

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

**O uso de agentes dispersantes na obtenção de nanocompósitos de  
copolímeros heterofásicos de PP-PE/Haloisita**

**EVELINE BISCHOFF**

Tese de Doutorado

Porto Alegre

2016

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

EVELINE BISCHOFF

**O uso de agentes dispersantes na obtenção de nanocompósitos de  
copolímeros heterofásicos de PP-PE/Haloisita**

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

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Raquel Santos Mauler  
Orientador

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Susana Alcira Liberman  
Coorientador

Porto Alegre, novembro de 2016.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor no período entre novembro/2012 e outubro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler e Coorientação da Professora Doutora Susana Alcira Liberman e no Conselho Nacional de Pesquisa – Itália sob Orientação do Doutor Luigi Ambrosio. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

### **Comissão Examinadora**

Profa. Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi

Profa. Dra. Liliane Damaris Pollo

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Dra. Adriane Gomes Simanke

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Dra. Susana Alcira Liberman

Me. Eveline Bischoff

“A vida é muito curta para ser pequena.”  
(Benjamin Disraeli)

Dedico este trabalho à todos aqueles que consideram a  
educação como única forma de libertação.

## AGRADECIMENTOS

- À professora Raquel Santos Mauler pela orientação, amizade, ensinamentos e oportunidades dados durante todos os anos em que fiz parte de seu grupo de pesquisa.
- À Susana Alcira Liberman pela orientação e pelos valiosos conselhos profissionais.
- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pelos conhecimentos transmitidos. Em especial aos membros da banca, professoras Marly Antonia Maldaner Jacobi e Sônia Marli Bohrz Nachtigall e professores Henri Stephan Schrekker e Cesar Liberato Petzhold.
- Aos membros da banca externa, professora Liliane Damaris Pollo, doutora Adriane Gomes Simanke, doutor Mauro Alfredo Soto Oviedo e professor Nilo Sérgio Medeiros Cardozo pela disponibilidade e disposição em contribuir para o trabalho.
- Ao professor Giovanni Carlo Alfonso e a todas as pessoas que me receberam e ajudaram no Departamento de Química da Universidade de Gênova, em especial a Dario Cavallo, Lorenza Gardella, Li Zhang, Davide Loria e Francesca Galli.
- Aos pesquisadores do Conselho Nacional de Pesquisa em Nápoles Luigi Ambrosio Marino Lavorgna e Maria Grazia Raucci e aos técnicos Cristina, Milena, Mário e Fábio pelo acolhimento e ajuda na elaboração deste trabalho.
- Ao CNPq pelas bolsas de doutorado e de doutorado-sanduíche.
- À todos os colegas e amigos do laboratório de polímeros avançados (K212), em especial Renan, Gustavo, Charon, Tales, Jorian, Sidiney e Talita.
- Aos amigos que me inspiraram para a elaboração deste trabalho, em especial Kelly e Larissa.
- Aos amigos queridos Jorge, Márcia e Kátia pelas conversas e descontrações.
- À INOVA, em especial a Andréia Ossig pelas análises de impacto.
- À toda a minha família pelo suporte e incentivo para a realização deste projeto, mas em especial aos meus pais Margarida e Floriano que nunca mediram esforços para me apoiar em todas as decisões.
- Ao Douglas, meu companheiro, amigo, colega e principalmente amor, que trilhou mais esta etapa comigo, me ajudando com contribuições valiosas e aceitando se aventurar para a realização do sanduíche na Itália.
- À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS A PARTIR DESTA TESE

### ARTIGOS PUBLICADOS

Bischoff, E.; Daitx, T.; Simon, D. A.; Schrekker, H. S.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S. **Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene–propylene copolymer nanocomposites.** Applied Clay Science 112–113 (2015) 68–74.

Bischoff, E.; Simon, D. A.; Schrekker, H. S.; Lavorgna, M.; Ambrosio, L.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S. **Ionic liquid tailored interfaces in halloysite nanotube/heterophasic ethylene–propylene copolymer nanocomposites with enhanced mechanical properties.** European Polymer Journal 82 (2016) 82–92.

### TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

Bischoff, E.; Simon, D. A.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S. **Heterophasic ethylene–propylene copolymer/halloysite nanocomposites.** XIV SLAP/XII CIP, Porto de Galinhas, Brasil, 2014.

Bischoff, E.; Simon, D. A.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S. **Adsorption of ionic liquid onto halloysite nanotubes: thermal and mechanical properties of heterophasic PE-PP copolymer nanocomposites.** The Polymer Processing Society 31 th Annual Meeting, Jeju Island, Coréia do Sul, 2015.

Bischoff, E.; Simon, D. A.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S. **Efeito do solvente na adsorção de líquidos iônicos em nanotubos de haloisita para a preparação de nanocompósitos de copolímeros heterofásicos de PP-PE.** 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, Brasil, 2015.

## **RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS**

Bischoff, E.; Daitx, T.; Simon, D. A; Liberman, S. A.; Mauler, R. S. **Effect of the organosilane modification of HNT on the thermal and mechanical properties of heterophasic PP-PE copolymer nanocomposites**, *Frontiers in Polymer Science*, Riva Del Garda, Itália, 2015.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. POLIPROPILENO.....	3
2.2. NANOCOMPÓSITOS.....	5
2.3. NANOPARTÍCULAS: MONTMORILONITA E HALOISITA .....	7
2.4. AGENTE COMPATIBILIZANTE.....	10
2.5. RESINAS HIDROCARBÔNICAS .....	14
2.5.1. Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas .....	15
2.5.2. Aplicações das resinas hidrocarbônicas.....	16
2.6. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE ARGILOMINERAIS.....	18
2.6.1. Organosilanos .....	18
2.6.1.1. Presença de água no meio reacional .....	21
2.6.1.2. Efeito estérico do grupo alcóxi .....	22
2.6.1.3. Efeito do solvente .....	22
2.6.1.4. Aplicação de nanopartículas modificadas com silanos em polímeros.....	24
2.6.2. Líquidos Iônicos.....	25
2.6.2.1. Líquidos iônicos com cátions imidazólio .....	27
2.6.2.2. Adsorção em superfícies sólidas.....	28
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1. MATERIAIS.....	31
3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE EPP.....	33
3.2.1. Estratégia 2: Preparação da HNT Modificada (HNT-m).....	36
3.2.1.1. Modificação da HNT com Organosilanos .....	36
3.2.1.2. Modificação da HNT com Líquidos Iônicos .....	37
3.2.2. Caracterização da HNT-m .....	38
3.2.2.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	38
3.2.2.2. Análise termogravimétrica (TGA).....	38
3.2.2.3. Análise elementar.....	38

3.2.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE EPP .....	38
3.2.3.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	38
3.2.3.2.	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	39
3.2.3.3.	Reologia .....	39
3.2.3.4.	Análise mecânico-dinâmica (DMA) .....	39
3.2.3.5.	Análises Térmicas .....	40
3.2.3.6.	Ensaio de tração .....	41
3.2.3.7.	Resistência ao Impacto .....	41
3.2.3.8.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
4.1.	ESTRATÉGIA 1: NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR MISTURA FÍSICA ....	42
4.1.1.	Etapa 1: Uso dos compatibilizantes e resinas hidrocarbônicas na obtenção de nanocompósitos de EPP diretamente em extrusora .....	42
4.1.1.1.	Morfologia dos nanocompósitos de EPP.....	42
4.1.1.2.	Morfologia das partículas de EPR na matriz de EPP.....	45
4.1.1.3.	Reologia .....	49
4.1.1.4.	Propriedades Mecânico-Dinâmicas .....	52
4.1.1.5.	Propriedades Mecânicas.....	57
4.1.2.	Etapa 2: Uso do Misturador intensivo .....	59
4.1.2.1.	Morfologia .....	59
4.1.2.2.	Propriedades Mecânicas.....	60
4.2.	ESTRATÉGIA 2: NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS COM HNT MODIFICADA	61
4.2.1.	HNT modificada com organosilanos .....	61
4.2.1.1.	Caracterização da HNT modificada com organosilanos.....	62
4.2.2.	Nanocompósitos EPP/HNT-m com organosilanos.....	68
4.2.2.1.	Morfologia .....	68
4.2.2.2.	Propriedades Mecânicas.....	70
4.2.2.3.	Propriedades Térmicas .....	71
4.2.3.	HNT modificada com líquidos iônicos .....	74

4.2.3.1.	Caracterização da HNT modificada com líquidos iônicos .....	74
4.2.4.	Nanocompósitos EPP/HNT-m com líquidos iônicos.....	80
4.2.4.1.	Morfologia .....	80
4.2.4.2.	Propriedades Mecânicas.....	82
4.2.4.3.	Propriedades Térmicas.....	85
5.	CONCLUSÕES.....	88
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	90

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo <i>Spheripol</i> . Adaptado de LangHanz <sup>37</sup> .....	4
Figura 2: Micrografias de AFM (fase) do copolímero heterofásico PP-PE <sup>33</sup> .....	5
Figura 3: Estrutura química da MMT <sup>65</sup> .....	7
Figura 4: Modificação química da MMT <sup>67</sup> .....	8
Figura 5: a) Estrutura da HNT <sup>13</sup> e b) imagem de MET representando os nanotubos de haloisita em suspensão.....	9
Figura 6: Grupos químicos presentes na estrutura interna e externa da HNT. ....	9
Figura 7: Agentes compatibilizantes: (a) PP-g-MA e (b) EO-g-MA.....	13
Figura 8: Moléculas provenientes de frações C <sub>5</sub> .....	14
Figura 9: Monômeros de indeno e derivados do estireno.....	14
Figura 10: Estrutura química da Resina hidrocarbônica C <sub>9</sub> .....	15
Figura 11: Sequência de hidrogenação das duplas ligações nas resinas hidrocarbônicas <sup>96</sup> .....	16
Figura 12: Estrutura genérica de um organosilano. ....	19
Figura 13: Reação entre o organosilano e as hidroxilas superficiais de um argilomineral, com subsequente interação do polímero com a nanopartícula modificada. ....	19
Figura 14: Subprodutos gerados por reação de hidrólise e condensação entre os silanos. Adaptado de Oliveira <sup>109</sup> .....	20
Figura 15: Aminosilanos com diferentes números de grupos hidrolisáveis: (a) 3; (b) 2 e (c) 1. ....	23
Figura 16: Representação das possíveis ligações covalentes entre os átomos de Si do aminosilano e os grupos hidroxilas da superfície da MMT: (A) duas ligações covalentes; (B) três ligações covalentes e (C) uma ligação covalente em cada camada da argila. Código de cores dos átomos: cinza – C; cinza claro – Si; azul – N; vermelho – O; branco – H <sup>113</sup> .....	24
Figura 17: Estrutura química de cátions e ânions empregados na síntese de líquidos iônicos. ....	26

Figura 18: Representação do LI adsorvido às hidroxilas superficiais de um argilomineral, com subsequente interação do polímero a nanopartícula modificada. ....	28
Figura 19: Estrutura química dos cátions utilizados na modificação das MMT: a) octadecil-trimetilamônio; b) dioctadecil-dimetilamônio; c) decil-octadecil-metilamônio; d) hexadecil-piridínio; e) hexadecil-trifenil-fosfônio; f) tetraoctil-fosfônio; g) octadecil-tributil-fosfônio e h) tetrafenil-fosfônio <sup>151</sup> .....	29
Figura 20: Estrutura química dos organosilanos e dos líquidos iônicos utilizados na modificação da HNT: a) C <sub>8</sub> , b) C <sub>18</sub> , c) [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ], d) [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ] e e) [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]......	32
Figura 21: Esquema das estratégias utilizadas na obtenção dos nanocompósitos de EPP. ....	34
Figura 22: Modelo da determinação da temperatura de deflexão térmica de acordo com Scoboo <sup>160</sup> .....	40
Figura 23: Micrografias de MET: (a) EPP/HNT (b) EPP/HNT/RHH e (c) EPP/HNT/RHP...	43
Figura 24: Micrografias de MET: (a) EPP/HNT/PP-g-MA e (b) EPP/HNT/EO-g-MA. ....	44
Figura 25: Micrografias de MET: (a) EPP/HNT/PP-g-MA/RHH (b) EPP/HNT/PP-g-MA/RHP (c) EPP/HNT/EO-g-MA/RHH e (d) EPP/HNT/EO-g-MA/RHP. ....	46
Figura 26: Micrografias de AFM (fase): (a) EPP (b) EPP/HNT (c) EPP/HNT/PP-g-MA (d) EPP/HNT/EO-g-MA (e) EPP/HNT/PP-g-MA/RHH e (f) EPP/HNT/EO-g-MA/RHH.....	47
Figura 27: Viscosidade complexa para os nanocompósitos de EPP em função da frequência. ....	50
Figura 28: Módulo de Armazenamento dos nanocompósitos com PP-g-MA e EO-g-MA em função da frequência. ....	51
Figura 29: Curvas de Tan $\delta$ para o EPP; EPP/RHH e EPP/RHP em função da temperatura. .	52
Figura 30: Curvas de Tan $\delta$ dos nanocompósitos de EPP em função da temperatura. ....	54
Figura 31: Módulo de armazenamento dos nanocompósitos de EPP em função da temperatura. ....	56
Figura 32: Micrografias de MET: (a) HNT/PP-g-MA//EPP (b) HNT/PP-g-MA/RHH//EPP.	60
Figura 33: Micrografias de MET: (a) HNT; (b) HNT-m C <sub>8</sub> -E; (c) HNT-m C <sub>8</sub> -T; (d) HNT-m C <sub>18</sub> -T e (e) HNT-m 2C <sub>18</sub> -T. ....	62

Figura 34: Espectros de DRIFT/FTIR: (a) HNT; (b) HNT-m C <sub>8</sub> -E; (c) HNT-m C <sub>8</sub> -T; (d) HNT-m C <sub>18</sub> -T e (e) HNT-m 2C <sub>18</sub> -T.....	63
Figura 35: Curvas de TGA e DTG para a HNT pura e HNT modificada com organosilanos.	65
Figura 36: Mecanismo de graftização direta e oligomerização dos organosilanos na superfície da HNT.....	67
Figura 37: Micrografias de MET para os nanocompósitos preparados com a HNT modificada com organosilanos: (a) EPP/HNT-m C <sub>8</sub> -E (b) EPP/HNT-m C <sub>8</sub> -T (c) EPP/HNT-m C <sub>18</sub> -T e (d) EPP/HNT-m 2C <sub>18</sub> -T.....	69
Figura 38: Termogramas dos nanocompósitos obtidos com HNT modificada com organosilanos: (a) temperatura de fusão e (b) temperatura de cristalização.....	73
Figura 39: Espectros de DRIFT/FTIR: (a) HNT (b) HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-A (c) HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D (d) HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D (e) HNT-m [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D e (f) HNT-m 2[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D.....	74
Figura 40: A: curvas de TGA e DTG para a HNT pura e HNT modificada com líquidos iônicos e B: curvas de TGA e DTG para os líquidos iônicos puros. ....	76
Figura 41: Efeito da solvatação da acetona e do diclorometano na adsorção dos líquidos iônicos na superfície da HNT. ....	78
Figura 42: Representação do mecanismo de adsorção dos líquidos iônicos na superfície da HNT. ....	79
Figura 43: Micrografias de MET para os nanocompósitos preparados com a HNT modificada com líquidos iônicos: (a) EPP/HNT (b) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-A (c) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D (d) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D (e) EPP/HNT-m [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D e (f) EPP/HNT-m 2[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D.....	81
Figura 44: WAXD dos nanocompósitos obtidos com HNT modificada com LI: (a) EPP (b) EPP/HNT (c) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-A (d) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D (e) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D (f) EPP/HNT-m [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D e (g) EPP/HNT-m 2[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D.....	84
Figura 45: Micrografias de MEV dos nanocompósitos obtidos com HNT-m com LI: (a) EPP (b) EPP/HNT (c) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D (d) EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D. ....	85

Figura 46: Termogramas dos nanocompósitos obtidos com HNT modificada com líquidos iônicos: (a) temperatura de cristalização e (b) temperatura de fusão.....87

## LISTA DE TABELAS

Tabela I: Composições das amostras obtidas com os agentes compatibilizantes e resinas hidrocarbônicas preparadas em extrusora dupla rosca.....	35
Tabela II: Composições das amostras obtidas com o uso do misturador intensivo.....	36
Tabela III: Método de preparação da HNT-m com organosilanos. ....	37
Tabela IV: Líquidos iônicos e solventes utilizados na preparação da HNT-m.....	37
Tabela V: Propriedades Mecânico-Dinâmicas dos nanocompósitos de EPP. ....	53
Tabela VI: Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos de EPP obtidos diretamente em extrusora dupla rosca. ....	58
Tabela VII: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com o uso do misturador intensivo.....	60
Tabela VIII: Resultados da análise elementar da HNT não modificada e modificada com organosilanos. ....	64
Tabela IX: Resíduo dos organosilanos puros e teor de modificação da HNT com os organosilanos. ....	66
Tabela X: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de HNT-m com organosilanos. ....	71
Tabela XI: Propriedades térmicas dos nanocompósitos de HNT-m com organosilanos.....	72
Tabela XII: Resultados da análise elementar da HNT pura e modificada com líquidos iônicos. ....	75
Tabela XIII: Resíduo dos líquidos iônicos puros e teor de adsorção da HNT modificada com líquidos iônicos. ....	77
Tabela XIV: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de HNT-m com líquidos iônicos. ....	82
Tabela XV: Propriedades térmicas dos nanocompósitos de HNT-m com líquidos iônicos. ...	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>] –Tetrafluorborato de 1-n-decil-3-metilimidazólio

[C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] – Bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-n-decil-3-metilimidazólio

[C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] – Bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-n-octadecil-3-metilimidazólio

µm – micrômetros

A – Acetona

Å – angstrom

Al – alumínio

APDMES – 3-aminopropildimetiletoxisilano

APMDES – 3-aminopropilmetildietoisilano

APTES – 3-aminopropiltriatoxisilano

C<sub>18</sub> – Octadeciltrimetoxisilano

C<sub>8</sub> – Octiltriatoxisilano

Ca – cálcio

D – Diclorometano

E – Etanol

E' – módulo de armazenamento

EO – eteno-octeno

EO-g-MA – copolímero eteno-octeno graftizado com anidrido maleico

EPP – Copolímero Heterofásico de Polipropileno PP-PE

EPR – fase elastomérica eteno-propeno

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

G' – módulo de armazenamento

H – hidrogênio

HNT – haloisita

LI – líquidos iônicos

Li – lítio

LPA – laboratório de polímeros avançados

MA – anidrido maleico

MI – misturador intensivo

MMT – montmorilonita

$M_w$  – peso molecular ponderal médio

$\eta^*$  – viscosidade complexa

Na – sódio

nm – nanômetros

O – oxigênio

$OC_2H_5$  – grupo etóxi

$OCH_3$  – grupo metóxi

OH – hidroxila

OMMT – montmorilonita modificada organicamente

PA – poliamida

Pcb – partes por cem de borracha

PE – Polietileno

PEAD – polietileno de alta densidade

PHBV – poli(hidroxi butirato-co-hidroxi valerato)

PP – Polipropileno

PP-g-MA – polipropileno graftizado com anidrido maleico

R – resíduo

$R'$  – grupo organofuncional não hidrolisável

RH – resinas hidrocarbônicas

RHH – Resina hidrocarbônica 100% hidrogenada

RHP – Resina hidrocarbônica 90% hidrogenada

RMN-H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

SBS – estireno-butadieno-estireno

Si – silício

T – Tolueno

T<sub>10%</sub> – decomposição de 10% de massa

T<sub>50%</sub> – decomposição de 50% de massa

T<sub>C</sub> – temperatura de cristalização

T<sub>g</sub> – temperatura de transição vítrea

T<sub>m</sub> – temperatura de fusão

T<sub>P</sub> – temperatura de máxima taxa de degradação

## RESUMO

Neste trabalho foi investigado a influência de agentes dispersantes na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de copolímeros heterofásicos de PP-PE/HNT. Foram utilizadas duas estratégias para o preparo dos nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão. Na primeira estratégia, a preparação foi feita através de mistura física entre os componentes, na qual foram testados agentes compatibilizantes modificados com anidrido maleico (PP-g-MA e EO-g-MA) e resinas hidrocarbônicas (parcialmente ou totalmente hidrogenada). Na segunda estratégia, HNT foi modificada, antes da incorporação no copolímero, com organosilanos (com diferentes grupos hidrolisáveis ou tamanhos de cadeia) ou líquidos iônicos (com diferentes ânions e cátions ou tamanhos de cadeia). Os resultados mostraram que o uso de agentes compatibilizantes e resinas hidrocarbônicas promoveram a dispersão das partículas de HNT, sendo mais efetivos quando utilizados simultaneamente. Identificou-se que PP-g-MA dispersa HNT na matriz de PP, enquanto que o EO-g-MA dispersa as partículas dentro da fase elastomérica (EPR). Imagens de AFM mostraram que o uso do compatibilizante EO-g-MA dificultou a inclusão das cadeias do PP dentro da EPR, aumentando a resistência ao impacto a 23 °C. Com relação aos agentes dispersantes, organosilanos e líquidos iônicos, maior teor de modificação na superfície da HNT foi obtido com solventes de caráter apolar, promovendo uma dispersão mais eficiente das nanopartículas. O melhor balanço nas propriedades mecânicas foi alcançado pelo uso do organosilano e do líquido iônico com maior cadeia alquílica, aumentando o módulo elástico em 38% e 34%, sem perdas na resistência ao impacto a 23 °C.

## ABSTRACT

In this work, we investigated the influence of dispersion agents on the morphology and mechanical properties of the heterophasic ethylene-propylene copolymer/halloysite nanocomposites. Two strategies were used for the preparation of nanocomposites by melt mixing approach. In the first strategy, the preparation was done by physical mixing of the components, which two compatibilizers modified with maleic anhydride (PP-g-MA and EO-g-MA), and two hydrocarbon resins (partially or fully hydrogenated) were tested. In the second strategy, HNT was modified, prior to incorporation into the copolymer, with organosilanes (with different hydrolysable groups or chain sizes) or ionic liquids (with different anions and cations or chain sizes). The results showed the use of compatibilizing agents and hydrocarbon resins promoted better dispersion of the HNT particles, and more effectiveness is achieved when used simultaneously. It was identified that PP-g-MA disperses HNT particles within the PP matrix, while the EO-g-MA dispersed HNT particles inside the elastomeric phase (EPR). AFM images showed that the EO-g-MA hindered the inclusion of PP chains into EPR; increasing the impact resistance at 23 °C. Regarding to the dispersing agents, organosilanes and ionic liquids, higher modification degree, on the surface of HNT, was obtained with non-polar solvents, promoting a more efficient dispersion of nanoparticles. The best balance in mechanical properties has been achieved by the use of the organosilane and the ionic liquid with a higher alkyl chain, increasing the elastic modulus in 38% and 34%, with no loss in impact strength at 23 °C.

# 1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico nas áreas de ciência e engenharia permite o desenvolvimento de materiais com desempenhos superiores<sup>1</sup>. No caso dos polímeros, diversas pesquisas são realizadas com o intuito de se obter materiais com características e propriedades diferenciadas<sup>2</sup>. Dentre elas, destaca-se a obtenção de misturas entre dois polímeros em que o material resultante apresenta propriedades superiores aos polímeros originais<sup>3</sup>.

Inseridos neste contexto, encontram-se os copolímeros heterofásicos de PP-PE, os quais são obtidos em reator e foram desenvolvidos para suprir as limitações do polipropileno (PP) homopolímero<sup>4</sup>, que apesar de possuir alta rigidez, estabilidade térmica e dimensional apresenta baixa resistência ao impacto, especialmente a baixas temperaturas<sup>5</sup>. Os copolímeros heterofásicos são constituídos de fases elastoméricas de eteno-propeno (EPR), as quais estão dispersas na matriz de PP<sup>6</sup>. Essa fase elastomérica ao mesmo tempo em que atua como concentrador de tensão, aumentando a tenacidade da matriz polimérica, também acarreta em perda da rigidez do PP<sup>7</sup>. Conseguir manter o compromisso tenacidade/rigidez é um dos principais desafios na obtenção de materiais poliméricos<sup>8,9</sup>. Sendo assim, uma das alternativas para se conseguir um equilíbrio em tais propriedades é a incorporação de pequenas quantidades de nanopartículas (5% m/m ou menos) ao copolímero<sup>10</sup>.

Dentre as nanopartículas inorgânicas, a haloisita (HNT) tem sido muito empregada na obtenção de nanocompósitos poliméricos<sup>11</sup>. A HNT é um tipo de aluminossilicato 1:1 do grupo do caulim apresentando morfologia de nanotubos com comprimento na faixa de 1 a 15  $\mu\text{m}$ , diâmetro interno variando de 1 a 30 nm e diâmetro externo de 50 a 70 nm<sup>12</sup>. Em contraste com outras argilas, a maioria dos grupos aluminol está localizado no interior dos nanotubos da HNT, enquanto que na superfície externa encontram-se os grupos siloxano com alguns grupos silanol/aluminol localizados nas arestas e nos defeitos de superfície<sup>13</sup>.

Devido à presença desses grupos polares, a superfície da HNT é hidrofílica, o que resulta em uma baixa afinidade química com polímeros apolares (caráter hidrofóbico) como o PP<sup>14</sup>. Sendo assim, torna-se necessário o uso de agentes dispersantes cuja finalidade é melhorar a aderência interfacial polímero-argila, uma vez que o incremento nas propriedades está relacionado com o nível de dispersão da nanopartícula na matriz polimérica<sup>15</sup>.

Um dos agentes dispersantes mais empregados para melhorar a adesão interfacial polímero/argila são os polímeros graftizados com anidrido maleico<sup>16</sup>. Estes polímeros são

bifuncionais, ou seja, possuem grupos polares capazes de interagir com a superfície da argila, e cadeias apolares que interagem com a matriz polimérica<sup>17</sup>. Em conjunto com estes polímeros grafitizados, o uso de resinas hidrocarbônicas (RH) mostra-se uma alternativa eficaz para se atingir um melhor nível de dispersão das nanopartículas de argila<sup>18</sup>. Estas resinas hidrocarbônicas são polímeros de baixo peso molecular<sup>19</sup> e, que conseqüentemente, possuem baixa viscosidade permitindo que elas atuem como auxiliares de processamento favorecendo a separação dos nanotubos de haloisita.

Outra estratégia empregada para aumentar a interação entre o polímero e a argila é a modificação química da superfície da nanopartícula utilizando organosilanos<sup>20</sup> e líquidos iônicos<sup>21</sup>. A funcionalização do organosilano na argila ocorre por meio da interação do radical hidrolisável do silano com as hidroxilas superficiais da argila a partir de ligações covalentes, enquanto que o grupo orgânico do silano é capaz de interagir com as cadeias do polímero. O mesmo ocorre com os líquidos iônicos, com a diferença que estes interagem com a superfície da nanopartículas através de interações químicas como ligações de hidrogênio.

O objetivo deste trabalho é a melhoria das propriedades mecânicas do copolímero heterofásico de PP-PE, por meio da obtenção de nanocompósitos com HNT, visando ampliar sua faixa de aplicações, como na indústria automobilística. Para atingir este objetivo, agentes dispersantes foram empregados por meio de duas estratégias: mistura física e modificação química da haloisita. Na mistura física, utilizou-se agentes compatibilizantes e resinas hidrocarbônicas, individualmente ou em conjunto. A modificação química das partículas foi feita por ligação covalente utilizando-se organosilanos ou por interações moleculares com líquidos iônicos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. POLIPROPILENO

O Polipropileno (PP) tornou-se um dos termoplásticos mais utilizados a partir do desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta<sup>22</sup>, os quais possibilitaram a obtenção do PP isotático com estrutura semicristalina<sup>23</sup> apresentando boas propriedades térmicas e mecânicas<sup>24</sup>.

Essas propriedades em conjunto com a facilidade de processamento do PP, podendo ser moldado pelos métodos industriais de extrusão e injeção em larga escala, e o baixo custo o tornaram um dos principais *commodities* industriais. Outro atrativo para o uso do PP é a sua fácil reciclagem, sendo um requisito de fundamental importância para obter processos e produtos que sejam ambientalmente sustentáveis<sup>25</sup>

Contudo, o PP apresenta algumas desvantagens em suas propriedades físicas, como reduzida tenacidade<sup>26</sup>, que acabam limitando o seu uso em determinadas áreas de aplicação tais como nas indústrias automobilística, naval e aviação. Em função disso, diversas pesquisas são desenvolvidas de forma a atenuar essa desvantagem, sendo uma delas a obtenção de copolímeros pela adição de outras olefinas, usualmente eteno ou buteno, à matriz de PP<sup>27, 28</sup>.

A adição de eteno durante o processo de copolimerização leva à formação de um elastômero eteno-propeno, também chamado de borracha de eteno-propeno (EPR). A presença da EPR pode promover significativos aumentos na resistência do polímero à fraturas<sup>29</sup>. No entanto, para que uma maior tenacidade do polímero seja alcançada, diversos fatores devem ser levados em consideração como a quantidade de eteno a ser adicionada no processo de polimerização, assim como o tamanho, formato e a distribuição das partículas da EPR<sup>30</sup>.

Uma das formas de obtenção de copolímeros de eteno-propeno é o processo randômico, o qual utiliza monômeros líquidos como meio de polimerização e sendo empregadas concentrações de no máximo 7% em massa de eteno<sup>31</sup>. A estrutura deste tipo de copolímero é similar à do PP isotático, porém a regularidade da cadeia é interrompida, de forma aleatória, pela presença do eteno (comonômero). Como consequência, ocorre redução no ponto de fusão e na cristalinidade da matriz acarretando em melhoria da transparência e moderado aumento na resistência ao impacto a baixas temperaturas<sup>32</sup>.

Quando maiores quantidades de eteno são inseridas na cadeia polimérica têm-se a obtenção dos copolímeros heterofásicos ou copolímeros de impacto<sup>33</sup>. Eles são obtidos em

reatores em um processo híbrido conhecido como *Spheripol*. Nesse processo, primeiramente ocorre a produção do homopolímero de PP, em fase líquida, seguida da copolimerização em fase gasosa<sup>34, 35</sup>. Este processo pode ser visualizado na Figura 1, no qual inicialmente o catalisador e os monômeros são alimentados em um reator *loop* para homopolimerização. Após a saída dos reatores *loop*, a lama (*slurry*) PP/propileno é transferida para o reator da fase gás onde ocorre a copolimerização em fase gasosa gerando assim a fase elastomérica. Deste modo, os copolímeros de impacto são produzidos usando-se um reator de leito fluidizado de fase gasosa para a produção da borracha de etileno-propileno (EPR) nas esferas do homopolímero do primeiro reator<sup>36</sup>.

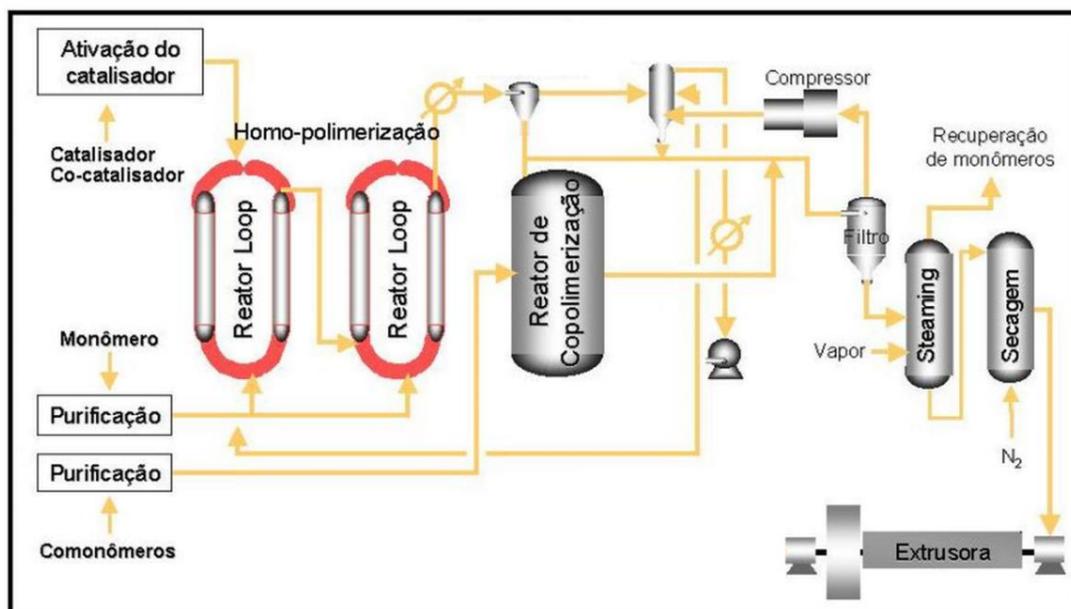


Figura 1: Processo *Spheripol*. Adaptado de LangHanz<sup>37</sup>.

Devido aos altos teores de eteno que são incorporados nesse processo sequencial, a fase elastomérica amorfa imiscível (EPR) encontra-se distribuída ao longo da matriz de PP (Figura 2). Sendo assim, as propriedades desses materiais irão depender diretamente da morfologia existente entre a fase contínua e a fase dispersa<sup>30</sup>. Em geral, as partículas de EPR aumentam a tenacidade do PP, devido a sua habilidade em dissipar grande quantidade de energia quando submetida à fratura<sup>38</sup>.

Além disso, durante o processo de polimerização dos copolímeros heterofásicos, devido à maior reatividade do etileno no meio reacional<sup>39</sup>, durante a formação da fase elastomérica também ocorre a formação de polietileno (PE) cristalino tanto dentro da EPR quanto ao longo

da matriz de PP (estruturas fibrilares). Estas estruturas fibrilares ricas em PE auxiliam na transferência de tensão da matriz para os domínios elastoméricos<sup>40</sup>.

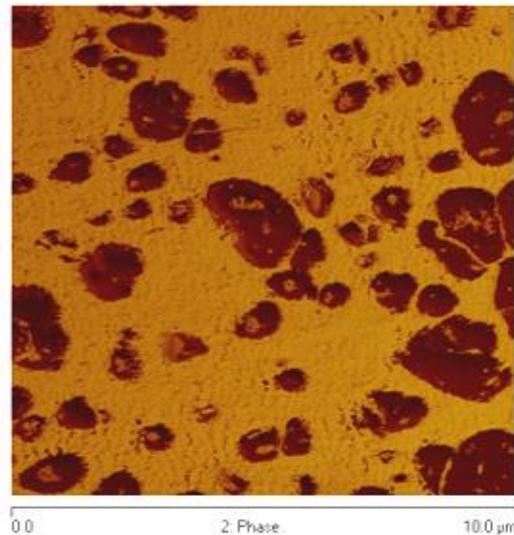


Figura 2: Micrografias de AFM (fase) do copolímero heterofásico PP-PE<sup>33</sup>.

Ao mesmo tempo em que a presença de domínios elastoméricos e estruturas fibrilares aumentam a resistência ao impacto da matriz de PP, também acarretam em reduções no módulo elástico e da resistência na ruptura, uma vez que, o alinhamento das cadeias do polímero é prejudicado. Dessa forma, a adição de nanopartículas inorgânicas pode promover um equilíbrio entre a rigidez/tenacidade no copolímero além de melhorar outras propriedades como estabilidade térmica<sup>41</sup> e dimensional<sup>42</sup>.

## 2.2. NANOCOMPÓSITOS

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos pode ser considerado uma pesquisa de interface química entre materiais orgânicos e inorgânicos<sup>43</sup>, a qual se tornou possível devido ao avanço das técnicas de síntese e da possibilidade de caracterização de materiais em escala nanométrica<sup>44</sup>.

Dessa forma, os nanocompósitos representam uma classe de materiais em que pelo menos duas substâncias combinadas passam a exibir propriedades únicas, que não são possíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Além disso, por definição os nanocompósitos são polímeros reforçados com partículas em que pelo menos uma de suas dimensões encontram-se na escala de 1-100 nm<sup>45</sup>.

Diversas nanopartículas que se enquadram neste requisito estão sendo utilizadas na obtenção de nanocompósitos poliméricos, como por exemplo partículas isodimensionais (três dimensões na ordem de nanômetros), tais como sílica e óxido de zinco<sup>46</sup>; fibrosas ou tubulares (duas dimensões em escala nanométrica: largura e espessura), tais como nanotubos de carbono<sup>47</sup> e nanofibras e por fim, partículas que apresentam somente uma dimensão (espessura) em nanômetros, como as argilas lamelares montmorilonita (MMT)<sup>48</sup> e hidróxidos duplos lamelares<sup>49-51</sup>.

A adição de pequenas quantidades dessas nanopartículas<sup>52</sup> (menores que 5% m/m) é suficiente para promover melhorias nas propriedades de matrizes poliméricas, mas para que isso ocorra é necessário haver uma boa interação polímero/nanopartícula. Essa interação depende de alguns fatores como tipo e teor da nanopartícula<sup>8</sup>, o uso de agentes de dispersão e a forma de obtenção dos nanocompósitos poliméricos, as quais podem ser de três formas: polimerização *in situ*<sup>53</sup>, intercalação em solução<sup>54</sup> ou processamento no estado fundido<sup>55</sup>. Dependendo, estes métodos podem ser combinados para se alcançar melhores níveis de dispersão das nanopartículas e conseqüentemente, maiores ganhos em propriedades<sup>56</sup>.

Dentre estes três métodos, o de intercalação no estado fundido é o mais utilizado, por ser o mais simples e econômico, além de dispensar o uso de solventes e ser compatível com processos industriais de extrusão e injeção<sup>57</sup>. Neste método, a nanopartícula é incorporada ao polímero fundido por meio de cisalhamento, o que reduz o tamanho das partículas promovendo a sua dispersão na matriz polimérica<sup>58</sup>.

As condições de processamento no estado fundido, tais como perfil de temperatura, razão de alimentação, tempo de residência, velocidade de rotação e configuração das roscas são fatores que influenciam na obtenção de uma dispersão adequada das nanopartículas e a formação de um nanocompósito<sup>59</sup>. Essas condições, quando otimizadas, podem aumentar o grau de dispersão e distribuição das partículas na matriz polimérica, como o uso de um maior número de elementos de mistura na configuração da rosca<sup>60</sup> ou o uso de alimentação lateral das nanopartículas quando o polímero já se encontra no estado fundido.

Contudo, mesmo com a otimização das condições de processo, o fator predominante para a dispersão de nanopartículas é o seu nível de interação com a matriz polimérica. Quando não há uma boa interação, a mistura entre os componentes é desfavorável termodinamicamente, o que leva a formação de aglomerados que podem reduzir as propriedades do nanocompósito<sup>61</sup>. Do contrário, quando uma boa dispersão é alcançada, as nanopartículas podem modificar

significativamente as propriedades da matriz, alterando o tamanho e a fração cristalina, a conformação da cadeia polimérica entre outras mudanças, que podem resultar em mecanismos adicionais de transferência de carga e dissipação de energia, potencializando sua capacidade de reforço<sup>62</sup>.

### 2.3. NANOPARTÍCULAS: MONTMORILONITA E HALOISITA

A maioria dos trabalhos publicados até o momento tem se referido a nanocompósitos de PP baseados em silicatos lamelares como a MMT<sup>63</sup>. Esta argila pertence ao grupo das esmectitas cuja estrutura é composta por duas lâminas tetraédricas de sílica, com uma lâmina central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas (Figura 3). A MMT possui estrutura em multicamadas, as quais estão unidas por interações fracas do tipo van der Waals e entre essas camadas estão presentes cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente. Esta nanoargila é muito utilizada em virtude de sua elevada razão de aspecto (comprimento/espessura), boa resistência mecânica (módulo de Young: 178 GPa) e boa capacidade de esfoliação (separação das camadas de argila)<sup>64</sup>.

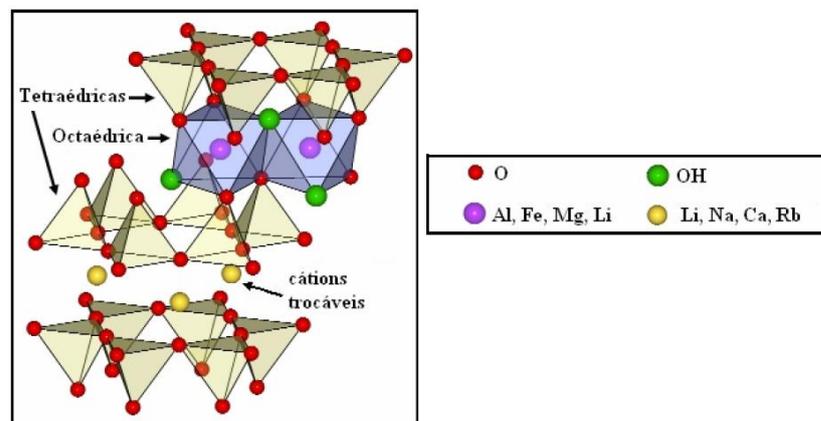


Figura 3: Estrutura química da MMT<sup>65</sup>

Essa capacidade de esfoliação da MMT aumenta a superfície de contato entre polímero/argila o que garante uma eficiente transferência da força aplicada a matriz para a nanocarga, o que leva a significativos incrementos nas propriedades finais do polímero. No entanto, essa capacidade de esfoliação em polímeros apolares como o PP só ocorre porque a

MMT sofre modificações químicas em sua superfície como a troca de íons  $\text{Na}^+$  por íons orgânicos, como sais de amônio quaternário (Figura 4).

Esse processo é chamado de organofilização, pois estes íons orgânicos possuem cadeias de hidrocarbonetos e outros grupos ligados, os quais conferem o caráter anfifílico de surfactante tornando a argila menos hidrofílica. Dessa forma, tanto a quantidade quanto o volume de cátion orgânico utilizado têm influência direta na interação polímero/argila<sup>66</sup>. Ao se expandir o espaço interlamelar da argila ocorre a diminuição da interação entre as camadas, facilitando a difusão e acomodação do polímero.

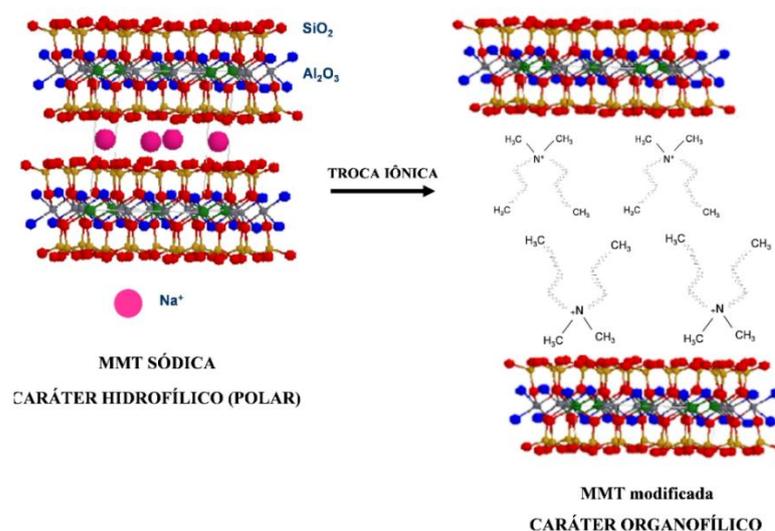


Figura 4: Modificação química da MMT<sup>67</sup>.

Outro argilomineral que têm sido utilizado como nanopartículas para polímeros são os nanotubos de haloisita (HNT). A HNT possui uma composição de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 0$  e  $2$ , para a forma desidratada (espaçamento basal  $d_{001} = 7 \text{ \AA}$ ) e forma hidratada (espaçamento basal  $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ ), respectivamente. A haloisita apresenta três formas polimórficas: multitubular, em placas ou em esferas, dependendo das condições de cristalização e dos depósitos onde é extraída. Como morfologia dominante semelhante a de nanotubos de carbono<sup>68</sup>, a estrutura cristalina da HNT tubular é formada por camadas enroladas, as quais são compostas por folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  e octaédricas de  $\text{AlO}_6$ <sup>69</sup>, o que a constitui em um aluminossilicato em camadas do tipo 1:1 (Figura 5a). De acordo com a literatura, os nanotubos podem apresentar-se longos e finos, curtos e grossos e emergentes de outros nanotubos (Figura 5b) com o comprimento variando de 1 a  $15 \mu\text{m}$ , diâmetro interno variando de 1 a  $30 \text{ nm}$  e diâmetro externo de  $50$  a  $70 \text{ nm}$ <sup>12</sup>.

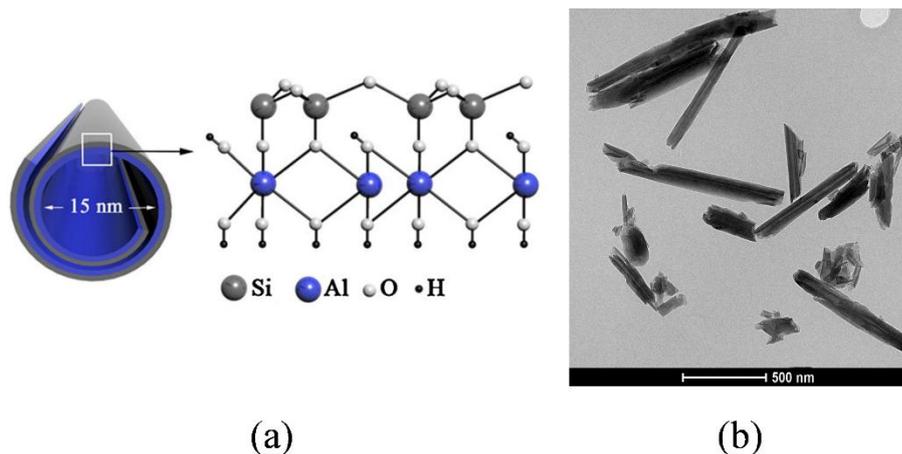


Figura 5: a) Estrutura da HNT<sup>13</sup> e b) imagem de MET representando os nanotubos de haloisita em suspensão.

Devido a sua morfologia tubular, a HNT possui duas diferentes superfícies: a superfície interna, na qual encontram-se os grupos aluminol (Al-OH) e a superfície externa que é predominantemente coberta por grupos siloxano (Si-O-Si) e alguns grupos silanol (Si-OH) e aluminol, os quais estão expostos nas bordas e defeitos dos nanotubos<sup>70</sup> (Figura 6). Conseqüentemente, a HNT apresenta baixa densidade de grupos hidroxilas em sua superfície o que altera o seu mecanismo de dispersão em matrizes poliméricas quando comparada a outras nanopartículas.

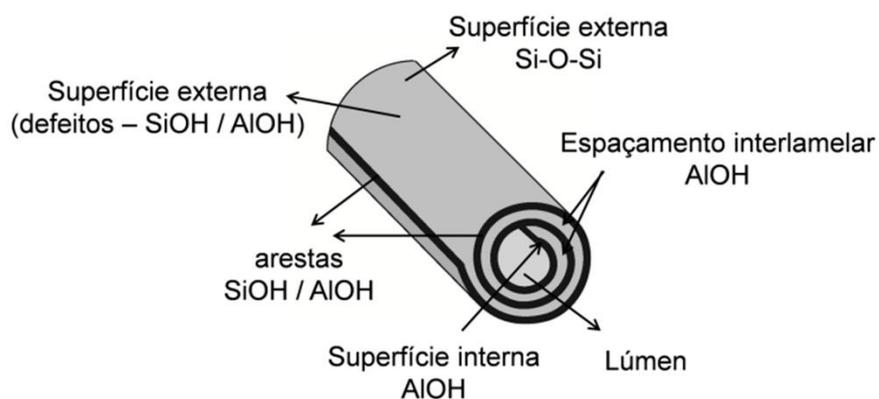


Figura 6: Grupos químicos presentes na estrutura interna e externa da HNT.

Nas argilas lamelares como a OMMT, em que as nanopartículas possuem modificadores orgânicos, o tipo de morfologia das nanopartículas ao longo da matriz polimérica é definido pelo fator entálpico do sistema, ou seja, a interação polímero/argila deve

ser maior que a interação modificador orgânico/argila. Se esta condição é atingida, as cadeias do polímero conseguem penetrar entre as camadas da argila levando a sua esfoliação. Para argilas tubulares como a HNT, em que não há necessidade das cadeias do polímero penetrarem entre suas camadas, uma boa dispersão pode ser mais facilmente obtida com o auxílio de forças de cisalhamento durante o processamento dos nanocompósitos pela quebra dos aglomerados de nanotubos<sup>71, 72</sup>.

Contudo, devido à presença desses grupos polares na superfície, a HNT é uma nanopartícula polar e somente o uso das forças de cisalhamento não é suficiente para se atingir uma dispersão homogênea em matrizes apolares<sup>13</sup>. Dessa forma, assim como na MMT, a superfície da HNT também necessita ser modificada para aumentar sua força de adesão interfacial com as cadeias poliméricas para a obtenção de nanocompósitos com propriedades melhoradas. Outra estratégia, largamente empregada para aumentar a adesão interfacial entre HNT e poliolefinas é o uso de agentes compatibilizantes<sup>73</sup>.

## 2.4. AGENTE COMPATIBILIZANTE

As propriedades dos nanocompósitos, em matrizes poliméricas apolares, dependem do uso de um agente compatibilizante que atuará como uma ponte nas interações argila-matriz<sup>74</sup>. Dessa forma, o objetivo da compatibilização é obter uma dispersão estável que conduza a uma morfologia específica que melhore as propriedades do polímero<sup>75</sup>.

Os agentes compatibilizantes são obtidos pela modificação de poliolefinas com grupos reativos por meio de reações em solução e no estado fundido, as quais são realizadas utilizando-se peróxidos (que geram radicais livres) ou catalisadores para adicionar moléculas com grupos polares na cadeia polimérica. Dentre os grupos reativos que podem ser utilizados para a obtenção de agentes compatibilizantes são: anidrido maleico (MA), dietilmaleato<sup>76</sup>, ácido acrílico, ácido itacônico<sup>77</sup>, metacrilato de glicidila<sup>78</sup>, ácido fumárico e também organosilanos.

Dal Castel e colaboradores<sup>79</sup>, com o intuito de alcançar um maior nível de dispersão das partículas de argila, testaram o uso de viniltrióxido (VTES) na obtenção de nanocompósitos de PP/OMMT (5% m/m). De acordo com os resultados, um maior nível de dispersão das partículas de argila (16,5% e 17,7%) foi obtido pela adição de 10 e 20% m/m de PP-g-VTES respectivamente, quando comparados à amostra não compatibilizada. Os

resultados também mostraram que ocorreu redução da espessura das partículas e consequentemente, aumento de sua razão de aspecto (comprimento/espessura).

Para nanocompósitos de PP/MMT o agente compatibilizante mais utilizado ainda é o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), devido às ligações de hidrogênio formadas entre os grupos polares do anidrido maleico com os grupos hidroxilas (-OH) da superfície da argila<sup>80</sup>. Contudo, para que um nível adequado de dispersão das partículas de argila seja alcançado, deve-se conhecer o mecanismo pelo qual esse processo ocorre, o qual depende das características do PP-g-MA, como peso molecular e concentração de anidrido maleico graftizado.

Perrin-Sarazin e colaboradores<sup>81</sup> estudaram a dispersão de argila em nanocompósitos de PP/MMT utilizando PP-g-MA com diferentes características: um com baixo peso molecular ( $M_w$ ) e alto teor de modificação com grupos MA (%MA) e outro com maior peso molecular e menor teor de modificação. Os autores observaram que quanto maior o %MA e mais baixo for  $M_w$  do PP-g-MA, maior será a interação com a superfície da argila e menor será a interação com a cadeias do PP. Consequentemente, a morfologia produzida será intercalada (mais fácil a difusão do PP-g-MA entre as camadas da MMT). Do contrário, quando é utilizado o PP-g-MA de maior  $M_w$  e com menor %MA, a morfologia será parcialmente intercalada, mas com algumas lamelas individuais de argila (esfoliação) dispersas na matriz polimérica, devido ao aumento na interação com as cadeias do PP (maior entrelaçamento).

Outra estratégia que tem sido empregada na obtenção de nanocompósitos de PP é a combinação de dois diferentes compatibilizantes, por exemplo, PP-g-MA e um organosilano. Santos e colaboradores<sup>82</sup> testaram o uso de PP-g-MA e octadeciltrimetoxisilano na esfoliação da argila OMMT (2% m/m) em nanocompósitos de PP. O uso dos agentes compatibilizantes promoveram melhor dispersão das partículas de argila, quando comparado ao nanocompósito não compatibilizado. Este efeito foi superior pelo uso de um híbrido de 1,5%PP-g-MA + 0,5%organosilano, o qual promoveu a completa esfoliação da argila no polímero. Contudo, devido ao baixo peso molecular do organosilano, adicionais incrementos nas propriedades mecânicas não foram alcançados.

Poucos são os trabalhos encontrados sobre o uso de PP-g-MA como agente compatibilizante em nanocompósitos de PP/HNT<sup>83</sup>. Lecouvet e colaboradores<sup>84</sup> investigaram o uso do PP-g-MA como compatibilizante na presença ou não de extrusão assistida por água. A presença do compatibilizante promoveu uma redução dos aglomerados da HNT, mas uma dispersão mais homogênea dos nanotubos só foi obtida quando o nanocompósito

compatibilizado foi preparado com injeção de água no sistema. Este resultado foi atribuído à presença da água, que devido à alta compressão dentro do cilindro de extrusão, permaneceu líquida, criando uma suspensão aquosa capaz de promover uma distribuição uniforme da HNT. Somado a isso, a água pode ter promovido a hidrólise dos grupos anídrido do PP-g-MA em diácidos carboxílicos, o que aumentou o número de ligações de hidrogênio com os grupos siloxano presentes na superfície da HNT.

Demori e colaboradores<sup>73</sup> depositaram uma patente em que 2 tipos de PP-g-MA foram utilizados na obtenção de nanocompósitos de PP com diferentes concentrações de HNT. Os melhores resultados foram obtidos para as amostras preparadas com a concentração intermediária de 5 pcb (partes por cem de borracha) de HNT. Com relação as propriedades mecânicas, o uso do compatibilizante com menor %MA promoveu o maior aumento no módulo elástico (43%) sem ocasionar perdas na resistência ao impacto. Já para a estabilidade térmica, o maior incremento foi obtido quando o PP-g-MA com maior %MA foi utilizado.

Além do PP-g-MA, o uso de um compatibilizante elastomérico também tem sido empregado na obtenção de nanocompósitos para auxiliar no aumento da dispersão de nanopartículas. No entanto, este tipo de compatibilizante é mais utilizado em blendas poliméricas, pois simultaneamente é capaz de atuar no aumento da miscibilidade entre as fases quanto aumentar a tenacidade do sistema<sup>85</sup>.

Wahit e colaboradores<sup>86</sup> testaram o uso de um copolímero de eteno-octeno (EO) como agente compatibilizante em nanocompósitos de poliamida e polipropileno (PA6/PP – 30/70) com 4% m/m de OMMT. Eles observaram que para o sistema contendo apenas argila, ocorreu aumento na rigidez da blenda ao mesmo tempo que a tenacidade reduziu. Para o sistema contendo apenas o compatibilizante, o efeito foi contrário, redução da rigidez com aumento da tenacidade. Ao preparar o nanocompósito compatibilizado, este mostrou-se mais rígido e mais tenaz quando comparado a blenda pura.

Em outro trabalho<sup>87</sup>, foi avaliado o uso do mesmo compatibilizante (EO), com e sem graftização com anídrido maleico, também em nanocompósitos de PA6/PP. A tenacidade dos nanocompósitos aumentou com o aumento da concentração do compatibilizante, independente de ser ou não graftizado com MA. No entanto, o aumento mais significativo, seis vezes maior em relação ao sistema PA6/PP/OMMT, foi obtido quando 20% m/m do compatibilizante graftizado (EO-g-MA) foi utilizado.

Os compatibilizantes elastoméricos não influenciam apenas na tenacidade de polímeros, pois dependendo da sua polaridade podem também influenciar na dispersão e localização de nanopartículas em blendas poliméricas. Bagheri-Kazemabad<sup>16</sup> e colaboradores compararam o uso de dois agentes compatibilizantes: PP-g-MA (8-10 %MA) e EO-g-MA (0,5 %MA). Esta comparação foi feita em uma blenda de PP com um copolímero eteno-octeno, na proporção 3:1, com 4 pcb de OMMT. Eles observaram, baseados em estimações termodinâmicas, que a localização preferencial da argila será na fase que tiver melhor compatibilidade com o agente compatibilizante empregado.

Dessa forma, na obtenção de nanocompósitos de copolímeros heterofásicos de PP-PE, além do uso de compatibilizantes como o PP-g-MA, que apresentam afinidade com a matriz de PP, também torna-se interessante avaliar o efeito de um compatibilizante que tenha maior interação pela fase elastomérica (Figura 7).

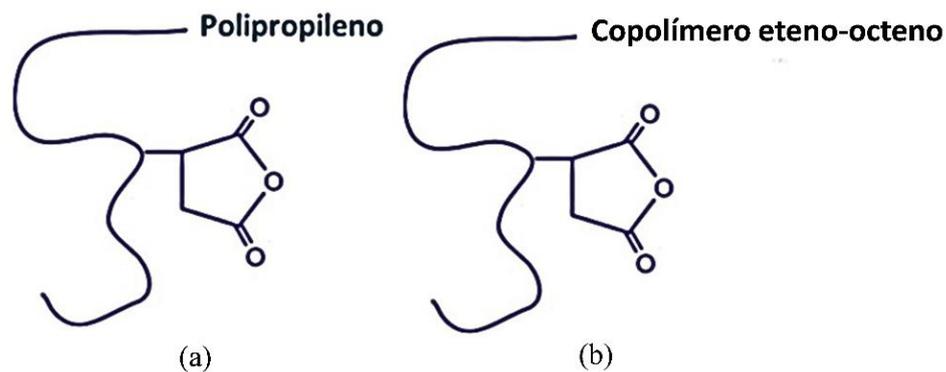


Figura 7: Agentes compatibilizantes: (a) PP-g-MA e (b) EO-g-MA.

Mesmo utilizando-se de estratégias como o emprego de agentes compatibilizantes obter nanocompósitos com um nível adequado de nanopartículas dispersas ainda tem-se mostrado um grande desafio. Em razão disso, neste trabalho o uso de resinas hidrocarbônicas, na presença ou não de agentes compatibilizantes, foram testadas para avaliar o seu efeito na dispersão das partículas de HNT na matriz do copolímero.

## 2.5. RESINAS HIDROCARBÔNICAS

Resinas hidrocarbônicas são polímeros de baixo peso molecular produzidas por polimerização ou copolimerização catalítica<sup>19</sup> entre dois monômeros insaturados, os quais podem ser provenientes de hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos de frações purificadas do petróleo C<sub>5</sub> e C<sub>9</sub>, respectivamente<sup>88</sup>.

As resinas C<sub>5</sub> são obtidas a partir de monômeros constituídos de moléculas alifáticas, lineares ou cíclicas, contendo em sua cadeia 5 átomos de carbono. A estrutura dessas resinas pode ser comparável às resinas terpênicas<sup>89,90</sup>. Alguns exemplos dessas moléculas podem ser visualizados na Figura 8.

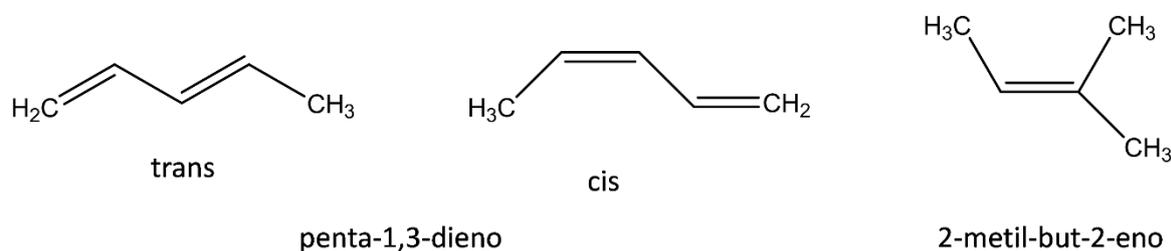


Figura 8: Moléculas provenientes de frações C<sub>5</sub>.

As resinas hidrocarbônicas provenientes de frações C<sub>9</sub> são empregadas para obtenção de resinas aromáticas<sup>91</sup>, as quais são obtidas a partir de monômeros do indeno e de derivados do estireno<sup>92</sup> (Figura 9).

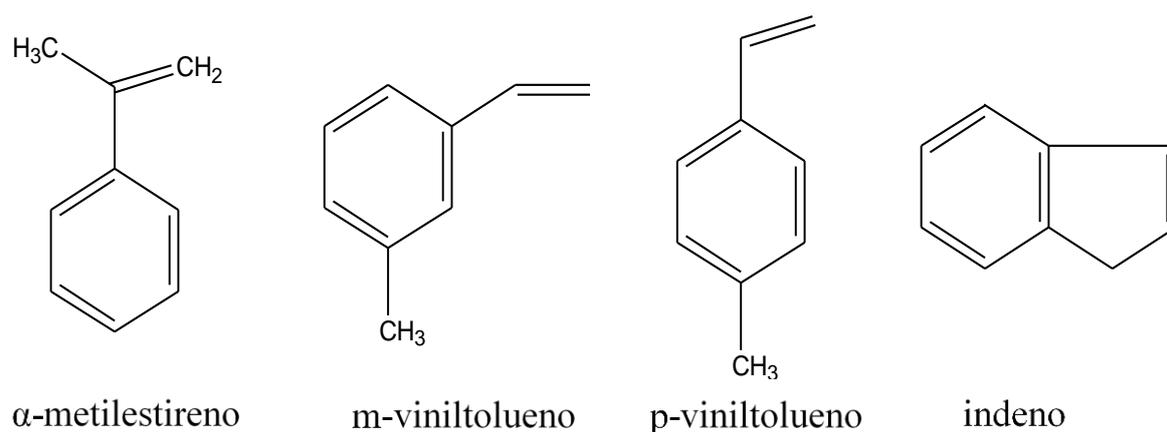


Figura 9: Monômeros de indeno e derivados do estireno.

A estrutura química da resina hidrocarbônica C<sub>9</sub> é mostrada na Figura 10, após o processo de polimerização que ocorre nas duplas ligações existentes na parte alifática dos monômeros.

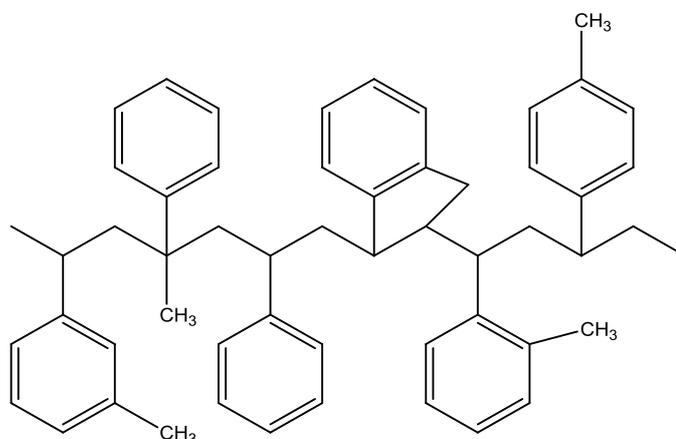


Figura 10: Estrutura química da Resina hidrocarbônica C<sub>9</sub>.

Essas resinas possuem como característica uma alta rigidez, a qual é ocasionada tanto pela presença do monômero de indeno quanto pelos grupos metila, presentes no anel aromático (viniltolueno) e na cadeia principal ( $\alpha$ -metilestireno), os quais geram impedimento estérico dificultando a rotação dessas moléculas.

Dessa forma, quando incorporadas a outros materiais, estas resinas promovem melhorias em diversas propriedades, tais como aumento na rigidez, transparência e menor permeabilidade a gases e ao vapor d'água<sup>93</sup>. Tais melhorias ocorrem devido à estrutura amorfa dessas RHs e às altas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), na faixa de 30 a 80 °C<sup>94</sup>.

### 2.5.1. Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas

As resinas hidrocarbônicas, dependendo do tipo de aplicação desejada, podem passar por um processo de hidrogenação que leva a perda total ou parcial de suas insaturações ao longo da cadeia principal e de seus anéis aromáticos<sup>92</sup>. Nesse processo, primeiramente são hidrogenadas as duplas ligações terminais da cadeia alifática para somente depois ocorrer a hidrogenação dos anéis aromáticos (Figura 11). A perda de insaturações promove às resinas hidrocarbônicas maior estabilidade térmica e melhores propriedades óticas<sup>95</sup>.

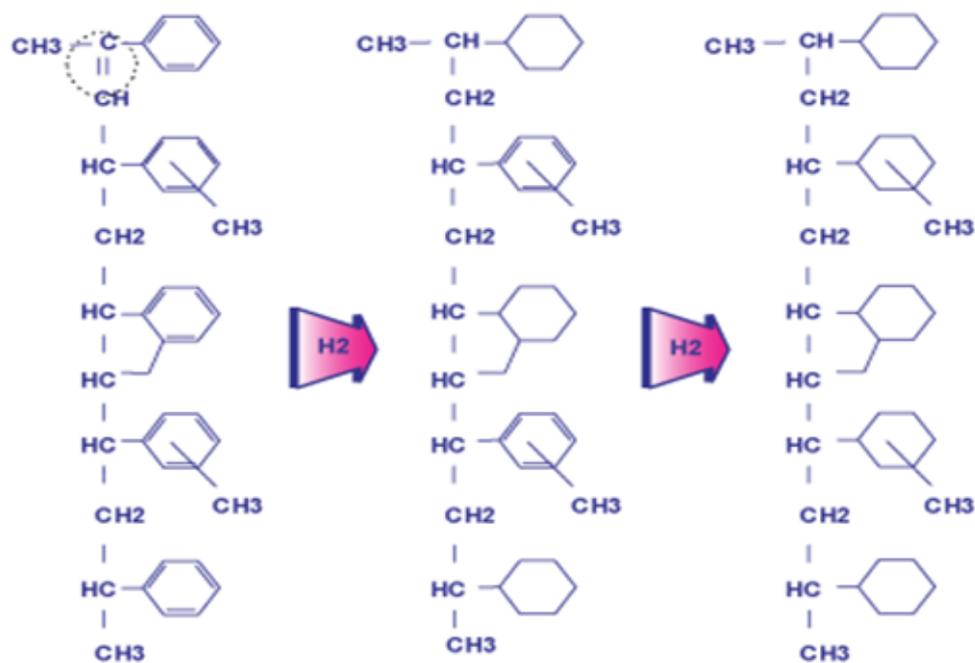


Figura 11: Sequência de hidrogenação das duplas ligações nas resinas hidrocarbônicas<sup>96</sup>.

### 2.5.2. Aplicações das resinas hidrocarbônicas

O maior campo de aplicação das RH está na indústria de adesivos hot-melt<sup>97</sup> e adesivos sensíveis a pressão (PSAs)<sup>98</sup>. Nesses casos, juntamente com um polímero base, normalmente compostos borrachosos, a resina hidrocarbônica auxilia no processo de *tack* (aderência) aumentando a força de arrancamento do adesivo<sup>99</sup>. Kim e colaboradores<sup>100</sup>, ao utilizar uma resina hidrocarbônica 70% hidrogenada, obtiveram melhores propriedades de *tack* para adesivos a base de SBS (estireno-butadieno-estireno).

Na literatura, poucos são os trabalhos encontrados sobre o uso de resinas hidrocarbônicas em poliolefinas, especialmente na obtenção de nanocompósitos. Dentre estes trabalhos, destacam-se aqueles produzidos pelo grupo de Cimmino e colaboradores, nos quais foram avaliados os efeitos de RH na morfologia e propriedades finais do polímero, sendo os principais trabalhos descritos a seguir:

Uma mistura 80:20 de PP com um *masterbatch* contendo 50% de PEAD (polietileno de alta densidade) e 50% de uma RH 100% hidrogenada foi avaliada<sup>92</sup>. Através da análise das curvas de  $\tan \delta$ , foi concluído que a RH apresentou miscibilidade com a fase amorfa do PP, pois apenas o pico da temperatura de transição vítrea do PP deslocou-se para valores maiores.

O mesmo comportamento também foi observado quando a RH foi adicionada a um copolímero randômico de PP com 3% em massa de etileno<sup>101</sup>.

Em outro trabalho, diferentes concentrações de uma resina hidrocarbônica hidrogenada, com temperatura de transição vítrea de 82°C, foi testada. Valores do módulo elástico foram obtidos com aumentos de até 240%, comparado ao polímero puro, quando a máxima concentração da resina hidrocarbônica (30% m/m) foi empregada. Além disso, também foi observado uma redução de 40% na permeabilidade ao vapor d'água pelo uso de 10% em massa da resina hidrocarbônica<sup>102</sup>.

Para a obtenção de nanocompósitos de PP, amostras com 3% de uma argila sódica e 10% em massa de uma resina hidrocarbônica (modificada com grupos ácidos e hidroxilas para aumentar a interação com a superfície da argila) foram preparadas em câmara de mistura. De acordo com resultados, a presença da resina hidrocarbônica auxiliou na dispersão da argila, o que aumentou significativamente a estabilidade térmica da matriz polimérica<sup>18</sup>.

Na sequência deste trabalho, outro foi publicado utilizando-se uma argila organofílica (3% m/m) com o mesmo tipo e concentração da resina hidrocarbônica citada anteriormente. Testes de permeabilidade ao vapor d'água mostraram que o uso da resina hidrocarbônica reduziu em 23% esta propriedade quando comparada ao polímero puro. Contudo, uma redução ainda mais significativa de 75% foi alcançada quando a resina hidrocarbônica foi adicionada ao nanocompósito com a argila organicamente modificada<sup>103</sup>.

A partir desses trabalhos é possível visualizar os efeitos de resinas hidrocarbônicas sobre as propriedades do polipropileno, desde o aumento da sua rigidez, redução da permeabilidade ao vapor d'água até o auxílio na esfoliação das partículas de argila.

Devido a essas potencialidades, o grupo de pesquisa LPA (Laboratório de Polímeros Avançados) depositou uma patente<sup>104</sup> em que uma resina hidrocarbônica 100% hidrogenada foi utilizada para auxiliar na dispersão da argila OMMT em uma matriz de PP. Neste estudo, os nanocompósitos de PP foram preparados em duas sequências de misturas. Na primeira, pré-misturas de argila, agente compatibilizante e resina hidrocarbônica foram obtidas, utilizando-se um misturador intensivo. Na segunda sequência, estas pré-misturas foram incorporadas ao PP em extrusora dupla rosca. Através deste estudo, concluiu-se que a mistura prévia entre a argila organicamente modificada (OMMT), compatibilizante e a resina hidrocarbônica levou a um maior nível de esfoliação das lamelas de argila e, conseqüentemente, aumentos mais significativos no módulo elástico e redução na permeabilidade ao oxigênio foram alcançados.

A partir desses resultados, torna-se interessante avaliar o efeito de resinas hidrocarbônicas tanto na dispersão de outras nanopartículas como a HNT quanto sobre as propriedades de outras matrizes poliméricas como os copolímeros heterofásicos de PP.

## **2.6. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE ARGILOMINERAIS**

A pesquisa para a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos<sup>105</sup>, aumentou consideravelmente no últimos anos, constituindo-se assim em uma alternativa para a obtenção de compostos com habilidade para o desempenho de diferentes funções<sup>106</sup>. Dentre as metodologias disponíveis para a síntese de materiais híbridos podem ser destacadas: imobilização do grupo com a funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente<sup>107</sup> e a adsorção de espécies orgânicas nos poros ou interior de um suporte<sup>21</sup>. O mecanismo de modificação da matriz inorgânica será determinado pelo tipo da estrutura química do agente modificador orgânico.

O objetivo do uso de tais metodologias é a obtenção de materiais já conhecidos, mas com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica, como alta estabilidade térmica e boa resistência mecânica com as propriedades do grupo orgânico. O material, assim sintetizado, reflete na sua capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas e polímeros.

Dentre os agentes modificadores de argilas, os organosilanos e, mais recentemente, os líquidos iônicos tem recebido muita atenção. Na literatura encontram-se disponíveis diversos trabalhos que abordam os seus mecanismos de modificação, mas observa-se uma maior ênfase na pesquisa voltada para a argila MMT e alguns poucos envolvendo a HNT.

### **2.6.1. Organosilanos**

Os organosilanos destacam-se dentre os compostos utilizados na modificação de nanopartículas. Os organosilanos são compostos químicos à base de silício capazes de atuar como agentes de acoplamento devido a sua característica bifuncional, ou seja, possuem reatividade orgânica e inorgânica na mesma molécula. A estrutura molecular do silano é  $(RO)_3Si-(CH_2)_n-R$ <sup>20</sup> (Figura 12), onde RO representa o grupo hidrolisável (radical alcóxi) como

metóxi (OCH<sub>3</sub>) ou etóxi (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) e R' é o grupo organofuncional não hidrolisável responsável pela interação entre o elemento de reforço e a matriz polimérica.

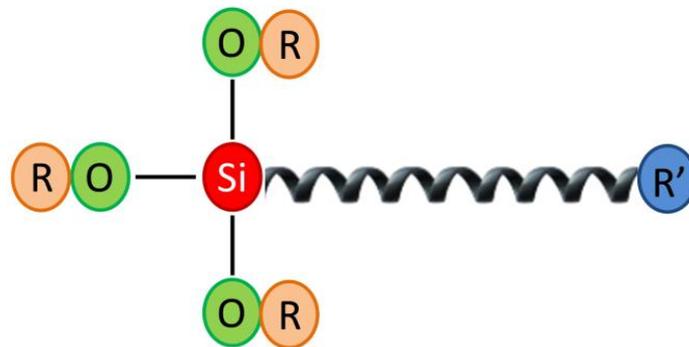


Figura 12: Estrutura genérica de um organosilano.

O organosilano é capaz de estabelecer uma interface entre o substrato inorgânico (vidro, metal, mineral) e o material orgânico (polímero, revestimento, adesivo) possibilitando uma maior interação entre eles. Esse processo ocorre através da formação de ligações covalentes entre os grupos hidrolisáveis do silano com o material inorgânico, enquanto o grupo organofuncional estabelece uma interação com o material orgânico. A Figura 13 apresenta um esquema de ligação entre o silano e as hidroxilas superficiais do mineral e a interação entre o silano e uma matriz polimérica.

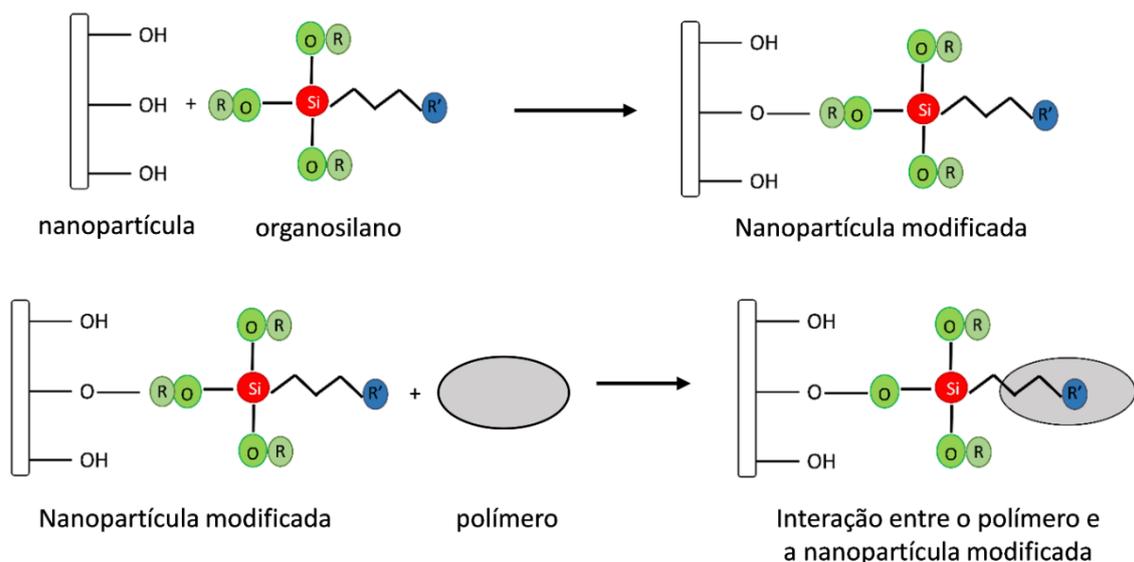


Figura 13: Reação entre o organosilano e as hidroxilas superficiais de um argilomineral, com subsequente interação do polímero com a nanopartícula modificada.

Na modificação de partículas inorgânicas com organossilanos, dois mecanismos reacionais podem ocorrer: graftização e oligomerização<sup>108</sup> e, dependendo das condições do meio, o equilíbrio da reação pode promover o favorecimento de um mecanismo em relação ao outro.

Antes do processo de graftização e/ou oligomerização do organossilano, na modificação da superfície de nanopartículas, primeiramente ocorre, em presença de água, a hidrólise parcial ou completa dos grupos alcóxi com a formação dos grupos silanol. Nesta etapa do processo, pode ocorrer a hidrólise parcial ou total dos grupos alcóxi Figura 14. A reação de hidrólise promove a eliminação de moléculas de álcool, podendo ser metílico ou etílico, dependendo do grupo alcóxi presente. O mecanismo de graftização ocorrerá pela reação direta dos grupos silanol com as hidroxilas presentes na superfície das argilas.

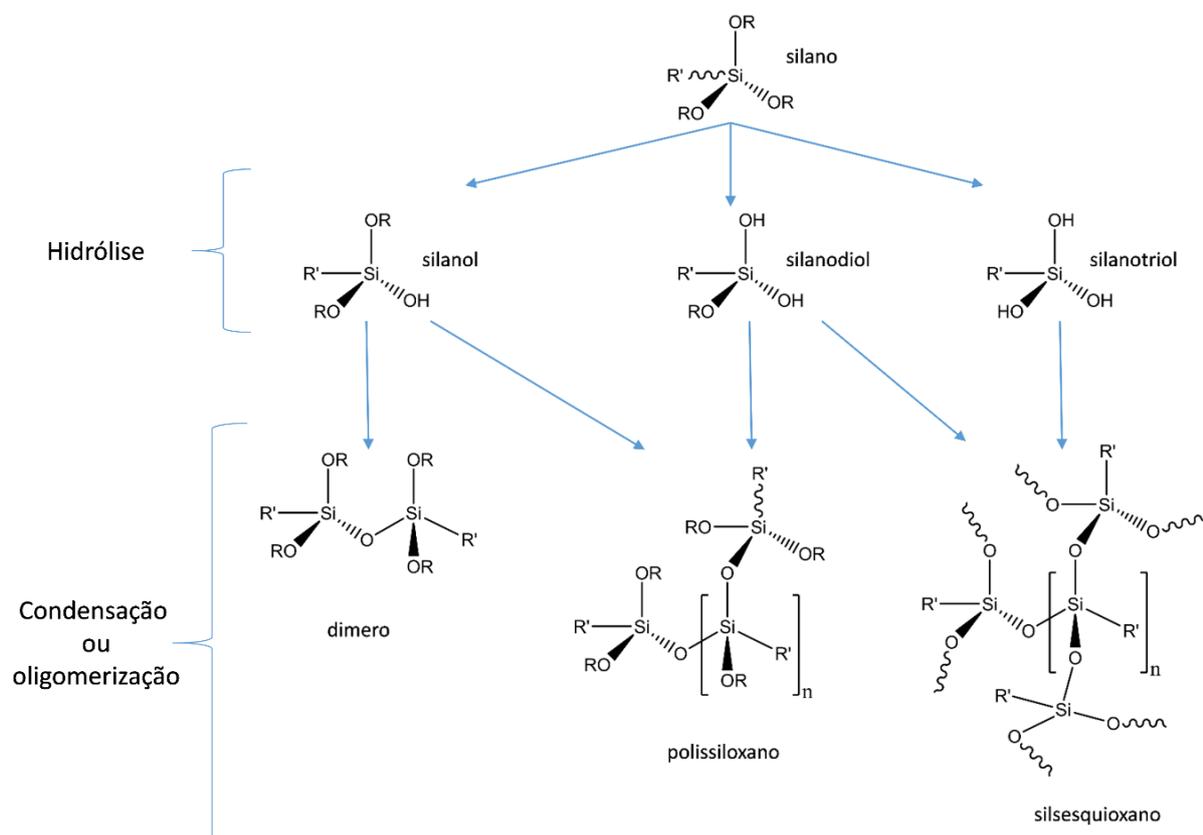


Figura 14: Subprodutos gerados por reação de hidrólise e condensação entre os silanos. Adaptado de Oliveira<sup>109</sup>.

No mecanismo de oligomerização; dependendo da quantidade de água presente no meio reacional, a qual pode ser proveniente de solventes ou estar adsorvida na própria superfície das argilas; os grupos silanol podem reagir com os silanóis já aderidos à superfície da argila ou podem sofrer reação de condensação com outras moléculas de silano hidrolisadas formando oligômeros ou polímeros (polissiloxanos e silsesquioxanos) também chamada de estrutura *cross-linked*<sup>69</sup> Figura 14. A reatividade dos silanos diminui com a formação dos oligômeros<sup>110</sup>, os quais podem tornar-se insolúveis no meio reacional, precipitando-se na solução ao invés de ligarem-se à nanopartícula.

As reações de hidrólise e condensação do silano, além da quantidade de água<sup>111</sup>, também são influenciadas por outros fatores como: natureza do grupo hidrolisável<sup>112</sup> e do grupo organofuncional do silano<sup>113</sup>, pH<sup>114</sup>, temperatura<sup>115</sup>, concentração de silano<sup>116</sup> e natureza do solvente<sup>117</sup>.

#### 2.6.1.1. **Presença de água no meio reacional**

A funcionalização do organosilano na argila pode ocorrer em meio anidro ou aquoso<sup>118</sup>. Em meio anidro, a funcionalização ocorre via graftização direta dos organosilanos com as hidroxilas presentes na superfície da argila. Nesta reação é necessário o uso solventes secos e a máxima eliminação do excesso de água adsorvida na superfície da argila<sup>119</sup>. A modificação da argila em meio aquoso promove um excesso de hidrólise dos silanos o que favorece o processo de condensação entre eles, impedindo que esses grupos hidrolisados reajam com as hidroxilas existentes na superfície da argila.

No trabalho de Yuan e coautores<sup>69</sup> foi reportado que, durante a modificação da HNT com 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES), além da graftização direta do silano na superfície da nanopartícula, também ocorre oligomerização do silano pela presença de água no meio reacional.

### 2.6.1.2. Efeito estérico do grupo alcóxi

A taxa de hidrólise depende do grupo alcóxido ligado ao átomo de silício. Quanto mais volumoso e ramificado são os grupos ou maiores são as cadeias lineares do alcóxido, maior é a dificuldade de acesso ao átomo de silício e mais lenta será a reação<sup>20</sup>.

Kang e colaboradores<sup>116</sup> investigaram o processo de hidrólise de aminosilanos (3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-aminopropiltrióxissilano) em soluções de água/acetona, através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H) pelo monitoramento da alteração na intensidade do pico do grupo alquil, proveniente do álcool de eliminação, em função do tempo. Eles observaram que a hidrólise do 3-aminopropiltrióxissilano (grupo etóxi) é muito mais lenta que para o 3-aminopropiltrimetoxissilano (grupo metóxi) e eles atribuíram este resultado em razão do maior impedimento estérico do grupo etila.

Pohl e coautores<sup>120</sup> avaliaram o processo de hidrólise de silanos vinílicos, também em soluções de água e acetona, e mostraram que as taxas cinéticas relacionadas com a hidrólise de grupos etóxi são menores quando comparadas aos homólogos metóxi.

### 2.6.1.3. Efeito do solvente

A natureza do solvente interfere significativamente no mecanismo reacional de modificação de partículas inorgânicas, pois a capacidade de solvatação das espécies dependem da polaridade, momento de dipolo e a disponibilidade de prótons lábeis no solvente<sup>121</sup>.

Solventes polares solvatam mais eficientemente espécies polares como os argilominerais. O momento de dipolo determina a extensão na qual a carga de uma espécie pode ser sentida por espécies vizinhas. A disponibilidade de prótons lábeis (solventes próticos) determina a força de solvatação através do estabelecimento de ligações de hidrogênio. Essas ligações formam uma barreira de proteção ao redor dos grupos reativos da superfície da nanopartículas o que dificulta a sua reação com outras moléculas disponíveis no meio reacional<sup>122</sup>.

A diminuição de reatividade desses grupos pode ocasionar uma redução da quantidade de graftização do silano na superfície da nanopartícula. No caso de solventes apolares, a falta de capacidade de solvatação facilita a enxertia do silano e, conseqüentemente, a sua concentração poderá ser maior.

Su e colaboradores<sup>122</sup> comprovaram este efeito ao avaliar a influência de solventes apolares e polares-próticos no teor de graftização de aminosilanos na modificação da MMT sódica. Para as amostras preparadas com etanol e isopropanol o teor de graftização obtido foi de 13,3 e 16,6%, respectivamente. Já as amostras preparadas com ciclohexano e tolueno o teor obtido foi de 17,4 e 17,8%, respectivamente. Eles atribuíram esta diferença às constantes dielétricas dos solventes utilizados, que para o etanol e tolueno são 24,6 e 2,4, respectivamente. Para solventes próticos com alta constante dielétrica ocorre a formação de fortes ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes na MMT, dessa forma, existe uma concorrência entre a aproximação do silano e do solvente a estes grupos reativos. Somado a isso, no caso de aminosilanos, também ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre o solvente e o silano o que dificulta ainda mais a sua aproximação ao argilomineral.

Comportamento semelhante também foi observado por Sharma e colaboradores<sup>123</sup> em que uma maior enxertia de organosilanos, na síntese de materiais mesoporosos, foi obtido quando a reação foi conduzida em solventes não polares.

Outro fator que têm influência no teor de modificação de nanopartículas com organosilanos é o número de grupos hidrolisáveis presente em sua estrutura. Nik e coautores<sup>112</sup> investigaram a modificação de zeólitas, em diferentes solventes, utilizando 3 aminosilanos contendo 3, 2 e 1 grupos etóxi hidrolisáveis: 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), 3-aminopropilmetildietoxissilano (APMDES) e 3-aminopropildimetiletoxissilano (APDMES) (Figura 15). De acordo com os resultados obtidos, por análise termogravimétrica e RMN de sílcio, o maior teor de graftização foi alcançado pelo uso do aminosilano com 3 grupos alcóxido e quando a modificação foi realizado com tolueno.

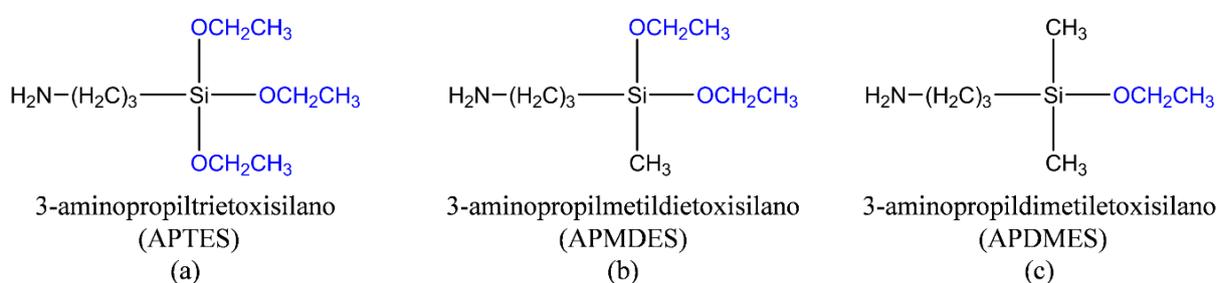


Figura 15: Aminosilanos com diferentes números de grupos hidrolisáveis: (a) 3; (b) 2 e (c) 1.

Em virtude do número de grupos hidrolisáveis e dependendo das condições reacionais, Piscitelli e colaboradores<sup>113</sup> propuseram que os átomos de silício (Si) do organosilano e as hidroxilas presentes na superfície da MMT podem se ligar covalentemente de três maneiras, conforme mostrado na Figura 16.

O teor de graftização final do organosilano na superfície da nanopartícula também depende da concentração inicial de silano adicionado ao meio reacional. Herrera e colaboradores<sup>124</sup> estudaram a influência do tempo e concentração de silano sobre o grau de funcionalização do silano e observaram que este aumenta com a quantidade de silano até um valor de saturação, o qual depende do tipo de silano, tempo de reação e condições de modificação.

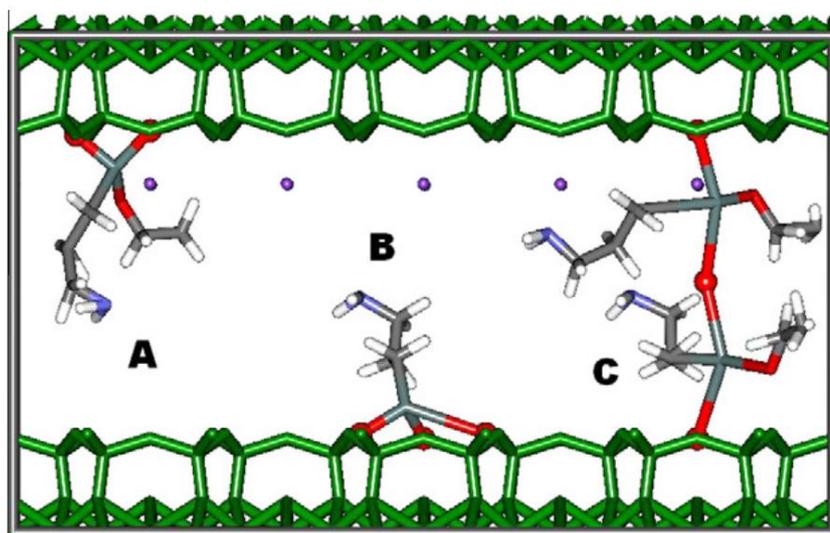


Figura 16: Representação das possíveis ligações covalentes entre os átomos de Si do aminosilano e os grupos hidroxilas da superfície da MMT: (A) duas ligações covalentes; (B) três ligações covalentes e (C) uma ligação covalente em cada camada da argila. Código de cores dos átomos: cinza – C; cinza claro – Si; azul – N; vermelho – O; branco – H<sup>113</sup>.

#### 2.6.1.4. Aplicação de nanopartículas modificadas com silanos em polímeros

A graftização de organosilanos tem mostrado ser um eficiente método para alterar a superfície de argilas tornando-as menos hidrofílicas pela redução no número de hidroxilas<sup>125</sup>.<sup>126</sup>. Esta redução na hidrofílicidade permite uma maior afinidade entre a argila e matrizes

poliméricas, pois uma distribuição mais homogênea das nanopartículas é obtida, o que é fator crucial na obtenção de nanocompósitos poliméricos com propriedades melhoradas.

Ha e colaboradores<sup>127</sup> estudaram o efeito da modificação da MMT com o 3-aminopropiltrimetoxissilano na obtenção de nanocompósitos de resina epóxi. Eles observaram que a distância interlamelar da argila modificada aumentou em mais de 55%, quando comparada a MMT sódica, o que facilitou o seu processo de esfoliação. Conseqüentemente, o módulo elástico, para o nanocompósito preparado com a MMT modificada, foi 22% superior quando comparado ao nanocompósito preparado com a MMT sódica.

Zha e coautores<sup>128</sup> também avaliaram o uso do metacriloxipropil-trimetoxissilano na modificação da MMT para a utilização em uma matriz de SBR (borracha de estireno butadieno). Contudo, antes da modificação, um tratamento ácido na superfície da argila foi realizado para produzir mais grupos silanol. A graftização do silano aumentou a interação interfacial entre a MMT e matriz de SBR e conseqüentemente, os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas com aumento de 737% na elongação na ruptura.

Zhang e coautores<sup>129</sup> investigaram os efeitos da caulinita modificada com 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano e tetraetilortossilicato em uma matriz de SBR. Uma melhora significativa das propriedades mecânicas foi obtida em virtude do aumento da compatibilização entre a caulinita e a matriz polimérica devido a presença dos organossilanos.

Dentre os poucos trabalhos que abordam o uso de HNT modificada com silanos para a obtenção de nanocompósitos de polipropileno destaca-se o de Du e colaboradores<sup>130</sup> e Khunova e colaboradores<sup>118</sup>. No primeiro trabalho, a adição de 10 pcb de HNT e de 10 pcb de HNT modificada com o organossilano 3-(trimetoxissilil)propil metacrilato aumentaram em 30 e 60 °C a estabilidade térmica na perda de 5% de massa, respectivamente, além de redução na flamabilidade. Já no segundo, a modificação da HNT com o 3-aminopropiltrimetoxissilano promoveu um aumento de 12% no módulo elástico do polipropileno.

### **2.6.2. Líquidos Iônicos**

Os líquidos iônicos (LI) são sais formados por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos que possuem temperaturas de fusão inferiores ou iguais a 100°C, ou seja, podem apresentar-se na forma líquida à temperatura ambiente<sup>131</sup>. Esse comportamento é decorrente da

reduzida energia coesiva na rede cristalina promovida pela presença de cátions orgânicos assimétricos o que impede a formação de um arranjo estrutural rígido (empacotado)<sup>132</sup>, como acontece com muitos sais inorgânicos (ex.: NaCl). Na Figura 17 são mostrados alguns exemplos de estruturas químicas de cátions e ânions comumente empregados na síntese de LI<sup>133</sup>.

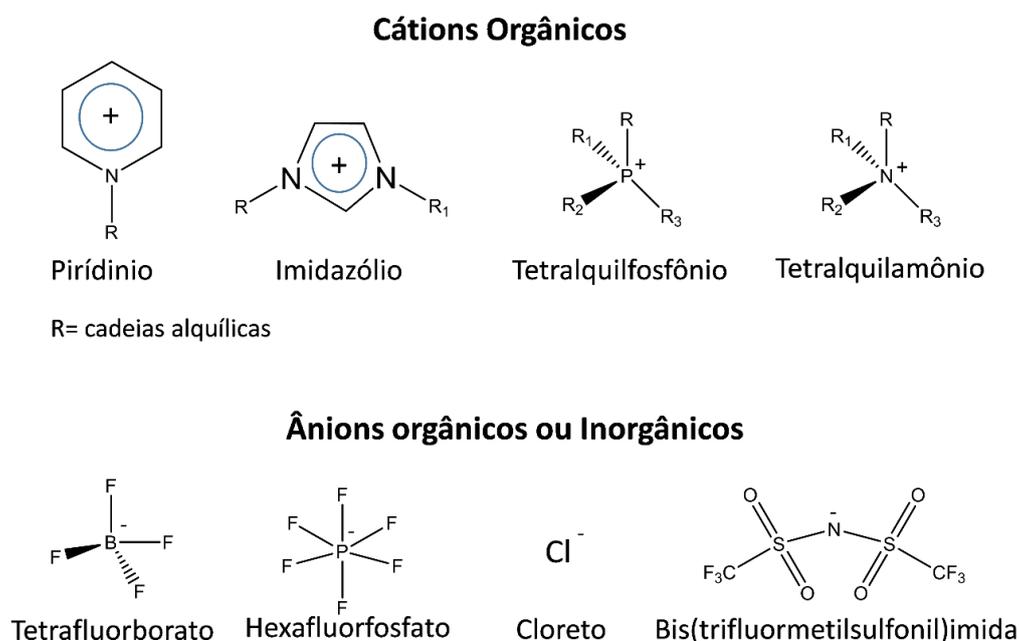


Figura 17: Estrutura química de cátions e ânions empregados na síntese de líquidos iônicos.

Em função de sua natureza iônica, os líquidos iônicos podem estar unidos por diferentes tipos de interações, dentre as quais predominam as forças de atração coulômbicas (interações eletrostáticas), ligações de hidrogênio entre cátion e ânion, interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre as cadeias alifáticas<sup>134</sup>.

A existência dessas interações tornam os LI miscíveis, em amplas faixas de concentrações, com substâncias polares e apolares (elevada capacidade de solvatação)<sup>135</sup>. Somado a isso, os LI apresentam propriedades físico-químicas que permitem a sua utilização como solventes e co-solventes em síntese orgânica<sup>136</sup>, tais como: pressão de vapor desprezível, baixa inflamabilidade, alta estabilidade térmica e química<sup>137</sup>. Em muitos casos, a substituição de um solvente orgânico convencional por um líquido iônico pode aumentar a seletividade, o rendimento e a velocidade da reação.

Outro fator que aponta os LI como potencial alternativa "verde" aos solventes orgânicos é que, dependendo do processo, muitos líquidos iônicos podem ser reciclados e reutilizados repetidamente; o que favorece a redução no impacto que a indústria química tem no meio ambiente, além da redução de custos de produção<sup>138</sup>.

#### 2.6.2.1. Líquidos iônicos com cátions imidazólio

Dentre a grande variedade de líquidos iônicos existentes atualmente, os mais pesquisados são os constituídos por um cátion orgânico do tipo imidazólio. A estes, usualmente, está associado a abreviatura [C<sub>n</sub>MIm], onde “n” representa o número de átomos de carbonos da cadeia linear alquílica e “MIm” significa metilimidazólio. Para os ânions, os mais utilizados são os fluorados como bis(trifluormetilsulfonyl)imida [NTf<sub>2</sub>], hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>] e tetrafluorborato [BF<sub>4</sub>]<sup>139</sup>.

As propriedades físico-químicas do líquido iônico dependem tanto do tipo do cátion quanto do ânion que o constitui<sup>134</sup>. Dessa forma, ao se alterar o comprimento da cadeia alquílica dos grupos laterais ligados ao anel imidazólio ou o tipo de ânion, um vasto leque de propriedades, tais como hidrofobicidade, viscosidade, tensão superficial, densidade e poder de solvatação<sup>140</sup> podem ser modulados abrindo as possibilidades para o líquido iônico adaptar-se a projetos específicos para serem aplicados em diversos campos da química, tais como: processos catalíticos<sup>141</sup>, eletroquímica<sup>142</sup>, processos de extração e separação de fases<sup>143</sup>, células solares<sup>144</sup> e na ciência dos materiais<sup>145</sup>.

Contudo, para determinadas aplicações, existe a necessidade de imobilizar os LI em um suporte sólido<sup>146</sup>. Este é o caso, para o uso na obtenção de nanocompósitos poliméricos, em que primeiramente o LI precisa ser adsorvido na superfície das nanopartículas antes de ser incorporado ao polímero. Neste tipo de aplicação, o LI é capaz de atuar como um agente dispersante da nanopartícula em virtude de sua estrutura química, ou seja, a parte polar (ânion) interage com a superfície polar da nanopartícula, enquanto que a parte apolar (cátion) do grupo 1-álquil pode interagir com as cadeias apolares do polímero<sup>147</sup>. A Figura 18 apresenta um esquema da interação entre o LI e as hidroxilas superficiais de um argilomineral e a interação com a matriz polimérica.

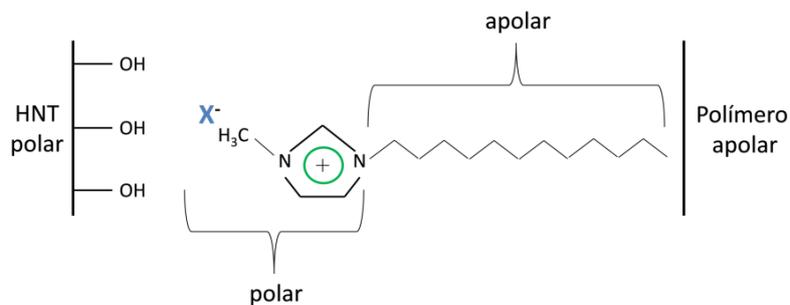


Figura 18: Representação do LI adsorvido às hidroxilas superficiais de um argilomineral, com subsequente interação do polímero a nanopartícula modificada.

### 2.6.2.2. Adsorção em superfícies sólidas

Diferente dos organosilanos, a modificação das nanopartículas utilizando-se líquidos iônicos não ocorre pela formação de ligações covalentes, mas através de interações químicas pelo processo de adsorção.

A adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, podendo ocorrer de acordo com as forças que unem as espécies envolvidas nessa camada<sup>148</sup>. O processo de adsorção física ocorre geralmente quando um sólido adsorvente é colocado em contato com a espécie a ser adsorvida, o adsorbato, sem que ocorram mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso à superfície de um sólido adsorvente por forças de van der Waals, interações eletrostáticas (ou iônicas) e ligações de hidrogênio<sup>149</sup>.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre modificação de LI em MMT, sendo que, um dos principais focos nessas pesquisas é a avaliação do efeito dos LI, principalmente os do tipo imidazólio e fosfônio<sup>150</sup>, na estabilidade térmica da MMT em relação aos sais de amônio quaternário.

Mittal<sup>151</sup> realizou a modificação de duas argilas MMT sódicas, com diferentes capacidades de troca iônica, com 2 sais de amônio quaternário e 5 líquidos iônicos com três diferentes cátions orgânicos (piridínio, imidazólio e fosfônio) nos quais variou-se a estrutura química como o comprimento da cadeia alquílica e o número de grupos fenila (Figura 19). As MMT modificadas com os líquidos iônicos apresentaram maior estabilidade térmica quando comparadas as modificadas com os sais de amônio. Dentre os diferentes líquidos iônicos

avaliados, aquele com cátion tetrafenil-fosfônio apresentou o melhor resultado, com aumentos de quase 300 °C na temperatura máxima de degradação, para ambas as argilas testadas.

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, Mittal<sup>152</sup> publicou um outro trabalho aplicando as MMT modificadas com os líquidos iônicos (cloreto de hexadecil-piridínio, cloreto de hexadecil-trifenil-fosfônio e cloreto de tetrafenil-fosfônio, na obtenção de nanocompósitos de PP. Apesar da MMT modificada com o cloreto de tetrafenil-fosfônio ter apresentado os melhores resultados na estabilidade térmica, foi o uso da MMT modificada com o cloreto de hexadecil-trifenil-fosfônio que promoveu os melhores resultados nas propriedades mecânicas e na redução da permeabilidade ao oxigênio. Eles atribuíram estes resultados a presença de uma cadeia alquílica aberta (16 átomos de carbono), a qual promoveu uma maior interação entre a MMT e o PP.

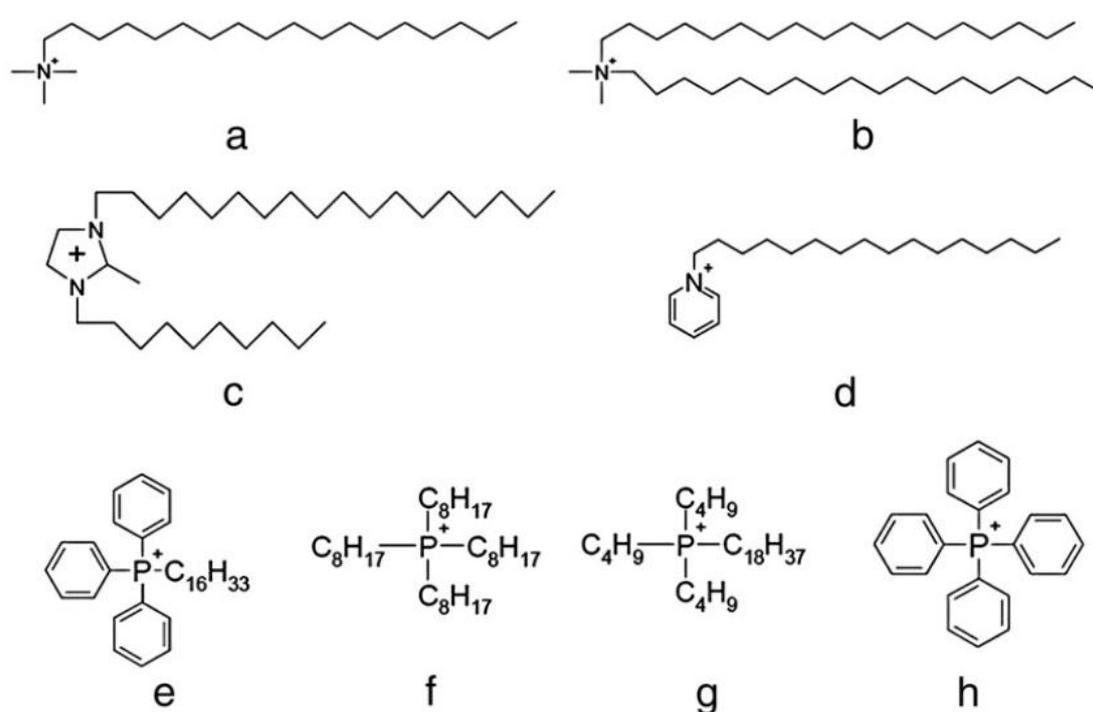


Figura 19: Estrutura química dos cátions utilizados na modificação das MMT: a) octadecil-trimetilamônio; b) dioctadecil-dimetilamônio; c) decil-octadecil-metilamônio; d) hexadecil-piridínio; e) hexadecil-trifenil-fosfônio; f) tetraoctil-fosfônio; g) octadecil-tributil-fosfônio e h) tetrafenil-fosfônio<sup>151</sup>.

Livi e colaboradores<sup>153</sup> obtiveram aumentos de até 50% no módulo elástico, em uma matriz de PEAD, pela utilização de 2% em massa de MMT modificada com LI (imidazólio e fosfônio). A presença dos LI entre as camadas da MMT promoveram a sua esfoliação e uma dispersão mais homogênea foi obtida. Em outro trabalho, eles observaram que o tipo de ânion do líquido iônico também influencia nas propriedades dos nanocompósitos de PEAD/MMT<sup>154</sup>.

Assim como para os organosilanos, poucos são os trabalhos encontrados na literatura com HNT modificada com líquidos iônicos<sup>155</sup> e em número mais reduzido aqueles destinados a aplicação em nanocompósitos<sup>156, 157</sup>.

Lei e coautores<sup>158</sup> avaliaram o efeito da modificação de HNT com o LI 1-metilimidazólio mercaptopropionato e o bis(1-metilimidazólio) mercaptosuccinato para a produção de nanocompósitos de SBR. A presença desses modificadores auxiliaram na redução dos aglomerados dos nanotubos o que resultou em melhorias das propriedades térmicas e mecânicas da matriz polimérica com aumento de até 109% na resistência a tração quando comparado a amostra SBR/HNT.

Soheilmoghaddam e colaboradores<sup>159</sup> preparam nanocompósitos de celulose com HNT modificada com o LI 1-n-butil-3-metilimidazólio. Os resultados obtidos, quando comparados ao polímero puro, mostraram que o uso de 2% de HNT modificada com o LI promoveu aumentos de 16 % e 13% no módulo elástico e na resistência à tração, respectivamente. Além disso, na perda de 20% de massa, a estabilidade térmica aumentou em 20 °C. Esses ganhos em propriedades foram atribuídos ao aumento na interação interfacial, entre a matriz polimérica e a HNT, pela presença do líquido iônico.

Apesar do grande número de trabalhos publicados envolvendo líquidos iônicos, os seus efeitos na modificação de HNT com posterior aplicação para obtenção de nanocompósitos de poliolefinas ainda tem muitos pontos a serem esclarecidos e explorados.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

Os materiais usados na preparação dos nanocompósitos foram:

- Copolímero Heterofásico de Polipropileno PP-PE (EPP) na forma de esferas sem adição de aditivos, com índice de fluidez de 27,7 g/10min (230°C / 2,16 kg), quantidade total de eteno de 13,5%, 32% de EPR e 36,3% de eteno na EPR, fornecido pela Braskem S/A;
- Argila Haloisita (HNT) não modificada comercializada pela Sigma Aldrich;
- Polipropileno funcionalizado (PP-g-MA) comercializado pela Chemtura sob o nome Polybond 3150, com 0,5% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 50,0 g/10min (230°C / 2,16 kg);
- Copolímero etileno-octeno (EO-g-MA) com 1,45 a 1,65% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 6-23g/10min (230°C/21,6kg) comercializado pela *BYK Additives & Instruments*;
- Resina hidrocarbônica 100% hidrogenada (RHH), proveniente de frações C<sub>9</sub>, comercializada pela Eastman sob o nome de Regalite R1125 (M<sub>w</sub> de 1200 g.mol<sup>-1</sup>) e polidispersidade de 1,6;
- Resina hidrocarbônica 90% hidrogenada (RHP), proveniente de frações C<sub>9</sub>, comercializada pela Eastman sob o nome de Regalite R1090 (M<sub>w</sub> de 850 g.mol<sup>-1</sup>) e polidispersidade de 1,4;
- Octiltrietoxissilano (C<sub>8</sub>), ≥ 97,5% de pureza, com massa molar de 276,46 g.mol<sup>-1</sup> e densidade de 0,88 g.mL<sup>-1</sup>; da Sigma-Aldrich (Figura 20a);
- Octadeciltrimetoxissilano (C<sub>18</sub>), ≥ 90% de pureza, com massa molar de 374,67 g.mol<sup>-1</sup> e densidade de 0,883 g.mL<sup>-1</sup>; da Sigma-Aldrich (Figura 20b);
- Tetrafluorborato de 1-n-decil-3-metilimidazólio [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>] com massa molar de 310,18 g.mol<sup>-1</sup> produzido pela Ionic Liquids Technologies GmbH (Figura 20c);
- Bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-n-decil-3-metilimidazólio [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] com massa molar de 503,53 g.mol<sup>-1</sup> produzido pela Ionic Liquids Technologies GmbH (Figura 20d);

- Bis(trifluormetilsulfonyl)imida de 1-n-octadecil-3-metilimidazólio [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] com massa molar de 615,74 g.mol<sup>-1</sup> produzido pela Ionic Liquids Technologies GmbH (Figura 20e);
- Etanol 96% (E), comercializado pela Nuclear;
- Tolueno (T), comercializado pela Vetec;
- Acetona (A), comercializada pela Dinâmica reagentes analíticos, grau de pureza P.A;
- Diclorometano (D), comercializado pela Nuclear;
- Antioxidante comercializado pela BASF sob o nome de Irganox B-215 (67% Irganox 168 e 33 % Irganox 1010).

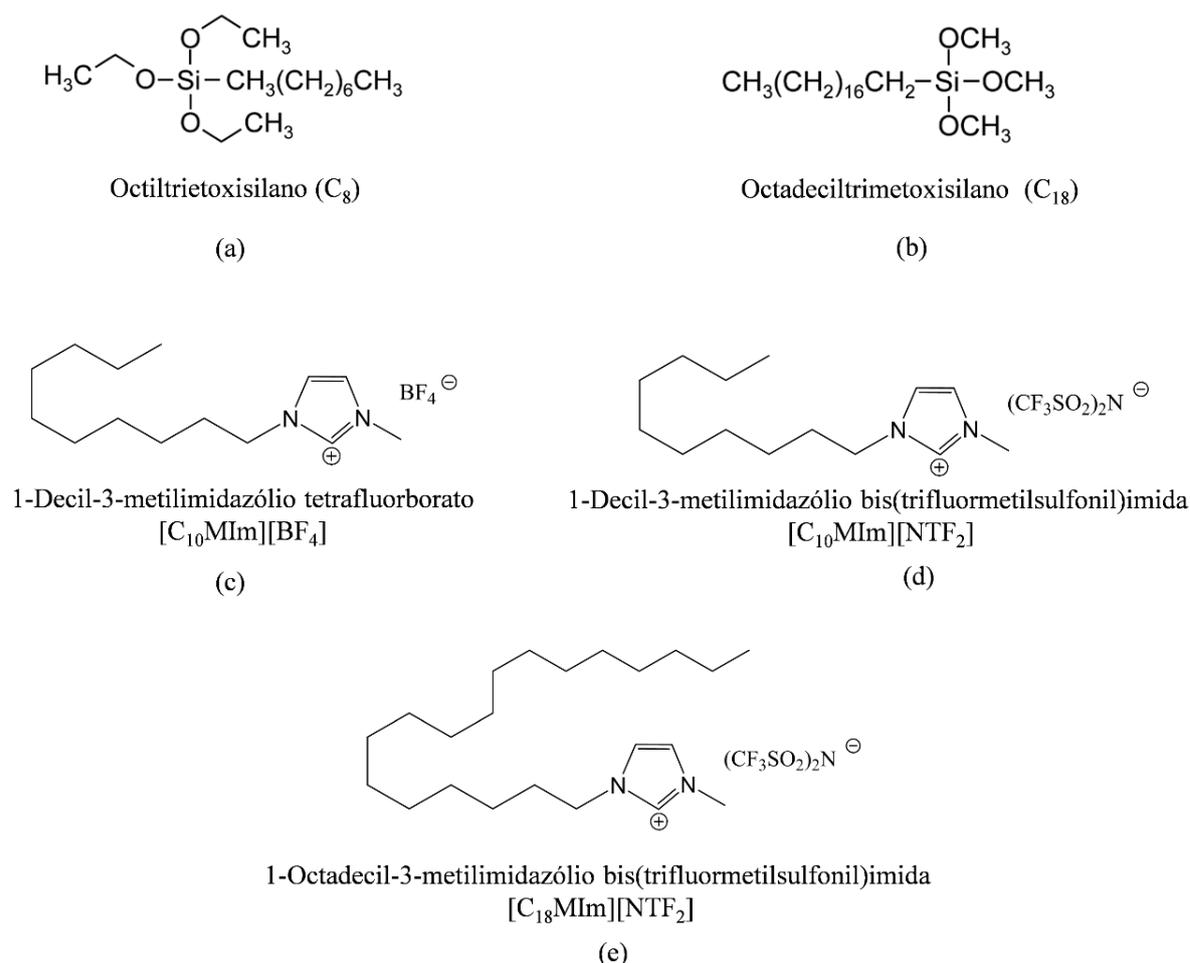


Figura 20: Estrutura química dos organosilanos e dos líquidos iônicos utilizados na modificação da HNT: a) C<sub>8</sub>, b) C<sub>18</sub>, c) [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>], d) [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] e e) [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>].

### 3.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE EPP

Foram utilizadas duas estratégias para o preparo dos nanocompósitos de EPP utilizando a técnica de intercalação por fusão. Na primeira estratégia, a preparação foi feita através de mistura física entre os componentes (agentes compatibilizantes, resinas hidrocarbônicas, nanopartícula e copolímero). Inserida dentro dessa estratégia, os nanocompósitos foram obtidos em duas etapas: na primeira os nanocompósitos foram preparados diretamente em extrusora dupla-rosca e na segunda etapa, uma mistura prévia entre os componentes foi obtida utilizando-se um misturador intensivo e após esta mistura foi incorporada ao copolímero em extrusora dupla rosca.

Na segunda estratégia, primeiramente realizou-se a modificação química da superfície das partículas de HNT com organosilanos ou líquidos iônicos. Após, as amostras modificadas foram incorporadas ao copolímero em extrusora dupla rosca. A Figura 21 mostra um esquema com as estratégias empregadas.

Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora Coperion modelo ZSK18K38 de rosca dupla co-rotatória com diâmetro de 18 mm e  $L/D = 44$ . O perfil de temperatura da zona de alimentação até o cabeçote da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C com uma velocidade de 300 rpm. Para evitar a degradação térmica do polímero durante o processamento, um antioxidante foi adicionado às amostras.

Logo após serem processados, os nanocompósitos foram granulados em um peletizador (Sagec SG-35) e então, injetados na forma de gravata em uma injetora (Battenfeld Plus 350) com perfil de temperatura de 220-230 °C e temperatura do molde de 60 °C com a finalidade de se obter corpos de prova para realização dos ensaios mecânicos, mecânico-dinâmicos, reológicos e análises morfológicas de MET, AFM e MEV.

Nesta 1ª etapa, da mistura física, avaliou-se o uso dos dois agentes compatibilizantes (PP-g-MA e EO-g-MA) e as duas resinas hidrocarbônicas (RHH e RHP). Estudos anteriores, realizados por nosso grupo de pesquisa (LPA), mostraram que o uso de uma proporção 1:1 argila/compatibilizante<sup>44</sup> e o emprego de 5% de resina hidrocarbônica<sup>49</sup> apresentaram o melhor balanço de propriedades mecânicas. A composição e as concentrações das amostras obtidas estão descritas na Tabela I.

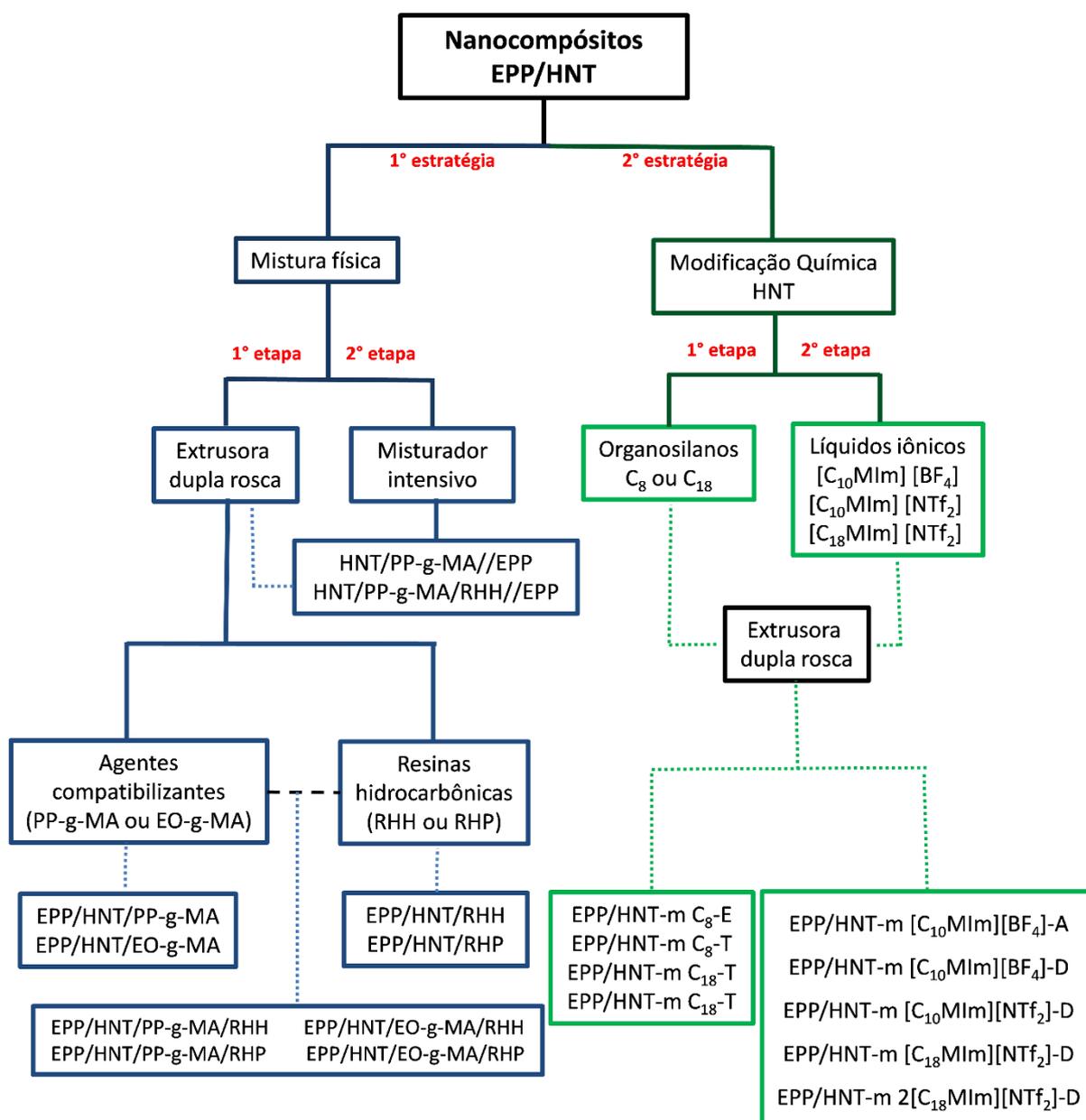


Figura 21: Esquema das estratégias utilizadas na obtenção dos nanocompósitos de EPP.

As amostras, na 2ª etapa da mistura física, foram obtidas utilizando-se um misturador intensivo (MI) tipo Dryser (MH-100) a uma velocidade de 500 rpm por tempo médio de 20 segundos sem aquecimento. Nesta etapa, somente pré-misturas com HNT, PP-g-MA e RHH foram preparadas. Após, estas pré-misturas foram incorporadas ao copolímero em extrusora dupla rosca e injetadas nas mesmas condições descritas acima.

Tabela I: Composições das amostras obtidas com os agentes compatibilizantes e resinas hidrocarbônicas preparadas em extrusora dupla rosca.

Amostras	Composição
EPP	EPP
EPP/RHH	EPP + 5% RHH
EPP/RHP	EPP + 5% RHP
EPP/HNT	EPP + 2% HNT
RHs	
EPP/HNT/RHH	EPP + 2% HNT + 5% RHH
EPP/HNT/RHP	EPP + 2% HNT + 5% RHP
PP-g-MA	
EPP/HNT/PP-g-MA	EPP + 2% HNT + 2% PP-g-MA
EPP/HNT/PP-g-MA/RHH	EPP + 2% HNT + 2% PP-g-MA + 5%RHH
EPP/HNT/PP-g-MA/RHP	EPP +2% HNT + 2% PP-g-MA + 5%RHP
EO-g-MA	
EPP/HNT/EO-g-MA	EPP +2% HNT + 2% EO-g-MA
EPP/HNT/EO-g-MA/RHH	EPP + 2% HNT + 2% EO-g-MA + 5%RHH
EPP/HNT/EO-g-MA/RHP	EPP +2 % HNT + 2% EO-g-MA + 5%RHP

As composições e concentrações das amostras obtidas com o uso do misturador intensivo encontram-se na Tabela II. Para identificar as amostras preparadas em duas etapas de mistura, o uso de barras duplas foi utilizado depois da primeira etapa.

Tabela II: Composições das amostras obtidas com o uso do misturador intensivo.

Amostras	Misturador intensivo	Extrusora
HNT/PP-g-MA//EPP	2% HNT + 2% PP-g-MA	+EPP
HNT/PP-g-MA/RHH//EPP	2% HNT + 2% PP-g-MA + 5% RHH	+EPP

### 3.2.1. Estratégia 2: Preparação da HNT Modificada (HNT-m)

As nanopartículas de HNT foram modificadas quimicamente com 2 organossilanos e 3 líquidos iônicos. Para esta modificação, alguns parâmetros reacionais foram estudados, como método de modificação, tipo de solvente e concentração do modificador.

Posteriormente, os nanocompósitos foram obtidos por intercalação no estado fundido utilizando extrusora dupla rosca, com os mesmos parâmetros utilizadas na estratégia 1. Os resultados obtidos foram comparados quanto à interação com a matriz polimérica e sua relação com as propriedades finais obtidas.

#### 3.2.1.1. Modificação da HNT com Organossilanos

A modificação da HNT foi realizada utilizando-se uma proporção de 5:1 e 2,5:1 (m/v) HNT:organossilano a partir de dois diferentes métodos encontrados na literatura. No primeiro método<sup>70</sup>, 20 g de HNT foram dispersos em 120 mL de etanol (96%) e mantidos sob vigorosa agitação. Em seguida, o organossilano foi adicionado e a mistura permaneceu sob agitação por 2 horas. No segundo método<sup>69</sup>, 20 g HNT foram adicionados a 120 mL de tolueno seco e após a adição do organossilano, a mistura ficou sob refluxo, a 120°C por 20 horas em constante agitação e em atmosfera inerte.

As HNT-m foram filtradas e lavadas com etanol ou tolueno para remover o organossilano não reagido. Em seguida, as amostras foram secas a temperatura ambiente por 24 horas e então colocadas em estufa a vácuo por 70 °C até atingir massa constante. As condições de reação e a identificação para cada HNT-m estão na Tabela III.

Tabela III: Método de preparação da HNT-m com organossilanos.

Amostras	Organossilano	Método de Preparação	Razão (m/v) HNT:organossilano
HNT-m C <sub>8</sub> -E	C <sub>8</sub>	Agitação-Etanol	5:1
HNT-m C <sub>8</sub> -T	C <sub>8</sub>	Refluxo-Tolueno	5:1
HNT-m C <sub>18</sub> -T	C <sub>18</sub>	Refluxo-Tolueno	5:1
HNT-m 2C <sub>18</sub> -T	C <sub>18</sub>	Refluxo-Tolueno	2.5:1

### 3.2.1.2. Modificação da HNT com Líquidos Iônicos

Para a modificação com os líquidos iônicos, 20 g de HNT foram dissolvidos em 120 mL de acetona ou diclorometano, juntamente com 3,2 ou 6,4 mmol do LI. A solução ficou em refluxo, sob atmosfera inerte, a 60 °C por 20 horas com constante agitação. As HNTs modificadas foram filtradas e lavadas com acetona ou diclorometano para remover o LI não reagido. Em seguida, as amostras foram secas a temperatura ambiente por 24 horas e então colocadas em estufa à vácuo por 70 °C até atingir massa constante. O tipo de solvente e concentrações empregadas estão descritas na Tabela IV.

Tabela IV: Líquidos iônicos e solventes utilizados na preparação da HNT-m.

Amostras	Líquido Iônico	Solvente	LI (mmol)
HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-A	[C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]	Acetona	3,2
HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D	[C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]	Diclorometano	3,2
HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	[C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	Diclorometano	3,2
HNT-m [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	Diclorometano	3,2
HNT-m 2[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	Diclorometano	6,4

### **3.2.2. Caracterização da HNT-m**

#### **3.2.2.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

A modificação química da HNT (HNT-m) foi verificada através de espectroscopia de infravermelho no modo DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). As análises foram realizadas em um equipamento Bruker AlphaE, com 128 scans e resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.2.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em triplicata em um equipamento TA modelo QA 50. Os organosilanos, líquidos iônicos, HNT e m-HNT foram aquecidos de  $30^\circ\text{C}$  até  $900^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio. O teor de silano graftizado e líquido adsorvido foi calculado conforme o método descrito por Guo e colaboradores<sup>21</sup>, fazendo-se a diferença da perda de massa da HNT não-modificada pela HNT modificada. Além disso, também foi considerado o valor do resíduo encontrado para os silanos e líquidos iônicos puros.

#### **3.2.2.3. Análise elementar**

A Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer nas nanopartículas modificadas com organosilanos e líquidos iônicos de modo a quantificar a sua incorporação na superfície da HNT.

### **3.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE EPP**

#### **3.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A morfologia das partículas de HNT foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram realizadas em um microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de  $80\text{ kV}$ . Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo RMC CXR e esta foi mantida na

temperatura de -120 °C. Cortes ultrafinos com espessura de aproximadamente 70 nm foram obtidos com o auxílio de uma lâmina de diamante, os quais foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

#### 3.2.3.2. **Microscopia de Força Atômica (AFM)**

A morfologia das partículas elastoméricas do copolímero EPP foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM). As análises foram realizadas em um microscópio de varredura por sonda modelo *5500 AFM*, fabricado pela *Agilent Technologies*, operando em modo acústico. Foram utilizadas pontas de silício com constante de mola de 5,1N/m e frequência de ressonância de aproximadamente 150 kHz. A amplitude de oscilação livre da sonda foi fixada em 3,0 V enquanto que o *set point* e os ganhos foram ajustados durante a realização das análises de modo a se obter a melhor resolução das imagens. As análises foram feitas sobre a superfície dos corpos de prova injetados, a qual foi polida criogenicamente a -120 °C.

#### 3.2.3.3. **Reologia**

O comportamento reológico do copolímero de EPP e de seus nanocompósitos na região de escoamento foi analisado em um reômetro oscilatório Anton Paar MCR 103 equipado com geometria de placas paralelas (25 mm diâmetro da placa superior). As análises foram conduzidas a 190°C em atmosfera de ar com uma distância entre as placas de 1 mm. A varredura de frequência utilizada foi de  $6,28 \cdot 10^2$  a  $6,28 \cdot 10^{-2}$  rad.s<sup>-1</sup> a uma deformação controlada de 1%, conforme determinado em experimentos anteriores de varredura de amplitude de tensão/deformação no regime viscoelástico linear.

#### 3.2.3.4. **Análise mecânico-dinâmica (DMA)**

As análises mecânico-dinâmicas foram realizadas em um aparelho TA modelo QA800 operando em modo de “single cantilever” com dimensões aproximadas dos corpos de prova injetados de 17,80 x 3,16 x 12,75 mm. A faixa de temperatura da análise foi de -80 a 110 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min a uma frequência de oscilação de 1 Hz.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi estimada a partir dos resultados de DMA, conforme metodologia proposta por Scoboo<sup>160</sup>. Segundo esta metodologia, a temperatura de deflexão a 1820 kPa corresponde a temperatura em que o módulo de armazenamento atinge o valor de 794 MPa (Figura 22).

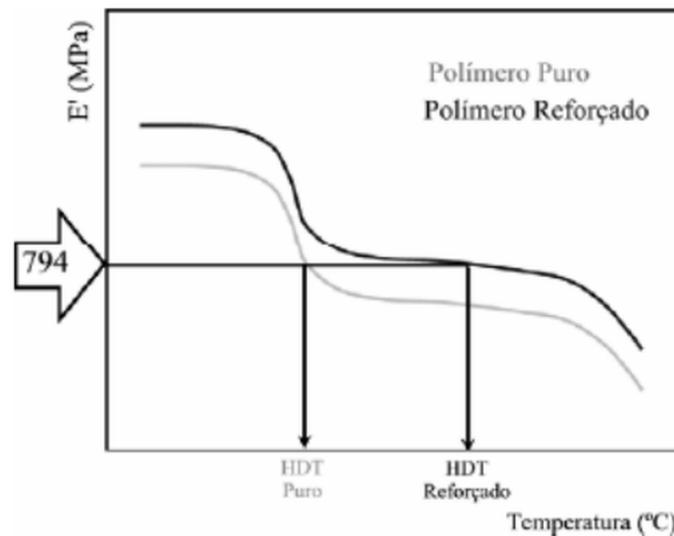


Figura 22: Modelo da determinação da temperatura de deflexão térmica de acordo com Scoboo<sup>160</sup>.

### 3.2.3.5. Análises Térmicas

As propriedades térmicas dos nanocompósitos foram avaliadas através de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), sendo as amostras obtidas na forma de filmes em uma prensa hidráulica (Carver, modelo 3710) a 190 °C.

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments QA20 para a obtenção das temperaturas de fusão e cristalização. As amostras foram aquecidas de 30 °C até 200 °C (isoterma por 5 minutos) com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas no primeiro resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento.

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TA Instruments QA 50 para a obtenção das temperaturas de degradação com 10% ( $T_{10\%}$ ) e 50% ( $T_{50\%}$ ) de perda de massa dos nanocompósitos e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida a partir do pico da DTG). As amostras foram submetidas a aquecimento de 30 °C até 700 °C a uma taxa de

aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. O teor inorgânico (resíduo) dos nanocompósitos foi medido na temperatura de 700 °C.

#### 3.2.3.6. **Ensaio de tração**

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 a uma velocidade de 50 mm/min e comprimento inicial de 50 mm e extensômetro com deformação de até 25 mm. Para cada amostra foram utilizados 6 corpos de prova em forma de gravata do tipo I e tamanho conforme a norma ASTM D638.

#### 3.2.3.7. **Resistência ao Impacto**

Os testes de resistência ao impacto Izod a 23 e a -20 °C foram realizados em uma máquina CEAST, na qual os corpos de prova, depois de entalhados, eram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 4 J de energia de um martelo em forma de pêndulo.

#### 3.2.3.8. **Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A superfície de fratura das amostras de impacto (seção transversal) rompidas à temperatura ambiente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As observações foram feitas em um microscópio FEI Quanta 200 FEG, ajustado com baixo vácuo e operando a uma voltagem de 5-30 kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A discussão dos resultados será dividida em duas partes, conforme as duas estratégias empregadas para a obtenção dos nanocompósitos: nanocompósitos obtidos por mistura física e nanocompósitos obtidos após a modificação química da HNT.

### **4.1. ESTRATÉGIA 1: NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR MISTURA FÍSICA**

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes aos nanocompósitos obtidos através da primeira estratégia, ou seja, em relação ao uso dos compatibilizantes e resinas hidrocarbônicas como agentes dispersantes na morfologia e propriedades finais dos nanocompósitos de EPP. Além disso, também será discutido os resultados com relação as duas etapas de obtenção dos nanocompósitos: preparação direta dos nanocompósitos em extrusora dupla rosca (etapa 1) e uso do misturador intensivo na preparação de pré-misturas (etapa 2).

#### **4.1.1. Etapa 1: Uso dos compatibilizantes e resinas hidrocarbônicas na obtenção de nanocompósitos de EPP diretamente em extrusora**

##### **4.1.1.1. Morfologia dos nanocompósitos de EPP**

A imagem de transmissão para a amostra EPP/HNT (Figura 23a) mostra a presença de aglomerados com pouca distribuição das partículas de argila. Além disso, pela imagem de maior aumento, é possível visualizar nanotubos constituídos de várias folhas de aluminossilicatos enroladas<sup>161</sup>. Este resultado evidencia que somente as forças de cisalhamento geradas durante o processamento são insuficientes para promover a dispersão de nanopartículas de HNT em EPP.

A incorporação de 5% de resina hidrocarbônica (Figura 23b-c), independente do grau de hidrogenação, do ponto de vista qualitativo, aumentou a distribuição das partículas de HNT. Este aumento na distribuição foi alcançado devido à baixa viscosidade das RHs, o que facilita a sua difusão entre os aglomerados de nanotubos durante o processamento. Comportamento semelhante foi observado no trabalho de Canetti e coautores<sup>162</sup>, no qual uma resina hidrocarbônica C<sub>5</sub> (ciclopentadieno) promoveu uma dispersão mais homogênea da MMT em uma matriz de PP. No entanto, é importante ressaltar que, devido a estrutura em multicamadas da MMT, as cadeias das RHs são capazes de penetrar entre suas camadas e promover a

esfoliação, o que não ocorre no caso de nanotubos, em que as RHs podem penetrar entre os nanotubos mas não entre as suas folhas enroladas.

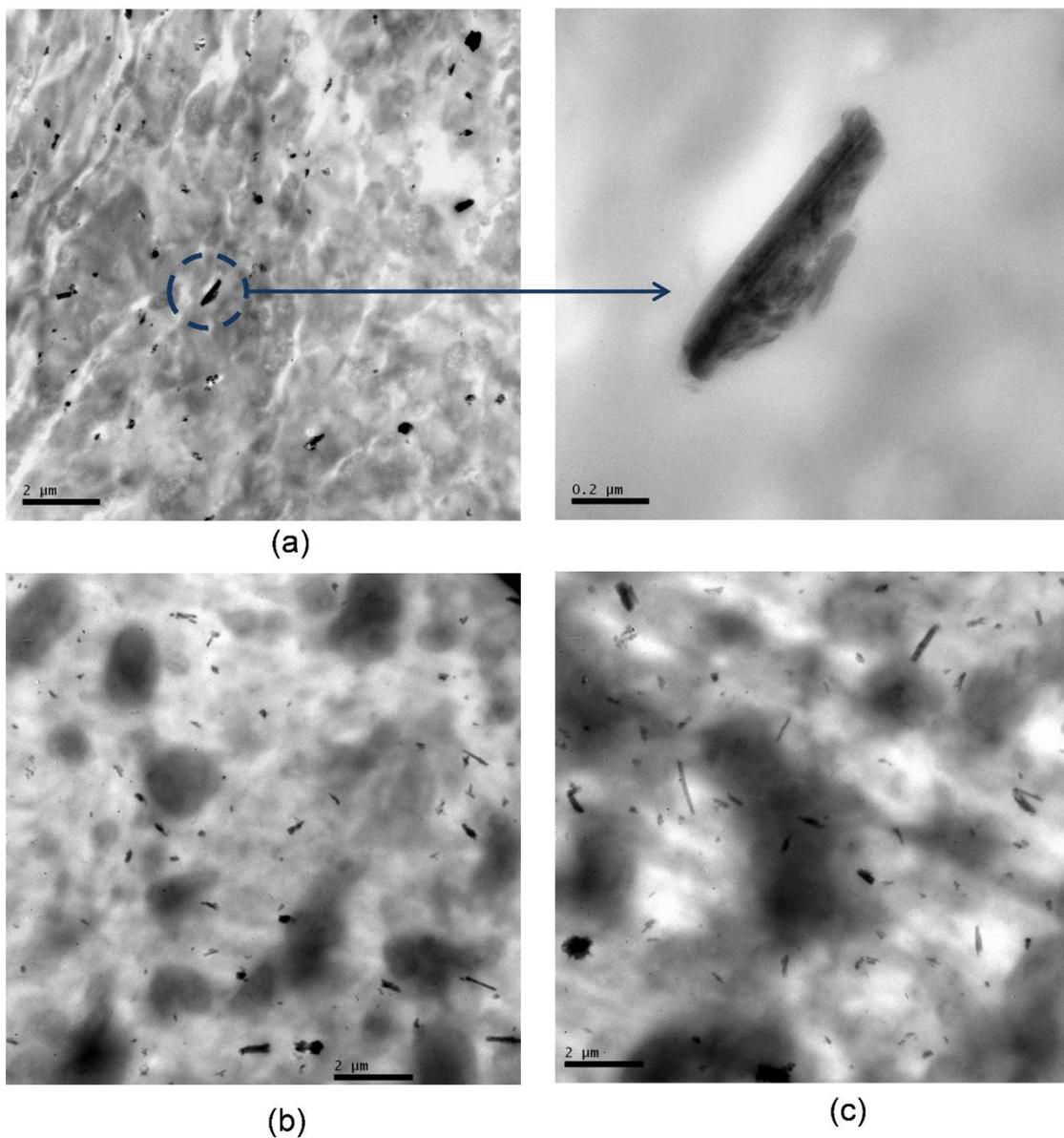


Figura 23: Micrografias de MET: (a) EPP/HNT (b) EPP/HNT/RHH e (c) EPP/HNT/RHP.

O uso dos agentes compatibilizantes (Figura 24a-b) também melhorou a distribuição da HNT quando comparada ao nanocompósito EPP/HNT (Figura 23a). O anidrido maleico graftizado nas cadeias do PP e EO é capaz de interagir com os grupos hidroxilas (por ligações covalentes ou de hidrogênio)<sup>44</sup> presentes na superfície da HNT aumentando a sua interação interfacial com a matriz polimérica e, conseqüentemente, reduzindo o número de estruturas

aglomeradas. Apesar disso, ainda é possível visualizar nas imagens de maior aumento (Figura 24a-b) a presença de pequenos aglomerados.

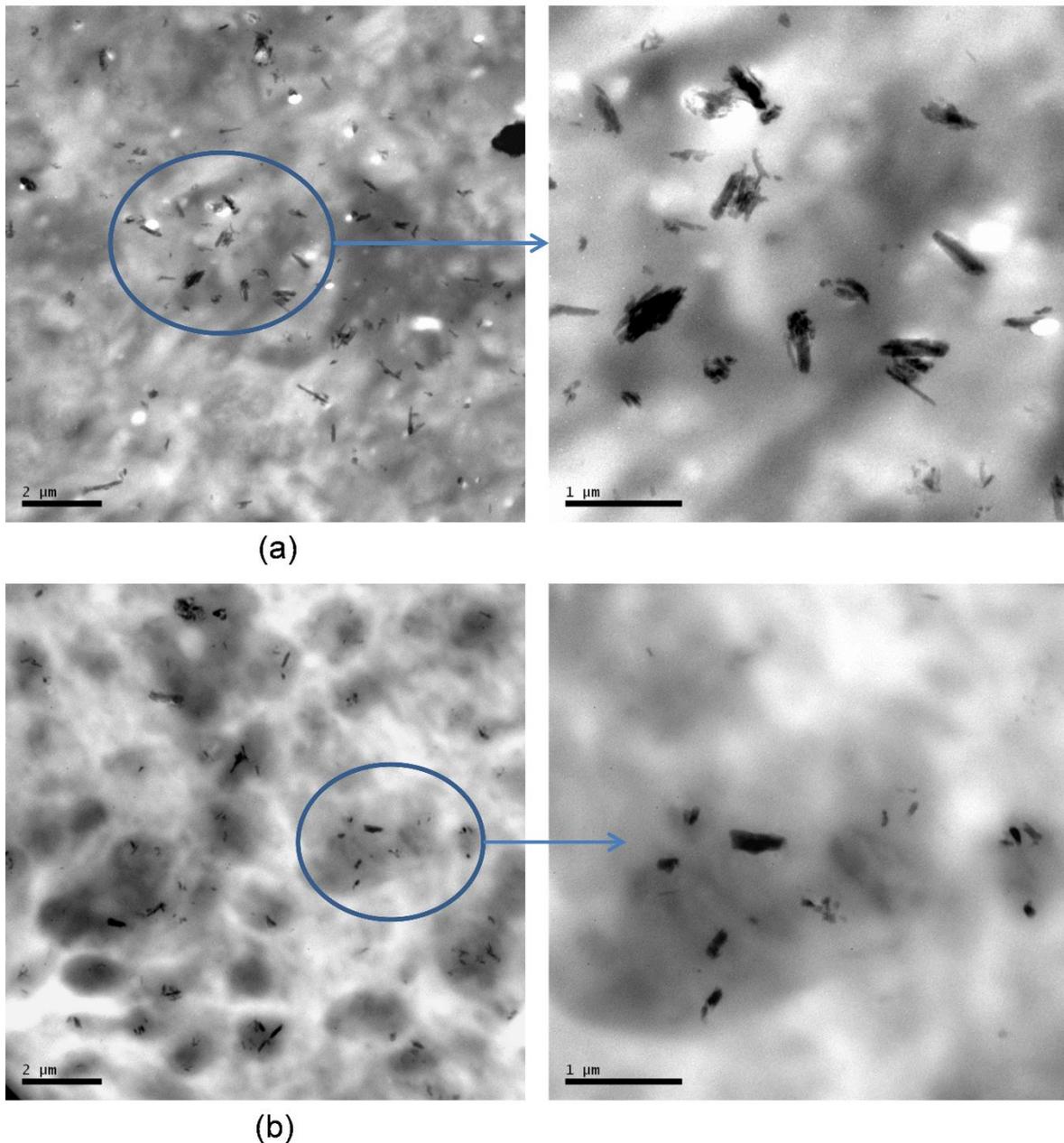


Figura 24: Micrografias de MET: (a) EPP/HNT/PP-g-MA e (b) EPP/HNT/EO-g-MA.

No equilíbrio termodinâmico, a localização preferencial de argila em polímeros imiscíveis é gerenciado pela minimização da energia livre total, em função da existência de três tipos de interfaces<sup>163</sup>: EPP/EPR, HNT/EPP e HNT/EPR. A identificação da fase elastomérica (domínios escuros) nas imagens de transmissão para o nanocompósitos

EPP/HNT/EO-g-MA (Figura 24b) possibilita visualizar a localização das partículas de HNT, as quais parecem estar dispersas preferencialmente na EPR, o que pode ser melhor visualizado na imagem de maior magnificação.

Este comportamento pode ser devido à estrutura química deste compatibilizante, ou seja, as cadeias do eteno-octeno são mais compatíveis com a fase elastomérica, enquanto que o anidrido maleico graftizado interage com os grupos hidroxilas presentes na superfície da HNT. Dessa forma, a HNT passa a ter uma maior interação com a EPR do que com a matriz de PP. Bagheri-Kazemabad e colaboradores<sup>16</sup> observaram comportamento semelhante pelo uso do EO-g-MA em nanocompósitos de polipropileno/copolímero de eteno-octeno (CEO)/MMT, pois de acordo com as imagens de transmissão e análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) a maioria das partículas de MMT estavam localizadas na fase CEO.

O uso combinado das resinas hidrocarbônicas e dos compatibilizantes promoveu um aumento maior na dispersão da HNT levando a uma distribuição mais homogênea com a presença de nanotubos isolados e de diferentes tamanhos (Figura 25a-d). Enquanto as cadeias das RHs atuam na separação dos nanotubos, os agentes compatibilizantes provêm uma estabilização maior evitando a reaglomeração.

Para os nanocompósitos com PP-g-MA (Figura 24a e Figura 25a-b) a diferença no grau de hidrogenação das RHs parece não ter nenhum efeito sobre a morfologia, uma vez que, ambos os nanocompósitos EPP/HNT/PP-g-MA/RHH e EPP/HNT/PP-g-MA/RHP apresentaram uma melhor dispersão das partículas de HNT. Já para os nanocompósitos com EO-g-MA (Figura 24b e Figura 25c-d), uma distribuição mais homogênea da HNT foi obtida quando a RHH (100% hidrogenada) foi usada.

#### 4.1.1.2. **Morfologia das partículas de EPR na matriz de EPP.**

Análises de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em algumas amostras com o intuito de investigar o efeito da HNT, PP-g-MA, EO-g-MA e a RHH sobre a EPR nos nanocompósitos de EPP. Este tipo de análise é uma ferramenta útil para caracterizar a distribuição e a estrutura de fases imiscíveis. Uma diferença considerável na rigidez dos componentes na superfície da amostra pode fornecer imagens com contraste de fase<sup>164</sup>, em que os domínios escuros são as partículas macias da EPR e os domínios claros referem-se a rígida

matriz de PP (Figura 26a-f). Através desta análise, também é possível visualizar que no interior das partículas de EPR existem regiões mais claras, as quais podem ser frações de PE cristalino homopolímero e/ou modificado com propeno<sup>165</sup> ou ainda, de acordo com Martuscelli<sup>166</sup> e Kalfoglou<sup>167</sup>, podem ser cadeias de PP curtas e defeituosas que são parcialmente solúveis na fase elastomérica caracterizando a morfologia do tipo *core-shell*<sup>168</sup>.

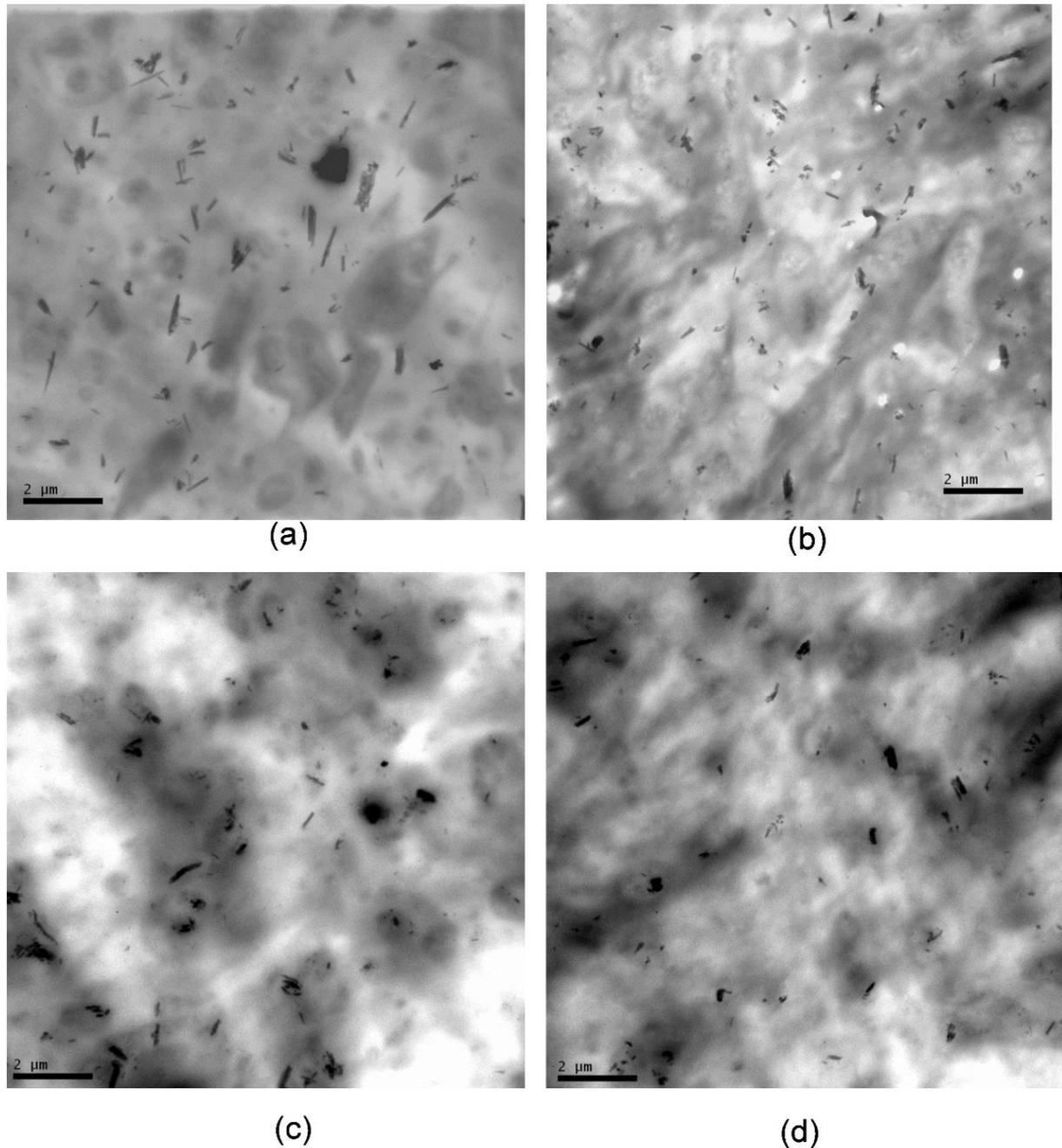


Figura 25: Micrografias de MET: (a) EPP/HNT/PP-g-MA/RHH (b) EPP/HNT/PP-g-MA/RHP (c) EPP/HNT/EO-g-MA/RHH e (d) EPP/HNT/EO-g-MA/RHP.

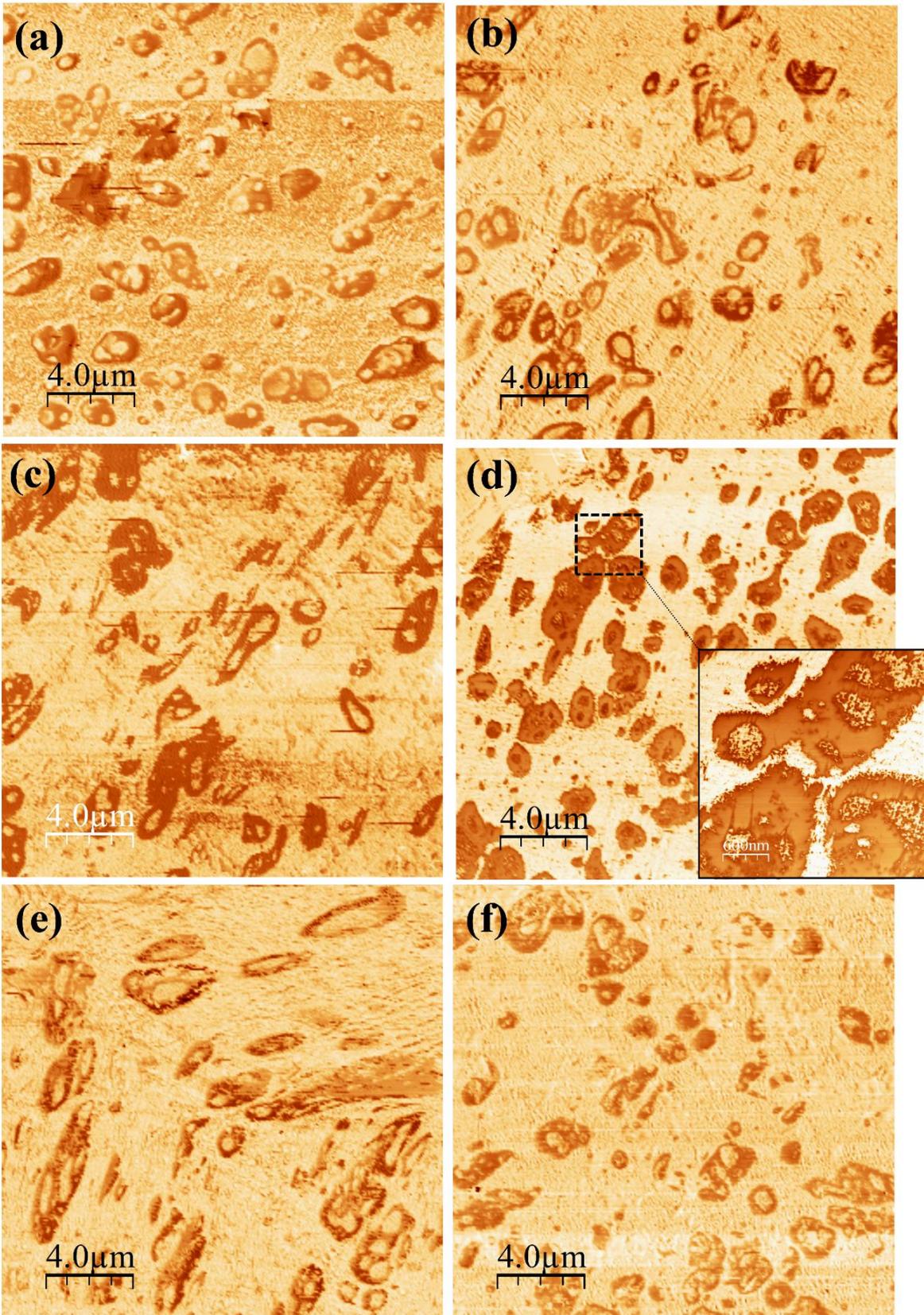


Figura 26: Micrografias de AFM (fase): (a) EPP (b) EPP/HNT (c) EPP/HNT/PP-g-MA (d) EPP/HNT/EO-g-MA (e) EPP/HNT/PP-g-MA/RHH e (f) EPP/HNT/EO-g-MA/RHH.

Na literatura, diversos trabalhos relatam que as adições de argilas causam a redução no tamanho das partículas borrachosas, e este efeito é atribuído a dois fatores que ocorrem durante o processamento: a presença da nanopartícula aumenta a viscosidade da matriz polimérica ao mesmo tempo em que forma uma barreira sólida em torno da EPR, a qual inibe o processo de coalescência<sup>164</sup>. Tiwary e Paul<sup>169</sup>, ao preparar nanocompósitos de copolímeros de elastômeros termoplásticos olefínicos (TPO), observaram que na presença de 5% MMT, a fase elastomérica tornava-se menor, o que conseqüentemente, promoveu uma distribuição mais uniforme da EPR. Para Kim e colaboradores<sup>170</sup> a adição de 1% MMT levou a uma pequena redução no tamanho da fase borrachosa enquanto que a adição de mais de 1% promoveu, além da redução, um alongamento drástico da EPR em nanocompósitos de TPO.

O uso de 2% de HNT ocasionou este efeito para o nanocompósito EPP/HNT (Figura 26b), uma vez que o tamanho das partículas de EPR mostram-se ligeiramente menores quando comparados ao copolímero puro (Figura 26a). Além disso, ainda é possível observar a inserção de uma maior quantidade de cadeias cristalinas (PP e PE) nos domínios da borracha.

A imagem de AFM para o nanocompósito com PP-g-MA (Figura 26c) além de mostrar a mesma presença dessas inclusões de PP e PE no interior da fase elastomérica, também mostra as partículas de EPR mais aglomeradas e com formas mais alongadas. Kim e coautores<sup>170</sup> observaram efeitos semelhantes, em nanocompósitos de TPO/PP-g-MA/MMT, nos quais a medida em que a proporção de PP-g-MA/MMT aumentava, mais irregular tornava-se o formato da EPR. O uso da RHH (Figura 26e) promoveu ainda mais este efeito, uma vez que a fase elastomérica mostra-se mais alongada e pior distribuída ao longo da matriz.

Ao se analisar as imagens de AFM (Figura 26d), em que o compatibilizante EO-g-MA foi utilizado, visualiza-se um comportamento oposto, ou seja, uma menor inserção de cadeias cristalinas dentro da EPR, o que pode ser verificado pela maior região escura no interior da fase elastomérica, como mostra a imagem de maior ampliação inserida na Figura 26d. No trabalho de Tedesco<sup>40</sup> o mesmo comportamento foi observado para blendas de copolímeros heterofásicos PP-PE e PP homopolímero, com diferentes proporções e composições de EPR. Para as blendas com 15% de EPR, quanto maior era a concentração de eteno na fase borrachosa, menor era a sua compatibilidade com a matriz, o que dificultou a introdução do PP no interior da EPR. Este efeito parece ser reduzido quando a RHH é adicionada (Figura 26f) ao nanocompósito compatibilizado, uma vez que, visualiza-se uma presença maior de cadeias cristalinas dentro da fase elastomérica.

#### 4.1.1.3. Reologia

As curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e do módulo de armazenamento ( $G'$ ) para o EPP, EPP/PP-g-MA, EPP/EO-g-MA e seus nanocompósitos, analisados em função da frequência, são apresentadas nas Figura 27 e 28, respectivamente. A viscosidade complexa da matriz de EPP foi reduzida na região de baixa frequência pelo uso do PP-g-MA. Entretanto, com o uso de EO-g-MA a viscosidade complexa aumentou para toda a faixa de frequência analisada. Este comportamento já era esperado, uma vez que, o índice de fluidez para este compatibilizante (informado pelo fabricante) é muito baixo, o que pode caracterizá-lo como um elastômero diferentemente do PP-g-MA que é um termoplástico.

O mesmo efeito também foi observado pela adição da HNT (EPP/HNT), esse aumento pode ser atribuído a interação polímero/argila que pode limitar a mobilidade molecular das cadeias poliméricas<sup>171</sup>.

Para todos os nanocompósitos preparados com o compatibilizante EO-g-MA houve aumento na viscosidade complexa quando comparado ao copolímero puro. Este aumento na viscosidade complexa está de acordo com a morfologia observada nas imagens de AFM para as amostras EPP/HNT/EO-g-MA e EPP/HNT/EO-g-MA/RHH (Figura 26d, f), em que visualiza-se uma distribuição mais homogênea da EPR e uma tendência da diminuição do tamanho da fase elastomérica, respectivamente. Conseqüentemente, uma dispersão maior da HNT também é obtida (Figura 24b), já que as partículas de HNT possuem maior afinidade com a EPR. Tais resultados mostram que as propriedades reológicas em nanocompósitos de copolímero/argila são fatores cruciais no nível de distribuição tanto para a fase elastomérica quanto para a nanopartícula.

A adição das RHs, independente do grau de hidrogenação e para ambos os nanocompósitos compatibilizados, promoveu uma redução na viscosidade complexa. Este comportamento era esperado devido ao baixo peso molecular dessas resinas e a sua miscibilidade com o PP no estado fundido. Adicionalmente, as RHs podem atuar como lubrificantes promovendo o deslizamento entre a HNT e as cadeias do polímero<sup>42</sup>.

O módulo de armazenamento ( $G'$ ) (Figura 28) para todas as amostras aumentou com o aumento da frequência. Este comportamento ocorre, pois a baixas frequências o tempo é suficientemente grande para o relaxamento das cadeias poliméricas tensionadas, ou seja, ocorre o desnovelamento das cadeias emaranhadas, o que resulta em um módulo de armazenamento inferior. Já quando o polímero é submetido a uma deformação a frequências elevadas, não há

tempo suficiente para o relaxamento das cadeias e, conseqüentemente, o módulo aumenta<sup>171</sup>. Esse comportamento é intensificado com a presença das partículas que restringem a mobilidade molecular.

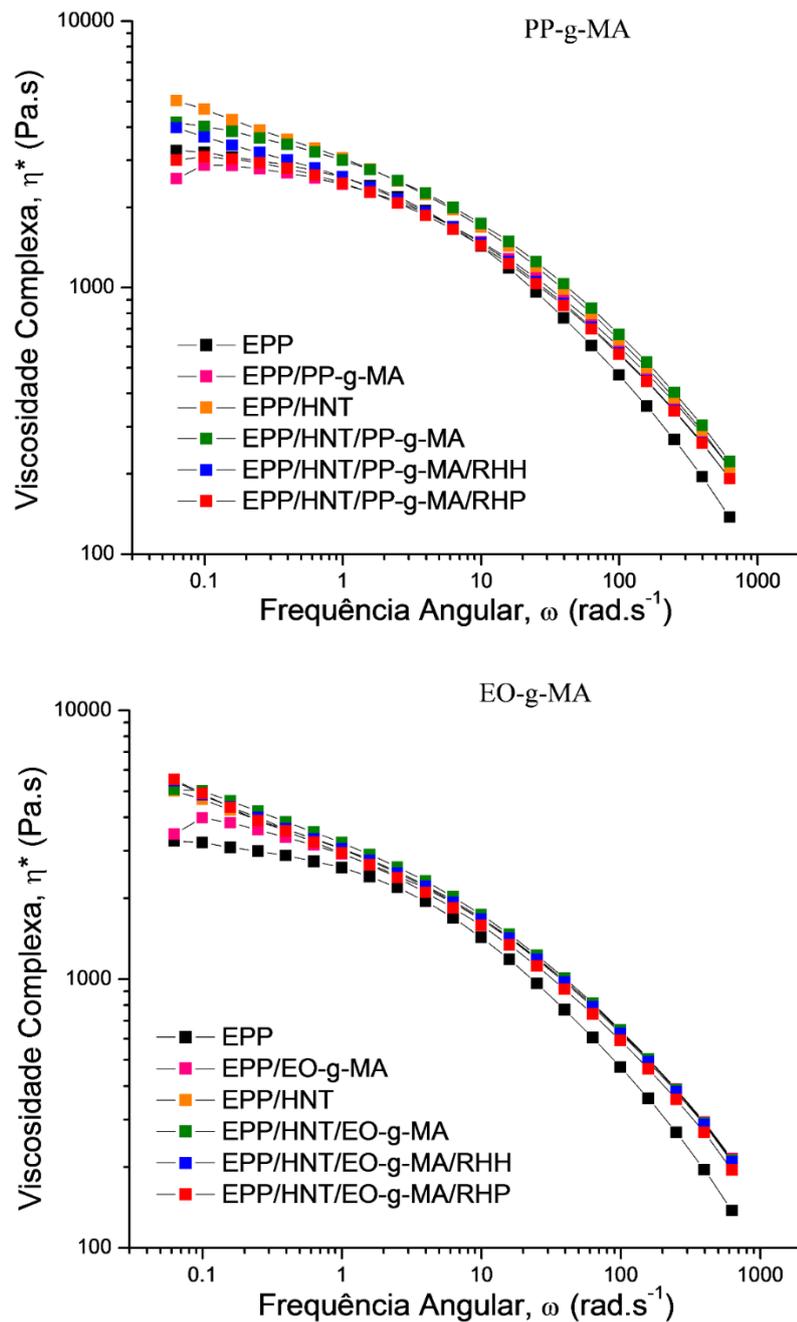


Figura 27: Viscosidade complexa para os nanocompósitos de EPP em função da frequência.

O módulo de armazenamento ( $G'$ ) aumentou para todos os nanocompósitos quando comparados ao copolímero puro. Contudo, este aumento foi maior para aqueles obtidos com o compatibilizante EO-g-MA principalmente a baixas frequências. Para frequências mais altas,

o ganho no módulo de armazenamento torna-se menor, pois a altas frequências o comportamento reológico dos nanocompósitos passa a ser dominado pelo polímero e não mais pelas nanopartículas<sup>172</sup>. Sendo assim, este aumento no módulo de armazenamento pode ser atribuído a boa interação entre as cadeias do copolímero e a HNT em razão da sua distribuição mais homogênea, conforme discutido no item (4.1.1.1).

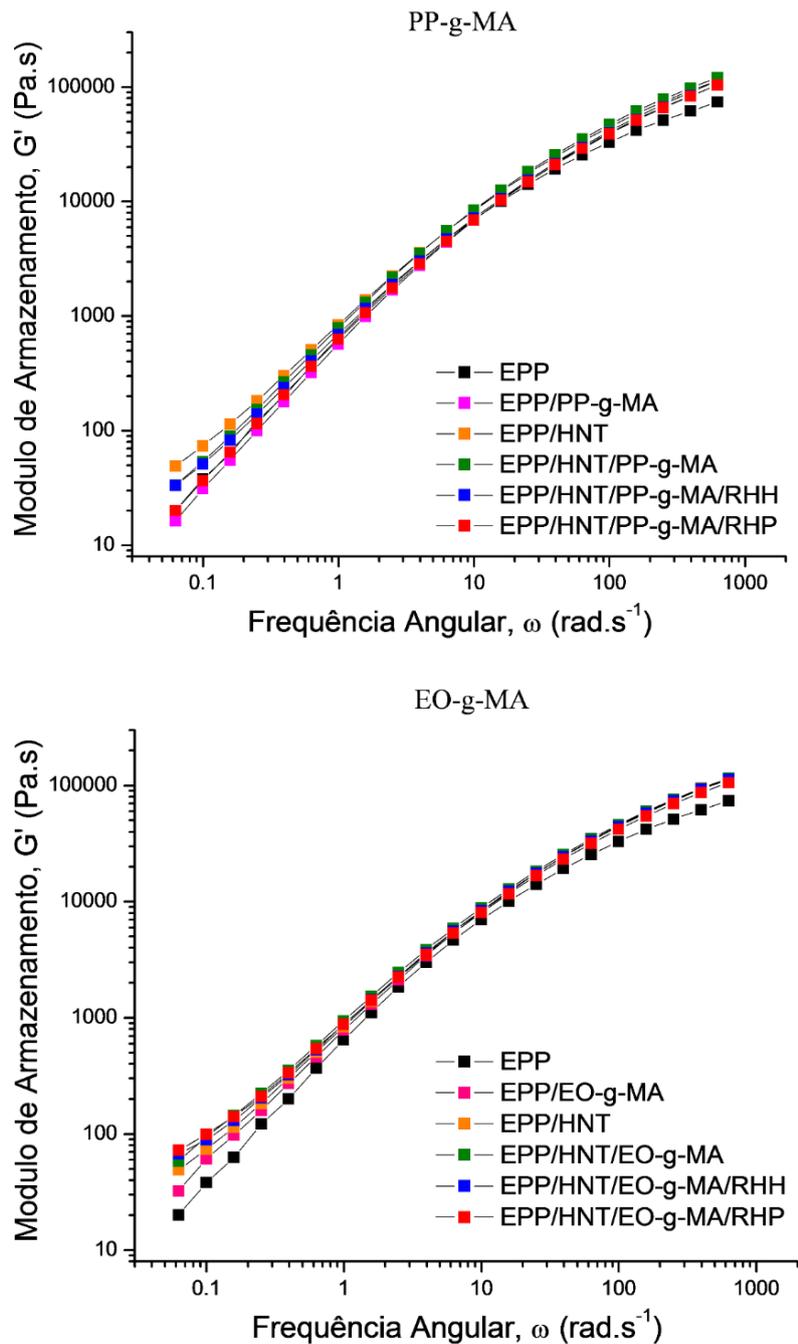


Figura 28: Módulo de Armazenamento dos nanocompósitos com PP-g-MA e EO-g-MA em função da frequência.

Este aumento no  $G'$ , utilizando apenas 2% de HNT, foi superior quando comparado a outros trabalhos na literatura. Singh e colaboradores<sup>173</sup> observaram as propriedades reológicas em nanocompósitos de PEAD com HNT, com variada concentração de HNT na presença e ausência do compatibilizante PEAD-g-MA. Os resultados mostraram que um significativo aumento no módulo de armazenamento foi obtido apenas quando a maior concentração de HNT (10%) foi empregada. No caso dos nanocompósitos compatibilizados em que a proporção HNT/PEAD-g-MA foi de 1:0.5; 1:1 e 1:1.5, nenhuma diferença nas curvas de  $G'$  foi observada.

#### 4.1.1.4. Propriedades Mecânico-Dinâmicas

As curvas de  $\text{Tan } \delta$  em função da temperatura (Figura 29) exibem 3 diferentes picos de relaxação. O pico em torno de 70 °C é relacionado a relaxação  $\alpha$  das cadeias amorfas intracristalinas do PP<sup>174</sup>; o pico em torno de 0 °C é relacionado as relaxações  $\beta$  das cadeias do polímero, ou seja,  $T_g$  da fase amorfa do PP; e o pico em torno de -40 °C é relacionado as relaxações  $\gamma$  da fase amorfa da EPR<sup>175</sup>.

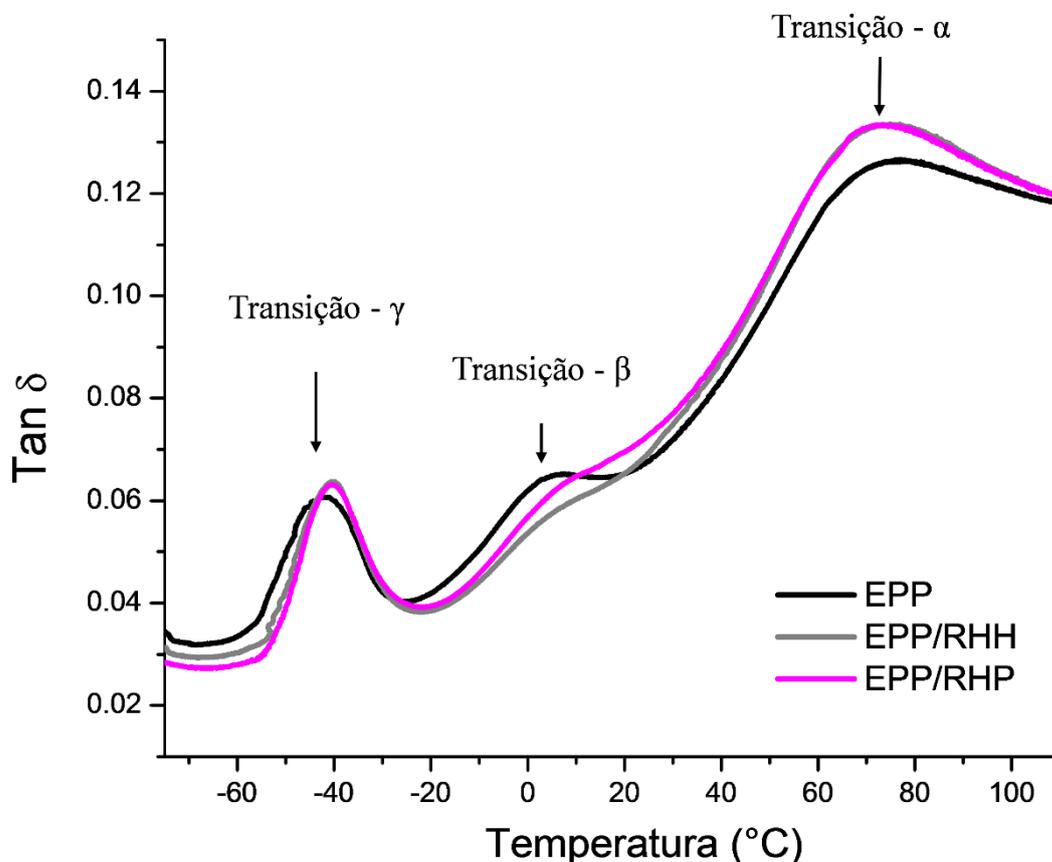


Figura 29: Curvas de  $\text{Tan } \delta$  para o EPP; EPP/RHH e EPP/RHP em função da temperatura.

A temperatura, em relação a transição  $\alpha$ , praticamente não sofreu alteração pela adição da HNT, agentes compatibilizantes e RHs (Tabela V). No entanto, as RHs promoveram um aumento na intensidade deste pico (Figura 29), o qual está relacionado com o número de cadeias amorfas confinadas no cristal da fase cristalina do PP<sup>34</sup>. O mesmo comportamento também foi observado para os nanocompósitos compatibilizados preparados com as RHs, conforme mostram as curvas de  $\text{Tan } \delta$  na Figura 30.

Tabela V: Propriedades Mecânico-Dinâmicas dos nanocompósitos de EPP.

Amostras	DMA				
	Tan $\delta$				
	E' (23 °C)	HDT a 794 MPa	Transição $\gamma$ (°C)	Transição $\beta$ T <sub>g</sub> (°C)	Transição $\alpha$ (°C)
EPP	692	14	-42	2	73
EPP/RHH	750	20	-40	5	72
EPP/RHP	746	20	-40	5	72
EPP/HNT	736	18	-43	2	73
RHs					
EPP/HNT/RHH	750	20	-43	4	72
EPP/HNT/RHP	746	20	-41	4	71
PP-g-MA					
EPP/HNT/PP-g-MA	736	18	-46	2	73
EPP/HNT/PP-g-MA/RHH	804	24	-41	6	72
EPP/HNT/PP-g-MA/RHP	750	20	-44	5	72
EO-g-MA					
EPP/HNT/EO-g-MA	672	12	-43	2	73
EPP/HNT/EO-g-MA/RHH	721	16	-42	5	72
EPP/HNT/EO-g-MA/RHP	721	16	-41	6	70

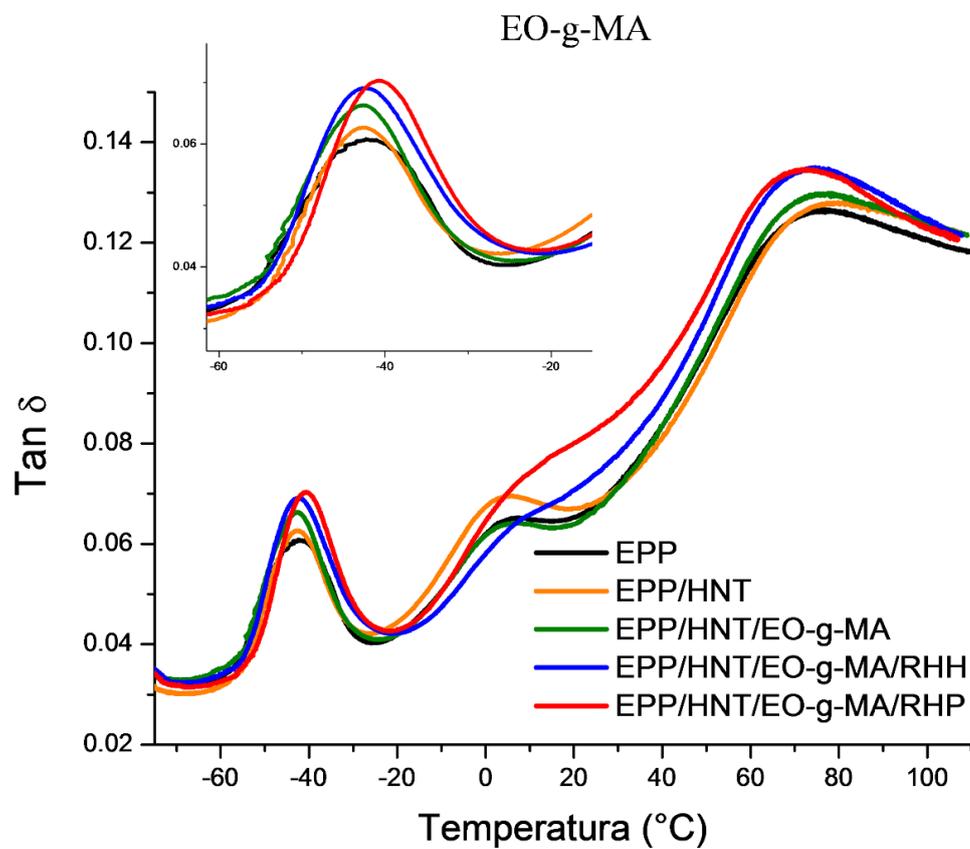
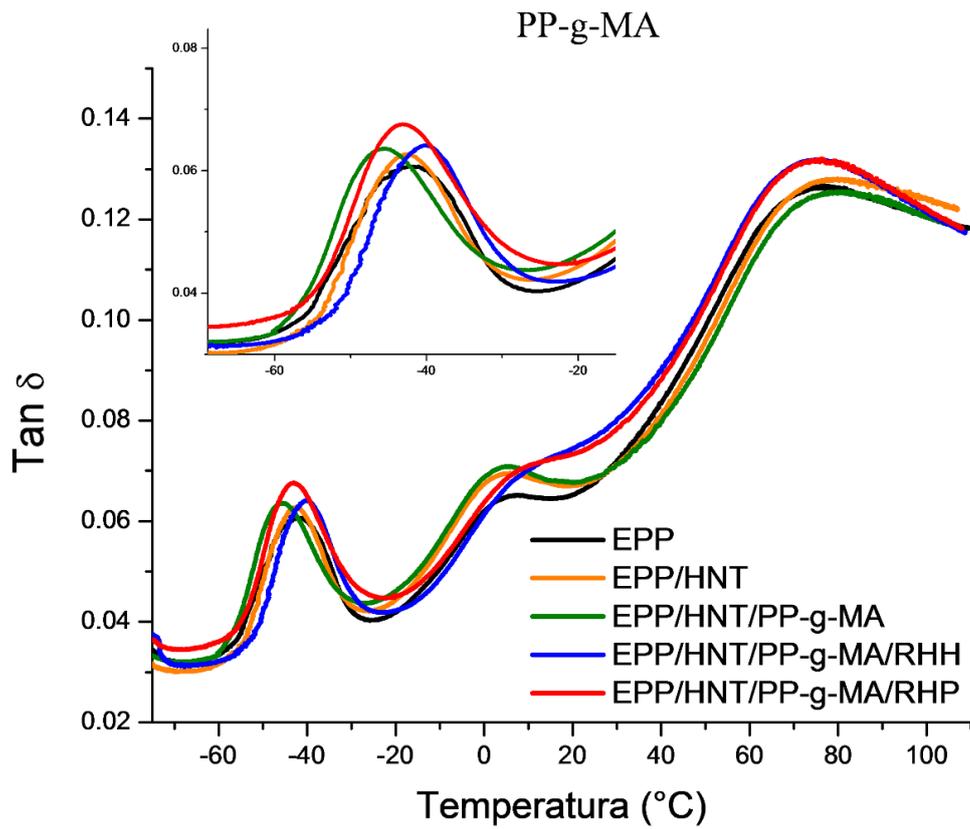


Figura 30: Curvas de  $\text{Tan } \delta$  dos nanocompósitos de EPP em função da temperatura.

A temperatura de transição  $\beta$  ( $T_g$ ) das amostras com RHs (EPP/RHH e EPP/RHP) aumentaram em 3 °C em relação ao EPP puro (Tabela V). Este aumento ocorre devido as altas temperaturas de transição vítrea das RHs (30-80 °C)<sup>176</sup> e a sua miscibilidade com a fração amorfa do PP. Tais fatores promovem a diminuição do volume livre entre as cadeias do polímero reduzindo a sua mobilidade molecular. Cimmino e coautores<sup>102</sup> constataram que, com o aumento da concentração de resinas hidrocarbônicas em até 15%, em uma matriz de PP, a  $T_g$  foi gradualmente deslocada para maiores temperaturas. A medida que maiores concentrações de RH (20 e 30%) foram utilizadas, o pico da relaxação  $\beta$  não era mais observado, mas apenas um largo pico, em torno de 100°C. Eles atribuíram este comportamento a formação de uma única e homogênea fase amorfa entre a RH e o PP.

O uso da HNT com e sem compatibilizante não alterou a  $T_g$  dos nanocompósitos quando comparado ao copolímero puro (Figura 30 e Tabela V). Por outro lado, para todos os nanocompósitos obtidos com RHs a  $T_g$  aumentou, conforme era esperado.

As RHs também influenciaram a temperatura de transição  $\gamma$  referente a fase amorfa da EPR, uma vez que um ligeiro deslocamento para temperaturas mais elevadas pode ser visto na Figura 30 e Tabela V. O comportamento das curvas de  $\tan \delta$  é dependente do agente compatibilizante aplicado. A mobilidade das cadeias da porção amorfa da EPR parece ser mais influenciada pela presença do EO-g-MA do que pela presença do PP-g-MA, uma vez que as curvas tendem a ter maior intensidade e a se deslocar para temperatura mais altas.

As curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para o EPP e seus nanocompósitos são apresentadas na Figura 31. A adição da HNT resultou em um significativo aumento no módulo para toda a faixa de temperatura investigada. A mobilidade das cadeias poliméricas foi restringida devido ao efeito de reforço da nanopartícula, indicando que ambas as respostas elástica e plástica do copolímero foram influenciadas pela HNT.

O módulo de armazenamento  $E'$  medido a 23 °C (Tabela V) indica a rigidez do material, sendo que o maior valor obtido foi pela combinação da HNT, PP-g-MA e RHH enquanto que os menores resultados foram aqueles para os nanocompósitos com o compatibilizante EO-g-MA (Figura 31). Um comportamento similar foi observado por Lim e colaboradores<sup>174</sup>, pela adição de 10 % de um copolímero de eteno-octeno em uma matriz de PP. A diminuição da rigidez do polímero foi atribuída ao efeito de diluição promovido pela presença do copolímero de eteno-octeno.

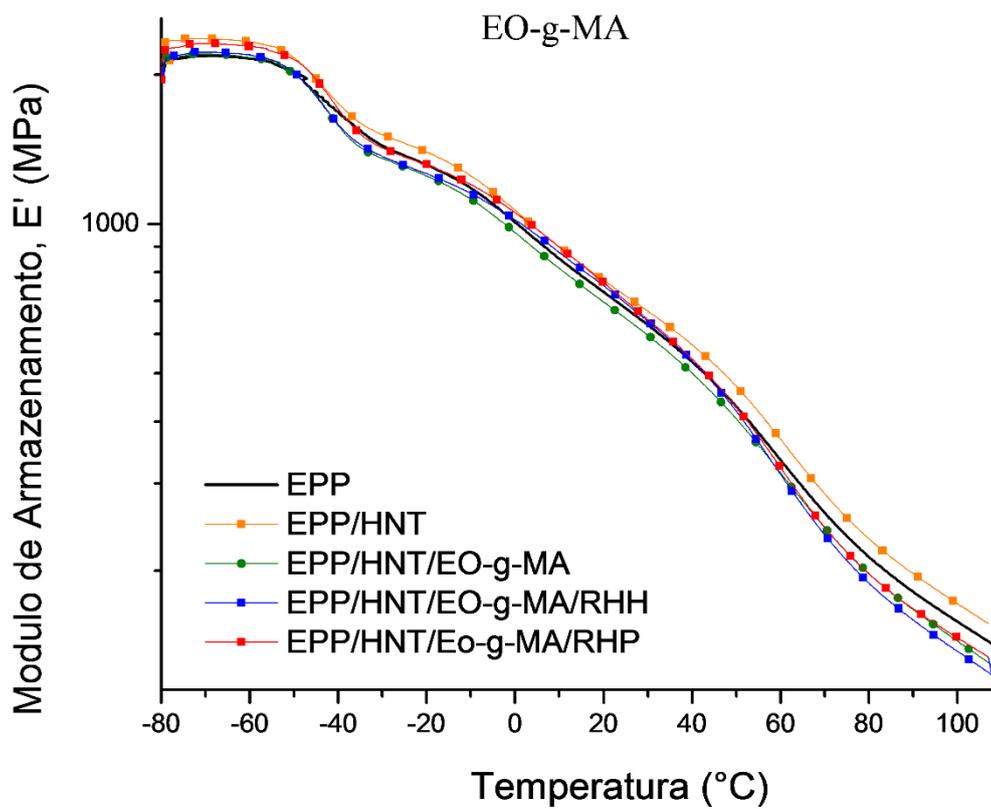
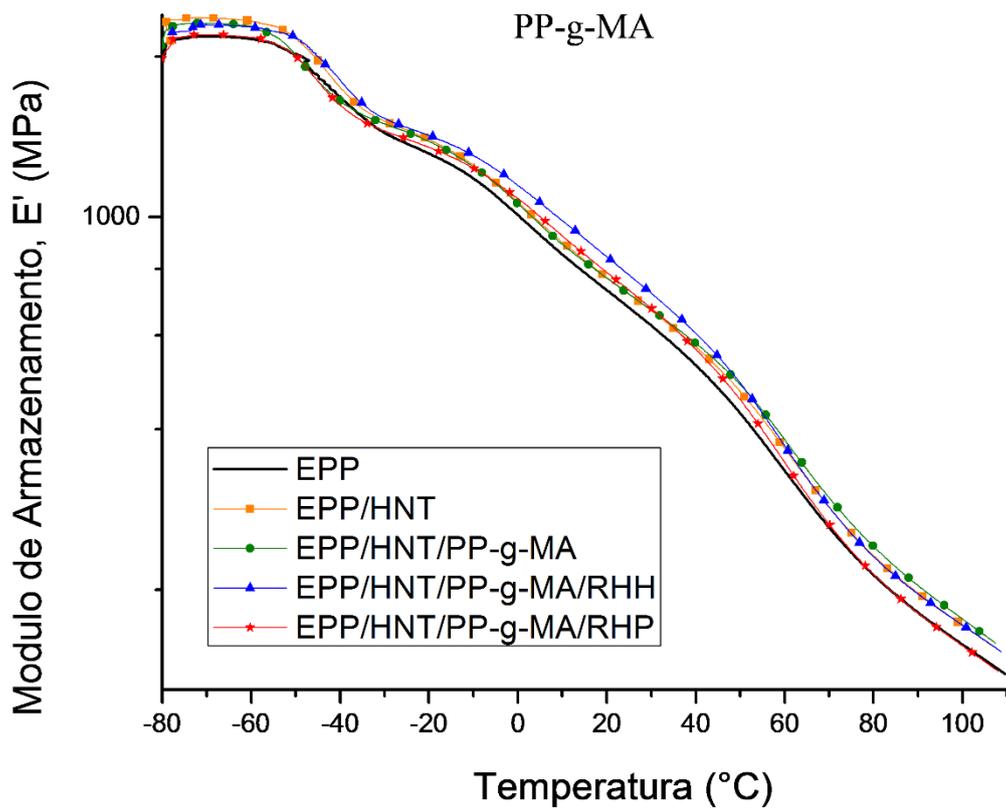


Figura 31: Módulo de armazenamento dos nanocompósitos de EPP em função da temperatura.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) (Tabela V) aumentou entre 2 e 10 °C para todos os nanocompósitos com exceção da amostra EPP/HNT/EO-g-MA. Este resultado está de acordo com os valores de módulo de armazenamento observados, uma vez que a medida de deflexão térmica está relacionada com a rigidez do material.

#### 4.1.1.5. **Propriedades Mecânicas**

A morfologia das fases dispersas, tanto de EPR quanto da nanocarga, desempenham um papel importante na determinação da rigidez e tenacidade em nanocompósitos de copolímeros heterofásicos<sup>170</sup>. A Tabela VI apresenta os resultados obtidos para módulo elástico e resistência ao impacto a 23 e -20°C.

A adição da HNT aumentou em 18% a rigidez da matriz polimérica e este efeito pode ser atribuído à sua alta rigidez e elevada razão de aspecto dos nanotubos<sup>177</sup>, o que também está relacionado com o seu grau de dispersão e interação com a matriz polimérica<sup>178</sup>. Contudo, o aumento alcançado para todos os outros nanocompósitos foi superior a amostra EPP/HNT, evidenciando uma fraca adesão interfacial entre a nanocarga e a matriz polimérica sem o uso dos agentes de dispersão.

O módulo elástico do copolímero aumentou em até 20% pela incorporação das resinas hidrocarbônicas (EPP/RHH e EPP/RHP) e um aumento de 46% foi obtido para o nanocompósito EPP/HNT/PP-g-MA/RHH, quando a RHH e o compatibilizante PP-g-MA foram utilizados simultaneamente. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos para o módulo de armazenamento a 23 °C (Tabela V).

Como já discutido anteriormente, a RH modifica a fase amorfa do PP tornando-a mais vítrea a temperatura ambiente e conseqüentemente, aumenta a rigidez do material<sup>102</sup>. Este resultado também pode ser atribuído à presença das partículas HNT na matriz de EPP, uma vez que, quanto mais homogênea for a sua dispersão maior será o seu efeito reforçante para o polímero. Esse efeito não foi obtido com a mesma intensidade para os nanocompósitos compatibilizados com o EO-g-MA, devido a preferência das partículas de HNT pela EPR, conseqüentemente, menores aumentos no módulo de elasticidade foram alcançados.

Tabela VI: Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos de EPP obtidos diretamente em extrusora dupla rosca.

Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Variação (%)	Impacto (J/m) (23°C)	Impacto (J/m) (-20°C)
EPP	858±17	-	519±8	178±7
EPP/RHH	1028±45	20	196±33	143±14
EPP/RHP	1007±60	17	183±39	129±11
EPP/HNT	1021±17	18	556±28	146±14
RHs				
EPP/HNT/RHH	1172±40	36	157±10	89±9
EPP/HNT/RHP	1117±61	30	158±17	90±9
PP-g-MA				
EPP/HNT/PP-g-MA	1085±25	26	277±55	139±18
EPP/HNT/PP-g-MA/RHH	1256±68	46	152±15	127±14
EPP/HNT/PP-g-MA/RHP	1186±73	38	162±16	120±13
EO-g-MA				
EPP/HNT/EO-g-MA	1101±76	28	558±18	167±33
EPP/HNT/EO-g-MA/RHH	1133±64	32	402±45	126±18
EPP/HNT/EO-g-MA/RHP	1064±40	24	334±65	124±12

A presença do HNT na fase borrachosa poderia promover uma diminuição na tenacidade dos nanocompósitos de EPP. No entanto, o valor mais elevado de resistência ao impacto a 23 °C foi obtido para nanocompósito EPP/HNT/EO-g-MA, como mostrado na Tabela VI. No trabalho de Bagheri-Kazemabad e colaboradores<sup>16</sup> a resistência ao impacto para nanocompósitos de PP/EO/EO-g-MA/MMT também aumentou, mesmo com a presença de partículas de argila presentes na fase elastomérica. Eles atribuíram este resultado a diversos

fatores, incluindo a diminuição no tamanho da fase borrachosa promovida pela adição da argila e a formação de uma rede percolada de camadas de argila com a fase CEO. Além disso, de acordo com a literatura, a diminuição do tamanho da EPR conduz à uma forte aderência entre as duas fases poliméricas, promovendo uma melhor transferência de tensão através da sua interface e, conseqüentemente, a tenacidade da matriz é aumentada<sup>30</sup>. Como mostrado nas imagens de MET (Figura 24b) e AFM (Figura 26d), o EO-g-MA atuou como um eficiente agente compatibilizante, reduzindo tanto o tamanho dos aglomerados da HNT quanto a inserção de cadeias cristalinas dentro da fase elastomérica, tais fatores contribuíram simultaneamente para o aumento da rigidez e da tenacidade da matriz de EPP. O uso deste compatibilizante promoveu uma menor queda na resistência ao impacto a -20 °C, quando comparada a amostra preparada apenas com HNT.

A resistência ao impacto diminuiu significativamente para todas as amostras com RH (Tabela VI), para ambos graus de hidrogenação, e esta redução foi maior para os ensaios realizados a -20 °C. A presença da RH diminuiu a mobilidade molecular das cadeias do polímero<sup>29</sup>, levando a uma menor dissipação espacial da energia de impacto. Além disso, a RH parece reduzir a adesão interfacial entre a EPR e matriz de EPP<sup>30</sup>, principalmente para os nanocompósitos com PP-g-MA, como mostrado nas imagens AFM (Figura 26 c, e), facilitando a ruptura da amostra.

#### **4.1.2. Etapa 2: Uso do Misturador intensive**

##### **4.1.2.1. Morfologia**

A morfologia, para as amostras obtidas com o uso do misturador intensivo (Figura 32a-b), apresentou uma ocorrência maior de aglomerados e pior distribuição das nanopartículas de HNT quando comparadas as amostras de mesma composição obtidas apenas na extrusora (Figura 24a e Figura 25a). Além disso, a alta taxa de cisalhamento produzido pelo misturador intensivo parece ter ocasionado à quebra dos nanotubos, principalmente para a amostra HNT/PP-g-MA/RHH//EPP com RHH.

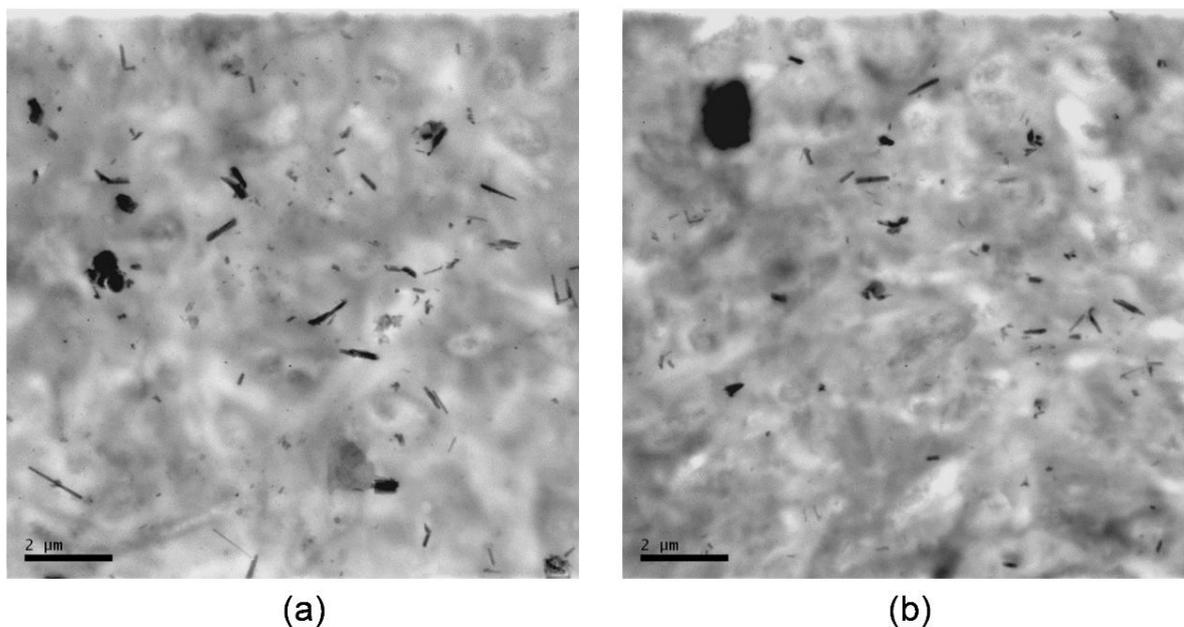


Figura 32: Micrografias de MET: (a) HNT/PP-g-MA//EPP (b) HNT/PP-g-MA/RHH//EPP.

#### 4.1.2.2. Propriedades Mecânicas

O uso da RHH na amostra HNT/PP-g-MA/RHH//EPP (Tabela VII), obtido com o uso do misturador intensivo, reduziu em 5% o módulo elástico quando comparada a mesma amostra obtida diretamente na extrusora (EPP/HNT/PP-g-MA/RHH) (Tabela VI). Esta diminuição na rigidez pode ser atribuída a quebra dos nanotubos, como apontado na morfologia, reduzindo a sua capacidade de reforço.

Tabela VII: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com o uso do misturador intensivo.

Amostras	Módulo Elástico (MPa)	Variação (%)	Impacto (J/m) (23°C)	Impacto (J/m) (-20°C)
HNT/PP-g-MA//*EPP	1083±48	26	239±38	130±15
HNT/PP-g-MA/RHH//*EPP	1208±52	41	164±11	115±18

\* // indica que a matriz polimérica EPP foi adicionada somente na extrusão.

Em virtude dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas, utilizando-se o MI, terem se mostrado inferiores aqueles obtidos com a incorporação de todos os componentes diretamente na extrusora, optou-se por não testar o compatibilizante EO-g-MA e a RHP na obtenção de pré-misturas.

## **4.2. ESTRATÉGIA 2: NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS COM HNT MODIFICADA**

Na literatura, diversos trabalhos abordam que a modificação química da superfície da HNT com organosilanos<sup>14, 69, 129</sup> e líquidos iônicos<sup>21, 158</sup> conferem um melhor nível de interação com a matriz polimérica. Consequentemente, ganhos significativos nas propriedades mecânicas e térmicas são obtidos.

Dessa forma, neste item será discutido a modificação química da superfície da HNT, sendo a segunda estratégia desenvolvida para a obtenção dos nanocompósitos de EPP. Serão abordados os mecanismos de silanização e de adsorção dos líquidos iônicos e os efeitos da polaridade do solvente no processo de modificação. Após, será discutido como a HNT modificada interfere na morfologia e nas propriedades mecânicas e térmicas do copolímero heterofásico de EPP.

A coloração dos nanocompósitos obtidos (pellets e corpos de prova injetados) com a HNT modificada com os organosilanos e os líquidos iônicos mostrou-se muito semelhante à do copolímero puro. Esta característica pode vir a ser relevante em várias aplicações industriais, principalmente por facilitar a pigmentação e pintura do produto final.

### **4.2.1. HNT modificada com organosilanos**

A modificação da HNT foi feita utilizando-se organosilanos com 2 diferentes tamanhos de cadeia para o R' (Figura 20): octiltrióxissilano e octadeciltrimetoxissilano, com 8 e 18 átomos de carbono, respectivamente. Neste item também será relatado o efeito do solvente em dois métodos de modificação, um utilizando etanol e outro tolueno anidro e como estes afetam o teor de graftização do silano na superfície da HNT.

#### 4.2.1.1. Caracterização da HNT modificada com organossilanos

As imagens de transmissão para as amostras de HNT e m-HNT (Figura 33) mostram que as partículas possuem formatos cilíndricos típicos com diferentes dimensões, incluindo a presença de pequenos e longos nanotubos<sup>126</sup>.

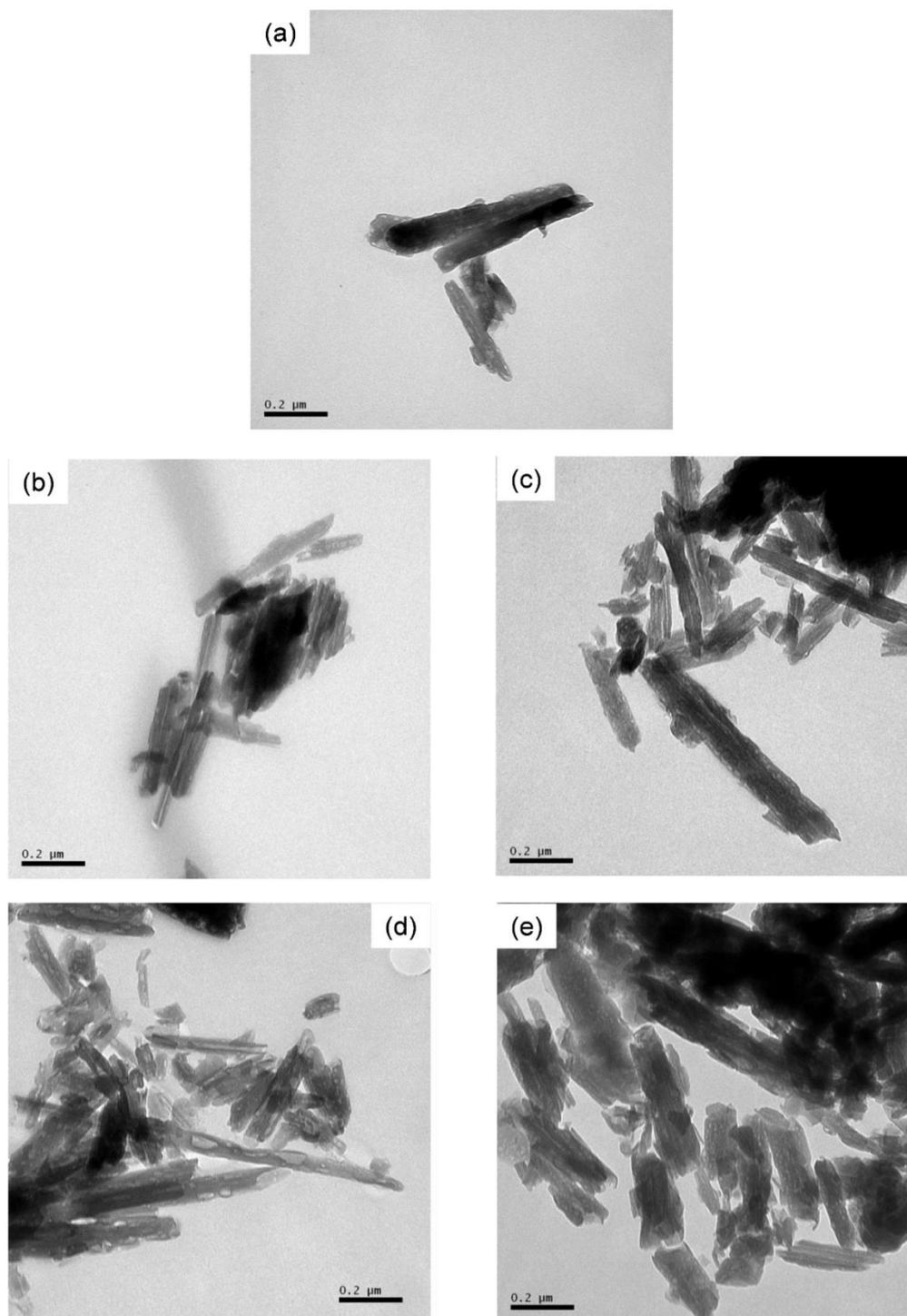


Figura 33: Micrografias de MET: (a) HNT; (b) HNT-m C<sub>8</sub>-E; (c) HNT-m C<sub>8</sub>-T; (d) HNT-m C<sub>18</sub>-T e (e) HNT-m 2C<sub>18</sub>-T.

O lúmen, parte central na estrutura da HNT, que pode ser visualizado em algumas das partículas, mostra-se transparente evidenciando que os nanotubos são ocos<sup>69</sup>. O processo de modificação da superfície promoveu pequenas diferenças na geometria das partículas, em que a amostra HNT-m C<sub>8</sub>-E parece ser mais similar a HNT não modificada, enquanto que as demais amostras, HNT-m C<sub>8</sub>-T, HNT-m C<sub>18</sub>-T e HNT-m 2C<sub>18</sub>-T, apresentam algumas partículas com diâmetros ligeiramente maiores.

Os espectros de DRIFT/FTIR da HNT pura e da HNT modificada (Figura 34) indicam que o processo de funcionalização modificou a estrutura química da superfície da HNT. O espectro da HNT não-modificada (Figura 34a) apresenta bandas de estiramento O-H de grupos hidroxilas em 3696 e 3628 cm<sup>-1</sup>, deformação O-H de água em 1644 cm<sup>-1</sup> e O-H *bending* de grupos hidroxilas em 920 cm<sup>-1</sup><sup>179</sup>. As bandas em 1105 e 1024 cm<sup>-1</sup> correspondem a vibração no plano Si-O-Si e a banda em 720 cm<sup>-1</sup> é relacionada ao estiramento simétrico Si-O<sup>180</sup>.

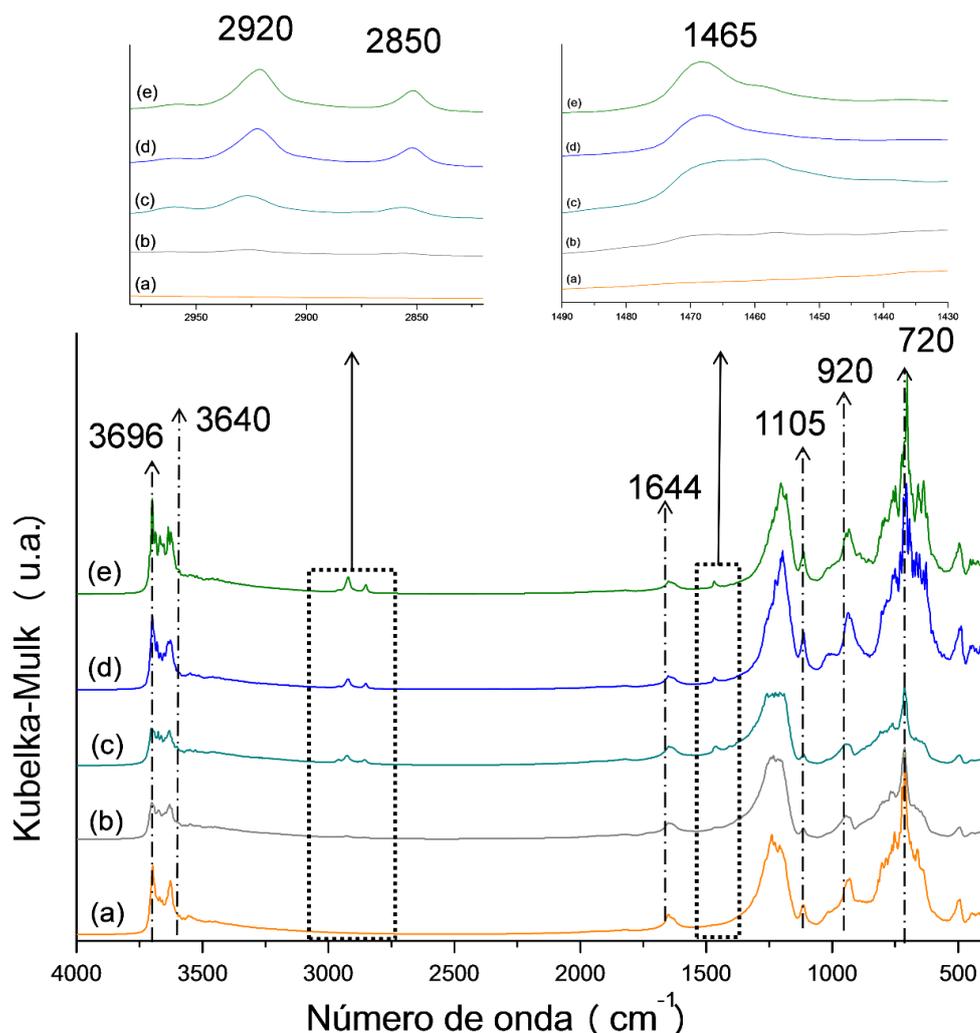


Figura 34: Espectros de DRIFT/FTIR: (a) HNT; (b) HNT-m C<sub>8</sub>-E; (c) HNT-m C<sub>8</sub>-T; (d) HNT-m C<sub>18</sub>-T e (e) HNT-m 2C<sub>18</sub>-T.

As amostras de HNT-m, em conjunto com os picos de absorção citados acima, apresentaram novas bandas de vibração características dos grupos presentes no organosilano, tais como: estiramento do grupo CH<sub>2</sub> na região de 2920 e 2850 cm<sup>-1</sup> e deformação (*scissoring*) em 1460 cm<sup>-1</sup> (Figura 34b-e)<sup>107</sup>. A HNT modificada com o octiltrióxido de silício (HNT-m C<sub>8</sub>-T), preparada com tolueno em refluxo, apresentou estas bandas com maior intensidade (Figura 34c) quando comparada à amostra HNT-m C<sub>8</sub>-E, preparada com etanol (Figura 34b). Este resultado indica que o processo de graftização do organosilano foi mais eficiente quando a modificação foi realizada em um ambiente livre de água. O processo de modificação com o octadeciltrimetoxissilano promoveu o surgimento de bandas mais intensas do estiramento CH<sub>2</sub> devido à presença de uma cadeia com maior número de átomos de carbono<sup>70</sup>.

O resultado da análise elementar das amostras de HNT não-modificada e modificada é apresentado na Tabela VIII. O aumento no teor de carbono e hidrogênio evidencia que ocorreu a modificação da superfície da HNT com os organosilanos, e este teor foi maior quando tolueno anidro foi utilizado como solvente.

Tabela VIII: Resultados da análise elementar da HNT não modificada e modificada com organosilanos.

Amostras	Análise Elementar (% massa)	
	C	H
HNT	0,23	1,81
HNT-m C <sub>8</sub> -E	1,07	1,79
HNT-m C <sub>8</sub> -T	3,04	2,04
HNT-m C <sub>18</sub> -T	3,32	1,98
HNT-m 2C <sub>18</sub> -T	3,69	2,09

As curvas de perda de massa (TGA) e da derivada da perda de massa (DTG) (Figura 35) apresentam dois significativos eventos térmicos para a HNT. O maior evento de perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 300-550 °C. Esta perda de massa é atribuída a desidroxilação de grupos AlOH<sup>69</sup> e Si-OH<sup>70</sup> estruturais da HNT. O evento de menor perda de

massa, no intervalo de temperatura entre 50-300 °C, é atribuído a água fisicamente adsorvida<sup>181</sup> na superfície externa e na parte interna dos nanotubos.

As curvas das amostras de HNT modificada (Figura 35) apresentam os mesmos eventos térmicos que a HNT não modificada. No entanto, a estabilidade térmica ficou menor para toda a faixa de temperatura testada, e o alargamento das curvas de DTG, aproximadamente em 476 °C, indicam que a perda de massa ocorreu de forma mais gradual em razão da degradação dos grupos orgânicos. Além disso, a perda de massa total de todas as amostras com HNT-m foram maiores quando comparadas a da HNT pura, independentemente do método de modificação e do organosilano utilizado. Este aumento na perda de massa é atribuído a decomposição das moléculas orgânicas graftizadas na superfície da HNT<sup>182</sup>.

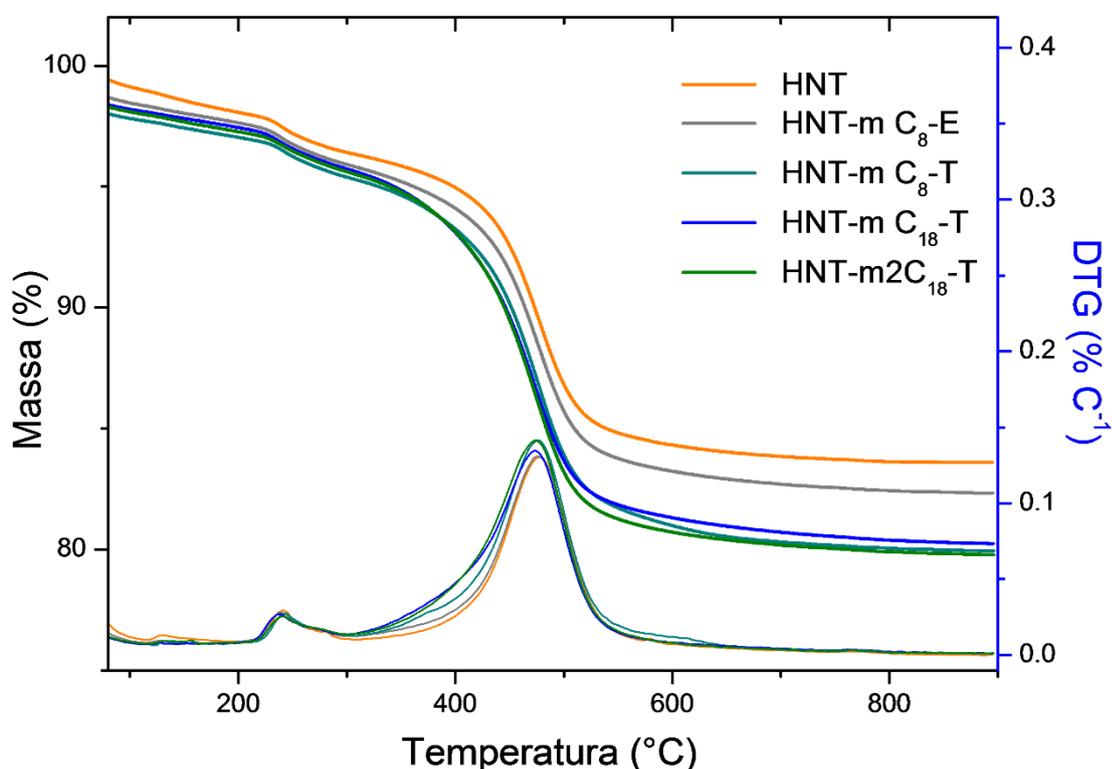


Figura 35: Curvas de TGA e DTG para a HNT pura e HNT modificada com organosilanos.

O teor de silano graftizado foi calculado, conforme descrito anteriormente (item 3.2.2.2), e os resultados estão na Tabela IX. O uso de tolueno anidro foi mais eficiente que o uso de etanol, uma vez que, maiores teores de graftização ocorreram. A diferença no teor de graftização dos organosilanos pode ser atribuída ao mecanismo reacional competitivo que ocorre na superfície da HNT. No trabalho de Yuan e colaboradores<sup>69</sup> é discutido que durante a

modificação da HNT com 3-aminopropiltriétoxissilano, além da graftização poderia também ocorrer a oligomerização do silano, os quais reagem com os aminosilanos já graftizados formando uma estrutura (*cross-linked*).

Tabela IX: Resíduo dos organosilanos puros e teor de modificação da HNT com os organosilanos.

Organosilanos	Resíduo (% massa)	Amostras	TGA	
			Teor de modificação do organosilano (% massa)	mmol /g HNT
C <sub>8</sub>	0,045	HNT	-	-
C <sub>18</sub>	0,031	HNT-m C <sub>8</sub> -E	1,4	0,0596
		HNT-m C <sub>8</sub> -T	2,5	0,1063
		HNT-m C <sub>18</sub> -T	1,8	0,0624
		HNT-m 2C <sub>18</sub> -T	2,7	0,0975

A graftização e a estrutura *cross-linked*, as quais ocorrem tanto na superfície externa quanto na superfície interna (lúmen), estão ilustradas na Figura 36, para ambos os solventes utilizados. A graftização direta ocorre entre o silano hidrolisado com as hidroxilas localizadas nas arestas, lúmen e defeitos da superfície da HNT, enquanto que a oligomerização ocorre quando há presença de água no meio reacional, a qual promove mais hidrólise do silano. Essa presença de água pode ser decorrente tanto da HNT, ou seja, água que está adsorvida na superfície ou ainda ser proveniente do solvente que não foi completamente seco. Estas espécies hidrolisadas condensam-se previamente com os silanos graftizados diretamente na HNT ou uns com os outros para formar a estrutura *cross-linked*<sup>69</sup>.

O processo de hidrólise pode ser promovido pelo uso de solventes polares próticos devido ao efeito de solvatação e da alta constante dielétrica<sup>112, 121</sup>, os quais favorecem a reação de oligomerização e conseqüentemente, reduzem o nível de silano graftizado na superfície da argila. Su e colaboradores<sup>122</sup> relataram resultados semelhantes para a modificação de argilas com 3-aminopropiltriétoxissilano. No caso de solventes apolares, como o tolueno, a falta de

capacidade de solvatação facilita a reação de graftização o que conseqüentemente, acarreta em maiores teores de modificação.

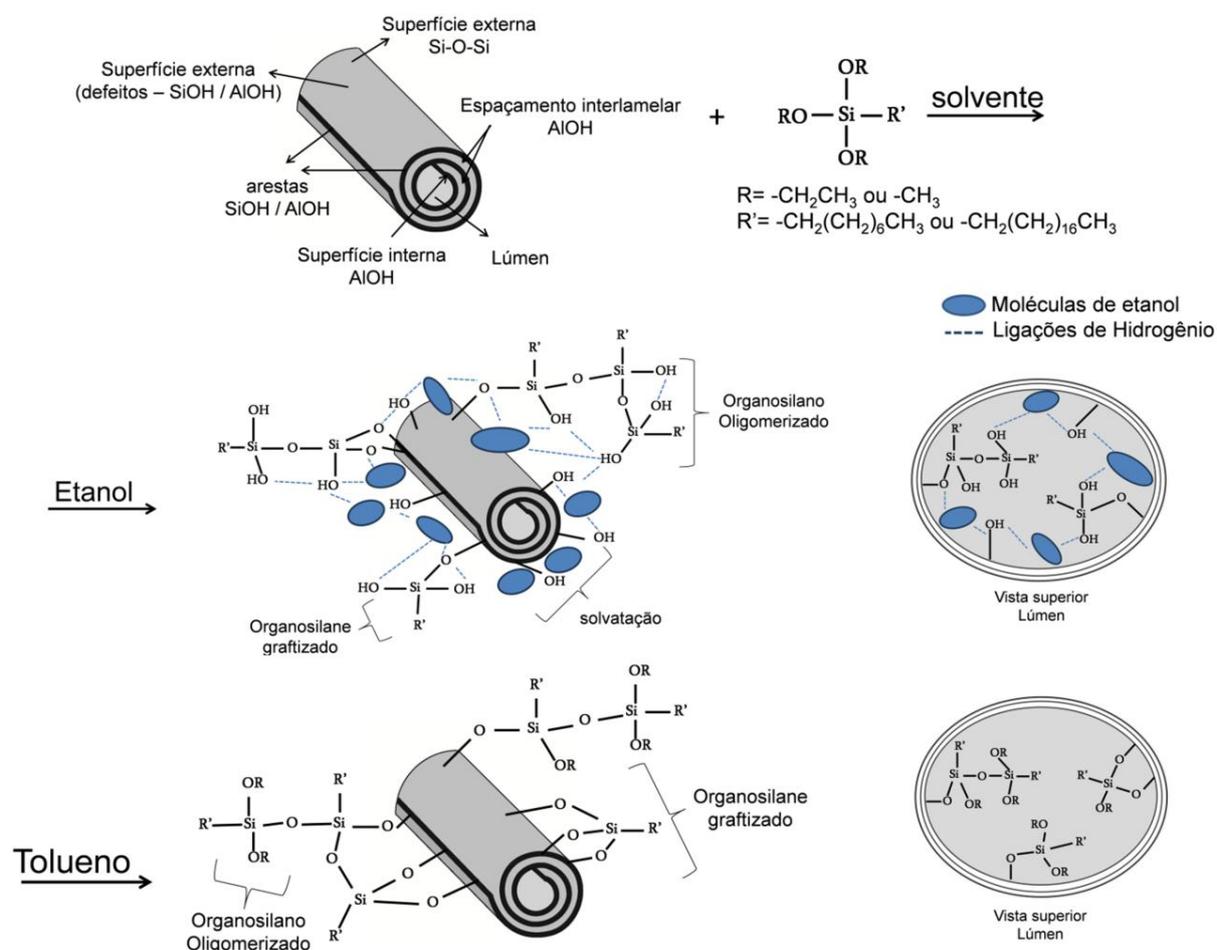


Figura 36: Mecanismo de graftização direta e oligomerização dos organosilanos na superfície da HNT.

Adicionalmente, Yuan e colaboradores<sup>69</sup> concluíram, através de análises de difração de raios X, que a distância interlamelar da HNT permanece inalterada após a modificação com silanos. Este comportamento é devido a presença de fortes ligações de hidrogênio entre as camadas da HNT proveniente dos grupos AIOH, os quais impedem que ocorra a graftização das moléculas de silano. O estudo de Barrientos-Ramírez<sup>181</sup> mostrou resultados semelhantes na modificação da HNT com aminosilanos.

O organosilano com o grupo etóxi (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) apresentou maior teor de funcionalização quando comparado ao organosilano com grupo metóxi (-OCH<sub>3</sub>). Este

resultado pode estar relacionado com a cinética de hidrólise, ou seja, o grupo metóxi por ser mais reativo<sup>183</sup> acaba hidrolisando mais facilmente, conseqüentemente o uso do octadecilmetóxisilano favorece mais a reação de oligomerização reduzindo o teor de graftização.

O uso da proporção 2,5:1 de HNT:organosilano, ou seja, o dobro do volume de silano por massa de HNT, não gerou o dobro de teor de silano graftizado na superfície da HNT (Tabela IX), ocorrendo um aumento de apenas 56% de incorporação (em mmol). Este resultado pode indicar que há um número limite de hidroxilas disponíveis para reação com as moléculas do organosilano.

## **4.2.2. Nanocompósitos EPP/HNT-m com organosilanos**

### **4.2.2.1. Morfologia**

A Figura 37 apresenta as imagens de MET para os nanocompósitos com a HNT modificada com organosilanos. Do ponto de vista qualitativo, a morfologia obtida apresenta um significativo aumento no grau de dispersão e uma distribuição mais homogênea das nanopartículas de HNT, independentemente do método utilizado, quando comparadas a morfologia do nanocompósito obtido com a HNT não modificada (EPP/HNT) (Figura 23a).

Ao se comparar os solventes empregados no processo de modificação da HNT, tolueno e etanol, apenas pequenas diferenças na morfologia foram observadas. Para o nanocompósito EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-T, o uso do tolueno promoveu um maior teor de modificação do silano na superfície da HNT, como discutido anteriormente. Devido a isso, uma maior interação entre a HNT-m e as cadeias do copolímero foi alcançada, o que conseqüentemente, levou a uma melhor distribuição das partículas quando comparado a morfologia do nanocompósito EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-E.

No trabalho de Carli e colaboradores<sup>70</sup>, no qual etanol foi utilizado como solvente, a modificação da superfície da HNT com organosilanos não promoveu uma melhor distribuição da argila em uma matriz de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV). Este comportamento foi atribuído a formação da estrutura *cross-linked* formada devido a oligomerização do silano hidrolisado que favoreceu a formação de estruturas aglomeradas. Estes resultados ressaltam a importância do uso de solventes livres de água no processo de modificação de argilas com organosilanos.

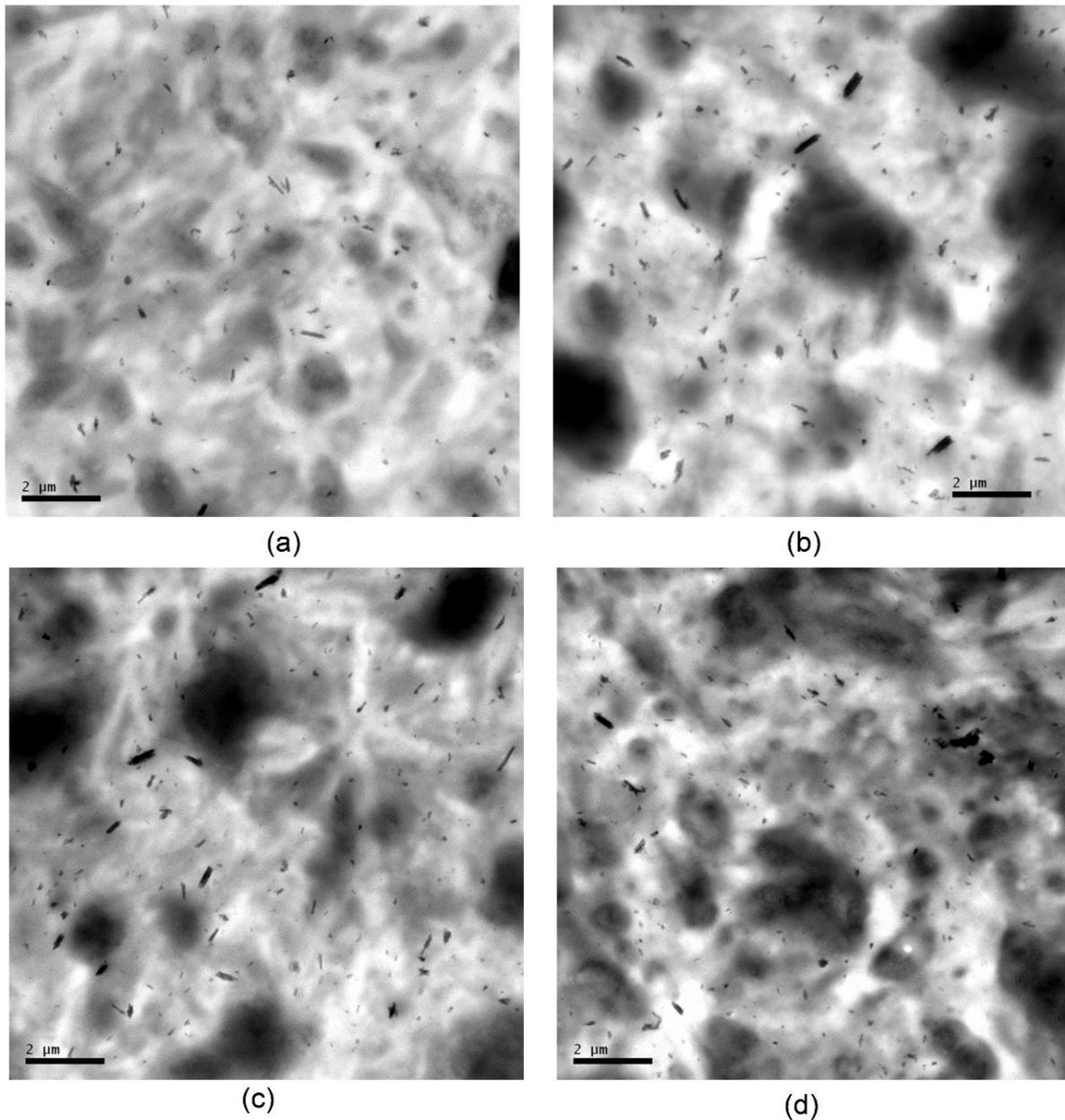


Figura 37: Micrografias de MET para os nanocompósitos preparados com a HNT modificada com organossilanos: (a) EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-E (b) EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-T (c) EPP/HNT-m C<sub>18</sub>-T e (d) EPP/HNT-m 2C<sub>18</sub>-T.

O uso de um organossilano com maior tamanho de cadeia não promoveu maiores efeitos na morfologia dos nanocompósitos EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-T em comparação com EPP/HNT-m C<sub>18</sub>-T, uma vez que o nível de dispersão da HNT ao longo da matriz não apresentou diferenças significativas (Figura 37c-d). A razão para este comportamento pode ser devido a maior

probabilidade do processo de oligomerização para este silano (C<sub>18</sub>), o que conseqüentemente reduziria o efeito de compatibilização esperado.

O uso da amostra HNT-m 2C<sub>18</sub>-T, com maior teor de modificação (Figura 37d), promoveu uma pequena redução no tamanho das partículas de argila, o que resultou na diminuição da razão de aspecto (comprimento/espessura) quando comparada a morfologia do nanocompósito EPP/HNT-m C<sub>18</sub>-T.

#### 4.2.2.2. **Propriedades Mecânicas**

Os resultados das análises mecânicas dos nanocompósitos de HNT-m com organossilanos são apresentadas na Tabela X. Para o nanocompósito obtido com a HNT-m pelo método com tolueno (EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-T), o aumento no módulo elástico foi superior ao obtido pelo nanocompósito preparado com a HNT modificada pelo método com etanol (EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-E). Este aumento foi ainda mais significativo para o nanocompósito EPP/HNT-m C<sub>18</sub>-T, com o silano com maior tamanho de cadeia, quando comparado ao nanocompósito EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-T. No trabalho de Jo e colaboradores<sup>184</sup>, melhores resultados nas propriedades mecânicas também foram alcançados quando o silano mais hidrofóbico foi utilizado. Este aumento na rigidez pode ser atribuído ao aumento da adesão interfacial entre a HNT-m e o copolímero, evidenciando que os organossilanos atuaram efetivamente como compatibilizantes.

Aumentos na rigidez de materiais poliméricos normalmente são acompanhados de reduções na resistência ao impacto, principalmente em baixas temperaturas. Para os nanocompósitos, uma moderada perda na tenacidade a -20 °C foi observada. Em baixas temperaturas, a perda da mobilidade molecular diminui a habilidade de dissipação de energia, conseqüentemente diminuindo a resistência do material à ruptura<sup>185</sup>.

A resistência ao impacto à temperatura ambiente não foi significativamente alterada, inclusive para os nanocompósitos EPP/HNT-m C<sub>8</sub>-T e EPP/HNT-m C<sub>18</sub>-T com elevado aumento da rigidez. Estes resultados podem ser melhor compreendidos analisando-se as micrografias de MET (Figura 37b-c). As partículas de HNT estão localizadas preferencialmente na matriz de PP ou na sua interface com a fase elastomérica, o que aumenta apenas a rigidez da matriz de PP. Do contrário, a presença da nanopartícula na fase borrachosa poderia resultar em perdas na resistência ao impacto.

Tabela X: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de HNT-m com organosilanos.

Amostras	Módulo elástico (MPa)	Impacto Izod (J/m) (23 °C)	Impacto Izod (J/m) (-20 °C)
EPP	858±17	519±8	178±7
EPP/HNT	1021±17	556±28	146±14
EPP/HNT-m C <sub>8</sub> -E	1007±66	504±13	137±6
EPP/HNT-m C <sub>8</sub> -T	1130±52	505±20	140±13
EPP/HNT-m C <sub>18</sub> -T	1186±9	533±13	150±37
EPP/HNT-m 2C <sub>18</sub> -T	1126±86	328±24	154±34

As dimensões da fase elastomérica podem afetar significativamente a tenacidade de materiais como os copolímeros de impacto<sup>186</sup>. No estudo de Tiwari e Paul<sup>169</sup>, a resistência ao impacto aumentou pela adição de OMMT quando utilizadas concentrações acima de 2%, devido principalmente à redução no tamanho da fase elastomérica.

#### 4.2.2.3. Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi analisada por termogravimetria. As temperaturas características de T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> e T<sub>P</sub>, as quais correspondem respectivamente às temperaturas em que ocorre a decomposição de 10 e 50% de massa e a temperatura de máxima taxa de degradação e o resíduo (R) para os nanocompósitos com HNT pura e HNT modificada com organosilanos são apresentados na Tabela XI

O nanocompósito EPP/HNT apresentou um comportamento térmico similar ao copolímero puro, o que indica que não ocorreram alterações no mecanismo de degradação. Isto pode ser atribuído aos aglomerados de HNT (Figura 23a), os quais não alteraram a estabilidade térmica da matriz<sup>84</sup>. Para os nanocompósitos obtidos com a HNT-m, T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> e T<sub>P</sub> aumentaram, contudo, este aumento foi mais significativo para as amostras que apresentaram melhor dispersão das nanopartículas de HNT.

Tabela XI: Propriedades térmicas dos nanocompósitos de HNT-m com organosilanos.

Amostras	TGA (°C)				DSC (°C)	
	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>P</sub>	R	T <sub>m</sub>	T <sub>c</sub>
EPP	343	393	400	-	165	116
EPP/HNT	338	395	408	1.6	165	117
EPP/HNT-m C <sub>8</sub> -E	348	403	414	1.9	164	119
EPP/HNT-m C <sub>8</sub> -T	354	410	424	1.9	165	119
EPP/HNT-m C <sub>18</sub> -T	353	411	446	1.7	164	119
EPP/HNT-m 2C <sub>18</sub> -T	367	432	460	2.0	165	120

De acordo com Wang e colaboradores<sup>68</sup>, a HNT promove um retardamento no escape de produtos voláteis, no processo de degradação, devido aos efeitos de barreira e aprisionamento. Quanto maior for a dispersão e a adesão interfacial da HNT com a matriz polimérica, maior será o caminho percorrido pelos gases da decomposição<sup>185</sup>. Além disso, os produtos voláteis podem ser retidos dentro do lúmen da HNT, causando um atraso eficaz de transporte de massa e, como uma consequência, aumento da estabilidade térmica<sup>68</sup>.

O uso da HNT modificada com silanos aumentou a T<sub>50%</sub> em quase 40 °C para o nanocompósito EPP/HNT-m 2C<sub>18</sub>-T quando comparado ao EPP/HNT. Este efeito não foi observado por Rooj e colaboradores<sup>187</sup>, em que o uso de 10 pcb de HNT modificada com silano, em uma matriz de borracha natural vulcanizada, não alterou a estabilidade térmica em 5 e 50% de perda de massa, quando comparada ao nanocompósito com 10 pcb de HNT não modificada.

As partículas de HNT pura e HNT-m não afetaram a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) dos nanocompósitos (Figura 38a). Com relação a temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), apenas um aumento de 1 °C foi obtido pela adição da HNT pura. Em contrapartida, a adição de HNT-m alterou em até 4 °C a T<sub>c</sub> para os nanocompósitos (Figura 38b). Sabe-se que partículas inorgânicas, tais como talco, sílica e argilas, podem atuar como agentes nucleantes. No entanto, sua capacidade de nucleação é inferior quando comparada a agentes nucleantes orgânicos como benzoato de sódio, organofosfatos e derivados do sorbitol<sup>188</sup>.

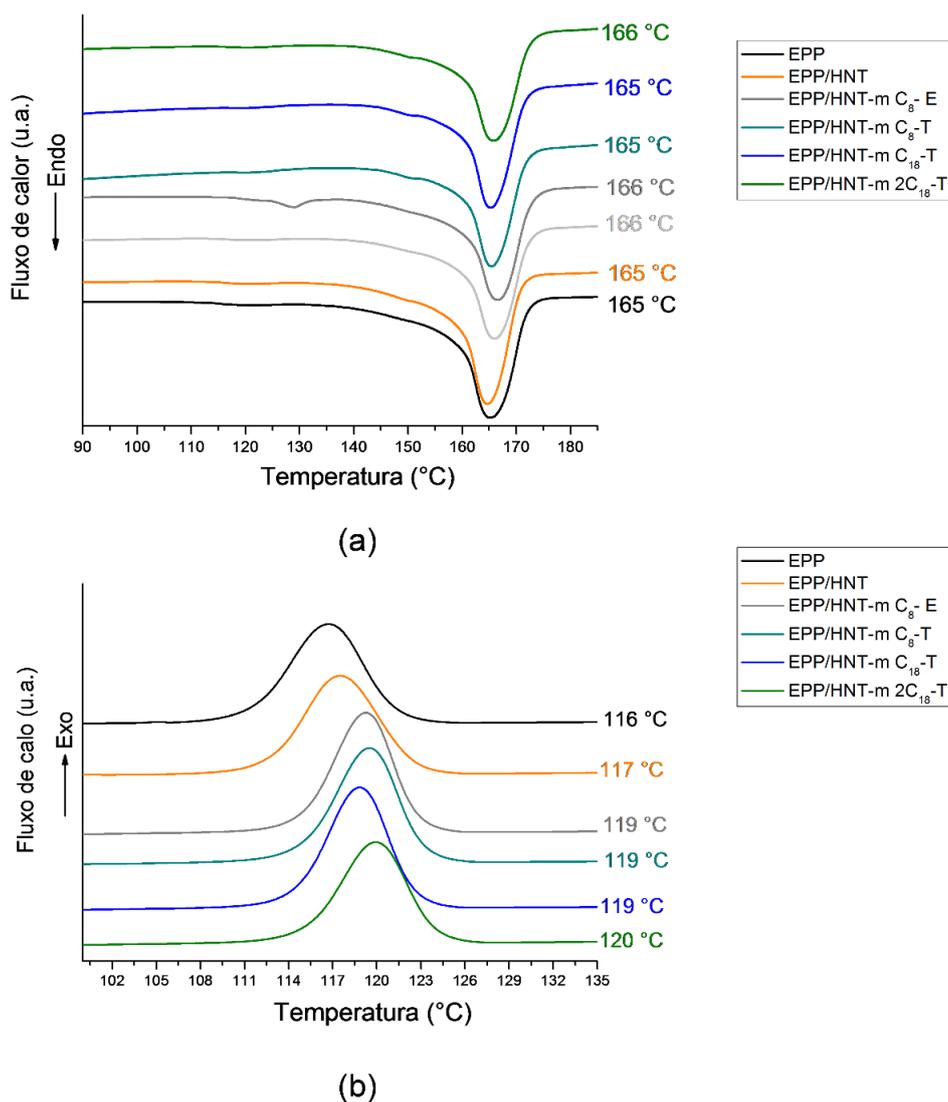


Figura 38: Termogramas dos nanocompósitos obtidos com HNT modificada com organossilanos: (a) temperatura de fusão e (b) temperatura de cristalização.

Dessa forma, o uso dos organossilanos parece ter potencializado o efeito nucleante da HNT. Estes resultados estão de acordo com o estudo de Tang e coautores<sup>189</sup> em que foi testado o uso de nanopartículas de óxido de zinco puro e modificado com agentes nucleantes orgânicos (1,3,5-benzeno tricarboxílico-(N-2-metilciclohexil)triamina e 1,3,5-benzeno tricarboxílico-(N-4-fluorfenil)triamina). O óxido de zinco promoveu um aumento de 3 °C na  $T_c$  do polipropileno, enquanto que o óxido de zinco modificado promoveu aumentos de até 14°C.

### 4.2.3. HNT modificada com líquidos iônicos

A modificação da HNT foi feita utilizando-se três líquidos iônicos com 2 diferentes ânions ( $[\text{BF}_4]$  e  $[\text{NTf}_2]$ ) e dois tamanhos de cadeia alquílica, 10 e 18 átomos de carbono (Figura 20c-e). Neste item também será relatado o efeito de dois solventes no processo de adsorção dos líquidos iônicos na superfície da HNT.

#### 4.2.3.1. Caracterização da HNT modificada com líquidos iônicos

A Figura 39 apresenta o espectro de DRIFT/FTIR das amostras de HNT pura e modificada com líquidos iônicos.

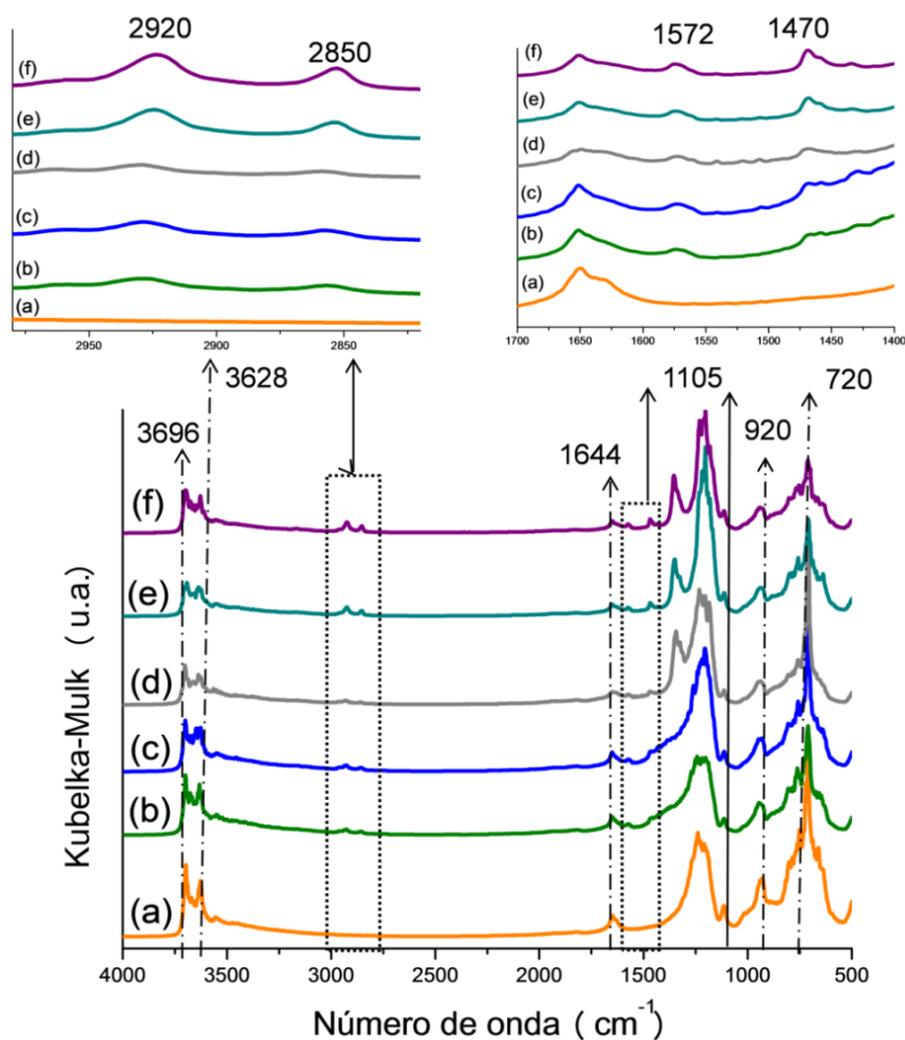


Figura 39: Espectros de DRIFT/FTIR: (a) HNT (b) HNT-m  $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{BF}_4]$ -A (c) HNT-m  $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{BF}_4]$ -D (d) HNT-m  $[\text{C}_{10}\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -D (e) HNT-m  $[\text{C}_{18}\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -D e (f) HNT-m  $2[\text{C}_{18}\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ -D.

Todas as amostras modificadas exibiram, além dos picos característicos da HNT (discutidos no item 4.2.1.1), novos picos característicos da estrutura dos LI (Figura 39b-f). A banda de absorção em  $1572\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento C=N presente no anel imidazólio<sup>158</sup>, as bandas em  $2920$  e  $1850\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento CH<sub>2</sub> e a banda em  $1470\text{ cm}^{-1}$  decorrente da deformação (*scissoring*) também de CH<sub>2</sub>, presentes nas cadeias alquílicas. Novamente, uma maior intensidade nas bandas de absorção de CH<sub>2</sub> podem ser observadas quando a modificação foi realizada com o LI de maior cadeia alquílica [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] (Figura 39 e-f).

O resultado da análise elementar da HNT e HNT-m estão apresentadas na Tabela XII. O aumento no teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de HNT-m em comparação com a HNT pura indicam que o LI modificou a superfície da HNT.

Tabela XII: Resultados da análise elementar da HNT pura e modificada com líquidos iônicos.

Amostras	Análise Elementar (% massa)		
	C	H	N
HNT	0,23	1,81	-
HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-A	2,19	1,96	0,40
HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D	2,56	2,03	0,47
HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	2,28	1,94	0,50
HNT-m [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	4,92	2,37	0,75
HNT-m 2[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	7,10	2,64	1,03

A Figura 40A apresenta as curvas de TGA e DTG das amostras de HNT, antes e após a modificação com líquidos iônicos. Todas as amostras modificadas exibiram os mesmos eventos térmicos característico da HNT pura (item 4.2.1.1). Contudo, um terceiro evento térmico, em aproximadamente  $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pode ser visualizado para as HNT-m com o líquido iônico contendo o ânion [NTf<sub>2</sub>]. A intensidade deste evento mostrou-se dependente tanto do tamanho da cadeia (maior intensidade para o cátion [C<sub>18</sub>MIm]) quanto da concentração do LI

utilizado. Ambas as amostras obtidas com o LI  $[C_{10}MIm][BF_4]$  não apresentaram este terceiro evento térmico, o qual pode estar apenas sobreposto.

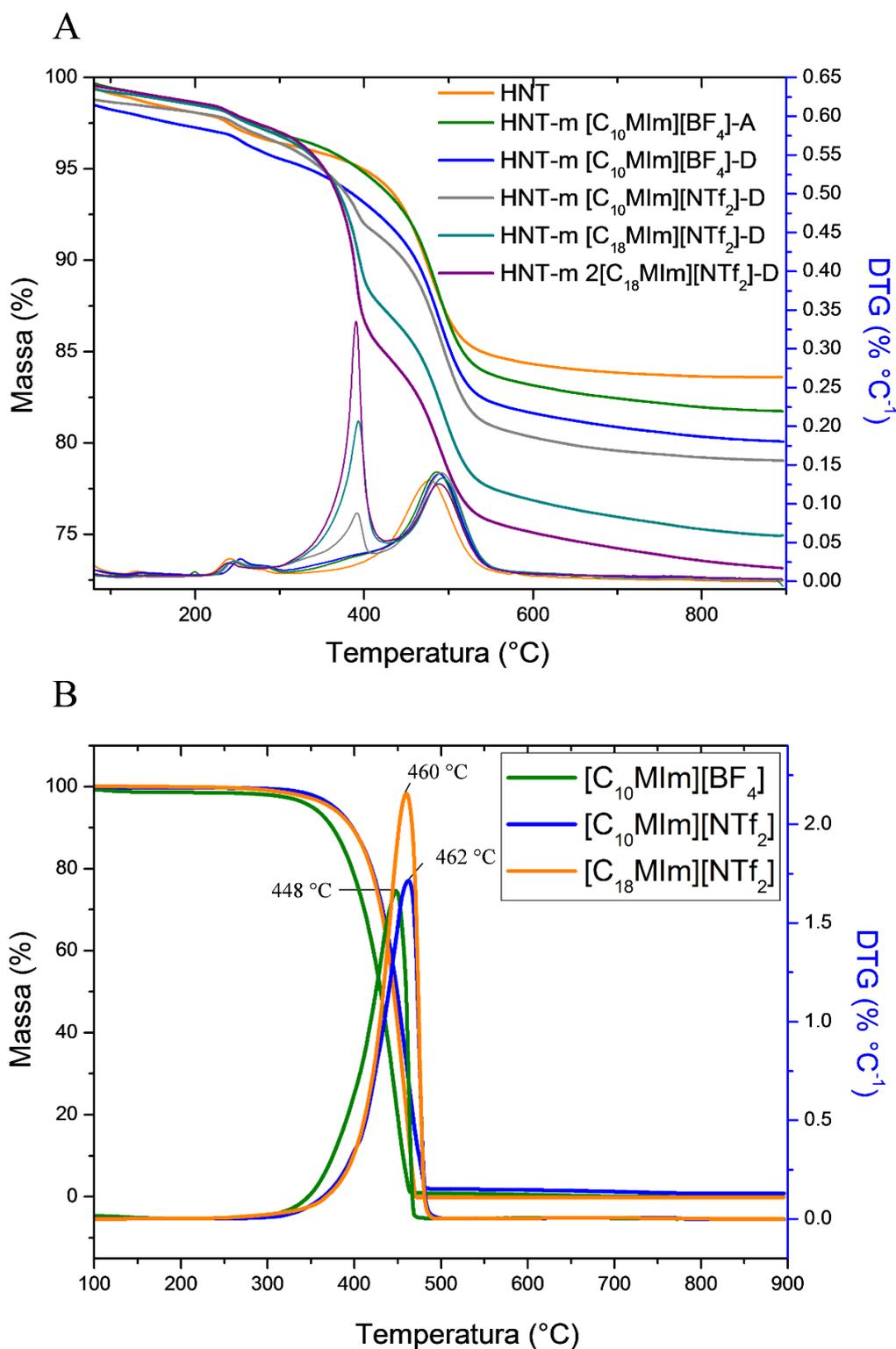


Figura 40: A: curvas de TGA e DTG para a HNT pura e HNT modificada com líquidos iônicos e B: curvas de TGA e DTG para os líquidos iônicos puros.

Sendo assim, para uma melhor compreensão deste pico de degradação, os LI puros também foram submetidos a análise termogravimétrica. Nas curvas de DTG para os LI (Figura 40 B) a temperatura máxima de degradação para  $[C_{10}MIm][BF_4]$  é 14 °C menor que aquela exibida para o  $[C_{10}MIm][NTf_2]$  evidenciando que o tipo de ânion possui efeito na estabilidade térmica do sal imidazólio como apontado por Awad e colaboradores<sup>190</sup>. Além disso, pode-se visualizar que a temperatura de degradação neste evento térmico, em torno de 385 °C, na DTG das HNT-m (Figura 40 A) é significativamente menor do que aquela detectada para os LI puros (acima de 440 °C) (Figura 40 B). Esta diferença pode ser atribuída às fortes interações que ocorrem entre cátions e ânions quando os LI se encontram em seu estado puro e provavelmente estas interações não ocorrem em tal extensão quando os LI são adsorvidos sobre a superfície ou no lúmen da HNT.

A perda de massa total a 900 °C para as amostras com HNT-m foi superior quando comparada a HNT pura, independente do solvente e do LI utilizados. Este aumento pode ser atribuído a decomposição das moléculas de LI adsorvidas na superfície da HNT<sup>155</sup>. O teor de LI adsorvido foi calculado, conforme descrito anteriormente (item 3.2.2.2), e os resultados encontram-se na Tabela XIII.

Tabela XIII: Resíduo dos líquidos iônicos puros e teor de adsorção da HNT modificada com líquidos iônicos.

Líquidos Iônicos	Resíduo (% massa)	Amostras	TGA	
			Teor de adsorção do LI (% massa)	mmol
$[C_{10}MIm][BF_4]$	0,024	HNT	-	-
$[C_{10}MIm][NTf_2]$	0,033	HNT-m $[C_{10}MIm][BF_4]$ -A	1,8	0,063
$[C_{18}MIm][NTf_2]$	0,014	HNT-m $[C_{10}MIm][BF_4]$ -D	2,6	0,092
		HNT-m $[C_{10}MIm][NTf_2]$ -D	4,3	0,099
		HNT-m $[C_{18}MIm][NTf_2]$ -D	7,9	0,154
		HNT-m 2 $[C_{18}MIm][NTf_2]$ -D	12,4	0,281

O uso do diclorometano na modificação da superfície da HNT com o LI  $[C_{10}MIm][BF_4]$  induziu a um maior teor de adsorção quando comparada a mesma amostra produzida em acetona. Guo e colaboradores<sup>21</sup> discutiram que o LI está predominantemente adsorvido através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes na superfície da HNT e os hidrogênios presentes no anel imidazólio. Devido a menor constante dielétrica, a interação do diclorometano com o LI ou a superfície da HNT é menor quando comparada a acetona, o que possibilita que ambos estejam mais disponíveis para interagirem um com o outro. A Figura 41 ilustra os diferentes níveis de solvatação para ambos os solventes na HNT.

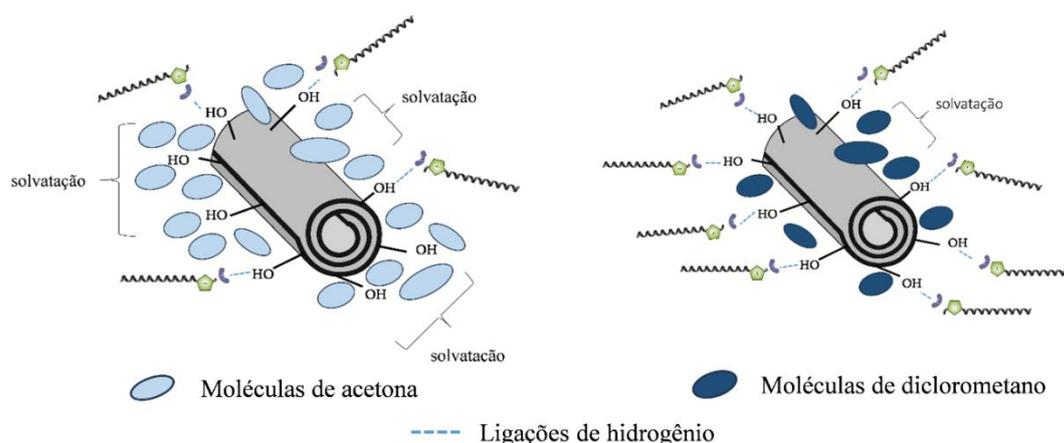


Figura 41: Efeito da solvatação da acetona e do diclorometano na adsorção dos líquidos iônicos na superfície da HNT.

O tipo de ânion e o tamanho da cadeia alquílica do cátion levaram a diferentes níveis de adsorção dos LI (Tabela XIII). Uma comparação entre os LI  $[C_{10}MIm][NTf_2]$  e  $[C_{10}MIm][BF_4]$ , assim como,  $[C_{18}MIm][NTf_2]$  e  $[C_{10}MIm][NTf_2]$ , mostra que o teor de adsorção (em mmol) foi 8% e 55% maior, respectivamente.

Esse aumento, no teor de LI adsorvido, pode ser atribuído a energia de superfície dos LI, a qual depende da natureza química do cátion e do ânion<sup>191</sup>. Sendo assim, o ânion  $[NTf_2]$  por ser maior, quando comparado ao  $[BF_4]$ , possui uma difusão mais efetiva de sua carga negativa e, conseqüentemente um maior deslocamento da densidade de carga o que reduz tanto a força das ligações de hidrogênio entre o ânion e o anel imidazólio<sup>192</sup> quanto as interações de Coulomb entre o cátion e o ânion.

Da mesma forma, o aumento do tamanho da cadeia alquílica promove um aumento na interação por forças de van der Waals, o que também contribui para a dispersão da carga do íon e redução na força das ligações de hidrogênio<sup>191</sup>. Sendo assim, o ânion está mais disponível para interagir com as hidroxilas presentes na superfície da HNT e conseqüentemente levando a um maior teor de adsorção do LI.

O uso do dobro da concentração do LI [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] na modificação da HNT promoveu maiores teores de adsorção com um aumento de 0,154 para 0,281 mmol (Tabela XIII). Mrozik e colaboradores<sup>132</sup> avaliaram o mecanismo de adsorção de líquidos iônicos imidazólicos em caulinita. Neste trabalho foi discutido que, em baixas concentrações, as moléculas de LI adsorvem principalmente através de atração eletrostática com a superfície da argila até que todos os sítios disponíveis sejam ocupados formando uma monocamada. O uso de uma concentração maior de LI torna o meio energeticamente desfavorável para os cátions permanecerem em solução, devido as interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas e as interações aromáticas do tipo  $\pi.\pi$  entre os anéis imidazólio (Figura 42). O restante do líquido iônico não adsorvido pode ter permanecido em solução devido a formação de clusters, os quais foram eliminados com o processo de lavagem.

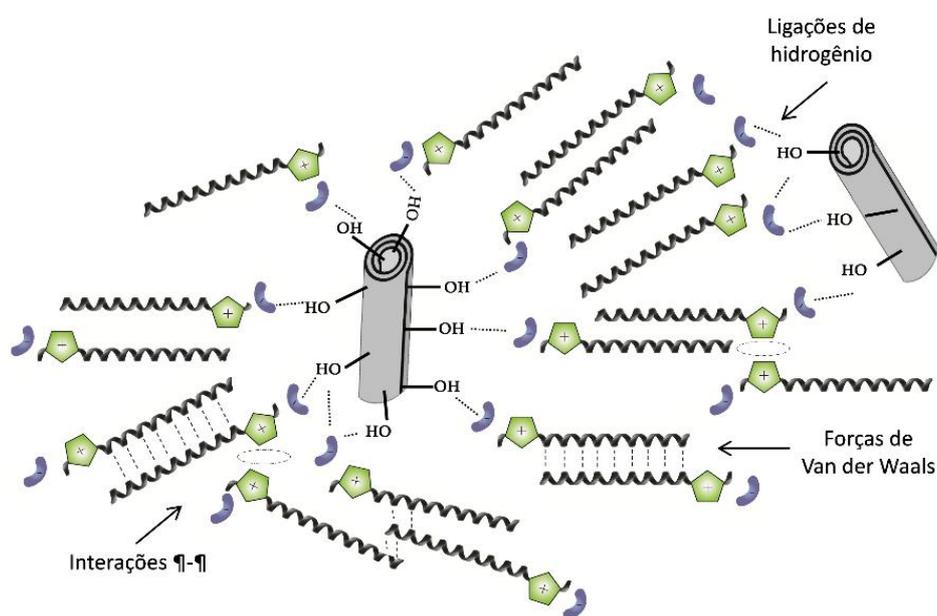


Figura 42: Representação do mecanismo de adsorção dos líquidos iônicos na superfície da HNT.

#### 4.2.4. Nanocompósitos EPP/HNT-m com líquidos iônicos

##### 4.2.4.1. Morfologia

As micrografias de MET para os nanocompósitos obtidos com a HNT-m com líquidos iônicos (Figura 43b-f), apesar da presença de alguns poucos aglomerados, apresentaram uma boa distribuição das partículas de argila com a presença de nanotubos dispersos quando comparada a morfologia do nanocompósito com HNT pura (Figura 43a).

Guo e colaboradores<sup>21</sup> atribuíram que a presença do LI em nanocompósitos de SBR/HNT promoveram a redução dos aglomerados da HNT e, conseqüentemente, o nível de dispersão aumentou consideravelmente. Estes resultados destacam o papel dos LI como agentes de compatibilização, os quais são capazes de interagir tanto com a superfície hidrofílica da HNT, pela sua parte polar (ânion e anel imidazólio), quanto com as cadeias hidrofóbicas do EPP, pela sua parte apolar (cadeia alquílica)<sup>129</sup>. Resultados similares também foram observados quando argilas lamelares foram modificadas com líquidos iônicos. Livi e colaboradores<sup>193</sup> e Ding e colaboradores<sup>194</sup> mostraram que a argila MMT, depois de ser modificada com LI do tipo fosfônio e imidazólio, apresentou uma dispersão mais homogênea em matrizes de polietileno e polipropileno, respectivamente. No caso de argilas lamelares, como a MMT, as cadeias alquílicas presentes na estrutura dos LI podem promover um aumento do seu espaçamento basal levando a um nível maior de esfoliação.

A modificação da HNT em presença de acetona e diclorometano ocasionou pequenas diferenças na morfologia (Figura 43 b-c). O uso do diclorometano promoveu um maior teor de adsorção do LI [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>] na superfície da HNT, como já discutido anteriormente; levando a uma interação melhor entre a HNT e as cadeias do copolímero, o que promoveu a uma melhor distribuição com partículas individuais dispersas ao longo da matriz.

A modificação da HNT com o ânion [NTf<sub>2</sub>] promoveu uma dispersão mais homogênea e uma pequena redução no tamanho das partículas de argila para o nanocompósito (EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D) quando comparado ao EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-D com BF<sub>4</sub>. Lei e colaboradores<sup>158</sup> também observaram que a natureza química do ânion afeta a dispersão das partículas de argila<sup>154</sup>, uma vez que, diferentes morfologias, em nanocompósitos de SBR/HNT, foram obtidas dependendo do LI aplicado: 1-metilimidazólio mercaptopropionato e bis (1-metilimidazólio) mercaptosuccinato.

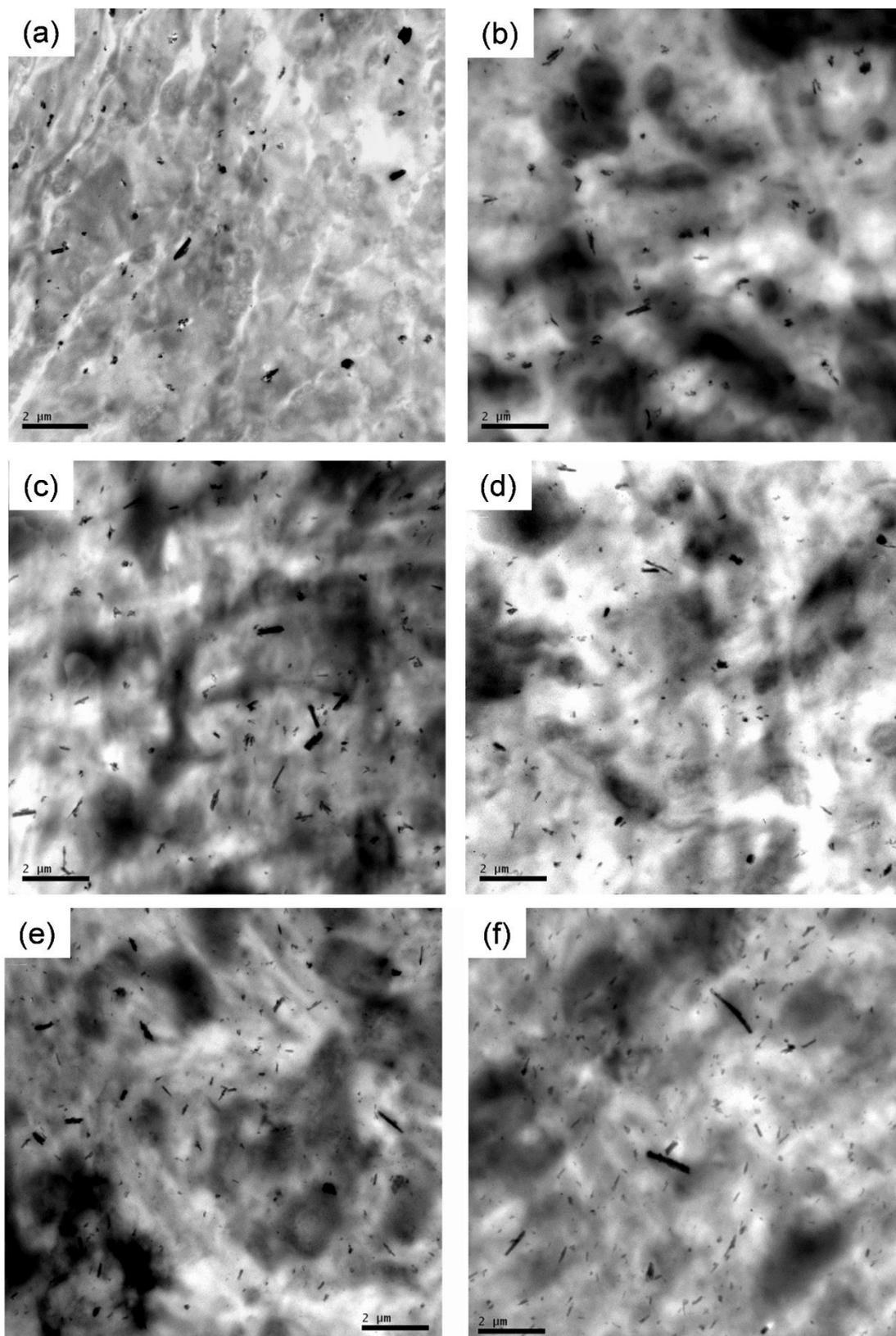


Figura 43: Micrografias de MET para os nanocompósitos preparados com a HNT modificada com líquidos iônicos: (a) EPP/HNT (b) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-A (c) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-D (d) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D (e) EPP/HNT-m [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D e (f) EPP/HNT-m 2[C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D.

O comprimento da cadeia do cátion do LI não exerceu uma influência significativa na morfologia dos nanocompósitos (EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D e EPP/HNT-m [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D), uma vez que a dispersão das nanopartículas ao longo da matriz foi similar (Figura 43d-f). O uso da HNT-m (HNT-m 2[C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D) preparada com o dobro da concentração de LI (Figura 43 f) promoveu um ligeiro aumento na distribuição das partículas com alguns nanotubos individuais dispersos.

#### 4.2.4.2. Propriedades Mecânicas

Os resultados do módulo elástico e da resistência ao impacto a 23 e -20 °C para os nanocompósitos preparados com a HNT modificada com LI estão apresentados na Tabela XIV. O módulo elástico aumentou para todos os nanocompósitos quando comparado ao copolímero puro, evidenciando que a modificação da HNT com os LI melhorou a sua interação com a matriz polimérica<sup>178</sup>. O uso do LI [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>] promoveu o maior aumento no módulo elástico (35%), indicando que este LI atuou como um agente de compatibilização. No trabalho de Lei e colaboradores<sup>158</sup> a adsorção do LI na HNT melhorou a sua compatibilidade e adesão interfacial com a matriz polimérica promovendo ganhos nas propriedades mecânicas.

Tabela XIV: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de HNT-m com líquidos iônicos.

Amostras	Módulo Elástico (MPa)	Impacto (J/m) (23 °C)	Impacto (J/m) (-20 °C)
EPP	858±17	519±8	178±7
EPP/HNT	1021±17	556±28	146±14
EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-A	1021±27	211±25	101±8
EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D	1087±45	274±20	122±10
EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	1071±28	541±7	121±7
EPP/HNT-m [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	1154±46	505±30	115±5
EPP/HNT-m 2[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	1088±64	524±5	115±8

Para o nanocompósito com a HNT preparada com o dobro da concentração de LI (HNT-m 2[C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D) não apresentou maiores incrementos no módulo elástico, mas pelo contrário, uma redução foi observada quando comparada ao nanocompósito EPP/HNT-m [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D. Este resultado pode ser atribuído a presença do LI, que em excesso, estando adsorvido em multicamadas e não diretamente na superfície da HNT, pode ter atuado como um plastificante na região de interface entre a HNT e a matriz polimérica.

Assim como, para os nanocompósitos obtidos com a HNT modificada com organosilanos, a resistência ao impacto a -20 °C também reduziu quando comparado ao polímero puro. Já a resistência ao impacto a 23 °C apresentou diferentes resultados dependendo do LI utilizado. Para as amostras com [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>] (EPP/m-HNT [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-A e EPP/m-HNT [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-D) ocorreram significativas perdas nas propriedades de impacto para os dois solventes utilizados. Por outro lado, quando o ânion [NTf<sub>2</sub>] foi utilizado, independentemente do tamanho da cadeia do cátion e da concentração do LI, a resistência ao impacto praticamente não sofreu alterações quando comparado ao copolímero puro.

A redução na resistência ao impacto a 23 °C para os nanocompósitos obtidos com o LI [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>], pode ser melhor compreendida através da análise do diagrama de WAXD (Figura 44).

Para o copolímero puro, três principais picos de difração (110), (040), e (130) podem ser observados em:  $2\theta = 14.1^\circ$ ,  $16,8^\circ$  e  $18.4^\circ$ , os quais correspondem a reflexão da forma  $\alpha$ . Um pequeno pico de difração em  $2\theta = 15.9^\circ$ , correspondendo à reflexão basal (300), está relacionado com a forma  $\beta$ . Este pico torna-se maior devido a presença da HNT (EPP/HNT), uma vez que ela pode apresentar efeito  $\beta$ -nucleante<sup>68</sup>.

Na literatura, diversos trabalhos reportam que agentes nucleantes aumentam os sítios de nucleação em polímeros reduzindo o tamanho dos esferulitos, conseqüentemente cristais menores e mais uniformes são formados<sup>31</sup>, os quais podem agir como concentradores de tensão aumentando a capacidade do polímero na absorção de energia durante o teste de impacto<sup>195, 196</sup>. No entanto, este pico desaparece para os nanocompósitos obtidos com o LI [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>], o que poderia estar relacionado a perda na resistência ao impacto. Estes resultados mostram que o tipo de ânion pode influenciar as propriedades finais dos nanocompósitos, pois como discutido anteriormente, devido à natureza química do ânion [BF<sub>4</sub>], além da sua interação com a superfície da HNT ser menor, sua presença pode estar enfraquecendo a interface PP/EPR, o

que conseqüentemente reduz a energia necessária para arrancar a fase elastomérica durante o teste de impacto.

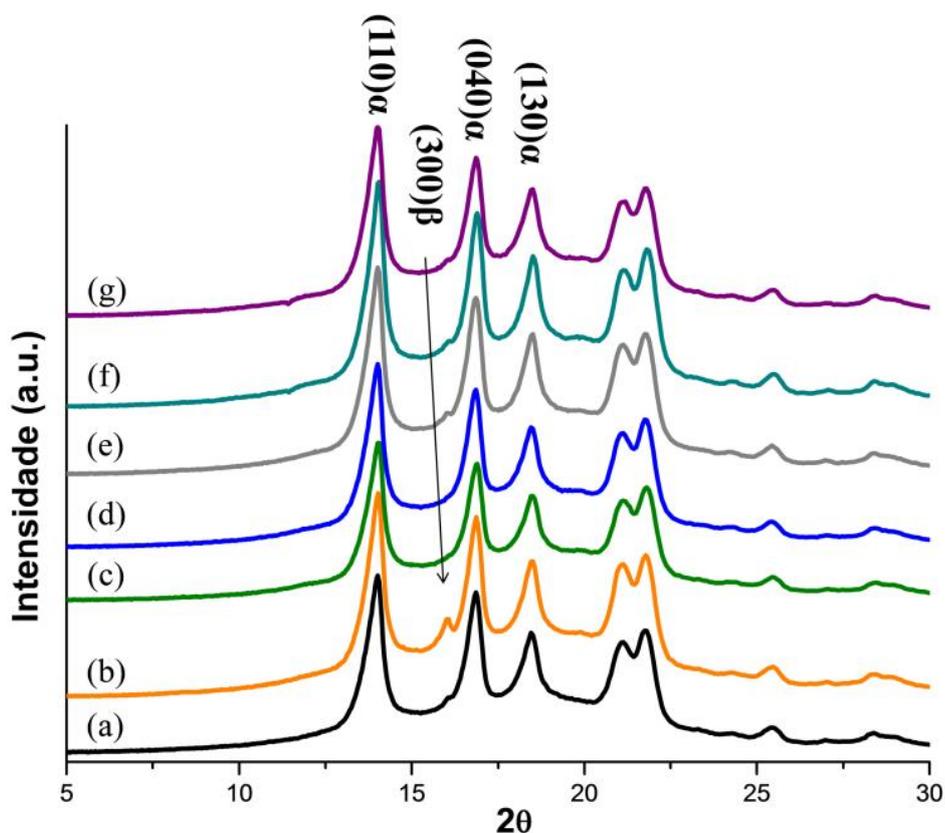


Figura 44: WAXD dos nanocompósitos obtidos com HNT modificada com LI: (a) EPP b) EPP/HNT (c) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-A (d) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-D (e) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D (f) EPP/HNT-m [C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D e (g) EPP/HNT-m 2[C<sub>18</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D.

As micrografias de MEV (Figura 45) das superfícies fraturadas, durante o teste de impacto a 23 °C, mostram significativas diferenças no arrancamento das partículas borrachosas. Para o nanocompósito EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-D é possível visualizar que um grande número de partículas de EPR foram arrancadas. Este efeito foi moderado para o copolímero puro e o nanocompósito EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D enquanto que, para o nanocompósito EPP/HNT, a fase elastomérica parece ter sido rasgada ao invés de arrancada, evidenciando uma maior interação da EPR com a matriz polimérica<sup>197</sup>.

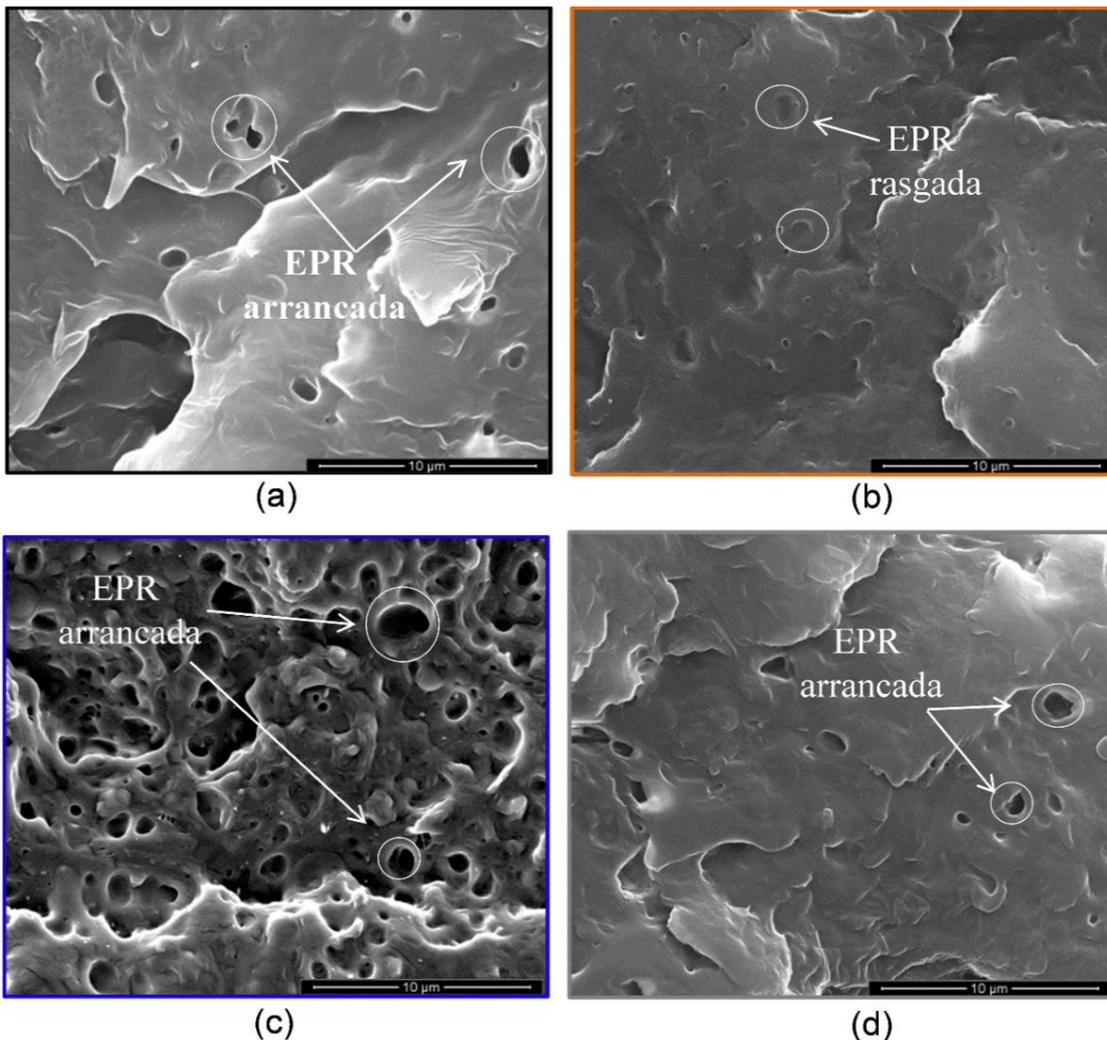


Figura 45: Micrografias de MEV dos nanocompósitos obtidos com HNT-m com LI: (a) EPP (b) EPP/HNT (c) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]-D (d) EPP/HNT-m [C<sub>10</sub>MIm][NTf<sub>2</sub>]-D.

#### 4.2.4.3. Propriedades Térmicas

A Tabela XV apresenta os resultados de TGA para os nanocompósitos com HNT modificada com líquidos iônicos. Observa-se que todos os nanocompósitos apresentaram um aumento nas temperaturas T<sub>10%</sub> e T<sub>50%</sub> de perda de massa, o que pode estar relacionado à melhor dispersão da HNT na matriz de EPP, conforme as morfologias apresentadas na Figura 43.

Outra razão que pode ter contribuído para este aumento está na alta estabilidade térmica dos LI. Kim e colaboradores<sup>198</sup> observaram que depois da modificação com líquidos iônicos, argilas catiônicas apresentaram maior estabilidade térmica quando comparada a argila comercial, modificada com sais de amônio quaternário. O mesmo foi observado no trabalho

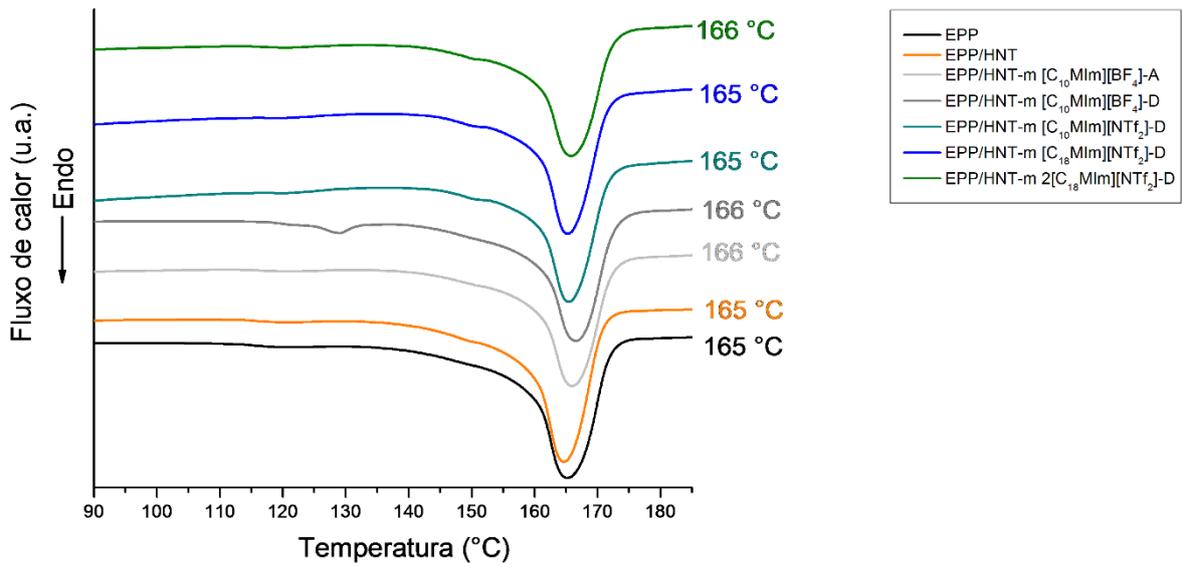
Ha e Xanthos<sup>199</sup>, em que eles obtiveram maiores aumentos na estabilidade térmica de nanocompósitos de PP utilizando MMT modificada com líquidos iônicos.

Tabela XV: Propriedades térmicas dos nanocompósitos de HNT-m com líquidos iônicos.

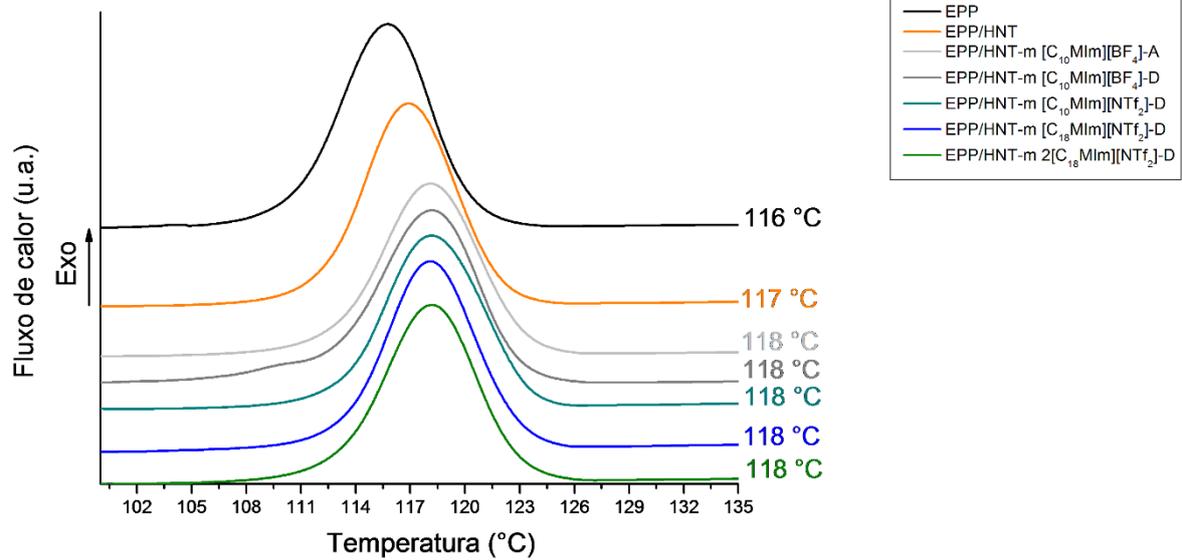
Amostras	TGA (°C)				DSC (°C)	
	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>P</sub>	R	T <sub>m</sub>	T <sub>C</sub>
EPP	343	393	400	-	165	116
EPP/HNT	338	395	408	1.6	165	117
EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-A	362	420	433	1.1	166	118
EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ]-D	369	432	452	2.0	166	118
EPP/HNT-m [C <sub>10</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	354	410	422	1.5	165	118
EPP/HNT-m [C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	358	420	427	2.1	165	118
EPP/HNT-m 2[C <sub>18</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]-D	364	420	433	2.0	166	118

O aumento na estabilidade térmica obtido neste trabalho foi superior a outros encontrados na literatura. Livi e coautores<sup>200</sup>, conseguiram um aumento de apenas 11 °C na temperatura máxima de degradação, em uma matriz de poli(butileno adipato co-tereftalato), utilizando 5% de MMT modificada com LI. Em outro trabalho, nenhuma alteração na estabilidade térmica do PEAD foi obtida após a adição de 2% de MMT também modificada com LI<sup>153</sup>.

O uso da HNT modificada com líquidos iônicos também não influenciou a temperatura de fusão dos nanocompósitos (T<sub>m</sub>). Já a temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) aumentou em 2 °C quando comparadas ao copolímero puro. Os termogramas, referentes a temperatura de fusão e de cristalização, podem ser visualizados na Figura 46.



(a)



(b)

Figura 46: Termogramas dos nanocompósitos obtidos com HNT modificada com líquidos iônicos: (a) temperatura de cristalização e (b) temperatura de fusão.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a obtenção de nanocompósitos com morfologia e propriedades finais diferenciadas dependem do uso de agentes dispersantes bem como das condições de preparação.

A obtenção dos nanocompósitos diretamente em extrusora mostrou-se ser o método mais adequado para se atingir um melhor nível de dispersão das partículas de HNT. Com o uso do misturador intensivo, a morfologia apresentou pior distribuição com a presença de nanotubos quebrados. Além disso, o seu uso não promoveu nenhum efeito nas propriedades mecânicas favorecendo o processo produtivo de nanocompósitos sem etapas adicionais.

O emprego dos agentes compatibilizantes e das resinas hidrocarbônicas, separadamente, promoveram melhorias na dispersão da HNT. No entanto, este aumento foi mais significativo quando ambos foram utilizados simultaneamente.

O compatibilizante PP-g-MA melhorou a dispersão da HNT ao longo da matriz de EPP enquanto que o EO-g-MA promoveu a sua dispersão dentro da fase elastomérica. Para os nanocompósitos com PP-g-MA o teor de hidrogenação das resinas hidrocarbônicas não promoveu diferenças na dispersão da HNT. No entanto, a RHH mostrou melhores ganhos em módulo elástico, módulo de armazenamento ( $E'$ ) e HDT quando comparada à RHP.

Para os nanocompósitos com EO-g-MA, a RHH mostrou-se mais adequada na obtenção de uma dispersão mais homogênea da argila. O compatibilizante EO-g-MA aumentou a viscosidade da matriz polimérica e promoveu uma distribuição mais homogênea das partículas de EPR. Além disso, devido a sua maior afinidade com a fase elastomérica, o seu uso restringiu o número de cadeias cristalinas dentro da EPR o que, conseqüentemente, promoveu maiores ganhos na resistência ao impacto a 23°C. O aumento dessa propriedade, em conjunto com ganhos de rigidez, pode permitir a aplicação do copolímero de PP-PE em funções de maior rigor.

A modificação química da superfície da HNT com organosilanos, pela formação de ligações covalentes, e líquidos iônicos, por interações moleculares, apresentaram melhores distribuição e dispersão das partículas da HNT e, conseqüentemente, ganhos na rigidez e estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Além disso, um balanço entre rigidez e tenacidade foi obtido utilizando concentrações reais da HNT nos nanocompósitos, inferiores a 2% em massa, em função da modificação com os silanos e líquidos iônicos.

Para os organosilanos, o uso do tolueno anidro reduziu o processo de hidrólise do silano, o que levou a maiores teores de modificação. Além disso, a aplicação da HNT-m com o silano mais hidrofóbico (C<sub>18</sub>) promoveu um melhor balanço de propriedades mecânicas.

Para os líquidos iônicos, o uso do diclorometano foi mais adequado para o processo de adsorção, assim como o uso do ânion [NTf<sub>2</sub>] com o cátion com maior cadeia alquílica, uma vez que, maiores teores de adsorção foram alcançados. A concentração de LI empregada também mostrou ser um fator importante devido ao mecanismo de adsorção em multicamadas. Com relação às propriedades mecânicas, o melhor balanço foi obtido pelo uso do LI mais hidrofóbico (C<sub>18</sub>) com o ânion [NTf<sub>2</sub>].

Dentre todas as formulações apresentadas neste trabalho, aquela em que o compatibilizante EO-g-MA foi empregado como agente dispersante (EPP/HNT/EO-g-MA), mostrou-se ser a mais adequada na obtenção de nanocompósitos do copolímero PP-PE. Este sistema, apresentou incrementos simultâneos de 28% e 7% no módulo elástico e na resistência ao impacto a 23 °C, respectivamente. Além disso, utiliza-se apenas um agente dispersante, o qual pode ser incorporado diretamente em extrusora, sem a necessidade de etapas adicionais, como o uso de um misturador intensivo ou ainda processos de modificação química.

Estes resultados indicam que o uso de agentes dispersantes intensificam o potencial da HNT na melhoria de propriedades finais de nanocompósitos PP-PE. Este potencial poderia ser empregado na melhoria de outras matrizes poliméricas, necessitando de estudos futuros. Dessa forma, espera-se interesse comercial nos nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho por não ser industrialmente complexo e ainda passível de produção em larga escala.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mélo, T.J.; E.M. Araújo; G.F. Brito; P. Agrawal; J. Alloys Compd. **2014**, 615.
2. Daver, F.; E. Baez; R.A. Shanks; M. Brandt; Composites Part A **2016**, 80.
3. Krishnan, A.; C. Jose; K. George; Ind Crops Prod **2015**, 71.
4. Marek, A.A.; J. Zawadiak; T. Piotrowski; B. Hefczyc; Waste Manage **2015**, 46.
5. Dou, G.; Q. Dou; Thermochim. Acta **2015**, 614.
6. Trongtorsak, K.; P. Supaphol; S. Tantayanon; Polym. Test. **2004**, 23, 5.
7. Wang, J.; Q. Dou; Polym. Int. **2008**, 57, 2.
8. Bischoff, E.; T. Daitx; D.A. Simon; H.S. Schrekker; S.A. Liberman; R.S. Mauler; Appl. Clay Sci. **2015**, 112.
9. Bischoff, E.; D. Simon; H. Schrekker; M. Lavorgna; L. Ambrosio; S. Liberman; R. Mauler; Eur. Polym. J. **2016**, 82.
10. Kotal, M.; A.K. Bhowmick; Prog. Polym. Sci. **2015**.
11. Wang, B.; H.-X. Huang; Composites Part A **2014**, 66.
12. Ranganatha, S.; T.V. Venkatesha; K. Vathsala; Appl. Surf. Sci. **2012**, 263, 0.
13. Liu, M.; Z. Jia; D. Jia; C. Zhou; Prog. Polym. Sci. **2014**.
14. Pasbakhsh, P.; H. Ismail; M. Fauzi; A.A. Bakar; Appl. Clay Sci. **2010**, 48, 3.
15. Iyer, K.A.; J.M. Torkelson; Polymer **2015**.
16. Bagheri-Kazemabad, S.; D. Fox; Y. Chen; L.M. Geever; A. Khavandi; R. Bagheri; C.L. Higginbotham; H. Zhang; B. Chen; Ang Makro Chem **2012**, 72, 14.
17. Chrissopoulou, K.; S. Anastasiadis; Eur. Polym. J. **2011**, 47, 4.
18. Cimmino, S.; D. Duraccio; C. Silvestre; M. Pezzuto; Appl. Surf. Sci. **2009**, 256, 3.
19. Woods, R.; D. Letinski; E. Febbo; C. Dzamba; M. Connelly; T. Parkerton; Ecotoxicol. Environ. Saf. **2007**, 66, 2.
20. Xie, Y.; C.A. Hill; Z. Xiao; H. Militz; C. Mai; Composites Part A **2010**, 41, 7.
21. Guo, B.; X. Liu; W.Y. Zhou; Y. Lei; D. Jia; J. Macromol. Sci., Part B: Phys. **2010**, 49, 5.
22. Rust, N.; E.E. Ferg; I. Masalova; Polym. Test. **2006**, 25, 1.
23. Yuan, Q.; R.D.K. Misra; Polymer **2006**, 47, 12.
24. Fanegas, N.; M.A. Gómez; C. Marco; I. Jiménez; G. Ellis; Polymer **2007**, 48, 18.
25. Jansson, A.; K. Möller; T. Gevert; Polym. Degrad. Stab. **2003**, 82, 1.
26. Al-Saleh, M.H.; Mater. Des. **2015**, 85.

27. Jancar, J.; J. Tochacek; Polym. Degrad. Stab. **2011**, 96, 9.
28. Mileva, D.; J. Wang; M. Gahleitner; P. Doshev; R. Androsch; Polymer **2016**, 102.
29. Luo, F.; C. Xu; K. Wang; H. Deng; F. Chen; Q. Fu; Polymer **2012**, 53, 8.
30. Chen, F.; B. Qiu; Y. Shangguan; Y. Song; Q. Zheng; Mater. Des. **2015**, 69.
31. Papageorgiou, D.G.; G.Z. Papageorgiou; D.N. Bikiaris; K. Chrissafis; Eur. Polym. J. **2013**, 49, 6.
32. Ma, Z.; L. Fernandez-Ballester; D. Cavallo; T. Gough; G.W. Peters; Macromolecules **2013**, 46, 7.
33. Liberman, S.; A.P. de Azeredo; F.P. Dos Santos; M.A. da Silva; B. Monrabal; N. Mayo; em *Macromol. Symp.* 2013. Wiley Online Library.
34. Botha, L.; A. Van Reenen; Eur. Polym. J. **2013**, 49, 8.
35. Swart, M.; A.J. Van Reenen; J. Appl. Polym. Sci. **2015**, 132, 14.
36. Moore, E.P.; *Polypropylene handbook*; Hanser/Gardner Publications: 1996.
37. Langhanz, J.E.; Efeito das condições de injeção do polipropileno nas suas propriedades; Trabalho de Conclusão de Curso; IQ; UFRGS, 2012.
38. Urdampilleta, I.; A. González; J.J. Iruiñ; J.C. de la Cal; J.M. Asua; Ind. Eng. Chem. Res. **2006**, 45, 12.
39. Pires, M.; R.S. Mauler; S.A. Liberman; J. Appl. Polym. Sci. **2004**, 92, 4.
40. Tedesco, A.; Propriedades de blendas ternárias de polipropileno; Tese de Doutorado; IQ; UFRGS, 2007.
41. Gahleitner, M.; C. Tranninger; P. Doshev; J. Appl. Polym. Sci. **2013**, 130, 5.
42. Liu, Y.; M. Kontopoulou; Polymer **2006**, 47, 22.
43. Pavlidou, S.; C. Papaspyrides; Prog. Polym. Sci. **2008**, 33, 12.
44. Santos, K.; S. Liberman; M. Oviedo; R. Mauler; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **2008**, 46, 23.
45. Mohanapriya, M.; K. Deshmukh; M.B. Ahamed; K.C.S.K. Pasha; em *National conference on Nanomaterials for Environmental [NCNER-2015]*. 2015.
46. Zhao, H.; R.K. Li; Polymer **2006**, 47, 9.
47. Gulotty, R.; M. Castellino; P. Jagdale; A. Tagliaferro; A.A. Balandin; ACS Nano **2013**, 7, 6.
48. Santos, K.; E. Bischoff; S. Liberman; M. Oviedo; R. Mauler; Ultrason. Sonochem. **2011**, 18, 5.
49. Bischoff, E.; Morfologia de nanocompósitos de polipropileno modificados com resina hidrocarbônica; Dissertação de Mestrado; IQ; UFRGS, 2012.

50. Neppalli, R.; V. Causin; C. Marega; M. Modesti; R. Adhikari; S. Scholtyssek; S.S. Ray; A. Marigo; *Appl. Clay Sci.* **2014**, 87.
51. Becker, C.M.; T.A. Dick; F. Wypych; H.S. Schrekker; S.C. Amico; *Polym. Test.* **2012**, 31, 6.
52. Gu, J.; X. Yang; Z. Lv; N. Li; C. Liang; Q. Zhang; *Int. J. Heat Mass Transfer* **2016**, 92.
53. Sabatini, V.; H. Farina; L. Basilissi; G.D. Silvestro; M.A. Ortenzi; *J Nanomater* **2015**, 16, 1.
54. Bischoff, E.; K.S.d. Santos; S.A. Liberman; R.S. Mauler; *Polímeros* **2013**, 23, 6.
55. Calcagno, C.; C. Mariani; S. Teixeira; R. Mauler; *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 10.
56. Liberman, S.A.; R.V. Barbosa; L.P.D. Silva; T.P. Junior; R.S. Mauler; *Process for nanocomposites preparation, and nanocomposites*; WO2007009200A3. 2007.
57. Mariano, M.; N. El Kissi; A. Dufresne; *Eur. Polym. J.* **2015**, 69.
58. Ke, K.; Y. Wang; X.-Q. Liu; J. Cao; Y. Luo; W. Yang; B.-H. Xie; M.-B. Yang; *Composites Part B* **2012**, 43, 3.
59. Carli, L.N.; J.S. Crespo; R.S. Mauler; *Composites Part A* **2011**, 42, 11.
60. Furlan, L.; C. Ferreira; C. Dal Castel; K. Santos; A. Mello; S. Liberman; M. Oviedo; R. Mauler; *Mater. Sci. Eng., A* **2011**, 528, 22.
61. Dal Castel, C.; O. Bianchi; M. Oviedo; S. Liberman; R. Mauler; R. Oliveira; *Mater. Sci. Eng., C* **2009**, 29, 2.
62. Carli, L.N.; O. Bianchi; G. Machado; J.S. Crespo; R.S. Mauler; *Mater. Sci. Eng., C* **2013**, 33, 2.
63. Castel, C.D.; M.A. Oviedo; S.A. Liberman; R.V. Oliveira; R.S. Mauler; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 1.
64. Kim, Y.; J.L. White; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 3.
65. Carastan, D.J.; *Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos*; Tese de Doutorado; USP, 2011.
66. Santos, K.; C.D. Castel; S. Liberman; M. Oviedo; R. Mauler; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 3.
67. Leszczyńska, A.; J. Njuguna; K. Pielichowski; J.R. Banerjee; *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 2.
68. Wang, B.; H.-X. Huang; *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 9.
69. Yuan, P.; P.D. Southon; Z. Liu; M.E.R. Green; J.M. Hook; S.J. Antill; C.J. Kepert; *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 40.

70. Carli, L.N.; T.S. Daitx; G.V. Soares; J.S. Crespo; R.S. Mauler; *Appl. Clay Sci.* **2014**, 87, 0.
71. Lvov, Y.; E. Abdullayev; *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 10.
72. Du, M.; B. Guo; D. Jia; *Polym. Int.* **2010**, 59, 5.
73. Demori, R.; M.A. Soto Oviedo; R.S. Mauler; Processo para o preparo de nanocompósito de aluminossilicatos nanotubulares e produto; PI 1101492-0 A2. 2011.
74. Fitaroni, L.B.; J.A. de Lima; S.A. Cruz; W.R. Waldman; *Polym. Test.* **2016**, 53.
75. Domenech, T.; E. Peuvrel-Disdier; B. Vergnes; *Compos. Sci. Technol.* **2013**, 75.
76. Garcí, D.; O. Picazo; J. Merino; J. Pastor; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 5.
77. Sánchez-Valdes, S.; E. Ramírez-Vargas; M.C. Ibarra-Alonso; L.F. Ramos de Valle; J. Méndez-Nonell; F.J. Medellín-Rodríguez; J.G. Martínez-Colunga; S. Vazquez-Rodriguez; R. Betancourt-Galindo; *Composites Part B* **2012**, 43, 2.
78. Cartier, H.; G.-H. Hu; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 7.
79. Dal Castel, C.; T. Pelegrini Jr; R.V. Barbosa; S.A. Liberman; R.S. Mauler; *Composites Part A* **2010**, 41, 2.
80. Baniyadi, H.; A. Ramazani S.A; S. Javan Nikkhah; *Mater. Des.* **2010**, 31, 1.
81. Perrin-Sarazin, F.; M.-T. Ton-That; M. Bureau; J. Denault; *Polymer* **2005**, 46, 25.
82. Santos, K.; S. Liberman; M. Oviedo; R. Mauler; *J. Mater. Sci.* **2014**, 49, 1.
83. Szpilska, K.; K. Czaja; S. Kudła; *Polimery* **2015**, 60, 6.
84. Lecouvet, B.; M. Sclavons; S. Bourbigot; J. Devaux; C. Bailly; *Polymer* **2011**, 52, 19.
85. Premphet, K.; P. Horanont; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 76, 13.
86. Wahit, M.; A. Hassan; A. Rahmat; J. Lim; Z.M. Ishak; *J. Reinf. Plast. Compos.* **2006**, 25, 9.
87. Wahit, M.; A. Hassan; Z. Mohd Ishak; T. Czigány; *Express Polym Lett* **2009**, 3, 5.
88. Wu, C.; G. Wu; C. Wu; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 5.
89. Silvestre, C.; S. Cimmino; J.S. Lin; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 18.
90. Silvestre, C.; S. Cimmino; E. D'Alma; M.L. Di Lorenzo; E. Di Pace; *Polymer* **1999**, 40, 18.
91. Ryu, D.Y.; J.K. Kim; *Polymer* **2000**, 41, 14.
92. Silvestre, C.; S. Cimmino; B. Pirozzi; *Polymer* **2003**, 44, 15.
93. Di Lorenzo, M.L.; S. Cimmino; C. Silvestre; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 2.
94. Kim, B.-J.; S.-E. Kim; H.-S. Do; S. Kim; H.-J. Kim; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2007**, 27, 2.
95. Sae-Ma, N.; P. Prasertdam; J. Panpranot; S. Chaemchuen; S. Dokjamp; K. Suriye; G.L. Rempel; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 117, 5.

96. Acessado em: abril de 2016; [www.eastman.com/Brands/Regalite/Pages/Overview.aspx](http://www.eastman.com/Brands/Regalite/Pages/Overview.aspx).
97. Dinesh Kumar, K.; A.H. Tsou; A.K. Bhowmick; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2010**, 30, 4.
98. Park, Y.-J.; D.-H. Lim; H.-J. Kim; D.-S. Park; I.-K. Sung; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, 29, 7.
99. Park, J.-H.; W.-S. Kong; S.-H. Lee; J.W. Lee; H.G. Yoon; B.Y. Lee; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, 68.
100. Kim, J.K.; D.Y. Ryu; K.-H. Lee; *Polymer* **2000**, 41, 14.
101. Cimmino, S.; D. Duraccio; C. Silvestre; em *Macromol. Symp.* 2006. Wiley Online Library.
102. Cimmino, S.; C. Silvestre; G. Della Vecchia; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 6.
103. Cimmino, S.; C. Silvestre; D. Duraccio; M. Pezzuto; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 2.
104. Bischoff, E.; R.S. Mauler; M.A. Soto Oviedo; K.S.d. Santos; S.A. Liberman; Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos; BR 10 2012 026046-8 A2. 2012.
105. da Fonseca, M.G.; C. Airoidi; *Quim. Nova* **2003**, 26, 5.
106. He, H.; L. Ma; J. Zhu; R.L. Frost; B.K. Theng; F. Bergaya; *Appl. Clay Sci.* **2014**, 100.
107. Albdiry, M.; B. Yousif; *Mater. Des.* **2014**, 57.
108. Rücker, C.; K. Kümmerer; *Chem. Rev.* **2014**, 115, 1.
109. Oliveira Junior, A.; Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos; Tese de Doutorado; UNICAMP, 2006.
110. Lin, T.; L. Zhu; W. Chen; S. Wu; B. Guo; D. Jia; *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 280.
111. Salon, M.-C.B.; M.N. Belgacem; *Colloids Surf., A* **2010**, 366, 1.
112. Nik, O.G.; B. Nohair; S. Kaliaguine; *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 143, 1.
113. Piscitelli, F.; P. Posocco; R. Toth; M. Fermeglia; S. Pricl; G. Mensitieri; M. Lavorgna; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 351, 1.
114. Shi, X.; D. Graiver; R. Narayan; *Silicon* **2012**, 4, 2.
115. Yang, S.-q.; P. Yuan; H.-p. He; Z.-h. Qin; Q. Zhou; J.-x. Zhu; D. Liu; *Appl. Clay Sci.* **2012**, 62.
116. Kang, H.-J.; W. Meesiri; F.D. Blum; *Mater. Sci. Eng., A* **1990**, 126, 1-2.
117. Shanmugaraj, A.; K.Y. Rhee; S.H. Ryu; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 298, 2.
118. Khunova, V.; J. Kristof; I. Kelnar; J. Dybal; *Express Polym Lett* **2013**, 7, 5.
119. Barrientos-Ramírez, S.; G.M.d. Oca-Ramírez; E.V. Ramos-Fernández; A. Sepúlveda-Escribano; M.M. Pastor-Blas; A. González-Montiel; *Appl. Catal., A* **2011**, 406, 1-2.

120. Pohl, E.; A. Chaves; Silanes and Other Coupling Agents **2004**, 3.
121. Sharma, K.K.; A. Anan; R.P. Buckley; W. Ouellette; T. Asefa; J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 1.
122. Su, L.; Q. Tao; H. He; J. Zhu; P. Yuan; R. Zhu; J. Colloid Interface Sci. **2013**, 391.
123. Sharma, K.K.; T. Asefa; Angew. Chem. **2007**, 119, 16.
124. Herrera, N.N.; J.-M. Letoffe; J.-P. Reymond; E. Bourgeat-Lami; J. Mater. Chem. **2005**, 15, 8.
125. Alkan, M.; G. Tekin; H. Namli; Microporous Mesoporous Mater. **2005**, 84, 1.
126. Pasbakhsh, P.; G.J. Churchman; J.L. Keeling; Appl. Clay Sci. **2013**, 74.
127. Ha, S.; S. Ryu; S. Park; K. Rhee; Mater. Sci. Eng., A **2007**, 448, 1.
128. Zha, C.; W. Wang; Y. Lu; L. Zhang; ACS Appl. Mater. Interfaces **2014**, 6, 21.
129. Zhang, Q.; Q. Liu; Y. Zhang; H. Cheng; Y. Lu; Appl. Clay Sci. **2012**, 65.
130. Du, M.; B. Guo; D. Jia; Eur. Polym. J. **2006**, 42, 6.
131. Wasserscheid, P.; W. Keim; Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, 39, 21.
132. Mrozik, W.; C. Jungnickel; M. Skup; P. Urbaszek; P. Stepnowski; Environ. Chem. **2008**, 5, 4.
133. Sun, P.; D.W. Armstrong; Anal. Chim. Acta **2010**, 661, 1.
134. Consorti, C.S.; R.F. de Souza; J. Dupont; P.A. Suarez; Quim. Nova **2001**, 24, 6.
135. Hallett, J.P.; T. Welton; Chem. Rev. **2011**, 111, 5.
136. Welton, T.; Chem. Rev. **1999**, 99, 8.
137. Fontana, J.P.; F.F. Camilo; M.A. Bizeto; R. Faez; Appl. Clay Sci. **2013**, 83.
138. Selvam, T.; A. Machoke; W. Schwieger; Appl. Catal., A **2012**, 445.
139. Paul, A.; P.K. Mandal; A. Samanta; J. Phys. Chem. B **2005**, 109, 18.
140. Stracke, M.; M. Migliorini; E. Lissner; H. Schrekker; J. Dupont; R. Gonçalves; Appl. Energy **2009**, 86, 9.
141. Kim, M.-I.; D.-K. Kim; K. Bineesh; D.-W. Kim; M. Selvaraj; D.-W. Park; Catal. Today **2013**, 200.
142. Feng, X.; X. Sui; M.A. Hempenius; G.J. Vancso; J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 22.
143. Vidal, L.; M.-L. Riekkola; A. Canals; Anal. Chim. Acta **2012**, 715.
144. Yang, D.; R. Yang; X. Ren; X. Zhu; Z. Yang; C. Li; S.F. Liu; Adv. Mater. **2016**.
145. Torimoto, T.; T. Tsuda; K.i. Okazaki; S. Kuwabata; Adv. Mater. **2010**, 22, 11.
146. Reinert, L.; K. Batouche; J.-M. Lévêque; F. Muller; J.-M. Béný; B. Kebabi; L. Duclaux; Chem. Eng. J. **2012**, 209.

147. Donato, R.K.; M.A. Benvegnú; L.G. Furlan; R.S. Mauler; H.S. Schrekker; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 1.
148. Stepnowski, P.; W. Mroziak; J. Nichthauser; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 2.
149. Paria, S.; K.C. Khilar; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 110, 3.
150. Livi, S.; J. Duchet-Rumeau; J.-F. Gérard; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 7.
151. Mittal, V.; *Appl. Clay Sci.* **2012**, 56.
152. Mittal, V.; *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2013**, 26, 8.
153. Livi, S.; J. Duchet-Rumeau; T.-N. Pham; J.-F. Gérard; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 349, 1.
154. Livi, S.; J. Duchet-Rumeau; T.N. Pham; J.-F. Gérard; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 354, 2.
155. Massaro, M.; S. Riela; G. Cavallaro; M. Gruttadauria; S. Milioto; R. Noto; G. Lazzara; *J. Organomet. Chem.* **2014**, 749.
156. Soheilmoghaddam, M.; M.U. Wahit; S. Mahmoudian; N.A. Hanid; *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 141, 2.
157. Marzec, A.; A. Laskowska; G. Boiteux; M. Zaborski; O. Gain; A. Serghei; *Eur. Polym. J.* **2014**, 53.
158. Lei, Y.; Z. Tang; L. Zhu; B. Guo; D. Jia; *Polymer* **2011**, 52, 5.
159. Soheilmoghaddam, M.; M.U. Wahit; *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, 58.
160. Scobbo, J.; *Polymer Blends* **2000**, 2.
161. Tang, Y.; L. Ye; S. Deng; C. Yang; W. Yuan; *Mater. Des.* **2012**, 42.
162. Canetti, M.; S.T. Scafati; A. Cacciamani; F. Bertini; *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 1.
163. Fenouillot, F.; P. Cassagnau; J.-C. Majesté; *Polymer* **2009**, 50, 6.
164. Lee, H.-s.; P.D. Fasulo; W.R. Rodgers; D. Paul; *Polymer* **2005**, 46, 25.
165. Ferreira, M.P.F.; **2004**.
166. Martuscelli, E.; C. Silvestre; L. Bianchi; *Polymer* **1983**, 24, 11.
167. Kalfoglou, N.K.; *Ang Makro Chem* **1985**, 129, 1.
168. Tanem, B.; T. Kamfjord; M. Augestad; T. Løvgren; M. Lundquist; *Polymer* **2003**, 44, 15.
169. Tiwari, R.R.; D. Paul; *Polymer* **2011**, 52, 21.
170. Kim, D.H.; P.D. Fasulo; W.R. Rodgers; D. Paul; *Polymer* **2007**, 48, 20.
171. Mishra, J.K.; K.-J. Hwang; C.-S. Ha; *Polymer* **2005**, 46, 6.
172. Lee, K.S.; Y.W. Chang; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 5.

173. Singh, V.P.; K. Vimal; G. Kapur; S. Sharma; V. Choudhary; J. Polym. Res. **2016**, 23, 3.
174. Lim, J.W.; A. Hassan; A.R. Rahmat; M.U. Wahit; Polym. Int. **2006**, 55, 2.
175. Hongjun, C.; L. Xiaolie; C. Xiangxu; M. Dezhu; W. Jianmin; T. Hongsheng; J. Appl. Polym. Sci. **1999**, 71, 1.
176. Mildenberg, R.; M. Zander; G. Collin; *Hydrocarbon resins*; John Wiley & Sons: 2008.
177. Wang, B.; H.-X. Huang; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **2014**, 66.
178. Ismail, H.; S. Salleh; Z. Ahmad; Mater. Des. **2013**, 50.
179. Joussein, E.; S. Petit; J. Churchman; B. Theng; D. Righi; B. Delvaux; Clay Miner. **2005**, 40, 4.
180. Pasbakhsh, P.; H. Ismail; M. Fauzi; A.A. Bakar; Polym. Test. **2009**, 28, 5.
181. Barrientos-Ramírez, S.; G.M.d. Oca-Ramírez; E.V. Ramos-Fernández; A. Sepúlveda-Escribano; M.M. Pastor-Blas; A. González-Montiel; Appl. Catal., A **2011**, 406, 1–2.
182. Liu, M.; B. Guo; M. Du; Y. Lei; D. Jia; J. Polym. Res. **2008**, 15, 3.
183. Osterholtz, F.; E. Pohl; J. Adhes. Sci. Technol. **1992**, 6, 1.
184. Joo, J.H.; J.H. Shim; J.H. Choi; C.H. Choi; D.S. Kim; J.S. Yoon; J. Appl. Polym. Sci. **2008**, 109, 6.
185. Santos, K.; S. Liberman; M. Oviedo; R. Mauler; Composites Part A **2009**, 40, 8.
186. Bucknall, C.; D. Paul; Polymer **2009**, 50, 23.
187. Rooj, S.; A. Das; V. Thakur; R. Mahaling; A.K. Bhowmick; G. Heinrich; Mater. Des. **2010**, 31, 4.
188. Lv, Z.; K. Wang; Z. Qiao; W. Wang; Mater. Des. **2010**, 31, 8.
189. Tang, J.; Y. Wang; H. Liu; L.A. Belfiore; Polymer **2004**, 45, 7.
190. Awad, W.H.; J.W. Gilman; M. Nyden; R.H. Harris; T.E. Sutto; J. Callahan; P.C. Trulove; H.C. DeLong; D.M. Fox; Thermochim. Acta **2004**, 409, 1.
191. Freire, M.G.; P.J. Carvalho; A.M. Fernandes; I.M. Marrucho; A.J. Queimada; J.A. Coutinho; J. Colloid Interface Sci. **2007**, 314, 2.
192. Deetlefs, M.; C. Hardacre; M. Nieuwenhuyzen; A.A. Padua; O. Sheppard; A.K. Soper; J. Phys. Chem. B **2006**, 110, 24.
193. Livi, S.; J. Duchet-Rumeau; J.F. Gérard; em *Macromol. Symp.* 2014. Wiley Online Library.
194. Ding, Y.; C. Guo; J.Y. Dong; Z. Wang; J. Appl. Polym. Sci. **2006**, 102, 5.
195. Dai, X.; Z. Zhang; C. Chen; Q. Ding; M. Li; K. Mai; Polym. Compos. **2016**.

196. Kumar, S.G.; K.K. Rao; *Nanoscale* **2014**, 6, 20.
197. Salviato, M.; M. Zappalorto; M. Quaresimin; *Int J Solids Struct* **2013**, 50, 20.
198. Kim, N.H.; S.V. Malhotra; M. Xanthos; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96, 1.
199. Ha, J.U.; M. Xanthos; *Polym. Compos.* **2009**, 30, 5.
200. Livi, S.; G. Sar; V. Bugatti; E. Espuche; J. Duchet-Rumeau; *RSC Adv* **2014**, 4, 50.