# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO DANIELE PEREIRA DA SILVA DALTO

Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de mPELBD/Montmorilonita Organicamente Modificada

> RIO DE JANEIRO 2010

Daniele Pereira da Silva Dalto

# Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de mPELBD/Montmorilonita Organicamente Modificada

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadoras: Maria José O. C. Guimarães, D.Sc.

Maria Elizabeth F. Garcia, D.Sc.

Rio de Janeiro 2010 D152p Dalto, Daniele Pereira da Silva

Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de mPELBD/Montmorilonita Organicamente Modificada / Daniele Pereira da Silva Dalto – 2010. 168f.;il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientador: Maria José O.C. Guimarães; Maria Elizabeth F. Garcia

1. Nanocompósitos 2. Argila 3. Engenharia Química – Teses I. Guimarães, Maria José O.C. e Garcia, Maria Elizabeth F. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título.

CDD: 620.5

Daniele Pereira da Silva Dalto

# Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de mPELBD/Montmorilonita Organicamente Modificada

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em

Maria José O.C. Guimarães, D.Sc., Escola de Química/UFRJ

Maria Elizabeth F. Garcia, D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ

Ana Cristina Fontes Moreira, D.Sc., Braskem

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc., Petrobras R&D Center (CENPES)

Carla Reis de Araújo, D.Sc., Escola de Química/UFRJ

Dedicado as minhas orientadoras.

#### Agradecimentos

A minha sempre família por todo o carinho. A meu esposo, por todo companheirismo ao longo desses anos.

A Professora Maria José meu muitíssimo obrigada pela oportunidade de aprendizado.

A Maria Elizabeth F. Garcia pela orientação, discussão e disponibilidade .

Ao Professor Luís Cláudio Mendes por toda colaboração.

A todos do laboratório LAMPVE. Em especial, a Márcia, Fernanda e Rafela.

A Dra. Ana Cristina Moreira (Rio Polímeros) pela doação do polímero utilizado no presente trabalho.

A todos os amigos do laboratório de PAM/COPPE/UFRJ, e em especial a Mariana pela amizade e vontade de contribuir, e ao Marco Túlio pela ajuda no uso do FTIR.

A todos os meus professores do Mestrado, pelas aulas e conversas, em especial a Professora Érika Christina Asthon N. Chrisman e Professora Verônica Maria de A. Calado.

Ao Instituto de Macromoléculas (UFRJ), e em especial ao Jairo e Elvis pela ajuda no processamento e prensagem dos nanocompósitos. E a Dra. Léa Lopes por todo suporte no estudo reológico.

Ao Laboratório de Tecnologia Inorgânica (EQ/UFRJ), em especial a Professora Mariana de Mattos V. M. Souza e ao doutorando Adney pelo auxilio durante as análises de DRX.

A Professora Renata Simão (Materiais/UFRJ) e Heleno Souza da Silva pelas análises de AFM.

Ao Dr. Tobias Salge (Bruker AXS, Berlim) pela parceria, pela confiança no meu trabalho e as análises de EDS.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

vi

Nanotechnology is truly

a portal opening on

a new world.

(Rita Colwell)

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados Parciais desse trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

Processing and Thermal and Morphological Properties of Metallocene LLDPE Nanocomposites, The International Conference on Advanced Materials (ICAM), Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

Preparação e Propriedades de Nanocompósitos de mPELBD/ Nanocarga Mineral Modificada Organicamente, Congresso Brasileiro de Polímeros (10º CBPol), Foz do Iguaçú, Brasil, 2009.

Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno com Argilas Organicamente Modificadas, XXXI Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

#### RESUMO

DALTO, Daniele Pereira da Silva. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de mPELBD/Montmorilonita Organicamente Modificada. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

Os nanocompósitos poliméricos são uma classe relativamente nova de materiais que vêm crescendo em importância devido as suas propriedades e potencial de aplicabilidade. Neste trabalho foi realizada uma avaliação das propriedades morfológicas, térmicas e reológicas de nanocompósitos de polietileno metalocênico linear de baixa densidade (mPELBD) utilizando dois tipos comerciais de nanocarga a base de montmorilonita organicamente modificada. Os nanocompósitos foram processados em misturador HAAKE a 180°C, 90 rpm por 20 minutos, utilizando percentagem mássica de nanocarga de 1, 2,5 e 4% e polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA) como agente compatibilizante. Os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), reometria, termogravimetria (TG), análise mecânico-dinâmica (DMA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os nanocompósitos apresentaram coloração e propriedades bastante diferenciadas do polímero puro, com exceção do grau de cristalinidade e temperatura de fusão. A adição de agente compatibilizante e/ou nanocarga resultou numa diminuição do torgue de estabilização, módulo de armazenamento e de perda, além da viscosidade. As análises de DRX sugeriram mecanismo de dispersão predominantemente por intercalação nas condições estudadas. A adição de nanocarga conferiu aos nanocompósitos grande estabilidade térmica, porém com a adição de agente compatibilizante houve uma redução dessa estabilidade. Parte do modificador da argila foi degradado durante o processamento e além disso, foi responsável pela diferenciação do comportamento reológico das amostras. Por fim, foi possível visualizar também regiões de aglomerados de argila no mapeamento por EDS e AFM indicando que nas condições de processamento utilizadas nesta dissertação ocorreu tanto esfoliação quanto intercalação das nanocargas na matriz do mPELBD.

Palavras-chave: Polietileno, mPELBD, nanocompósitos, montmorilonita, caracterização

## ABSTRACT

DALTO, Daniele Pereira da Silva. Preparation and Characterization of mPELBD/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites. Rio de Janeiro, 2010. Thesis (Master of Science - Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

The polymeric nanocomposites are a relatively new class of materials that have been growing in importance due to its properties and potential applicability. In this work an evaluation of the morphologic, thermal and rheological properties of metallocene linear low density polyethylene (mLLDPE) nanocomposites using two commercial types of nanofiller based on organically modified montmorillonite was made. The nanocomposites were processed in the HAAKE mixer at 180°C, 90 rpm for 20 minutes, using mass percentage of nanofiller of 1, 2.5 and 4% and maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MA) as compatibilizer agent. The nanocomposites were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), rheometry, thermogravimetry (TG), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared (FTIR) spectroscopy and energy dispersive spectroscopy (EDS). Nanocomposites showed color and properties guite different from the pure polymer, except the degree of crystallinity and melting temperature. The addition of compatibilizing agent and/or nanofiller resulted in a decrease of torque stabilization, storage and loss moduli and complex viscosity. The XRD suggested dispersion mechanism predominantly by intercalation under the conditions studied. The addition of nanofiller gave great thermal stability to the nanocomposites, but with the addition of compatibilizing agent there was a reduction of stability. Part of the modifier of the nanoclay was degraded during processing and also was responsible for the differentiation of the rheological behavior of the samples. Finally, it was also possible to visualize regions of agglomerates of clay mapping by EDS and AFM indicating that the conditions used in this work occurred both exfoliation and intercalation of nanofiller in the mLLDPE matrix.

Keywords: Polyethylene, mLLDPE, nanocomposites, montmorillonite, characterization

# LISTA DE FIGURAS

II. 1	Evolução estrutural do polietileno	6
II. 2	Tipos de ramificações do PELBD e do PEBD	7
II. 3	Estrutura de diferentes tipos de compósitos formados pela interação da argila com o polímero	16
II. 4	Possíveis mecanismos de dispersão da argila na matriz polimérica por meio das análises de DRX	23
II. 5	Micrografias de nanocompósitos de mPELBD/SiO2	26
II. 6	Diagrama de funcionamento de um microscópio de força atômica	27
II. 7	Micrografias de força atômica obtidas por Golebiewski et al. (2008)	28
II. 8	Curvas de DSC de nanocompósitos de mPELBD/silica com adição de 0 a 8% de silica em peso, numa taxa de aquecimento de 10°C/min	34
II. 9	Desenho detalhado de um instrumento de termogravimetria	35
II. 10	Possível mecanismo de degradação do sal quaternário de amônio: mecanismo de eliminação Hoffman	35
II. 11	Curva do módulo de armazenamento em função da temperatura para nanocompósitos de mPELBD/silica com a concentração de silica variando de 0 a 8% em peso	39
II. 12	Nanocompósitos de PEAD/PEAD-g-MA/OMMT (80:15:5)	41
III. 1	Representação do modelo de Voigt	48
IV. 1	Amostras do processamento preliminar do material PE7-I44	51
IV. 2	Nanocompósito PEgA4-I31 após o processamento	52
IV. 3	Fotografias do PE, PE com agente compatibilizante e dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS	53
IV. 4	Fotografias do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P	53
IV. 5	Curva de torque do processamento otimizado do PE e PE com agente compatibilizante com diferentes concentrações	54
IV. 6	Curva de torque do processamento otimizado do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS do processamento otimizado	55
IV. 7	Curva de torque do processamento otimizado do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P do processamento otimizado	56

IV. 8	Curva de torque do processamento otimizado do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos de PE com concentração de 1% de nanocarga.	58
IV. 9	Curva de torque do processamento otimizado do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos de PE com concentração de 2,5% de nanocarga	58
IV. 10	Curva de torque do processamento otimizado do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos de PE com concentração de 4% de nanocarga.	59
IV. 11	Difratogramas com $2\theta$ na faixa de 2 a 30º da carga Nanomer <sup>®</sup> I.44P e das amostras do processamento preliminar do PE puro e dos compósitos PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P.	60
IV. 12	Difratogramas com $2\theta$ na faixa de 2 a 10° da carga Nanomer <sup>®</sup> I.44P e das amostras do processamento preliminar do PE puro e dos compósitos PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P	60
IV. 13	Difratogramas com $2\theta$ na faixa de 2 a $30^{\circ}$ das amostras do processamento otimizado de PE e PE com agente compatibilizante em diferentes concentrações.	61
IV. 14	Difratogramas com 20 na faixa de 2 a 30º das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer <sup>®</sup> I.31PS, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer <sup>®</sup> I.31PS sem e com adição de agente compatibilizante.	62
IV. 15	Difratogramas com 2 $\theta$ na faixa de 2 a 30° das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer <sup>®</sup> I.44P, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer <sup>®</sup> I.44P sem e com adição de agente compatibilizante.	62
IV. 16	Difratogramas com $2\theta$ na faixa de 2 a $10^{\circ}$ das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer <sup>®</sup> I.31PS, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer <sup>®</sup> I.31PS	64
IV. 17	Difratogramas com $2\theta$ na faixa de 2 a $10^{\circ}$ das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer <sup>®</sup> I.44P, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer <sup>®</sup> I.44P	65
IV. 18	Micrografias das amostras do processamento preliminar: com aproximadamente 1.000x de aumento	68
IV. 19	Micrografias do PE e PE com agente compatibilizante com aproximadamente 1.000X de aumento	69
IV. 20	Micrografias dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS com aproximadamente 1.000X de aumento	70
IV. 21	Micrografias dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P com aproximadamente 1.000X de aumento	71

IV. 22	Micrografias dos nanocompósitos com concentração de 1% de nanocarga (sem agente compatibilizante) com aproximadamente 10.000X de aumento	72
IV. 23	Micrografias dos nanocompósitos com concentração de 2,5% de nanocarga (semagente compatibilizante) com aproximadamente 10.000X de aumento	73
IV.24	Micrografias dos nanocompósitos com concentração de 4% de nanocarga (semagente compatibilizante) com aproximadamente 10.000X de aumento	73
IV. 25	Micrografias obtidas por AFM das amostras de mPELBD	74
IV. 26	Micrografias obtidas por AFM dos naocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS sem adição de agente compatibilizante	75
IV. 27	Micrografias obtidas por AFM dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS com adição de agente compatibilizante	76
IV. 28	Micrografias obtidas por AFM dos nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P sem adição de agente compatibilizante	77
IV. 29	Micrografias obtidas por AFM dos nanocompósitos de mPELBD/Nanomer <sup>®</sup> I.44P com adição de agente compatibilizante	78
IV. 30	Comportamento dos módulos de armazenamento, módulos de perda e viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento para o PE, PE com agente compatibilizante e alguns nanocompósitos PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P	79
IV. 31	Curvas de viscosidade em função da frequência do PE e PE com agente compatibilizante a 180ºC do processamento otimizado	81
IV. 32	Curvas de viscosidade em função da frequência do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS do processamento otimizado a 180ºC	82
IV. 33	Curvas de viscosidade em função da frequência do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P do processamento otimizado a 180ºC	83
IV. 34	Curvas de viscosidade em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nancompósitos com 1% de nanocarga do processamento otimizado a 180°C	84
IV. 35	Curvas de viscosidade em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nancompósitos com 2,5% de nanocarga do processamento otimizado a 180°C	85
IV. 36	Curvas de viscosidade em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nancompósitos com 4% de nanocarga do processamento otimizado a 180°C.	85

IV. 37	Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE e PE com agente compatibilizante a 180°C do processamento otimizado	86
IV. 38	Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS a 180ºC do processamento otimizado.	87
IV. 39	Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P a 180ºC do processamento otimizado	88
IV. 40	Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 1% a 180°C do processamento otimizado	89
IV. 41	Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 2,5% a 180°C do processamento otimizado	89
IV. 42	Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 4% a 180°C do processamento otimizado	90
IV. 43	Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE e PE com agente compatibilizante a 180ºC do processamento otimizado	90
IV. 44	Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS a 180ºC do processamento otimizado	91
IV. 45	Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P a 180ºC do processamento otimizado	92
IV. 46	Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 1% a 180ºC do processamento otimizado	93
IV. 47	Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 2,5% a 180ºC do processamento otimizado	93
IV. 48	Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 4% a 180ºC do processamento otimizado	94
IV. 49	Curvas de <i>G</i> ' e <i>G</i> '' em função da frequência para as amostras do processamento otimizado	95
IV. 50	Difratograma das amostras PEgA2,5-I31 e PEgA2,5-I44	98

IV. 51	Módulos de relaxação para o PE e PE com diferentes concentrações de agente compatibilizante	99
IV.52	Módulos de relaxação do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS sem adição de agente compatibilizante do processamento otimizado	100
IV. 53	Módulos de relaxação do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS com adição de agente compatibilizante do processamento otimizado	100
IV. 54	Módulos de relaxação do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer®I.44P sem adição de agente compatibilizante do processamento otimizado	101
IV. 55	Módulos de relaxação do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer®I.44P com adição de agente compatibilizante do processamento otimizado	101
IV. 56	Módulos de relaxação em função do tempo de relaxação dos nanocompósitos com 1% de nanocarga do processamento otimizado	102
IV. 57	Módulos de relaxação em função do tempo de relaxação dos nanocompósitos com 2,5% de nanocarga do processamento otimizado	103
IV. 58	Módulos de relaxação em função do tempo de relaxação dos nanocompósitos com 4% de nanocarga do processamento otimizado	103
IV. 59	Curvas de TG do PE puro e com agente compatibilizante em diferentes concentrações	106
IV. 60	Curvas de TG e DTG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer®I.31PS sem adição de agente compatibilizante	107
IV. 61	Curvas de TG e DTG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS com adição de agente compatibilizante	108
IV. 62	Curvas de TG e DTG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P sem adição de agente compatibilizante	109
IV.63	Curvas de TG e DTG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P com adição de agente compatibilizante	110
IV. 64	Curvas de TG do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 1% do processamento otimizado	111
IV. 65	Curvas de TG do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 2,5% do processamento otimizado	112

xv

IV. 66	Curvas de TG do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 4% do processamento otimizado	112
IV. 67	Isotermas dos nanocompósitos PEA4-I31	114
IV. 68	Comportamento do módulo de armazenamento ( $E$ ), à frequência de 1 Hz, do PE e PE com agente compatibilizante	115
IV. 69	Comportamento do módulo de armazenamento ( <i>E</i> ) em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer® I.31PS do processamento otimizado	116
IV. 70	Comportamento do módulo de armazenamento ( $E$ ) em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer® I.44P do processamento otimizado	117
IV. 71	Comportamento do módulo de armazenamento ( $E$ ) em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante, nanocompósitos com 1% de concentração em massa da nanocarga do processamento otimizado	118
IV. 72	Comportamento do módulo de armazenamento ( <i>E</i> ) em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante, nanocompósitos com 2,5% de concentração em massa da nanocarga do processamento otimizado	119
IV. 73	Comportamento do módulo de armazenamento ( $E$ ) em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante, nanocompósitos com 4% de concentração em massa da nanocarga do processamento otimizado	120
IV. 74	Comportamento do módulo de perda ( <i>E</i> ") em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e PE com agente compatibilizante	121
IV. 75	Comportamento do módulo de perda ( <i>E</i> ") em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e de nanocompósitos de PE/Nanomer® I.31PS do processamento otimizado	122
IV. 76	Comportamento do módulo de perda ( <i>E</i> ") em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e de nanocompósitos de PE/Nanomer® I.44P do processamento otimizado	123
IV. 77	Comportamento do módulo de perda ( <i>E</i> <sup>''</sup> ) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, do PE, PE com agente compatibilizante e de nanocompósitos com concentração de 1% do processamento otimizado.	125
IV. 78	Comportamento do módulo de perda ( <i>E</i> <sup>"</sup> ) em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante e de nanocompósitos com concentração de 2,5% do processamento otimizado	126

IV. 79	Comportamento do módulo de perda ( <i>E</i> <sup>''</sup> ) em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante e de nanocompósitos com concentração de 4% do processamento otimizado	126
IV. 80	Comportamento de tan delta (tan δ) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, de nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS do processamento otimizado	127
IV. 81	Comportamento de tan delta (tan δ) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, de nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS do processamento otimizado	128
IV. 82	Comportamento de tan delta (tan δ) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, de nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P do processamento otimizado	129
IV. 83	Comportamento de tan delta (tan δ) em função da temperatura à frequência de 1Hz de nanocompósitos com concentração de 1%	131
IV. 84	Comportamento de tan delta (tan δ) em função da temperatura à frequência de 1Hz de nanocompósitos com concentração de 2,5%	131
IV. 85	Comportamento de tan delta (tan δ) em função da temperatura à frequência de 1Hz de nanocompósitos com concentração de 4%	132
IV. 86	Espectros de FTIR de PE e PE com diferentes concentrações de agente compatibilizante	133
IV. 87	Espectros de FTIR das nanocargas Nanomer <sup>®</sup> I.31PS e Nanomer <sup>®</sup> I.44P	134
IV. 88	Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS sem adição de agente compatibilizante	135
IV. 89	Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.31PS com adição de agente compatibilizante	136
IV. 90	Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P sem adição de agente compatibilizante	137
IV. 91	Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer <sup>®</sup> I.44P sem adição de agente compatibilizante	138
IV. 92	Espectro de EDS da nanocarga Nanomer <sup>®</sup> I.31PS	140
IV. 93	Espectro de EDS da nanocarga Nanomer <sup>®</sup> I.44P	140
IV. 94	Espectro de EDS da amostra PEA1-I31 com 20.000x de aumento	141
IV. 95	Espectro de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 20.000x de aumento	141
IV. 96	Espectro de EDS da amostra PEA4-I31 com 20.000x de aumento	142

IV. 97	Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 500x de aumento	143
IV. 98	Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 2.500x de aumento	144
IV. 99	Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 7.500x de aumento	145
IV.100	Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 20.000x de aumento	146

# LISTA DE TABELAS

Exemplos de polímeros relatados como matrizes para os nanocompósitos e o mecanismo de dispersão observado	17
Degradação dos nanocompósitos em função da faixa de temperatura	36
Principais regiões de absorção dos nanocompósitos de PE/montmorilonita	40
Codificação do processamento preliminar dos nanocompósitos	45
Codificação do processamento otimizado dos nanocompósitos	46
Torques máximos obtidos durante o processamento otimizado	57
Parâmetros característicos obtidos pelas análises de DRX para os nanocompósitos do processamento otimizado	67
Parâmetros ajustados a baixas taxas de cisalhamento para o comportamento newtoniano no ensaio de viscoelasticidade linear	80
<i>Crossover</i> das amostras de PE, PE com agente compatibilizante em diferentes concentrações e nanocompósitos do processamento otimizado	96
Parâmetros da linearização da Lei das Potências para o processamento otimizado à baixas frequências	97
Parâmetros térmicos obtidos pelo DSC de PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos	104
Quantidade percentual de resíduo obtido na análise termogravimétrica a 600°C	113
Resultados do DMA para os nanocompósitos de mPELBD/OMMT	124
Temperatura de transição vítrea do PE, PE com agente compatibilizante em diferentes concentrações e nanocompósitos do processamento otimizado determinados por DMA.	130
	Exemplos de polímeros relatados como matrizes para os nanocompósitos e o mecanismo de dispersão observado

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de força atômica (também conhecida como microscopia de varredura de força, SFM)

- ASTM American Society for Testing and Materials
- DMA Análise mecânico-dinâmica
- DRX Difração de raios X
- DSC Calorimetria exploratória diferencial

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva (também conhecida como energia dispersiva de raios X)

- FTIR Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
- IF Índice de fluidez
- MET Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- MMT Montmorilonita
- mPELBD Polietileno metalocênico linear de baixa densidade
- OMMT Montmorilonita organicamente modificada
- PE Polietileno
- PEAD Polietileno de alta densidade
- PEBD Polietileno de baixa densidade
- PELBD Polietileno linear de baixa densidade
- TG Termogravimetria

# LISTA DE SÍMBOLOS

- $d_{(001)}$  e  $d_{(002)}$  Distância interplanar
- E'- Módulo de armazenamento em tensão
- E''- Módulo de perda em tensão
- G(t) Módulo de relaxação
- G\*- Módulo complexo em cisalhamento
- G'- Módulo de armazenamento em cisalhamento
- G'' Módulo de perda em cisalhamento
- $H(\lambda)$  Espectro de relaxação
- $\tan \delta$  Coeficiente de amortecimento
- $T_{g}$  Temperatura de transição vítrea
- $T_m$  Temperatura de fusão
- $X_c$  Grau de cristalinidade
- $\Delta H_m$  Variação molar de entalpia de mistura
- $\lambda$  Tempo de relaxação
- $\eta^*$  Viscosidade complexa em cisalhamento
- $\eta$ '– Viscosidade imaginária
- $\eta$ " Viscosidade dinâmica
- $\theta$  Ângulo de difração de Bragg
- $\varpi$  Frequência angular

SII	MARIO	
00		

Trabalhos Apresentados em Congressos	viii
Resumo	ix
Abstract	Х
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xix
Lista de Siglas e Abreviaturas	ХХ
Lista de Símbolos	xxi
Sumário	xxii
INTRODUÇÃO e OBJETIVOS	1
II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1 Polietileno	5
II.1.1 Polietileno Metalocênico Linear de Baixa Densidade	6
II.1.1.1 Metapol <sup>®</sup>	7
II.2 Constituintes dos Nanocompósitos	8
II.2.1 Montmorilonita	8
II.2.1.1 Montmorilonita Organicamente Modificada (OMMT)	9
II.2.2 Agentes Compatibilizantes	10
II.2.2.1 Polietileno Enxertado com Anidrido Maléico (PE-g-MA)	12
II.3 Preparação de Nanocompósitos	13
II.3.1 Estrutura dos Nanocompósitos	15

II.3.1.1 Preparação de Nanocompósitos de Polietileno	19
II.4 Técnicas de Caracterização	22
II.4.1 Difração de Raios X (DRX)	22
II.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
II.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	26
II.4.4 Propriedades Reológicas	28
II.4.5 Propriedades Térmicas	32
II.4.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
II.4.5.2 Termogravimetria (TG)	34
II.4.5.3 Análise Mecânico- Dinâmica (DMA)	36
II.4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	39
II.4.7 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	41
MATERIAIS E MÉTODOS	42
III.1 Materiais	42
III.2 Equipamentos	43
III.3 Preparação dos Nanocompósitos de mPELBD	44
III.3.1 Processamento Preliminar	44
III.3.2 Processamento Otimizado	45
III.4 Técnicas de Caracterização Utilizadas	46

III

	III.4.1 Difração de Raios X (DRX)	47
	III.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
	III.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	47
	III.4.4 Propriedades Reológicas	47
	III.4.5 Propriedades Térmicas	48
	III.4.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
	III.4.5.2 Termogravimetria (TG)	49
	III.4.5.3 Análise Mecânico- Dinâmica (DMA)	49
	III.4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	50
	III.4.7 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	50
N7		E A
IV		51
IV	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos	<b>5</b> 1 51
IV	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos	<b>5</b> 1 51 59
IV	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos IV.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX)	51 51 59 59
IV	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos IV.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX) IV.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51 51 59 59 68
īv	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos.         IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos.         IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos.         IV.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX).         IV.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).         IV.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM).	51 59 59 68 74
īv	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos         IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos         IV.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX)         IV.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)         IV.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)         IV.2.4 Propriedades Reológicas	51 59 59 68 74 79
īv	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos.         IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos.         IV.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX).         IV.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).         IV.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM).         IV.2.4 Propriedades Reológicas.         IV.2.4 Módulo de Relaxação (G(t)).	51 59 59 68 74 79 99
ıv	IV.1 Processamento dos Nanocompósitos.         IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos.         IV.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX).         IV.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).         IV.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM).         IV.2.4 Propriedades Reológicas.         IV.2.5 Propriedades Térmicas.	51 59 59 68 74 79 99 104
ıv	<ul> <li>IV.1 Processamento dos Nanocompósitos</li> <li>IV.2 Caracterização dos Nanocompósitos</li> <li>IV.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX)</li> <li>IV.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</li> <li>IV.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)</li> <li>IV.2.4 Propriedades Reológicas</li> <li>IV.2.5 Propriedades Térmicas</li></ul>	51 59 59 68 74 79 99 104 104

	IV.2.5.2 Termogravimetria (TG)	105
	IV.2.5.3 Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)	115
	IV.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	132
	IV.7 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	139
5	CONCLUSÕES	148
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
	Anexo A	167

# **CAPÍTULO**

# **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

Embora o conceito de nanotecnologia seja novo, desde o século XIX já havia descrição de experimentos envolvendo nanopartículas. Michael Faraday introduziu amostras de ouro coloidal para a *Royal Society*. A suspensão de nanopartículas de ouro em solução era totalmente transparente em algumas condições de iluminação, mas em outras condições de iluminação podia-se produzir soluções de coloração rubi, verde, violeta ou azul. Dentre essas cores, o vermelho apresentava uma das dimensões menor que 100 nm (FARADAY, 1857 *apud* ROCCO, 2007 & SEI, 2004).

Langmuir demonstrou a existência de monocamadas (camadas de átomos ou moléculas). Estas monocamadas tinham propriedades específicas, e levou ao desenvolvimento de um vidro totalmente transparente com uma fina película de composto de flúor na superfície. Ele foi premiado com o Prêmio Nobel em 1932 por esse trabalho em filmes finos (SEI, 2004).

Richard P. Feynman proferiu a célebre frase: "*There's plenty of room at the bottom*" (Há muito espaço no fundo), indicando a possibilidade de controlar os materiais ao nível dos átomos e moléculas, e esta foi a primeira visão das possibilidades da ciência e tecnologia em escala nanométrica. Ele ganhou o prêmio Nobel em 1965 (SEI, 2004).

O termo *nanotechnology* foi usado pela primeira vez em 1974 por Norio Taniguchi, da Universidade de Tóquio. Esse termo foi usado para se referir a "tecnologia de produção" de materiais com dimensões ultrafinas, ou seja, a precisão e a espessura da ordem de 1 nm (nanômetro) (SEI, 2004). Desde então a nanotecnologia tem se apresentado como um grande negócio. A National Science Foundation estima que bens e serviços relacionados a nanotecnologia possam ser de US\$ 1 trilhão no mercado, até 2015, tornando-se não só uma das indústrias de crescimento mais rápida da história, mas também maior do que o combinado das indústrias de telecomunicações e tecnologia da informação no início do *boom* tecnológico em 1998. Atualmente, a nanotecnologia é uma prioridade para as empresas tecnológicas como HP e IBM, as quais tem investido no desenvolvimento de nanodispositivos (RATNER & RATNER 2002).

Algumas das importantes aplicações e tecnologias baseadas em nanomateriais são: produção de nanoparticulas de cerâmica e outros materiais, nanocompósitos, desenvolvimento de sistemas nanoeletroquímicos, aplicações de nanotubos de armazenamento de hidrogênio e outros fins, chips de DNA<sup>1</sup> e fichas de produtos químicos/bioquímicos e nanoeletrônica (RAO, 2004).

Neste cenário de surgimento dos nanomateriais, os nanocompósitos poliméricos são relativamente uma nova classe de materiais e vêm ganhando bastante notabilidade devido as suas propriedades e aplicações. Os primeiros relatos na literatura são anteriores a 1961, quando Blumstein estudou a polimerização de monômeros vinílicos intercalados em argilas, especificamente a montmorilonita (MMT) (Blumstein, 1961 *apud* Kim *et al.*, 2004). No final dos anos 1980, Toyota's Central R & D Laboratórios no Japão desenvolveu nanocompósitos de nylon 6. Foram observados que esses materiais possuíam maior resistência, e melhores propriedades quando comparado com fio de nylon 6 convencional. Assim, a Toyota desenvolveu tecnologia patenteada para a produção de nanocompósitos feitos com nylon (SHERMAN, 1998).

Sendo assim, todos os dias surgem novos nanocompósitos, e esses podem ser obtidos por três formas distintas: via solução, intercalação no estado fundido e polimerização *in situ*, gerando nanocompósitos com mecanismo de esfoliação ou intercalação. Em alguns estudos há relatos que esses dois mecanismos podem coexistir (ROHLMANN *et al.*, 2008).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> O chip de DNA é um minúsculo aparelho de alta sensibilidade, capaz de detectar moléculas de DNA em baixas concentrações (INOVAÇÃO TECNOLOGICA, 2004).

Há vários estudos de nanocompósitos obtidos com materiais termoplásticos, tais como polietileno e polipropileno. Entretanto a literatura relativas aos nanocompósitos de polietileno metalocênico linear de baixa densidade (mPELBD) ainda é excassa. Os poucos estudos sobre nanocompósitos de mPELBD utilizam *grades* contendo 1-octeno como comonômero, diferentemente do *grade* utilizado nesta dissertação a base de 1-hexeno como comonômero.

Vale ressaltar que dentre os estudos existentes não foi encontrado até a presente data nenhum que utilize as técnicas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e reometria para avaliar a dispersão da nanocarga na matriz polimérica (mPELBD).

O presente trabalho tem como objetivo geral a preparação de nanocompósitos de mPELBD. Os objetivos específicos são:

- a) Estudar a influência do tipo de modificador orgânico da nanocarga nas propriedades finais dos nanocompósitos,
- b) Estudar o efeito do agente compatibilizante (polietileno enxertado com anidrido maléico) na dispersão da nanocarga,
- c) Analisar o mecanismo de dispersão das nanocargas utilizando técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia de força atômica (AFM) e reometria,
- d) Avaliar as propriedades térmicas e morfológicas,
- e) Determinar os parâmetros reológicos em regime oscilatório de modo a se determinar o comportamento de fluxo e viscoelástico dos nanocompósitos.

Esta dissertação é composta por seis capítulos. No primeiro capítulo foi apresentada uma visão geral sobre nanotecnologia e os nanocompósitos, além dos objetivos desse trabalho. No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica deste trabalho. A parte experimental é descrita no terceiro capítulo. Todos os resultados são reportados e discutidos no quarto capítulo. Já no quinto capítulo são apresentadas as conclusões, e no sexto capítulo sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, o último capítulo lista as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação.

# **CAPÍTULO II**

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### II.1. Polietileno

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina, sendo constituído pela repetição de meros de  $-(CH_2)_n$ - e finalizando com grupos CH<sub>3</sub>. O comprimento das ligações de carbono é de cerca de 1,54x10<sup>-7</sup> µm, e o ângulo de ligação entre os mesmos é de 109,5° (WASILKOSKI, 2002). As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco freqüentes (DOAK, 1986).

A fim de se tornar mais versátil o polietileno tem sido modificado, apresentando assim um melhor desempenho. A Figura II.1 apresenta de forma esquemática, a evolução estrutura do polietileno durante o século XX (FORTE *et al.*, 1996).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis (COUTINHO *et al.*, 2003).



Figura II. 1 - Evolução estrutural do polietileno (FORTE et al., 1996)

#### II.1.1 Polietileno Metalocênico Linear de Baixa Densidade (mPELBD)

Os sistemas metalocênicos são catalisadores do tipo Ziegler-Natta e, para que seu emprego seja vantajoso em relação aos sistemas Ziegler-Natta convencionais, o processo de polimerização desses sistemas deve ser mais econômico e mais eficiente, ou seja, com os catalisadores tipo metaloceno é possivel a obtenção de resinas com distribuição de massa molecular estreita e uniforme, e, alto teor de comonômero incorporado com distribuição homogênea (FORTE *et al.*, 1996, SILVA *et al.*, 2001).

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura II.2) e distribuição de massa molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD). Esses polímeros são produzidos com a última geração de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, conhecidos como catalisadores metalocênicos (FORTE *et al.*, 1996, COUTINHO *et al.*, 2003).

A estrutura e propriedades desses PE têm sido amplamente investigadas, verificando-se que suas propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas ao tipo de estrutura macromolecular (FORTE *et al.*, 1996).

As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD (Figura II.2), sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez,

densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido, devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos (COUTINHO *et al.*, 2003).



Figura II. 2 - Tipos de ramificações do PELBD e do PEBD (COUTINHO et al., 2003)

# II.1.1.1 Metapol<sup>®</sup>

METAPOL<sup>®</sup> é um polietileno metalocênico linear de baixa densidade (mPELBD), fabricado pela Braskem (ex-RioPol - Rio Polímeros S.A.) pelo processo Unipol. As principais características desse produto são alta claridade, brilho e transparência, além da extrema facilidade no processamento, uma vez que possui melhor soldabilidade, o que possibilita o aumento de produtividade no empacotamento automático. São produzidos dois grades: o MF-18006 S3 e o MF-28006. O MF-18006 S3 foi o polímero utilizado nesse trabalho, e cuja principal aplicação é no empacotamento automático de sólidos e líquidos.

Algumas características do MF-18006 S3 são:

- a) Ponto de Fusão: 125 a 135ºC
- b) Temperatura de Decomposição: > 400°C
- c) Ponto de Ingnição: 341ºC

- d) Voláteis (% em peso): 0,3
- e) Solubilidade: Solúvel em solventes aromáticos clorados a quente
- f) Aparência e odor: Grãos ou "pellets", sólido, branco e inodoro (RIOPOL, 2009).

## II. 2 Constituintes dos Nanocompósitos

## II.2.1 Montmorilonita (MMT)

Montmorilonita (MMT) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas<sup>2</sup>. Dependendo do surfactante utilizado para modificá-la, pode-se variar o espaço interlamelar, e o caráter hidrofílico pode ser elevado (BRITO *et al.*, 2008).

A fórmula química geral das MMT é dada por  $M_x(AI_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}$ -(OH)<sub>4</sub>, onde M é o cátion monovalente e x é o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3).Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 µm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 µm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 µm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos ( $d_{(001)}$ ) dos cristais, o que confere a estrutura laminada (SILVA & FERREIRA, 2008).

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários mícrons, o que resulta em uma elevada

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Esmectita é o nome do grupo de aluminossilicatos de sódio, cálcio, ferro, potássio e lítio (ARAUJO *et al.*, 2006)

relação de aspecto<sup>3</sup>, podendo chegar a aproximadamente 1000. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>2+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>, ou Mg<sup>2+</sup> por Li<sup>+</sup>. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (SILVA & FERREIRA, 2008).

## II.2.1.1 Montmorilonita Modificada Organicamente

A escolha da nanocarga é um parâmetro determinante na preparação do nanocompósito. A inserção dessas nanopartículas será responsável pelas alterações nas propriedades do material. Devido a este fato, a montmorilonita modificada organicamente é uma das nanocargas mais comumente utilizada na preparação de nanocompósitos de poliolefinas.

Devido a sua polaridade, a montmorilonita não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares e, portanto, deve ser modificada. Normalmente esta modificação é feita com sal quaternário de amônio substituindo os cátions Na<sup>+</sup> da argila (GARCIA, 2003).

Balazs *et al.*(1998) demostraram que pode ser possível a obtenção do polímero intercalado com argila natural sem modificação orgânica, mostrando teoricamente que isso é possível desde que se inclua na matriz uma pequena quantidade de polímero que apresente um grupo funcional terminal.

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila bentonita foram preparados por meio da técnica de intercalação por fusão por Barbosa *et al.*(2007) a fim de

3

Relação de Aspecto é a diferença entre as dimensões (HUSSAIN et al., 2006)

estudar diferentes agentes modificadores. Para a modificação da argila foram utilizados quatro tipos diferentes de sais quaternários de amônio visando a síntese de argilas organofílicas. A argila não modificada e modificada com os quatro sais foi incorporada em teores de 1 e 3% a uma matriz de polietileno. A presença da argila organofílica na matriz polimérica aumentou a temperatura de degradação dos sistemas em relação ao polímero puro. Os sistemas apresentaram retardamento na velocidade de queima, indicando uma melhoria no comportamento de inflamabilidade dos nanocompósitos (BARBOSA *et al.*, 2007b).

Alguns estudos de Araújo *et al.*(2004) com diferentes sais quaternários de amônio modificando a bentonita mostraram que as propriedades mecânicas praticamente se mantiveram inalteradas, porém as propriedades térmicas mostraram uma estreita correlação com o tipo de modificação.

#### II.2.2. Agentes Compatibilizantes

Os agentes compatibilizantes são macromoléculas que atuam na região interfacial em misturas poliméricas heterogêneas. Normalmente, estes agentes têm uma estrutura em bloco ou graftizada, constituído por uma matriz e um segundo bloco ou grupo similar miscível com um outro componente da mistura (carga) (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

O agente compatibilizante mais utilizado para nanocompósitos de polietileno é o polietileno enxertado com anidrido maléico. Constam também relatos de uso de outras substâncias atuando como compatibilizante, e dentre elas têm-se o polipropileno enxertado com anidrido maléico (LEE *et al.*, 2005), poli(etileno-co-acetato de vinila) (ZANETTI *et al.*, 2004), polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maléico (HWANG *et al.*, 2009), polietileno oxidado (DURMUS *et al.*, 2007a, DURMUS *et al.*, 2007b) e organosilano como polibutadieno modificado com trimetoxisilano (JIN *et al.*, 2009).

Há também, alguns estudos sobre uso de líquidos iônicos<sup>4</sup> como compatibilizantes para a preparação de nanocompósitos poliméricos de poliolefinas apolares, como polipropileno isotático, PEAB e PEBD (DONATO, 2008).

Lee *et al.* (2005) compararam as propriedades dos nanocompósitos produzidos por intercalação do polímero no estado fundido, utilizando dois compatilizantes: o polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA) e o polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA). As nanocargas nos nanocompósitos com o compatibilizante PP-g-MA foram melhores esfoliadas, com base em análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)/argila foram preparados por Mainil *et al.*(2006) com três diferentes compatibilizantes a base de polietileno funcionalizado: um copolímero de etileno/acetato de vinila, um polietileno enxertado com anidrido maléico e um copolímero em bloco de estireno-b-etileno/butileno-b-estireno. Os nanocompósitos obtidos apresentaram mecanismo de intercalação com a argila.

A comparação entre dois diferentes compatibilizantes foi estudada por Durmus *et al.*(2007), cujos nanocompósitos também foram obtidos por intercalação do polímero no estado fundido. Foram utilizados o compatibilizante convencional, o polietileno enxertado com anidrido maléico e o polietileno oxidado (OxPE). As maiores relações de aspecto foram obtidas para a série da amostra preparada com PE-g-MA do que aquele preparado com OxPE. O PE-g-MA possibilitou em uma melhor dispersão de argila e mais estrutura esfoliada em comparação com o OxPE. Foi reportado ainda que os valores de permeabilidade de oxigênio das amostras de nanocompósitos preparados com o OxPE foi menor do que a de uma amostra preparada com o compatibilizante convencional, PE-g-MA (DURMUS *et al.*, 2007a, DURMUS *et al.*, 2007b).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Líquidos lônicos são sais orgânicos com pontos de fusão abaixo de 100ºC, possuem suas pressões de vapor insignificantes, boas características de solventes para materiais orgânicos e inorgânicos, estabilidade térmica e química, baixo potencial inflamável e alta condutividade eletrônica (DONATO, 2008)
Estudos de Picard *et al.*(2007) mostraram que um elevado grau de delaminação da argila pode ser obtido com compatibilizantes de grande massa molar. Na série de nanocompósitos investigados, as propriedades de barreira não puderam ser diretamente relacionadas ao mecanismo de dispersão de argila.

#### II.2.2.1. Polietileno Enxertado com Anidrido Maléico (PE-g-MA)

O polietileno enxertado com anidrido maléico (comumente chamado poletileno graftizado ou maleatado, PE-g-MA) é o mais utilizado como compatibilizante para obtenção de nanocompósitos que utilizam polietileno como matriz polimérica.

O efeito de diferentes agentes compatibilizantes nas propriedades dos nanocompósitos foi relatado por vários pesquisadores. Estudos de Kim (2006) mostraram que nanocompósitos de PELBD/Montmorilonita com adição de PE-g-MA gera um aumento na dispersão da argila na matriz de PELBD. Parija *et al.* (2007) relataram em seus estudos que nanocompósitos com polietileno enxertado com anidrido maléico apresentaram melhores propriedades mecânicas e estabilidade térmica em comparação aos nanocompósitos sem agente compatibilizante.

Segundo Medeiros et al. (2008) a adição do compatibilizante PE-g-MA (5 e 10%) influenciou no comportamento reológico de nanocompósitos de poliamida6/polietileno/argila organofílica aumentando o torque da mistura de PA6/PE. Entretanto, a argila organofílica (2%) sem o compatibilizante não pareceu alterar o comportamento do torque da mistura. Por outro lado, para o nanocompósito com 10% em peso de compatibilizante e com a argila organofílica, verificou-se um aumento significativo do torque em relação às outras misturas, evidenciando maior interação da argila organofílica com as matrizes poliméricas, isto é, maior viscosidade do sistema. promovida provavelmente pela presença do compatibilizante. Os resultados de difração de raios X mostraram que os sistemas apresentaram estrutura intercalada e/ou esfoliada.

Brito *et al.* (2008) estudaram a influência da adição da argila sem tratamento e da argila tratada com o sal quaternário de amônio e do polietileno enxertado com

anidrido maléico (PE-g-MA) como agente compatibilizante. O PE-g-MA não apenas promoveu a esfoliação da argila, mas também facilitou a adesão carga-matriz, resultando em melhorias das propriedades mecânicas do sistema.

A concentração do agente compatibilizante pode influenciar também nas características dos nanocompósitos obtidos, e comumente esta concentração está diretamente relacionada com a concentração da nanocarga. Normalmente a relação PE-g-MA:MMT pode ser de 2:1 (MORAWIEC *et al.*, 2005) e 3:1 (LOTTI *et al.*, 2008),

## II.3. Preparação de Nanocompósitos

Os nanocompósitos podem ser obtidos através de 3 métodos diferentes: via solução, polimerização *in situ* e por intercalação no estado fundido.

No final dos anos 80, a Toyota's Central R&D Lab, Inc. preparou os nanocompósitos de nylon através da intercalação por polimerização *in situ e* por solução (SHERMAN, 1998).

Quase uma década depois, Vaia e Giannelis (1997) provaram que era possível preparar nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão. Desde então, esse método tem sido o mais utilizado para a preparação de nanocompósitos com matriz termoplástica, já que as técnicas de processamento convencionais como extrusão e injeção podem ser empregadas para tal finalidade.

No método de solução, a argila organofílica e o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar (KAWASUMI *et al.*, 1998). Após evaporação do solvente, são obtidos nanocompósitos através da intercalação das camadas de silicatos com o polímero. Esta estratégia pode ser usada para sintetizar nanocompósitos de resinas epóxi, mas a grande quantidade de solvente necessária é uma desvantagem (LEE & JANG, 1998).

As primeiras descrições de obtenção de nanocompósitos de PELBD foram feitas por Heinemann *et al.* (1999). Durante a pesquisa, nanocompósitos de polietileno de alta

densidade (PEAD) e polietileno linear de baixa densidade (PELDB) foram preparados tanto por meio da intercalação no estado fundido como pela polimerização do eteno na presença de silicatos modificados organicamente. A polimerização *in situ* provou ser mais eficiente na formação do nanocompósito que a intercalação no estado fundido, conforme evidenciado pelo maior espaçamento interlamelar e formação de nanocompósitos pelo mecanismo de esfoliação.

Rong *et al.* (2001) preparam nanocompósitos de polietileno via polimerização *in situ*, mostrando que esse mecanismo é bastante eficiente na formação de nanocompósitos, ou seja, há grande melhoria de propriedades quando comparados ao polímero puro.

Wang *et al.* (2001) estudaram os nanocompósitos de PELBD compatibilizados com polietileno enxertado com anidrido maléico via fusão do polímero na presença de argila. Foi comprovado nesse trabalho que o mecanismo de esfoliação e intercalação depende da hidrofilicidade do polietileno enxertado com anidrido maléico e do comprimento da cadeia do modificador orgânico na argila. O PELBD sem agente compatibilizante apresentou apenas o mecanismo de intercalação.

A polimerização *in situ* foi o primeiro método descrito para a obtenção de nanocompósitos (SHERMAN, 1998). A técnica de produção de nanocompósitos via polimerização *in situ* envolve a dissolução (inchamento) da argila no monômero líquido, de tal maneira que a formação do polímero possa ocorrer entre as camadas do silicato (MARTINZ, 2009).

Há inúmeros polímeros sintetizados na presença de nanocarga, e dentre eles o polietileno (CHAICHANA *et al.*, 2007, KUO *et al.*, 2003, QI *et al.*, 2006, RONG *et al.*, 2001) e a poliacrilonitrila (CHOI & CHUNG, 2004).

As lamelas de silicato são intercaladas e/ou esfoliadas em camadas individuais, utilizando um solvente em que tanto a argila organofílica quanto o polímero são dissolvidos. Por exemplo, na preparação de nanocompósitos de PVC/argila, por esse método podem ser utilizados como solvente clorofórmio, tetrahidrofurano ou ciclohexanona (MARTINZ, 2009).

14

O preparo de nanocompósitos via intercalação por fusão envolve a adição da argila ao polímero diretamente no estado fundido. As cadeias do polímero são intercaladas entre as camadas do silicato através de cisalhamento e afinidade química, podendo chegar-se ao estado esfoliado. Essa técnica não envolve a utilização de solventes (MARTINZ, 2009).

O maior diferencial desse método em relação aos anteriores é a maior facilidade de tornar esse processo industrial, tendo em vista que podem ser utilizados equipamentos que já são utilizados na indústria para a obtenção do polímero, como por exemplo, a extrusora e também a facilidade na obtenção das matérias-primas, o polímero e a nanocarga (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

## II.3.1. Estrutura dos Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (tipo e concentração de nanopartículas, compatibilizante, cátion orgânico e matriz polimérica) e do método de preparação, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando uma argila é adicionada a um polímero (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000, HUSSAIN *et al.*, 2006).

Quando o polímero é incapaz de intercalar-se entre as camadas da argila sob a forma de aglomerados (em fases separadas), um microcompósito é obtido (Figura II.3a), sendo suas propriedades muito próximas às dos compósitos tradicionais. As partículas do silicato permanecem em seu estado original, ou seja, agregadas sob a forma de tactóides, sendo a transferência de propriedades razoavelmente prejudicada. Estruturas intercaladas (Figura II.3b) são obtidas quando uma ou mais cadeias de polímero são intercaladas entre as camadas de silicatos, resultando numa morfologia de múltiplas lamelas ordenadas, constituídas de uma alternância entre camadas de polímero e de silicato. Quando as camadas de argila são dispersas uniformemente numa matriz polimérica contínua, uma estrutura esfoliada é obtida (Fig II.3c). No material intercalado o polímero expande as galerias das lamelas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado das camadas, ao

passo que, no nanocompósito esfoliado, as lamelas de silicatos são separadas individualmente na matriz polimérica (HUSSAIN *et al.*, 2006).



**Figura II. 3 -** Estrutura de diferentes tipos de compósitos formados pela interação da argila com o polímero: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado (HUSSAIN *et al.*, 2006)

A Tabela II.1 apresenta exemplos de polímeros que foram reforçados pela dispersão de silicatos em escala nanométrica, bem como a estrutura do nanocompósito resultante, mostrando que pode existir uma infinidade de nanocompósitos através da variação das nanocargas, da existência ou não do compatibilizante, do tipo de preparação e do mecanismo de dispersão.

Embora haja muito interesse no ganho de propriedades dos nanocompósitos, ainda existem várias dificuldades na produção em larga escala e comercialização, dentre elas:

- a) a lacuna de métodos de baixo custo para controlar a dispersão de nanopartículas na matriz polimérica,
- b) partículas em nanoescala agregam-se impedindo a predominância dos benefícios associados com a dimensão nanométrica e,
- c) a constante busca por técnicas de processamento que sejam efetivas em nanoescala e aplicáveis no processamento macroscópico.

Outro impedimento para o avanço das aplicações de nanocompósitos é a ausência de relações de estrutura/propriedade (ROCCO, 2007).

Tabela II.1 – Exemplos de Polímeros Relatados como Matrizes para os Nanocompósitos e o Mecanismo de Dispersão Observado<sup>5</sup>

Matriz Polimérica	Compatibilizante	Nanocarga	Tipo de Preparação	Mecanismo de Dispersão	Referência Bibliográfica
Polietileno	-	ОММТ	in situ	Esfoliação	(KUO <i>et al.</i> , 2003)
Polipropileno	PP-g-MA	Nanomer <sup>®</sup> I30	Intercalação no estado fundido	Intercalação	(GARCIA- LOPEZ <i>et al.</i> , 2003)
Polietileno Oxidado	Poli(etileno glicol)	Laponite <sup>®</sup> RD da Southern Clay Products <sup>6</sup>	Intercalação no estado fundido	Intercalação /Esfoliação	(LOYENS et al., 2005)
Polibutadieno	-	OMMT	Intercalação por solução	Intercalação	(GU <i>et al.</i> , 2009)
Borracha Natural	Poli(etileno glicol)	Na <sup>+</sup> -MMT da Southern Clay Products	Intercalação no estado fundido	Intercalação	(CARRETERO -GONZÁLEZ <i>et</i> <i>al.</i> , 2008)
PET	PMDA(dianidrido piromelítico) que foi usado como	OMMT	Intercalação no estado fundido	Intercalação	(XU <i>et al.</i> , 2009)

<sup>5</sup> Elaboração própria com base nas referências bibliográficas citadas

<sup>6</sup> Southern Clay Products, Inc., uma subsidiária da Rockwood Specialties, Inc., produz e comercializa uma vasta gama de aditivos naturais e sintéticos. A marca Cloisite<sup>®</sup> é um desses produtos comercializados.

## Tabela II.1 - Continuação

	extensor de				
	cadeia				
Poliuretano	-	Cloisite <sup>®</sup> Na+ e as organo- modificada s (Cloisite <sup>®</sup> 30B, 10A, 25A, 20A and 15A)	Intercalação no estado fundido	Intercalação	(PEGORETTI <i>et al.</i> , 2008)
Policarbonato	-	DK2da Fenghong Clay Co. Ltd.	Intercalação no estado fundido	Intercalação	(WU <i>et al.</i> , 2007)
Poliestireno	-	Na⁺-MMT	polimerização <i>in situ</i>	Esfoliação	(FU & QUTUBUDDIN , 2000)
Resina epóxi	-	C18-CWC (Nanocor)		Intercalação	(KORNMANN <i>et al.</i> , 2001)
Nylon 6	-	OMMT da Southern Clay Products	Intercalação no estado fundido	Esfoliação	(FORNES <i>et</i> <i>al.</i> , 2003)
Poliacrilonitrila	-	Na <sup>+</sup> -MMT	polimerização in situ	Esfoliação	(CHOI & CHUNG, 2004)

Os nanocompósitos possuem normalmente uma melhora considerável nas propriedades, dentre elas a maior resistência a impacto e a chamas (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000, BARBOSA *et al.*, 2007a, LI *et al.*, 2009, WAGNER *et al.*, 2007).

#### II.3.1.2. Preparação de Nanocompósitos de Polietileno

Os primeiros nanocompósitos envolvendo derivados de polietileno foram desenvolvidos em 1995 por Krawiec *et al.* (1995). Nesse trabalho foi reportado que a estabilidade interfacial é aumentada num fator de dois com a adição da nanocarga (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Durante a caracterização dos nanocompósitos, foi constatada a intercalação de silicatos em camadas (montmorilonita) no OxPE, demostrando também que os nanocompósitos obtidos eram amorfos. Graças à melhoria das propriedades alguns pesquisadores como Croce *et al.* (1998) pesquisaram a utilização desses nanocompósitos para baterias de lítio .

Logo depois, foram conduzidos por Heinemann *et al.* (1999) os primeiros estudos demostrando a eficiência dos processos de obtenção dos nanocompósitos de PELBD. Foi utilizado polietileno de baixa densidade linear preparado por meio de fusão ou polimerização *in situ*, na presença de silicatos em camadas, que foram tratados através de troca iônica com diferentes sais quaternários de amônio. A polimerização *in situ* provou ser mais eficaz na formação do nanocompósito.

Wang *et al.* (2001) estudaram nanocompósitos de PELBD/montmorilonita e mostraram que o mecanismo de adição da nanopartícula depende da hidrofilicidade do polietileno enxertado com anidrido maléico e do comprimento da cadeia do modificador orgânico na argila.

Nanocompósitos de PELBD derivados da argila organofílica com duas terminações alquila, M-2 (HT), apresentaram melhor dispersão e melhoria das propriedades mecânicas do que nanocompósitos com argila organofílica com uma terminação alquila M-3 (HT). Esse resultado foi o oposto do que foi observado para os nanocompósitos de nylon-6. Além disso, tanto a viscosidade quanto a tensão de fusão aumentaram com o aumento do teor de argila (MMT) e PELBD-g-MA. A permeabilidade aos gases (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>) foi diminuída pela adição de MMT (HOTTA & PAUL, 2004).

Pouco depois, Ryu e Chang (2005) mostraram em seus estudos que as condições de processamento e concentração de compatibilizante resultam em mudanças significativas do modo de dispersão de montmorilonita, e melhores propriedades físicas. Para a câmara de mistura foi utilizada a velocidade do rotor de 80 rpm e tempo de mistura de 20 min e para extrusora de rosca dupla (D = 25 mm e L/D = 30), temperatura de processamento de 170°C. Um resultado importante nesse trabalho foi que a extrusora dupla rosca produz melhor intercalação/esfoliação que a câmara de mistura.

Conforme descrito por Barbosa *et al.* (2007) foram produzidos via intercalação no estado fundido nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila brasileira e PE/sistemas de retardantes de chama comerciais. A montmorilonita foi modificada organicamente com cloreto de dimetil amônio, e testada para ser usada em nanocompósitos poliméricos. Foi observado que a taxa de queima dos nanocompósitos com PE/argila brasileira foi significativamente reduzida em relação ao PE puro e PE/sistemas retardadores de chama, indicando que os nanocompósitos de PE /argila brasileira foram mais eficientes (BARBOSA *et al.*, 2007a).

A taxa de foto-oxidação é outra propriedade que tem sido estudada nos nanocompósitos. Pesquisas feitas por Dintcheva *et al.* (2009) mostraram que essa taxa em nanocompósitos de PE/PE-g-MA/OMMT foi muito maior do que a do PE/OMMT (na ausência de agente compatibilizante). Vários fatores têm sido observados que podem explicar a diferença na foto estabilidade oxidativa dos nanocompósitos de PE, incluindo o papel negativo desempenhado pelos produtos de decomposição térmica do sal quaternário de amônio, a fotoinstabilidade de PE-g-MA, interações desfavoráveis entre PE-g-MA e produtos formados no polímero como uma consequência da degradação do surfactante (agente modificador).

Embora o mPELBD tenha suas propriedades amplamente investigadas, na área de nanocompósitos ainda há poucos estudos da inserção de nanocarga nesse polímero. Os trabalhos reportados trabalham com mPELBD cujo copolímero é o 1-octeno.

20

Kontou e Niaounakis (2006) prepararam nanocompósitos de mPELBD (com comonômero 1-octeno) a 170°C numa extrusora utilizando 40 rpm, que foram submetidos a caracterização termomecânica através das técnicas de MEV, DSC, DMA e testes de tensão. Os testes mostraram que a adição de SiO<sub>2</sub> tratada com dimetildiclorosilano (2, 4, 6, 8 e 10% em peso de silica tratada) ao mPELBD resultou num aumento do módulo de armazenamento e resistência à tração de mPELBD, acompanhado por um aumento considerável no alongamento de ruptura.

Simultaneamente, nanocompósitos de mPELBD/OMMT foram produzidos por Sun e Li (2006). Foram utilizados nesse trabalho, mPELBD da Dow Chemical Corp. –USA (Elite 5100, possui 1-octeno como comonômero) e duas OMMT: Nanolin DK1 e Nanolin DK1N da Zhejiang Feng Hong em diferentes concentrações (1, 3 e 5% em peso). Foi utilizado poli(etileno glicol) (PEG) como agente compatibilizante. Os nanocompósitos produzidos com extrusora dupla rosca foram analisados por difração de raios X, DSC e testes mecânicos. O DRX mostrou que possivelmente foram obtidos nanocompósitos esfoliados. Nesse trabalho a viscosidade do mPELBD foi reduzida significativamente com a adição da mistura PEG e OMMT.

Ainda em 2006, a reologia de nanocompósitos de mPELBD da ExxonMobil (Exact 0201, com 1-octeno como copolímero) foi estudada por Devendra *et al.* (2006). O material processado numa extrusora dupla rosca, com diferentes concentrações de agente compatibilizante, PE-g-MA da DuPont (EMB-226DE), e nanocarga, Nanomer<sup>®</sup>I.44P, foi analisado pelas técnicas de difração de raios X, MET e reometria. Nesse trabalho a adição de agente compatibilizante facilitou a esfoliação da nanocarga na matriz polimérica. Foi observado um aumento significativo da viscosidade com pequenas taxas de cisalhamento com a adição da nanocarga.

Um fato importante no processamento dos nanocompósitos é que esses devem ser processados na temperatura de processamento do polímero puro, e isto se deve a dois fatos: tornar viável o processamento desses novos materiais em equipamentos utilizados para o processamento do polímero puro e garantir que nessa faixa o polímero esteja todo fundido. Nessa faixa, haverá a interação esperada entre o polímero e a nanocarga.

21

#### II.4. Técnicas de Caracterização

A definição selecionada para o ASM-International Materials Characterization Handbook é a seguinte: "Caracterização descreve as características de composição e estrutura (incluindo os defeitos) de um material que são significativos para uma preparação especial, o estudo das propriedades, ou a testagem suficiente para a reprodução do material." A caracterização fornece informações sobre a composição, estrutura e defeitos dos materiais (WHAN, 1986).

Existem inúmeras técnicas de caracterização utilizadas para nanocompósitos, e dentre elas os métodos mais usados para estudo da morfologia são difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão (VILLANUEVA *et al.*, 2009). Nos últimos anos, alguns pesquisadores têm estudado os nanocompósitos através de FTIR (ARAUJO *et al.*, 2007a, DESHMANEA *et al.*, 2007, QIU *et al.*, 2006) e microscopia de força atômica (GOLEBIEWSKI *et al.*, 2008), além do estudo reológico (VILLANUEVA *et al.*, 2009, DEVENDRA *et al.*, 2006, DURMUS *et al.*, 2007a, LEE *et al.*, 2004, MA *et al.*, 2007, SOLOMON *et al.*, 2001). Porém, ainda há poucas investigações sobre essas técnicas para caracterização desses materiais. As propriedades térmicas são comumentemente estudadas em nanocompósitos, havendo inúmeros relatos sobre a melhora na estabilidade térmica em função da adição da nanocarga (GOLEBIEWSKI *et al.*, 2008, ARAUJO *et al.*, 2007a, ARAUJO *et al.*, 2007b, DU & QU, 2006, LOMAKIN *et al.*, 2008, QIU *et al.*, 2006, ZHANG & SUNDARARAJ, 2006, ZHAO *et al.*, 2005).

## II.4.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura e sua fração (percentual) cristalina. Lembrando que, macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma

forma que compostos inorgânicos (CANEVAROLO Jr, 2004). Esta análise é feita por meio de um difratômetro.

A análise de difração de raios X é a técnica mais amplamente utilizada para a caracterização de nanocompósitos. Porém, em geral, esta técnica não pode ser considerada conclusiva para elucidar o mecanismo de dispersão das nanocargas nos nanocompósitos, necessitando assim de uma técnica complementar, como, por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão (ECKEL *et al.*, 2004). Um exemplo de indicação do mecanismo pode ser observado na Figura II.4.



**Figura II. 4 -** Possíveis mecanismos de dispersão da argila na matriz polimérica por meio das análises de DRX (TJONG, 2006)

Além do mecanismo de dispersão da argila, a análise de difração de raios X também fornece o grau de desordem da estrutura da argila em nanocompósitos poliméricos.

Geralmente reflexões intensas na faixa de  $2\theta$  de 3 a 10° indicam um sistema intercalado ordenado com camadas alternadas de polímero/silicato. Por outro lado, quando se alcança a esfoliação, isto é, quando camadas individuais de silicato (1nm de espessura) estão dispersas homogeneamente na matriz polimérica, os difratogramas não apresentam picos para valores de  $2\theta$  nesta mesma faixa de ângulo devido a perda da identidade estrutural da argila (AYRES & ORÉFICE, 2007).

Para quantificar o grau de intercalação da nanocarga na matriz polimérica é utilizada a equação de Bragg (Equação II.1), ou seja, através dessa equação é possível calcular a distância interlaminar pelo pico da difração (DURMUS *et al.*, 2007a, DURMUS *et al.*, 2007b).

$$\lambda = 2 * d * sen \theta$$
 (II. 1)

Onde:

 $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X.

 $\theta$  é o ângulo de difração, ou seja, a posição do pico no difratograma.

d ou  $d_{(001)}$  é o espaço basal entre as camadas de argila.

O tamanho médio do cristalito (D) das camadas do silicato laminado intercalado para cada nanocompósito pode ser estimado a partir da equação de Scherrer (Equação II.2) com base nos dados dos difratogramas obtidos através da análise de DRX (RAY *et al.*, 2003, BENETTI *et al.*, 2005).

$$D = \frac{k^* \lambda}{\beta^* \cos \theta}$$
(II. 2)

Onde:

*k* é uma constante, no caso, de esmectita é utilizado 0,91; lembrando que a montmorilonita é um argilomineral do grupo das esmectitas (BENETTI *et al.*, 2005)

 $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X

 $\beta$  é a largura total do pico no difratograma em radianos, ou seja, é medido pela largura total na metade do máximo

 $\theta$  é a posição do pico no difratograma.

Os tipos de nanocompósitos formados são classificados de acordo com o aumento das distâncias interplanares das camadas de argila. Quando a distância interplanar encontra-se no intervalo entre 2 a 3nm possivelmente há a formação de nanocompósitos intercalados. Porém, quando essa distância varia entre 8 a 10 nm ou ocorre a supressão do pico de difração, pois houve a perda do ordenamento das folhas na matriz polimérica, há formação de nanocompósitos esfoliados (GONELLA, 2007).

## II.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) usa um feixe de 2 a 3 nm de elétrons, que varrem a superfície da amostra para gerar elétrons secundários, oriundos do material analisado, que são detectados por um sensor. Alguns desses elétrons secundários são processados e eventualmente traduzidos como uma série de pixels em um monitor. Para cada ponto no qual o elétron interage e gera elétrons secundários, um pixel correspondente é gerado e mostrado no visor (DURÁN *et al.*, 2006).

Uma razão para a metalização da amostra, mesmo quando há condução mais do que suficiente, é para melhorar o contraste, e este procedimento é mais comum na operação de microscópios eletrônicos de varredura por emissão de campo.

Nas micrografias feitas de nanocompósitos de mPELBD/SiO<sub>2</sub> por Kontou e Niaunakis (2006), ver-se que o material obtido contêm menos aglomerados, tornando-o mais homogêneo. Além disso, é relatado que o aumento da concentração de nanopartículas tende a aumentar o número de aglomerados (Figura II.5).



Figura II. 5 - Micrografias de nanocompósitos de mPELBD/SiO<sub>2</sub> (KONTOU & NIAOUNAKIS, 2006)

## II.4.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é a técnica de microscopia de varredura por sonda conceitualmente mais simples e também mais extensamente empregada. Esta técnica permite não apenas a obtenção de imagens topográficas, mas também o mapeamento das propriedades adesivas e elásticas de uma superfície. O desenvolvimento da técnica de AFM tem causado grande impacto na ciência dos materiais (DURÁN *et al.*, 2006).

O microscópio de força atômica trabalha de forma semelhante às agulhas dos antigos toca-discos (Figura II.6). No lugar da agulha (*probe*), encontra-se o *cantilever*<sup>7</sup>. A imagem obtida por essa técnica é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do *cantilever*. Há diferentes modos de se obter imagem, e variam de acordo com a amostra, tipo de *cantilever* utilizado e tipo de varredura. Esses modos são: modo contato, modo de força lateral, modo não-contato e contato intermitente. Normalmente, as amostras de filmes finos são obtidas por modo não-contato ou contato intermitente, pois as interações do *cantilever* com a amostra são menos severas, o que diminui a possibilidade de danos tanto na amostra como na agulha (CANEVAROLO Jr, 2004).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> O *cantilever* consiste em uma haste flexível cuja parte inferior possui uma ponta com dimensão de poucas micras (CANEVAROLO Jr, 2004)



Figura II. 6 - Diagrama de funcionamento de um microscópio de força atômica (CANEVAROLO Jr, 2004)

No modo não-contato, o *cantilever* oscila pela amostra sem tocá-la, sendo assim, não há contaminação da agulha com o material retirado da amostra. Uma desvantagem desse modo é que apresenta menos detalhes que as imagens obtidas em modo contato ou contato intermitente, pelo fato da varredura ocorrer mais afastada da amostra (CANEVAROLO Jr, 2004).

A microscopia de força atômica apresenta-se como uma técnica bastante interessante para a caracterização dos nanocompósitos, visto que possibilita a obtenção de imagens na escala nanométrica. Vários nanocompósitos já foram analisados por meio dessa técnica, e dentre eles, os nanocompósitos cuja matriz polimérica são PEAD (OLMOS *et al.*, 2009, LOTTI *et al.*, 2008, JEON *et al.*, 2007), PEBD (GOLEBIEWSKI *et al.*, 2008) e até mesmo blendas podem ser utilizadas como matriz. Um exemplo disso é a blenda de PEBD com copolímero etileno/1-octeno (BAGHAEI *et al.*, 2009). Porém, não foram encontrados estudos dessa técnica para nanocompósitos de mPELBD.

A Figura II.7 apresenta as micrografias de força atômica obtidas por Golebiewski *et al.* (2008) de PEBD e de nanocompósitos de PEBD obtidos em extrusora de dupla rosca, com 5% de OMMT e 15% de agente compatilizante. Segundo o DRX dessas mesmas amostras o mecanismo de dispersão da OMMT no polímero possivelmente foi por esfoliação.



Figura II. 7 – Micrografias de força atômica obtidas por Golebiewski *et al.* (2008) a) PEBD b)nanocompósitos de PEBD

#### II.4.4. Propriedades Reológicas

Pelo estudo do comportamento viscoelástico de misturas poliméricos podem ser obtidas informações para otimização das condições de processamento, como também, obter-se sobre o mecanismo de escoamento e seu efeito na morfologia e nas propriedades mecânicas finais (BRETAS & ÁVILA, 2005, LOTTI *et al.*, 2008).

As propriedades G', G'',  $\eta'$  e  $\eta''$  são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares. E essas propriedades, como são obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, são sensíveis a pequenas alterações da massa molecular, na distribuição de massa molecular e das ramificações dos polímeros. Dentre essas propriedades, a viscosidade é a propriedade reológica de maior importância no processamento de

polímeros fundidos, considerando que as vazões, quedas de pressão e aumento de temperatura dependem diretamente dessa popriedade (BRETAS & ÁVILA, 2005).

A maioria dos polímeros fundidos apresenta comportamento newtoniano quando as taxas de cisalhamento impostas são muito baixas, apresentando assim um platô newtoniano com viscosidade a taxa de cisalhamento zero ( $\eta_0$ ). A altas taxas de cisalhamento também é observado um platô, ou seja, a viscosidade se torna novamente constante, chamada de viscosidade a taxa de cisalhamento infinita ( $\eta_{\infty}$ ). Na região entre  $\eta_0$  e  $\eta_{\infty}$ , a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento e pode ser representada pela chamada lei das potências, expressa pela Equação II.3 (BRETAS & ÁVILA, 2005).

$$\eta^* = K \gamma^{n-1} (\mathsf{II. 3})$$

Sendo *n* o coeficiente relacionado ao comportamento de fluxo do polímero (nesse caso, para pseudoplástico n < 1) e *K* é uma constante e está relacionada ao índice de consistência do fluido.

As propriedades reológicas de um nanocompósito são dependentes da massa molecular, distribuição molecular, tipo e concentração de agente compatibilizante, concentração da nanocarga e dispersão (LOTTI *et al.*, 2008).

Na reometria de placas paralelas, a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (abaixo de 100 s<sup>-1</sup>), diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório, dentre outras. Assim, essa geometria permite realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados com a estrutura molecular desse polímero (BRETAS & ÁVILA, 2005).

Nas condições de regime oscilatório, o comportamento reológico do material é expresso pela viscosidade complexa ( $\eta$ \*) em função da frequência aplicada ( $\varpi$ ). A viscosidade complexa é definida pela Equação II.4 (BRETAS & ÁVILA, 2005).

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{\omega} \quad (\text{II. 4})$$

Onde:

 $G^*(\omega)$  ou  $G^*$ = módulo complexo;

 $\varpi$  = frequência aplicada.

O módulo complexo é definido pela Equação II.5 (BRETAS & ÁVILA, 2005).

$$G^* = G' + i.G''$$
 (II. 5)

Onde:

G' = módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' = módulo de perda em cisalhamento.

A magnitude do módulo complexo  $G^*$  pode ser expressa pela Equação II.6.

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$
 (II. 6)

A relação entre G' e G'' é chamada de tangente do ângulo de fase, e essa relação também é conhecida como coeficiente de amortecimento (Equação II.7).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \qquad (II. 7)$$

Também é possível relacionar a viscosidade dinâmica, com as componentes: viscosidade dinâmica ( $\eta$ ') e imaginária ( $\eta$ ''), conforme a Equação II.8.

$$\eta^* = \eta' - i.\eta''$$
 (II. 8)

A magnitude da viscosidade complexa é expressa pela Equação II.9.

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2}$$
 (II. 9)

Outras relações importantes entre as viscosidades dinâmica e imaginária e os módulos de perda e de armazenamento podem ser expressas pelas Equação II.10 e II.11 (BRETAS & ÁVILA, 2005).

$$\eta' = \frac{G''}{\varpi} \tag{II. 10}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\varpi} \tag{II. 11}$$

A reometria tem sido usada como um método complementar para analisar a dispersão/esfoliação em nanocompósitos obtidos pela adição de argila ao polímero. Vários autores relatam que o índice *n* da lei das potências (Equações II.12 e II.13) fornece uma medida semi-quantitativa do grau de dispersão (DURMUS *et al.*, 2007a, VILLANUEVA *et al.*, 2009).

$$\eta^* = K\overline{\varpi}^{n-1} \qquad (II. 12)$$

Onde  $\eta^*$ é a viscosidade complexa em regime oscilatório. A lei das potências pode ser linearizada a fim de obter os parâmetros da lei de potência (Equação II.13)

$$\log(\eta^*) = \log(K) + (n-1)*\log(\varpi) \qquad (II. 13)$$

Alguns autores como Wagener e Reisinger (2003) defendem a utilização da reologia para o estudo da dispersão da argila, afirmando que esta análise pode ser mais conclusiva que a microscopia eletrônica de transmissão. Sendo que a microscopia eletrônica de transmissão. Sendo que a microscopia eletrônica de transmissão analisa apenas um pequeno volume de amostra, que pode ou não ser representativa da composição total e além disso, comumente é uma análise cara que precisa também de preparação da amostra (microtonagem).

O aumento do valor de n nas regiões de baixa freqüência pode sinalizar um aumento do grau de dispersão da argila na matriz polimérica. E conforme os trabalhos de Villanueva *et al.* (2009) a adição de agente compatibilizante aumenta o valor de n levando a supor que o agente compatibilizante aumenta o grau de dispersão.

As propriedades reológicas dos nanocompósitos têm sido pouco estudadas para nanocompósitos de mPELBD/montmorilonita. Salvo alguns relatos importantes feitos por Devendra *et al.* (2006), que utilizaram também a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P para estudar o comportamento reológico do material através de experimentos de cisalhamento oscilatório. Porém o mPELBD utilizado possui 1-octeno como comonômero, enquanto o mPELBD dessa dissertação possui 1-hexeno.

#### II.4.5. Propriedades Térmicas

#### II.4.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) fornece os valores da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ), além da entalpia de fusão do material ( $\Delta H_m$ ). Através da entalpia de fusão é possível obter o grau de cristalinidade, empregando-se a Equação II.14. No DSC, a temperatura da amostra acompanha a temperatura de referência através do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) *versus* temperatura (°C) ou tempo (min) (LUCAS *et al.*, 2001).

Uma curva típica de DSC pode apresentar três tipos de transformações básicas: transformações endotérmicas, transformações exotérmicas e transições de segunda ordem como a temperatura de transição vítrea ( $T_a$ ) (LUCAS *et al.*, 2001).

Os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e da temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos materiais são obtidos a partir das curvas oriundas do segundo aquecimento da amostra. O

grau de cristalinidade foi calculado de acordo a Equação II.14, adotando-se o valor de 293 J/g como a entalpia de fusão do PE 100% cristalino ( $\Delta H_{PE}$ ) (SILVA *et al.*, 2001).

$$X_{c}(\%) = 100*\frac{\Delta H_{m}}{\Delta H_{PE}}$$
 (II. 14)

O valor da  $T_m$  é uma função das várias propriedades, as quais incluem a massa molar, distribuição de massa molar, cristalinidade, e dimensões dos cristalitos na matriz polimérica.

Há apenas dois relatos de DSC de nanocompósitos de mPELBD, o primeiro foi produzido com OMMT e poli(etileno glicol) como agente compatibilizante (SUN & LI, 2006) e o segundo, silica tratada (KONTOU & NIAOUNAKIS, 2006). No primeiro relato, a cristalinidade dos nanocompósitos foi aumentada com a adição da nanocarga e do poli(etileno glicol), já a temperatura de fusão sofreu apenas um pequeno aumento de 2ºC (na concentração máxima de nanocarga de 5% em peso).

Segundo Kontou e Niaounakis (2006) a adição de 0 a 8% de silica tratada (Figura II.8) mostrou que houve pouca alteração no perfil da curva de DSC. Um fato interessante nesse trabalho é que a temperatura de fusão aumenta até a adição de 4% em peso de silica, depois desse valor, volta a diminuir ficando com valor bem próximo ao mPELBD puro.



**Figura II. 8** – Curvas de DSC de nanocompósitos de mPELBD/silica com adição de 0 a 8% de silica em peso, numa taxa de aquecimento de 10°C/min (KONTOU & NIAOUNAKIS, 2006)

#### II.4.5.2. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas que pode ser utilizada para estudar a degradação do material durante o processamento. Esta análise é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10°C/min (CANEVAROLO Jr, 2004, LUCAS *et al.*, 2001).

O equipamento de termogravimetria é basicamente composto por uma microbalança, um forno, um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados (computador). O desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria é apresentado na Figura II.9 (LUCAS *et al.*, 2001).



Figura II. 9 – Desenho detalhado de um instrumento de termogravimetria (LUCAS et al., 2001)

Alguns estudos mostraram que durante o processamento dos nanocompósitos obtidos com argila modificada com sal de amônio quaternário, pode haver a degradação dese agente modificador principalmente em α-olefinas. Um dos possíveis mecanismos de degradração é o de eliminação de Hoffman, que é apresentado na Figura II.10 (SHAH & PAUL, 2006).



**Figura II. 10** – Possível mecanismo de degradação do sal quaternário de amônio: mecanismo de eliminação Hoffman (SHAH & PAUL, 2006)

Normalmente, os nanocompósitos de argilas modificadas organicamente apresentam faixa de temperatura de degradação conforme a Tabela II.2.

**Tabela II. 2** — Degradação dos nanocompósitos em função da faixa de temperatura (Santos, 2007).

Faixa de temperatura (°C)	Material decomposto nesta faixa		
	Água, solventes orgânicos presentes e		
Até 200°C	desagregação das moléculas do sal de amônio		
	quaternário.		
250 a 300⁰C	Decomposição do PE-g-MA.		
	Decomposição do sal de amônio quaternário		
210 a 410ºC	(primeiro, as frações em excesso, depois a fração		
	que está entre as camadas de argila).		
500 a 700ºC	Dehidroxilação das camadas de argila.		
700 a 1000⁰C	Decomposição do material carbonáceo formado.		

A termogravimetria dinâmica (ou termogravimetria não-isotérmica) é uma técnica muito utilizada para estudar a degradação de polímeros e blendas. Porém, há poucos relatos da termogravimetria isotérmica.

A mudança de temperatura de degradação de nanocompósitos pode ser atribuída a uma diminuição da permeabilidade do oxigênio e da permeabilidade/difusividade de produtos voláteis que causam degradação, devido à incorporação homogênea da argila na matriz. A estabilidade térmica dos nanocompósitos melhora com a adição da argila (MIGNONI, 2008).

Não há relatos de estudos de termogravimetria para nanocompósitos de mPELBD.

## II.4.5.3. Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)

A análise mecânico-dinâmica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico da amostra, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa (LUCAS *et al.*, 2001). A partir dessas componentes, podem-se relacionar propriedades como tenacidade,

resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas, concentração de componentes, dentre outras (CANEVAROLO Jr, 2004).

Uma das utilizações mais comuns dessa técnica é também na determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar as transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais de cadeia polimérica e, também, a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos ( $T_m$ ). Essas temperaturas podem ser definidas através de máximos nas curvas de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) como uma função da temperatura (CANEVAROLO Jr, 2004).

O coeficiente de amortecimento em tensão  $(\tan \delta)$  é obtida pela Equação II.15 (BRETAS & ÁVILA, 2005).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \qquad (II. 15)$$

Onde:

E' = Módulo de armazenamento em tensão;

E'' = Módulo de perda em tensão.

Outra relação importante entre esses módulos é apresentada na Equação II.16.

$$E^* = E' + E''$$
 (II. 16)

O módulo de armazenamento (E') define a energia armazenada em uma amostra pela deformação aplicada; o módulo de perda (E'') define a energia dissipada. A compliância complexa é definida pela Equação II.17 (WASILKOSKI, 2002).

$$J^* = J' + i J''$$
 (II. 17)

A compliância complexa pode ser expressa também pela Equação II.18.

$$J^* = \frac{1}{E^*}$$
 (II. 18)

As três principais relaxações observadas para a família do polietileno são denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em função da temperatura que ocorrem. É usual classificar estas transições de relaxação em polímeros semicristalinos como, por exemplo,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em ordem alfabética com o decréscimo da temperatura à frequência constante (WASILKOSKI, 2002).

As transições relacionadas com a parte cristalina são  $\alpha_c \in \alpha_c'$ , primária e secundária, respectivamente. A transição  $\alpha_c$  é atribuída ao movimento das cadeias que fazem parte do cristal, e em polietilenos lineares essa transição se encontra a aproximadamente +120°C. A transição  $\alpha_c'$  é observada em aproximadamente +60°C e é relacionada ao movimento das cadeias dos cristais que constituem fases metaestáveis, com posterior recristalização e fusão definida em  $\alpha_c$ . As transições relacionadas com a fase amorfa são  $\alpha_a$ ,  $\beta_a$ ,  $\gamma_a$ ,  $\delta_a$  dentre outras. A transição  $\alpha_a$  é uma transição primária e está atribuída ao movimento molecular de um segmento de cadeia, na fase amorfa, como um todo. Normalmente, transição  $\alpha_a$  do polietileno linear se encontra próxima a -130°C. As transições  $\beta_a$ ,  $\gamma_a$ ,  $\delta_a$  e outras são transições secundárias e são relacionadas ao movimento de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica, quando a cadeia principal como um segmento contínuo não apresenta movimento (LUCAS *et al.*, 2001).

Comumente, os módulos de armazenamento e de perda dos nanocompósitos aumentam com o aumento da concentração de argila, no entanto, a  $\tan \delta$  não se altera consideravelmente (LEE *et al.*, 2005).

Há apenas um relato com estudos de DMA para nanocompósitos de mPELBD, cuja nanocarga utilizada é silica tratada (Figura II.11). Pode ser visualizado duas transições, a primeira entre -150 e -130°C essa relaxação foi atribuída ao movimento das unidades de CH<sub>2</sub> na região amorfa independente do teor do comonômero e a segunda região, localizada entre -40 e -20°C foi atribuída a movimentação das unidades da cadeia na região interfacial (KONTOU & NIAOUNAKIS, 2006).

38



**Figura II. 11** – Curva do módulo de armazenamento em função da temperatura para nanocompósitos de mPELBD/silica com a concentração de silica variando de 0 a 8% em peso (KONTOU & NIAOUNAKIS, 2006)

# II.4.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas à disposição dos cientistas de hoje. A grande vantagem da espectroscopia é que praticamente toda a amostra em qualquer estado pode ser estudada. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser examinados com uma escolha criteriosa da técnica de amostragem. A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada na vibração dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelho é comumente obtido pela passagem da radiação através de uma amostra, e determinada que fração da radiação incidente seja absorvida com uma energia correspondente. A energia de cada absorção aparece no espectro corresponde a um pico refente à frequência de uma vibração de uma parte da molécula, ou seja, de um grupo funcional (STUART, 2004).

A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser dividida em 3 regiões distintas (CANEVAROLO Jr, 2004):

- a) 10 a 400 cm<sup>-1</sup>: IR longínquo ou afastado (FIR)
- b) 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>: IR médio (MIR)

c) 4000 a 12820 cm<sup>-1</sup>: IR próximo (NIR).

A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental (v=0) e o primeiro nível vibracional excitado (v=1). A região de 400 a 1800 cm<sup>-1</sup> é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparecem a maior parte das frequências vibracionais fundamentais ( $\Delta v=1$ ) (CANEVAROLO Jr, 2004).

Há décadas a espectroscopia no infravermelho tem sido um método frequentemente utilizado para investigar a estrutura, ligação e as propriedades químicas de argilas minerais (MADEJOVÁ, 2003).

O uso de espectroscopia no infravermelho foi investigado por Cole como técnica para a caracterização do estado de intercalação e esfoliação em nanocompósitos poliméricos preparados a partir de montmorilonita (COLE, 2008). Embora seja uma técnica investigada há décadas, é pouco utilizada como forma de caracterização de nanocompósitos (QIU *et al.*, 2006). Há relatos também do estudo da evolução química do resíduo sólido da degradação térmica utilizando um microscópio acoplado ao infravermelho (ZANETTI *et al.*, 2004, QIU *et al.*, 2006).

As principais regiões de absorção dos nanocompósitos são apresentadas na Tabela II.3.

**Tabela II. 3** – Principais regiões de absorção dos nanocompósitos de PE/montmorilonita (COLE *et al.*, 2004)

Região (cm⁻¹)	Deformação correspondente
731-720	Deformação angular assimétrica no plano de $CH_2$
1110-1000	Deformação axial de Si-O-Si
1250-1200	Deformação angular simétrica fora do plano de Si-CH <sub>2</sub>
1459	Deformação angular simétrica fora do plano de $CH_2$
2863-2843	Deformação axial simétrica de CH <sub>2</sub>
2936-2916	Deformação axial assimétrica CH <sub>2</sub>
3700-3200	Deformação axial de OH do grupo SiOH

## II.4.6.7. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A análise de espectroscopia por energia dispersiva é uma microanálise de raios X e faz uso do fato de que átomos, na interação com feixe de elétrons provenientes de uma fonte externa, originam raios X de energia característica dos elementos contidos na região de amostra em que o feixe incidiu, neste caso, analisados por suas energias. Estes valores de energia são obtidos em um intervalo fixo de tempo e são comparados com uma biblioteca de padrões na qual estão identificados as energias dos raios X característicos dos elementos puros (MASSON, 1996).

A técnica de micrografia eletrônica de varredura com mapeamento por EDS pode também ser utilizada para estudar a dispersão da carga na matriz polimérica, um exemplo dessa utilização é apresentada na Figura II.12 (LOTTI *et al.*, 2008).



**Figura II. 12** – Nanocompósitos de PEAD/PEAD-g-MA/OMMT (80:15:5) a) micrografias via MEV b)espectro por EDS de uma região da amostra c)mapeamento por EDS do elemento Si d)mapeamento por EDS do elemento AI (LOTTI *et al.*, 2008)

## **CAPÍTULO III**

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos utilizados nessa dissertação encontram-se descritos a seguir.

## III.1. Materiais

O polímero utilizado no presente trabalho foi o METAPOL<sup>®</sup> MF-18006 S3, polietileno metalocênico linear de baixa densidade, produzido pela Rio Polimeros S.A.<sup>8</sup> (IF: 0,60 a 190°C/2,16kg segundo a ASTM D-1238 e densidade de 0,918 g/cm<sup>3</sup> segundo a ASTM D-792). Esse polietileno é produzido através do processo Unipol<sup>®</sup>, e é indicado para extrusão de filmes tubulares em estruturas mono e multicamadas. O METAPOL<sup>®</sup> MF-18006 S3 é obtido utilizando 1-hexeno (aproximadamente 6% em peso) como comonômero (RIOPOL, 2009).

Foram utilizadas duas nanocargas distintas, ambas fabricadas pela Nanocor<sup>®</sup>, Inc. modificadas organicamente:

- a) Nanomer<sup>®</sup>I.31PS, com 0,5 5,0% em peso de aminopropiltrietoxilana e 15 35% de octadecilamina;
- b) Nanomer<sup>®</sup>1.44P, com 35 45% em peso de dimetildialquilamina.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Atual Braskem e ex-Quattor

O compatibilizante utilizado foi polietileno enxertado com anidrido maléico (0,4% em massa de anidrido maléico), Mw=15.000 g/mol, fabricado por Aldrich Chemical Company, Inc.

## III.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no presente trabalho foram:

- Analisador mecânico-dinâmico Perkin Elmer, modelo DMA 8000 <sup>9</sup>;
- Analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGA Pyris 1<sup>9</sup>;
- Balança analítica Perkin Elmer, modelo AD6<sup>9</sup> com precisão de 0,0001g (para pesagem das amostras analisadas no DSC);
- Calorímetro exploratório diferencial Perkin Elmer, modelo DSC-7<sup>9</sup>;
- Difratômetro de raios X Rigaku, modelo Miniflex II Desktop X-Ray <sup>10</sup>;
- Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100<sup>9</sup>;
- Espectrômetros de energia dispersiva Oxford Instruments, modelo Inca Penta FET X3<sup>9</sup> e Bruker Quantax EDS Systems modelo XFlash 5060<sup>11</sup>.
- Metalizador Jeol, modelo JSM 5300 <sup>9</sup>;
- Microscópio de força atômica JPK Instruments, modelo H-01-0086<sup>12</sup>;
- Microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta 200 <sup>9</sup>;
- Misturador de torque Haake, modelo Fisions Rheocord 900<sup>13</sup>;

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - Brasil

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro - Brasil

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlim - Alemanha

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Laboratório de Caracterização de Superfícies, Metalurgia e Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro -Brasil

- Prensa de bancada Carver Inc, com pratos de aquecimento, modelo CJ16<sup>13</sup>;
- Prensa de bancada Carver Inc, com pratos de resfriamento<sup>13</sup>;
- Reômetro dinâmico TA Instruments, modelo Advanced Rheometer AR-2000<sup>13</sup>.

## III.3. Preparação dos Nanocompósitos de mPELBD

## III.3.1. Processamento Preliminar

Os primeiros nanocompósitos foram preparados com 1, 4 e 7% em massa de nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P na câmara de mistura Haake a 180°C e 70 rpm d urante 7 minutos. No primeiro minuto de processamento, apenas foi colocado o mPELBD, depois do primeiro minuto foi adicionado a carga. No total foram processadas 7 amostras. O fabricante do polímero recomenda a temperatura de processamento na faixa de 160 a 190°C, por isso, foi utilizada a temperatura de 180°C (RIOPOL, 2009).

A quantidade máxima de material processado no equipamento foi calculada pela Equação III.1:

$$m_t = m\% * \rho * V_n * V_{ocup}$$
 (III. 1)

Sendo:

 $\rho$  = densidade do material a ser processado

 $V_n$  = volume livre da câmara de mistura (cm<sup>3</sup>)

 $V_{ocup}$  = volume percentual máximo a ser ocupado pela câmara de mistura (%).

Onde:

 $V_n = 69;$ 

Instituto de Macromoléculas/UFRJ, Rio de Janeiro - Brasil

 $V_{ocup} = 0,70.$ 

Com base nesses cálculos, a massa processada na câmara de mistura foi de aproximadamente 45g para cada amostra.

As amostras foram codificadas conforme mostrado na Tabela III.1:

Código do Material	Tipo da Nanocarga	PE (%m/m)	Nanocarga (%m/m)
mPELBD	-	100	-
PE1-I44	I.44P	99	1
PE4-144	I.44P	96	4
PE7-144	I.44P	93	7

Tabela III. 1 – Codificação do Processamento Preliminar dos Nanocompósitos

## III.3.2. Processamento Otimizado

Diante dos resultados obtidos no processamento preliminar, as condições de processamento foram avaliadas e alteradas. A temperatura de processamento foi mantida a 180°C e as condições de processamento foram alterados para 90 rpm e 20 minutos, adicionando simultaneamente a nanocarga, nas concentrações de 1; 2,5 e 4% em massa de nanocarga, mPELBD e o agente compatibilizante, nesse caso, o polietileno enxertado com anidrido maléico (Tabela III.2).

Código da Material	Tipo da Nanocarga	PE (%m/m)	Nanocarga (%m/m)	Compatibilizante (%m/m)
mPELBD	-	100,0	-	-
PEgA1	-	97,0	-	3,0
PEgA2,5	-	92,3	-	7,7
PEgA4	-	87,5	-	12,5
PEA1-I31	I.31PS	99,0	1,0	-
PEA1-144	I.44P	99,0	1,0	-
PEA2,5-I31	I.31PS	97,3	2,7	-
PEA2,5-I44	I.44P	97,3	2,7	-
PEA4-I31	I.31PS	95,5	4,5	-
PEA4-I44	I.44P	95,5	4,5	-
PEgA1-I31	I.31PS	96,0	1,0	3,0
PEgA1-I44	I.44P	96,0	1,0	3,0
PEgA2,5-I31	I.31PS	90,0	2,5	7,5
PEgA2,5-I44	I.44P	90,0	2,5	7,5
PEgA4-I31	I.31PS	84,0	4,0	12,0
PEgA4-I44	I.44P	84,0	4,0	12,0

Tabela III. 2 - Codificação do Processamento Otimizado dos Nanocompósitos

Depois de processado, o material é prensado em forma de placa de tamanho 15 x 15 x 1cm, em uma prensa quente a temperatura de 180°C por 5 minutos utilizando força aproximada de 10.000 pounds e resfriado em prensa fria com circulação de água por 5 minutos.

#### III.4. Técnicas de Caracterização Utilizadas

Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), reometria, análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), análise mecânico-dinâmica (DMA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

#### III.4.1.Difração de Raios X

Os nanocompósitos e as nanocargas foram analisadas por difração de raios X (DRX), utilizando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 1,5418 Å), varredura entre 2 $\theta$  de 2 a 30° e velocidade de varredura 3%min.

## III.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura com voltagem de 4 kV e câmara de amostragem a vácuo. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e a superfície de fratura foi então metalizada com uma fina camada de ouro puro (numa película de 300µm).

## III.4.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As amostras dos nanocompósitos foram caracterizadas por microscopia de força atômica no modo não-contato com o objetivo de analisar a dispersão das nanocargas na matriz polimérica e as topografias das superfícies. Foram utilizados os modo topográfico e de fase.

Embora comumente a microscopia de força atômica analise a superfície da amostra, neste caso, as amostras foram obtidas a partir da fratura criogênica em nitrogênio líquido. As varreduras foram feitas utilizando pontas de silício (Si) com detector revestido de alumínio (Al).

## III.4.4. Propriedades Reológicas

A determinação das propriedades reológicas foi feita utilizando um reômetro com geometria de placas paralelas a 180°C, na faixa de frequência de 10<sup>-1</sup> a 3\*10<sup>2</sup> rad/s. Todas as análises foram conduzidas na região de viscoelasticidade linear
(deformação de cisalhamento de 5%), sob atmosfera de nitrogênio. Através do estudo reológico foram obtidas as propriedades:  $\eta^*$ , G', G'',  $\tan \delta$ , G(t), dentre outras, utilizando o *software* Rheology Advantage Data Analysis v.5.2.18 da TA Instruments. O erro padrão foi obtido pelo mesmo *software*<sup>14</sup>.

O módulo de relaxação (G(t)) foi calculado segundo o modelo de Voigt. Esse modelo é composto por uma mola e um amortecedor em série (Figura III.1).



Figura III. 1 – Representação do modelo de Voigt (BRETAS & AVILA, 2005)

#### III.4.5. Propriedades Térmicas

O comportamento térmico do polímero e dos nanocompósitos processados foi analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG).

 $\frac{\left[\frac{\sum (x_m - x_c)^2}{n-2}\right]^{1/2}}{Range} \times 1000$  (Equação XXX)

onde  $x_m$  é o valor medido e  $x_c$  é o valor calculado de x para cada ponto de dados, n é o número de pontos de dados, e o range é o valor máximo de  $x_m$ .

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> O *software* Rheology Advantage Data Analysis v.5.2.18 da TA Instruments calculou o erro padrão do ajuste. Quanto maior o erro padrão, pior é o ajuste; um ajuste razoável, resulta num valor menor que vinte. O erro padrão é calculado pela Equação XXXX.

## III.4.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas segundo a norma ASTM D3417-99. As medidas foram conduzidas com aquecimento na faixa de 50 a 200°C com taxa de aquecimento de 10°/min, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando cerca de 5 a 10 mg de amostra em cápsulas de alumínio.

## III.4.5.2. Termogravimetria (TG)

As nanocargas e os nanocompósitos foram analisados por termogravimetria dinâmica e isotérmica. Essas análises foram feitas com cerca de 5 a 10 mg de amostra, sob atmosfera de nitrogênio.

A termogravimetria dinâmica foi feita na faixa de 50 a  $650^{\circ}$ C, com taxa de aquecimento de 10<sup>9</sup>min.

As análises de termogravimetria isotérmica foram feitas nas temperaturas dentro da faixa de processamento recomendada pelo fabricante do polímero, de 160 a 190°C (RIOPOL, 2009). Foi utilizada uma rampa de aquecimento com taxa de aquecimento de 10% min até a temperatura da isotérmica.

## III.4.5.3. Análise Mecânico-Dinâmica (DMA)

As análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram feitas em um analisador mecânicodinâmico, operando em modo de *single cantilever*<sup>15</sup> a frequência de 1 Hz com dimensões aproximadas de 5 x 2 x 1 cm. As amostras foram analisadas em perfil de temperaturas de aproximadamente -150°C até 100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min.

<sup>15</sup> 

Single cantilever em modo tração

# III.4.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas utilizando o acessório Universal ATR Sampling Acessory acoplado ao equipamento. As condições de operação foram: região 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

## III.4.7. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Para a análise de espectroscopia por energia dispersiva as amostras foram fraturadas por criogenia e metalizadas com ouro como para a análise de microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizada a voltagem de 3 kV e 18 a 27 kcps com corrente de 220pA.

## **CAPÍTULO IV**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### IV.1. Processamento dos Nanocompósitos

No processamento preliminar da mistura mPELBD e nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P foi utilizado um tempo de 7 minutos a 180°C e a velocidade de rotação de 70 rpm. Porém, nessa condição as amostras apresentaram-se heterogêneas com pequenos aglomerados de nanocarga para todas as concentrações de nanocarga adicionadas.

Essas pequenas aglomerações visíveis de argila indicaram que o processamento não foi eficiente. Em algumas amostras eram perceptíveis a olho nu os aglomerados de argila (Figura IV.1).



Figura IV. 1 - Amostras do processamento preliminar do material PE7-I44

O modo com que foi adicionado a nanocarga na câmara de mistura no processamento preliminar se mostrou ineficiente, pois quando se abria a câmara de mistura contendo o polietileno fundido para a adição da carga notava-se a perda de nanocarga, havendo consequentemente uma ligeira alteração na concentração dos

componentes. Assim, a nanocarga no processamento seguinte passou a ser adicionada junto com o polietileno e/ou compatibilizante.

A fim de se obter produtos mais homogêneos, a temperatura de processamento foi mantida, enquanto a rotação e o tempo foram aumentados para 90 rpm e 20 minutos, respectivamente. Nessa condição, os materiais obtidos apresentaram-se bem mais homogêneos indicando a otimização do processamento (Figura IV.2).



Figura IV. 2 - Nanocompósito PEgA4-I31 após o processamento

Foi observado mudança de coloração e transparência dos nanocompósitos contendo ambas as cargas. A coloração variou de amarelo claro a castanho claro (Figura IV.3 e IV.4), e a transparência e a flexibilidade do material diminuiram com o aumento da concentração de nanocarga.



Figura IV. 3 – Fotografias do PE, PE com agente compatibilizante e dos nanocompósitos de PE/Nanomer®I.31PS



Figura IV. 4 - Fotografias do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer®I.44P

Os nanocompósitos com Nanomer<sup>®</sup>I.31PS apresentaram colorações mais escura que os obtidos com Nanomer<sup>®</sup>I.44P. A diferença de coloração é devido a uma pequena degradação do modificador da argila, que será discutida mais adiante na

análise térmica. Essa mudança de coloração pode ser um problema, já que a principal aplicação do polietileno nanocompósitos é na fabricação de embalagens.

As curvas de torque *versus* tempo para as amostras de PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos de ambas as cargas são mostradas nas Figuras IV.5 a IV.7).



**Figura IV. 5 -** Curva de torque do processamento otimizado do PE e PE com agente compatibilizante com diferentes concentrações

A maioria das amostras com a adição de agente compatibilizante (PE-g-MA) ao polímero resultou numa diminuição significativa do torque de estabilização. O menor torque de estabilização observado foi do material PEgA4, que contém 12,5% de agente compatibilizante.



**Figura IV. 6 -** Curva de torque do processamento otimizado do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.31PS do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante



**Figura IV. 7 -** Curva de torque do processamento otimizado do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.44P do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

É importante observar que para o polímero puro a estabilização do torque ocorreu na faixa de 5 a 7 minutos, enquanto que nos materiais com a adição da nanocarga essa estabilização ocorreu depois dos 7 minutos. Como esperado, a adição do agente compatibilizante no polímero diminuiu o torque de processamento (Durmus *et al.*, 2007b).

As amostras de nanocompósitos apresentaram torque de processamento inferior ao do polímero puro, com exceção da amostra PEA1-I31 que apresentou comportamento bem semelhante ao PE.

A Tabela IV.1 apresenta os torques máximos durante o processamento otimizado.

Material	Torque máximo [Nm]		
mPELBD	42,5		
PEgA1	25,8		
PEgA2,5	14,8		
PEgA4	12,8		
PEA1-I31	36,2		
PEA2,5-I31	29,7		
PEA4-I31	41,6		
PEgA1-I31	32,9		
PEgA2,5-I31	23,3		
PEgA4-I31	16,5		
PEA1-I44	14,5		
PEA2,5-I44	48,8		
PEA4-I44	32,8		
PEgA1-I44	17,1		
PEgA2,5-I44	20,8		
PEgA4-I44	33,9		

**Tabela IV. 1** – Torques máximos obtidos durante o processamento otimizado

Como se pode observar, os torques máximos obtidos durante o processamento otimizado variaram bastante com a adição do agente compatibilizante, da nanocarga e do sistema agente compatibilizante/nanocarga.

Foi observado que a adição de agente compatilizante no polietileno gera uma diminuição do torque máximo. É importante ressaltar que as amostras apresentaram torque máximo menor que o mPELBD, com exceção da amostra PEA2,5-I44. As misturas de PE/PE-g-MA/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS apresentaram diminuição do torque máximo com o aumento da concentração da nanocarga. Já as misturas de PE/PE-g-MA/Nanomer<sup>®</sup>I.44P apresentaram aumento no torque máximo com o aumento da concentração da misturas do polímero com a nanocarga sem agente compatibilizante (PE-g-MA) apresentaram um aumento do torque máximo em função do aumento da nanocarga.

Os torques para as diferentes concentrações de nanocarga são apresentadas nas Figuras IV.8 a IV.10.



**Figura IV. 8 -** Curva de torque do processamento otimizado do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos de PE com concentração de 1% de nanocarga



**Figura IV. 9 -** Curva de torque do processamento otimizado do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos de PE com concentração de 2,5% de nanocarga



**Figura IV. 10 -** Curva de torque do processamento otimizado do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos de PE com concentração de 2,5% de nanocarga

A adição de agente compatibilizante resultou em maiores diferenças no torque de estabilização do processamento para os nanocompósitos obtidos a partir da nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS. Já para a Nanomer<sup>®</sup>I.44P essa diferença foi muito pequena para as diferentes concentrações.

As amostras com a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P apresentaram menor torque de estabilização que as amostras com Nanomer<sup>®</sup>I.31PS para as concentrações de 1 e 2,5%.

#### IV.2. Caracterização dos Nanocompósitos

#### IV.2.1. Análise de Difração de Raios X

As Figuras IV.11 e IV.12 mostram os difratogramas do processamento preliminar para os produtos obtidos a partir da adição de Nanomer<sup>®</sup>I.44P.



**Figura IV. 11** - Difratogramas com  $2\theta$  na faixa de 2 a 30º da carga Nanomer<sup>®</sup>I.44P e das amostras do processamento preliminar do PE puro e dos compósitos PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P



**Figura IV. 12** - Difratogramas com  $2\theta$  na faixa de 2 a 10° da carga Nanomer<sup>®</sup>I.44P e das amostras do processamento preliminar do PE puro e dos compósitos PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P

Na Figura IV.12 é possível visualizar o deslocamento do pico referente a  $d_{(001)}$  e a ausência do segundo pico da argila (na faixa de 6 a 8°). Pode-se supor que houve a esfoliação da amostra de PE1-I44 e a intercalação da amostra PE4-I44, ambos sugerindo a formação de nanocompósitos. Porém, a amostra PE7-I44 mostra um

leve deslocamento para a direita dos picos correspondentes à distância  $(d_{(001)})$ indicando uma ligeira contração dos espaçamentos interplanares da MMT em lugar de um aumento na periodicidade lamelar  $(d_{(001)})$ , como seria esperado. Esse resultado não permite concluir se houve ou não intercalação e/ou esfoliação da argila pelo polímero. Vale ressaltar que esse fenômeno já foi observado na literatura em nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e montmorilonita modificada organicamente (BIZARRIA, 2007).

Outra observação importante a ser feita é que na amostra PE7-I44 não houve o desaparecimento do segundo pico, referente a  $d_{(002)}$ .



As Figuras IV.13 a IV.17 mostram os difratogramas do processamento otimizado.

**Figura IV. 13 -** Difratogramas com  $2\theta$  na faixa de 2 a 30º das amostras do processamento otimizado de PE e PE com agente compatibilizante em diferentes concentrações



**Figura IV. 14 -** Difratogramas com  $2\theta$  na faixa de 2 a 30° das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer<sup>®</sup> 1.31PS, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer<sup>®</sup> I.31PS sem e com adição de agente compatibilizante



**Figura IV. 15 -** Difratogramas com  $2\theta$  na faixa de 2 a 30° das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer<sup>®</sup> I.44P, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer<sup>®</sup> I.44P sem e com adição de agente compatibilizante

As curvas de difração de raios X dos nanocompósitos apresentaram uma diminuição gradual do pico característico da OMMT ( $2^{\circ} < 2\theta < 6^{\circ}$ ) com a diminuição do teor da nanocarga, o que pode ser verificado nos processamentos.

A distância basal ( $d_{(001)}$ ) do pico da nanocarga foi calculada conforme a Lei de Bragg (Equação II.1). A análise de difração de raios X indica que no processamento otimizado houve uma melhor dispersão da nanocarga para concentrações menores, como por exemplo 1%. Esse comportamento é observado tanto para a Nanomer<sup>®</sup>I.31PS (Figura IV.14) quanto para a Nanomer<sup>®</sup>I.44P (Figura IV.15). Observa-se também com a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS que o agente compatibilizante pode ter ajudado na esfoliação da argila no polímero, pois há uma diminuição considerável do pico da argila. Porém, para a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P parece estar acontecendo exatamente o fenômeno oposto, ou seja, o agente compatibilizante está possivelmente favorecendo o mecanismo de intercalação ao invés do mecanismo de esfoliação dos silicatos lamelares na matriz polimérica.



**Figura IV. 16** - Difratogramas com  $2\theta$  na faixa de 2 a 10° das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer<sup>®</sup> 1.31PS, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer<sup>®</sup> 1.31PS (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

Para a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS os valores obtidos para as distâncias basais foram:  $d_{(001)}$ =2,15nm e  $d_{(002)}$ .=1,09nm.

Nota-se a ausência do segundo pico característico da OMMT (7° <  $2\theta$  < 9°), correspondente a  $d_{(002)}$ , para os produtos do processamento otimizado com a nanocarga Nanomer<sup>®</sup> 1.31PS.



**Figura IV. 17 -** Difratogramas com  $2\theta$  na faixa de 2 a 10° das amostras do processamento otimizado da nanocarga Nanomer<sup>®</sup> I.44P, do PE e dos nanocompósitos de PE/ Nanomer<sup>®</sup> I.44P (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

Os valores de distância basal obtidos para os produtos com a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P para o processamento otimizado foram  $d_{(001)}$ =2,60nm e  $d_{(002)}$ =1,28nm.

A amostra PEA2,5-I44 apresentou um comportamento bem diferente das demais, o pico referente a  $d_{(001)}$  teve um leve deslocamento para a direita em comparação ao pico da nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P. Entretanto, observa-se que não houve o desaparecimento do segundo pico, correspondente a  $d_{(002)}$ , apenas uma grande diminuição na intensidade do pico (Fig. IV.17a).

Rohlmann *et al.* (2005) também calcularam o espaço basal para a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P, e obtiveram o mesmo valor obtido neste trabalho de  $d_{(001)}$ =2,60 nm, e  $d_{(002)}$ = 1,30 nm. Devendra *et al.* (2006) acharam o valor de  $d_{(001)}$ = 2,52 nm para a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P. Uma observação comum nos trabalhos foi o desaparecimento do segundo pico, no intervalo 6º < 2 $\theta$  < 8º.

É importante observar que as distâncias basais das nanocargas,  $d_{(001)}$  e  $d_{(002)}$ , embora em regiões bem próximas, possuem valores distintos. Para a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P observa-se  $d_{(001)}$  e  $d_{(002)}$  maiores que as das Nanomer<sup>®</sup>I.31PS.

Devendra *et al.* (2006) mostraram também que a adição do agente compatibilizante PE-g-MA nos nanocompósitos de polietileno metalocênico/OMMT pode modificar o mecanismo de intercalação para esfoliação.

Utilizando as Equações II.1 e II.2 foi possível obter os parâmetros característicos dos nanocompósitos obtidos por DRX. O tamanho do cristalito, isto é, a espessura da argila ( $d_{argila}$  foi considerado aproximadamente D) das camadas empilhadas de silicato dispersas nos nanocompósitos tende a ser menor para o teor mais baixo de argila. Dividindo o valor de D pelo valor de  $d_{(001)}$  de cada nanocompósito, pode-se estimar o número de camadas individuais de silicato empilhadas. Sendo assim, o número de lâminas empilhadas será um valor arredondado do valor de  $D/d_{(001)}$ , e é usado para avaliar a dispersão da argila na matriz polimérica.

Os parâmetros característicos dos nanocompósitos obtidos nas análises de difração de raios X estão especificados na Tabela IV.2, segundo as Equações II.1 e II.2.

Material	$ heta_{(001)}(^{\mathbf{o}})$	$d_{(001)}(nm)$	D(nm)	$D/d_{(001)}$	N *
PEA1-I31	ND	ND	ND	ND	ND
PEA2,5-I31	ND	ND	ND	ND	ND
PEA4-I31	1,70	2,60	3,22	1,24	2
PEgA1-I31	1,15	3,84	4,02	1,04	2
PEgA2,5-I31	1,38	3,21	3,57	1,11	2
PEgA4-I31	1,45	3,04	3,57	1,17	2
PEA1-I44	ND	ND	ND	ND	ND
PEA2,5-I44	1,60	2,76	3,22	1,17	2
PEA4-I44	ND	ND	ND	ND	ND
PEgA1-I44	ND	ND	ND	ND	ND
PEgA2,5-I44	1,43	3,10	4,02	1,30	2
PEgA4-I44	1,38	3,21	3,57	1,11	2

 Tabela IV. 2 - Parâmetros característicos obtidos pelas análises de DRX para os nanocompósitos do processamento otimizado

N é o número de lâminas empilhadas; ND é não determinado

Para nanocompósitos supostamente esfoliados, ou seja, que não há deslocamento do pico  $d_{(001)}$  para a direita, os parâmetros característicos do DRX não podem ser calculados. Os valores de *N* maiores que o valor de um (1) foram aproximados para dois (2), pois não existe número fracionado de lâminas empilhadas e se está intercalada possivelmente é maior que o valor de um, senão seria esfoliada.

Mantia *et al.* (2006) estudaram nanocompósitos obtidos com PELBD e mostram predominantemente uma morfologia intercalada com 4% e 8% de nanocarga Nanoblend 2101 da PolyOne, preparados numa extrusora dupla rosca a 160°C e 60 rpm. Assim como Mantia *et al.* (2006), este trabalho também apresentou segundo o DRX, possivelmente o mecanismo de dispersão predominante foi por intercalação.

#### IV.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos materiais obtidos do processamento preliminar de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P (PE4-I44 e PE7-I44) são apresentada nas Figura IV.18.



Figura IV. 18 – Micrografias das amostras do processamento preliminar com aproximadamente 1.000x de aumento

Na análise de microscopia eletrônica de varredura do material PE7-I44 é possível visualizar grandes aglomerados (da ordem de 50µm), ou seja, para a concentração de 7% de nanocarga e as condições de processamento utilizada não houve boa dispersão da argila na matriz de polietileno. Entretanto, para as mesmas condições de processamento, a amostra PE4-I44 não apresentou aglomerados, sugerindo que a menor concentração (4%) houve melhor dispersão que a maior concentração (7%) de montmorilonita organicamente modificada.

As micrografias do PE e PE com agente compatibilizante são apresentadas na Figura IV.19.



**Figura IV. 19 -** Micrografias do PE e PE com agente compatibilizante com aproximadamente 1.000X de aumento

Observa-se na superfície de fratura das amostras processo de deformação plástica e escoamento provocados pelo cisalhamento, além de vazios, ocasionados pela fratura criogênica dessa superfície (ARAÚJO *et al.*, 2006).

As micrografias dos nanocompósitos PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem e com adição de agente compatibilizante são apresentadas na Figura IV.20.



**Figura IV. 20** - Micrografias dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS com aproximadamente 1.000X de aumento

A Figura IV.21 mostra as micrografias dos nanocompósitos PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P, sem e com adição do agente compatibilizante.



Figura IV. 21 - Micrografias dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P com aproximadamente 1.000X de aumento

A maioria das micrografias dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS (Figura IV.20) e de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P (Figura IV.21) revelou boa homogeneidade quando comparadas às micrografias do mPELBD, PEgA1, PEgA2,5 e PEgA4. Não são observados grandes aglomerados de argila, mostrando que houve uma boa

dispersão da argila na matriz polimérica. Entretanto, não é possível dizer o grau de esfoliação ou intercalação obtido, sendo necessário a realização de análise por microscopia eletrônica de transmissão das amostras ou outra técnica que possa ser visualizado a dispersão da argila no mPELBD, como por exemplo, a microscopia de força atômica.

Através das micrografias com aproximadamente aumento de 1.000X pode-se supor que a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P (Figura IV.21) teve melhor dispersão que a Nanomer<sup>®</sup>I.31PS (Figura IV.20). Considerando essa possibilidade, foi feita novas micrografias com aumento superior e esta suposição pode ser confirmada.

As Figuras IV.22, IV.23 e IV.24 mostram as micrografias dos nanocompósitos com concentração de 1%; 2,5% e 4%, sem adição de agente compatibilizante, com aumento de aproximadamente 10.000X.



**Figura IV. 22** - Micrografias dos nanocompósitos com concentração de 1% de nanocarga (sem agente compatibilizante) com aproximadamente 10.000X de aumento



**Figura IV. 23 -** Micrografias dos nanocompósitos com concentração de 2,5% de nanocarga (sem agente compatibilizante) com aproximadamente 10.000X de aumento



**Figura IV. 24 -** Micrografias dos nanocompósitos com concentração de 4% de nanocarga (sem agente compatibilizante) com aproximadamente 10.000X de aumento

As análises das micrografias com aumento de 10.000X mostram que, aparentemente, os nanocompósitos obtidos com a Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem adição de agente compatibilizante apresentam melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica nas concentrações utilizadas, corroborando com a análise de DRX.

#### IV.2.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Foram obtidas imagens de topografia (modo de não-contato) e contraste de fase. As micrografias do mPELBD são apresentadas na Figura IV.25. E os nanocompósitos de mPELBD de Nanomer<sup>®</sup>I.31PS e Nanomer<sup>®</sup>I.44P são apresentadas nas Figuras IV.26 a IV. 29.



Figura IV. 25 - Micrografias obtidas por AFM das amostras de mPELBD (a)contraste de fase (b)imagem topográfica



**Figura IV. 26** - Micrografias obtidas por AFM dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem adição de agente compatibilizante: (1)PEA1-I31 (2)PEA2,5-I31 (3)PEA4-I31 (a)contraste de fase (b)imagem topográfica



**Figura IV. 27** - Micrografias obtidas por AFM dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS com adição de agente compatibilizante: (1)PEgA1-I31 (2)PEgA2,5-I31 (3)PEgA4-I31 (a)contraste de fase (b)imagem topográfica



**Figura IV. 28 -** Micrografias obtidas por AFM dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P sem adição de agente compatibilizante: (1)PEA1-I44 (2)PEA2,5-I44 (3)PEA4-I44 (a)contraste de fase (b)imagem topográfica



**Figura IV. 29** – Micrografias obtidas por AFM dos nanocompósitos de mPELBD/Nanomer<sup>®</sup>I.44P com adição de agente compatibilizante: (1)PEgA1-I44 (2)PEgA2,5-I44 (3)PEgA4-I44 (a)contraste de fase (b)imagem topográfica

Os nanocompósitos apresentaram uma excelente dispersão da argila na matriz polimérica, com exceção das amostras PEA4-I31, PEgA2,5-I44 e PEgA4-I44 que apresentaram algumas regiões com tactóides. Dessas amostras a PEA4-I31 (Figura

IV.26(3b)) foi a que apresentou mais regiões de tactóides e tactóides maiores. As imagens da microscopia de força atômica corrobora com as análises de DRX.

#### IV.2.4. Propriedades Reológicas

A dependência do módulo de armazenamento (G') e de perda (G''), além da viscosidade complexa em função da tensão de cisalhamento ( $\gamma$ ) a 1 Hz e 180°C é mostrado na Figura IV.30.



**Figura IV. 30** - Comportamento dos módulos de armazenamento, módulos de perda e viscosidade complexa em função da taxa de cisalhamento para o PE, PE com agente compatibilizante e alguns nanocompósitos PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P (a) módulo de armazenamento (b) módulo de perda (c) viscosidade complexa

Observa-se que a faixa de viscoelasticidade linear do polímero e dos nanocompósitos foi obtida para taxas de cisalhamento no intervalo de 0,01 a 0,1 s<sup>-1</sup>, a partir do qual ocorre diminuição dos módulos de armazenamento e de perda com o aumento da taxa de cisalhamento.

Com os resultados obtidos no regime permanente de cisalhamento, a taxa de cisalhamento utilizada para os ensaios dinâmicos foi de 0,05 s<sup>-1</sup>. Nos trabalhos de Villanueva *et al.* (2009) também foi utilizada esta mesma taxa de deformação, para nanocompósitos de PEBD/montmorilonita a 190ºC.

As amostras mPELBD, PEgA2,5 e PEA2,5-I44 apresentaram curvas típicas de comportamento reológico de um material quando submetido a uma ampla faixa de taxas de cisalhamento. Para as baixas taxas de cisalhamento, essas amostras se comportaram como um fluido newtoniano, com viscosidade constante e independente da taxa de cisalhamento. Já para altas taxas de cisalhamento, essas amostras assumiram um comportamento pseudoplástico (n < 1), com a viscosidade decrescendo continuamente.

Tanto o agente compatibilizante quanto a nanocarga diminuem a viscosidade do mPELBD, isto é, haverá uma diminuição do gasto energético no processamento dos nanocompósitos quando comparado ao polímero puro.

Foi feito o ajuste para o comportamento newtoniano para baixas taxas de cisalhamento (0,02 a 0,1 s<sup>-1</sup>) e os parâmetros estão reportados na Tabela IV.3.

**Tabela IV. 3** – Parâmetros ajustados a baixas taxas de cisalhamento para o comportamento newtoniano no ensaio de viscoelasticidade linear

Código do material	$\eta_{_0}$ [Pa.s]	Erro padrão
mPELBD	4247	0,09
PEgA2,5	1887	0,65
PEA2,5-I44	2919	0,28
PEgA2,5-I44	883	11,84

Observa-se a diminuição de  $\eta_0$  do platô newtoniano com a adição de agente compatibilizante e/ou da nanocarga. A adição de agente compatibilizante parece ter

gerado maior diminuição de viscosidade que a nanocarga, porém deve ser lembrado que a concentração de agente compatibilizante adicionada é três vezes maior que a da nanocarga. A maior diminuição de viscosidade ocorre quando há a adição de agente compatibilizante no sistema mPELBD/nanocarga.

A amostra PEgA2,5-I44 foi a que apresentou maior erro padrão dentre as amostras, possivelmente por se tratar de um sistema mais complexo, com maior número de componentes, sendo três componentes: o polímero, o agente compatibilizante e a nanocarga.

As curvas de viscosidade em função da frequência para as amostras do processamento otimizado é reportada nas Figuras IV.31 a IV.33.



**Figura IV. 31** – Curvas de viscosidade em função da frequência do PE e PE com agente compatibilizante a 180°C do processamento otimizado

A adição de agente compatibilizante provocou uma diminuição da viscosidade do polietileno. Nas frequências estudadas observa-se que quanto maior a concentração do agente compatibilizante, menor é a viscosidade do sistema em relação ao polímero puro.



**Figura IV. 32 -** Curvas de viscosidade em função da frequência do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS do processamento otimizado a 180°C (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

Quando se varia a concentração da carga não se observa uma correlação com a variação de viscosidade, isto é, aumentando-se a concentração da nanocarga não há uma diminuição proporcional de viscosidade em função do teor de nanocarga. Tal fato deve-se possivelmente a diferenças no grau de esfoliação e intercalação das nanocargas na matriz do mPELBD.



**Figura IV. 33 -** Curvas de viscosidade em função da frequência do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P do processamento otimizado a 180°C (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

As curvas de viscosidade confirmam os relatos de Devendra *et al.* (2006) que observaram que independentemente da adição de agente compatibilizante ou concentração de nanocargas, todos os nanocompósitos apresentaram comportamento pseudoplástico como o poímero puro.

Uma observação interessante é a redução da viscosidade dos nanocompósitos quando comparado ao polímero puro para as variações de 1 a 4% em peso de
argila. Uma possível explicação para esta observação seria que os tactóides<sup>16</sup> de argila são separados em plaquetas individuais em escala nanométrica e essas plaquetas, em virtude de sua natureza altamente anisotrópica, orientam-se na direção do fluxo sob força do cisalhamento oscilatório, diminuindo, assim, possivelmente, qualquer efeito tangível da presença de sólidos na matriz e facilitando o fluxo orientado (DEVENDRA *et al.*, 2006).

A variação da viscosidade em função da frequência variando a carga e adição do agente compatibilizante é apresentada nas Figuras IV.34 a IV.36.



**Figura IV. 34 -** Curvas de viscosidade em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nancompósitos com 1% de nanocarga do processamento otimizado a 180°C

Para baixas frequências de cisalhamento (menores que 3 rad/s), apenas a amostra PEgA1 apresentou viscosidade maior que a do polímero puro. A maioria dos nanocompósitos compatibilizados exibiram menor viscosidade que a do polímero puro e as dos nanocompósitos sem agente compatibilizante em toda a faixa de frequência analisada.

Tactóides são aglomerados não esfoliados (RODOLFO Jr. & MEI, 2009).

16



**Figura IV. 35 -** Curvas de viscosidade em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nancompósitos com 2,5% de nanocarga do processamento otimizado a 180°C



**Figura IV. 36 -** Curvas de viscosidade em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nancompósitos com 4% de nanocarga do processamento otimizado a 180°C

Nota-se que o tipo de modificador da nanocarga altera de forma significativa a viscosidade independente da concentração de nanocarga utilizada. As únicas amostras que comportaram-se de maneira semelhantes foram PEA2,5-I44 e PEA2,5-I31 para taxas de cisalhamento menores que 1 rad/s. A maioria dos nanocompósitos compatibilizados com a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS apresentaram menor viscosidade do que os obtidos com a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P.

O comportamento do módulo de armazenamento das amostras é apresentado nas Figuras IV.37 a IV.39.



**Figura IV. 37 -** Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE e PE com agente compatibilizante a 180ºC do processamento otimizado

Todas as amostras apresentaram módulo de armazenamento menor que o polímero puro em toda a faixa de frequência estudada, exceto a amostra PEgA1 que exibiu módulo maior para frequências menores que 10 rad/s.



**Figura IV. 38 -** Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer<sup>®</sup> I.31PS a 180ºC do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

A baixas frequências os nanocompósitos PEgA1-I31 e PEgA2,5-I31 apresentaram comportamento bem semelhante.



**Figura IV. 39 -** Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer<sup>®</sup> I.44P a 180°C do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

A maioria dos nanocompósitos compatibilizados apresentou uma diminuição maior do módulo de armazenamento quando comparados aos nanocompósitos sem agente compatibilizante.

As Figuras IV.40 a IV.42 apresentam o comportamento do módulo de armazenamento para cada teor de nanocarga.



**Figura IV. 40 -** Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 1% a 180°C do processamento otimizado



**Figura IV. 41** - Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 2,5% a 180°C do processamento otimizado



**Figura IV. 42 -** Comportamento do módulo de armazenamento em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 4% a 180°C do processamento otimizado

A maioria dos nanocompósitos obtidos com a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS possuem menor módulo elástico do que os obtidos com a Nanomer<sup>®</sup>I.44P. Enquanto que, esse comportamento se inverte na presença de agente compatibilizante.

As Figuras IV.43 a IV.45 mostram o comportamento do módulo de perda das amostras.



**Figura IV. 43 -** Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE e PE com agente compatibilizante a 180ºC do processamento otimizado



**Figura IV. 44 -** Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer<sup>®</sup> I.31PS a 180°C do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante



**Figura IV. 45** - Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE e nanocompósitos PE/Nanomer<sup>®</sup> I.44P a 180°C do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

Todas as amostras apresentaram módulo de perda menor do que o polímero puro em toda a faixa estudada, exceto a amostra PEgA1 que exibiu módulo maior para frequências menores que 1 rad/s.

Assim como o módulo de armazenamento o módulo de perda, tanto para a nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS quanto para a Nanomer<sup>®</sup>I.44P, diminuiu com a inserção da nanocarga e também com a adição do agente compatibilizante na matriz do

mPELBD. Os nanocompósitos compatibilizandos apresentaram módulo de perda menor do que os nanocompósitos sem agente compatibilizante.



**Figura IV. 46 -** Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 1% a 180ºC do processamento otimizado



**Figura IV. 47 -** Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 2,5% a 180°C do processamento otimizado



**Figura IV. 48 -** Comportamento do módulo de perda em função da frequência do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 4% a 180ºC do processamento otimizado

Os nanocompósitos obtidos com Nanomer<sup>®</sup>I.31PS compatibilizados apresentaram módulo de perda menor que os nanocompósitos obtidos com Nanomer<sup>®</sup>I.44P.

A posição na qual o módulo de armazenamento (G') cruza o módulo de perda (G'') é conhecida como *crossover* ou ponto de cruzamento. A Figura IV.49 mostra as curvas com os *crossovers* e os valores são reportados na Tabela IV.4.



Figura IV. 49 - Curvas de G' e G''em função da frequência para as amostras do processamento otimizado

(a) mPELBD

(a) MPELBD (b)nanocompósitos de mPELBD/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem adição de agente compatibilizante (c)nanocompósitos de mPELBD/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS com adição de agente compatibilizante (d)nanocompósitos de mPELBD/Nanomer<sup>®</sup>I.44P sem adição de agente compatibilizante (e)nanocompósitos de mPELBD/Nanomer<sup>®</sup>I.44P sem adição de agente compatibilizante

Para o mPELBD e mPELBD com agente compatibilizante antes do *crossover* o material apresentou comportamento mais viscoso que elástico. Para os nanocompósitos esse comportamento também foi observado, independente do tipo da nanocarga e da adição de agente compatibilizante utilizados.

Material	∅ (rad/s)	G' = G'' (Pa)
mPELBD	52,6	77.730
PEgA1	1,0	9.872
PEgA2,5	67,0	52.490
PEgA4	5,0	11.150
PEA1-I31	55,1	27.600
PEA2,5-I31	5,8	9.078
PEA4-I31	117,6	82.060
PEgA1-I31	116,3	68.750
PEgA2,5-I31	87,5	73.940
PEgA4-I31	154,3	73.990
PEA1-I44	13,4	20.210
PEA2,5-I44	11,5	16.750
PEA4-I44	134,1	95.760
PEgA1-I44	138,7	58.270
PEgA2,-I44	154,9	77.970
PEgA4-I44	142,6	84.250

**Tabela IV. 4-** *Crossover* das amostras de PE, PE com agente compatibilizante em diferentes concentrações e nanocompósitos do processamento otimizado

Nota-se na maioria das amostras do processamento otimizado que quanto maior a concentração de nanocarga, maior foi o ponto de *crossover*.

Como a reometria pode ser utilizada para estudar o grau de dispersão da argila na matriz polimérica, os dados obtidos em regime oscilatório a baixas frequências (0,1 a 1 rad/s) foi comparado ao modelo da lei de potências, gerando os parâmetros apresentados na Tabela IV.5.

	1		0
Material	<i>n</i> ***	$\log(K)$	R <sup>2</sup>
mPELBD	0,351	4,099	0,996
PEgA1	0,436	4,162	0,997
PEgA2,5	0,311	3,872	0,995
PEgA4	0,299	3,845	0,960
PEA1-I31	0,380	3,553	0,989
PEA1-I44	0,375	3,843	0,999
PEA2,5-I31	0,276	3,891	0,993
PEA2,5-I44	0,284	3,894	0,995
PEA4-I31	0,290	3,937	0,987
PEA4-144	0,216	3,742	0,947
PEgA1-I31	0,270	3,680	0,987
PEgA1-I44	0,344	3,799	0,997
PEgA2,5-I31	0,255	3,779	0,989
PEgA2,5-I44	0,191	3,627	0,973
PEgA4-I31	0,217	3,702	0,980
PEgA4-I44	0,263	3,788	0,993

**Tabela IV. 5** – Parâmetros da linearização da Lei das Potências para o Processamento Otimizado à Baixas Frequências

\*\*\* A equação da lei das potência é dada pela Equação II.3

Segundo Durmus *et al.* (2007a), pode-se comparar os valores de n para diferentes nanocompósitos preparados com a mesma composição percentual em massa e condições de processamento. Analisando os valores de n pode-se afirmar que quanto maior o valor de n, maior é o grau de esfoliação do nanocompósito.

Segundo Villanueva *et al.* (2009) a adição de 10% de agente compatibizante (PE-g-MA) ao sistema PEBD/OMMT acarretou um aumento significativo de *n*, variando de 0,31 para 0,41. Isso pode indicar que o nanocompósito com compatibilizante apresenta um grau mais elevado de dispersão da argila. Foram comparados nanocompósitos com diferentes composições percentuais em massa, comparando a adição e ausência do agente compatibilizante.

Os maiores valores de n (Tabela IV.5) foram obtidos para os nanocompósitos com menores concentrações de nanocarga modificada (1% em peso).

A maior parte dos parâmetros da linearização da lei das potências corrobora com as análises de DRX. Para a maioria dos nanocompósitos de mesma composição é possível perceber que os nanocompósitos obtidos com a Nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P possuem valores de n maiores, havendo apenas duas exceções, nas amostras de PEgA2,5-I44 e PEA4-I44.

Embora as amostras de PEgA2,5-I44 e PEgA2,5-I31 possivelmente apresentem predominância de mecanismo de intercalação, quando são analisadas mais precisamente, é possível verificar que o segundo pico, correspondente a  $d_{002}$  (4° <  $2\theta$  < 8°) são bastante diferentes, tanto na intensidade quanto na largura do pico (Figura IV.50).



Figura IV. 50 – Difratograma das amostras PEgA2,5-I31 e PEgA2,5-I44.

No caso das amostras com 4% de nanocarga sem a adição de agente compatibilizante, a amostra PEA4-I31 apresentou maior valor de *n* que a amostra PEA4-I44. Vale lembrar que possivelmente a amostra PEA4-I31 tenha argila esfoliada na matriz polimérica, já a amostra PEA4-I44 possivelmente não tenha

predomínio de esfoliação da argila na matriz polimérica devido ao não desaparecimento do segundo pico  $(d_{002})$  (Figuras IV.16b e IV.17b).

Para a maioria dos nanocompósitos obtidos a adição de agente compatibilizante ao contrário do que se esperava dificultou o processo de esfoliação da argila, corroborando com as análises de DRX (Figura IV.16a). Nas análise de DRX, a amostra PEA2,5-I31 (n = 0,276) possivelmente possui predominância de mecanismo de esfoliação, enquanto a amostra com adição de agente compatibilizante, PEgA2,5-I31 (n = 0,191), apresenta possivelmente intercalação da argila na matriz polimérica.

#### **IV.2.4.1.** Módulo de Relaxação (G(t))

As Figuras IV.51 a IV.55 apresentam o comportamento do módulo de relaxação em função do tempo de relaxação.



Figura IV. 51 – Módulos de relaxação para o PE e PE com diferentes concentrações de agente compatibilizante



Figura IV. 52 - Módulos de relaxação do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem adição de agente compatibilizante do processamento otimizado



Figura IV. 53 - Módulos de relaxação do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS com adição de agente compatibilizante do processamento otimizado



**Figura IV. 54 -** Módulos de relaxação do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P sem adição de agente compatibilizante do processamento otimizado



Figura IV. 55 - Módulos de relaxação do PE e dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P com adição de agente compatibilizante do processamento otimizado

Para todas as amostras o módulo de relaxação diminui com o aumento do tempo de relaxação. As amostras de PE com agente compatibilizantes apresentaram, para tempos de relaxação inferiores  $3^{*}10^{-2}$  segundos (log ( $\lambda$ )= -1,5), uma diminuição do módulo de relaxação com o aumento da concentração de PE-g-MA.

Para tempos de relaxação curtos (menores que 10<sup>-1</sup> s), os módulos do polímero puro e do nanocompósito PEA2,5-I31 são bem próximos. Para tempos mais longos os módulos tornam-se mais diferenciados. Os nanocompósitos de Nanomer<sup>®</sup>I.31PS com concentração de 1% de nanocarga apresentam menores módulos de relaxação para tempos de relaxação curtos.

Os comportamentos comparativos dos módulos de relaxação para mesmo teor de nanocarga em função dos tempos de relaxação são apresentados nas Figuras IV.56 a IV.58.



**Figura IV. 56 -** Módulos de relaxação em função do tempo de relaxação dos nanocompósitos com 1% de nanocarga do processamento otimizado



**Figura IV. 57 -** Módulos de relaxação em função do tempo de relaxação dos nanocompósitos com 2,5% de nanocarga do processamento otimizado



**Figura IV. 58 -** Módulos de relaxação em função do tempo de relaxação dos nanocompósitos com 4% de nanocarga do processamento otimizado

Para tempos de relaxação maiores que 1\*10<sup>-1</sup>s, as amostras de nanocompósitos obtidos com Nanomer<sup>®</sup>I.44P compatibilizados apresentaram menores módulos de relaxação.

## IV.2.5. Propriedades Térmicas

## IV.2.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Tabela IV.6 mostra os valores de  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  e  $X_c$  calculados do polímero puro, do polímero com adição do agente compatibilizante em diferentes concentrações e dos nanocompósitos obtidos do processamento otimizado.

**Tabela IV. 6 -** Parâmetros térmicos obtidos pelo DSC de PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos

Material	<i>T<sub>m</sub></i> (℃)	$\Delta H_m$ (J/g)	X <sub>c</sub> (%) <sup>a</sup>
mPELBD	112	99,5	34
PEgA1	110	97,0	33
PEgA2,5	110	99,0	34
PEgA4	110	93,9	32
PEA1-I31	110	100,0	34
PEA2,5-I31	112	92,3	32
PEA4-I31	113	96,5	33
PEgA1-I31	110	99,0	34
PEgA2,5- I31	110	96,2	33
PEgA4- I31	111	93,1	32
PEA1-I44	110	100,9	34
PEA2,5-I44	110	101,0	35
PEA4- 144	110	102,5	35
PEgA1-I44	111	101,2	35
PEgA2,5-I44	110	92,5	32
PEgA4-I44	110	90,1	31

De acordo com a análise de DSC, não houve variação significativa na temperatura de fusão e no grau de cristalinidade das amostras, independente da quantidade de agente compatibilizante (PE-g-MA) e das nanocargas, isto é, a incorporação da nanocarga e de agente compatibilizante não alteram as propriedades térmicas do

mPELBD. A estabilidade do  $X_c$  para pequenas quantidades (< 2,5%) de montmorilonita organicamente modificada foi anteriormente relatada por Mignoni (2008).

A entalpia de fusão das amostras apresentou valores bem semelhantes, com exceção das amostras PEgA4, PEA2,5-I31, PEgA4-I31, PEgA2,5-I44 e PEgA4-I44.

Os parâmetros térmicos determinados para os dois tipos de nanocompósitos de mPELBD/Nanomer<sup>®</sup>I.44P e mPELBD/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS foram idênticos, indicando que a inserção da nanocarga na matriz do polietileno metalocênico não interferiu no processo de cristalização do material.

# IV.2.5.2. Termogravimetria (TG)

As curvas TG e DTG são apresentadas nas Figuras IV.59 a IV.63, e representam o comportamento térmico das amostras do processamento otimizado.



Figura IV. 59 – Curvas de TG e DTG do PE puro e com agente compatibilizante em diferentes concentrações (a) TG (b) DTG

É possível constatar que a adição do agente compatibilizante (PE-g-MA) modifica a estabilidade e a temperatura de início da decomposição do material, conferindo maior estabilidade térmica quando comparado ao polímero puro.



Figura IV. 60 - Curvas de TG e DTG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem adição de agente compatibilizante (a) TG (b) DTG



Figura IV. 61 – Curvas de TG e DTG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS com adição de agente compatibilizante (a) TG (b) DTG



**Figura IV. 62 -** Curvas de TG e DTG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P sem adição de agente compatibilizante (a) TG (b) DTG



**Figura IV. 63 -** Curvas de TG do PE puro e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P com adição de agente compatibilizante (a) TG (b) DTG

A termogravimetria mostrou que a adição de argila ao polímero provocou um aumento significativo na estabilidade térmica do material, quando comparado ao polímero sem a presença da argila, para as duas nanocargas utilizadas.

A adição de agente compatibilizante resultou numa menor estabilidade térmica quando os nanocompósitos com agente compatibilizante (PE-g-MA) são comparados aos nanocompósitos que não possuem PE-g-MA na sua composição.

Esse efeito da adição do agente compatibilizante pode ser observado quando se compara com o polietileno puro com o PE-g-MA.

A perda de massa percentual em função da temperatura é mostrada para as amostras com diferentes nanocargas a uma mesma concentração específica (Figuras IV.64 a IV.66). O objetivo dessa análise é verificar a influência do modificador orgânico da nanocarga, na estabilidade térmica dos nanocompósitos.



Figura IV. 64 – Curvas de TG do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 1% do processamento otimizado

Para concentrações menores (1%) os nanocompósitos obtidos com а Nanomer<sup>®</sup>I.44P apresentaram menor estabilidade térmica que os com Nanomer<sup>®</sup>I.31PS. A essa concentração, os nanocompósitos sem a adição do agente compatibilizante se comportaram de forma semelhante.



**Figura IV. 65** – Curvas de TG do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 2,5% do processamento otimizado



**Figura IV. 66 -** Curvas de TG do PE, PE com agente compatibilizante e nanocompósitos com concentração de 4% do processamento otimizado

Analogamente, para concentrações maiores que 1% de nanocarga os nanocompósitos obtidos a partir da Nanomer<sup>®</sup>I.44P apresentaram menor estabilidade térmica que os nanocompósitos com Nanomer<sup>®</sup>I.31PS.

O estudo de termogravimetria isotérmica foi feito na faixa de temperatura de processamento recomendado pelo fabricante do polímero. Foram obtidas as isotermas a 160, 180 e 190°C. As análises foram feitas apenas nas amostras sem agente compatibilizante para estudar especificamente o comportamento da montmorilonita organicamente modificada quando incorporada ao polímero.

A Tabela IV.7 mostra a quantidade percentual de resíduo obtido na temperatura de 600°C.

**Tabela IV. 7-** Quantidade percentual de resíduo obtido na análise termogravimétrica a 600°C

Código	Quantidade de resíduo (%)
mPELBD	0,0
PEgA1	0,3
PEA1-I31	1,0
PEA1-I44	1,0
PEgA1-I31	1,0
PEgA1-I44	0,8
PEgA2,5	0,2
PEA2,5-I31	2,5
PEA2,5-144	2,1
PEgA2,5-I31	2,0
PEgA2,5-I44	1,4
PEgA4	0,2
PEA4-I31	2,9
PEA4-144	2,9
PEgA4-I31	2,5
PEgA4-I44	2,4

Para os nanocompósitos com 4% de nanocarga os resíduos obtidos foram aproximadamente 2,5% em peso, indicando que o modificador da argila foi totalmente degradado, pois sabe-se que os materiais inorgânicos normalmente tem alta temperatura de degradação (T > 700°C) (SANTOS, 2006).

Como a degradação pode ter ocorrido também durante o processamento, foram feitas três isotermas do material PEA4-I31 (Figura IV.67).



Figura IV. 67- Isotermas dos nanocompósitos PEA4-I31

Quanto maior a temperatura no qual se processa o material, maior será a perda de massa. As isotermas confirmaram os estudos de organodegradação no processamento de nanocompósitos de polietileno feitos por Shah e Paul (2006).

Considerando que toda a degradação nas temperaturas estudadas é do agente modificador da argila, houve uma perda de aproximadamente 0,15% de massa ao final do processamento correspondendo apenas a região de isoterma. Lembrando que o total de massa perdida durante todo o processamento será bem maior, aproximadamente 0,3%, incluindo nesse valor a possível perda de água. Tendo em vista que foram utilizados 4,5% de OMMT durante o processamento da amostra PEA4-I31, e que aproximadamente 40% da OMMT é composta pelo modificador

dimetildialquilamina, tem-se um percentual de perda de cerca de 8,3% do total do modificador. Vale ressaltar que a decomposição do modificador, segundo Shah e Paul (2006), gera α-olefina, amina e água (Figura II.12), e essa amina possivelmente é a responsável pela mudança de coloração dos nanocompósitos.

#### IV.2.5.3. Análise Mecânico- Dinâmica (DMA)

As análises mecânico-dinâmicas para o PE e PE com adição de agente compatibilizante são apresentados na Figura IV.68.



**Figura IV. 68** – Comportamento do módulo de armazenamento (E'), à frequência de 1 Hz, do PE e PE com agente compatibilizante

O módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura devido a maior mobilidade das cadeias poliméricas. A medida que se diminui a temperatura ocorre uma diminuição do volume livre entre as moléculas e, consequentemente, um aumento na rigidez e no módulo de armazenamento.

A adição do agente compatibilizante só passa a ser notável na amostra PEgA4, que contém cerca de 12,5% de PE-g-MA. A concentrações inferiores que essa quase

não foi percebida a variação do módulo de armazenamento ou elástico com o aumento da temperatura.

O comportamento do módulo de armazenamento (*E*') em função da temperatura é apresentado para diferentes concentrações de nanocarga Nanomer<sup>®</sup> I.31PS (Figura IV.69) e da nanocarga Nanomer<sup>®</sup> I.44P (Figura IV.70) para verificar como a adição da argila influencia o módulo elástico do nanocompósito.





Em temperaturas baixas, inferiores a 0°C, observa-se que a maioria dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS compatibilizados apresentam menor 116

módulo de armazenamento. A adição do agente compatibilizante provocou uma diminuição considerável do módulo elástico dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS para concentrações maiores que 1%.



**Figura IV. 70** - Comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.44P do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

A maioria dos nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P apresentaram aumento do módulo de armazenamento. Esse aumento do módulo de armazenamento foi

observado também por Mignoni (2008) para concentrações de 1; 1,5 e 2,5% de argila organicamente modificada (OMMT) adicionada ao PEAD para nanocompósitos obtidos *in situ*.

O comportamento comparativo do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para uma mesma concentração de nanocarga é mostrado nas Figuras IV.71 a IV.73.



**Figura IV. 71 -** Comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante, nanocompósitos com 1% de concentração em massa da nanocarga do processamento otimizado

Para baixas concentrações de nanocarga (1%) a influência do tipo de montmorilonita organicamente modificada provoca pequenas alterações no módulo de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS armazenamento. Os nanocompósitos de tiveram comportamento bem semelhante com e sem a adição do agente compatibilizante. Já os nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P mostraram uma leve diminuição do módulo de armazenamento com a adição de agente compatibilizante.



**Figura IV. 72** - Comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante, nanocompósitos com 2,5% de concentração em massa da nanocarga do processamento otimizado

O aumento na concentração de nanocarga (2,5%) provocou maiores variações do módulo de armazenamento quando comparado à concentração de 1%. Para essa concentração de nanocarga é possível observar que a adição de agente compatibilizante gera uma diminuição no módulo de armazenamento para ambas as nanocargas. Outra observação importante é que os nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P, com 2,5% em peso de nanocarga, possuem maior módulo de armazenamento que os nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS, em toda a faixa de temperatura estudada.


**Figura IV. 73 -** Comportamento do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante, nanocompósitos com 4% de concentração em massa da nanocarga do processamento otimizado

À concentração de 4% de nanocarga é perceptível que os nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante apresentaram comportamento do módulo de armazenamento bem semelhante a baixas temperaturas (T < -100°C).

Os nanocompósitos, sem a adição do agente compatibilizante, obtidos com Nanomer<sup>®</sup>I.44P apresentaram maior módulo de armazenamento que os com Nanomer<sup>®</sup>I.31PS. Esse comportamento foi observado nas 3 diferentes concentrações (1; 2,5 e 4%) de nanocarga.

As curvas dos módulos de perda ( $E^{"}$ ) em função da temperatura para o PE, PE com adição de agente compatibilizante e nanocompósitos do processamento otimizado são apresentadas nas Figuras IV.74 a IV.76.



**Figura IV. 74 -** Comportamento do módulo de perda (E'') em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e PE com agente compatibilizante

O módulo de perda apresenta dois máximos em torno de -120° ( $T_{\alpha}$ ) e -20°C ( $T_{\beta}$ ), atribuídos a transição das unidades etilênicas e hexênicas do mPELBD (LUCAS *et al.*, 2001).

Assim como o módulo de armazenamento, o módulo de perda teve pequenas alterações com o aumento da concentração de agente compatibilizante.



**Figura IV. 75 -** Comportamento do módulo de perda (*E*") em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e de nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.31PS do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

O módulo de perda (E") apresentou pequena variação com a adição da nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS. O maior aumento desse módulo foi observado na amostra PEA4-I31 (PE:MMT 95,5:4,5%), em toda a faixa de temperatura estudada.



**Figura IV. 76** – Comportamento do módulo de perda (*E*") em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE e de nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.44P do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

Para os nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P do processamento otimizado houve uma tendência do aumento do módulo de perda, em relação ao polímero puro. O aumento do módulo de perda para nanocompósitos de PEAD/montmorilonita modificada (OMMT) com octadecilamina preparados numa câmara de mistura com adição de agente compatibilizante (PE:PE-g-MA 1:1) também foi observado por Lee *et al.* (2005).

A Tabela IV.8 mostra os resultados do DMA quantificados para os nanocompósitos de mPELBD/OMMT.

Código	Transições (ºC)		Módulo de Perda (MPa)	
	$T_{\alpha}$	$T_{eta}$	$E''_{T_{\alpha}}$	$E''_{T_{\beta}}$
mPELBD	-119,8	-18,0	178,6	84,4
PEgA1	-129,3	-16,4	6,5	18,0
PEgA2,5	-131,0	-20,5	230,0	123,0
PEgA4	-124,5	-19,2	19,2	37,5
PEA1-I31	-123,6	-15,7	17,0	10,1
PEA2,5-I31	-121,1	-17,0	6,5	17,3
PEA4-I31	-120,8	-14,5	32,4	13,2
PEgA1-I31	-132,3	-23,1	219,8	103,5
PEgA2,5-I31	-130,4	-25,4	137,7	67,5
PEgA4-I31	-130,9	-24,2	186,5	104,9
PEA1-I44	-129,2	-23,0	227,8	116,2
PEA2,5-I44	-131,0	-20,0	239,1	122,9
PEA4-144	-129,8	-22,1	234,0	199,0
PEgA1-I44	-125,0	-19,8	11,6	13,1
PEgA2,5-I44	-131,9	-21,9	226,8	117,0
PEgA4-I44	-132,4	-22,3	183,9	96,4

Tabela IV. 8 – Resultados do DMA para os nanocompósitos de mPELBD/OMMT

Observa-se o deslocamento dos picos máximos com a adição de agente compatibilizante, da nanocarga e ambos. O maior deslocamento do primeiro pico em relação ao mPELBD, referente aos grupos etilênicos, foi do material PEgA4-I44 ( $T_{\alpha}$  = -132,4). Já o maior deslocamento do segundo pico, devido as unidades hexênicas do copolímero, foi do material PEgA2,5-I31 ( $T_{\beta}$  = -25,4).

Para a maioria das amostras quanto maior a concentração de nanocarga, maior foi o deslocamento (diminuição) da  $T_{\alpha}$  dos nanocompósitos em relação ao mPELBD. As amostras de nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem adição de agente compatibilizante apresentaram aumento da  $T_{\beta}$ . O deslocamento das transições

também foi observado por Kontou e Niaounakis (2006) em nanocompósitos de mPELBD/SiO<sub>2</sub> com concentrações de 8 a 10% de silica tratada. Porém, a maioria dos nanocompósitos apresentaram uma diminuição da  $T_{\beta}$  com a adição da nanocarga, diferentemente do que foi encontrado nesta tese.

O comportamento do módulo de perda (E") em função da temperatura é comparado entre as nanocargas com a mesma concentração de nanocarga (Figuras IV.77 a IV.79).



**Figura IV. 77** - Comportamento do módulo de perda (E'') em função da temperatura, à frequência de 1Hz, do PE, PE com agente compatibilizante e de nanocompósitos com concentração de 1% do processamento otimizado

Com a adição de pequena concentração de nanocarga (1%) houve uma leve alteração no comportamento do módulo de perda.



**Figura IV. 78 -** Comportamento do módulo de perda (E'') em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante e de nanocompósitos com concentração de 2,5% do processamento otimizado



**Figura IV. 79** - Comportamento do módulo de perda (E'') em função da temperatura à frequência de 1Hz do PE, PE com agente compatibilizante e de nanocompósitos com concentração de 4% do processamento otimizado

Para a adição de 2,5 e 4% de nanocarga, a adição de agente compatibilizante provocou uma diminuição do módulo de perda para ambas nanocargas.

O comportamento de tan delta  $(\tan \delta)$  em função da temperatura, à frequência de 1Hz, do mPELBD, do mPELBD com agente compatibilizante são apresentados na

Figura IV.80. E dos nanocompósitos de PE com as nanocargas Nanomer<sup>®</sup>I.31PS e Nanomer<sup>®</sup>I.44P são apresentados nas Figuras IV.81 e IV.82, respectivamente.



**Figura IV. 80 -** Comportamento de tan delta ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, de nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.31PS do processamento otimizado

Observa-se nas curvas de tan $\delta$  o aparecimento de dois picos, um abaixo de -100°C atribuido a temperatura de transição vítrea ( $T_g^{17}$ ) do mPELBD e um segundo pico na região de +40°C, atribuído a transição secundária da região cristalina ( $\alpha_c$ '), ou seja, da movimentação de cadeias dos cristais que constituem fases metaestáveis (LUCAS *et al.*, 2001).

A adição do agente compatibilizante acarretou num aumento significativo da intensidade do segundo pico.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi calculada na temperatura de transição de  $\alpha$  ( $T_{\alpha}$ ) da curva de tan $\delta$ .



**Figura IV. 81** - Comportamento de tan delta (  $\tan \delta$  ) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, de nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante



**Figura IV. 82** - Comportamento de tan delta (  $\tan \delta$  ) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, de nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.44P do processamento otimizado (a) sem adição de agente compatibilizante (b) com adição de agente compatibilizante

A incorporação de nanocarga na matriz do mPELBD provocou o deslocamento da temperatura de transição vítrea desse material, conforme observado na Tabela IV.9.

**Tabela IV. 9 -** Temperatura de transição vítrea do PE, PE com agente compatibilizante em diferentes concentrações e nanocompósitos do processamento otimizado determinados por DMA

Material	$T_{s}$ (°C)		
mPELBD	-118,4		
PEgA1	-116,1		
PEgA2,5	-119,9		
PEgA4	-118,4		
PEA1-I31	-114,5		
PEA2,5-I31	-121,9		
PEA4-I31	-114,3		
PEgA1-I31	-121,7		
PEgA2,5-I31	-121,9		
PEgA4-I31	-120,2		
PEA1-I44	-119,5		
PEA2,5-144	-118,9		
PEA4-144	-120,2		
PEgA1-I44	-114,9		
PEgA2,5-I44	-120,8		
PEgA4-I44	-121,9		

Segundo Tanniru *et al.* (2006) nanocompósitos de PEAD/Nanomer<sup>®</sup>I.44P com 4% de argila apresentaram a temperatura de transição vítrea menor ( $T_g$  = - 116,2°C) quando comparada ao polímero puro ( $T_g$  = -114,1°C). Comportamento semelhante foi obtido apenas para os nanocompósitos PEA1-I31, PEA4-I31 e PEgA1-I44, enquanto que os demais apresentaram uma  $T_g$  menor em relação ao polímero puro.

A influência da concentração da nanocarga na curva de  $\tan \delta$  é mostrada nas Figuras IV.83 a IV.85.



Figura IV. 83 - Comportamento de tan delta ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura à frequência de 1Hz de nanocompósitos com concentração de 1%



Figura IV. 84 - Comportamento de tan delta ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura à frequência de 1Hz de nanocompósitos com concentração de 2,5%



Figura IV. 85 - Comportamento de tan delta ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura à frequência de 1Hz de nanocompósitos com concentração de 4%

A variação da concentração das nanocargas exerceu maior influência na temperatura e na intensidade do segundo pico de  $\tan \delta$ , além disso, esse segundo pico apresentou deslocamento. Comparando as duas nanocargas, percebe-se que houve pouca diferença na posição e intensidade dos dois picos de transição térmica.

# IV.2.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros referentes a análise FTIR em absorbância<sup>18</sup> versus número da onda são reportados nas Figuras IV.86 a IV.89.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Absorbância é calculada de acordo com a Lei de Lambert-Beer (Equação IV.1).

 $A = log_{10} \ 100 \ / \ \%T(IV.1)$ 



**Figura IV. 86** – Espectros de FTIR de PE e PE com diferentes concentrações de agente compatibilizante (a) região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (b) região 1300 a 700 cm<sup>-1</sup>



**Figura IV. 87 -** Espectros de FTIR das nanocargas Nanomer<sup>®</sup>I.31PS e Nanomer<sup>®</sup>I.44P (a) região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (b) região 1300 a 700 cm<sup>-1</sup>



Figura IV. 88 – Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer® I.31PS sem adição de agente compatibilizante (a) região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (b) região 1300 a 700 cm<sup>-1</sup>



**Figura IV. 89 -** Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup> I.31PS com adição de agente compatibilizante (a) região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (b) região 1300 a 700 cm<sup>-1</sup>



**Figura IV. 90** – Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P sem adição de agente compatibilizante (a) região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (b) região 1300 a 700 cm<sup>-1</sup>



**Figura IV. 91 -** Espectros de FTIR do PE e nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.44P sem adição de agente compatibilizante (a) região 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (b) região 1300 a 700 cm<sup>-1</sup>

Com a adição da argila no polímero notou-se o aparecimento de bandas na região de 1250 a 1000 cm<sup>-1</sup>. Essas bandas são referentes a deformação axial de Si-O-Si, mostrando que a argila está incorporada a matriz de mPELBD. Vale ressaltar que as bandas do mPELBD não foram alterados com a inserção da nanocarga.

Observa-se que apenas a amostra PEgA1-I44 apresentou uma banda na região 1250 a 1200 cm<sup>-1</sup> atribuida a deformação angular simétrica fora do plano de Si-CH<sub>2</sub> (Figura IV.89b). As amostras de nanocompósitos de Nanomer<sup>®</sup>I.31PS com agente

compatibilizante apresentaram um pequena banda na região de 1300 a 1200 cm<sup>-1</sup> (Figura IV.88b).

### IV.2.7. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Foram feitas as análises de EDS das duas nanocargas utilizadas nesse trabalho e de algumas amostras de nanocompósitos de PE/Nanomer<sup>®</sup>I.31PS sem adição de agente compatibilizante (Figuras IV.90 a IV.96).

Nas análises de espectroscopia por energia dispersiva, há a presença do elemento ouro (Au) devido à metalização feita com esse elemento antes dessa análise.

Através dos espectros das nanocargas, foi possível obter a composição da montmorilonita (filossilicatos de alumínio) (SILVA & FERREIRA, 2008). A presença de O e C confirmaram a organofilização da argila. Nota-se que a intensidade de carbono e de oxigênio obtida foi maior na nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P. Essa diferença é devido aos diferentes modificadores orgânicos das nanocargas. Devido a limitações da análise, não foi possível observar a presença de N (nitrogênio).



Figura IV. 92 – Espectro de EDS da nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.31PS



Figura IV. 93 – Espectro de EDS da nanocarga Nanomer®I.44P







As micrografias eletrônicas de varredura e mapeamento por EDS com diferentes escalas de aumento foram realizadas para a amostra PEA2,5-I31 e são apresentadas nas Figuras IV.97 a IV.100.



**Figura IV. 97** – Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 500x de aumento (a)Micrografia combinada de MEV/mapeamento por EDS (b)Micrografia por MEV (c)Mapeamento do elemento C (d)Mapeamento do elemento Si (e)Mapeamento do elemento Al



**Figura IV. 98 -** Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 2.500x de aumento (a)Micrografia combinada de MEV/mapeamento por EDS (b)Micrografia por MEV (c)Mapeamento do elemento C (d)Mapeamento do elemento Si (e)Mapeamento do elemento Al



**Figura IV. 99 -** Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 7.500x de aumento (a)Micrografia combinada de MEV/mapeamento por EDS (b)Micrografia por MEV (c)Mapeamento do elemento C (d)Mapeamento do elemento Si (e)Mapeamento do elemento Al



**Figura IV. 100** - Micrografias e Mapas de EDS da amostra PEA2,5-I31 com 20.000x de aumento (a)Micrografia por MEV e mapeamento por EDS (b)Micrografia por MEV (c)Mapeamento do elemento C (d)Mapeamento do elemento Si (e)Mapeamento do elemento Al

Por meio das micrografias (MEV) e do o mapeamento de elementos por EDS foi possível visualizar a dispersão da nanocarga através dos elementos AI (alumínio) e Si (silício) inseridos na matriz polimérica, constituída de elementos C (carbono) e H (hidrogênio).

Percebe-se a presença de pequenos aglomerados, entretanto, em grande parte da amostra observa-se que houve uma boa dispersão. Pelas micrografias é possível visualizar que houve predominância do mecanismo de esfoliação da nanocarga, porém as regiões com pequenos aglomerados podem indicar intercalação da argila na matriz polimérica. Isso leva a crer que na mesma amostra os dois mecanismos, de intercalação e esfoliação coexistem. Os resultados dessa análise pode corroborar em parte com a análise de DRX que indicou possível mecanismo de esfoliação para a amostra PEA2,5-I31 (Figura IV.16a).

A análise de mapeamento por EDS pode ser utilizada para estudo da dispersão de nanocargas, porém é pouco explorada para a caracterização de nanocompósitos (LOTTI *et al.*, 2008). Além disso, os poucos estudos existentes não mostram como essa técnica pode colaborar para a elucidação do mecanismo de dispersão. Uma das contribuições dessa monografia é mostrar que a técnica de EDS pode ser utilizada de forma eficiente para elucidar o mecanismo de formação de nanocompósitos. Em parceria com Dr. Tobias Salge, cientista de aplicação da Bruker AXS (Berlim – Alemanha), os nanocompósitos obtidos nesse trabalho estão sendo utilizados para otimizar as condições de análise de EDS para aplicação na dispersão de argilominerais em nanocompósitos.

### **CAPÍTULO V**

### CONCLUSÕES

- Os materiais processados apresentaram coloração diferente do polímero. A diferença na coloração dos materiais obtidos foi devido a degradação do agente modificador incorporado à argila. E essa degradação foi observada por meio da termogravimetria isotérmica.
- A adição de agente compatibilizante e/ou nanocarga resultou numa diminuição do torque de estabilização do sistema.
- Para as concentrações de 1 e 2,5% as amostras com nanocarga Nanomer<sup>®</sup>I.44P apresentaram menor torque de estabilização que as de Nanomer<sup>®</sup>I.31PS.
- As análises de DRX sugeriram que o mecanismo de intercalação é predominante para os nanocompósitos de mPELBD nas condições estudadas nesta dissertação.
- Observou-se uma diminuição dos módulos de armazenamento e de perda com o aumento da taxa de cisalhamento.
- O polímero puro e todos os nanocompósitos compatibilizados e sem agente compatibilizante exibiram comportamento pseudoplástico em toda a faixa de frequência estudada.
- Tanto a adição de agente compatibilizante quanto as de nanocargas utilizadas diminuem módulo de armazenamento (G') e de perda(G") da matriz

polimérica. O polímero puro e os nanocompósitos exibiram comportamento mais viscoso que elástico antes do *crossover*.

- Nanomer<sup>®</sup>I.31PS А maioria nanocompósitos obtidos com dos compatibilizados exibiram viscosidade  $(\eta^{*}),$ módulo de menor armazenamento (G')е de perda(G'')quando comparados aos nanocompósitos com Nanomer<sup>®</sup>I.44P compatibilizados.
- Normalmente, ocorre sinergia de propriedades e há uma redução maior da viscosidade quando há a adição de agente compatibilizante no sistema mPELBD/nanocarga.
- Os dados obtidos pela linearização da lei das potência obtidos durante a reometria corroboram com a análise de DRX. Ao contrário do que se esperava, a adição do agente compatibilizante em algumas amostras provocou uma pior dispersão da argila no polímero nas condições estudadas.
- As propriedades térmicas, como grau de cristalinidade e temperatura de fusão, não tiveram alterações significativas com a adição das nanocargas.
- A adição das nanocargas confere maior estabilidade térmica ao polímero.
  Porém, quando se adiciona o agente compatibilizante ao sistema mPELBD/nanocarga há uma redução dessa estabilidade.
- Na termogravimetria isotérmica pode ser comprovado que parte do modificador é degradado durante o processamento gerando aminas que conferem coloração aos nanocompósitos.
- A maioria dos nanocompósitos com Nanomer<sup>®</sup>I.31PS apresentaram módulo de armazenamento (*E*') menor que o do polímero puro e dos nanocompósitos com Nanomer<sup>®</sup>I.44P.
- O módulo de perda apresentou dois máximos, em torno de -120°C e -20°C, atribuidos a transição das unidades etilênicas e hexênicas do copolímero mPELBD.
- Nas análises de FTIR foi possível constatar que a inserção das nanocargas não provocou deslocamento das bandas características do polímero.

 Através do mapeamento por EDS foi possível observar que há regiões com aglomerados de argila, embora o DRX sugira que a argila esteja esfoliada. Essa análise corrobora com as imagens de microscopia de força atômica.

## **CAPÍTULO VI**

#### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No início do trabalho experimental, foi feito um escopo de projeto com base na literatura. Porém, diante de uma grande quantidade de questionamentos foram feitas escolhas que acabaram modificando o escopo, outras escolhas poderiam ter sido tomadas e certamente outros resultados seriam encontrados e possivelmente surgiriam novas perspectivas. Lembrando que ainda há muitas indagações quanto ao mecanismo de formação dos nanocompósitos, com isso, surge uma infinidade de possibilidades de estudo. Abaixo são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros a fim de mostrar a possibilidade de novos estudos que não foram viáveis em tempo hábil no término deste trabalho:

- Processar as amostras em extrusora dupla rosca a fim de comparar os dados obtidos, pois segundo a literatura esse equipamento produz nanocompósitos com argila mais dispersa na matriz polimérica.
- Realizar ensaios mecânicos, como impacto e tração, nas amostras para confirmar a viabilidade de utilização desses nanocompósitos em embalagens de alta resistência.
- Realizar ensaios de resistência a chamas, sendo que nanocopósitos normalmente possuem melhores resultados que o polímero puro.
- Realizar ensaios de permeação a gases, como oxigênio e gás carbônico.

- Estudar as condições para análises de Creep-Recovery do material.
  Embora não comentado neste trabalho, foram feitos alguns testes sem sucesso, ou seja, sem a recuperação do material.
- Testar outras nanocargas comerciais a fim de achar alguma relação com a estrutura do modificador e sua degradação (mudança de coloração).
- Realizar ensaios de reologia dinâmica nas temperaturas 160, 170 e 190ºC para avaliar se há variação das principais propriedades dinâmicas.

## **CAPÍTULO VII**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AALAIE, J. *et al.* Preparation and characterization of linear low density polyethylene/carbon nanotube nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics* [S.I.], v. 46, n. 5, p. 877-889, 2007.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering R-Reports* [S.I.], v. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.

ARANDA, P. *et al.* Relevance of polymer- and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications. *Thin Solid Films* [S.I.], v. 495, n. 1-2, p. 104-112, 2006.

ARAUJO, E. M. *et al.* Effects of organoclays on the thermal processing of PE/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [S.I.], v. 90, n. 3, p. 841-848, 2007.

\_\_\_\_\_. Thermal and mechanical properties of PE/organoclay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [S.I.], v. 87, n. 3, p. 811-814, 2007.

ARAÚJO, E. M. *et al.* Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon 6. Parte 1: Comportamento Mecânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* [S.I.], v. 16, n. 001, p. 38-45, Janeiro-Março 2006.

ARAÚJO, S. S. *et al.* Nanocompósitos PP/Betonita Empregando uma Bentonita de Wyoming Tratada com três Diferentes Tipos de Sais Quaternários de Amônio. *Revista Matéria*, v. 9, n. 4, p. 426 – 436, 2004. Disponível em:<<u>http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10624/</u>>.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos Derivados de Dispersões Aquosas de Poliuretano e Argila: Influência da Argila na Morfologia e Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* [S.I.], v. 17, n. 004, p. 339-345, 2007.

BAGHAEI, B. *et al.* Interfacially compatibilized LDPE/POE blends reinforced with nanoclay: investigation of morphology, rheology and dynamic mechanical properties. *Polymer Bulletin* [S.I.], v. 62, n. 2, p. 255-270, 2009.

BALAZS, A. C. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. In: EMRICK, T.; RUSSELL, T. P. (Ed.). v. 3142006. p. 1107-1110.

BALAZS, A. C. *et al.* Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory. *Macromolecules* [S.I.], v. 31, n. 23, p. 8370-8381, 1998.

BARBOSA, R. *et al.* Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. *Materials Letters* [S.I.], v. 61, n. 11-12, p. 2575-2578, 2007.

\_\_\_\_\_. Influence of clay incorporation on the physical properties of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [S.I.], v. 8, n. 4, p. 1937-1941, 2008.

\_\_\_\_\_. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade. *Polímeros* [S.I.], v. 17, p. 104-112, 2007b.

BASSO, G. M. *et al.* Correlação entre propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de polietileno linear de baixa densidade com diferentes distribuições de ramificações curtas. *Polímeros* [S.I.], v. 16, p. 149-157, 2006.

BENETTI, E. M. *et al.* Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 46, n. 19, p. 8275-8285, 2005.

BIZARRIA, M. T. M. *Nanocompósitos de Poli(Tereftalato de etileno) Grau Garrafa Reciclado eMontmorilonita Organofílica*. (2007). 98 f. (M.Sc.) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

BLUMSTEIN, A. Etude des polymerizations en couche adsorbee. *Bull. Chim. Soc.* [S.I.], 1961.

BOTTA, L. *et al.* Rheological Response of Polyethylene/Clay Nanocomposites to Annealing Treatment. *Macromolecular Chemistry and Physics* [S.I.], v. 208, n. 23, p. 2533-2541, 2007.

BRETAS, R. E. S.; ÁVILA, M. A. D. *Reologia de Polímeros Fundidos*. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

BRITO, G. F. *et al.* Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. *Polímeros* [S.I.], v. 18, p. 170-177, 2008.

CANEVAROLO JR, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004.

CARRETERO-GONZÁLEZ, J. *et al.* Natural rubber/clay nanocomposites: Influence of poly(ethylene glycol) on the silicate dispersion and local chain order of rubber network. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 44, n. 11, p. 3493-3500, 2008.

CELIK, M.; ONAL, M. Intercalated polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites via oxidative polymerization. *Journal of Polymer Research* [S.I.], v. 14, n. 4, p. 313-317, 2007.

CHAARI, F. *et al.* Investigation of the crystallization of m(LLDPE) under shear flow using rheo-optical techniques. *Polymer* [S.I.], v. 47, n. 5, p. 1689-1695, 2006.

CHAICHANA, E. *et al.* Effect of nano-SiO2 particle size on the formation of LLDPE/SiO2 nanocomposite synthesized via the in situ polymerization with metallocene catalyst. *Chemical Engineering Science* [S.I.], v. 62, n. 3, p. 899-905, 2007.

CHEN, W.; QU, B. J. LLDPE/ZnAILDH-exfoliated nanocomposites: effects of nanolayers on thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 14, n. 11, p. 1705-1710, 2004a.

\_\_\_\_\_. LLDPE/ZnAILDH-exfoliated nanocomposites: effects of nanolayers on thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 14, n. 11, p. 1705-1710, 2004b.

CHEREMISINOFF, N. P. *Polymer Characterization: laboratory techniques and analysis.* United States of America: Noyes Publications, 1996.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer* [S.I.], v. 42, n. 3, p. 1083-1094, 2001.

CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. An explanation of silicate exfoliation in polyacrylonitrile/silicate nanocomposites prepared by in situ polymerization using an initiator adsorbed on silicate. *Polymer* [S.I.], v. 45, n. 11, p. 3827-3834, 2004.

COLE, K. C. Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules* [S.I.], v. 41, n. 3, p. 834-843, 2008.

COUTINHO, F. M. B. *et al.* Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros* [S.I.], v. 13, p. 01-13, 2003.

CROCE, F. *et al.* Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* [S.I.], v. 394, n. 6692, p. 456-458, 1998.
CUI, L. Q.; WOO, S. I. Preparation and characterization of polyethylene (PE)/clay nanocomposites by in situ polymerization with vanadium-based intercalation catalyst. *Polymer Bulletin* [S.I.], v. 61, n. 4, p. 453-460, 2008.

DESHMANEA, C. *et al.* On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: The effect of clay-polymer interaction. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* [S.I.], v. 458, n. 1-2, p. 150-157, 2007.

DEVENDRA, R. *et al.* Rheology of metallocene polyethylene-based nanocomposites: Influence of graft modification. *Journal of Rheology* [S.I.], v. 50, n. 4, p. 415-434, 2006.

DINTCHEVA, N. T. *et al.* Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [S.I.], v. 94, n. 9, p. 1571-1588, 2009.

DOAK, K. W. Ethylene Polymers. In: SONS, J.-W. A. (Ed.). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. v. 6. New York, 1986.

DONATO, R. K. *Líquidos iônicos como compatibilizantes para a preparação de nanocompósitos poliméricos de poliolefinas apolares e sílicas.* (2008). (M.Sc.) - Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul., Porto Alegre, 2008.

DROZDOV, A. D.; CHRISTIANSEN, J. D. Cyclic viscoplasticity of high-density polyethylene/montmorillonite clay nanocomposite. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 43, n. 1, p. 10-25, 2007.

DROZDOV, A. D. *et al.* Viscoelasticity of polyethylene/montmorillonite nanocomposite melts. *Computational Materials Science* [S.I.], v. 43, n. 4, p. 1027-1035, 2008.

DU, L. C.; QU, B. J. Structural characterization and thermal oxidation properties of LLDPE/MgAI-LDH nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 16, n. 16, p. 1549-1554, 2006.

DURMUS, A. *et al.* Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer* [S.I.], v. 48, n. 15, p. 4492-4502, 2007a.

\_\_\_\_\_. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 43, p. 3737-3749, 2007b.

\_\_\_\_\_. Mechanical properties of linear low-density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites: Estimation of aspect ratio and interfacial strength by composite models. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics* [S.I.], v. 47, n. 3, p. 608-619, 2008c.

DURÁN, N. et al. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

ECKEL, D. F. *et al.* Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 93, n. 3, p. 1110-1117, 2004.

FARADAY, M. Philos. Trans. R. Soc. London [S.I.], v. 147, p. 145–181., 1857.

FORNES, T. D. *et al.* Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 44, n. 24, p. 7545-7556, 2003.

FORTE, M. C. *et al.* Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1996. Disponível em:<<u>http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v6n3a05.pdf</u>>.

FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. *Materials Letters* [S.I.], v. 42, n. 1-2, p. 12-15, 2000.

GABOUNE, A. *et al.* Polyethylene/clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [S.I.], v. 6, n. 2, p. 530-535, 2006.

GARCIA-LOPEZ, D. *et al.* Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 39, n. 5, p. 945-950, 2003.

GOLEBIEWSKI, J. *et al.* Low density polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 44, n. 2, p. 270-286, 2008a.

GONELLA, L. B. *Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorrilonita e Xisto.* (2007). 137 f. (D.Sc.) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

GOPAKUMAR, T. G. *et al.* Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer* [S.I.], v. 43, n. 20, p. 5483-5491, 2002.

GU, Z. *et al.* Preparation and properties of organo-montmorillonite/cis-1,4-polybutadiene rubber nanocomposites by solution intercalation. *Applied Clay Science* [S.I.], v. 45, n. 1-2, p. 50-53, 2009.

GUIMARÃES, M. J. O. C. *et al.* Reologia de polietileno de alta densidade tenacificado com polietileno elastomérico. *Polímeros* [S.I.], v. 13, p. 135-140, 2003.

GULMINE, J. V. *et al.* Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing* [S.I.], v. 21, n. 5, p. 557-563, 2002.

HEINEMANN, J. et al. Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of

layered silicates. *Macromolecular Rapid Communications* [S.I.], v. 20, n. 8, p. 423-430, 1999.

HOTTA, S.; PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer* [S.I.], v. 45, n. 22, p. 7639-7654, 2004.

HUSSAIN, F. *et al.* Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials* [S.I.], v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.

HWANG, S.-S. *et al.* Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer* [S.I.], v. 36, n. 5, p. 471-479, 2009.

INOVAÇÃO TECNOLOGICA, Chip DNA abre novas possibilidades em testes genéticos. 2004. Disponível em: <u>http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010165041213</u>. Acesso em 11 de agosto de 2009.

JANG, B. N. *et al.* The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 46, n. 24, p. 10678-10687, 2005.

JEON, K. *et al.* Low electrical conductivity threshold and crystalline morphology of single-walled carbon nanotubes - high density polyethylene nanocomposites characterized by SEM, Raman spectroscopy and AFM. *Polymer* [S.I.], v. 48, n. 16, p. 4751-4764, 2007.

JIA, Z. X. *et al.* Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [S.I.], v. 48, n. 6, p. 607-613, 2009.

JIN, D. W. *et al.* New Compatibilizer for Linear (LLDPE)/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 114, n. 1, p. 25-31, 2009.

JO, C.; NAGUIB, H. E. Modeling the Effect of Strain Rate on the Mechanical Properties of HDPE/Clay Nanocomposite Foams. *Polymers & Polymer Composites* [S.I.], v. 16, n. 8, p. 561-575, 2008.

JONGSOMJIT, B. *et al.* Characteristics of LLDPE/ZrO2 nanocomposite synthesized by in-situ polymerization using a zirconocene/MAO catalyst. *Iranian Polymer Journal* [S.I.], v. 15, n. 5, p. 433-439, 2006.

\_\_\_\_\_. Effect of nanoscale SiO2 and ZrO2 as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene. *Materials Letters* [S.I.], v. 61, n. 6, p. 1376-1379, 2007.

KAWASUMI, M. *et al.* Nematic liquid crystal/clay mineral composites. *Materials Science and Engineering:* C [S.I.], v. 6, n. 2-3, p. 135-143, 1998.

KIM, B. *et al.* Crystallization Kinetics of Maleated Polypropylene/Clay Hybrids. *Ind. Eng. Chem. Res.* [S.I.], n. 43, p. 6082-6089, 2004.

KIM, Y. C. Effect of maleated polyethylene on the crystallization behavior of LLDPE/clay nanocomposites. *Polymer Journal* [S.I.], v. 38, n. 3, p. 250-257, 2006.

KONTOU, E.; NIAOUNAKIS, M. Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO2 nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 47, n. 4, p. 1267-1280, 2006.

KORNMANN, X. *et al.* Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer* [S.I.], v. 42, n. 10, p. 4493-4499, 2001.

KRAWIEC, W. *et al.* POLYMER NANOCOMPOSITES - A NEW STRATEGY FOR SYNTHESIZING SOLID ELECTROLYTES FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES. *Journal of Power Sources* [S.I.], v. 54, n. 2, p. 310-315, 1995.

KUO, S.-W. *et al.* Syntheses and characterizations of in situ blended metallocence polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 44, n. 25, p. 7709-7719, 2003.

LA MANTIA, F. P. *et al.* Improvement of photo-stability of LLDPE-based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [S.I.], v. 91, n. 12, p. 3208-3213, 2006.

\_\_\_\_\_. Morphology and properties of polyethylene/clay nanocomposite drawn fibers. *Macromolecular Materials and Engineering* [S.I.], v. 293, n. 1, p. 83-91, 2008.

LEE, D. C.; JANG, L. W. Characterization of epoxy-clay hybrid composite prepared by emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 68, n. 12, p. 1997-2005, 1998.

LEE, J. A. *et al.* Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 45, n. 19, p. 6595-6600, 2004.

LEE, J. H. *et al.* Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. *Composites Science and Technology* [S.I.], v. 65, n. 13, p. 1996-2002, 2005.

LEE, S. H. *et al.* Thermal properties of maleated polyethylene/layered silicate nanocomposites. *International Journal of Thermophysics* [S.I.], v. 25, n. 5, p. 1585-1595, 2004.

LEE, Y. H. *et al.* Effects of clay dispersion on the foam morphology of LDPE/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 103, n. 4, p. 2129-2134, 2007.

LERTWILMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer* [S.I.], v. 46, n. 10, p. 3462-3471, 2005.

LI, B. *et al.* A Novel Intumescent Flame-Retardant System for Flame-Retarded LLDPE/EVA Composites. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 114, n. 6, p. 3626-3635, Dec 2009.

LIANG, G. D. *et al.* Polyethylene maleic anhydride grafted polyethylene organicmontmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 91, n. 6, p. 3974-3980, 2004.

LOMAKIN, S. M. *et al.* Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization. *Journal of Materials Science* [S.I.], v. 43, n. 4, p. 1340-1353, 2008.

LOTTI, C. *et al.* Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 44, n. 5, p. 1346-1357, 2008.

LOYENS, W. *et al.* Poly(ethylene oxide)/Laponite nanocomposites via meltcompounding: effect of clay modification and matrix molar mass. *Polymer* [S.I.], v. 46, n. 3, p. 915-928, 2005.

LU, H. D. *et al.* The influence of irradiation on morphology evolution and flammability properties of maleated polyethylene/clay nanocomposite. *Materials Letters* [S.I.], v. 59, n. 6, p. 648-651, 2005.

LUCAS, E. F. *et al. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.

LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology* [S.I.], v. 63, n. 11, p. 1607-1616, 2003.

MA, H. *et al.* Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability. *Polymer Degradation and Stability* [S.I.], v. 92, n. 8, p. 1439-1445, 2007.

MA, J. *et al.* A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 44, n. 16, p. 4619-4624, 2003.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* [S.I.], v. 31, n. 1, p. 1-10, 2003.

MAINIL, M. *et al.* Polyethylene organo-clay nanocomposites: The role of the interface chemistry on the extent of clay intercalation/exfoliation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [S.I.], v. 6, n. 2, p. 337-344, Feb 2006.

MARTINZ, D. O. Nanocompósitos de Poli (Cloreto de Vinila) com Argilas. 2009. Disponível

em:<<u>http://www.solvayindupa.com/static/wma/pdf/1/4/2/0/8/Nanocomp%C3%B3sitos</u> <u>%20de%20PVC-vers%C3%A3o%20revista1.pdf</u>>. Acesso em: 10 de setembro de 2009. MASSON, N. C. *Géis, vidros e compósitos de polifosfatos de cálcio, ferro (III) e mistos* (1996). 112 f. (M. Sc.), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 1996.

MEDEIROS, V. D. N. *et al.* Desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida6/polietileno/argila organofílica: o efeito do compatibilizante PE-g-MA no comportamento reológico da mistura. *Polímeros* [S.I.], v. 18, p. 302-306, 2008.

MINKOVA, L. *et al.* Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. *Polymer Testing* [S.I.], v. 28, n. 5, p. 528-533, 2009.

MOHADDESPOUR, A. *et al.* The effect of nanoscaled-layered silicates on thermal conductivity of nanocomposites based on HDPE and PP. *Journal of Composite Materials* [S.I.], v. 42, n. 20, p. 2163-2174, 2008.

MORAWIEC, J. *et al.* Preparation and properties of compatibilized LDPE/organomodified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 41, n. 5, p. 1115-1122, 2005.

MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 87, n. 8, p. 1329-1338, 2003.

MORLAT-THERIAS, S. *et al.* Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: Towards durable nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [S.I.], v. 93, n. 10, p. 1776-1780, 2008.

OLIVEIRA, A. D. *et al.* Influência da Adição de um Sal Quaternário de Amônio em Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita. *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2006. Disponível em:<<u>http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-409-009.pdf</u>>. Acesso em: 11 de agosto de 2009.

OLMOS, D. *et al.* Crystallization and final morphology of HDPE: Effect of the high energy ball milling and the presence of TiO2 nanoparticles. *Polymer* [S.I.], v. 50, n. 7, p. 1732-1742, 2009.

OWPRADIT, W.; JONGSOMJIT, B. A comparative study on synthesis of LLDPE/TiO2 nanocomposites using different TiO2 by in situ polymerization with zirconocene/dMMAO catalyst. *Materials Chemistry and Physics* [S.I.], v. 112, n. 3, p. 954-961, 2008.

PARIJA, S. *et al.* Linear low density polyethylene/clay nanocomposites: Influence of MAH-g-PE as compatibilizer loading on the physico-mechanical properties and crystallization characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [S.I.], v. 46, n. 2, p. 183-189, Fev 2007.

PEGORETTI, A. *et al.* Contact angle measurements as a tool to investigate the fillermatrix interactions in polyurethane-clay nanocomposites from blocked prepolymer. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 44, n. 6, p. 1662-1672, 2008.

PETTARIN, V. *et al.* Preparation, physical and mechanical characterization of montmorillonite/polyethylene nanocomposites. *Fracture of Materials: Moving Forwards* [S.I.], v. 312, p. 205-210, 2006.

PICARD, E. *et al.* Influence of the Compatibilizer Polarity and Molar Mass on the Morphology and the Gas Barrier Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* [S.I.], v. 46, n. 23, p. 2593-2604, Dec 2008.

PORTER, D. *et al.* Nanocomposite fire retardants - A review. *Fire and Materials* [S.I.], v. 24, n. 1, p. 45-52, 2000.

QI, R. R. *et al.* Preparation and properties of polyethylene-clay nanocomposites by an in situ graft method. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 102, n. 5, p. 4921-4927, 2006.

QIU, L. Z. *et al.* Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 47, n. 3, p. 922-930, 2006a.

RAJAPAKSE, R. M. G. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopic and other studies of polyaniline-montmorillonite intercalates. *Journal of Composite Materials* [S.I.], v. 39, n. 22, p. 1985-1999, 2005.

RANADE, A. *et al.* Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity. *Polymer* [S.I.], v. 46, n. 18, p. 7323-7333, 2005.

RATNER, M. A.; RATNER, D. *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*. Prentice Hall, 2002.

RAY, S. S. *et al.* New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* [S.I.], v. 44, n. 3, p. 857-866, 2003.

RioPol - Rio Polímeros S.A. v. 2009. n. 11 de agosto de 2009.

ROCCO, A. M. Nanocompósitos poliméricos. In: 2<sup>a</sup> Escola de Nanociência e Nanotecnologia da UFRJ, UFRJ, Rio de Janeiro. 2007. Disponível em:<<u>http://www.metalmat.ufrj.br/escolanano/Nanocompositos polimericos AnaMaria Rocco.pdf</u>>. Acesso em: 11 de agosto de 2009.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. *Polímeros* [S.I.], v. 19, p. 1-9, 2009.

ROHLMANN, C. O. *et al.* Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 44, n. 9, p. 2749-2760, 2008.

\_\_\_\_\_. Preparation and Characterization of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, Rio de Janeiro, Brasil. 2005. p.1-10.

RONG, J. F. *et al.* A polyethylene nanocomposite prepared via in-situ polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* [S.I.], v. 22, n. 5, p. 329-334, Mar 2001.

RYU, S. H.; CHANG, Y. W. Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite. *Polymer Bulletin* [S.I.], v. 55, n. 5, p. 385-392, 2005.

SÁNCHEZ-VALDÉS, S. *et al.* Preparation and UV weathering of polyethylene nanocomposites. *Polymer Bulletin* [S.I.], v. 60, n. 6, p. 829-836, 2008.

SANTOS, K. S. D. Avaliação das Propriedades Finais dos Nanocompósitos de Polipropileno com Diferentes Argilas Organofílicas. (2007). 94 f. (MSc.) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em:<<u>http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/12418</u>>. Acesso: 10 de agosto de 2009.

SCHRAMM, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2nd. ed. Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 2000.

SEI. History of Nano. In: NANOTECHNOLOGY, S. A. E. I. I. (Ed.). v. 2009. n. 01/julho: National Nanotechnology Infrastructure Network, 2004.

SHAH, K. S. *et al.* High Density Polyethylene (HDPE) Clay Nanocomposite for Dielectric Applications. *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [S.I.], v. 16, n. 3, p. 853-861, 2009.

SHAH, R. K.; PAUL, D. R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 47, n. 11, p. 4075-4084, 2006.

SHELLEY, J. S. *et al.* Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 42, n. 13, p. 5849-5858, 2001.

SHERMAN, L. M. Clay-filled 'nanocomposites' offer extraordinary properties. 1998. Disponível em:<<u>http://www.allbusiness.com/manufacturing/plastics-rubber-products-manufacturing/737061-1.html</u>>. Acesso em: 11 de agosto de 2009.

SIGMA-ALDRICH. Nanoclays for Composites. 2009. Disponível em:<<u>http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/nanoclay-building/nanoclays-montmorillonites.html</u>>.

SILVA, A. L. N. *et al.* Desenvolvimento de Materiais à Base de Poliolefinas e Elastômeros Metalocênicos. *Polímeros* [S.I.], v. 11, p. 135-141, 2001.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.2, p.26-35, 2008. Disponível em:<<u>http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewPDFInterstitial/77/91</u>>.

SOLOMON, M. J. *et al.* Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules* [S.I.], v. 34, n. 6, p. 1864-1872, 2001.

SOUNDARARAJAH, Q. Y. *et al.* Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics* [S.I.], v. 113, n. 2-3, p. 850-855, 2009.

Southern Clay Products, Inc. v. 2009. n. 28 de novembro.

STEFANESCU, E. A. *et al.* Polymer/Clay Nanocomposites: Influence of Ionic Strength on the Structure and Adhesion Characteristics in Multilayered Films. *Macromolecular Materials and Engineering* [S.I.], v. 293, n. 9, p. 771-780, 2008.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

SUN, G.; LI, H. L. Influence of intercalated montmorillonite/polyethylene glycol binary processing aids on the rheological and mechanical properties of metallocene linear low-density polyethylene. *Polymer Bulletin* [S.I.], v. 57, n. 6, p. 963-973, 2006.

TANNIRU, M. *et al.* On significant retention of impact strength in clay-reinforced highdensity polyethylene (HDPE) nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 47, n. 6, p. 2133-2146, 2006.

TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science & Engineering R-Reports* [S.I.], v. 53, n. 3-4, p. 73-197, 2006.

TRUSS, R. W.; YEOW, T. K. Effect of exfoliation and dispersion on the yield behavior of melt-compounded polyethylene-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* [S.I.], v. 100, n. 4, p. 3044-3049, 2006.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. *Macromolecules* [S.I.], v. 30, n. 25, p. 8000-8009, 1997.

VERMOGEN, A. *et al.* Clay dispersion and aspect ratios in polymer-clay nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [S.I.], v. 7, p. 3160-3171, 2007.

VIGNESHWARAN, N. *et al.* Functional Behaviour of Polyethylene-ZnO Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [S.I.], v. 8, n. 8, p. 4121-4126, 2008.

VILLANUEVA, M. P. *et al.* Study of the dispersion of nanoclays in a LDPE matrix using microscopy and in-process ultrasonic monitoring. *Polymer Testing* [S.I.], v. 28, n. 3, p. 277-287, 2009.

WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 44, n. 24, p. 7513-7518, 2003.

WANG, K. H. *et al.* Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer* [S.I.], v. 42, n. 24, p. 9819-9826, 2001a.

\_\_\_\_\_. Effect of aspect ratio of clay on melt extensional process of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Bulletin* [S.I.], v. 46, n. 6, p. 499-505, 2001b.

WANG, S. F. *et al.* Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na+ montmorillonite. *Materials Letters* [S.I.], v. 57, n. 18, p. 2675-2678, 2003.

WASILKOSKI, C. M. Caracterização de polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica. (2002). 116 f. (MSc.), 2002.

WHAN, R. E. ASM-International Materials Characterization Handbook. Ohio, 1986.

WU, D. *et al.* Effect of epoxy resin on rheology of polycarbonate/clay nanocomposites. *European Polymer Journal* [S.I.], v. 43, n. 5, p. 1635-1644, 2007.

XU, X. *et al.* Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polymer Degradation and Stability* [S.I.], v. 94, n. 1, p. 113-123, 2009.

YANG, S. M.; CHEN, K. H. Synthesis of polyaniline-modified montmorillonite nanocomposite. *Synthetic Metals* [S.I.], v. 135, n. 1-3, p. 51-52, 2003.

YOO, Y. *et al.* Influence of addition of organoclays on morphologies in nylon 6/LLDPE blends. *Macromolecular Chemistry and Physics* [S.I.], v. 206, n. 8, p. 878-884, 2005.

ZANETTI, M. *et al.* Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [S.I.], v. 85, n. 1, p. 657-665, 2004.

ZHANG, M. Q.; SUNDARARAJ, U. Thermal, rheological, and mechanical behaviors of LLDPE/PEMA/clay nanocomposites: Effect of interaction between polymer, compatibilizer, and nanofiller. *Macromolecular Materials and Engineering* [S.I.], v. 291, n. 6, p. 697-706, 2006.

ZHAO, C. G. *et al.* Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [S.I.], v. 87, n. 1, p. 183-189, 2005.

ZULFIQAR, S. *et al.* Probing the role of surface treated montmorillonite on the properties of semi-aromatic polyamide/clay nanocomposites. *Applied Surface Science* [S.I.], v. 255, n. 5, p. 2080-2086, 2008.

ANEXO A – Curvas da análise de calorimetria diferencial exploratória do PE, PE com agente compatibilizante e dos nanocompósitos obtidos



