente a 7,44° pode ser um pico de segunda ordem da Cloisite 20A. Após o processamento do masterbatch os picos da argila sofreram um deslocamento para 3,50° e 6,76°, cujos espaçamentos basais passaram a ser de 2,52 nm e 1,30 nm, mostrando que ocorreu a intercalação do polipropileno graftizado com anidrido maléico entre as camadas de argila. Para o nanocompósito contendo 2,5% de argila, foi obtida uma estrutura intercalada, onde os picos de difração passaram para 2,34° com espaçamento basal de 3,77 nm, correspondendo a um aumento de 1,41 nm no espaçamento basal com relação a montmorilonita Cloisite 20A, e o segundo pico a 6,4°, com espaçamento de 1,38 nm. Com

o nanocompósito contendo 5% de argila, ocorreu o desaparecimento do primeiro pico de difração, mas o segundo pico foi observado a $6,64^\circ$ de forma mais pronunciada com espaçamento basal de 1,33 nm. Este comportamento sugere que ocorreu esfoliação de uma parte da argila. Lee, Mielewski e Baird (2004) também relatam a existência de picos secundários em seu trabalho. Eles observaram em nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica preparados por extrusão um pico a $3,8^\circ$ indicando o espaçamento basal (001) de $23,1\text{\AA}$ e a ocorrência de um pico secundário a $8,3^\circ$, e para nanocompósitos preparados por ultrassonificação a ocorrência de um pico secundário a $5,3^\circ$ enquanto o pico característico do espaçamento basal (001) da nanorargila surgiu a $3,7^\circ$.

Para o nanocompósito contendo 7,5% de argila os picos foram observados a $3,0^\circ$ e $6,56^\circ$, com redução dos espaçamentos basais para 2,94 nm e 1,35 nm, respectivamente, enquanto para o nanocompósito contendo 10% de argila esses picos ficaram a $3,66^\circ$ e $6,70^\circ$, com espaçamentos basais de 2,41 nm e 1,32 nm, respectivamente. As estruturas obtidas nas composições de 7,5% e 10% de argila também são estruturas intercaladas, mantendo a estrutura original do masterbatch, porém em N10% o pico sofreu um pequeno deslocamento para $3,66^\circ$ enquanto no masterbatch estava a $3,50^\circ$, o que pode ser atribuído a compactação da argila.

Outra hipótese para os picos que se encontram na faixa entre $6,4$ e $6,8^\circ$ é que pode ter ocorrido escape do cátion orgânico das camadas de argila durante processamento ou quebra de ligações iônicas entre a superfície dos silicatos da argila e o sal quaternário de amônio devido ao efeito do cisalhamento, diminuindo assim espaçamento basal entre as camadas de argila. Esse comportamento foi observado por Lee e Goettler (2004) para um nanocompósito de termoplástico vulcanizado (TVP) com 6% de montmorilonita Cloisite 30B, porém o pico da argila observado que apresentava 1,8 nm de espaçamento passou a ter 1,44 nm no nanocompósito. Portanto, nesse caso para uma melhor avaliação da estrutura seria necessária uma análise de microscopia eletrônica de transmissão. Para este trabalho foi tentado fazer esta avaliação, porém as dificuldades em encontrar um laboratório disponível para a preparação dos corpos de prova e a análise foram muitas e mostrou-se inviável.

6.2 Resistência à tração

Os resultados dos ensaios de tração de PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% são apresentados nas Figuras 6.3 a 6.7 e resumidos na Tabela 6.2. Os relatórios de ensaio e as curvas de tensão e deformação obtidas durante a realização dos ensaios se encontram no APÊNDICE 5.

Tabela 6.2 - Resultados dos ensaios de tração

AMOSTRA	MÓDULO ELASTIC. (MPa)	TENSÃO MÁX. (MPa)	TENSÃO RUPTURA (MPa)	DEF. FORÇA MÁX. %	DEF. DE RUPTURA %
PP	335,7 ± 4,4	34,6 ± 0,8	17,4 ± 3,9	23,3 ± 0,5	344,7 ± 42,9
P15	335,7 ± 6,1	33,9 ± 0,4	12,4 ± 5,8	22,7 ± 0,5	712,2 ± 35,5
P30	333,1 ± 6,5	33,0 ± 0,4	22,4 ± 3,8	21,2 ± 0,6	41,0 ± 8,9
N2,5%	352,4 ± 4,2	35,3 ± 0,2	22,5 ± 8,0	22,1 ± 0,4	38,2 ± 4,3
N5%	358,7 ± 3,7	34,4 ± 0,2	31,1 ± 0,6	20,7 ± 0,3	30,4 ± 1,8
N7,5%	363,7 ± 6,7	33,1 ± 0,3	29,8 ± 10,4	18,0 ± 0,9	18,0 ± 1,0
N10%	371,4 ± 8,1	29,9 ± 0,7	29,8 ± 0,7	12,6 ± 0,7	12,4 ± 0,7

O módulo de elasticidade encontrado para P15 foi o mesmo que para PP, 335,7 MPa, e o do P30 com relação a PP teve uma pequena queda para 333,1 MPa, o que indica que o PP-g-AM não interfere no módulo de elasticidade do PP. Ton-That, Perrin-Sarazin e Cole (2004) também relatam que a presença de polipropileno graftizado com anidrido maléico em matriz de polipropileno não tem efeito significativo sobre as propriedades mecânicas do material. Entre P15 e N5% ocorreu um aumento de 335,7 MPa para 358,7 MPa, e com P30 e N10% o aumento do módulo de elasticidade foi de 333,1 MPa para 371,4 MPa, valores que representam 7% e 11% de aumento no módulo de elasticidade da matriz contendo PP-g-AM com a adição da argila.

Entre os nanocompósitos foi observado um aumento no módulo de elasticidade em função do aumento da concentração de argila, sendo o menor módulo para N2,5% de 352,4 MPa e o maior para N10% com 371,4 MPa.

Em todas as composições não foram observadas grandes variações na tensão de força máxima.

A tensão de ruptura para PP foi de 17,4 MPa enquanto em P15 foi observada uma queda para 12,4 MPa e em P30 a tensão aumentou para 22,4 MPa. Comparando P15 e N5% o aumento da tensão de ruptura foi de 12,4 MPa para 31,1 MPa e para P30 e N10% o aumento foi de 22,4 MPa para 29,8 MPa. Os nanocompósitos também apresentaram aumento da tensão de ruptura em função da concentração de argila, porém o maior valor obtido foi o de N5% com 31,1 MPa.

A deformação na força máxima foi de 23,3% em PP, 22,7% em P15 e 21,2 para o P30, o que mostra que o PP-g-AM provoca uma pequena queda da deformação quando adicionado ao PP. Entre P15 e N5% ocorreu uma queda de 22,7% para 20,7% na deformação, e entre P30 e N10% a queda foi de 21,2% para 12,6%.

A deformação na ruptura do PP foi 344,7% e teve um aumento pronunciado para 712,2% em P15, porém em P30 essa deformação foi de apenas 41,0%. Com relação a P15 e N5% a deformação caiu de 712,2% para 30,41%, em P30 e N10% a deformação caiu de 41,0% para 12,4% com a adição de argila. A queda na deformação na ruptura também foi observada para os nanocompósitos a medida em que a concentração de argila aumentou.

Liu e Wu (2001) verificaram que a resistência à tração aumenta rapidamente com o aumento da concentração de argila montmorilonita de 0 a 5% em nanocompósitos a base PP, com 32,7 MPa para concentração 5% de argila e 33,1 MPa para 7%. Com isso, observaram que a tendência ao aumento da resistência à tração é menor para concentrações acima de 5% de argila. O nanocompósito com 7% de argila teve um aumento de 27% na resistência a tração e 42% no módulo de elasticidade com relação a PP.

Segundo Liu e Wu (2001) a dispersão das camadas de argila na matriz leva a melhoria no módulo de elasticidade e resistência a tração. Isso ocorre porque a tenacidade das camadas de silicato contribui na formação de fases poliméricas imobilizadas ou parcialmente imobilizadas. Também é possível que a orientação das camadas de argila bem como a orientação molecular contribuam para os efeitos de reforço observados.

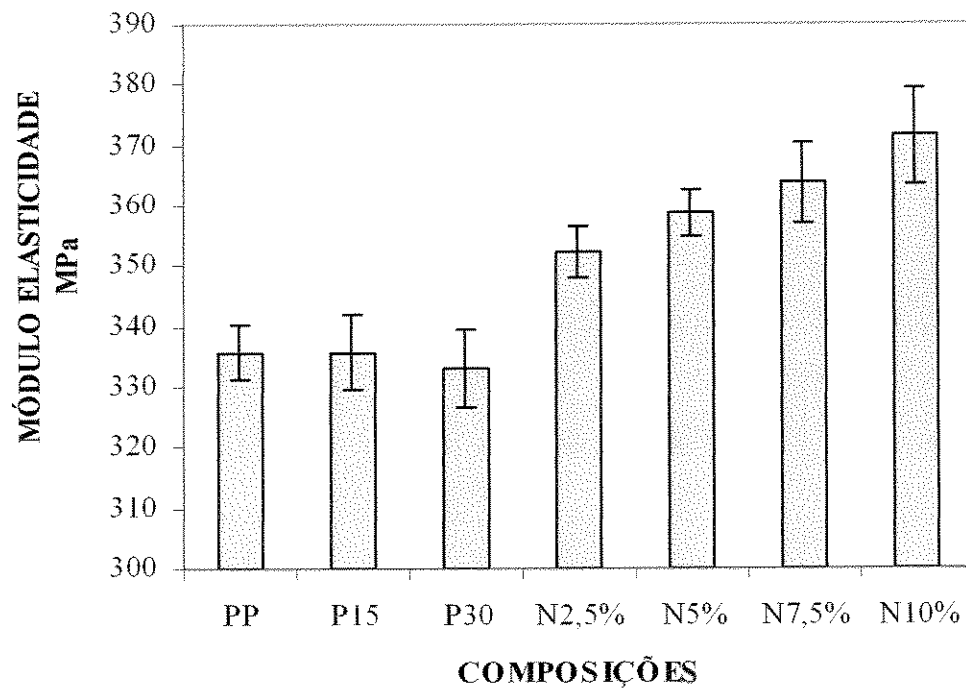


Figura 6.3 - Módulo de elasticidade do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

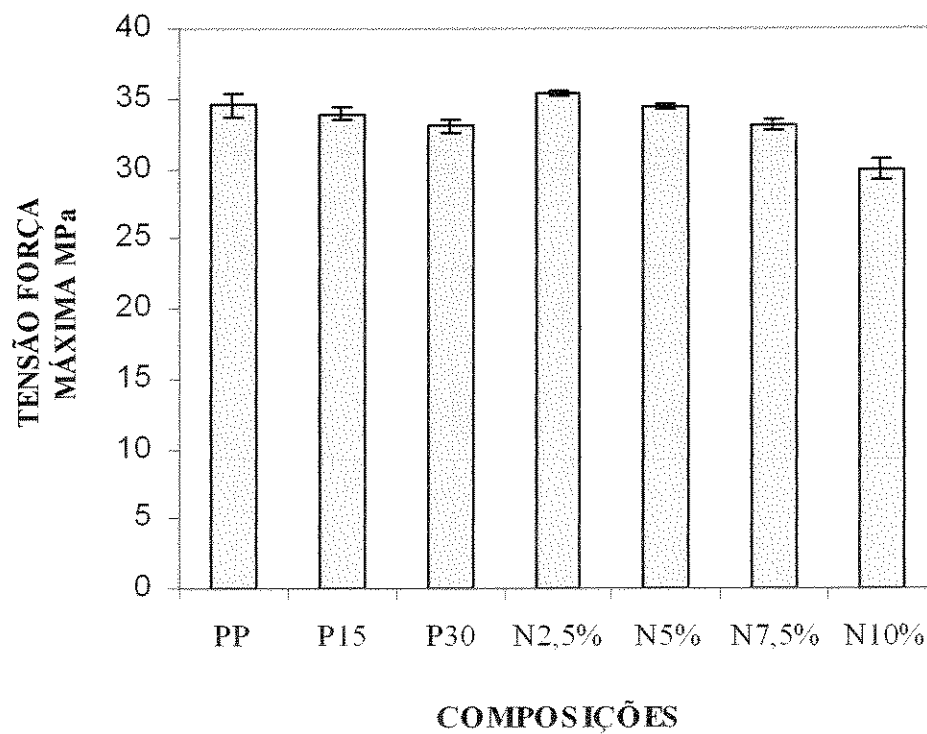


Figura 6.4 - Tensão força máxima do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

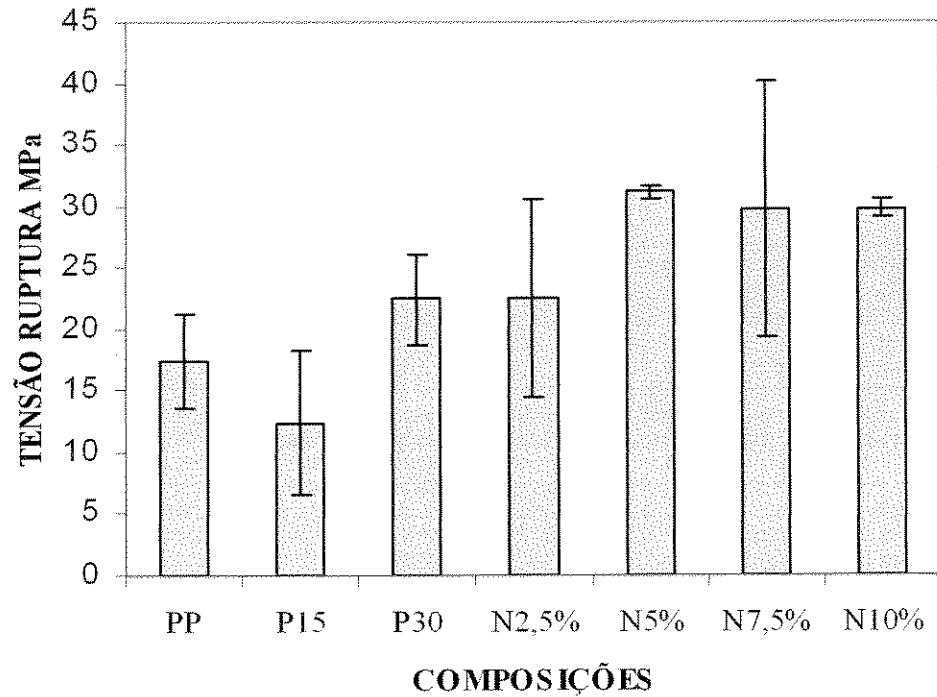


Figura 6.5 - Tensão ruptura do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

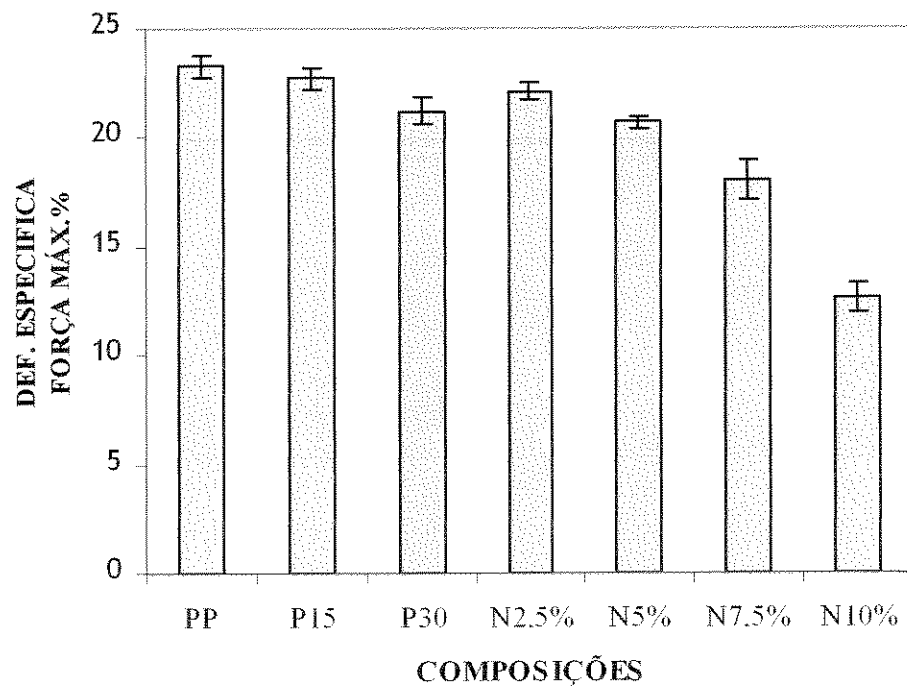


Figura 6.6 - Deformação específica na força máxima do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

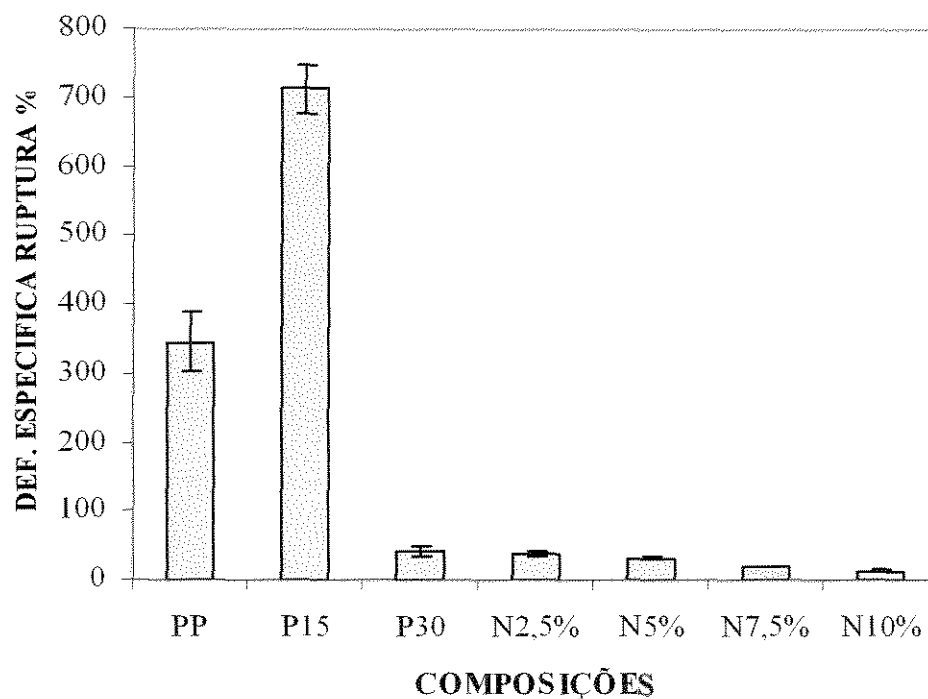


Figura 6.7 - Deformação de ruptura do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

6.3 Resistência ao impacto

Os resultados de resistência ao impacto para PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% são mostrados na Figura 6.8 e Tabela 6.3. A melhor resistência ao impacto com relação a PP puro foi observada para P15, o que indica que a presença de PP-g-AM nesta concentração aumenta a resistência ao impacto, mas para P30 este aumento não é tão pronunciado. García-Lopez et al (2003) relataram que a resistência ao impacto é geralmente reduzida com o aumento da concentração de polipropileno graftizado com anidrido maléico. Comparando P15 com N5% é observada uma pequena queda na resistência ao impacto de 30,7 J/m para 28,9 J/m, enquanto entre P30 e N10% ocorre uma queda considerável na resistência ao impacto de 28,1 J/m para 19,8 J/m, mostrando que a concentração de 10% de argila tornou o material frágil.

Tabela 6.3 – Resultados dos ensaios de resistência ao impacto

AMOSTRA	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (J/m)	DESVIO PADRÃO (J/m)
PP	26,5	4,3
P15	30,7	4,8
P30	28,1	5,5
N2,5%	25,2	4,3
N5%	28,9	5,8
N7,5%	23,8	2,1
N10%	19,8	4,4

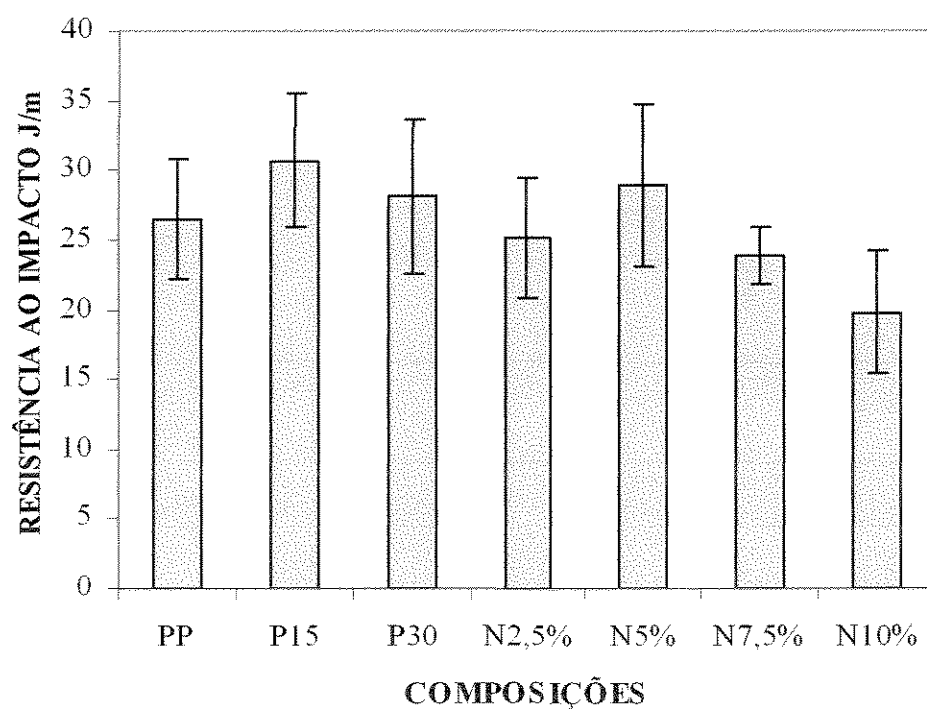


Figura 6.8 - Resistência ao Impacto para PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

Entre os nanocompósitos N5% apresentou melhor resistência ao impacto, o que pode ser atribuído a esfoliação da argila com relação às outras formulações, seguido de N2,5%, mas as composições N7,5% e N10% apresentaram queda na resistência ao impacto,

devido a maiores concentrações de argila, portanto a formação de nanocompósitos não proporcionou melhorias na propriedade de resistência ao impacto do polipropileno.

Alguns autores relatam que a presença de agente compatibilizante e nanoargila organofílica aumenta a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz. Além disso, a argila poderia absorver a energia ao impacto e reduzir a propagação de microfissuras (TON-THAT, PERRIN-SARAZIN e COLE, 2004). Porém isto não é sempre observado. Liu e Wu (2001) mostraram que resistência ao impacto é praticamente constante em nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita modificada com brometo de hexadecil trimetil amônio e co-intercalada com epoxipropil metacrilato em concentrações na faixa de 0 a 7% de argila.

6.4 Estudo da morfologia dos nanocompósitos por microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 6.9 e 6.10 mostram as micrografias com aumento de 1000X de PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% fraturadas no teste de impacto e por criogenia, respectivamente. As micrografias revelam boa homogeneidade nos nanocompósitos, de forma que nenhum aglomerado foi observado, o que mostra que houve uma boa dispersão da argila na matriz, mas não permite dizer o grau de esfoliação ou intercalação obtido, e para isso é necessária a realização de análise por microscopia eletrônica de transmissão. Porém, a dificuldade na realização da análise pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão para compósitos de matrizes orgânicas é muito grande nos laboratórios contatados no Brasil.

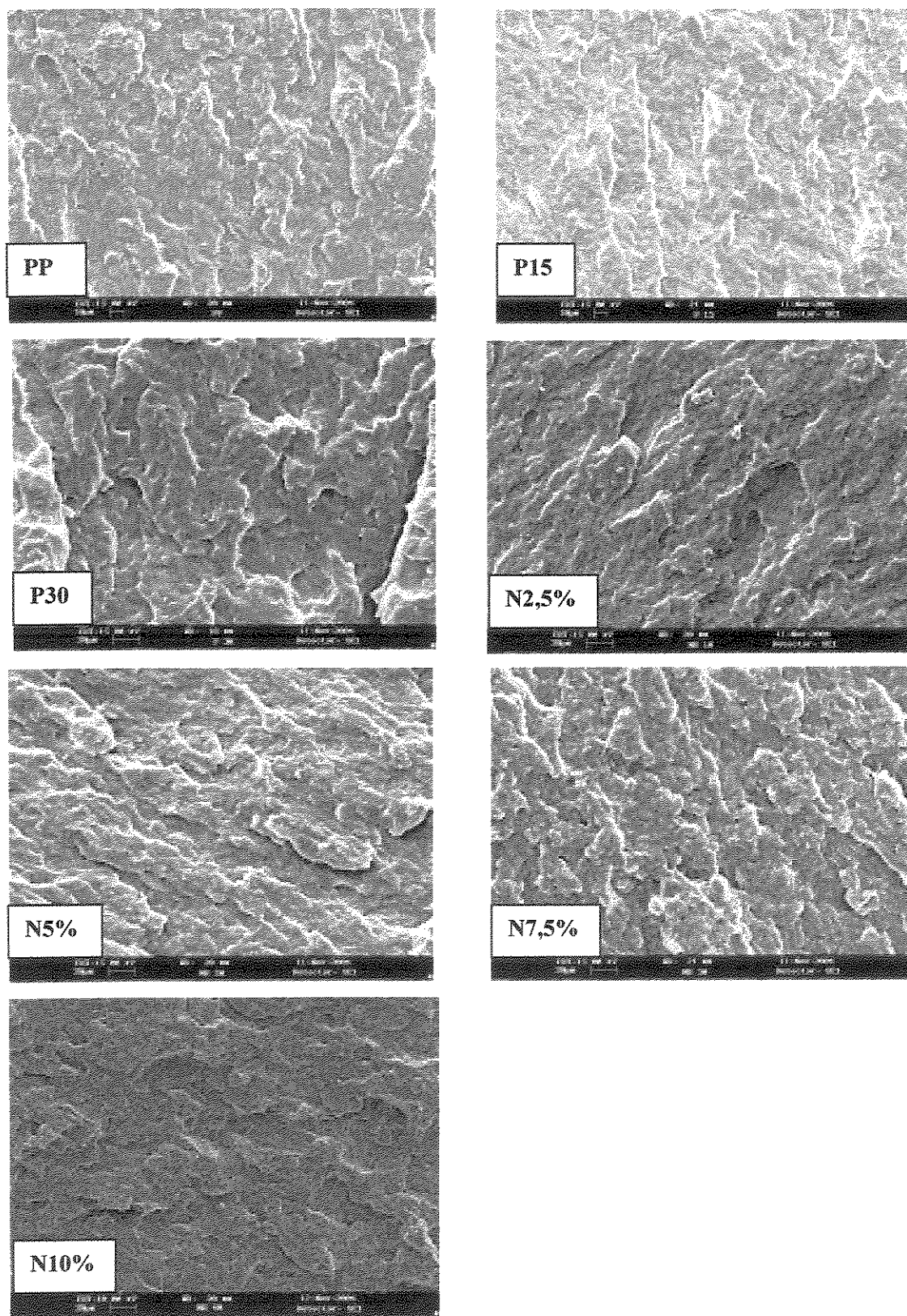


Figura 6.9 – Micrografias do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% fraturados por impacto

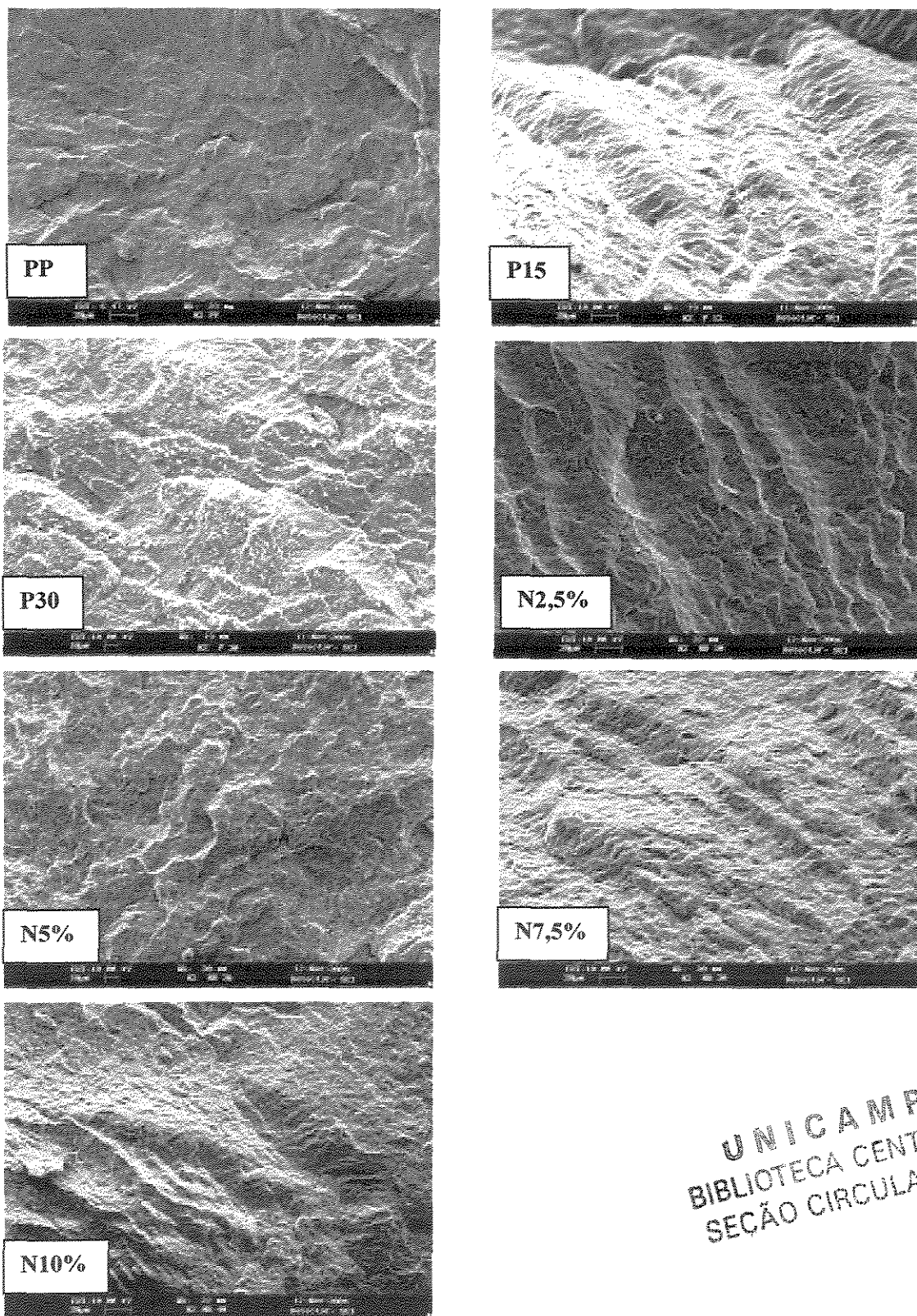


Figura 6.10 - Micrografias do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% fraturados por nitrogênio

6.5 Estudo das propriedades térmicas por análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas são mostradas no APÊNDICE 6, e as temperaturas de degradação térmica em função da perda de massa estão na Tabela 6.4. A 10% de perda de massa a menor estabilidade térmica encontrada foi para N10%, sendo menor que para PP. As composições N2,5%, N5% e N7,5% apresentaram um pequeno aumento na estabilidade térmica para 10% de perda de massa, com relação a matriz pura, e o mesmo comportamento foi observado para P15 e P30, o que mostra que o PP-g-AM proporciona um pequeno aumento na estabilidade térmica.

Para as temperaturas em que ocorre 50% e 90% de perda de massa os nanocompósitos apresentaram queda na estabilidade térmica quando comparados a PP e a P15 e P30. As curvas de degradação térmica dos nanocompósitos são quase verticais, o que caracteriza uma decomposição explosiva dos materiais, comportamento que também foi observado por Zhang et al (2003) para nanocompósito contendo 2% de argila organofílica.

Os resultados indicam que a incorporação de argila não proporcionou aumento na estabilidade térmica à matriz polimérica, conforme é esperado quando se introduz componentes inorgânicos em materiais poliméricos, pelo fato dos materiais inorgânicos terem maior estabilidade térmica. Esta redução na estabilidade térmica dos nanocompósitos também foi observada por Hsieh et al (2004) que sugeriu que pode ser atribuída a instabilidade dos cátions alquilamônio.

Com relação ao resíduo em massa a 600°C P15 e P30 não apresentaram resíduo de forma que o material se degradou completamente, enquanto para os nanocompósitos na faixa de 2,5% a 10% o aumentou linearmente. Como em P15 e P30 não foram observadas massas residuais pode ser sugerido que os resíduos dos nanocompósitos são da argila, porém são bem menores que as concentrações iniciais de argila que foram empregadas na preparação das composições. Segundo a Southern Clay Products, fornecedora da montmorilonita Cloisite 20A a perda de massa em ignição para esta argila é de 38%, o que justifica menores concentrações residuais a 600°C em comparação as concentrações iniciais de argila. Além disso, devem ser consideradas as perdas de água adsorvida, que ocorrem entre 100°C e 250°C e hidroxilas estruturais que ocorrem entre 400°C e 700°C, características de argilas do grupo esmectita (SANTOS, 1989).

Tabela 6.4 - Temperaturas (t°C) em função da perda de massa e resíduo a 600°C

AMOSTRA	10% PERDA EM MASSA	50% PERDA EM MASSA	90% PERDA EM MASSA	% RESÍDUO A 600°C EM MASSA
PP	424	452	468	2,65
P15	430	454	468	-
P30	428	454	469	-
N2,5%	429	437	440	1,45
N5%	427	437	442	3,05
N7,5%	427	438	444	4,24
N10%	421	435	442	5,17

Su, Jiang e Wilkie (2004) em análise termogravimétrica sob fluxo de nitrogênio e as mesmas condições empregadas neste trabalho observaram pequenas diferenças de temperaturas em nanocompósitos de PP com diferentes concentrações de argila com relação a PP puro, e que a formação de nanocompósitos não teve efeito sobre a estabilidade térmica do polímero.

6.6 Estudo das propriedades de inflamabilidade pelo teste UL-94

O PP não foi testado, pois conhecidamente queima sempre até a garra, sem classificação pela UL-94. O polipropileno por ter estrutura totalmente formada por hidrocarboneto alifático por si mesmo queima muito rapidamente com uma chama relativamente livre de fumaça e sem deixar resíduo de cinzas. Além disso, polipropileno tem alta temperatura (570°C) de auto-ignição e rápida velocidade de decomposição quando comparado à madeira e outros materiais celulósicos e conseqüentemente apresenta alta inflamabilidade (ZHANG e HORROCK, 2003).

As composições P15 e P30 foram testadas, mas também não puderam ser classificadas, pois durante a realização do teste a combustão atingiu a garra, um dos parâmetros que são considerados para que o material seja classificado como V-2.

Todos os nanocompósitos queimaram completamente após a aplicação da primeira chama, não sendo possível prosseguir com o teste, de acordo com o estabelecido pela

norma. Portanto, assim como para P15 e P30 não há classificação para os nanocompósitos segundo a norma UL-94.

Segundo Zhang et Horrock (2003) pesquisas indicam que a presença de nanoargilas em PP ou outros polímeros reduzem a combustão e aumentam as cinzas residuais, mas não reduz a tendência à ignição ou propriedades após flamejamento, e que para nanocompósitos serem bem sucedidos como materiais retardantes de chama será necessário usar em conjunto outros materiais retardantes de chama com concentrações reduzidas com relação a quando usados sozinhos. Zhang e Horrock (2003) relatam que nanoargilas têm sido usadas com outros sistemas de aditivos retardantes de chama, e cita que Marosi et al em 2002 obtiveram classificação V-0 no teste UL-94, para um nanocompósito de PP contendo como retardante de chama o aditivo boroxosilano e montmorilonita sódica em proporção 10:1, sendo a concentração de argila de 1,5% no sistema.

Lan et al (2003) avaliaram pelo teste de inflamabilidade a interação do agente retardante de chama óxido de decabromodifenil (DBDPO), com óxido de antimônio (Sb_2O_3) e dois tipos de argilas indicadas para uso em poliolefinas, Nanomer I.44PA e Nanomer C.44PA da Nanocor em matrizes de PP. As composições empregadas e os resultados obtidos estão na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Composições de sistemas retardantes de chama e classificações pela UL-94 estudados por Lan et al (2003)

% COMPONENTES						
Homo-PP %	73,3	80	77	74	74	68
DBDPO %	20	15	15	15	15	15
Sb_2O_3 %	6,7	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Nanomer I.44PA	0	0	3,0	6,0	3,0	6,0
Nanomer C.44PA	0	0	0	0	6	12
Classificação UL-94	V-0	Falha	V-2	V-0	V-2	V-0

Os testes UL-94 indicaram boa interação entre DBDPO/ Sb_2O_3 com as argilas Nanomer. A adição de 6% de Nanomer I.44PA pode reduzir em 7% o uso de DBDPO/ Sb_2O_3 e manter a mesma classificação UL-94. Além disso, avaliaram que a

incorporação de Nanomer no sistema DBDPO/Sb₂O₃ aumenta as propriedades mecânicas e reduz a migração do agente retardante de chama. Isso ocorre porque as camadas de argila promovem uma camada rígida que age como barreira durante a queima. A formação dessa barreira impede o movimento do polímero volatilizado do interior da matriz plástica e então impede o contato de interface entre o combustível do ar e a superfície do material.

Assim, para se avaliar as propriedades dos nanocompósitos como materiais retardantes de chama seria necessário o estudo de interação da montmorilonita Cloisite 20A com outros aditivos retardantes de chama.

O teste de inflamabilidade UL-94 é um teste mais utilizado na indústria e há poucas citações de seu uso na literatura para nanocompósitos. Para uma melhor avaliação das características de inflamabilidade é mais indicada a análise pelo cone calorimétrico, comumente citada na literatura.

6.7 Análise da razão de contraste por espectrofotometria de reflectância

A técnica de espectrofotometria de reflectância consiste em submeter amostra a uma fonte de luz na faixa de 400 a 700 nanômetros entre um fundo branco e depois entre um fundo preto, sendo que, para cada comprimento de onda incidente, uma determinada porcentagem de luz é refletida pelo objeto. O branco reflete todos os comprimentos de onda, enquanto o preto absorve todos os comprimentos de onda, e, portanto a opacidade é uma medida do percentual de luz que atravessa o material e é dada em uma escala de 0-100% onde 0% representa transparência e 100% corresponde a 100% de opacidade.

A razão de contraste pode ser interpretada como um indicativo da opacidade que é uma propriedade controlada pelo tamanho e forma das partículas e pela diferença de índice de refração entre as partículas e o meio, está diretamente associada com o espalhamento de luz, e é função do comprimento de onda.

A Tabela 6.6 mostra os resultados da análise de espectrofotometria de reflectância medidos em razão de contraste, RC. Os resultados mostram em P15 e P30 que a razão de contraste do PP aumenta com a adição de PP-g-AM em função da concentração. Comparando com os nanocompósitos a razão de contraste também aumenta em função da quantidade de PP-g-AM e argila. Em P30 e N10% que contém a mesma concentração de PP-g-AM é possível observar que ocorreu um aumento da RC de 39,71 para 56,53, enquanto a matriz pura apresentou RC 29,35.

Tabela 6.6 - Medidas da razão de contraste (RC)

AMOSTRA	RC %
PP	29,35
P15	35,36
P30	39,71
N2,5%	35,85
N5%	48,23
N7,5%	51,50
N10%	56,53

Os nanocompósitos apresentaram coloração castanha, e apesar da razão de contraste ter aumentado com a concentração de PP-g-AM e argila exibem determinado grau de translucidez quando vistos a olho nu, conforme mostrado na Figura 6.11, o que caracteriza que existem fases de argila bem dispersas na matriz, pois para que um material compósito tenha alto grau de translucidez é necessário que as partículas tenham tamanhos médios menores que o comprimento de onda da luz visível.

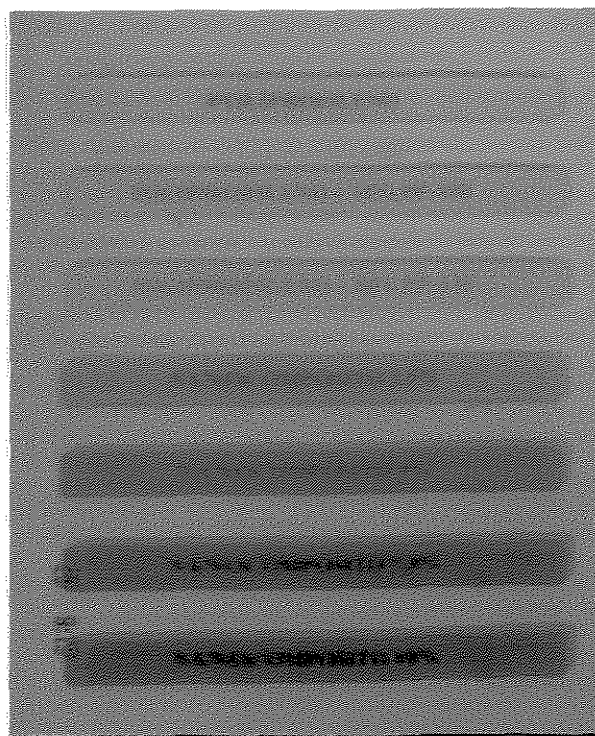


Figura 6.11 - Representação da transparência PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

7.1 Obtenção da montmorilonita organofílica

O estudo dos resultados da preparação da argila organofílica por solução aquosa mostrou que não ocorreu a troca dos cátions sódio pelos cátions de amônio do sal quaternário brometo de hexadecil trimetil amônio, conforme observado nos trabalhos que contém a metodologia seguida.

A preparação dos nanocompósitos pela técnica de intercalação do fundido, onde era esperada a intercalação direta do brometo de hexadecil trimetil amônio entre as camadas de montmorilonita com simultânea intercalação das cadeias poliméricas, conforme sugerido pela literatura seguida, sem que houvesse a necessidade de modificar a argila por solução aquosa, não foi eficiente, uma vez que os nanocompósitos não foram formados e os picos de difração de raios-x observados eram referentes à argila e ao sal separadamente.

Esses resultados levaram a conclusão de que a obtenção da montmorilonita organofílica tanto por solução quanto pela técnica de intercalação direta do fundido é um processo complexo e que requer um estudo mais aprofundado, incluindo variações em condições de processo além do uso de várias técnicas de caracterização em conjunto para avaliação da troca de cátions.

7.2 Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica Cloisite 20A

Os nanocompósitos apresentaram estruturas intercaladas, sendo o maior espaçamento basal 3,77 nm, observado para a composição contendo 2,5% de montmorilonita. Com 5% de montmorilonita o principal pico associado ao plano (001) da argila desapareceu o que sugere que a argila pode ter sido parcialmente esfoliada. As composições de 7,5% e 10% apresentaram menores espaçamentos basais e isso mostra que aumentando a concentração de argila o processo de intercalação ou esfoliação torna-se mais difícil sob as condições empregadas.

Para todas as composições foram observados apenas um pico entre 6 e 7° com espaçamento entre 1,38 – 1,19 nm e que pode ser associado a um pico de segunda ordem, plano (002) ou mesmo pode ter ocorrido uma certa compactação das lamelas causada pelo cisalhamento durante o processamento. Nossa condição de processo, onde a argila é

misturada junto com o polímero no estado sólido e depois levado à fusão, pode ter causado uma certa compactação. É sugerido pela literatura que para uma boa delaminação da argila deve ser utilizada uma extrusora de dupla rosca com *side feeder* para que a argila possa ser adicionada ao polímero no estado fundido para evitar esta compactação. E esse é um fator atribuído às estruturas intercaladas obtidas ao invés de estruturas esfoliadas que dão melhores propriedades.

O módulo de elasticidade aumentou com aumento da concentração de montmorilonita e o alongamento diminuiu, mostrando que a incorporação de argila em PP tornou o material rígido o que pode ser atribuído à tenacidade das camadas de argila que contribuem na formação de fases poliméricas imobilizadas ou parcialmente imobilizadas.

A resistência ao impacto não foi afetada pela presença de polipropileno graftizado com anidrido maléico, e foi reduzida em função do aumento da concentração de montmorilonita.

Os nanocompósitos apresentaram pela análise de microscopia eletrônica de varredura boa dispersão da argila na matriz sem presença de aglomerados, mas não permitiu avaliar grau de esfoliação ou intercalação obtido, sendo necessário para isso realização de análise por microscopia eletrônica de transmissão.

A presença de argila não proporcionou aumento da estabilidade térmica dos materiais, o que pode ser devido à instabilidade dos cátions alquilamônio da montmorilonita.

Foi observado que a utilização da argila organicamente modificada sozinha, não tem eficiência como retardante à chama, o que leva a confirmar que para se obter um nanocompósito retardante de chama a base de polipropileno e montmorilonita é necessário o uso conjunto de outros agentes retardantes a chama.

A transparência dos nanocompósitos é levemente alterada com aumento da concentração de polipropileno graftizado com anidrido maléico e de argila, porém não é totalmente perdida. Isso é mais uma indicação da boa dispersão da argila e mostra que materiais com bom grau de transparência podem ser obtidos se as concentrações de polipropileno graftizado com anidrido maléico e argila forem reduzidas, característica de importância na área de embalagens.

7.3 Considerações finais

Este foi o primeiro trabalho sobre nanocompósitos poliméricos com argila concluído na Área de Ciência e Tecnologia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

A preparação de montmorilonita organofílica e também de nanocompósitos mostrou ser uma área de estudo bastante interessante com perspectiva de crescimento e ilustrou a idéia de complexidade da formação desses sistemas.

A relação entre o tipo de estrutura obtida nos nanocompósitos e propriedades que apresentaram mostrou ser de grande importância o controle e otimização dos parâmetros de processo para obtenção de materiais com melhores propriedades a fim de se ter aplicações dos materiais.

CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação, bem como informações citadas na literatura novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, sugerimos:

- Desenvolver metodologia de preparação de argilas organofílicas com argilas de origem nacional.
- Verificar as propriedades dos nanocompósitos preparados em outras condições de processamento, principalmente pela incorporação da argila no polímero já fundido (*side feeder* em extrusora de dupla rosca).
- Estudar a influência de outras concentrações da argila estudada e polipropileno graftizado com anidrido maléico nas propriedades dos nanocompósitos.
- Avaliar o comportamento de cristalização do polipropileno na presença de argila organofílica.
- Estudar o efeito de outros agentes compatibilizantes no comportamento de dispersão da argila em polipropileno.
- Estudar a interação de sistemas retardantes de chama formados por nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica em combinação com agentes retardantes de chama.
- Avaliar o sistema estudado pela técnica do cone calorimétrico.
- Explorar as propriedades de barreira e transparência de nanocompósitos para aplicação na área de embalagens.
- Fazer um estudo de propriedades de nanocompósitos por DMA.

CAPÍTULO 9 - BIBLIOGRAFIA

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, v.28, p. 1-63, 2000.

ARAÚJO, EM. M. et al. The influence of processing and quaternary/salt of ammonium in PE/bentonite nanocomposites. *The Polymer Processing Societ PPS 2004 Americas Regional Meeting, Florianopolis, Brazil – November 7-10, 2004*, p. 57.

ARROYO, M.; MANCHADO-LÓPEZ, M. A.; HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer*, v. 44, p. 2447-2453, 2003.

Ashton JE, Halpin JC, Petir PH. Primer on composite materials: analysis. *Stamford, Conn: Techomic Pub. Co*; 1969. apud (FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003b.)

BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plastics Additives & Compounding*, p. 22-28, 2002.

BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layers silicate nanocomposites. *Macromolecules*, p. 9189-9182, 2001.

Blumstein A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of inserted polymers. *J. Polym Sci A* 1965;3:2665-73. apud (RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progr. Polymer Sci.* v. 28, p. 1539-1641, 2003.)

BONGIOVANNI, R. et al. Epoxy coatings, via cationic UV-curing, containing nanodispersed phyllosilicates. *XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole*, Pisa 22-25 settembre 2003, p. 245-246.

BOTTINO, F. et al. Polystyrene clay nanocomposites prepared with polymerizable imidazolium surfactante. *XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, Pisa*, 22-25 settembre 2003, p. 229-230.

BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposites textiles. *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p.397-402, 2002.

CHANG, J-H. et al. Poly(lactic acid) nanocomposites: Comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). *Polymer*, v. 44, p. 3715-3720, 2003.

CHIGWADA, G.; WILKIE, C. A.; Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. *Polymer Degradation and Stability*, p.1-7, 2003.

CHINELLATO, A. C. et al. Compatibilizing effect of maleated and acrylic acid modified polypropylene on the properties and morphology of PP/organoclay nanocomposites. *The Polymer Processing Society PPS 2004 Americas Regional Meeting, Florianopolis, Brazil – November 7-10, 2004*, p. 54.

CIPES, S. H.; SALTZMAN, W. M.; GIANNELIS, E. P. Organosilicate-polymer drug delivery systems: controlled release and enhanced mechanicals properties. *Journal of controlled and Release*, v. 90, p. 163-169, 2003.

DELOZIER, D. M. et al. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites. *Polymer*, v. 43, p. 813-822, 2002.

DIETSCH, F. et al. Translucent acrylic nanocomposites containing anisotropic laminated nanoparticles derived from intercalated layered silicates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 75, p. 396-405, 2000.

DU, J. et al. An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly(vinyl-chloride)-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, p. 319-324, 2003.

DUQUENESE, S. et al. Elaboration of EVA-nanoclay systems- characterization, thermal behaviour and fire performance. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1141-1148, 2003.

EDSER, C. Auto applications drive commercialization of nanocomposites. *Plastics Additives & Compounding*, p. 30-33, 2002.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering*, p. 1-10, 2003.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 212-217, 2003a.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003b.

Foye R. SAMPE 1966;10:G-31 apud (FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003b.)

GARCÍA-LÓPEZ, D. et al. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 945-950, 2003.

GILMAN, J. W.; KASHIWAGI, T.; LICHTENHAN, J. D. Nanocomposites: A Revolutionary New Flame Retardant Approach. *SAMPE Journal*, v. 33, n.4, p.40-46, 1997.

GORASSI, G. et al. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene. *Polymer*, v.44, p.3679-3685, 2003a.

GORASSI, G. et al. Vapor barrier of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. *Polymer*, v. 44, p. 2271-2279, 2003b.

Halpin JC. *J Compos Mater* 1966;3:732-4. apud (FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003b.)

Halpin JC, Kardos JL. *Polym Engng Sci* 1976; 16(5):344-52. apud (FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003b.)

HASEGAWA, N. et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1918-1922, 2000.

HASEGAWA, N. et al. Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with montmorillonite slurry. *Polymer*, v. 44, p. 2933-2937, 2003.

Hermans J. *Proc Kon Ned Akad v Wetensch B* 1967;65:1-9. apud (FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003b.)

Hill R. *J Mech Phys Solids* 1964;12:119. apud (FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, v.44, n. 17, p. 4993-5013, 2003b.)

HSIEH, A. J. et al. Mechanical response and rheological properties of polycarbonate layered-silicate nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 5, p. 825-837, 2004.

JUNG, D. H. et al. Preparation and performance of Nafion/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 118, p.205-211, 2003.

KELLY, A. MORTENSEN, A. Composite Materials: Overview. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology Volume 2C*, 2001. p. 1361-1371.

KIM, J. et al. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS; synergistic effect of trifenyl phosphate nanocomposite, epoxy resin, and silane coupling agent mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, p. 201-207, 2003.

KLAPYTA, Z. et al. Structural heterogeneity of alkylammonium-exchanged, synthetic fluorotetrasilicic mica. *Clay Minerals*, v. 38, p. 151-160, 2003.

KNITE, M. et al. Polyisoprene-carbon black nanocompósitos as tensile strain and pressure sensor materials. *Sensor and Actuators A*, v. 110, p.142-149, 2004.

KRISHNAMOORTI, R; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 6, p. 464-470, 2000.

LAN, T. et al. FR applications of plastic nanocomposites. *Nanocor Technical Papers*, Disponível em <http://www.nanocor.com/tecn_papers/FRAppPlastic.asp, 2003>

LEAVERSUCH, R. Nanocomposites broaden roles in automotive, barrier packing. *Plastic Technology On Line*. p. 1-7, 2001.

LeBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, v.15, p. 11-29, 1999.

LEE, K. Y.; GOETTLER, L. A. Structure-Property relationships in polymer blend nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n.6, p.1103-1111, 2004.

LEE, E. C.; MIELEWSKI, D. F.; BAIRD, R. J. Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication. *Polymer Engineering and Science*, v.44, n.9, p. 1773-1782, 2004.

LIANG, Y. et al. Nano-effect in *situ* nylon-6 nanocomposites. *Nanocor Technical Papers*, Disponível em <http://www.nanocor.com/tech_papers/antec2001.asp,2001>

LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, v. 42, p. 10013-10019, 2001.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de Polímeros – Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: e-papers, 2001, Cap. 9 Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG), p. 217-245; Cap. 11 Análises Termomecânicas: Análise Termomecânica (TMA) e Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA), p. 287-343.

LUO, J-L.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, p.1067-1616, 2003.

MAILHOT, B. et al. Photodegradation of polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 82, p. 163-167, 2003.

MAJUMDAR, D.; BLANTON, T. N.; SCHWARK, D. W. Clay-polymer nanocomposite coatings for imaging application. *Applied Clay Science*, v. 23, p. 265-273, 2003.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. 2. ed. Editora Edgard Blucher Ltda, 1999; Cap. 10 Avaliação das propriedades dos polímeros, p. 58-64.

MAROSI, G. et al. Ceramic precursor in flame retardant systems. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, p.259-265, 2002.

MODESTI, M.; LORENZETI, A. Halogen-free flame retardants for polymeric foams. *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, p. 167-173, 2002.

NAN, P. H. et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9633-9640, 2001.

PARK, S-J.; SEO, D.IL; LEE, J-R. Surface modification on montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 251, p. 160-165, 2002.

PARK, J. H. et al. Enhanced quantum efficiency in blue-emitting polymer/dielectric nanolayer nanocomposite light-emitting-devices. *Materials Science and Engineering*, v. 24, p. 75-78, 2004.

QIAN, G.; CHO, J. W.; LAN, T. Preparation and Properties of Polyolefin Nanocomposites. *Nanocor Technical Papers*,
Disponível em <http://www.nanocor.com/tech_papers/properties_polyolefin.asp, 2001>

RAMOS FILHO, F. G. et al. PP-bentonite nanocomposite: Influence of clay modification and type on the mechanical properties. *The Polymer Processing Societ PPS 2004 Americas Regional Meeting, Florianopolis, Brazil – November 7-10, 2004*, p. 59.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progr. Polymer Sci.*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

RIVA, A. et al. Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, p. 299-304, 2002.

RUSSEL, J. B. *Química Geral*. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 1, Cap. 9 Sólidos, p. 408-452.

RYU, J. G.; KIM, H.; LEE, J. W. Characteristics of polystyrene/polyethylene/clay nanocomposites prepared by ultrasound-assisted mixing process. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n.7, p. 1198-1204, 2004.

SANDI, G. et al. Polymer nanocomposites for lithium battery applications. *Journal of Power Sources*, v. 119, p. 492-496, 2003.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1989. v.1, Cap. 5 Estrutura cristalina dos argilominerais, p. 56- 73; Cap. 12 Identificação de argilas – Difração de raios-x, p. 243-276; Cap. 13 Identificação mineralógica de argilas. Análise térmica diferencial, p. 277-302.

SCHMIDT, D.; SHAH, D.; GIANNELIS, E. P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, p. 205-212, 2002.

SILVA, C. G. O que é nanotecnologia? Disponível em <<http://www.comciencia.br>>, 2002.

STEWART, R. Nanocomposites – Microscopic Reinforcements. *Plastics Engineering*, p. 22-29, 2004.

SU, S.; JIANG, D.D.; WILKIE, C.A. Poly(methyl methacrylate), polypropylene and polyethylene nanocompósito formation by melt blending using novel polymerically-modified clays. *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, p. 321-331, 2004.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 33-37, 2001.

TON-THAT, M.-T.; PERRIN-SARAZIN, F.; COLE, K. C. Polyolefin Nanocomposites: Formulation and Development. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n.7, 2004.

WANG, J. et al. An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, p. 249-252, 2002.

WANG, S. et al. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. *Materials Letters*, v. 57, p. 2675-2678, 2003a.

WANG, S. et al. Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, v. 25, p. 1-7, 2003b.

XU, W. et al. Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-AM/Org-MMT nanocomposite. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 1467-1474, 2003.

YASMIM, A.; ABOT, J. L.; DANIEL, I. M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. *Scripta Materialia*, v. 49, p. 81-86, 2003.

YU, Y-H. et al. Organo-soluble polyimide (TBAPP-OPDA)/clay nanocomposite materials with advanced anticorrosive properties prepared from solution dispersion technique. *Acta Materialia*, v. 52, p. 475-486, 2004.

ZHANG, S.; HORROCK, A. R. A review of flame retardant polypropylene fibers. *Prog. Polym. Sci.*, v. 28, p. 1517-1538, 2003.

ZHANG, Y-Q. et al. Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent. *Composites: Part B*, p. 1-6, 2003.

ZHANG, Y-Q. et al. Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Composites Science and Technology*, v. 64, p. 1-7, 2004.

ZHENG, X.; WILKIE, C. A. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate. *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, n. 1, p.1-12, 2003a.

ZHENG, X.; WILKIE, C. A. Nanocomposites based on poly(ϵ - caprolactone) (PCL)/clay hybrid: polystyrene, high impact polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 82, p. 441-450, 2003b.

ZHU, J. et al. Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, p. 253-258, 2002.

APÊNDICE 1

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL 1

Página 44 - Figuras da Draís



Figura 1 – Vista frontal de uma Draís



Figura 2 – Câmara de homogeneização da Draí's

APÊNDICE 2

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE 1

Página 51 - Difratogramas do C16 e dos compósitos preparados pela técnica pela técnica de intercalação direta da montmorilonita sódica com brometo de hexadecil trimetil amônio com varredura de 2° a 50° a 2Θ .

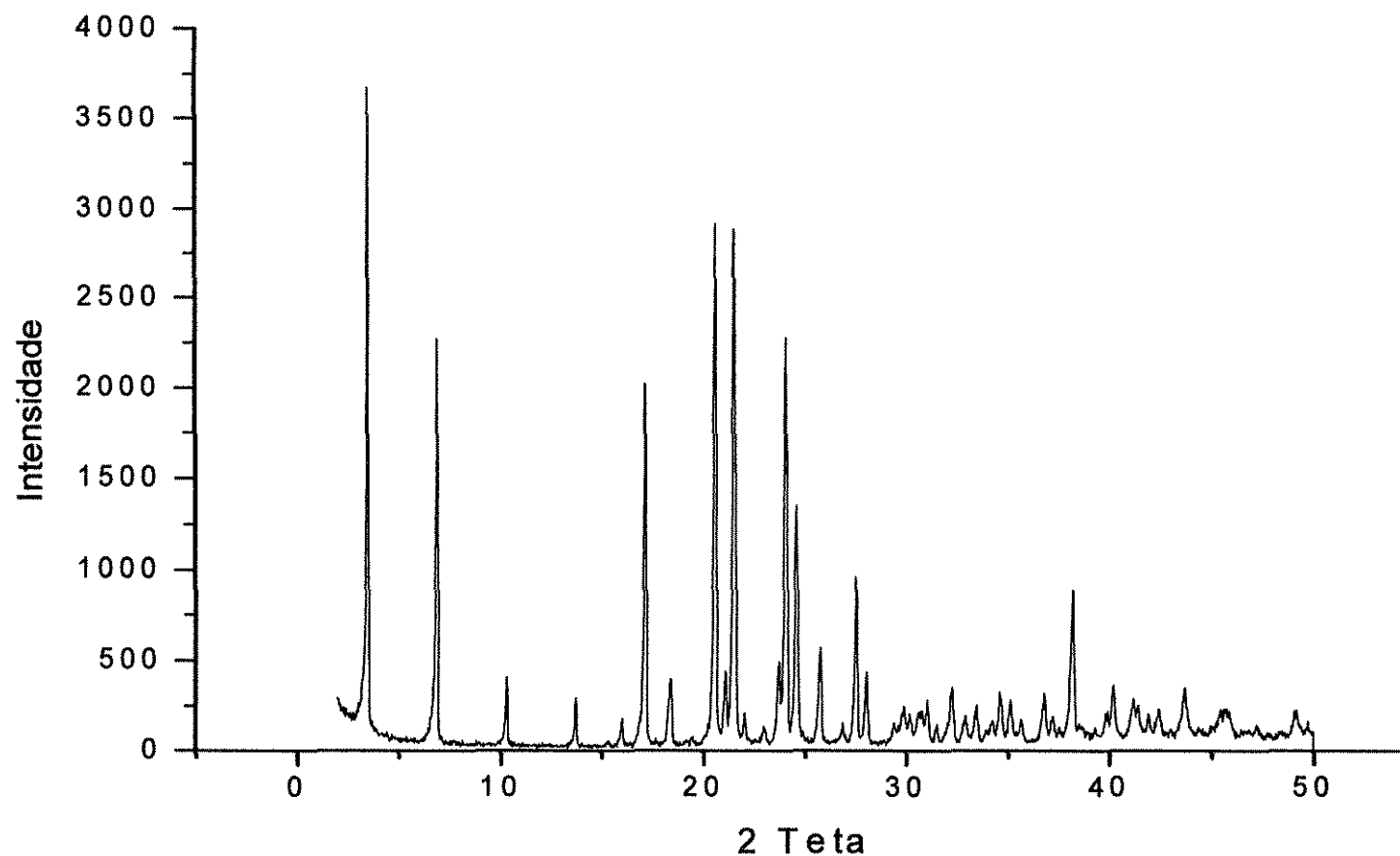


Gráfico 1 – Difratograma de raios-x do C16

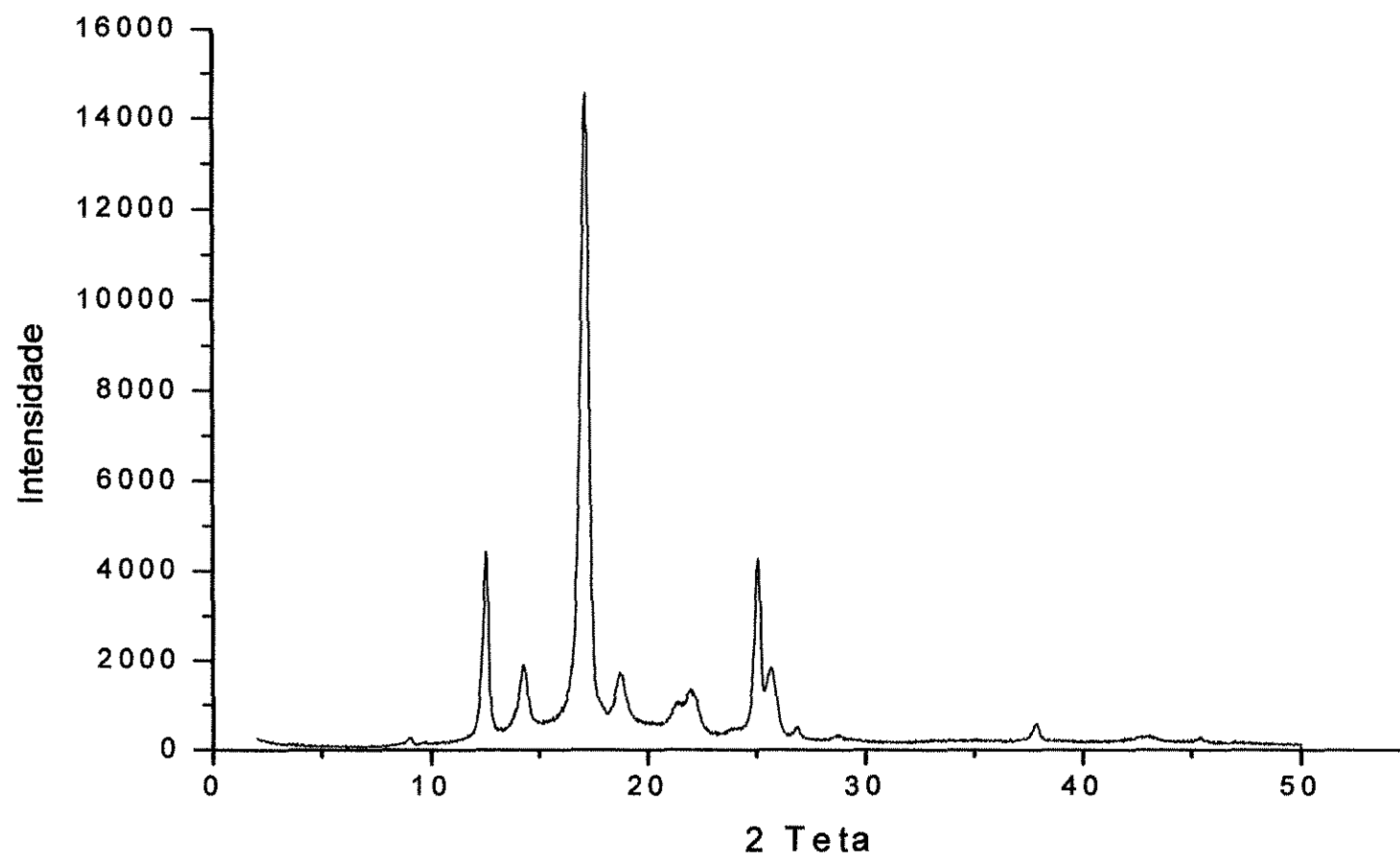


Gráfico 2 – Difratoograma de raios-x da Amostra 1

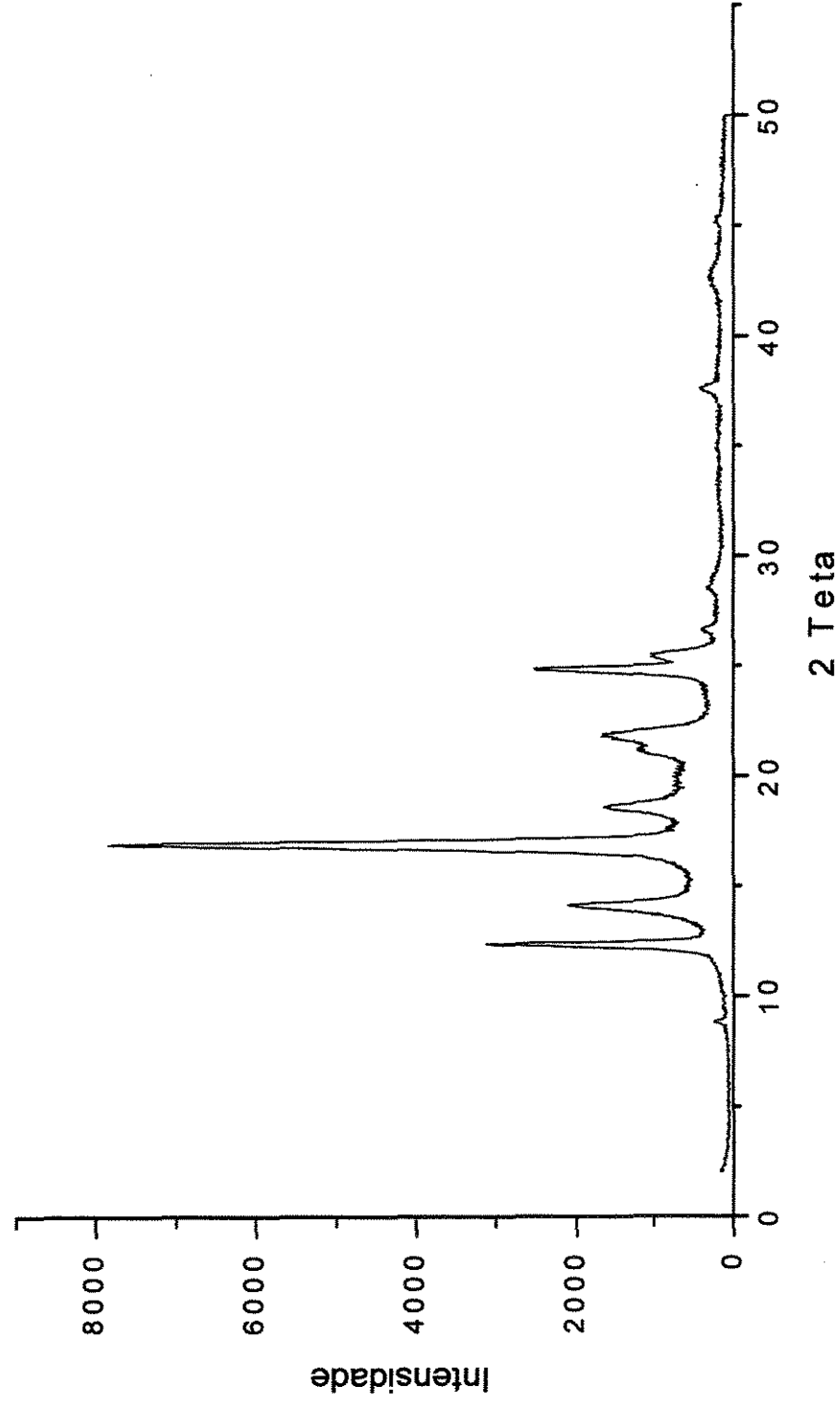


Gráfico 3 – Difratoograma de raios-x da Amostra 2

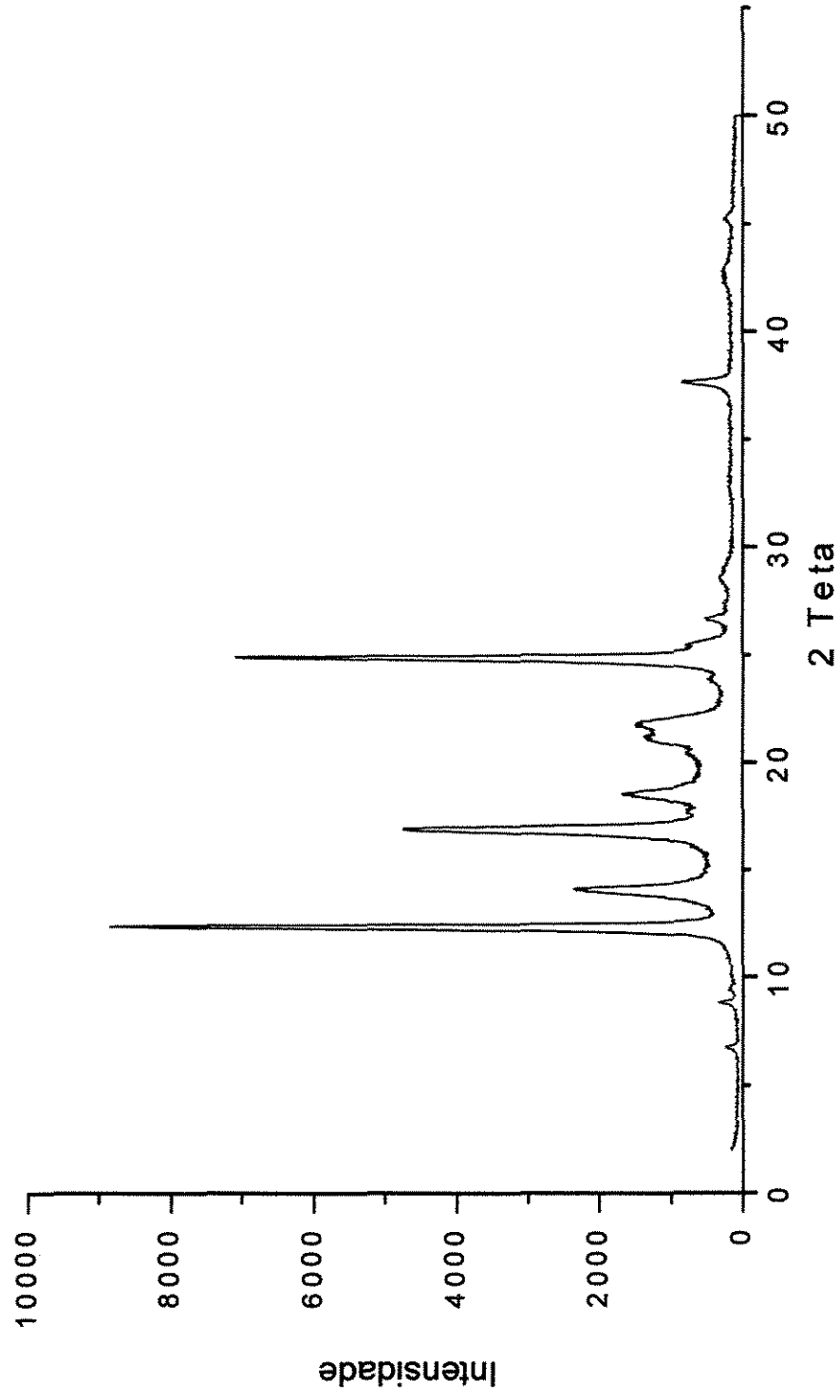


Gráfico 4 -- Difratoformas de raios-x da Amostra 3

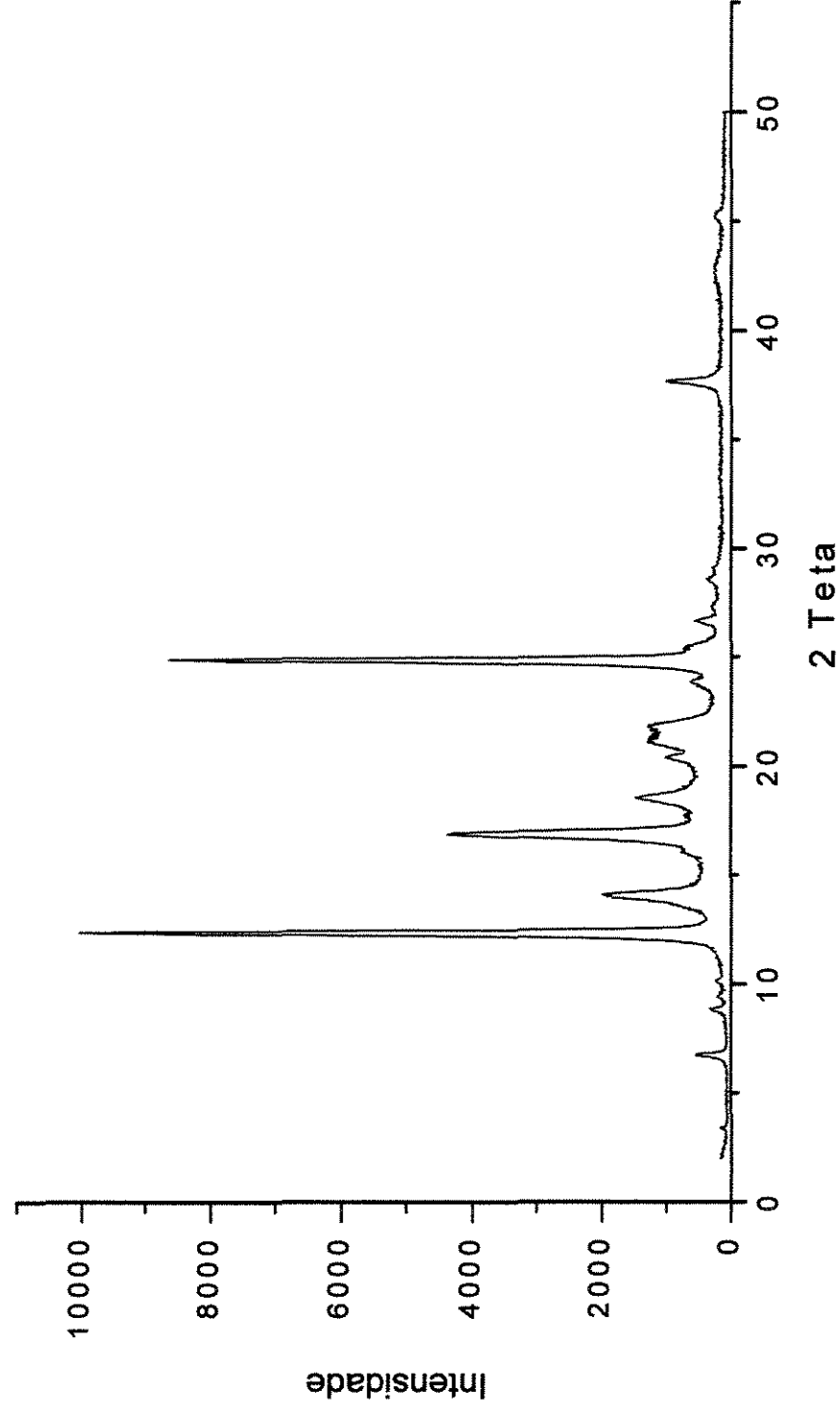


Gráfico 5 – Difratoograma de raios-x da Amostra 4

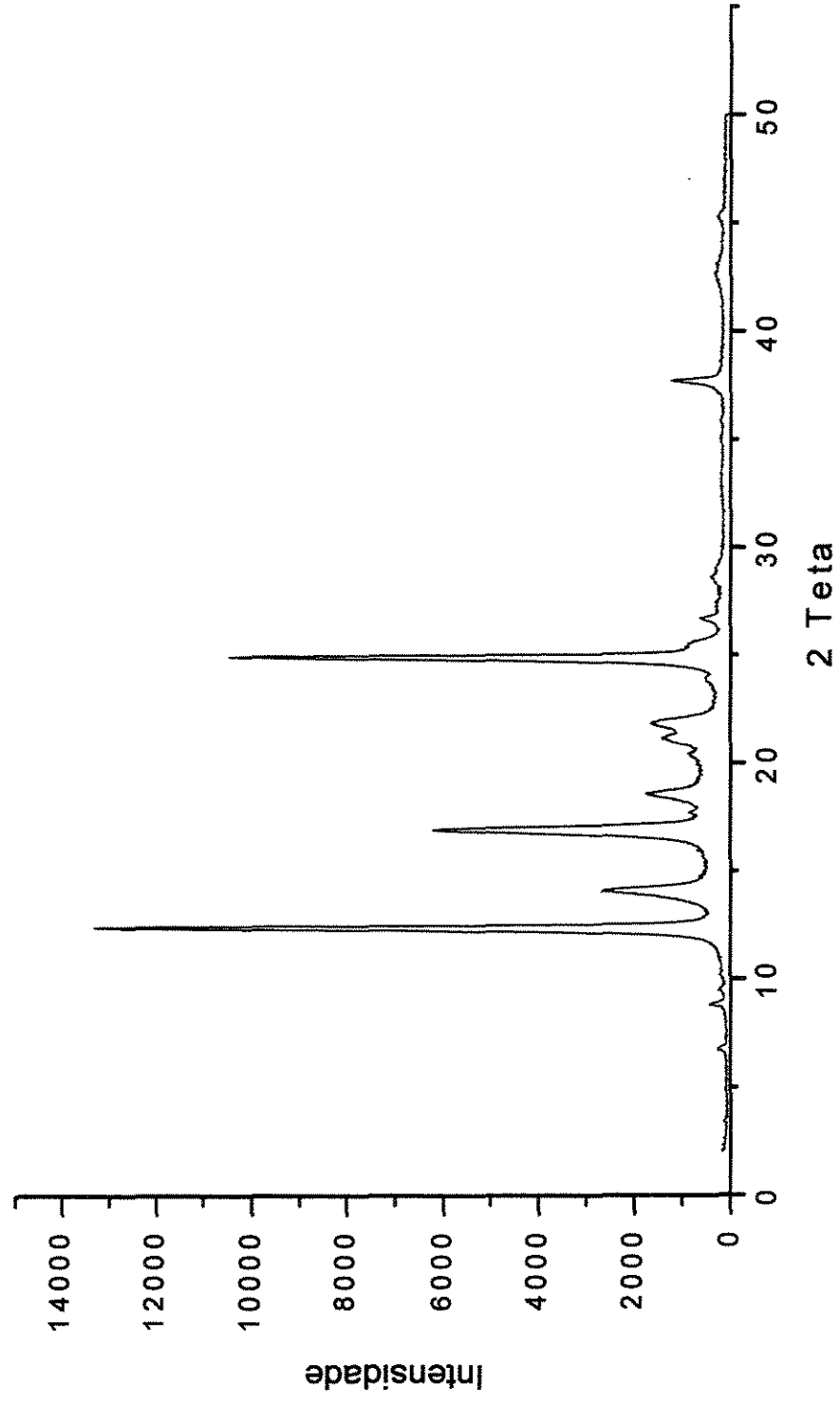


Gráfico 6 – Difratoograma de raios-x da Amostra 5

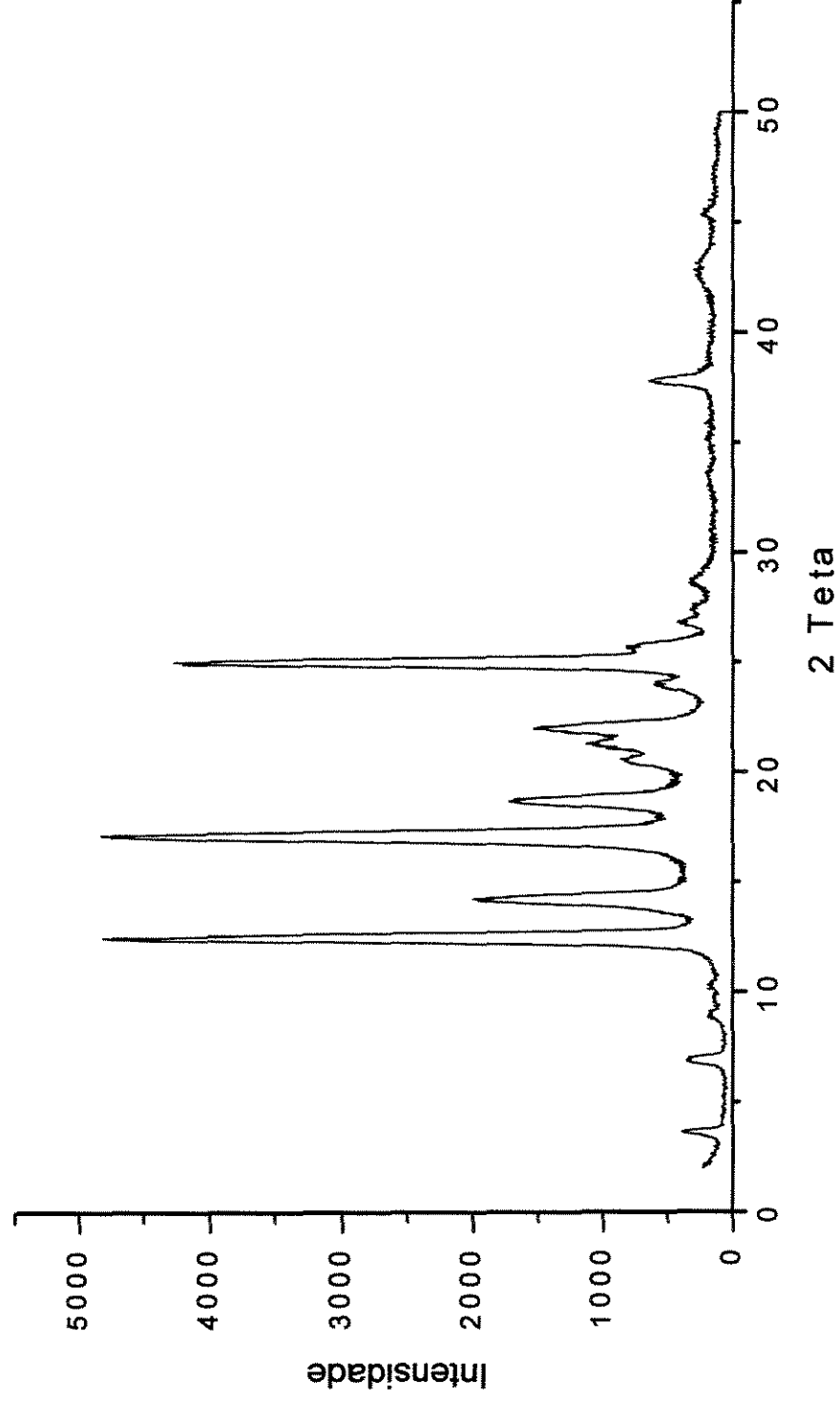


Gráfico 7 – Difratograma de raios-x da Amostra 6

APÊNDICE 3

CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL 2

Página 56 - Configuração da extrusora dupla rosca co-rotante 25 mm, da marca Werner Pfeiderer, Modelo ZSK 25 Mega Compounder, L/D36, instalada na Cromex SA.

		Segmentos	Diâmetro	TEMPERATURAS POR ZONA
ALIMENTAÇÃO E FUSÃO	ZONA 1	16/16	25,00	230°C
		SK 48/24	25,00	
		SK 48/24	25,00	
		SK 48/24	25,00	
		SK 48/24	25,00	
		SKN 36/18	25,00	
		36/18	25,00	
		KB 45/5/18 3F-N	24,90	
		KB 45/5/18 3F	24,90	
		KB 45/5/18 N-3F	24,90	
		KB 90/5/24	24,90	
MISTURA E CISALHAMENTO	ZONA 2	KB 45/5/12 L.H.	24,90	140°C
		36/36	25,00	
		24/24	25,00	
		24/24	25,00	
		KB 45/5/18 3F-N	24,90	
		KB 45/5/18 3F	24,90	
		KB 45/5/18 N-3F	24,90	
		KB 45/5/36	24,90	
		KB 45/5/36	24,90	
		KB 90/5/24	24,90	
		KB 45/5/12	24,90	
	ZONA 3	KB 45/5/12 L.H.	24,90	140°C
		36/36	25,00	
		36/36	25,00	
		24/24	25,00	
		24/24	25,00	
		KB 45/5/12	24,90	
		KB 45/5/24	24,90	
		KB 90/5/24	24,90	
		KB 90/5/24	24,90	
		KB 90/5/24	24,90	
		36/18 L.H.	25,00	
DEGASAGEM E COMPRESSÃO	ZONA 4	48/24	25,00	150°C
		48/24	25,00	
		48/24	25,00	
		48/24	25,00	
		KBR 45/5/12	24,90	
		24/24	25,00	
		24/24	25,00	
		16/16	25,00	
		16/16	25,00	
		16/16	25,00	
CABECOTE	ZONA 5			160°C

* Diâmetro limite para troca 23,75 mm para segmentos de transporte e 23,06 mm para segmentos de cisalhamento.

APÊNDICE 4

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE 2

Página 60 - Difratogramas do PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10% com varredura de 2° a 50° a 2 θ

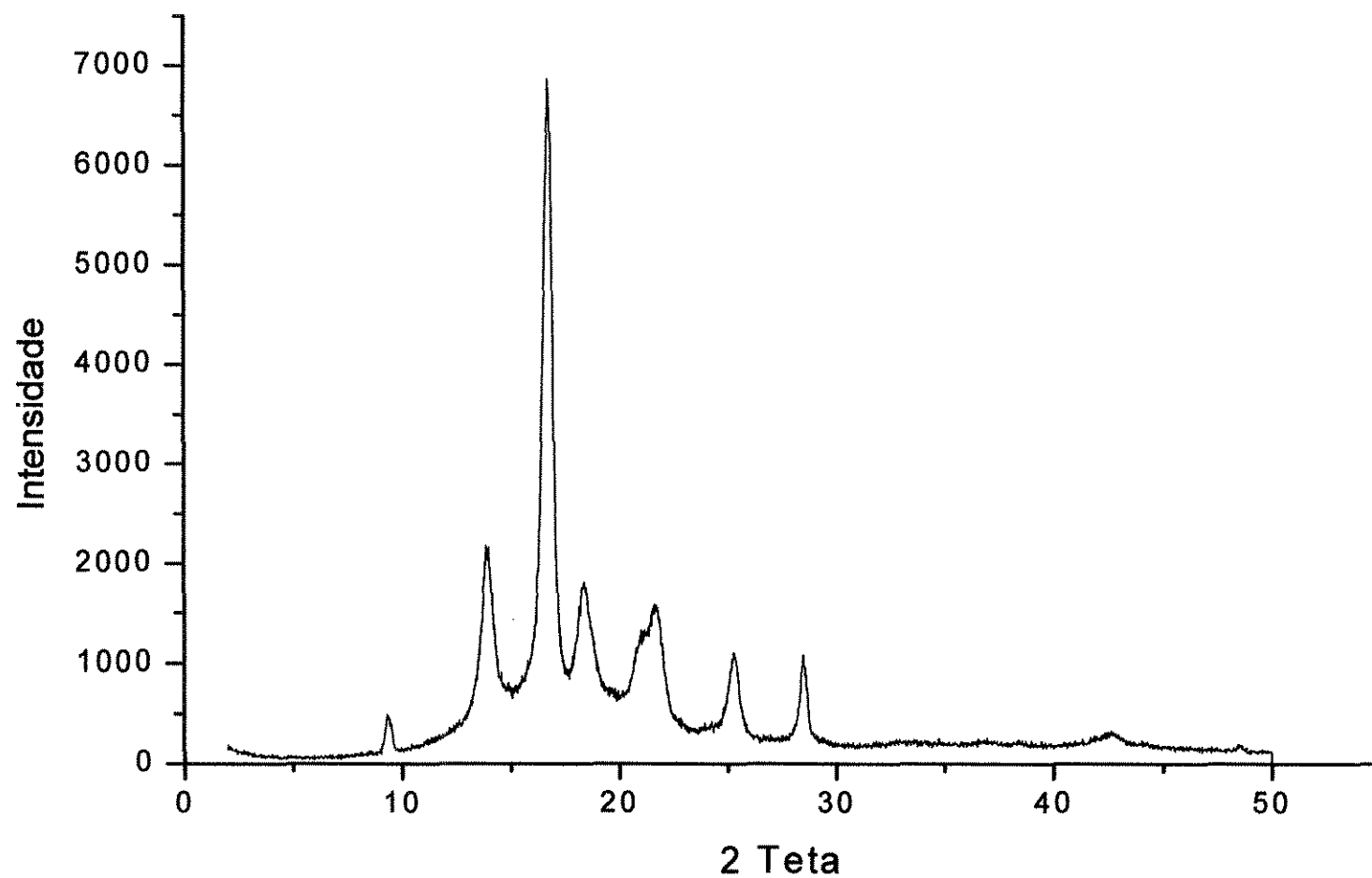


Gráfico 1 – Difratoograma de raios-x do PP

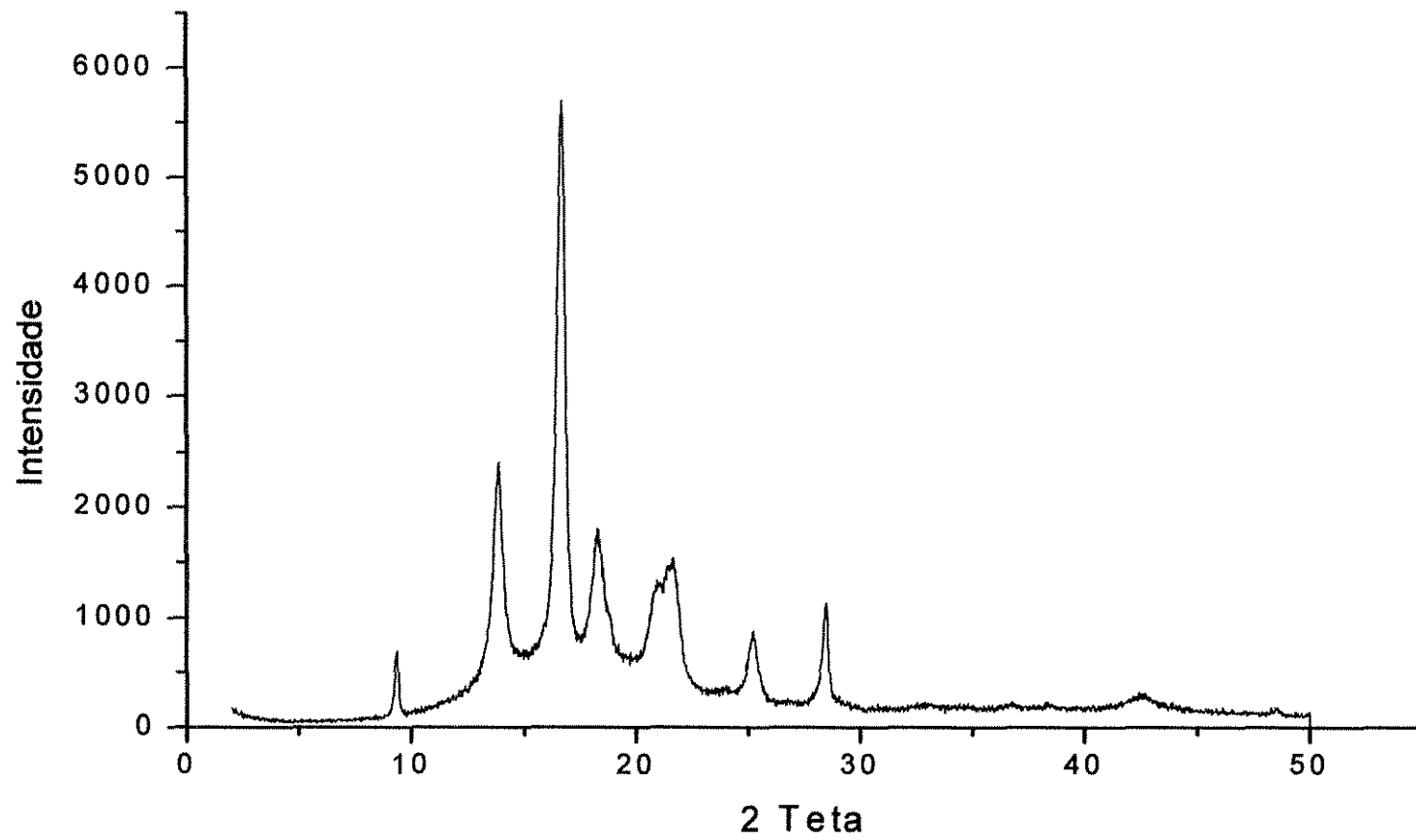


Gráfico 2 – Difratoograma de raios-x do P15

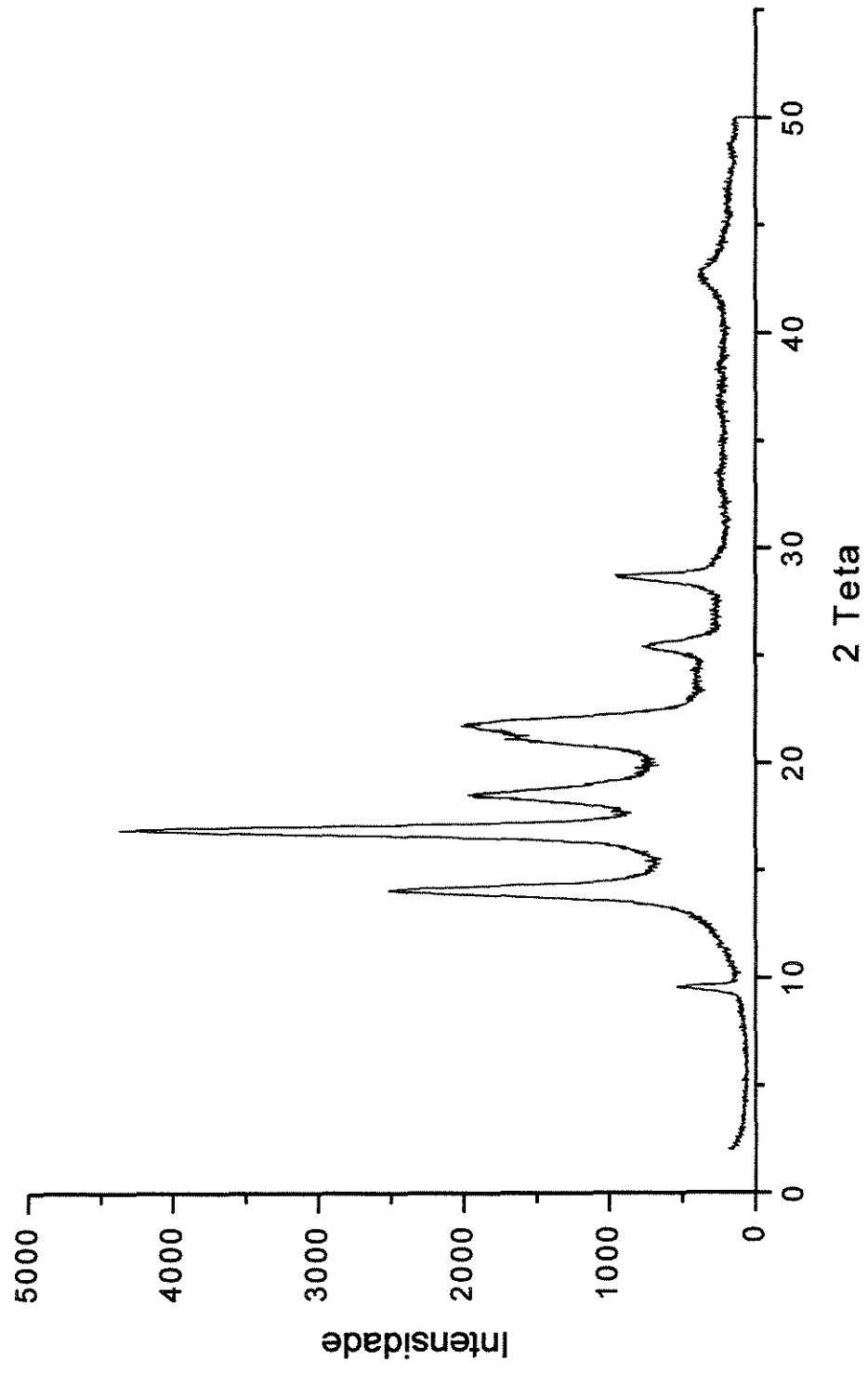


Gráfico 3 – Difratograma de raios-x do P30

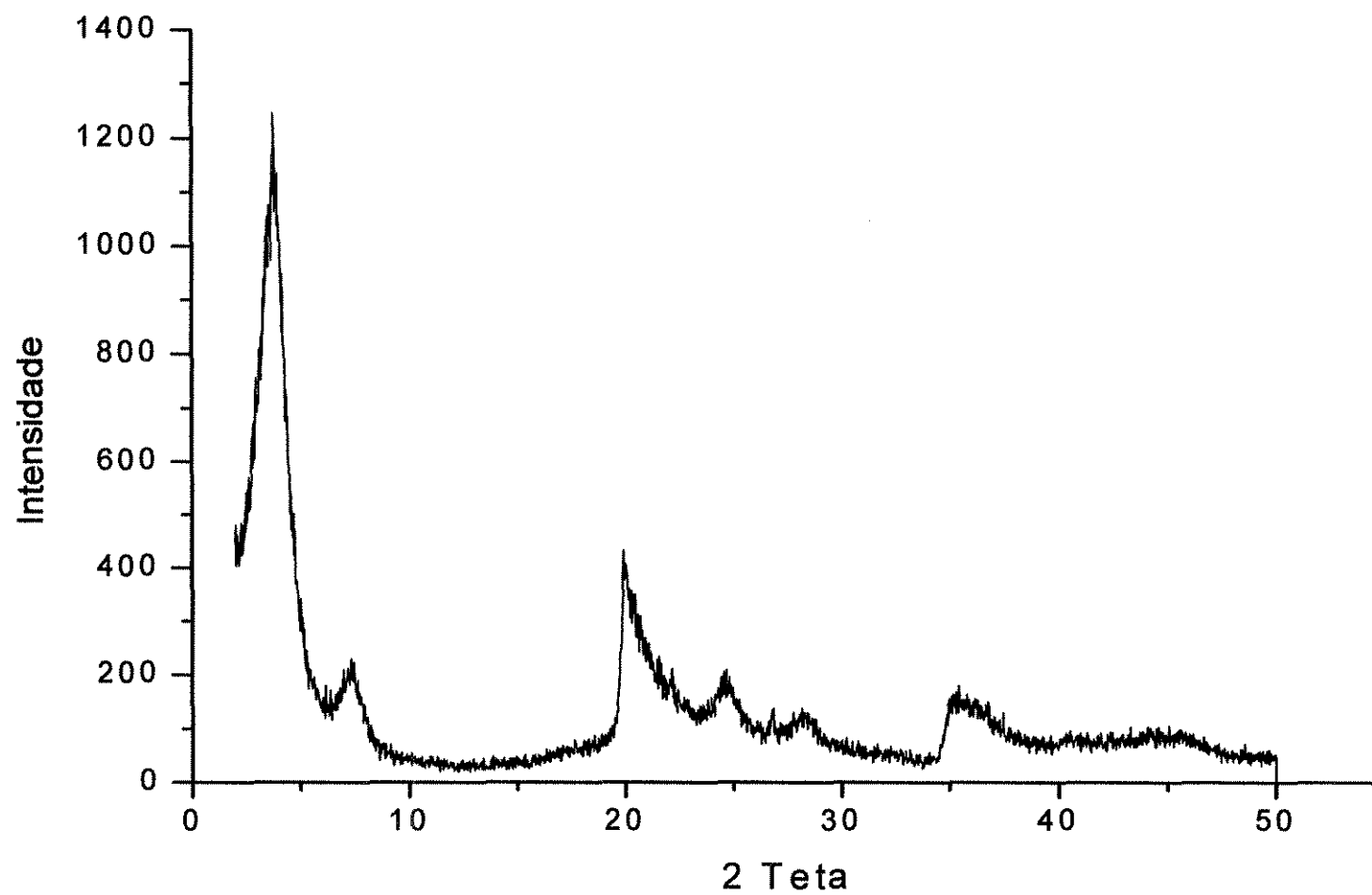


Gráfico 4 – Difratoograma de raios-x da Montmorilonita Cloisite 20A

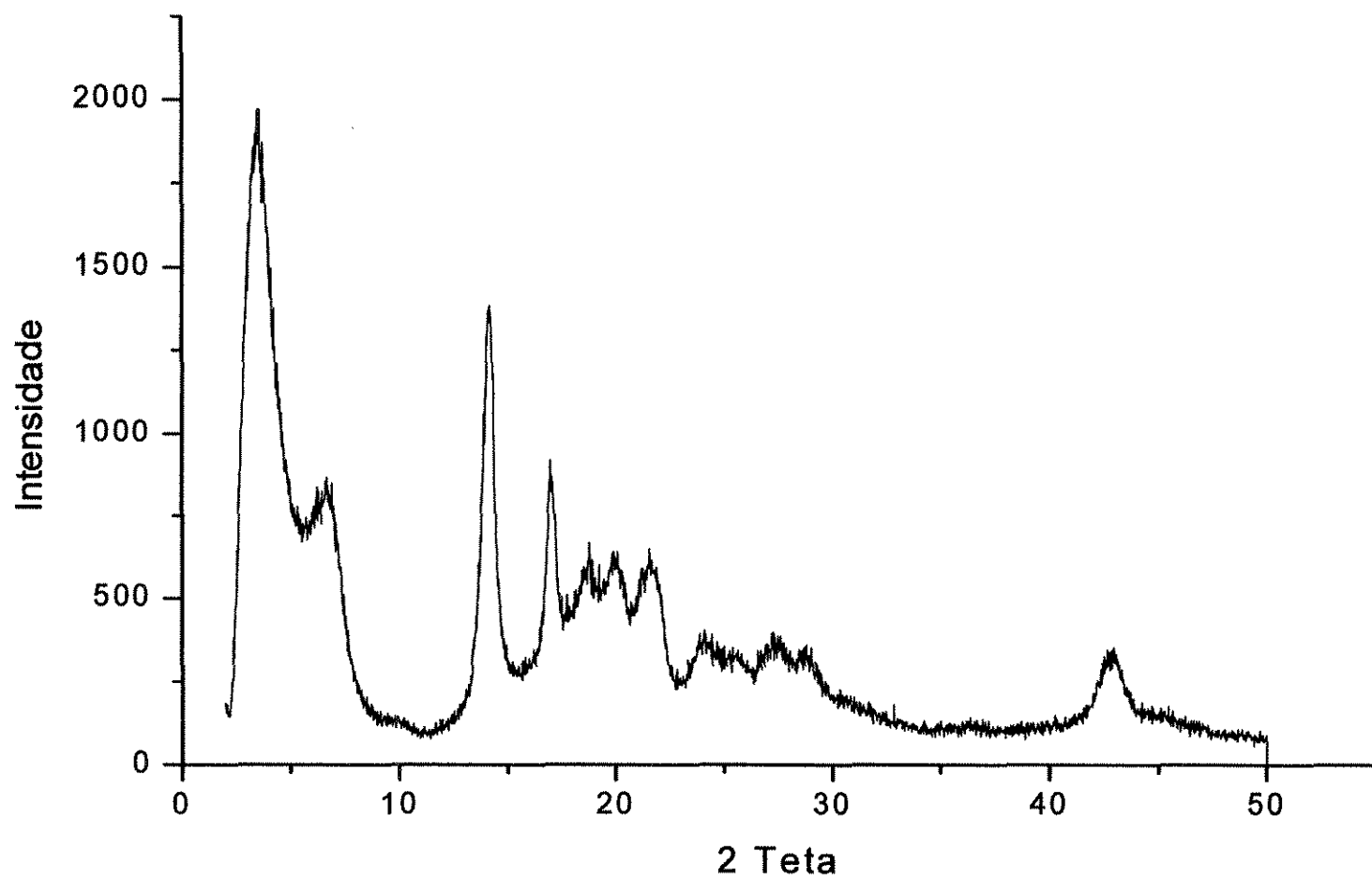


Gráfico 5 – Difratoograma de raios-x do Masterbatch

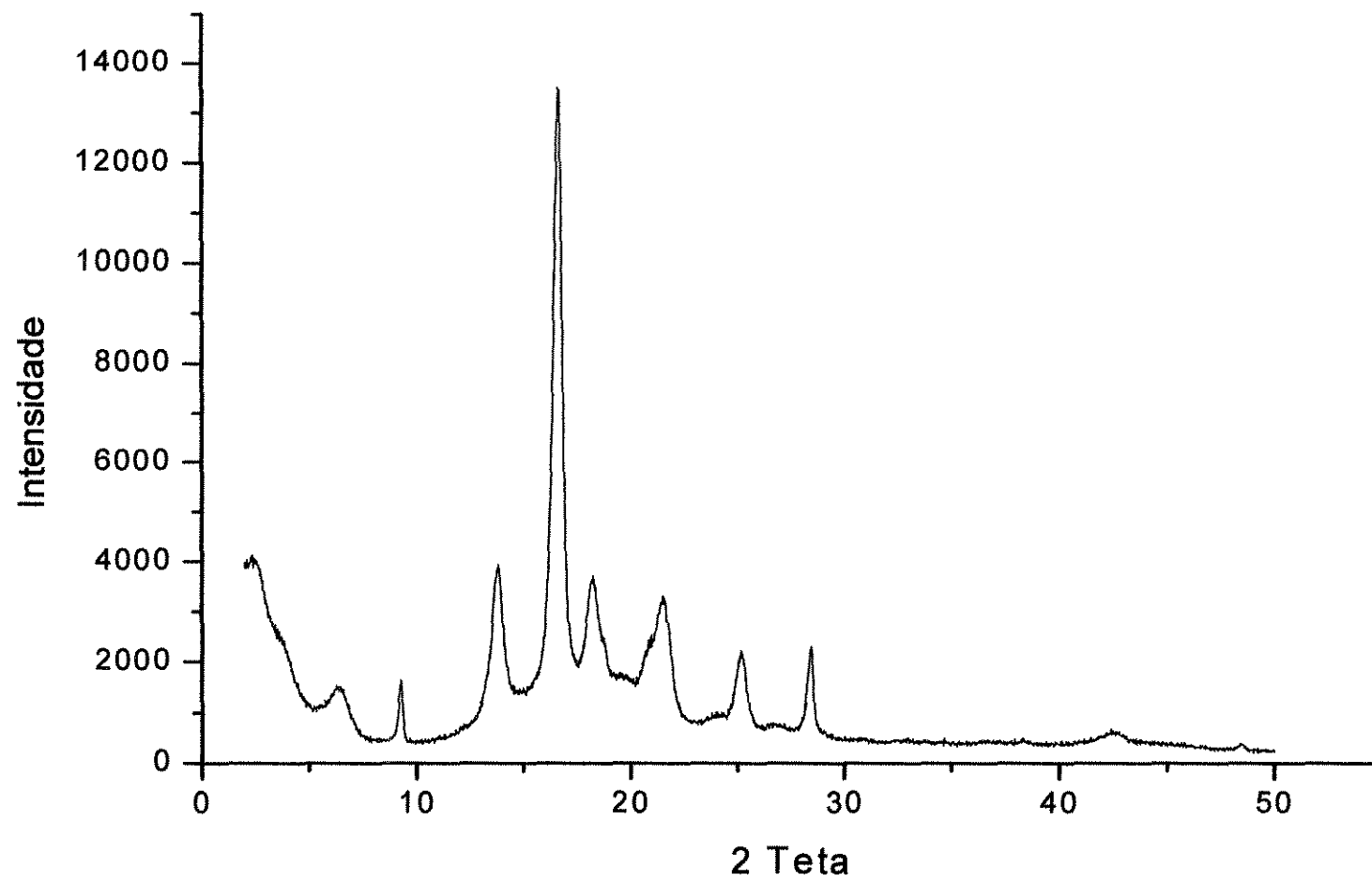


Gráfico 6 – Difratoograma de raios-x do N2,5%

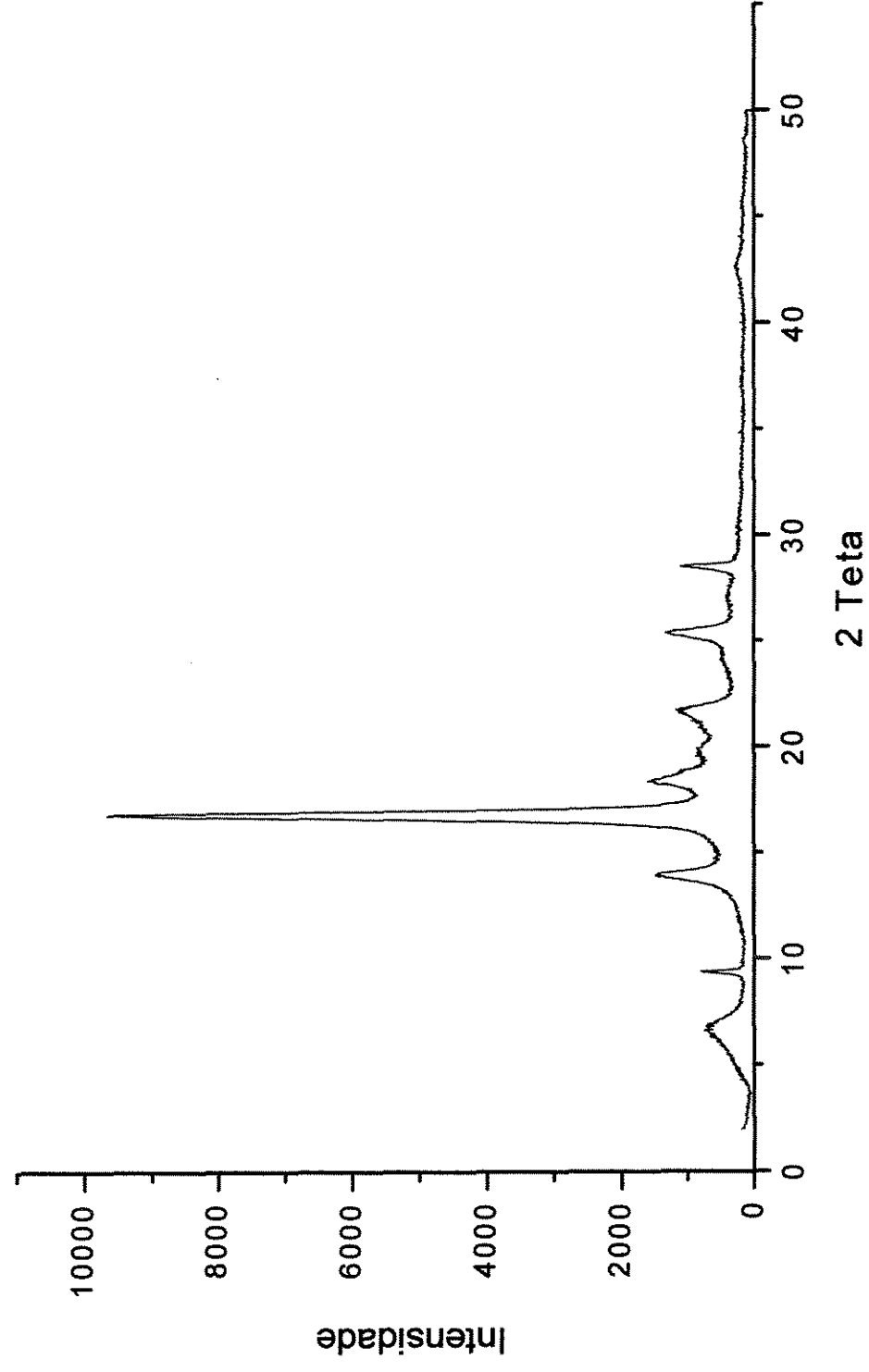


Gráfico 7 – Difratoograma de raios-x do N5%

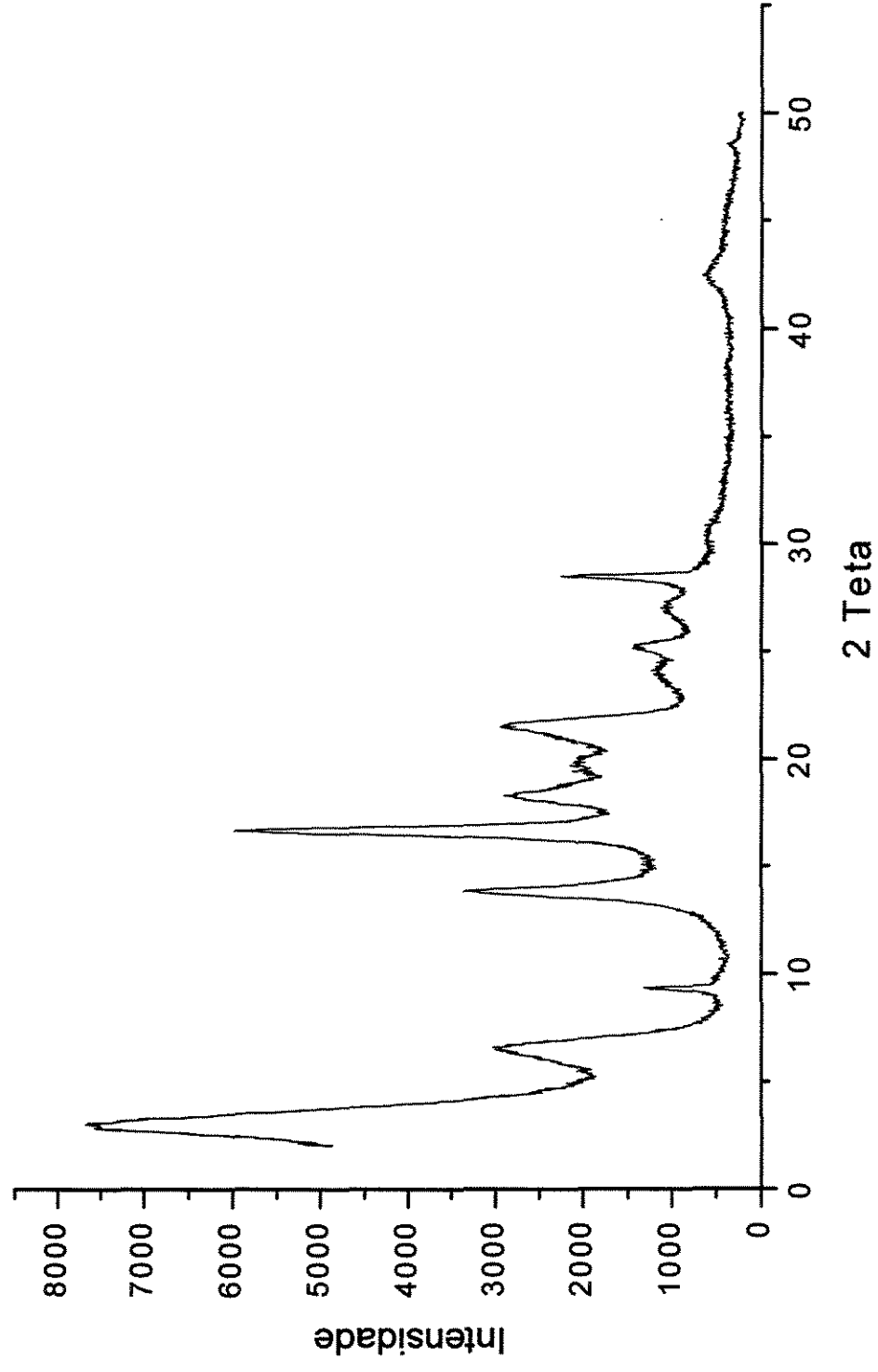


Gráfico 8 – Difratoograma de raios-x do N7,5%

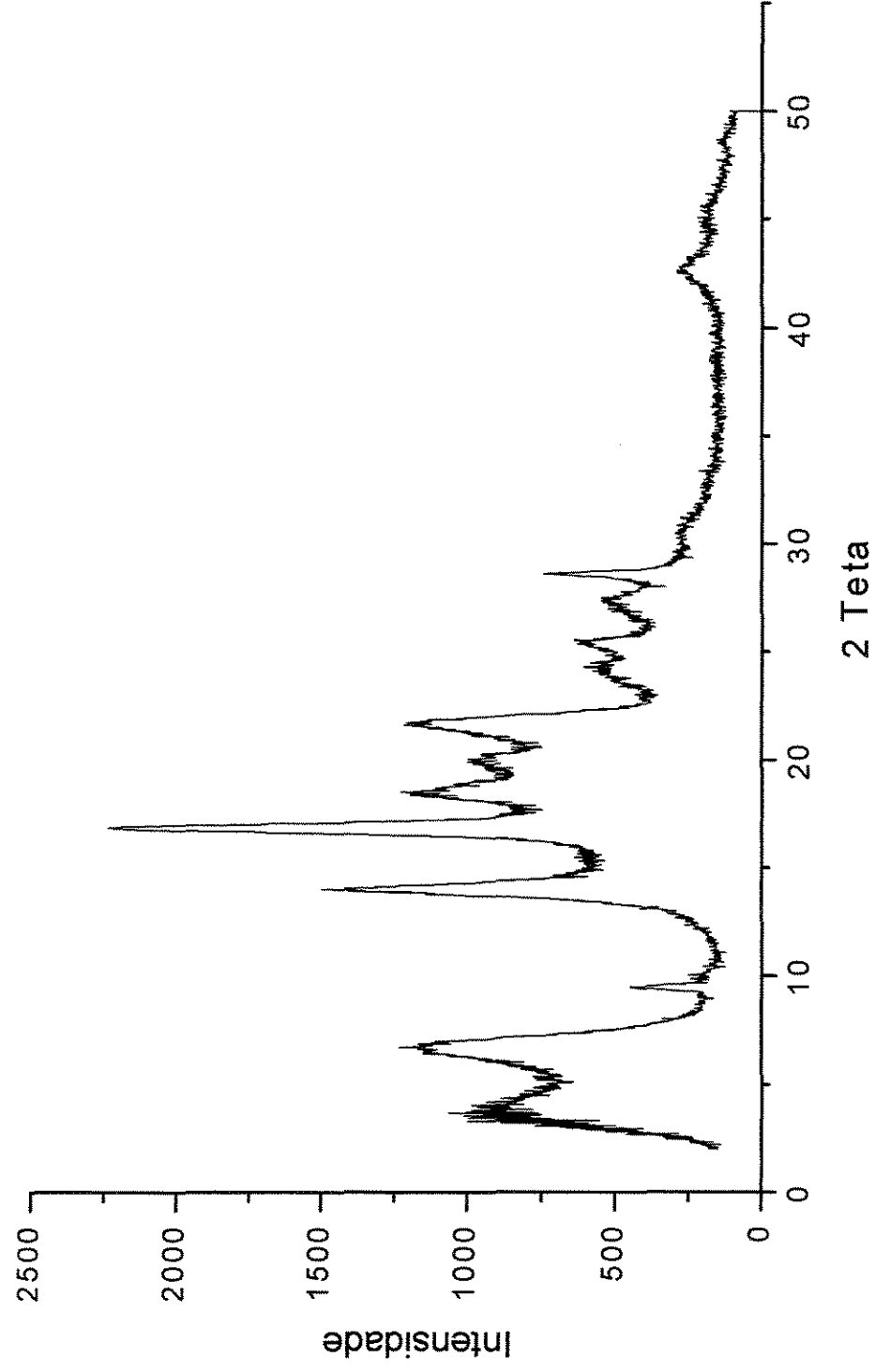


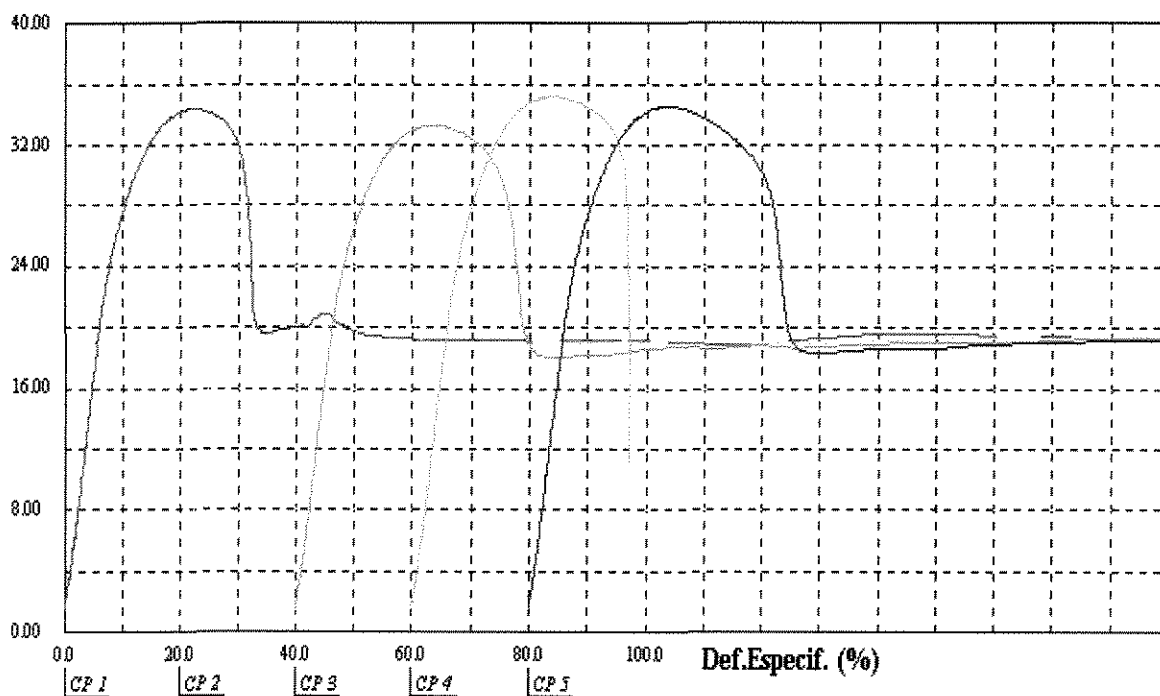
Gráfico 9 – Difratoograma de raios-x do NiO%

Página 64 – Relatórios de ensaio e curvas de tensão e deformação dos ensaios de tração para PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%.

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 24** Extensômetro: - Data: **10/12/2004** Hora: **16:13:11** Trabalho n° **0021**
Programa: **Tesc versão 3.01** Método de Ensaio: **Tração teste**
Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> Material: **PP Homopolímero** Cliente: **Cromex** S/A.: **0000**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Força Max. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Força Max. (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)
CP 1	338.32	34.42	17.52	22.59	393.98
CP 2	339.00	35.21	12.26	23.64	324.92
CP 3	328.07	33.32	18.98	23.16	558.92 *
CP 4	337.31	35.23	22.88	23.64	37.08 *
CP 5	335.92	34.57	15.59	23.73	315.34
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	335.7	34.55	17.45	23.35	344.74
Desv.Padrão	4.433	0.7769	3.944	0.4833	42.90
Coef.Var.(%)	1.320	2.249	22.60	2.070	57.88
Mínimo	328.1	33.32	12.26	22.59	37.08
Máximo	339.0	35.23	22.88	23.73	558.9

Tensão (MPa)

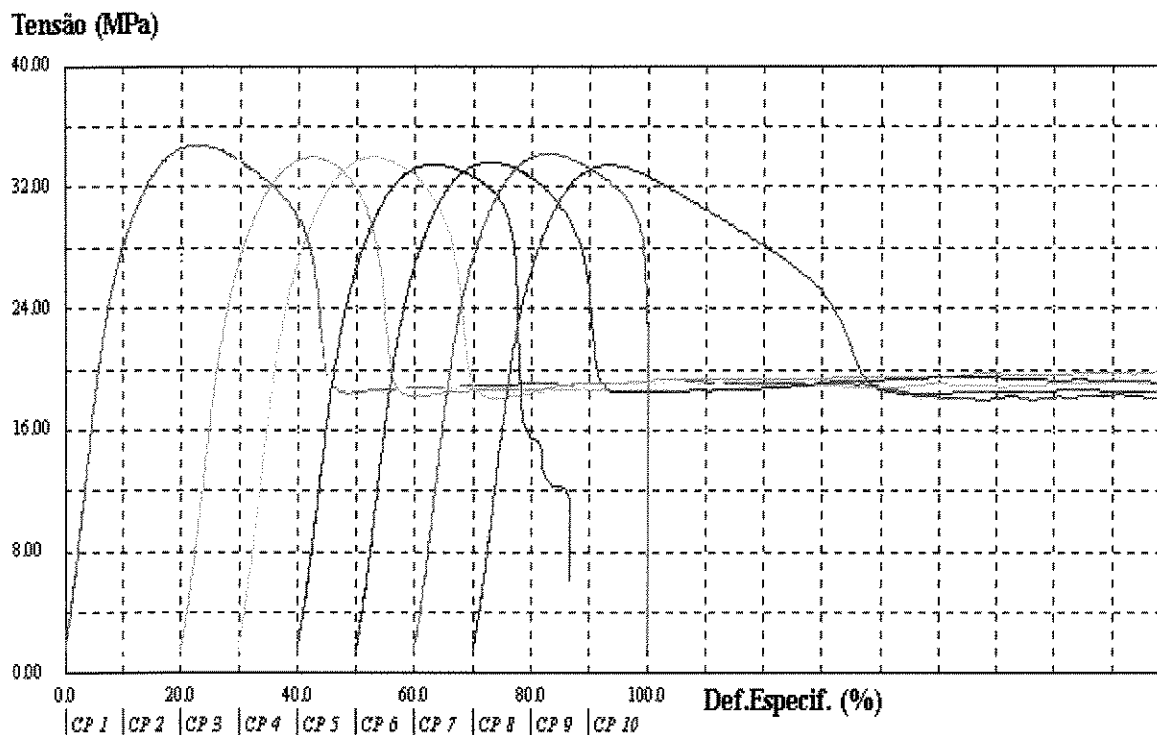


Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 24** Extensômetro: - Data: **10/12/2004** Hora: **16:53:20** Trabalho n° **0022**
Programa: **Tesc versão 3.01** Método de Ensaio: **Tração teste**
Ident.Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> Material: **P15** Cliente: **Cromex** SA.: **0000**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Força Max. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Força Max. (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)
CP 1	344.58	34.83	*	22.24	*
CP 2	338.94	33.91	*	22.03	*
CP 3	338.59	33.99	11.61	22.36	746.72
CP 4	331.25	33.99	8.29	22.64	677.73
CP 5	331.14	33.54	11.83	23.27	46.30 ^a
CP 6	333.11	33.68	13.99	22.53	728.22
CP 7	335.39	34.21	22.88	23.16	40.02 ^a
CP 8	324.67	33.48	5.98	23.22	498.30 ^a
Número CPs	8	8	6	8	6
Média	334.7	33.95	12.43	22.68	717.2
Desv.Padrão	6.079	0.4304	5.855	0.4793	35.5
Coef.Var.(%)	1.816	1.268	47.11	2.113	72.73
Mínimo	324.7	33.48	5.979	22.03	40.02
Máximo	344.6	34.83	22.88	23.27	746.7

* valores excluídos da média e desvio padrão



Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000**

Célula: Trd 24

Extensômetro: -

Data: 13/12/2004

Hora: 10:15:59

Trabalho nº 0023

Programa: **Tesc versão 3.01**

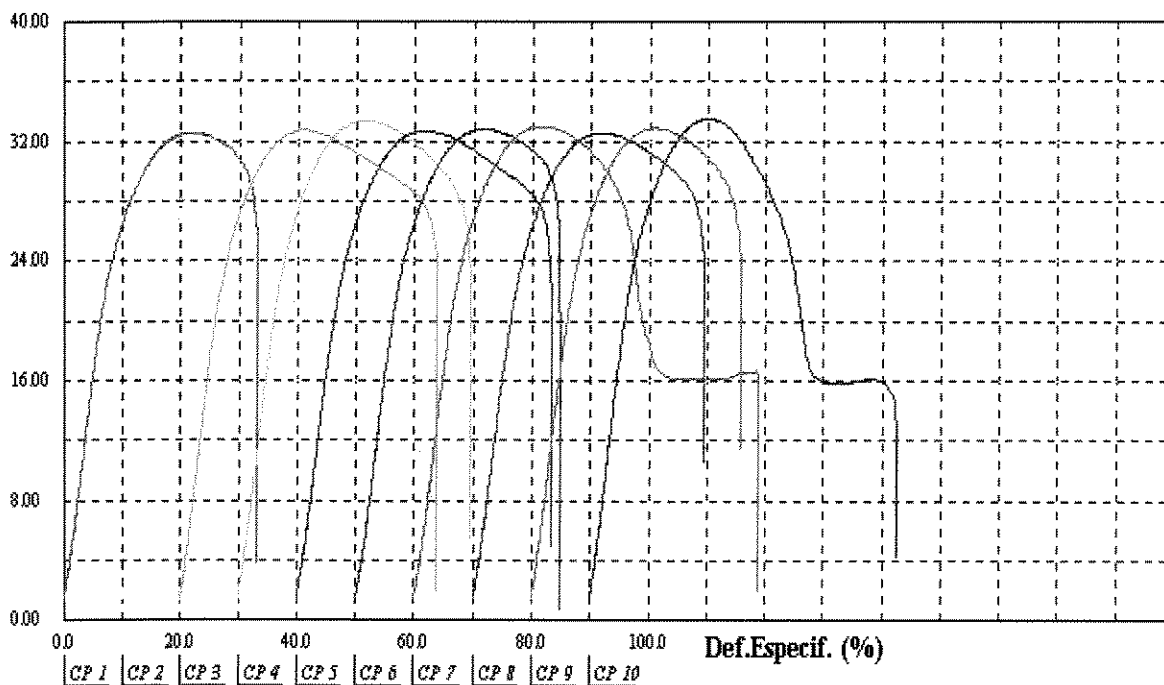
Método de Ensaio: **Tração teste**

[illegible]

Cliente: **Cromex** SA.: 0000

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Força Max. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Força Max. [%]	Def.Especif. @Ruptura [%]
CP 1	325.72	32.58	24.14	21.88	33.18
CP 2	336.01	33.46	27.62	20.76	29.35
CP 3	335.55	32.78	23.28	21.16	43.88
CP 4	338.22	33.44	23.38	21.33	39.47
CP 5	326.99	32.73	22.46	21.37	43.20
CP 6	332.49	32.84	25.44	21.59	34.61
CP 7	332.48	33.04	16.42	21.65	58.82
CP 8	322.45	32.59	22.85	21.98	39.59
CP 9	337.95	32.91	23.15	20.75	35.86
CP 10	343.61	33.57	15.07	20.06	51.95
Número CPs	10	10	10	10	10
Média	333.1	32.99	22.38	21.25	40.99
Desv.Padrão	6.503	0.3705	3.823	0.5899	8.937
Coef.Var.(%)	1.952	1.123	17.08	2.776	21.80
Mínimo	322.5	32.58	15.07	20.06	29.35
Máximo	343.6	33.57	27.62	21.98	58.82

Tensão (MPa)



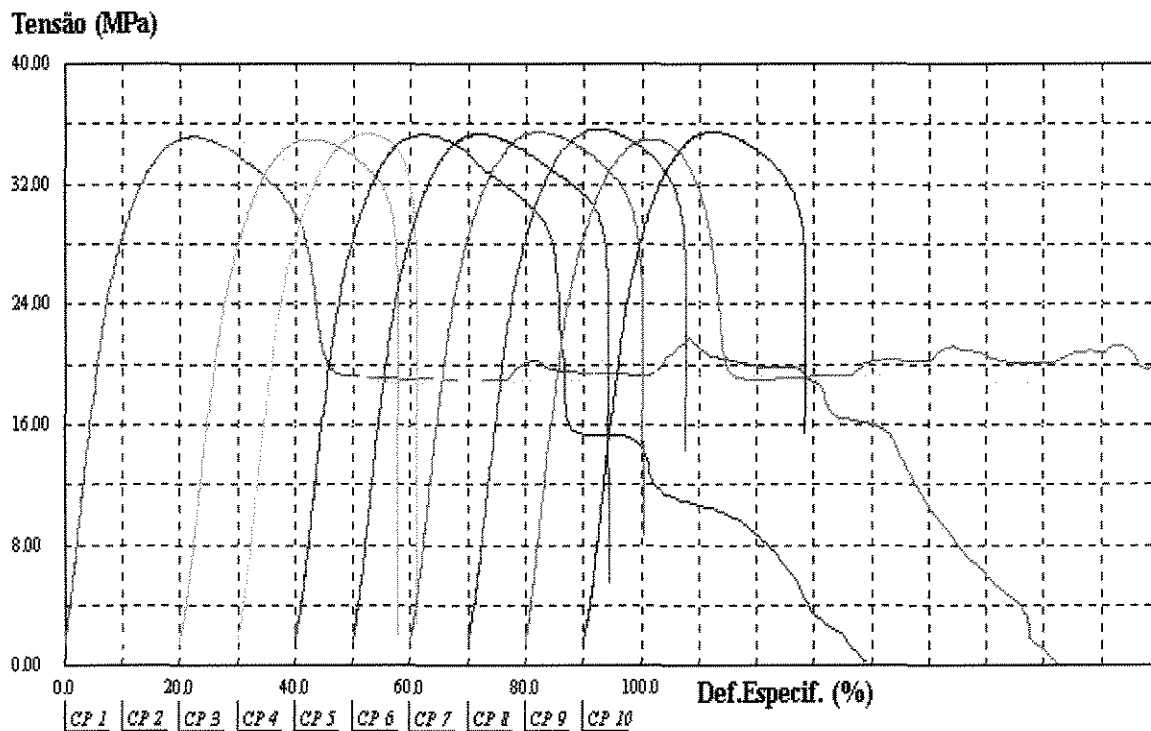
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 24** Extensômetro: - Data: **13/12/2004** Hora: **10:45:32** Trabalho n° **0024**
Programa: **Tesc versão 3.01** Método de Ensaio: **Tração teste**
Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> Material: **Nanocomposito 2.5%** Cliente: **Cromex** SA: **0000**

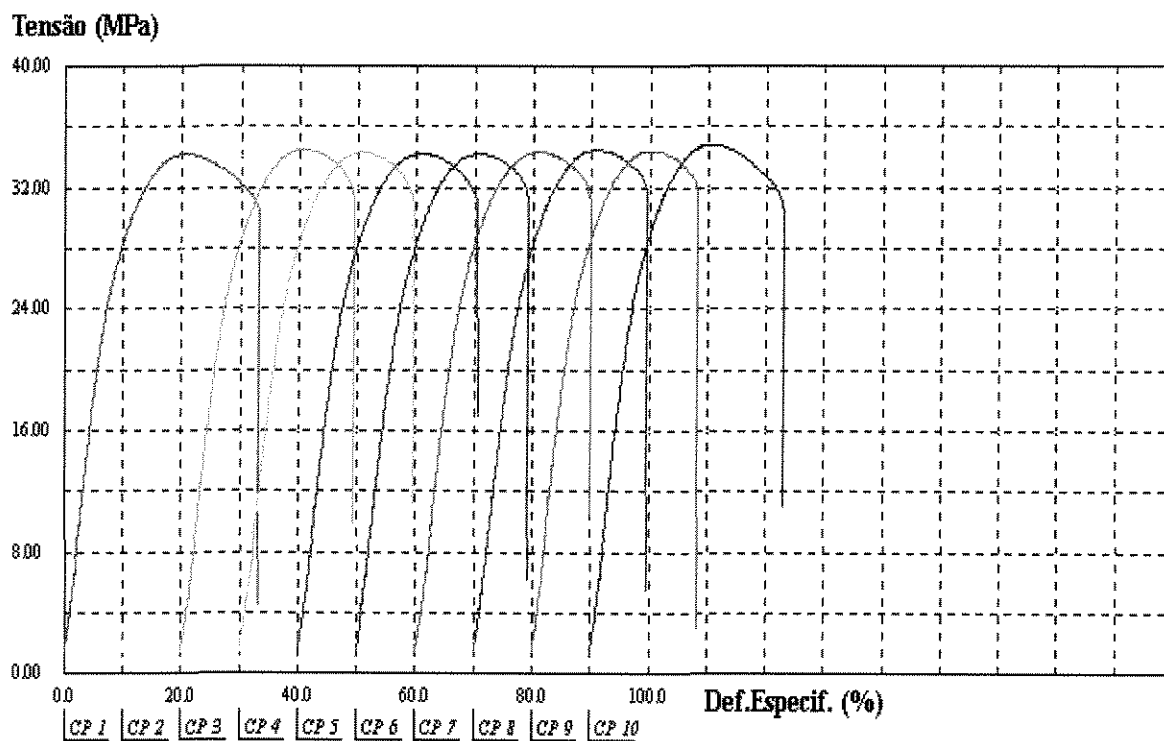
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Força Máx. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Específ. @Força Máx. (%)	Def.Específ. @Ruptura (%)
CP 1	353.04	35.16	*	21.75	*
CP 2	356.01	34.89	4.58	21.89	206.62 ^a
CP 3	347.70	35.04	24.48	22.44	37.78
CP 4	349.22	35.36	26.21	21.99	31.10
CP 5	350.41	35.34	*	22.01	*
CP 6	357.87	35.37	24.84	22.18	44.24
CP 7	348.06	35.51	23.40	22.52	40.27
CP 8	348.21	35.67	26.85	22.03	37.72
CP 9	355.76	35.03	*	21.40	*
CP 10	358.07	35.53	27.30	22.65	38.37
Número CPs	10	10	7	10	7
Média	352.4	35.29	22.52	22.09	38,2
Desv.Padrão	4.207	0.2517	8.032	0.3758	4,3
Coef.Var.(%)	1.194	0.7132	35.66	1.701	102.3
Mínimo	347.7	34.89	4.580	21.40	31.10
Máximo	358.1	35.67	27.30	22.65	206.6

* valores excluídos da média e desvio padrão



Máquina: **Emic DL2000** Célula: **Trd 24** Extensômetro: - Data: **13/12/2004** Hora: **11:15:15** Trabalho n° **0025**
Programa: **Tesc versão 3.01** Método de Ensaio: **Tração teste**
Ident.Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> Material: **Nanocomposito 5%** Cliente: **Cromex** SA.: **0000**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. [MPa]	Tensão @Força Max. [MPa]	Tensão @Ruptura [MPa]	Def.Específ. @Força Max. [%]	Def.Específ. @Ruptura [%]
CP 1	358.70	34.25	30.52	20.65	33.10
CP 2	357.37	34.15	30.13	20.90	32.23
CP 3	353.77	34.51	31.38	20.59	29.31
CP 4	356.58	34.32	30.91	21.05	29.47
CP 5	357.32	34.25	30.87	20.87	30.48
CP 6	359.44	34.22	31.38	20.32	29.02
CP 7	356.65	34.35	31.55	21.06	29.73
CP 8	357.36	34.50	32.04	20.81	29.59
CP 9	366.96	34.45	31.81	20.27	28.27
CP 10	362.41	34.85	30.87	20.41	32.91
Número CPs	10	10	10	10	10
Média	358.7	34.38	31.14	20.69	30.41
Desv.Padrão	3.668	0.2040	0.5893	0.2910	1.716
Coef.Var.[%]	1.023	0.5934	1.892	1.406	5.644
Mínimo	353.8	34.15	30.13	20.27	28.27
Máximo	367.0	34.85	32.04	21.06	33.10

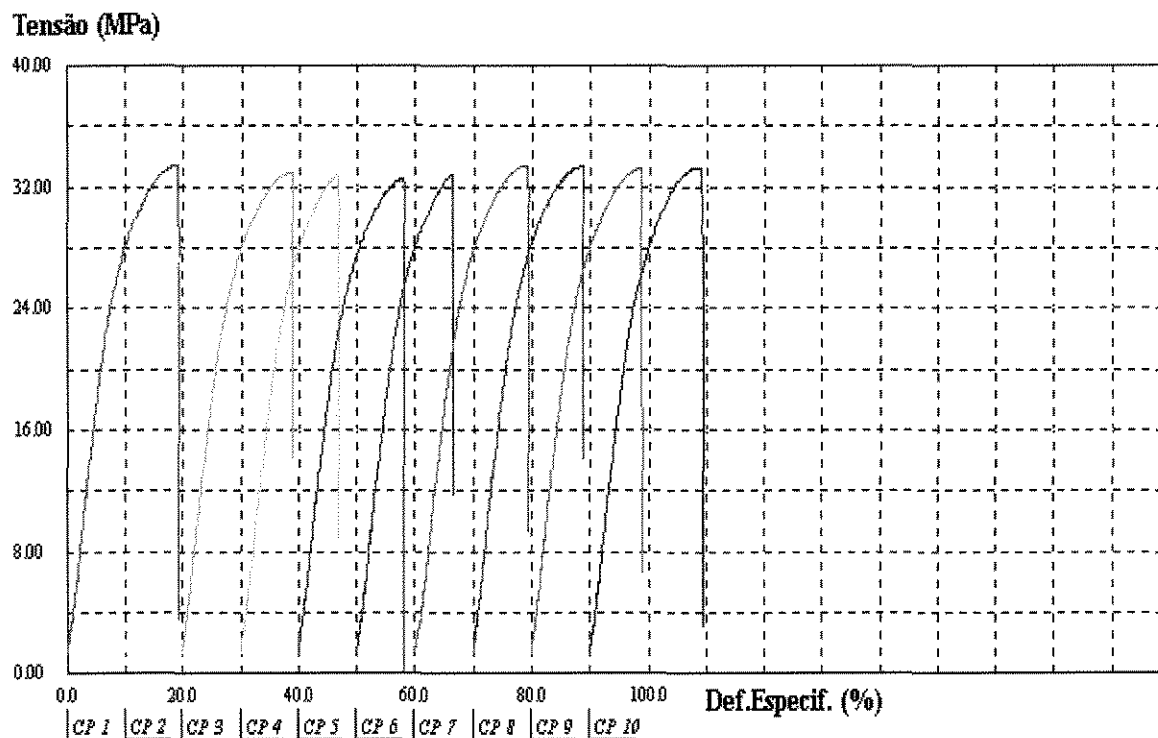


Relatório de Ensaio

Máquina: Emic DL2000 Célula: Trd 24 Extensômetro: - Data: 13/12/2004 Hora: 11:29:34 Trabalho n° 0026
Programa: Teste versão 3.01 Método de Ensaio: Tração teste
Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> Material: Nanocomposito 7.5% Cliente: Cromex S/A.: 0000

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Força Max. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Força Max. (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)
CP 1	372.03	33.42	0.23	18.62	-2.08 *
CP 2	356.38	33.34	33.32	17.67	17.47
CP 3	358.29	33.00	32.98	18.60	18.79
CP 4	366.94	32.85	32.85	16.64	16.64
CP 5	352.89	32.54	32.49	17.75	17.95
CP 6	368.43	32.87	32.83	16.44	16.24
CP 7	360.34	33.44	33.44	19.09	19.09
CP 8	373.17	33.38	33.30	18.51	18.90
CP 9	362.86	33.25	33.25	18.50	18.50
CP 10	365.44	33.32	33.32	18.49	18.94
Número CPs	10	10	10	10	10
Média	363.7	33.14	29.80	18.03	18.0
Desv.Padrão	6.722	0.3057	10.39	0.8895	1.0
Coef.Var.(%)	1.848	0.9225	34.88	4.933	40.17
Mínimo	352.9	32.54	0.2296	16.44	-2.078
Máximo	373.2	33.44	33.44	19.09	19.09

* valores excluídos da média e desvio padrão



Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic DL2000**

Célula: Trd 24

Extensômetro: -

Data: 13/12/2004

Hora: 11:43:45

Trabalho n° 0027

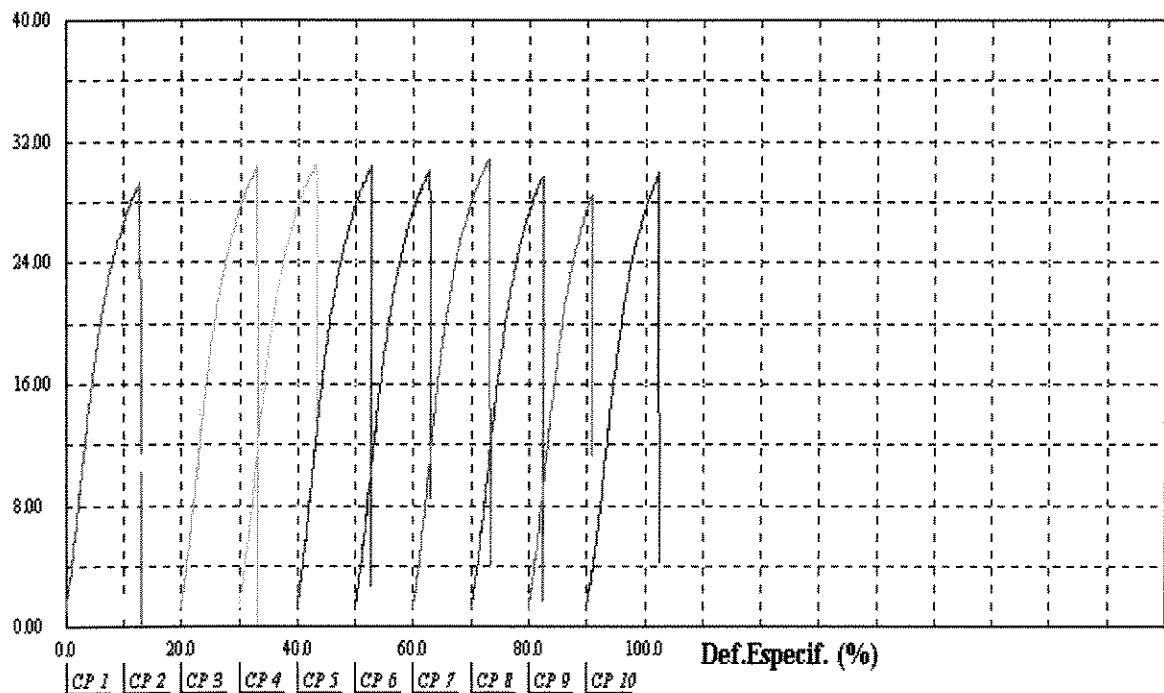
Programa: **Tesc versão 3.01**

Método de Ensaio: **Tração teste**

Ident. Amostra: >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>> Material: Nanocomposito 10% Cliente: Cromex SA.: 0000

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Força Máx. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Força Máx. (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)
CP 1	358.09	29.26	29.16	12.75	12.61
CP 2	359.30	29.71	29.62	13.08	12.95
CP 3	372.62	30.35	30.22	12.91	12.74
CP 4	377.79	30.60	30.48	13.12	12.96
CP 5	377.22	30.37	30.27	12.74	12.60
CP 6	371.78	30.10	30.01	12.69	12.55
CP 7	383.19	30.86	30.77	13.14	13.00
CP 8	365.88	29.73	29.62	12.29	12.15
CP 9	373.28	28.46	28.31	10.74	10.60
CP 10	374.92	29.95	29.83	12.40	12.26
Número CPs	10	10	10	10	10
Média	371.4	29.94	29.83	12.59	12.44
Desv.Padrão	8.864	0.6993	0.7099	0.7108	0.7076
Coef.Var.(%)	2.171	2.336	2.380	5.648	5.687
Mínimo	358.1	28.46	28.31	10.74	10.60
Máximo	383.2	30.86	30.77	13.14	13.00

Tensão (MPa)



APÊNDICE 6

Página 73 -Análise termogravimétrica para PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%

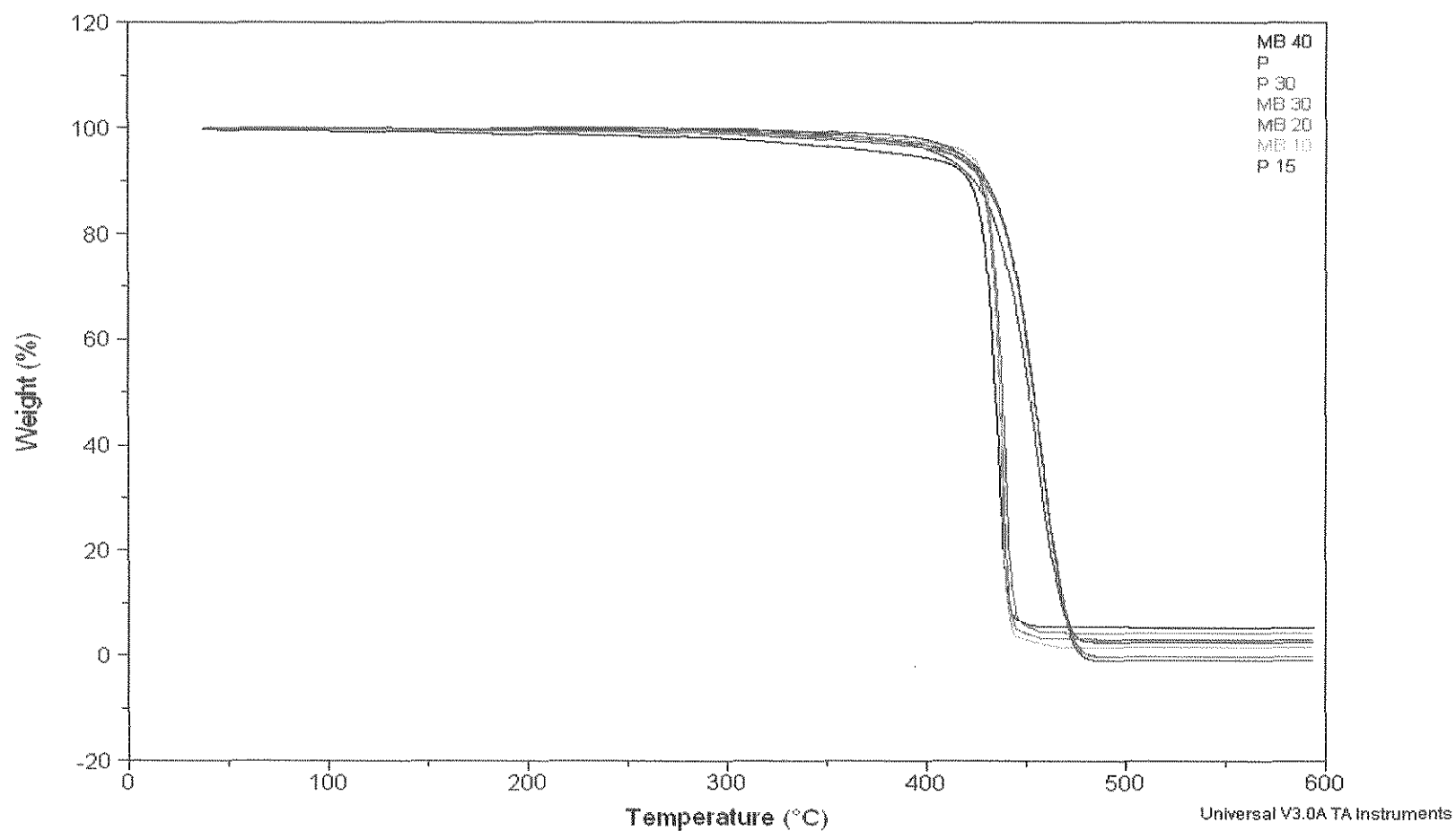


Gráfico 1 – Curvas da análise termogravimétrica para PP, P15, P30, N2,5%, N5%, N7,5% e N10%