



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

EFEITO DA CIS-13-DOCOSENAMIDA NA MORFOLOGIA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E DE INFLAMABILIDADE DE
SISTEMAS PP/ARGILA ORGANOFILICA/ COMPATIBILIZANTES

Jefferson Fernando Mendes Moreira

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves

Teresina – Piauí

2015

JEFFERSON FERNANDO MENDES MOREIRA

**EFEITO DA CIS-13-DOCOSENAMIDA NA MORFOLOGIA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E DE INFLAMABILIDADE DE
SISTEMAS PP/ARGILA ORGANOFILICA/ COMPATIBILIZANTES**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves

Teresina – Piauí

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

M835e Moreira, Jefferson Fernando Mendes.

Efeito da CIS-13-Docosenamida na morfologia e nas propriedades mecânicas, térmicas e na inflamabilidade de sistemas PP/ argila organofílica/ compatibilizantes / Jefferson Fernando Mendes Moreira. – Teresina, 2015.

110f.: il. color

Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, 2015.

Orientador: Profa. Dra. Tatianny Soares Alves.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. PP-g-MA. 4. Erucamida. I. Título.

CDD 620.192

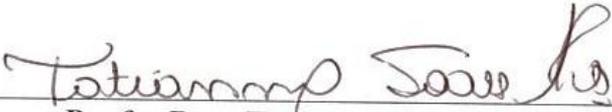
JEFFERSON FERNANDO MENDES MOREIRA

**“EFEITO DA CIS-13-DOCOSENAMIDA NA MORFOLOGIA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E DE INFLAMABILIDADE DE
SISTEMAS PP/ARGILA ORGANOFÍLICA/ COMPATIBILIZANTES”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovado em: 13/11/2015

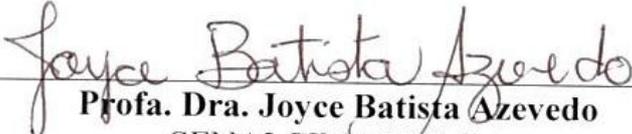
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Tatianny Soares Alves
Universidade Federal do Piauí
Orientadora



Profa. Dra. Renata Barbosa
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Profa. Dra. Joyce Batista Azevedo
SENAI CIMATEC-BA
Examinadora Externa

DEDICATORIA

Dedico este trabalho primeiramente a DEUS, por toda força concedida a mim, à minha família que sempre esteve e sempre estará ao meu lado me incentivando e me dando carinho quando mais precisei. Aos meus amigos que sempre estiveram comigo mesmo reclamando da minha ausência, mais sempre me motivando a continuar pelo caminho que escolhi.

Dedico também esta conquista a minha professora orientadora, Dr^a. Tatianny Soares Alves e a professora Dr^a. Renata Barbosa que sempre me ajudaram nesta caminhada.

A todos do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados - LIMAV e do Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON da Universidade Federal do Piauí – UFPI, obrigado por toda ajuda.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a DEUS por ter me concedido o dom da vida, por ser minha fortaleza em todos os momentos tristes e bons, agradeço também a todas as oportunidades que ele de um jeito ou de outro me proporcionou e por toda a fé e força que consegui através das suas obras pra prosseguir nesta árdua jornada.

A minha família por aqueles momentos que eu não tinha paciência para nada e pela compreensão da minha ausência durante essa jornada. Ao meu querido Pai José Lindomar Moreira e minha querida Mãe Maria da Cruz Mendes Moreira, aos meus irmãos Jadson Wenderson Mendes Moreira, José Lindomar Moreira Júnior e Jéssica Carolina Mendes Moreira, a minha cunhada Ingrid Freitas por me presentear com o melhor presente desses dois últimos anos, minha sobrinha e afilhada Maria Eduarda Freitas Moreira.

Aos meus amigos de igreja da catequese e do EJC, em especial ao meu GT (2011/2012) e aos coordenadores de círculo, social artes e bom pastor (2014/2015).

Agradeço a minha Orientadora Professora Dr^a. Tatianny Soares Alves pela paciência, dedicação, ajuda, críticas e ensinamentos que obtive ao longo desses quase 2 anos, obrigado de coração. Agradeço também a professora Dr^a. Renata Barbosa por está na minha banca de qualificação e sempre disposta a ajudar e tirar dúvidas quando precisei. A professora Dr^a. Maria do Socorro Ferreira dos Santos também por está em minha banca de qualificação contribuindo de forma positiva para melhoria do meu trabalho.

Agradeço também pela disposição e ensinamentos do professor Dr. José Milton Elias de Matos.

Agradeço a Prof^a Dr^a Joyce Batista Azevedo pelas contribuições valiosas.

Agradeço a minha turma de mestrado 2014.1, a melhor turma de todos os tempos, em especial a Valéria, Raquel, Dilson, Luíz Brito, Alexandro e Armystron por todas as conversas e brincadeiras, com certeza a amizade vai ficar pra vida toda.

As pessoas que constantemente trabalham ou já trabalharam no Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados, em especial: Marcel (por todas as conversas e ajuda quando precisei), Alan, Yago, Isaias, Raquel, Rosimery, Thaína, Dilson e Israel.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV pelo espaço concedido para grande parte da realização experimental deste trabalho. A todos os técnicos e funcionários em especial ao Kelson, Fabricia Dourado, Allan Jhones, Kilson e Raimundo.

Ao laboratório de Química, representado na técnica Marli por auxiliar em uma etapa do trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande e ao Laboratório do Instituto Federal do Piauí, pela realização de várias caracterizações deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

A Braskem S/A pelo fornecimento da matriz polimérica. A Southern Clay Products pelo fornecimento da argila. A Chemtura pelo fornecimento do compatibilizante PP-g-MA. A Convip por fornecer o co-intercalante erucamida.

A todos o meu sincero obrigado!

SUMÁRIO

Lista de figuras	IV
Lista de tabelas	VI
Lista de abreviatura e símbolos	VII
Resumo	IX
Abstract	X
1. Introdução	1
2. Referências bibliográficas	3

Capítulo I: Nanocompósitos de Polipropileno/Montmorilonita organofílica/PP-g-

MA e Erucamida	5
Resumo	7
Abstract	8
1. Introdução	9
2. Polipropileno.....	10
3. Cargas inorgânicas e argila montmorilonita	15
4. Nanocompósitos.....	19
5. Agente compatibilizante	23
6. Agente co-intercalante	28
7. Propriedades dos nanocompósitos	29
7.1. Inflamabilidade	30
8. Revisão específica sobre nanocompósitos de polipropileno/argila montmorilonita organofílica e compatibilizantes	32
9. Referências bibliográficas	39

Capítulo II: Efeitos de agentes compatibilizante e co-intercalante na morfologia e no comportamento mecânico de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica.....

Resumo	50
Abstract	51
1. Introdução	52
2. Parte experimental	58
2.1. Materiais.....	58

2.1.1. Matriz polimérica	58
2.1.2. Argila	58
2.1.3. Compatibilizante	58
2.1.4. Co-intercalante	59
2.2. Métodos.....	59
2.2.1. Obtenção do <i>masterbatch</i>	59
2.2.2. Processamento dos nanocompósitos.....	60
2.2.3. Moldagem dos corpos de prova e filmes	61
2.3. Caracterização	61
2.3.1. Difração de raios X (DRX)	61
2.3.2. Microscopia óptica (MO).....	62
2.3.3. Propriedade mecânica: Ensaio de tração.....	62
2.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	63
3. Resultados e discussão.....	63
3.1. Análise de difração de raios X (DRX)	63
3.2. Microscopia óptica (MO).....	67
3.3. Propriedade mecânica: Ensaio de tração.....	68
3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR).....	71
4. Conclusões.....	73
5. Referências bibliográficas	74

Capítulo III: Estabilidade térmica e inflamabilidade de nanocompósitos de polipropileno/argila/compatibilizantes.....	80
Resumo	82
Abstract	83
1. Introdução	84
2. Parte experimental	87
2.1. Materiais.....	87
2.1.1. Matriz polimérica	87
2.1.2. Argila	87
2.1.3. Compatibilizante	88

2.1.4. Co-intercalante	88
2.2. Métodos.....	88
2.2.1. Obtenção do <i>masterbatch</i>	88
2.2.2. Processamento dos nanocompósitos.....	89
2.2.3. Moldagem dos corpos de prova	90
2.3. Caracterização	90
2.3.1. Termogravimetria (TGA).....	90
2.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	91
2.3.3. Teste de inflamabilidade.....	91
2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
3. Resultados e discussão.....	93
3.1. Termogravimetria (TGA).....	93
3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	98
3.3. Teste de inflamabilidade	101
3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	104
4. Conclusões.....	105
5. Referências bibliográficas	106
Considerações finais	110

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I: NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO / MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA/ PP-g-MA E ERUCAMIDA: UMA REVISÃO

Figura 1 - Representação esquemática da polimerização do polipropileno a partir do propeno	11
Figura 2 - Representação esquemática das configurações estereoquímicas do polipropileno.....	12
Figura 3 - Levantamento do consumo de diferentes plásticos analisados no ano de 2013 pela PLASTICS EUROPE	14
Figura 4 - Principais mercados para materiais plásticos analisados no ano de 2013 pela PLASTICS EUROPE	15
Figura 5 - Classificação e geometria das nanocargas	16
Figura 6 - Estrutura dos filossilicatos 2:1 identificando suas camadas tetraédricas e sua camada octaédrica com cátions em sua galeria	17
Figura 7 - Representação esquemática da troca de cátions na argila	19
Figura 8 - Representação esquemática dos tipos de estruturas formadas nos nanocompósitos. (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado	22
Figura 9 - Estrutura química do anidrido maleico	24
Figura 10 - Mecanismo de funcionalização do polipropileno com o anidrido maleico	25
Figura 11 - Estágios de preparação de um nanocompósito PP/MMT com PP-g-MA pela técnica de intercalação no estado fundido	26
Figura 12 - Representação esquemática dos tipos de interações possíveis entre compatibilizante, argila, modificador orgânico e matriz polimérica	27
Figura 13 – Estrutura da cis-13-docosenamida (erucamida).....	28
Figura 14 – Migração da argila para a superfície do material e formação da camada carbonácea em um nanocompósito	31

CAPÍTULO II: EFEITO DE AGENTES COMPATIBILIZANTE E CO-INTERCALANTE NA MORFOLOGIA E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO / ARGILA ORGANOFÍLICA

Figura 1 - Número de artigos publicados nas bases de dados Web of Science e Scopus com as palavras - chave Polypropylene and Nanocomposites	53
Figura 2 - Difratoograma de raios X obtido para a argila montmorilonita organofílica e para os nanocompósitos	63
Figura 3 - Micrografias dos nanocompósitos ampliadas 10x: (a) RP/3A/3MA/0,3E, (b) RP/5A/5MA/0,5E, (c) RP/5A/15MA/1E e (d) RP/7,5A/22,5MA/1,5E	67
Figura 4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do PP puro e dos nanocompósitos	71

CAPÍTULO III: ESTABILIDADE TÉRMICA E INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA/COMPATIBILIZANTES

Figura 1 - Esquema simplificado do ensaio de Inflamabilidade horizontal	92
Figura 2 - Curvas de termogravimétricas para a matriz de PP e dos sistemas de nanocompósitos. a) TG	94
b) DTG	95
Figura 3 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial para a matriz de PP e para os sistemas de nanocompósitos	99
Figura 4 - Teste de inflamabilidade horizontal para o sistema RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E nas etapas (a) inicial; (b) intermediária; (c) final e (d) após a interrupção do teste de inflamabilidade horizontal	102
Figura 5 - Amostra resultante do teste de inflamabilidade UL-94HB e Micrografia de MEV do sistema RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E, destacando a camada carbonácea e a região preservada da matriz polimérica	104

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II: EFEITO DE AGENTES COMPATIBILIZANTE E CO-INTERCALANTE NA MORFOLOGIA E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO / ARGILA ORGANOFÍLICA

Tabela 1. Formulação dos nanocompósitos em porcentagem de massa e seus respectivos códigos.....	60
Tabela 2. Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos	69

CAPÍTULO III: ESTABILIDADE TÉRMICA E INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA/COMPATIBILIZANTES

Tabela 1. Formulação dos nanocompósitos em porcentagem de massa e seus respectivos códigos.....	89
Tabela 2. Faixa de temperatura para a degradação dos nanocompósitos.....	93
Tabela 3. Temperaturas de degradação do PP e dos nanocompósitos com seus respectivos resíduos	96
Tabela 4. Temperatura de pico do PP puro e dos nanocompósitos na fusão ($T_{f_{pico}}$) e temperatura máxima na degradação T_{max}	99
Tabela 5. Velocidade de queima para os nanocompósitos	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio

ASTM - *American Standard for Testing and Methods*

β - Beta

CH_3 - Metila

C_3H_6 - Propeno

$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{NO}$ - Erucamida

cm - centímetro

CTC - Capacidade de Troca de Cátions

Cu - Cobre

dg - Decigrama

DRX - Difração de raios X

DSC - calorimetria exploratória diferencial

DTG - Termogravimetria Diferencial

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

g - grama

Kg – Kilograma

kV - Kilovolts

m^2/g - Metro ao quadrado por grama

MA - Anidrido Maleico

meq - Miliequivalente

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI - Índice de Fluidez

min - Minuto

mm - Milímetro

MMT - Montmorilonita

MO - Microscopia Óptica

nm - nanómetro

OMMT - Montmorilonita Organofilizada

PE - Polietileno

PP - Polipropileno

PP-g-AA - Polipropileno Graftizado com Ácido Acrílico

PP-g-MA - Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico

PPH103 - Polipropileno Homopolímero

PPO - Polióxido de Fenileno

PS - Poliestireno

PTFE - Politetrafluoretileno

PVC - Policloreto de Vinila

RP 347 - Polipropileno Copolímero Randômico

rpm - rotação por minuto

SiO₂ - Dióxido de Silício (Silica)

T_{f_{pico}} - Temperatura de Pico na fusão

TG ou TGA - Análise Termogravimétrica

T_{max} - Temperatura Máxima

°C – Graus Celsius

% - Porcentagem

λ - Lambda

θ - Theta

RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita organofílica (OMMT), utilizando polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente compatibilizante e erucamida como agente co-intercalante. Os nanocompósitos foram preparados através do método de intercalação no estado fundido em uma extrusora monorosca. A influência das concentrações do PP-g-MA e da erucamida foram avaliadas por difração de raios X (DRX) visto que o nível de intercalação e/ou esfoliação é aumentado com a elevação das concentrações dos aditivos, por microscopia óptica (MO) foi observado uma boa dispersão da argila no PP, nos ensaios mecânicos não se obteve aumentos significativos, no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram observadas as bandas características dos componentes que formam os nanocompositos e suas possíveis interações, a análise termogravimétrica (TGA) confirmou uma maior estabilidade térmica para todos os nanocompósitos frente ao PP puro, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou um aumento da temperatura de fusão para todos os nanocompósitos, no teste de inflamabilidade horizontal houve um aumento nas velocidades de queima dos sistemas com relação ao polímero puro e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi visualizado a formação da camada carbonácea para todos os nanocompósitos, além, da matriz polimérica que se manteve em parte preservada. Os sistemas com menor e maior porcentagem de argila, PP-g-MA e erucamida obtiveram melhores resultados frente a todas as caracterizações.

Palavras-Chave: nanocompósitos, PP-g-MA, erucamida.

ABSTRACT

In this work we were prepared polypropylene (PP) nanocomposites and organophilic montmorillonite (OMMT) using maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) as a compatibilizing agent and erucamide as co-intercalant agent. The nanocomposites were prepared by the method of intercalation in the melted state at a single screw extruder. The influence of PP-g-MA and erucamide concentrations were evaluated by X-ray diffraction (XRD) whereas the level of intercalation and / or exfoliation is increased with the elevation of additive concentrations, by optical microscopy (OM) where there was a good dispersion of clay in PP, in the mechanical tests was not obtained significant increases, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were observed bands characteristics of the components that form the nanocomposites and their possible interactions, thermogravimetric analysis (TGA) confirmed a higher thermal stability for all nanocomposites front of the pure PP, differential scanning calorimetry (DSC) showed that an increase in melting temperature for all nanocomposites, the horizontal inflammability test there was an increase in the burning rates of the systems with respect to pure polymer and by scanning electron microscopy (SEM) visualizing the formation of a char surface layer for all nanocomposites, in addition, the polymer matrix which remained preserved in part. Systems with lower and higher percentage of clay, PP-g-MA and erucamide obtained better results front of all characterizations.

Keywords: nanocomposites, PP-g-MA, erucamide.

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico surge o interesse pelo conhecimento e desenvolvimento de novos materiais. Nas últimas duas décadas grandes avanços na nanociência e na nanotecnologia abriram um leque de possibilidades para os setores industriais e de consumo. Em vista disso, o campo de utilização dos polímeros tem sido bastante ampliado, ocupando espaços que outrora pertenciam há outros tipos de materiais (Alexandre e Dubois, 2000; Ray e Okamoto, 2003; Rodrigues, *et al.* 2007).

Diante disso o polipropileno (PP) tem se tornado um polímero de grande interesse tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico, devido a sua combinação de importantes características e propriedades. Paralelo ao crescimento desse polímero ocorre um avanço nos estudos envolvendo nanocompósitos de PP onde se utilizam nanocargas como, por exemplo, a montmorilonita (MMT) (Alexandre e Dubois, 2000; García-López, *et al.* 2003; Svoboda, *et al.* 2012).

Nanocompósitos são definidos como materiais híbridos formados por uma matriz polimérica e uma fase reforçante dispersa pelo menos, em uma das suas dimensões, em escala nanométrica. Uma das grandes vantagens desses materiais é que a melhoria nas suas propriedades, em comparação ao polímero puro, é obtida com pequenas concentrações de carga (menores que 10%), resultando em melhores propriedades mecânicas, térmicas, de inflamabilidade e de barreira (Ray e Okamoto, 2003; Esteves, Timmons e Trindade, 2004; Pavlidou e Papaspyrides, 2008; Araújo, *et al.* 2012).

O principal método de obtenção de nanocompósitos PP/MMT é o processo de intercalação por fusão devido à facilidade de processamento da

matriz polimérica, sendo normalmente utilizada uma extrusora para obtenção desse material, pelo fato deste equipamento possuir uma alta taxa de cisalhamento favorecendo a quebra dos aglomerados. O grau de interação e difusão das cadeias poliméricas nas camadas da argila possibilita melhores propriedades dos nanocompósitos. Porém, a MMT e o PP não possuem afinidade química sendo difícil obter um nanocompósito com um bom grau de dispersão da argila. Diante disso, é necessária a organofilização da argila, onde há a modificação química da montmorilonita (MMT) por reação de troca iônica com os sais quaternários de amônio, tornando a argila montmorilonita organofílica (OMMT) e menos polar além de aumentar o espaçamento entre suas camadas (Ray e Okamoto, 2003; Zhu e Xanthos, 2004; Paiva, Morales e Díaz, 2008).

Em conjunto com a organofilização da argila utiliza-se também a graftização do PP com moléculas polares, sendo a mais utilizada o anidrido maleico (MA), por possuir interações mais favoráveis com a superfície da argila e que tem a função de melhorar a dispersão da argila e as interações matriz/carga. Objetivando ainda uma melhor dispersão dessa argila, estudos recentes vêm utilizando a erucamida como um co-intercalante, o que tem levado o sistema PP/OMMT a melhores resultados na formação de estruturas (intercaladas e/ou esfoliadas) (Lertwimolnun e Vergnes, 2005; Bischoff, *et al.* 2013; Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009; Alves, *et al.* 2013; Silva Neto, 2015).

Com base neste contexto, no primeiro capítulo da dissertação foi realizada uma revisão sobre nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita organofílica/PP-g-MA e erucamida. No segundo capítulo foram reportados

resultados do efeito da concentração dos agentes compatibilizante e co-intercalante na morfologia e propriedades mecânicas dos nanocompósitos. E no terceiro capítulo os resultados de estabilidade térmica e inflamabilidade desses sistemas foram apresentados.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.

Alves, T. S., Barbosa R., Angrizane, C. C., Coutinho, M. G., Carvalho, L. H., Canedo, E. L. (2013). Efeito do Co-Intercalante CIS-13-Docosenamida na Morfologia e Propriedades Mecânicas de Compósitos Polipropileno/Argila Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23, 672-677.

Araújo, A.R.A., Mesquita, W. B., Canedo, E. L., Raposo, C. M. O., Andrade, D. L. A. C. S., Carvalho, L. H., Silva, S. M. (2012). Desenvolvimento de Filmes de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Organofílica para Embalagens. *Polímeros*, 22, 3, 238-244.

Bischoff, E., Santos, K.S., Liberman, S. A., Mauler, R. S. (2013). Estudo da Dispersão de Argilas Organofílicas em Nanocompósitos de Polipropileno Obtidos pelo Método em Solução com Auxílio de Ultrassom. *Polímeros*, 23, 832-838.

Esteves, A. C., Barros-Timmons, A., Trindade, T. (2004). Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, 27, 5, 798-806.

García-López, D., Picaso, O., Merino, J.C., Pastor, J.M. (2003). Polypropylene-Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion. *European Polymer Journal*. 39, 945-950.

Lertwimolnun, W., Vergnes, B. (2005). Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix. *Polymer*, 46, 3462-3471.

Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. V. (2008). Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54, 213-226.

Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. A. (2008). Review on Polymer–Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.

Ratnayake, U. N., Haworth, B., Hourston, J. (2009). Preparation of Polypropylene–Clay Nanocomposites by the Co-Intercalation of Modified Polypropylene and Short-Chain Amide Molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 320-334.

Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539-1641.

Rodrigues, A. W., Brasileiro, M. I., Araújo, W. D., Araújo, E. M., Neves, G. A., Melo, T. J. A. (2007). Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 3, 219-227.

Silva Neto, J. E. (2015). Efeito de compatibilizantes no desempenho de sistemas pp/argila organofílica. Tese de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal de Campina Grande.

Svoboda, P., Trivedi, K., Svobodova, D., Kolomaznik, K., Inoue, T. (2012). Influence of supercritical CO₂ and initial melting temperature on crystallization of polypropylene/organoclay nanocomposite. *Polymer Testing*. 31, 444-454.

Zhu, L., Xanthos, M. (2004). Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. *J. of Applied Polymer Science*. 93, 4, 1891-1899.

CAPÍTULO I

NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA/PP-g-MA E ERUCAMIDA: UMA REVISÃO

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/MONTMORILONITA
ORGANOFÍLICA/PP-G-MA E ERUCAMIDA: UMA REVISÃO**

Jefferson Fernando Mendes Moreira^{1}; Tatianny Soares Alves²*

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia - CT,
Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI.*

*²Curso de Graduação em Engenharia de Materiais/CT e Programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia - CT, Universidade Federal do Piauí-
UFPI, Teresina-PI.*

RESUMO

Os estudos pela melhoria das propriedades nos materiais poliméricos vêm sendo constantemente pesquisada ao longo das últimas duas décadas. De modo geral, os polímeros puros apresentam propriedades que não atendem a certas especificações finais. Diante disto, essas propriedades podem ser aprimoradas através da adição de cargas inorgânicas como, por exemplo, a montmorilonita, onde o tipo de morfologia formada influencia diretamente as propriedades do material. Com o objetivo de melhorar a dispersão da carga na matriz polimérica é utilizado aditivos compatibilizantes, por exemplo, PP-g-MA e co-intercalantes como a erucamida. Desta forma, este capítulo teve como objetivo apresentar uma revisão sobre nanocompósitos de polipropileno (PP) com argila montmorilonita organofílica (OMMT), preparados com compatibilizante à base de anidrido maleico (PP-g-MA) e com um co-intercalante (erucamida).

Palavras-chave: nanocompósitos, PP-g-MA, erucamida.

ABSTRACT

The studies by the improvement of properties in polymeric materials are being constantly researched over the past two decades. In general, the pure polymers show properties that do not meet certain final specifications. In view of this, these properties can be improved by addition of inorganic fillers, for example montmorillonite, where the type of the morphology formed directly influences the material properties. With the objective of improve the load dispersion in the polymer matrix is used compatibilizing additives, for example, PP-g-MA and co-intercalating as erucamide. In this way, this chapter had as objective present a review of polypropylene nanocomposites (PP) with organophilic montmorillonite clay (OMMT), prepared with maleic anhydride compatibilizer to the base (PP-g-MA) and a co-intercalating (erucamide).

Keywords: nanocomposites, PP-g-MA, erucamide.

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são uma classe de materiais híbridos formados por uma matriz polimérica e, geralmente, uma fase inorgânica dispersa em escala nanométrica (10^{-9} m). Nas últimas duas décadas o interesse por essa classe de materiais tem crescido, chegando a substituir materiais que são tradicionalmente utilizados como os metais e as cerâmicas. O grande interesse na utilização dos nanocompósitos está relacionado à melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do material quando comparados ao polímero puro (Ray e Okamoto, 2003; Esteves, Timmons e Trindade, 2004; Rodrigues, *et al.* 2007; Pavlidou e Papaspyrides, 2008).

Um das matrizes mais utilizadas vêm sendo o polipropileno (PP), uma resina termoplástica de grande interesse por apresentar um bom conjunto de propriedades gerais, além da facilidade de processamento e baixo custo. Já o uso de cargas inorgânicas, tais como a montmorilonita, que apresenta baixo custo, boa abundância, elevada razão de aspecto, boa capacidade de delaminação e boa estabilidade térmica vem sendo utilizada para melhorar as propriedades da matriz polimérica pura (Paiva, Morales e Guimarães, 2006; Lei, Hoa e Ton-That, 2006; Rault, *et al.* 2009).

Entretanto, a afinidade química entre a montmorilonita (natureza hidrofílica) e o PP (natureza hidrofóbica) é pequena. Para melhorar essa compatibilidade é necessária uma modificação da argila através da reação de organofilização com um sal quaternário de amônio, produzindo então uma montmorilonita organofílica (OMMT). Já na matriz polimérica são inseridos grupos polares, por exemplo, anidrido maleico (MA) ao longo de suas cadeias, formando o PP-g-MA (Dennis, *et al.* 2001; Paiva, Morales e Díaz, 2008).

A dispersão da argila no polímero está diretamente relacionada com o grau de afinidade química entre a matriz e a carga. Com o objetivo de melhorar ainda mais essa dispersão, alguns estudos foram feitos com moléculas orgânicas, por exemplo, a erucamida que tem levado uma melhor morfologia (intercalada e/ou esfoliada) dos nanocompositos. Conseqüentemente, obtêm-se melhores propriedades mecânicas e térmicas superiores tanto ao polímero puro, quanto aos nanocompósitos preparados apenas com PP-g-MA (Ton-That, *et al.* 2004; Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009; Alves, *et al.* 2014).

O processo de obtenção desses nanocompósitos influenciará nas propriedades do mesmo, sendo o método de intercalação por fusão um dos processos mais utilizados. A mistura da argila com a matriz polimérica se dá no estado fundido, porém muitas vezes não se alcança uma dispersão manométrica (Anadão, Wiebeck e Valenzuela-Díaz, 2011).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo uma revisão sobre nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita organofílica, preparados com compatibilizante (PP-g-MA) e com um co-intercalante (erucamida). Foram avaliadas a morfologia, as propriedades mecânicas, térmicas e de inflamabilidade desses sistemas.

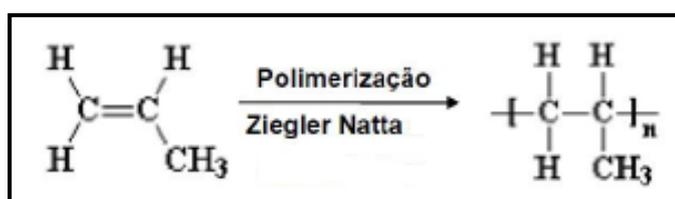
2. POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos mais utilizados no mundo e foi descoberto pelo engenheiro químico Giulio Natta, em 1954, na Itália. A produção e aplicação industrial, em larga escala só se tornou possível depois de três anos, com o desenvolvimento dos catalizadores *Zigler-Natta*,

originando um produto sólido semicristalino, com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Em 1963, Giulio Natta e Karl Ziegler dividiram o Prêmio Nobel de química por suas notáveis contribuições no desenvolvimento de sistemas catalíticos (Moore Jr., 1996; Karian, 2003; Passaglia, Coiai e Augier, 2009; Porri, 2009).

A obtenção do PP é feita a partir da reação de polimerização do propeno, um hidrocarboneto insaturado de fórmula C_3H_6 , com catalizadores do tipo *Zigler-Natta*, de acordo com a Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática da polimerização do polipropileno a partir do propeno.

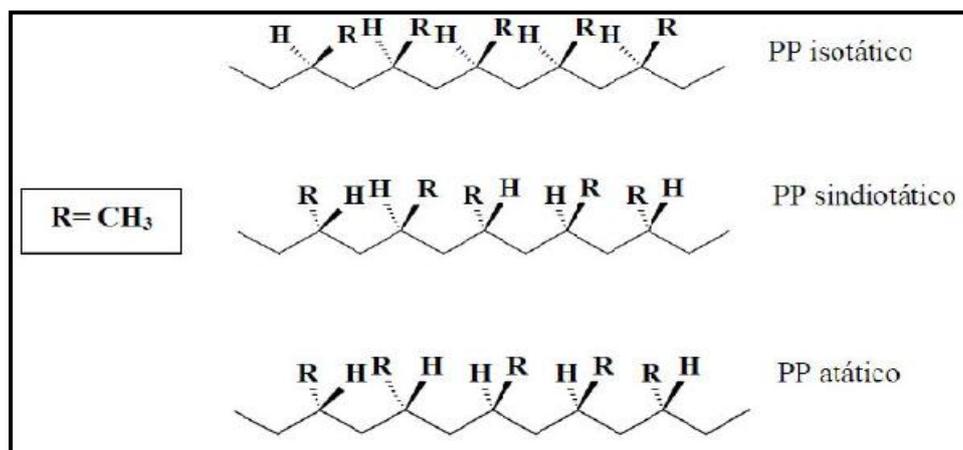


Fonte: Silvano, J. R., 2012.

O PP é um polímero semicristalino apresentando ambas as fases, amorfa e cristalina, sendo a porcentagem de cada fase dependente do arranjo estrutural (estereorregularidade) das cadeias poliméricas e das condições em que a resina é transformada no produto final (Karian, 2003).

O grau de cristalinidade do polipropileno é obtido pela taticidade regularidade na posição de grupos laterais) de suas cadeias, ou seja, por suas /configurações estereoquímicas podendo ser encontrado em três tipos de estruturas configuracionais, de acordo com a Figura 2:

Figura 2 - Representação esquemática das configurações estereoquímicas do polipropileno.



Fonte: Moore Jr., E. P., 1996.

O polipropileno isotático apresenta um tipo de estrutura onde todos os centros quirais possuem a mesma configuração, sendo os grupos CH₃ (metila) posicionados no mesmo lado do plano na cadeia principal. Os sindiotáticos apresentam grupos CH₃ posicionados de forma alternada de um lado e do outro na cadeia polimérica. E no atático os grupos metila estão distribuídos de forma aleatória na cadeia polimérica, neste caso há a formação de um polímero amorfo, ou seja sem taticidade e conseqüentemente sem cristalinidade (Lieberman e Barbe, 1988; Rosário, *et al.* 2011).

Este tipo de regularidade nas cadeias de PP afeta fortemente suas propriedades mecânicas devido ao grau de cristalinidade do polímero, sendo a estrutura isotática a que apresenta as melhores propriedades (Lieberman e Barbe, 1988).

Dependendo do tipo de polimerização o polipropileno pode ser classificado em 3 tipos básicos: Homopolímero, Copolímero randômico ou

aleatório e Copolímero Heterofásico ou em bloco. Cada tipo de PP possui características diferentes que vão definir suas propriedades (Moore Jr., 1996).

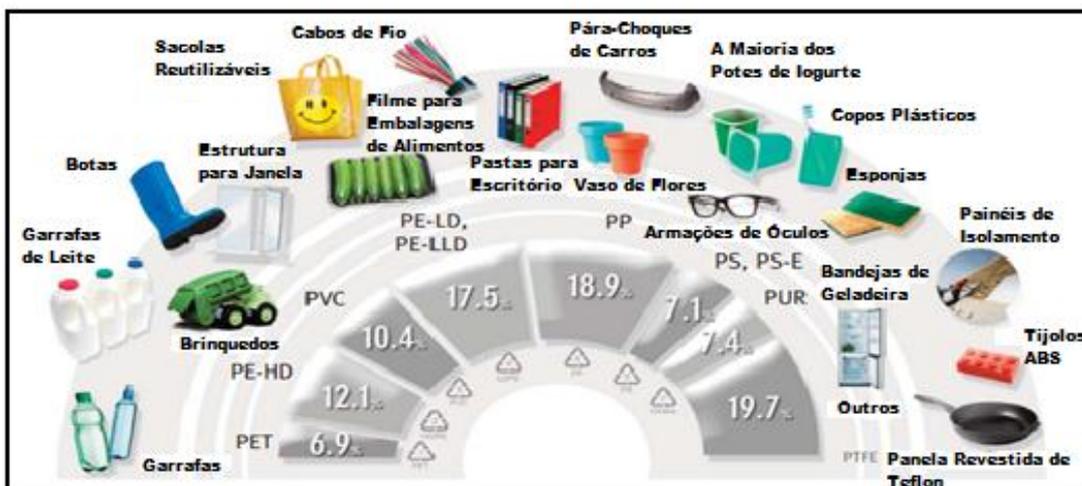
O polipropileno homopolímero é formado apenas por monômeros de propeno ao longo da sua cadeia molecular. Apresenta uma elevada cristalinidade, o que resulta em uma boa rigidez e dureza, além de possuir uma boa resistência térmica em comparação aos seus copolímeros. O copolímero randômico é obtido pela adição de um comonômero, geralmente o eteno, de forma aleatória na reação de polimerização. O eteno substitui alguns monômeros de propeno na cadeia polimérica, fazendo com que a cristalinidade no PP seja diminuída o que resulta em um aumento da resistência ao impacto, maior resistência ao dobramento, menor densidade, aumento nas propriedades óticas e menor temperatura de fusão com relação ao homopolímero. O copolímero heterofásico, consiste em uma matriz de PP homopolímero ou copolímero randômico, onde se encontram dispersos um copolímero de etileno-propileno que possui características elastoméricas, diferenciando assim dos copolímeros randômicos. A principal característica deste tipo de PP é ter uma alta resistência ao impacto, em comparação aos outros dois tipos, mesmo a baixas temperaturas, porém perdendo transparência e diminuindo o ponto de amolecimento do polímero (Moore Jr., 1996).

Por ser uma das resinas mais utilizadas no mundo, o PP pode ser considerado um polímero *commodity*, ou seja, produzido em grande quantidade, baixo valor agregado, utilizado para finalidades gerais e consumido em grandes quantidades. No entanto, o PP apresenta certas limitações em aplicações finais, desta forma várias estratégias vêm sendo utilizadas para melhorar as propriedades do PP, por exemplo, o uso de cargas inorgânicas

fazendo com que esses novos materiais apresentem melhores propriedades do que o polímero puro (Karian, 2003; Paiva, Morales e Guimarães, 2006; Araújo, *et al.* 2012).

Segundo as informações da PLASTICS EUROPE, analisadas em 2013, o polipropileno é um dos polímeros mais consumidos no mundo, Figura 3, devido ao seu baixo custo, fácil processamento, reciclabilidade e boas propriedades mecânicas, sendo utilizado principalmente nas indústrias automobilísticas e de embalagem para alimentos, de acordo com a Figura 4. (Köhler, *et al.* 2001; Lee, Son e Hong, 2008; Prachum, *et al.* 2011).

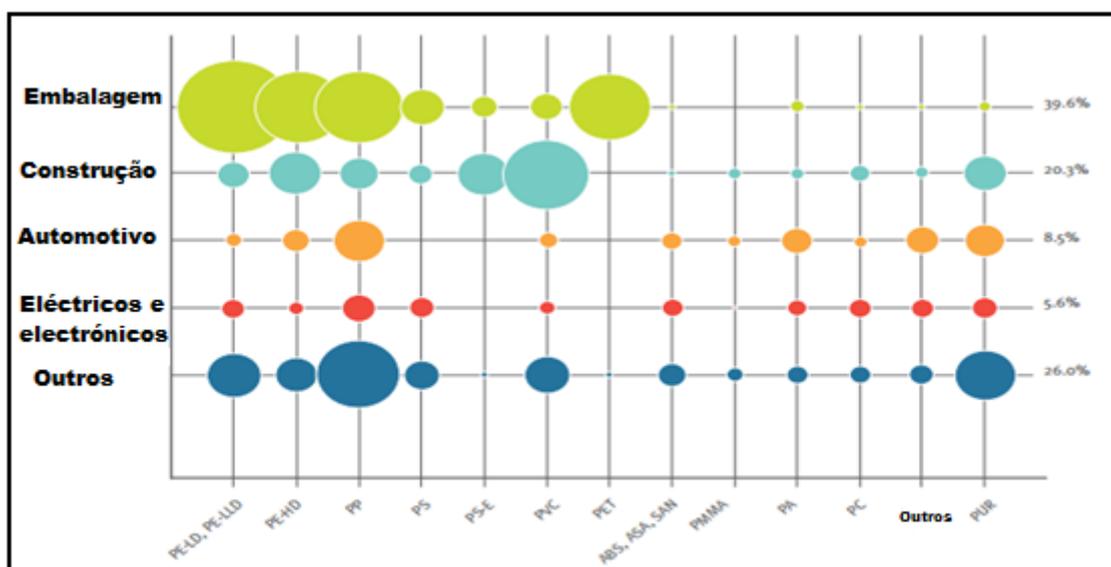
Figura 3 - Levantamento do consumo de diferentes plásticos analisados no ano de 2013 pela PLASTICS EUROPE.



Fonte: Adaptado de PLASTICS EUROPE, 2015.

Nas Américas, a Braskem é a maior produtora de poliolefinas (PE + PP) totalizando no último trimestre de 2014, uma produção de 4,0 milhões de toneladas dessas resinas (BRASKEM, 2015).

Figura 4 - Principais mercados para materiais plásticos analisados no ano de 2013 pela PLASTICS EUROPE.



Fonte: Adaptado de PLASTICS EUROPE, 2015.

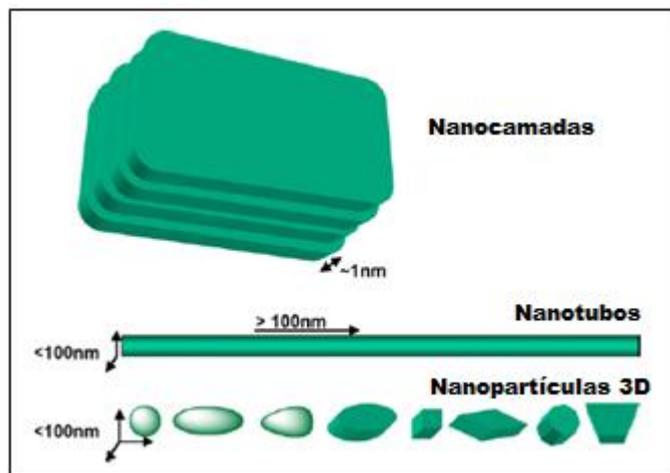
3. CARGAS INORGÂNICAS E ARGILA MONTMORILONITA

A escolha da carga inorgânica utilizada para melhorar as propriedades da resina pura, está baseada no tipo de aplicação e propriedades desejadas para os materiais a serem obtidos. Vários tipos de nanocargas podem ser adicionados na matriz de PP, dentre as mais estudadas e aplicadas estão os nanotubos de carbono, carbonato de cálcio, óxidos metálicos e argilas (Lin, *et al.* 2011; Oliveira, Oliveira e Leite, 2011; Silva, Santos e Pezzin, 2013; Das, Bhabani e Satapathy, 2014).

A capacidade que a nanocarga tem de reforçar a resina pura de PP vai depender da morfologia e do tamanho das partículas, bem como a interação polímero/argila. A classificação das nanocargas se dá de acordo com o número de dimensões que a mesma possui em escala nanométrica,

dividindo-se em: nanotubos ou fibras (Bidimensional), nanopartículas (Isodimensionais) e Lamelares (Unidimensionais), de acordo com a Figura 5.

Figura 5 - Classificação e geometria das nanocargas.



Fonte: Adaptado de Kumar, *et al.* 2009.

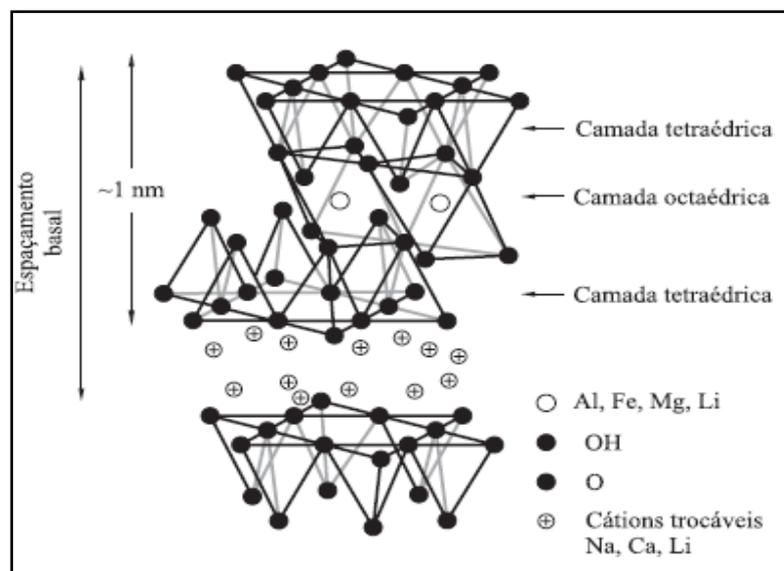
Dependendo do tipo da nanocarga utilizada na matriz polimérica, o material resultante terá propriedades distintas. As estruturas do tipo lamelar são mais adequadas quando se quer obter um material com uma maior resistência mecânica, melhores propriedades de barreira e térmicas devido as restrições da mobilidade de cadeias poliméricas em contato com as camadas da argila, bem como o seu efeito de barreira formado pelas partículas de argila (Paiva, Morales e Guimarães, 2006; Barbosa, *et al.* 2007).

Dentre as cargas inorgânicas mais utilizadas em matrizes poliméricas estão as argilas bentoníticas, formadas pela desvitrificação e alterações químicas de cinzas vulcânicas. Estas argilas são constituídas de argilominerais do grupo da esmectita, constituídas principalmente pela

montmorilonita em concentrações que variam de 60 a 95% (Darley e Gray, 1988; Paiva, Morales e Díaz, 2008).

A montmorilonita pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, formado por duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2) e uma folha octaédrica central de óxido de alumínio (Al_2O_3), que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns às folhas. A Figura 6 apresenta a estrutura dos filossilicatos com fórmula química geral $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, onde M é chamado de cátion trocável. Geralmente possui orientação paralela ao plano (001) dos cristais, conferindo a essa argila uma estrutura laminada (Santos, 1989; Utracki, 2004; Pavlidou e Pappaspyrides, 2008).

Figura 6 - Estrutura dos filossilicatos 2:1 identificando suas camadas tetraédricas e sua camada octaédrica com cátions em sua galeria.



Fonte: Paiva, Morales e Guimarães, 2006.

A montmorilonita é muito utilizada como carga de reforço devido sua origem natural, elevada capacidade de inchamento podendo chegar a 20 vezes

o seu volume inicial em contato com a água, boa capacidade de troca de cátions (CTC), expressa em meq/100 g, podendo variar de 80 a 150 meq/100 g e elevada área da superfície externa das partículas em torno de 800 m²/g. Essa argila possui um diâmetro aproximadamente de 100 nm, espessura de 1 nm e dimensões laterais variando até a ordem de microns, resultando em uma grande razão de aspecto (relação comprimento versus largura da partícula) (Alexandre e Dubois, 2000; Merinska, *et al.* 2002).

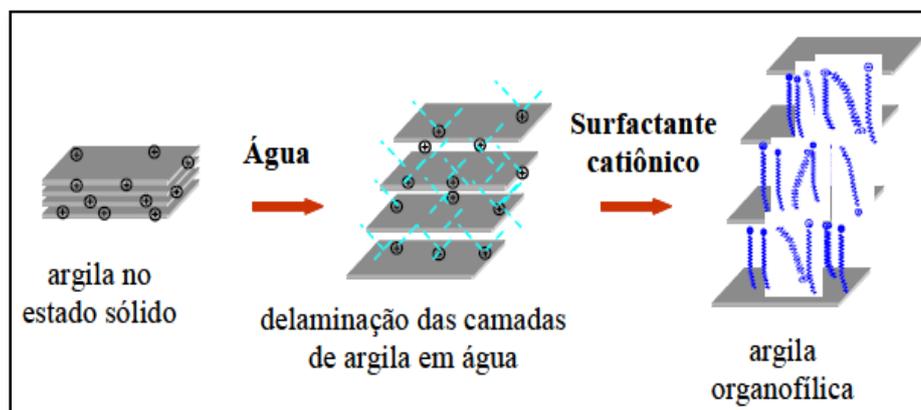
Essa carga ainda possui outras vantagens como, por exemplo, resistência das partículas a solventes, boa plasticidade, resistência térmica e boa capacidade de delaminação. O empilhamento das camadas é formado por forças de Van de Waals, existindo um pequeno espaço vazio entre uma lamela e outra, denominada de galerias, onde residem os cátions trocáveis (Kim e White, 2006; Paiva, Morales e Díaz, 2008).

A argila antes de ser usada como carga em uma matriz polimérica, deve passar por um processo de organofilização, pois devido à diferença de polaridade entre a argila, que apresenta um caráter hidrofílico, e polímeros apolares, que tem caráter hidrofóbico, há uma incompatibilidade e estes quando misturados geram aglomerados de argila. A organofilização consiste na troca iônica dos cátions presentes nas galerias, geralmente o Na⁺ é mais facilmente trocado por cátions orgânicos, sendo mais utilizado o cátion orgânico proveniente do sal quaternário de amônio possuindo até dois grupos com cadeias alquílicas longas (José, Díaz e Buchler, 2002; Kadar, *et al.* 2006).

A técnica de troca iônica, Figura 7, abrange basicamente a dispersão da argila em água, e logo em seguida adiciona-se o sal quaternário de amônio, mantendo o sistema sob agitação por um período de tempo. Depois

lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e retirar o material obtido (Paiva, Morales e Díaz, 2008).

Figura 7 - Representação esquemática da troca de cátions na argila.



Fonte: Rodrigues, A. W. B., 2009 adaptado de Pavlidou e Paspaspyrides, 2008.

Esses sais quaternário de amônio podem sofrer degradações via eliminação de Hoffmann, pois apresentam baixa estabilidade térmica em comparação a outros tipos de sais orgânicos, produzindo, dentre outras espécies orgânicas, olefinas e aminas. Os produtos formados podem atuar na degradação da matriz polimérica ocasionado mudança de coloração, além de que se for utilizado em excesso pode comprometer a estabilidade térmica e as propriedades finais do material formado (Huaili, *et al.* 2005; Langat, *et al.* 2006; Leszcynska, *et al.* 2007).

4. NANOCOMPÓSITOS

O uso da nanotecnologia para a obtenção de novos materiais vem crescendo muito entre a comunidade científica e as indústrias (Hamada, Fujihara e Harada, 2000). Esses novos materiais formados são denominados

de nanocompósitos, e compreendem uma classe híbrida de materiais onde as cargas inorgânicas possuem pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica, sendo dispersas dentro de uma matriz polimérica (Saujanya e Radhakrishnan, 2001).

A incorporação da montmorilonita em matrizes poliméricas, tais como o PP, origina materiais com maiores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, além de melhorar muito as propriedades de barreira e resistência a chama. Em muitos casos, os nanocompósitos permitem encontrar um compromisso entre baixo custo, devido a utilização de baixos teores de argila, e um bom desempenho, devido ao sinergismo entre os componentes (Dennis, *et al.* 2001; Ray e Okamoto, 2003; Esteves, Timmons e Trindade, 2004).

O desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos foi realizado por Blumstein em 1961, a partir da polimerização de monômeros vinílicos com argila montmorilonita (Kim, *et al.* 2004). O grupo de pesquisa da empresa Toyota, demonstrou em 1970 que uma argila do tipo bentonita organofílica poderia ser bem dispersa em uma matriz polimérica, apresentando resultados significativos nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira com relação ao polímero puro. Em 1990 os laboratórios dessa empresa divulgaram sua tecnologia para obtenção de nanocompósitos a partir de poliamida 6 e argila montmorilonita. A Toyota patenteou o processo de fabricação e em 1995 foi a primeira empresa a utilizar um nanocompósito comercialmente em peças de carros (Alexandre e Dubois, 2000; Bourbigot, Devaux e Flambard, 2002; Nayak, Ranade e D'Sousa, 2003)

As formas mais usadas para a incorporação da nanocarga na matriz polimérica e obtenção dos nanocompósitos são: Polimerização *in situ*, dispersão por solução e a intercalação por fusão (Toth, *et al.* 2004).

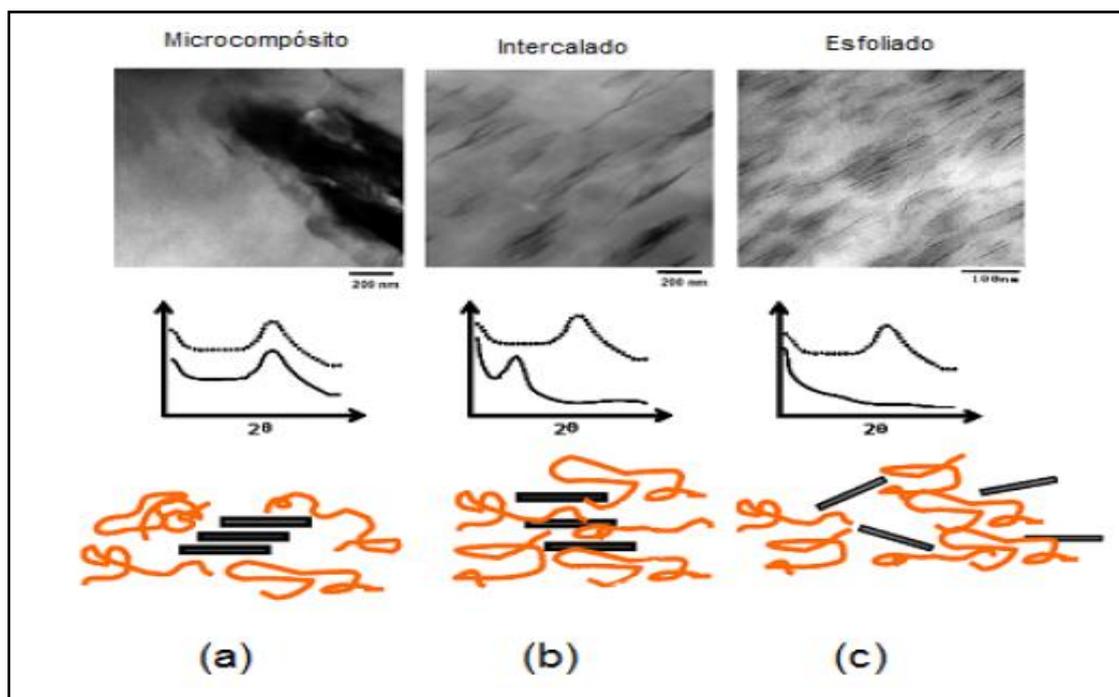
Na **polimerização *in situ*** as moléculas do monômero realizam a reação de polimerização entre as camadas da argila, ou seja, antes que os monômeros se polimerizem a argila é inchada com o líquido do monômero de tal forma que a reação ocorra entre as camadas da argila. No método de **dispersão por solução**, primeiro a argila é inchada em um solvente para poder aumentar a distância entre suas camadas, e então é dispersa em uma solução do polímero, onde as cadeias poliméricas se difundem entre as camadas da argila, a medida que o solvente é evaporado. A limitação desta técnica está na utilização de polímeros solúveis em solventes convencionais e a necessidade da utilização de grandes quantidades de solvente. O processo de **intercalação no estado fundido** consiste na mistura da argila com a matriz polimérica em temperatura acima do seu ponto de fusão, assim, o polímero se difunde pelos espaços vazios entre as camadas da argila. (Ray e Okamoto, 2003; Souza, Pessan e Rodolfo Jr, 2006; Moncada, Quijada e Retuert, 2007; Anadão, Wiebeck e Valenzuela-Díaz, 2011).

O método de intercalação por fusão foi reportado pela primeira vez por Vaia e colaboradores em 1993. Os autores preparam um nanocompósito de poliestireno (PS) com uma argila montmorilonita organofílica. A vantagem de se utilizar esse método é a não utilização de solventes orgânicos diminuindo os riscos ambientais e a minimização de custos, já que se utilizam processos de transformação de termoplásticos convencionais, como injeção, misturas e

extrusão (Kornamann, 1999), sendo a extrusão o método mais utilizado para o processamento de nanocompósitos (Tadmor e Gogos, 2006).

Uma boa dispersão da argila nos nanocompósitos formados vai depender principalmente de uma termodinâmica favorável ao sistema. O comportamento desse sistema está diretamente relacionado com a sua morfologia. Assim, três estruturas básicas podem ser formadas, Figura 8.

Figura 8 - Representação esquemática dos tipos de estruturas formadas nos nanocompósitos. (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.



Fonte: Paul e Robeson, 2008.

Os microcompósitos são formados quando as cadeias poliméricas não são capazes de penetrar entre as lamelas da argila. Nesse tipo de estrutura, a carga utilizada proporciona pouca ou nenhuma melhoria nas

propriedades. Já em um nanocompósito intercalado haverá a entrada de poucas cadeias poliméricas entre as camadas da argila, aumentando a distância basal das lamelas, mais sem destruir seu empilhamento, mantido por forças de Van der Waals. Um nanocompósito esfoliado é formado quando as cadeias do polímero intercalam as camadas da argila aumentando a distância entre as mesmas de modo que sejam anuladas as forças atrativas entre as lamelas da argila. O sistema já não apresenta nenhum ordenamento (Alexandre e Dubois, 2000; Dennis, *et al.* 2001; Ray e Okamoto, 2003).

A dispersão da argila tem grande influência sobre as propriedades dos nanocompósitos. Nesse sistema a estrutura esfoliada apresenta melhores propriedades, mas uma completa esfoliação é difícil de ser obtida, sendo assim os nanocompositos são reportados na literatura apresentando no máximo estruturas parcialmente esfoliadas. O tipo de equipamento utilizado (misturador, extrusoras e etc) e suas variáveis de processamento são fundamentais e influenciam a formação de uma estrutura esfoliada (Dennis, *et al.* 2001; Utracki, 2004; Paiva, Morales e Guimarães, 2006).

5. AGENTE COMPATIBILIZANTE

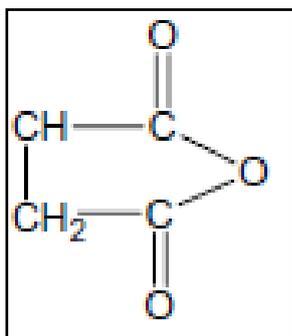
O agente compatibilizante é uma molécula orgânica que deverá atuar na região da interface entre polímero e a argila. Geralmente, as cadeias desse agente tem uma estrutura em bloco ou graftizada, sendo uma parte compatível com a matriz polimérica e a outra com a carga utilizada (Markham, 1990; Nakason, Saiwari e Kaesaman, 2006).

Uma boa interação polímero/argila está diretamente ligada à região interfacial entre eles, permitindo uma transferência eficiente ou não de tensão

da matriz para a carga. A interação química do compatibilizante com as superfícies do polímero e da argila permitirá melhores propriedades mecânicas ao nanocompósito formado (Kim, *et al.* 2004).

Os compatibilizantes mais utilizados são: silanos, alquilmaleatos, ácido acrílico, maleato de etila, acetato de vinila, metacrilato de glicidila, anidrido maleico, aminas e clorosulfonados. Dentre esses, o aditivo mais utilizado em matrizes de polipropileno é o anidrido maleico (MA) (Figura 9) devido o efeito de diminuir a tensão interfacial e melhorar a adesão entre matriz e carga (Kotek, *et al.* 2005; Osman, Rupp e Suter, 2005; Cui e Paul, 2007; Toro, *et al.* 2007).

Figura 9 - Estrutura química do anidrido maleico.

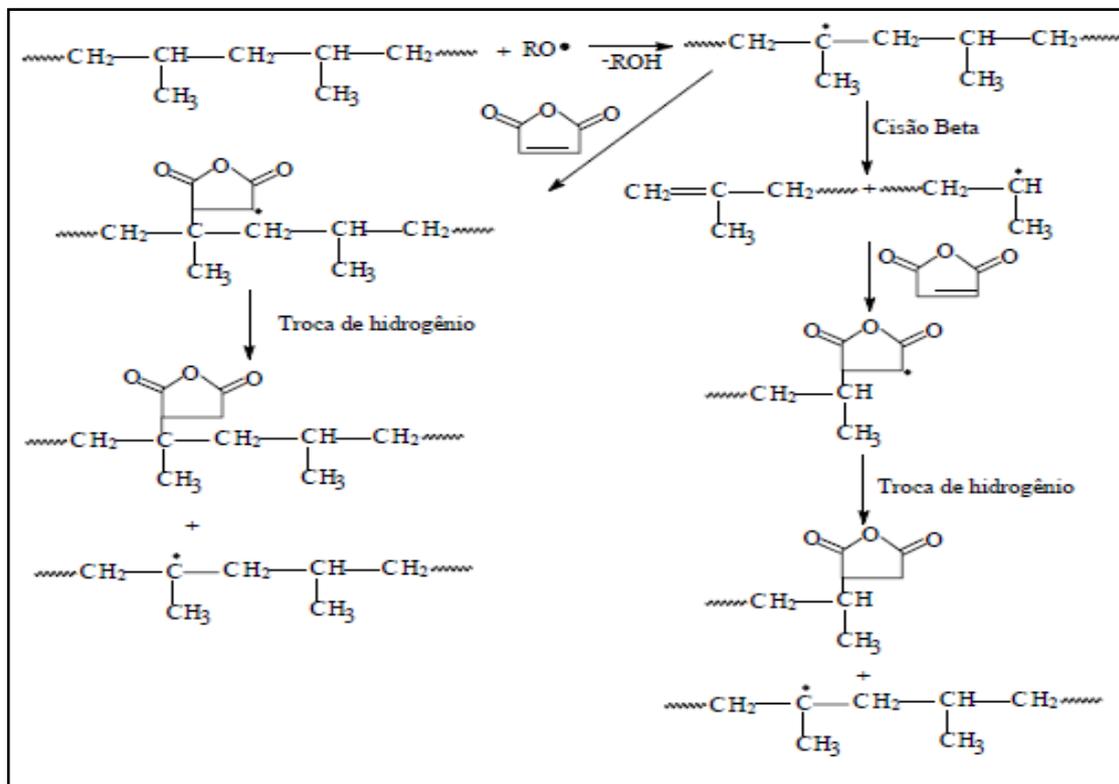


Fonte: Bikiais, *et al.* 2005.

O mecanismo de graftização do PP com as moléculas do anidrido maleico, Figura 10, pode ser iniciado com a decomposição térmica de um gerador de radicais livres, frequentemente um peróxido ou até mesmo o oxigênio. Os radicais livres que são gerados são reativos e capazes de retirar átomos de hidrogênio das cadeias de polipropileno, gerando assim macrorradicais. Esses macro radicais formados também são reativos e reagem

com as moléculas do anidrido maleico existentes no sistema, formando uma outra espécie reativa. Esta espécie por sua vez captura átomos de hidrogênio das outras cadeias de PP, formando assim o PP funcionalizado com o anidrido maleico (PP-g-MA) e gerando novos macrorradicais que continuam a reação. Porém, durante essa reação pode ocorrer a quebra indesejada da cadeia dos macrorradicais, causada pela cisão β , passando a existir uma competição entre a funcionalização e a cisão. Para que se tenha um bom grau de funcionalização nesse processo é importante considerar fatores como a concentração do MA e a temperatura dessa reação (Jannerfeldt, Boogh e Manson, 2000; Tang e Lewin, 2007).

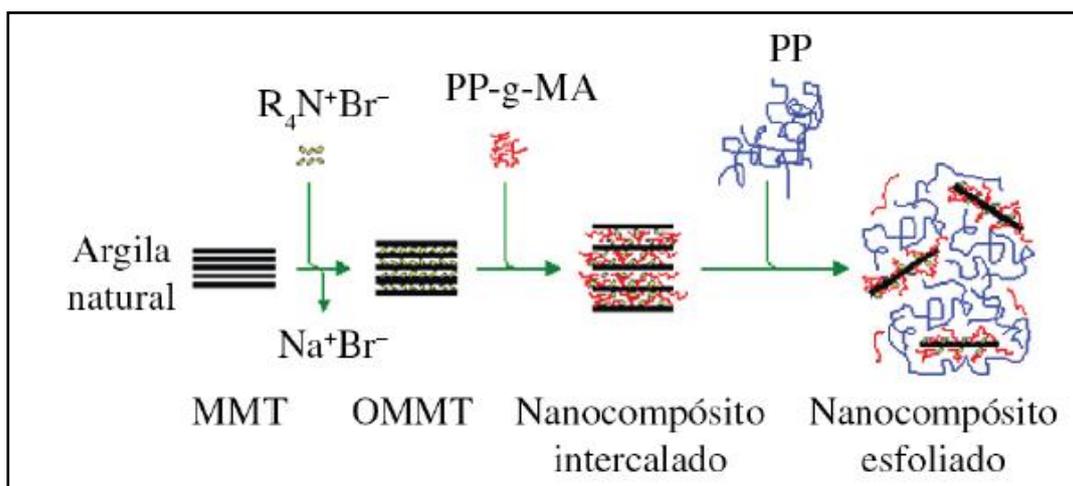
Figura 10 - Mecanismo de funcionalização do polipropileno com o anidrido maleico.



Fonte: Santos, K. S., 2007.

A preparação de nanocompósitos PP/MMT com o compatibilizante PP-g-MA via extrusão muitas vezes envolve três estágios básicos, Figura 11, sendo eles: A **modificação da montmorilonita**, a partir da reação de organofilização da argila com um sal de amônio quaternário para obtenção de uma montmorilonita organofílica (OMMT). Logo após, é feita a **incorporação do agente compatibilizante** (PP-g-MA) à OMMT para obtenção de um nanocompósito intercalado. E por fim tem-se a **introdução da matriz polimérica** (Kawasumi, *et al.* 1997).

Figura 11 - Estágios de preparação de um nanocompósito PP/MMT com PP-g-MA pela técnica de intercalação no estado fundido.



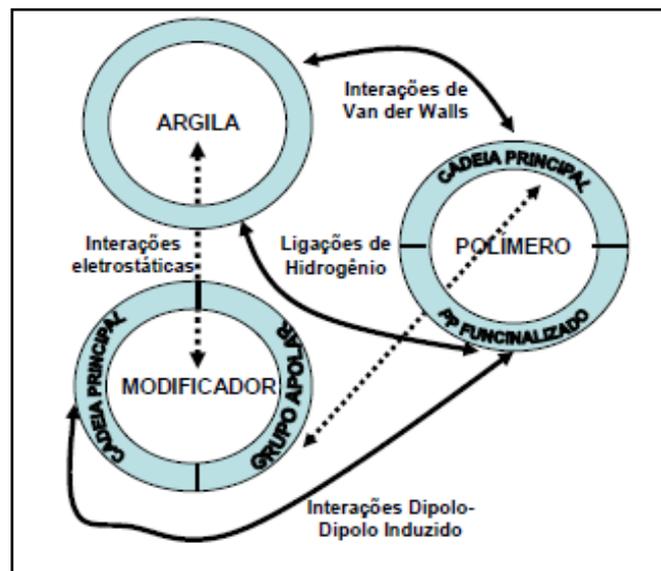
Fonte: Alves, *et al.* 2013, modelo hipotético adaptado de Kawasumi, *et al.* 1997.

Segundo Alves, *et al.* (2013) e Silva Neto, (2015) o que se observa na prática para esse modelo é que raramente tem-se um nanocompósito completamente esfoliado, formando-se na verdade um sistema onde coexistem estruturas intercaladas e esfoliadas. Diante disto, diferentes formulações e proporções de argilas e compatibilizantes, além das condições de

processamento, têm sido investigadas na busca por uma morfologia totalmente esfoliada (Dennis, *et al.* 2001).

Estudos mostram que para uma maior dispersão da argila na matriz polimérica é necessário uma grande concentração do compatibilizante podendo chegar a uma proporção de 3:1, PP-g-MA e argila respectivamente (Wang, *et al.* 2004; Százdí, *et al.* 2006; Alves, *et al.* 2014). O mecanismo de dispersão resultante do compatibilizante com argila, sal de amônio quaternário e matriz polimérica é mostrado de acordo com a Figura 12. O PP-g-MA forma ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas (OH) presentes na superfície da argila, essas ligações são as principais responsáveis por uma boa interação polímero/argila, além de promover a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas (Santos, 2007).

Figura 12 - Representação esquemática dos tipos de interações possíveis entre compatibilizante, argila, modificador orgânico e matriz polimérica.

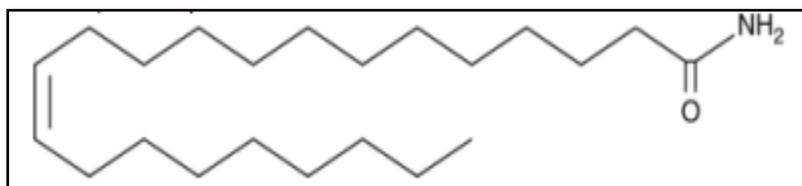


Fonte: Santos, 2007.

6. AGENTE CO-INTERCALANTE

Com o objetivo de melhorar ainda mais as interações Polímero/argila estudos avaliam a co-intercalação de moléculas orgânicas polares, por exemplo amidas. A cis-13-docosenamida, mais conhecida como erucamida, Figura 13, de fórmula molecular $C_{22}H_{43}NO$ é uma amida primária de cadeia longa, derivada de ácidos graxos com amônia, sob elevada temperatura e pressão. Atua principalmente como lubrificante, impedindo que o material venha aderir no molde ou nas máquinas, além de reduzir a viscosidade do fundido, facilitando seu transporte ao longo do canal (Pritchard, 1998; Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009).

Figura 13 – Estrutura da cis-13-docosenamida (erucamida).



Fonte: Silva Neto, J. E. 2015, adaptado de Cayman Chemical, 2014.

Aditivos do tipo lubrificante podem facilitar na dispersão de cargas, compensando a diminuição da fluidez do polímero pela adição de cargas. Na fase de fusão no processamento do nanocompósito, a erucamida pode ser distribuída uniformemente no material fundido. À medida que esse material resfria, as moléculas de erucamida migram para a superfície do nanocompósito formando uma fina camada de cera que diminui o coeficiente de atrito e ajuda, por exemplo, na retirada dos corpos de prova do molde (Rabello, 2000; Browning, *et al.* 2006).

Como a erucamida pode ser facilmente incorporada, em baixos teores, na fase de processamento de nanocompósitos, estudos visando uma melhor interação e esfoliação da argila na matriz polimérica foram realizados, avaliando a co-intercalação dessa molécula orgânica polar (erucamida), no desenvolvimento de nanocompósitos de PP/OMMT com compatibilizante PP-g-MA. Em seus estudos com nanocompósitos de polipropileno Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009; Alves *et al.* 2013 e Silva Neto, 2015 observaram a melhoria da dispersão da argila na matriz de PP com a utilização da erucamida em conjunto com o PP-g-MA. A dispersão da argila na matriz, em comparação aos nanocompósitos preparados apenas com o compatibilizante melhoraram, além de permitir uma redução no teor de anidrido maleico empregado nas estruturas dos nanocompósitos.

Não existe um mecanismo comprovado para as de interações possíveis entre erucamida, compatibilizante, argila, modificador orgânico e matriz polimérica, contudo, Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009 atribuíram as melhores dispersões da carga na matriz polimérica, à formação de ligações de hidrogênio do grupo amida (CONH_2) da erucamida com os ions da camada de argila.

7. PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

A incorporação da carga na matriz polimérica origina materiais com melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e outras (Zhu, *et al.* 2001; Jordan, *et al.* 2005).

O caráter reforçante exibido pelas cargas de argila organofílica incorporadas em matrizes poliméricas deve-se, principalmente, pelas restrições

das cadeias poliméricas em contato com as camadas da argila. A melhoria nas propriedades como: resistência a tração, compressão, fratura, módulo de Young, estão relacionados com o grau de dispersão, delaminação, forma da argila e interações interfaciais polímero/carga (Limin, Helmut e Markus, 2001; Morais, *et al.* 2003).

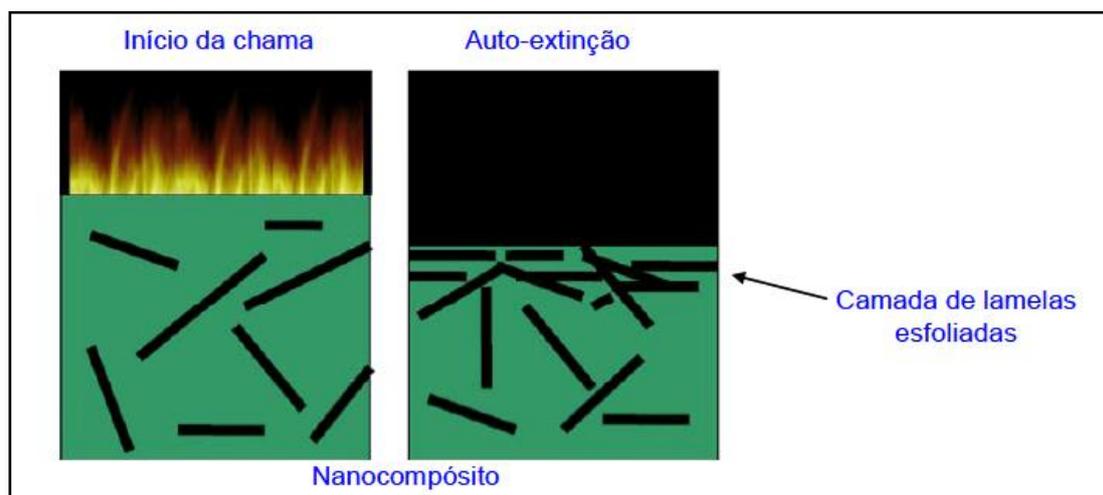
A presença da argila nos nanocompósitos pode ainda melhorar suas propriedades de degradação térmica com relação à matriz pura, dependendo de como essa carga esta distribuída e do grau de intercalação do polímero nas camadas da argila. A inflamabilidade ou as características auto-extinguíveis podem ser definidas por uma baixa velocidade de queima quando o material entra em contato com uma fonte de calor e uma rápida supressão quando se retira essa fonte. Alguns polímeros apresentam essa propriedade auto-extinguível, por exemplo, policloreto de vinila (PVC), politetrafluoretileno (PTFE) e polióxido de fenileno (PPO). Já na maioria dos polímeros essa propriedade é atingida através da adição de aditivos retardantes de chama, aumentando a faixa de aplicação desses sistemas (Kornmann, 1999; Rabello, 2000).

7.1. INFLAMABILIDADE

Os polímeros por serem moléculas orgânicas têm uma tendência a serem inflamáveis, essa ocorrência pode ser explicada pelo aquecimento do material onde há a formação de pequenas moléculas que atuam como combustíveis na presença do fogo. Em muitas aplicações, a inflamabilidade é uma barreira no uso dos polímeros, então, faz-se necessário que as chamas não se prolonguem, ou diminuam sua velocidade até mesmo evitando sua combustão (Rabello, 2000).

Pensando nisso, a formação de nanocompósitos tem se tornado uma alternativa bastante viável, já que esse material possui uma maior estabilidade térmica e uma menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros, podendo apresentar caráter auto-extinguível. Uma maior estabilidade térmica está relacionada com a difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito, devido à propriedade de barreira exercido pelas camadas da argila com isso, o material se torna mais resistente a degradação oxidativa. Já a inflamabilidade é melhorada devido a formação de uma camada isolante rica em argila, protegendo a matriz polimérica e retendo (efeito de barreira) os produtos voláteis gerados na combustão, impedindo que estes produtos voláteis escapem e continuem alimentando a chama durante a combustão (Ray e Okamoto, 2003). A Figura 14 representa a função da argila em um material nanocompósito para a inflamabilidade.

Figura 14 – Migração da argila para a superfície do material e formação da camada carbonácea em um nanocompósito.



Fonte: Figueiredo, 2008.

A migração dos produtos voláteis em nanocompósitos vai depender da temperatura, pois em altas temperaturas (250-400 °C) a migração tende a diminuir, pois a argila organofílica perde o seu modificador orgânico e sofre uma mudança estrutural, passando a ser um microcompósito (Tang e Lewin, 2007).

O mecanismo para explicar a oxidação das cadeias poliméricas foi proposto por Benson e Nangia (1979), os autores consideraram a existência de dois mecanismos. Obtido a baixas temperaturas, a primeira rota do mecanismo envolve a oxidação das cadeias poliméricas gerando radicais livres e produtos como hidroperóxidos e espécies oxigenadas, esses produtos podem reagir entre si ou com as cadeias poliméricas, formando produtos de baixa massa molar. Já em altas temperaturas, a segunda rota do mecanismo, compreende a perda de hidrogênio. Para um polímero puro, o primeiro processo prevalece e ocorre a degradação oxidativa juntamente com a formação dos produtos voláteis. Já para um nanocompósito, o segundo mecanismo prevalece, pois ocorre a aromatização de moléculas orgânicas e a redução, indicado pela formação da camada carbonácea.

8. REVISÃO ESPECÍFICA SOBRE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA E COMPATIBILIZANTES.

Alguns estudos sobre nanocompósitos de PP/OMMT com aditivos (PP-g-MA e erucamida) são encontrados na literatura e reportados a seguir:

Lertwimolnun e Vergnes (2005) estudaram a influência de um compatibilizante a base de anidrido maleico (MA) e das condições de

processamento na dispersão da nanoargila em uma matriz polimérica. Foi utilizado PP homopolímero como matriz polimérica, argila Cloisite 20A em concentração constante de 5% e como agente compatibilizante o PP-g-MA variando sua concentração de 0 a 40%. Concentrados foram preparados em misturador interno, variando a velocidade do rotor (10-150 rpm), o tempo de mistura (5-30 min) e a temperatura de mistura (180 e 200 °C). Os sistemas foram preparados através da técnica de intercalação no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca corrotacional. Os materiais formados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas reológicas. Os resultados de DRX mostraram que o espaçamento entre as camadas da argila aumenta com a concentração de PP-g-MA, mais não é significativamente influenciada pelas condições de processamento. A análise de MET evidenciou a melhoria da dispersão de argila pela incorporação do PP-g-MA em percentual superior a 10% no entanto, nenhuma melhoria foi observada para concentrações maiores que 25%. Os agregados tornaram-se menores e com camadas finamente dispersas (esfoliação), também devido às mudanças nos parâmetros. A proporção da esfoliação foi caracterizada por medidas reológicas, mostrando que o valor da tensão de escoamento é diretamente correlacionado com o grau de esfoliação nos nanocompositos. Os autores concluíram que o PP-g-MA tem influencia na dispersão da argila em teores entre 10% e 25% e os parâmetros de processamento, velocidade do rotor e tempo de mistura, afetaram ao final o tipo de estrutura formada no nanocomposito.

Paiva, Morales e Guimarães (2006) prepararam nanocompósitos de polipropileno e argila montmorilonita organofílica, cloisite 20A, em

concentrações de 2,5, 5,0, 7,5 e 10%, juntamente com um agente compatibilizante a base de anidrido maleico (PP-g-MA) polybond 3200. Os sistemas foram preparados por meio da técnica de intercalação no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca corrotacional de 25 mm. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e propriedades mecânicas. Os resultados obtidos por DRX mostraram um maior espaçamento basal para a composição de 2,5% de argila. Para a composição de 5,0% não foi observado o pico característico da argila associado ao plano (001), sugerindo uma estrutura parcialmente esfoliada. Já as composições contendo 7,5 e 10% apresentaram os menores espaçamentos basais, sugerindo que com o aumento do teor de argila o processo de intercalação tornou-se mais difícil sob as condições empregadas no trabalho. Para as propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade do PP não foi alterado significativamente pela adição do PP-g-MA, mais houve um pequeno aumento quando adicionado argila. Já as propriedades de resistência ao impacto não foram satisfatórias.

Rodrigues, *et al.* (2007) prepararam nanocompósitos de PP/argila bentonita e PP/bentonita/compatibilizantes (PP-g-MA: Polybond 3200 e PP-g-AA: Polybond 1001, que são polipropilenos funcionalizados com anidrido maleico e ácido acrílico, respectivamente). Os sistemas foram preparados pela técnica de intercalação por fusão utilizando um extrusora dupla rosca contrarotativa acoplada a um reômetro de torque Haake. O PP utilizado foi um copolímero randômico, de código RP 347, a argila bentonítica passou por um processo de purificação e logo em seguida tratada com sal quaternário de amônio, para se obter uma argila organofílica. As argilas foram caracterizadas

via análise granulométrica por difração de laser, análise química, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX). Os resultados de granulometria e análise química mostraram a eficiência do processo de purificação, retirando frações grosseiras, mantendo frações finas e eliminando minerais acessórios. Os resultados de DRX e FTIR mostraram que o sal quaternário de amônio foi incorporado a argila, confirmando sua organofilização. Já os nanocompósitos formados posteriormente, foram caracterizados por DRX, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas. As análises de DRX e MET mostraram que houve a formação de nanocompósitos intercalados, devido ao deslocamento dos picos para ângulos 2θ inferiores ao da argila e a morfologia apresentando tactóides. Os resultados de propriedades mecânicas mostraram uma melhoria no alongamento final e na tenacidade. De forma geral o PP-g-AA influenciou mais a morfologia e as propriedades mecânicas dos sistemas.

Ratnayake, Haworth e Hourston (2009) investigaram o efeito da co-intercalação de moléculas orgânicas polares, por exemplo amidas (AM), em argila montmorilonita. Sistemas de PP/argila foram preparados pela técnica de intercalação no estado fundido, usando PP-g-MA (Polybond 3200) como agente intercalante e erucamida como agente co-intercalante. As estruturas dos nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise termogravimétrica (TG). Os resultados de DRX indicaram que as moléculas do co-intercalante (erucamida) aumentaram ainda mais a distância interlamelar da argila, em comparação aos sistemas sem esse aditivo. Resultado confirmado pela energia

de superfície (ângulo de contato) e medidas de índice de fluidez. A erucamida utilizada juntamente com o PP-g-MA, formaram nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada. A análise de TG revelou que a estabilidade térmica dos sistemas foi melhorada devido à adição da OMMT e dos aditivos, confirmando a melhor dispersão da carga nos nanocompósitos.

Morelli e Ruvolo Filho (2010) prepararam nanocompósitos de PP/OMMT/PP-g-MA. Os sistemas foram preparados na proporção de 3:1, de PP-g-MA e OMMT, sendo as concentrações de argila igual a 1,5, 2,5, 5,0 e 7,5%. Os nanocompósitos foram preparados por meio da técnica de intercalação por fusão utilizando uma extrusora dupla rosca corrotacional. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise da permeação ao vapor d'água. Os resultados de DRX e FTIR indicaram, provavelmente, a formação de nanocompósitos intercalados para todas as concentrações de argila, e possivelmente uma esfoliação para as concentrações de 1,5 e 2,5%. A redução na permeabilidade ao vapor d'água foi na ordem de 40-46%, para os sistemas com 1,5 e 2,5% de argila, considerado pelos autores um resultado expressivo.

Alves, *et al.* (2013) estudaram o efeito da erucamida na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos formados por PP/OMMT com e sem a presença PP-g-MA, através da técnica de intercalação no estado fundido utilizando uma extrusora de dupla rosca corrotacional. Os sistemas foram preparados contendo 5% de argila montmorilonita organofílica, 5 e 15% de agente compatibilizante (PP-g-MA: Polybond 3200) e 0, 0,5 e 1% de agente co-intercalante (erucamida). Os nanocompósitos formados foram caracterizados

por difração de raios X (DRX), microscopia óptica (M.O.) e propriedades mecânicas. De modo geral, os resultados indicaram o efeito reforçante da argila organofílica. A presença da erucamida aumentou significativamente a distância entre as camadas da argila em todos os nanocompósitos, sendo o sistema contendo 1% de erucamida e 15% de PP-g-MA o que apresentou melhor resultado. Já o comportamento mecânico quase não foi afetado pela adição dos aditivos. Por microscopia óptica foi observado uma boa dispersão da argila na matriz polimérica e com o aumento do percentual de erucamida, os aglomerados de argila tenderam a reduzir de tamanho.

Alves, *et al.* (2014) investigaram a inflamabilidade de nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica. O estudo foi realizado com três tipos de PP (homo copolímeros) contendo 5% de argila Cloisite 20A (OMMT), 5 e 15% de agente compatibilizante (PP-g-MA: Polybond 3200) e 0,5 e 1% de agente co-intercalante (erucamida). A inflamabilidade dos nanocompósitos foi estudada através do teste de queima horizontal UL94HB. Os sistemas foram preparados através da técnica de intercalação no estado fundido, concentrados foram preparados em misturador interno e diluídos nas matrizes de polipropileno em uma extrusora dupla rosca corrotacional com diferentes configurações de rosca e velocidades rotação de 240 e 480 rpm. Os resultados indicaram que os nanocompósitos investigados apresentaram velocidade de queima superior em comparação as matrizes poliméricas puras, sendo que as condições de processamento não interferiram no comportamento sob queima. Em todos os casos, foi observado para os sistemas sob queima uma redução da emissão de fumaça, ausência de gotejamento do material e a

formação de uma camada carbonácea na superfície das amostras depois da queima, preservando a estrutura interna das amostras.

Silva Neto, (2015) avaliou os efeitos da incorporação do PP-g-MA (Polybond 3150) e da erucamida nas propriedades mecânicas e térmicas, e na morfologia de nanocompósitos a base de PP/OMMT comercial. Foram preparados sistemas com polipropileno homopolímero (PPH103), 0 e 5% de argila, 5 e 15% de PP-g-MA e 0,5 e 1% de erucamida, processados em um misturador interno e extrusora dupla rosca corrotacional. Os nanocompósitos foram caracterizados por índice de fluidez (M.F.I), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX) e microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV), eletrônica de transmissão (MET) e propriedades mecânicas. Os resultados de MFI indicaram um aumento na viscosidade dos sistemas com a adição da argila e/ou dos aditivos. No DSC o uso do compatibilizante e do co-intercalante, elevou a temperatura de fusão e reduziu a temperatura de cristalização dos sistemas. A análise de TG revelou que a presença da argila e dos aditivos em baixos teores aumentou a estabilidade térmica dos materiais quando comparados a matriz pura. Por DRX foi possível observar o aumento da distância interplanar basal com o uso dos aditivos, caracterizando a formação de estruturas intercaladas, em especial nas composições em que a erucamida foi utilizada. As imagens de MO e MEV, indicaram que a adição PP-g-MA e da erucamida promoveram a obtenção de uma fase dispersa e homogênea. Através das análises por MET, foi possível observar a formação de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas e/ou intercaladas. De modo geral, as propriedades mecânicas não foram afetadas significativamente, mais foi observado um

aumento no módulo de elasticidade e na resistência ao impacto, com a incorporação da argila e dos aditivos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.

Alves, T. S., Barbosa R., Angrizane, C. C., Coutinho, M. G., Carvalho, L. H., Canedo, E. L. (2013). Efeito do Co-Intercalante CIS-13-Docosenamida na Morfologia e Propriedades Mecânicas de Compósitos Polipropileno/Argila Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23, 672-677.

Alves, T. S., Barbosa, R., Carvalho, L. H., Canedo, E. L. (2014). Inflamabilidade de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 24, 3, 307-313.

Anadão, P., Wiebeck, H., Valenzuela-Díaz, F. R. (2011). Panorama da pesquisa acadêmica em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. *Polímeros*, 21, 5, 443-452.

Araújo, A.R.A., Mesquita, W. B., Canedo, E. L., Raposo, C. M. O., Andrade, D. L. A. C. S., Carvalho, L. H., Silva, S. M. (2012). Desenvolvimento de Filmes de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Organofílica para Embalagens. *Polímeros*, 22, 3, 238-244.

Barbosa, R., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Ito, E. N. (2007). Preparação de argilas organofílica e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 17, 2, 104-112.

Bikiaris, D. N., Vassiliou, A., Pavlidou, E., Karayannidis, G. P. (2005). Compatibilization effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. *European Polymer Journal*, 41, 1965-1978.

Bourbigot, S., Devaux, E., Flambard, X. (2002). Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. *Polymer Degradation and Stability*. 75, 397-402.

BRASKEM. (2015). Teleconferência de resultados – 4T14 e 2014 são Paulo, 12 de fevereiro de 2015. Disponível <http://www.braskem-ri.com.br/portal/RI/arquivos/docs/Release_4T14_120215.pdf> Acesso em: 20 de fev. de 2015.

Browning, R., Lim, G. T., Moyse, A., Sun, L., Sue, H. J. (2006). Effects of slip agente and talc surfasse-treatment on the scratch behavior of thermoplastic olefins. *Polymer Engineering & Science*. 601-608.

Cui, L., Paul, D. R. (2007). Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites. *Polymer*. 48, 1632-1640.

Darley, H. C. H., Gray, G. R. (1988). *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 5th ed. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.

Das, D., Satapathy, B. (2014). Designing tough and fracture resista-te polypropylene/multi wall carbono nanotubes nanocomposites by controlling stereo-complexity and dispersion morphology. *Materials & Design*. 54, 712-726.

Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., Paul, D. R. (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42, 9513-9522.

Esteves, A. C., Timmons, A. B., Trindade, T. (2004). Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, 27, 5, 798-806.

Figueiredo, E. S. (2008). Palestra: Nanocompósitos Poliméricos, ORBYS – Alta Performance em Materiais, São Paulo.

Hamada, H., Fujihara, K., Harada, A. (2000). The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 31, 979-990.

Huaili, Q., Zhang, S., Liu, H., Xie, S., Yang, M., Shen, D. (2005). Phot-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*. 46, 3149-3156.

Jannerfeldt, G., Boogh, L., Manson, J. A. E. (2000). Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers. *Polymer*. 41, 21, 7627-7634.

Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., Jasiuk, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites - a review. *Mater. Sci. Eng. A*. 393, 1-11.

José, C. L. V., Díaz, C.A., Buchler, P.M. (2002). Sinterização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo.

Kádár, F., Százdi, L., Fekete, E., Pukánszky, B. (2006). Surface characteristics of layered silicates: Influence on the properties of clay/polymer nanocomposites. *Langmuir*. 22, 7848-7854.

Karian, H. G. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. (2th ed.). Plastics Engineering Series, vol. 67. New York: Marcel Dekker, Inc.

Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A. (1997). Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. *Macromolecules*, 30, 6333-6338.

Kim, B., Lee, S. H., Lee, D., Ha, B., Park, J., Char, K. (2004). Crystallization Kinetics of maleated polypropylene/clay hibrids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6082-6089.

Kim, Y., White, J. L. (2006). Modeling of Polymer/clay nanocomposite formation. *J. of Applied Polymer Science*. 101, 1657-1663.

Köhler, L., Scaglione, S., Flori, D., Riga, J., Caudano, R. (2001). Ability of a gridless ion source to functionalize polypropylene surfaces by low-energy (60–100 eV) nitrogen ion bombardment. Effects of ageing in air and in water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 185, 267-275.

Kornmann, X. (1999). Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites. *Division of Polymer Engineering, Lulea Tekniska Universite*.

Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh, R. P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*. 34, 479-515.

Kotek, J., Kelnar, I., Studenovský, M., Baldrian, J. (2005). Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene–clay nanocomposites. *Polymer*. 46, 4876-4881.

Langat, J., Bellayer, S., Hudrlik, P., Hudrlik, A., Maupin, P. H., Gilman Sr, J. W., Raghavan, D. (2006). Synthesis of imidazolium salts and their application in epoxy montmorillonite nanocomposites. *Polymer*. 47, 6698-6709.

Lee, J. W., Son, S. M., Hong, S. I. (2008). Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application. *Journal of Food Engineering*. 86, 484-493.

Lei, S. G., Hoa, S. V., Ton-That, M. T. (2006). Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 66, 1274-1279.

Lertwimolnun, W., Vergnes, B. (2005). Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix. *Polymer*. 46, 3462-3471.

Leszczyńska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., Banerjee, J. R. (2007). Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*. 453, 75-96.

Lieberman, R. B., Barbe, P. C. (1988). "Propylene Polymers" in "Encyclopedia of Polymer Science & Engineering". (2th ed.). Wiley- Interscience, New York.

Limin, Q.; Helmut, C.; Markus, A. (2001). Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers. *Nano letters*, 1, 2, 61-65.

Lin, Y., Chen, H., Chan, C.- M., Wu, J. (2011). Effects of coating amount and particle concentration on the impact toughness of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites. *European Polymer Journal*. 47, 294-304.

Markham, R. L. (1990). Introduction to compatibilization of polymer blends. *Advances in Polymer Technology*. 10, 3, 231-236.

Merinska, D., Malac, Z., Pospisil, M., Weiss, Z., Chmielova, M., Capkova, P., Simonik, J. (2002). Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. *Composites Interfaces*. 9, 6, 529-540.

Moncada, E., Quijada, R., Retuert, J. (2007). Comparative effect of metallocene and Ziegler-Natta polypropylene on the exfoliation of montmorillonite and hectorite clays to obtain nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 2, 698-706.

Moore Jr., E. P. (1996). *Propylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*. (1th ed.). New York: Hanser-Gardner Publishers.

Morais, P. C.; Azevedo, R. B.; Rabelo, D.; Lima, E. C. D. S (2003). Synthesis of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template: A Model System for Mass-Loading Control. *Chemistry Materials*. 15, 13, 2485-2487.

Morelli, F. C., Ruvolo Filho, A. (2010). Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. *Polímeros*, 20, 2, 121-125.

Nakason, C., Saiwari, S., Kaesaman, A. (2006). Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers. *Polymer Testing*. 25,413-423.

Nayak, S., Ranade, A., D'Sousa, N. A. (2003). Exploring soft polypropylene nanocomposites. *ANTEC Tech. Papers*. 3643-3647.

Oliveira, M. F. L., Oliveira, M. G., Leite, M. C. A. M. (2011). Nanocompósitos de poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. *Polímeros*, 21, 1, 78-82.

Osman, M. A., Rupp, J. E. P., Suter, U. W. (2005). Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*. 46, 8202-8209.

Paiva, L. B., Morales, A. R., Guimarães, T. R. (2006). Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 2, 136-140.

Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. V. (2008). Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54, 213-226.

Passaglia, E., Coiai, S., Augier, S. (2009). Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*. 34, 911-947.

Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. A. (2008). Review on Polymer–Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.

Paul, D. R.; Robeson, L. M. (2008). Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 49, 3187-3204.

PLASTICS EUROPE. (2015). Plastics – the Facts 2014/2015: An analysis of European plastics production, demand and waste data. Disponível em <<http://www.plasticseurope.org/plastics-industry/market-and-economics.aspx>> Acesso em: 26 jan. 2015.

Porri, L. (2009). Os Anos 1954-1963 no Politécnico de Milão: Lembranças e Reflexões Sobre um Período que Revolucionou a Química Macromolecular. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 19, 3, E4-E11.

Prachum, Y., Strauss, R. H. A., Kiatkamjornwong, S. (2011). The Physical and Mechanical Properties of Beta-Nucleated Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 122, 1066-1076.

Pritchard, G. (1998). *Plastic Additives, na A-Z reference*. Londres: Chapman e Hall.

Rabello, M. (2000). Aditivação de polímeros. São Paulo: Artibler Editora.

Ratnayake, U. N., Haworth, B., Hourston, J. (2009). Preparation of Polypropylene–Clay Nanocomposites by the Co-Intercalation of Modified Polypropylene and Short-Chain Amide Molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 320-334.

Rault, F., Pleyber, E., Campagne, C., Rochery, M., Giraud, S., Bourbigot, S., Devaux, E. (2009). Effect of manganese nanoparticles on the mechanical, thermal and fire properties of polypropylene multifilament yarn. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 955-964.

Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539-1641.

Rodrigues, A. W., Brasileiro, M. I., Araújo, W. D., Araújo, E. M., Neves, G. A., Melo, T. J. A. (2007). Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 3, 219-227.

Rodrigues, A. W. B. (2009). Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande.

Rosário, F., Pachekoski, W. M., Silveira, A. P. J., Santos, S. F., S. Júnior, H., Casarin, S. A. (2011). Resíduos de Sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. *Polímeros*. 21, 2, 90-97.

Santos, P. S. (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2th ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo-SP.

Santos, K. S. (2007). Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Saujanya, C., Radhakrishnan, S. (2001). Structure development and crystallization behavior of PP/nanoparticulate composite. *Polymer*. 2, 6723-6731.

Silva, D. D., Santos, W. F. Pezzin, S. H. (2013). Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. *Revista Matéria*, 18, 2, 1260-1272.

Silva Neto, J. E. (2015). Efeito de compatibilizantes no desempenho de sistemas pp/argila organofílica. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande.

Silvano, J. (2012). Estudo da degradação de nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita após múltiplos reprocessos, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Souza, M. A., Pessan, L.A., Rodolfo Jr., A. (2006). Nanocompósitos de Poli (Cloroeto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 4, 257-262.

Szádi, L., Ábrányi, A., Pukánszky Jr., B., Vancso, J. G., Pukánszky, B. (2006). Morphology characterization of PP/clay nanocomposites across the length scales of the structural architecture. *Macromolecular Materials and Engineering*. 291, 858-868.

Tadmor, Z., Gogos, C. G. (2006). *Principles of polymer processing*. 2th ed. New York: John Wiley and Sons.

Tang, Y., Lewin, M. (2007). Maleated polypropylene OMMT nanocomposite: Annealing, structural changes, exfoliated and migration. *Polymer Degradation and Stability*. 92, 53-60.

Ton-That, M. T., Perrin-Sarazin, F., Cole, K. C., Bureau, M.N., Denault, J. (2004). Polyolefin Nanocomposites: Formulation and development. *Polymer Engineering and Science*, 44, 7, 1212-1219.

Toro, P., Quijada, R., Peralta, R., Yazdani-Pedram, M. (2007). Influence of grafted polypropylene on the mechanical properties of mineral-filled polypropylene composites. *J. Applied Polymer Science*. 103, 2343-2350.

Toth, R., Coslanich, A., Ferrone, M., Fermeglia, M., Pricl, S., Miertus, S., Chiellini, E. (2004). Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: Characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy. *Polymer*. 45, 8075-8083.

Utracki, L. A. (2004). *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Shawbury UK.

Wang, Y., Chen, F. B., Li, Y. C., Wu, K. C. (2004). Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites: Part B*. 35, 111-124.

Zhu, J.; Uh, F. M.; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A. (2001). Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability. *Chemistry Materials*, 13, 12, 4649-4654.

CAPÍTULO II

EFEITO DE AGENTES COMPATIBILIZANTE E CO-INTERCALANTE NA MORFOLOGIA E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA

**EFEITO DE AGENTES COMPATIBILIZANTE E CO-INTERCALANTE NA
MORFOLOGIA E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA**

Jefferson Fernando Mendes Moreira^{1}; Tatianny Soares Alves²*

*¹Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia - CT,
Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI.*

*²Curso de Graduação em Engenharia de Materiais/CT e Programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia - CT, Universidade Federal do Piauí-
UFPI, Teresina-PI.*

RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita organofílica (OMMT) com porcentagem de 3%, 5% e 7,5%, utilizando polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente compatibilizante nas concentrações de 3%, 5%, 15% e 22,5% e erucamida como agente co-intercalante nas concentrações de 0,3%, 0,5%, 1% e 1,5%. Os nanocompósitos foram preparados através do método por intercalação no estado fundido em uma extrusora monorosca. A influência das concentrações do compatibilizante e do co-intercalante sobre as propriedades morfológicas e mecânicas dos materiais foram avaliadas por difração de raios X (DRX), microscopia Óptica (MO), ensaio de tração e Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de DRX mostraram que o nível de intercalação e/ou esfoliação é aumentado com a elevação das concentrações dos aditivos, tendo melhores resultados os sistemas RP/3A/3MA/0,3E RP/7,5A/22,5MA/1,5E para possíveis estruturas esfoliadas. Por MO foi observado uma boa dispersão da argila na matriz de PP em todos os sistemas, exceto para o sistema RP/5A/15MA/1E. Os ensaios mecânicos não apontaram aumentos significativos quando foi aumentada a concentração de PP-g-MA e erucamida, sendo o melhor resultado encontrado para o sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E. Pelos resultados de FTIR foram observadas as bandas características do material e suas prováveis interações e intercalações.

Palavras-chave: nanocompósitos, PP-g-MA, erucamida, morfologia, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In this work were prepared polypropylene nanocomposites (PP) and organophylic montmorillonite (OMMT) with a percentage of 3%, 5% and 7.5%, using maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) as a compatibilizing agent in concentrations of 3%, 5%, 15% and 22.5% and Erucamide as co-intercalant agent in concentrations of 0.3%, 0.5%, 1% and 1.5%. The nanocomposites were prepared using method of intercalation of melt state in one single screw extruder. The influence of compatibilizer and co-intercalant concentration on the morphological and mechanical properties of the materials were examined by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), tensile test and Fourier Transform Infrared (FTIR). The XRD results showed that the level of intercalation and/or exfoliation is increased with the elevation of additive concentrations, having best results systems RP / 3A / 3MA / 0,3E RP7,5A / 22,5MA / 1.5E for possible exfoliated structures. By OM It was observed a good dispersion of the clay in the PP matrix in all systems, except for the system RP/5A/15MA/1E. The mechanical tests did not show significant increases when the concentration increased PP-g-MA and erucamide, it is the best result found for the system RP/7,5A/22,5MA/1,5E. The results of FTIR were observing the characteristic bands of the material and its possible interactions and Intercalations.

Key-words: nanocomposites, PP-g-MA, erucamide, morphology, mechanical properties.

1. INTRODUÇÃO

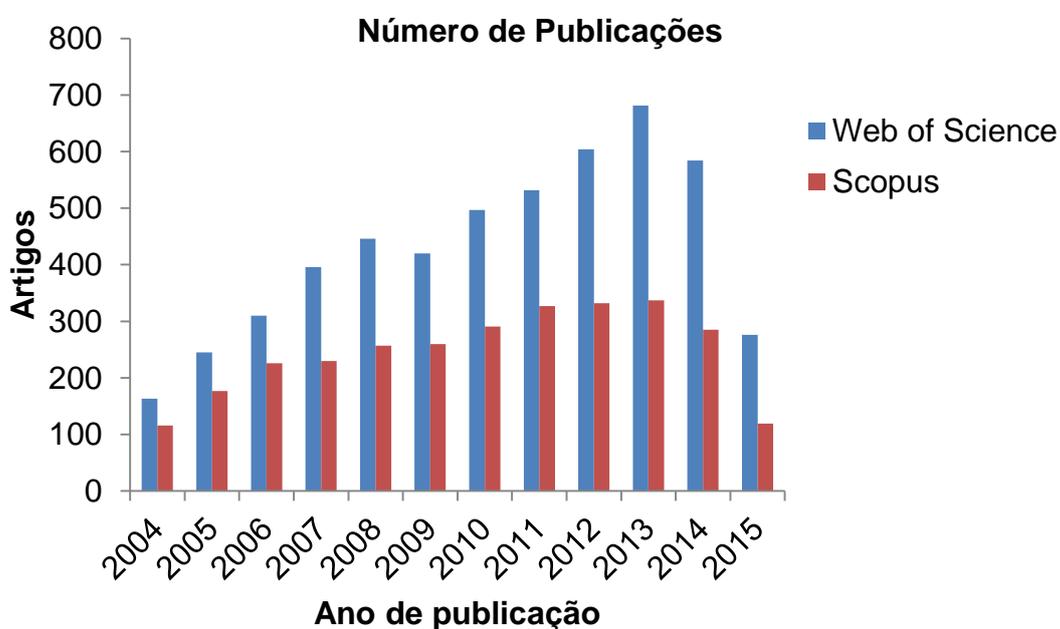
O uso dos materiais poliméricos tem ganhado um grande destaque na sociedade ao longo dos últimos anos, ocupando espaços que antes pertenciam aos materiais cerâmicos e metálicos. Dentre os polímeros mais utilizados no campo industrial está o polipropileno (PP) que apresenta uma combinação de características importantes como baixo custo, boa resistência química, baixa densidade, fácil processamento, grande versatilidade em aplicações e fácil reciclagem (García-López, *et al.* 2003; Rodrigues, *et al.* 2007; Rault, *et al.* 2009). Entretanto, o PP apresenta algumas limitações em algumas propriedades como, por exemplo, sua baixa propriedade de barreira, estabilidade térmica e dimensional que muitas vezes não se adequa a uma variedade de aplicações finais (Karian, 2003; Gotsis, Zeevenhoven e Tsenoglou, 2004).

Várias estratégias vêm sendo utilizadas para melhorar as propriedades do PP, tais como o uso de cargas inorgânicas em conjunto com agentes compatibilizantes para obtenção de nanocompósitos de PP com boa estabilidade térmica, resistência a chama, propriedades mecânicas, entre outras (Paiva, Morales e Guimarães, 2006; Song, *et al.* 2007; Araújo, *et al.* 2012; Cavalcante e Canto, 2012; Martins e Oliveira, 2013).

Segundo Esteves, Timmons e Trindade (2004) nanocompósitos compreendem uma classe de materiais híbridos em que pelo menos um dos seus componentes esteja em escala nanométrica (10^{-9} m). Tal como acontece nos compósitos convencionais um de seus componentes serve como matriz na qual as partículas do segundo material, chamado de reforço, encontram-se dispersas.

Na Figura 1 é apresentado o resultado de pesquisas realizadas nas bases de dados, Web of Science e Scopus, mostrando a relevância dos estudos com nanocompósitos de polipropileno desde o ano de 2004 a junho de 2015.

Figura 1 - Número de artigos publicados nas bases de dados Web of Science e Scopus com as palavras - chave Polypropylene and Nanocomposites.



Fontes: www.webofknowledge.com/ e www.scopus.com/

Os nanocompósitos exibem propriedades que não são atingidas individualmente por seus componentes separados. Quando comparados aos compósitos convencionais, há uma melhora nas propriedades pela utilização de baixas concentrações de carga, inferiores a 10 %, o que permite em muitos casos um balanço entre baixo custo e um bom desempenho (Alexandre e Dubois, 2000; Pavlidou e Papaspyrides, 2008). Dependendo da aplicação,

vários tipos de cargas têm sido utilizadas para a formação desses materiais híbridos. Dentre as cargas mais comuns utilizadas em nanocompósitos é possível citar os nanotubos de carbono, carbonato de cálcio, talco, argila e óxidos metálicos (Frommann, Iqbal e Abdullah, 2007; Silva, Magalhães e Sansiviero, 2010; Oliveira, Oliveira e Leite, 2011; Silva, Santos e Pezzin, 2013).

A carga inorgânica mais utilizada atualmente em nanocompósitos poliméricos é a argila bentonita, dentre elas a montmorilonita (MMT), destacando-se pelo baixo custo, abundância, razão de aspecto bastante elevada, boa capacidade de delaminação, alta resistência a solventes e boa estabilidade térmica. Existem basicamente três diferentes formas de se realizar a preparação dos nanocompósitos polímero/argila: polimerização *in situ*, dispersão por solução e intercalação por fusão (Alexandre e Dubois, 2000; Wang *et al.* 2001; Paiva, Morales e Guimarães, 2006).

A polimerização *in situ* é feita a partir da reação de polimerização de um monômero entre as camadas da argila. No método de dispersão por solução, há o inchamento prévio da argila em um solvente onde o polímero é solúvel e logo depois a adsorção desse material polimérico nas camadas da argila, quando o solvente é evaporado. Na intercalação por fusão a argila é misturada com a matriz polimérica no seu estado fundido (Alexandre e Dubois, 2000; Anadão, Wiebeck e Valenzuela-Díaz, 2011).

O processo de intercalação por fusão é o método mais utilizado para obtenção dos nanocompósitos de PP/MMT. A vantagem desse método é a não utilização de solventes orgânicos, diminuindo assim o número de riscos ambientais. Além disso, a intercalação no estado fundido diminui custos, pois o mesmo pode ser utilizado em processos de transformação de termoplásticos.

(Kornamann, 1999; Souza, Pessan e Rodolfo Jr. 2006; Anadão, Wiebeck e Valenzuela-Díaz, 2011).

De acordo com Vaia e Giannelis (1997) a formação de um nanocompósito e sua conseqüente morfologia estão diretamente ligados a fatores entrópicos e entálpicos, sendo que as interações polares (fator entálpico) devem ser mais promovidas para a obtenção da afinidade polímero/argila e assim atingir uma possível esfoliação.

Entretanto, a montmorilonita e o polipropileno não possuem uma compatibilidade química, pois apresentam diferenças de polaridade em suas estruturas, sendo difícil de obter nanocompósitos com um bom grau de dispersão. Essa compatibilização entre as camadas da argila, que possui uma superfície polar, e o polipropileno, que possui cadeias apolares, é aumentada devido a uma modificação química da argila por reação de troca iônica com adição de sais quaternários de amônio. Desta forma, os cátions trocáveis presentes na MMT são substituídos pelos cátions do sal, tornando a superfície da montmorilonita organofílica (OMMT) e reduzindo a sua polaridade facilitando assim, a intercalação das cadeias poliméricas nas camadas da argila (Ray e Okamoto, 2003; Barbosa, *et al.* 2006; Paiva, Morales e Díaz, 2008).

Uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica melhora o desempenho dos nanocompósitos com relação as suas propriedades mecânicas e pode formar três tipos de estrutura básica: intercalada, esfoliada e/ou microcompósito. Estruturas intercaladas são formadas pela penetração das cadeias da matriz polimérica nas camadas da argila de forma regular, sem destruir o empilhamento natural da argila que é mantido por forças de Van der Waals. Quando as camadas de argila são completa e uniformemente dispersas

na matriz polimérica, anulando o efeito das forças atrativas entre as lamelas, é formada uma estrutura esfoliada. Por sua vez, um microcompósito é formado quando o polímero não consegue penetrar nas camadas da argila formando uma estrutura semelhante a um compósito convencional (Alexandre e Dubois, 2000; Dennis, *et al.* 2001; Ray e Okamoto, 2003; Paiva, Morales e Guimarães, 2006; Bordes, Pollet e Avérous, 2009).

A modificação química da argila através da reação de organofilização facilita a intercalação das cadeias poliméricas nas camadas da argila, porém não é forte o suficiente para se obter sistemas com um maior grau de intercalação e/ou esfoliação. Para facilitar a obtenção desse tipo de dispersão faz-se necessária a adição de agentes que promovam um aumento na compatibilidade do sistema. O aditivo mais utilizado em matrizes de PP para este fim é o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), pois o caráter polar do anidrido maleico resulta em interações favoráveis com a superfície da argila (Kawasumi, *et al.* 1997; Lertwimolnun e Vergnes, 2005; Rodrigues, *et al.* 2007; Araújo, *et al.* 2012; Bischoff *et al.* 2013).

García-López, *et al.* (2003) estudaram a influência de dois compatibilizantes, maleato de dietila e anidrido maleico, nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno com dois tipos de argila. Propriedades mecânicas superiores, melhores dispersões e uma melhor adesão interfacial foram observadas pelos autores quando utilizaram anidrido maleico devido sua natureza química ser mais polar, proporcionando uma melhor interação com a argila.

Kim, *et al.* (2007) investigaram como o efeito da concentração de PP-g-MA afeta a relação estrutura-propriedade em nanocompósitos de

PP/OMMT. O maior teor de compatibilizante utilizado para esse estudo 2%, levou a uma melhor dispersão, adesão interfacial e morfologia dos nanocompósitos o que refletiu nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas estudadas.

Objetivando melhorar ainda mais a dispersão da carga na matriz polimérica estudos recentes com moléculas orgânicas, por exemplo, amidas têm levado uma melhor morfologia e dispersão da argila na formação de nanocompósitos de polipropileno agindo como um agente co-intercalante (Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009; Alves, *et al.* 2013; Silva Neto, 2015).

Em seu estudo com nanocompósitos de polipropileno Ratnayake, Haworth e Hourston (2009) observaram a melhoria da dispersão da argila na matriz de PP com a utilização de um co-intercalante orgânico e polar, a erucamida em conjunto com o PP-g-MA. A adição de PP-g-MA e erucamida melhoraram significativamente a dispersão da argila na matriz de PP, em comparação aos nanocompósitos preparados apenas com o compatibilizante, além de permitir uma redução no teor de anidrido maleico empregado nas estruturas dos nanocompósitos.

Com base nisso, o presente trabalho teve como objetivo verificar o efeito da concentração dos agentes compatibilizante e co-intercalante na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos à base de polipropileno e argila montmorilonita organofílica, preparados por meio da técnica de intercalação no estado fundido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

2.1.1. Matriz polimérica

Foi utilizado como matriz polimérica o RP347, um polipropileno copolímero randômico de propeno e eteno fornecido pela Braskem S/A, com índice de fluidez de 10 dg/min medido a 230 °C com um peso de 2,16 Kg de acordo com a norma ASTM D1238 e conforme indica a ficha técnica do fabricante.

2.1.2. Argila

A argila montmorilonita organofilizada conhecida comercialmente como Cloisite 20A e fornecida pela Southern Clay Products foi utilizada como carga para os nanocompósitos. Segundo dados do fabricante trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g argila, modificada com cloreto quaternário de amônio contendo dois grupos metila e outros dois oriundos predominantemente de ácidos graxos saturados de cadeia linear contendo 18 átomos de carbono e apresentando uma distância basal em torno de 2,42 nm.

2.1.3. Compatibilizante

Como agente compatibilizante foi utilizado o polipropileno funcionalizado (enxertado com anidrido maleico) fornecido pela Chemtura sob o nome comercial de Polybond 3200, com 1,0 % de anidrido maleico (nominal) e índice de fluidez de 115 dg/min, de acordo com a norma ASTM D1238 a uma

temperatura de 190 °C com um peso de 2,16 Kg, conforme indica a ficha técnica do fabricante.

2.1.4. Co-intercalante

A cis-13-docosenamida (fórmula molecular $C_{22}H_{43}NO$, massa molar $M=337,6$ g/mol), mais conhecida como erucamida e de nome comercial Amoslip E Powder fornecida pela Convip, é muito utilizada na indústria de processamento de polímeros como agente deslizante e desmoldante. No presente estudo a erucamida foi utilizada como agente co-intercalante, de acordo com estudos realizados por Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009 e Alves *et al.* 2013.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Obtenção do *masterbatch*

Foram utilizados inicialmente dois concentrados de *masterbatch* nas proporções 1:1:0,1 e 1:3:0,2 contendo respectivamente, argila montmorilonita organofílica (Cloisite 20A), PP-g-MA (Polybond 3200) e erucamida. Estas proporções foram baseadas em trabalhos anteriores do próprio grupo de pesquisa. Devido a dificuldades encontradas no processamento dos concentrados com relação ao co-intercalante, foram utilizados baixas concentrações de erucamida. Os concentrados foram preparados em um misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores do tipo “roller”, operado em uma velocidade de 60 rpm por 7 min, a uma temperatura de 190 °C. A etapa referente ao processamento do *masterbatch* foi realizada no Laboratório

de Processamento de Polímeros em parceria com a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

2.2.2. Processamento dos nanocompósitos

A partir dos concentrados obtidos em misturador interno foram preparadas quatro formulações básicas por diluição do *masterbatch* na matriz de polipropileno tendo os percentuais de PP, argila, compatibilizante e co-intercalante listados de acordo com a Tabela 1. Estas concentrações foram baseadas principalmente nos trabalhos de Alves, *et al.* 2013 e Silva Neto, 2015.

Tabela 1. Formulação dos nanocompósitos em porcentagem de massa e seus respectivos códigos.

Sistema	RP	A	MA	E
RP/3A/3MA/0,3E	93,7%	3%	3%	0,3%
RP/5A/5MA/0,5E	89,5%	5%	5%	0,5%
RP/5A/15MA/1E	79%	5%	15%	1%
RP/7,5A/22,5MA/1,5E	68,5%	7,5%	22,5%	1,5%

RP: matriz de polipropileno – A: argila montmorilonita organofílica – MA: PP-g-MA – E: erucamida.

Os sistemas RP/3A/3MA/0,3E e RP/5A/5MA/0,5E foram formados a partir dos concentrados de *masterbatch* na proporção de 1:1:0,1 e os sistemas RP/5A/15MA/1E e RP/7,5A/22,5MA/1,5E formados com o concentrado na proporção de 1:3:0,2. Os nanocompósitos foram preparados no estado fundido utilizando uma extrusora monorosca Lab 16 da marca Ax-Plásticos. O perfil de

temperatura utilizado da zona de alimentação para a zona da matriz foi de 175 °C para zona 1, 180 °C para zona 2 e 190 °C para zona 3, com velocidade da rosca de 70 rpm. Depois de processados, todos os nanocompósitos foram granulados em um peletizador a uma velocidade de 50 rpm.

2.2.3. Moldagem dos corpos de prova e filmes

Depois de granulados os sistemas foram secos em estufa a uma temperatura de 70 °C por 6 horas e, em seguida, foram moldados em uma prensa hidráulica na forma de corpos de prova para ensaios de tração segundo as dimensões indicadas pelas normas ASTM D638. Foi feita uma pré-prensagem a uma temperatura de 195 °C com o tempo de um minuto e em seguida a prensagem foi realizada na mesma temperatura sob pressão de 4 toneladas por um tempo de três minutos. Após transcorrido o tempo de compressão, o molde foi resfriado a temperatura ambiente por 10 minutos para remoção dos corpos de prova. Os filmes obtidos foram moldados sob as mesmas condições de temperatura com uma pressão de 0,5 toneladas por 90 segundos.

2.3. CARACTERIZAÇÃO

2.3.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para a determinação do nível de intercalação do polímero nas lamelas da argila, bem como a distância interplanar (d_{001}) entre as camadas da mesma. Esta análise foi realizada em um difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD 6000 com fonte de radiação incidente $\text{Cu}_{K\alpha}$ e comprimento de onda de $\lambda = 0,1541$ nm. Os dados

foram coletados em uma faixa angular de 2θ entre 2 e 12° e uma velocidade de varredura de 2° por minuto. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

2.3.2. Microscopia óptica (MO)

A técnica de microscopia óptica foi utilizada como método preliminar de observação do grau de dispersão da carga na matriz de polipropileno. Filmes foram utilizados para a realização das análises em um microscópio trinocular da Leica microsystems modelo M750, operado no modo de transmissão. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

2.3.3. Propriedade mecânica: Ensaio de tração

A caracterização mecânica foi utilizada para observar a influência da porcentagem da argila, compatibilizante e co-intercalante nas propriedades mecânicas de tração segundo a norma ASTM D638. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina de modelo LR-10KN, da marca Lloyd, com velocidade de deslocamento da garra de 50 mm/min. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

2.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier - (FTIR)

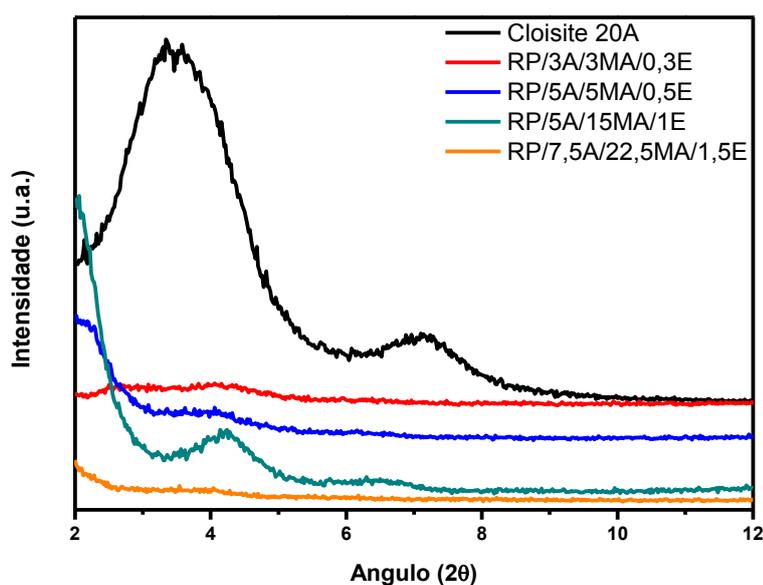
Para as análises de FTIR foram utilizados filmes dos nanocompósitos e do PP puro, sendo os espectros de FTIR obtidos em um espectrômetro modelo IRAffinity-1 da marca SHIMADZU com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , com o objetivo de identificar grupos funcionais presentes nos sistemas. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal do Piauí - IFPI.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 2 apresenta os padrões de DRX obtidos para a argila montmorilonita organofílica e para os sistemas de nanocompósitos.

Figura 2 - Difratoograma de raios X obtido para a argila montmorilonita organofílica e para os nanocompósitos.



De acordo com o difratograma apresentado foi observado para a argila Cloisite 20A um pico de difração com intensidade máxima em 2θ igual a $3,34^\circ$ o qual está relacionado ao plano d_{001} da argila organofílica com uma distância basal 2,64 nm. Um segundo pico de menor intensidade em 2θ igual $7,1^\circ$ está relacionado ao plano difratográfico d_{002} , com distância basal de 1,24 nm, referente às camadas de argila que não sofreram intensa troca iônica dos seus cátions pelos cátions do sal na organofilização. Mesmo comportamento foi observado por Lee, Mielewski e Baird (2004), Chrissopoulou *et. al.* (2005), Villaluenga, *et. al.* (2007), dentre outros.

Nos nanocompósitos RP/5A/5MA/0,5E e RP/5A/15MA/1E que contém o mesmo percentual de argila variando apenas as concentrações de PP-g-MA e Erucamida, foi observado que o pico principal (d_{001}) referente à argila montmorilonita é provavelmente deslocado para ângulos menores do que 2θ igual a 2° . Tendo em vista que a análise foi realizada a partir de 2θ igual a 2° não foi possível obter o nível de aumento da distância interplanar basal. Também foi possível observar uma diminuição da intensidade desses picos com relação ao pico da argila, sugerindo uma desorganização das lamelas da montmorilonita nesses sistemas.

Para o sistema RP/5A/15MA/1E, foi observado o deslocamento do plano difratográfico d_{002} da argila para ângulos 2θ menores. O ângulo passou de $7,1^\circ$ referente a argila para $4,24^\circ$ referente ao nanocompósito, aumentando a distância interplanar basal de 1,24 nm para 2,08 nm correspondendo a um aumento de 67,74% indicando uma possível intercalação do polímero nas camadas da argila, porém sem desorganização dessa estrutura. Além disso,

para esse sistema foi possível observar o aparecimento de um ombro entre 6° e 7° que também foi obtido por Alves *et al.* (2013).

Segundo Ratnayake, Haworth e Hourston (2009) a presença de picos ou ombros em ângulos entre 3° e 8° é devido à co-intercalação das moléculas de erucamida que ficam presas entre as lamelas da argila, evitando a migração para a superfície. Já o aumento da distância interplanar basal se dá através de ligações de hidrogênio entre o grupo amida (CONH₂) do co-intercalante, com os íons das camadas da argila. Dessa forma, uma provável estrutura intercalada é esperada para esses dois nanocompósitos.

Resultados semelhantes foram obtidos por Lee, Mielewski e Baird (2004); Araújo *et al.* (2012) que estudaram nanocompositos de PP/OMMT/PP-g-MA e concluíram que a adição do compatibilizante favorece uma estrutura intercalada desordenada tendendo a esfoliação.

Para o sistema RP/3A/3MA/0,3E que contém o menor percentual de argila, PP-g-MA e erucamida, foi praticamente imperceptível à observação dos picos característicos da argila indicando uma possível esfoliação da argila. Já para o sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E com o maior percentual de argila, compatibilizante e co-intercalante, não foram observados os picos da argila, podendo ser atribuído a uma maior esfoliação desse nanocompósito, explicado através das ligações de hidrogênio devido ao maior teor de compatibilizante e co-intercalante à medida que se aumenta o percentual de argila. Resultados com bom grau de esfoliação foram obtidos por Morelli e Ruvolo Filho (2010) para sistemas contendo polipropileno, argila organofílica e PP-g-MA. Alves (2012), em sua tese de doutorado, obteve resultados de estruturas intercaladas

para nanocompósitos de polipropileno homopolímero e copolímero, argila organofílica, PP-g-MA e erucamida.

Segundo Tjong (2006) para uma argila organofílica completamente esfoliada nenhum pico característico está previsto para o nanocompósito, uma vez que as forças atrativas são vencidas e não há um espaçamento regular entre as lamelas da argila sendo perdida sua estrutura ordenada.

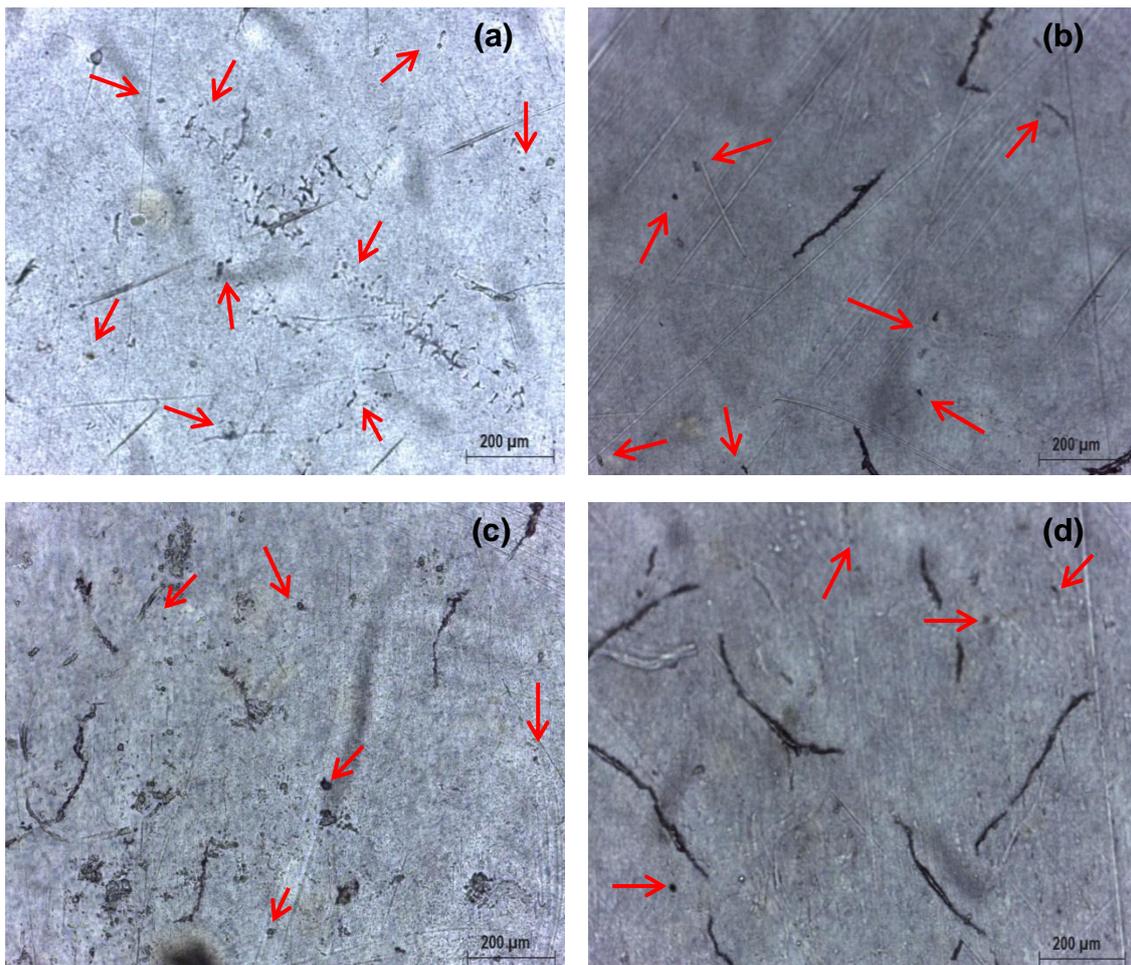
Vaia e Ginelis (1997) mostraram através da modelagem que a intercalação e/ou a esfoliação das lamelas de argila organicamente modificadas durante o processo por fusão é resultado de interações entre fatores entrópicos e entálpicos. Os autores mostraram que a redução da entropia pelo confinamento das cadeias do polímero poderia ser compensada por um aumento conformacional das cadeias do modificador orgânico com o aumento da distância entre as lamelas da argila. Desta forma as interações entre a superfície da argila, o modificador orgânico e as cadeias do polímero vão determinar se a intercalação e/ou a esfoliação são termodinamicamente viáveis. Para que a boa esfoliação ocorra são necessárias interações muito favoráveis, tais como reações ácido-base e ligações de hidrogênio entre o polímero e a argila organicamente modificada.

Para todos os sistemas do presente estudo foi observado o desaparecimento dos picos característicos da argila e/ou um deslocamento para ângulos 2θ menores: a ação conjunta do PP-g-MA e da erucamida à medida que se aumenta suas concentrações, facilitaram a delaminação e a dispersão da argila na matriz polimérica, sendo que os sistemas RP/3A/3MA/0,3E e RP/7,5A/22,5MA/1,5E obtiveram melhores resultados para estruturas possivelmente esfoliadas.

3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A “olho nu” não é possível observar a presença de aglomerados e/ou partículas de argila nos corpos de prova após a moldagem. Portanto, por meio da microscopia óptica observa-se a dispersão das partículas e/ou aglomerados com tamanhos variados e as suas distribuições na matriz de Polipropileno. A Figura 3 ilustra o efeito das variações de PP-g-MA e erucamida na dispersão da argila na matriz de polipropileno.

Figura 3 - Micrografias dos nanocompósitos ampliadas 10x: (a) RP/3A/3MA/0,3E, (b) RP/5A/5MA/0,5E, (c) RP/5A/15MA/1E e (d) RP/7,5A/22,5MA/1,5E.



Como pode ser observado por meio das micrografias existem aglomerados de argilas bem dispersos na matriz polimérica com dimensões variadas em todas as composições. Resultados semelhantes foram observados por Xie *et al.* (2010), que identificaram aglomerados de argila montmorilonita (Cloisite 20A) com várias dimensões em duas matrizes de polipropileno homopolímero compatibilizadas com PP-g-MA.

Os tamanhos dos aglomerados nas quatro composições, aparentemente foram reduzidos, exceto para o sistema RP/5A/15MA/1E onde foram observados aglomerados discretamente maiores. A medida que se aumentou a concentração de erucamida e PP-g-MA, foi observado uma maior facilidade da dispersão da OMMT na matriz de PP, corroborando assim com os dados obtidos no difratograma de raios X para todos os nanocompósitos. Alves *et al.* (2013) e Silva Neto (2015) observaram resultados análogos para sistemas de polipropileno homopolímero contendo percentuais fixos de argila, variando as concentrações de PP-g-MA e erucamida.

3.3. PROPRIEDADE MECÂNICA: ENSAIO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser influenciadas por fatores como as condições de processamento, massa molecular, grau de cristalinidade e interação polímero/argila. A argila atua como carga reforçante, e a interação entre carga/matriz do nanocompósito é de grande importância para as características da interface entre elas. A principal função da interface é permitir uma maior eficácia na transferência de tensão da matriz para a carga, o que, conseqüentemente promove melhores propriedades mecânicas para o material (Gonella, 2007; Paz, *et al.* 2008).

A Tabela 2 apresenta os resultados do comportamento mecânico sob tração, como módulo de elasticidade e resistência a tração, para todos os nanocompósitos estudados. Os valores representam a média dos resultados obtidos com seu respectivo desvio padrão.

Em geral, o aumento do teor de PP-g-MA e erucamida nos sistemas estudados promoveu alterações pouco significativas no módulo de elasticidade e resistência à tração dos nanocompósitos.

Tabela 2. Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos

Sistemas	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência a tração (MPa)
RP 347 PURO	991 ± 23	23,9 ± 0,2
RP/3A/3MA/0,3E	1069,3±29,29	22,29±0,78
RP/5A/5MA/0,5E	1105,3±32,56	21,1±1,96
RP/5A/15MA/1E	1071,2±16,50	20,08±1,42
RP/7,5A/22,5MA/1,5E	1107,3±48,53	20,32±2,2

Considerando os erros experimentais os módulos de elasticidade e resistência à tração não apresentaram grandes variações em relação ao polímero puro sendo que o sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E apresentou o melhor resultado com aproximadamente 12% de melhoria no módulo de elasticidade, provavelmente devido a melhor interface polímero/argila e o sistema RP/5A/15MA/1E o menor decréscimo na resistência a tração, devido a menor intercalação do polímero nas camadas da argila o que leva basicamente a maiores aglomerados de argila e conseqüentemente a uma maior concentração de tensão da carga no sistema.

Para o sistema onde ocorreu o maior aumento no módulo de elasticidade, a presença dos agentes compatibilizante e co-intercalante em maior concentração promoveram uma maior interação da matriz com a carga facilitando a ação reforçante da argila por meio de uma provável esfoliação como indicado pelos resultados de difração de raios-X. Apesar do sistema RP/3A/3MA/0,3E também ter uma provável estrutura esfoliada possui módulo de elasticidade menor, devido as baixas concentrações de argila e aditivos. Para os nanocompósitos que possuem o mesmo teor de argila, o sistema RP/5A/5MA/0,5E que contem menor concentração de aditivos apresenta módulo elástico maior, isso se deve a uma melhor dispersão da carga e tipo de estrutura formada corroborando assim com os resultados obtidos por seus difratogramas de raios X.

Para os resultados de resistência à tração o comportamento mecânico dos nanocompósitos não foi comprometido à medida que se aumenta as concentrações dos aditivos polares. Resultados semelhantes foram obtidos por Paiva, Morales e Guimarães (2006) e Rodrigues, *et al.* (2007), em estudos com PP/argila/PP-g-MA. Silva Neto (2015) observou comportamento semelhante em sistemas à base de PP homopolímero /argila organofílica /PP-g-MA /erucamida.

Segundo Ton-That *et al.* (2004) em estudos com nanocompósitos de PP, argila montmorilonita e PP-g-MA, o aumento do compatibilizante no sistema em estudo não tem um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas do material.

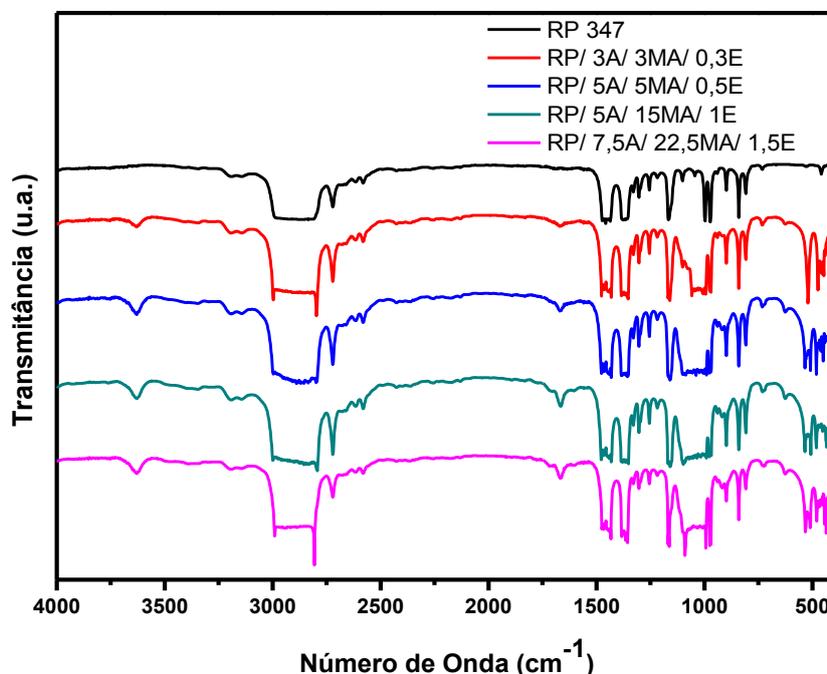
Alves, *et al.* (2013) observaram em estudos com nanocompósitos de polipropileno homopolímero /argila organofílica /PP-g-MA /erucamida, que

aumentando o teor de compatibilizante e co-intercane não ocorrem grandes alterações no módulo de elasticidade e resistência a tração dos sistemas estudados.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de Infravermelho é importante para identificar grupos característicos do polímero e também caracterizar interações entre a matriz, argila e aditivos. A Figura 4 apresenta o espectro de infravermelho (FTIR) da amostra de PP pura e dos nanocompósitos estudados.

Figura 4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do PP puro e dos nanocompósitos.



A análise do espectro de FTIR do PP puro revela bandas típicas de ligações C-H sp^3 , ou seja, estiramentos simétricos e assimétricos de grupos CH_2 e CH_3 são encontrados entre 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} e estiramento CH em 2721 cm^{-1} , deformação angular de grupos CH_3 em 1363 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} , deformação angular dos grupos C-H em 898 cm^{-1} e estiramento C-C em 1166 cm^{-1} . Resultados semelhantes foram encontrados por Bikiaris, *et al.* (2005), Carvalho, *et al.* (2007) e Ataefard e Moradian (2011) em estudos com matrizes de polipropileno puro.

O aumento da intensidade das bandas entre 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} se deve a presença dos grupos CH_2 e CH_3 que se encontram na estrutura química do sal utilizado na organofilização da argila, no compatibilizante (PP-g-MA) e na erucamida. Esses grupos estão presentes em faixas próximas no espectro de FTIR do PP puro, de acordo com Araújo, *et al.* (2004) e Rodrigues, *et al.* (2007) que estudaram o processo de organofilização de argilas bentonitas, a presença das bandas devido aos grupos CH_2 e CH_3 evidenciaram a intercalação do cátion quaternário de amônio, proveniente do sal nas lamelas da argila. Bikiaris, *et al.* (2005) e Browning *et al.* (2006) em estudos com PP-g-MA e erucamida, respectivamente, observaram bandas de grupos CH_2 e CH_3 em faixas próximas a região espectral do PP puro.

Segundo Morelli e Ruvolo Filho (2010) o PP-g-MA tem bandas de absorção entre 1730 cm^{-1} a 1830 cm^{-1} associadas a carbonila, a qual não foi observada para os espectros dos nanocompósitos neste trabalho. Os autores explicam que quanto maior for a fixação dos grupos carbonila na superfície da argila menor a quantidade desses grupos para a interação com a radiação

infravermelha, sendo um possível indicativo de que o compatibilizante tenha interagido com a superfície do silicato.

Uma pequena banda foi observada aproximadamente em 3630 cm^{-1} , atribuída a vibração de estiramento OH de grupos hidroxilas terminais da montmorilonita. Huang, Yu e Ma (2004) observaram resultados semelhantes para o espectro de infravermelho da montmorilonita. Além disso, é possível observar bandas de 990 cm^{-1} a 1089 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 474 cm^{-1} responsáveis pelas vibrações de estiramento Si-O-Si; vibrações angulares Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente da MMT. Santos *et al.* (2002) verificaram bandas semelhantes no espectro de infravermelho de uma argila bentonita. Hongping, Ray e Jianxi, (2004); Xue, *et al.* (2007) observaram bandas semelhantes no FTIR de uma montmorilonita.

A banda observada 1670 cm^{-1} está relacionada com o estiramento vibracional da carbonila, C=O, em amidas formando ligações de hidrogênio entre as camadas da argila. Resultados semelhantes foram observados por Ratnayake, Haworth e Hourston (2009) sugerindo que estas ligações favorecem termodinamicamente a intercalação da erucamida nas lamelas da argila.

4. CONCLUSÕES

Através da análise de DRX foi observado o desaparecimento e/ou um deslocamento de picos característicos da argila para ângulos menores devido à presença do compatibilizante e do co-intercalante em várias concentrações. Os sistemas RP/3A/3MA/0,3E RP/7,5A/22,5MA/1,5E obtiveram melhores resultados para possíveis estruturas esfoliadas.

A Microscopia Óptica indicou que o aumento do compatibilizante e do co-intercalante levou a redução de aglomerados com uma boa dispersão na matriz PP, exceto para o sistema RP/5A/15MA/1E corroborando com seu DRX.

As propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência à tração) não mostraram aumentos significativos associados ao aumento dos aditivos, sendo o melhor resultado encontrado para o sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E.

Foi possível observar, pelo FTIR grupos característicos para os componentes dos nanocompósitos, além de poder indicar uma provável intercalação do cátion do sal utilizado na organofilização da argila e uma provável interação do compatibilizante e do co-intercalante com as lamelas da OMMT.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.

Alves, T. S. (2012). Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande.

Alves, T. S., Barbosa R., Angrizane, C. C., Coutinho, M. G., Carvalho, L. H., Canedo, E. L. (2013). Efeito do Co-Intercalante CIS-13-Docosenamida na Morfologia e Propriedades Mecânicas de Compósitos Polipropileno/Argila Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23, 672-677.

Anadão, P., Wiebeck, H., Valenzuela-Díaz, F. R. (2011). Panorama da pesquisa acadêmica em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. *Polímeros*, 21, 5, 443-452.

Araújo, A.R.A., Mesquita, W. B., Canedo, E. L., Raposo, C. M. O., Andrade, D. L. A. C. S., Carvalho, L. H., Silva, S. M. (2012). Desenvolvimento de Filmes de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Organofílica para Embalagens. *Polímeros*, 22, 3, 238-244.

Araújo, S.S., Paiva, G.P., Carvalho, L.H., Silva, S.M.L. (2004). Nanocompósitos PP/Bentonita empregando uma bentonita de Wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio. *Revista Matéria*. 9, 4, 426-436.

Ataeefard, M., Moradian, S. (2011). Surface properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Applied Surface Science*, 257, 2320-2326.

Barbosa, R., Araújo, E. M., Oliveira, A. D., Melo, T. J. A. (2006). Efeito de Sais Quaternários de Amônio na Organofilização de uma Argila Bentonita Nacional. *Cerâmica*, 52, 264-268.

Bikiaris, D. N., Vassiliou, A., Pavlidou, E., Karayannidis, G. P. (2005). Compatibilization effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. *European Polymer Journal*, 41, 1965-1978.

Bischoff, E., Santos, K.S., Liberman, S. A., Mauler, R. S. (2013). Estudo da Dispersão de Argilas Organofílicas em Nanocompósitos de Polipropileno Obtidos pelo Método em Solução com Auxílio de Ultrassom. *Polímeros*, 23, 832-838.

Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34, 125-155.

Browning, R., Lim, G. T., Moyse, A., Sun, L., Sue, H. J. (2006). Effects of slip agent and talc surface-treatment on the scratch behavior of thermoplastic olefins. *Polymer Engineering and Science*, 46, 5, 601-608.

Carvalho, G. M. X., Mansur, H. S., Vasconcelos, W. L., Oréfice, R. L. (2007). Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 2, 98-103.

Cavalcante, A. P., Canto, L. B. (2012). Uso de Resíduo Industrial a Base de Resina Fenólica como Carga para o Polipropileno. *Polímeros*. 22, 245-252.

Chrissopoulou, K., Altintzi, I., Anastasiadis, S. H., Giannelis, E. P., Pitsikalis, M., Hadjichristidis, N., Theophilou, N. (2005). Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. *Polymer*, 46, 12440-12451.

Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., Paul, D. R. (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42, 9513-9522.

Esteves, A. C., Barros-Timmons, A., Trindade, T. (2004). Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, 27, 5, 798-806.

Fromann, L., Iqbal, A., Abdullah, S. A. (2007). Thermo-Viscoelastic Behavior of PCNF-Filled Polypropylene Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2695-2703.

García-López, D., Picaso, O., Merino, J.C., Pastor, J.M. (2003). Polypropylene-Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion. *European Polymer Journal*. 39, 945-950.

Gonella, L. B. (2007). Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Gotsis, A. D., Zeevenhoven, B. L. F., Tsenoglou, C. (2004). Effect of long branches on the rheology of polypropylene. *Journal of Rheology*. 48, 895-914.

Hongping, H.; Ray, F. L.; Jianxi, Z. (2004). Infrared study of HDTMA+ intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2853-2859.

Huang, M., Yu, J., Ma, X. (2004). Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 7017-7023.

Karian, H. G. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. (2th ed.). Plastics Engineering Series, vol. 67. New York: Marcel Dekker, Inc.

Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A. (1997). Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. *Macromolecules*, 30, 6333-6338.

Kim, D. H., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R., Paul, D. R. (2007). Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, 48, 5308-5323.

Kornmann, X. (1999). Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites. *Division of Polymer Engineering, Lulea Tekniska Universite*.

Lee, E. C., Mielewski, D.F., Baird, R. J. (2004). Exfoliation and Dispersion Enhancement in Polypropylene Nanocomposites by In-Situ Melt Phase Ultrasonication. *Polymer Engineering and Science*, 44, 9, 1773-1782.

Lertwimolnun, W., Vergnes, B. (2005). Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix. *Polymer*, 46, 3462-3471.

Martins, J. N., Oliveira, R. V. B. (2013). Estabilidade Térmica de Nanocompósitos de Poli (Fluoreto de Vinilideno) e POSS. *Scientia Cum Industria*, 1, 1, 1-5.

Morelli, F. C., Ruvolo Filho, A. (2010). Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. *Polímeros*, 20, 2, 121-125.

Oliveira, M. F. L., Oliveira, M. G., Leite, M. C. A. M. (2011). Nanocompósitos de poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. *Polímeros*, 21, 1, 78-82.

Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. V. (2008). Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54, 213-226.

Paiva, L. B., Morales, A. R., Guimarães, T. R. (2006). Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 2, 136-140.

Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. A. (2008). Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.

Paz, R. A., Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Barbosa, R., Ito, E. N. (2008). Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz na Estrutura e Propriedades Mecânicas e Termomecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, 4, 341-347.

Ratnayake, U. N., Haworth, B., Hourston, J. (2009). Preparation of Polypropylene-Clay Nanocomposites by the Co-Intercalation of Modified Polypropylene and Short-Chain Amide Molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 320-334.

Rault, F., Pleyber, E., Campagne, C., Rochery, M., Giraud, S., Bourbigot, S., Devaux, E. (2009). Effect of manganese nanoparticles on the mechanical, thermal and fire properties of polypropylene multifilament yarn. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 955-964.

Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539-1641.

Rodrigues, A. W., Brasileiro, M. I., Araújo, W. D., Araújo, E. M., Neves, G. A., Melo, T. J. A. (2007). Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 3, 219-227.

Santos, C. P. F., Melo, D. M. A., Melo, M. A. F., Sobrinho, E. V. (2002). Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, 48, 308, 178-182.

Silva, D. D., Santos, W. F. Pezzin, S. H. (2013). Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. *Revista Matéria*, 18, 2, 1260-1272.

Silva Neto, J. E. (2015). Efeito de compatibilizantes no desempenho de sistemas pp/argila organofílica. Tese de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal de Campina Grande.

Silva, S. S., Magalhães, F., Sansiviero, M. T. C. (2010). Nanocompósitos semicondutores Zn/TiO₂: Testes fotocatalíticos. *Química Nova*, 33, 1, 85-89.

Song, R., Wang, Z., Meng, X., Zhang, B., Tang, T. (2007). Influences of Catalysis and Dispersion of Organically Modified Montmorillonite on Flame Retardancy of Polypropylene Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3488-3494.

Souza, M. A., Pessan, L.A., Rodolfo Jr., A. (2006). Nanocompósitos de Poli (Cloro de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 4, 257-262.

Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R*, 53,73-197.

Ton-That, M. T., Perrin-Sarazin, F., Cole, K. C., Bureau, M.N., Denault, J. (2004). Polyolefin Nanocomposites: Formulation and development. *Polymer Engineering and Science*, 44, 7, 1212-1219.

Vaia, R. A., Giannelis, E. P. (1997). Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. *Macromolecules*, 30, 25, 7990-7999.

Vaia, R. A., Giannelis, E. P. (1997). Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, 30, 25, 8000-8009.

Villalueva, J. P. G., Khayet, M., López-Manchado, M. A., Valentin, J. L., Seoane, B., Mengual, J. I. (2007). Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes. *European Polymer Journal*, 43, 1132-1143.

Xie, S. Harkin-Jones, E., Shen, Y., Hornsby, P., McAfee, M., MacNally, T., Patel, R., Benkreira, H., Coates, P. (2010). Quantitative characterization of clay dispersion in polypropylene-clay nanocomposites by combined transmission electron microscopy and optical microscopy. *Materials Letters*, 64, 185-188.

Xue, W.; Hongping, H.; Zhu, J.; Yuan, P. (2007). FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 1030-1036.

Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Choi, Y. S., Chung, I. J. (2001). Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*. 42, 9819-9826.

CAPÍTULO III

ESTABILIDADE TÉRMICA E INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA/COMPATIBILIZANTES

ESTABILIDADE TÉRMICA E INFLAMABILIDADE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA/COMPATIBILIZANTES

Jefferson Fernando Mendes Moreira^{1}; Tatianny Soares Alves²*

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia - CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI.

²Curso de Graduação em Engenharia de Materiais/CT e Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Tecnologia - CT, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI.

RESUMO

No presente trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita organofílica (OMMT) com teores de 3%, 5% e 7,5%, utilizando polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente compatibilizante nas concentrações de 3%, 5%, 15% e 22,5% e erucamida como agente co-intercalante nas concentrações de 0,3%, 0,5%, 1% e 1,5%. Os nanocompósitos foram preparados através do método por intercalação no estado fundido em uma extrusora monorosca. A estabilidade térmica dos sistemas foi avaliada por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), já a taxa de queima dos nanocompósitos foi avaliada por teste de inflamabilidade horizontal e logo após observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de TG confirmam uma maior estabilidade térmica para todos os nanocompósitos quando comparados ao PP puro. Obtendo o melhor resultado o sistema RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E. Os resultados de DSC mostraram um aumento da temperatura de pico da fusão ($T_{f_{pico}}$) e na temperatura máxima de degradação (T_{max}) para todos os nanocompósitos. O sistema RP/ 7,5A/ 22,5MA/ 1,5E apresentou o melhor resultado para as duas temperaturas. Para o teste de inflamabilidade houve um aumento nas velocidades de queima com relação ao polímero puro, sendo o sistema RP/ 7,5A/ 22,5MA/ 1,5E o que apresentou a maior velocidade de queima. E pelo MEV foi observada a formação da camada carbonácea para todos os sistemas, bem como o restante da matriz polimérica que foi conservada depois do teste de inflamabilidade.

Palavras-Chave: Nanocompósitos, estabilidade térmica, inflamabilidade.

ABSTRACT

In the present work were prepared polypropylene nanocomposites (PP) and organophylic montmorillonite (OMMT) with concentrations 3%, 5% and 7.5%, using maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) as a compatibilizing agent in concentrations of 3%, 5%, 15% and 22.5% and Erucamide as co-intercalant agent in concentrations of 0.3%, 0.5%, 1% and 1.5%. The nanocomposites were prepared using method of intercalation of melt state in one single screw extruder. The thermal stability of the systems was evaluated by thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), already, the firing rate of the nanocomposites was evaluated by horizontal flammability test and soon after observed by scanning electron microscopy (SEM). The TG results confirm a higher thermal stability for all nanocomposites compared to pure PP. Obtaining the best result the system RP/3A/3MA/0,3E. The DSC results show an increase in peak melting temperature ($T_{m_{peak}}$) and the maximum degradation temperature (T_{max}) for all nanocomposites. The system RP/7,5A/22,5MA/1,5E showed the best result for both temperatures. For the flammability test there was an increase in firing rate with respect to the pure polymer, and the system RP/7,5A /22,5MA/1,5E what had the highest rate of burning. And by SEM was observed the formation of the carbonaceous layer to all systems as well as the remainder of polymeric matrix that was stored after the flammability test.

Keywords: nanocomposites, thermal stability, flammability.

1. INTRODUÇÃO

As cargas inorgânicas são adicionadas às matrizes poliméricas, formando materiais híbridos com o intuito de reduzir custos industriais e melhorar características com relação ao polímero puro tais como, propriedades mecânicas, de barreira, inflamabilidade e estabilidade térmica (Ramos Filho, *et al.* 2005).

Muitos polímeros têm sido utilizados na preparação de nanocompósitos e dentre eles o polipropileno (PP) é um dos mais empregados devido ao baixo custo, baixa densidade e em geral equilíbrio de propriedades que são atrativas para um amplo campo de aplicação (García-López, *et al.* 2003). Já as cargas inorgânicas mais empregadas em materiais híbridos ao longo dos últimos anos são as argilas bentonitas sendo a mais comum desse grupo a montmorilonita (MMT) que se destaca pela abundância natural, baixo custo, boa capacidade de delaminação e boa estabilidade térmica (Alexandre e Dubois, 2000).

A dispersão dessas cargas na matriz polimérica é a chave para se alcançar boas propriedades, podendo resultar em três tipos de estruturas. O primeiro é um compósito convencional no qual as cargas estão aglomeradas causando, por exemplo, redução no desempenho das propriedades mecânicas, devido a concentração de tensão. Já o segundo tipo é o nanocompósito intercalado, onde algumas cadeias poliméricas estão inseridas entre as camadas da argila, porém sem destruir seu empilhamento natural. O terceiro e último tipo é chamado de nanocompósito esfoliado, onde as cadeias poliméricas penetram nas lamelas da argila destruindo o empilhamento natural da mesma (Dennis, *et al.* 2001; Ray e Okamoto, 2003). Tanto os

nanocompósitos intercalados quanto os esfoliados demonstram melhores propriedades com relação ao polímero puro.

Como a montmorilonita e o polipropileno não possuem afinidade química, sendo o PP apolar e a MMT polar, é difícil obter nanocompósitos com uma boa dispersão. Para minimizar esta limitação algumas modificações são realizadas, como por exemplo, a organofilização da carga onde há a modificação química da argila montmorilonita (OMMT). Desta forma, os cátions presentes na MMT, são substituídos pelos cátions do sal reduzindo assim a polaridade da argila ao mesmo tempo em que se aumenta a distância entre as lamelas da mesma facilitando a intercalação das cadeias poliméricas (Dennis, *et al.* 2001; Ray e Okamoto, 2003).

Outra modificação em conjunto com a organofilização seria a graftização do PP com moléculas polares. O aditivo comumente utilizado para esse fim é o anidrido maleico (MA), pois além de apresentar um caráter polar o mesmo resulta em interações favoráveis com a superfície da argila (Kawasumi, *et al.* 1997; Tidjani, *et al.* 2003).

Além disso, estudos recentes reportam ainda o uso de uma molécula co-intercalante orgânica e polar, por exemplo, a erucamida que tem levado o sistema PP/OMMT a uma melhor dispersão na formação de nanocompósitos em conjunto com o anidrido maleico (MA) (Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009; Alves, *et al.* 2013; Silva Neto, 2015).

Segundo Ramos Filho (2005), um dos principais aspectos no desenvolvimento de nanocompósitos é a sua estabilidade térmica, pois quanto maior o nível de intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, maior será a estabilidade térmica do material.

Outra propriedade importante é a inflamabilidade dos polímeros pois, como a maioria dos produtos orgânicos, durante o aquecimento há a liberação de pequenas moléculas na presença de fogo que atuam como combustíveis alimentando as chamas. É de fundamental importância o desenvolvimento de formulações capazes de retardar a combustão, a velocidade de propagação da chama e redução da emissão de fumaça, uma vez que a inflamabilidade é uma das maiores barreiras para utilização dos polímeros (Rabello, 2000; Kiliaris e Papaspyrides, 2010).

Já os nanocompósitos podem apresentar uma maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros. A sua maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da entrada de oxigênio para o interior do nanocompósito devido a propriedade de barreira que a argila exerce. A inflamabilidade é melhorada devido a formação de uma camada protetora que isola termicamente e conserva o interior da matriz polimérica (Ray e Okamoto, 2003; Fina, Cuttica e Camino, 2012).

De acordo com Benson e Nangia (1979) a ocorrência da combustão oxidativa das cadeias poliméricas pode ser explicada por dois mecanismos distintos. O primeiro acontece em baixas temperaturas, envolvendo a oxidação da cadeia polimérica para a formação de radicais livres, hidroperóxidos e espécies oxigenadas. Já o segundo, acontece em altas temperaturas com a perda de hidrogênio das cadeias poliméricas. Nos nanocompósitos o segundo mecanismo prevalece, devido à aromatização de moléculas orgânicas e a redução da taxa de oxidação, sendo indicado pela formação da camada carbonácea.

Na literatura são encontradas uma série de relatos que reportam o efeito da argila na matriz polimérica frente a estabilidade térmica de nanocompósitos, incluindo os estudos de Tidjane, *et al.* 2003; Hong, *et al.* 2008; Hwang, *et al.* 2009 e Silva Neto, 2015. Com relação a inflamabilidade pode-se citar os estudos de Rodrigues, 2009; Barbosa, 2009 Fina, Cuttica e Camino, 2012 e Alves, *et al.* 2014.

Com base nisto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a estabilidade térmica e a inflamabilidade de nanocompósitos de PP/argila/compatibilizantes.

2. 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS

2.1.1. Matriz polimérica

Foi utilizado como matriz polimérica o RP347, um polipropileno copolímero randômico de propeno e eteno fornecido pela Braskem S/A, com índice de fluidez de 10 dg/min medido a 230 °C com um peso de 2,16 Kg de acordo com a norma ASTM D1238 e conforme indica a ficha técnica do fabricante.

2.1.2. Argila

A argila montmorilonita organofilizada conhecida comercialmente como Cloisite 20A e fornecida pela Southern Clay Products foi utilizada como carga para os nanocompósitos. Segundo dados do fabricante trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g argila, modificada com cloreto de amônio quaternário contendo dois grupos metila e

outros dois oriundos predominantemente de ácidos graxos saturados de cadeia linear contendo 18 átomos de carbono e apresentando uma distância basal em torno de 2,42 nm.

2.1.3. Compatibilizante

Como agente compatibilizante foi utilizado o polipropileno funcionalizado (enxertado com anidrido maleico) fornecido pela Chemtura sob o nome comercial de Polybond 3200, com 1,0 % de anidrido maleico (nominal) e índice de fluidez de 115 dg/min, de acordo com a norma ASTM D1238 a uma temperatura de 190 °C com um peso de 2,16 Kg, conforme indica a ficha técnica do fabricante.

2.1.4. Co-intercalante

A cis-13-docosenamida (fórmula molecular $C_{22}H_{43}NO$, massa molar $M=337,6$ g/mol), mais conhecida como erucamida e de nome comercial Amroslip E Powder fornecida pela Convip, é muito utilizada na indústria de processamento de polímeros como agente deslizante e desmoldante. No presente estudo a erucamida foi utilizada como co-intercalante, de acordo com estudos realizados por Ratnayake, Haworth e Hourston, 2009 e Alves *et al.* 2013.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Obtenção do *masterbatch*

Foram utilizados inicialmente dois concentrados de *masterbatch* contendo argila montmorilonita organofílica (Cloisite 20A), PP-g-MA (Polybond

3200) e erucamida, nas proporções 1:1:0,1 e 1:3:0,2. Estas proporções foram baseadas em trabalhos anteriores do próprio grupo de pesquisa. Devido a dificuldades encontradas no processamento dos concentrados com relação ao co-intercalante, foram utilizadas baixas concentrações de erucamida. Os concentrados foram preparados em um misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores do tipo “roller”, operado em uma velocidade de 60 rpm por 7 min, a uma temperatura de 190 °C. A etapa referente ao processamento do *masterbatch* foi realizada no laboratório de processamento de polímeros em parceria com a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

2.2.2. Processamento dos nanocompósitos

A partir dos concentrados obtidos em misturador interno foram preparadas quatro formulações básicas por diluição do *masterbatch* na matriz de polipropileno tendo os percentuais de PP, argila, compatibilizante e co-intercalante listados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Formulação dos nanocompósitos em porcentagem de massa e seus respectivos códigos.

Sistema	RP	A	MA	E
RP/3A/3MA/0,3E	93,7%	3%	3%	0,3%
RP/5A/5MA/0,5E	89,5%	5%	5%	0,5%
RP/5A/15MA/1E	79%	5%	15%	1%
RP/7,5A/22,5MA/1,5E	68,5%	7,5%	22,5%	1,5%

RP: matriz de polipropileno – A: argila montmorilonita organofílica – MA: PP-g-MA – E: erucamida.

Estas concentrações foram baseadas principalmente nos trabalhos de Alves, *et al.* 2013 e Silva Neto, 2015.

Os sistemas RP/3A/3MA/0,3E e RP/5A/5MA/0,5E foram formados a partir da diluição do *masterbatch* na proporção de 1:1:0,1 em matrizes de PP e os sistemas RP/5A/15MA/1E e RP/7,5A/22,5MA/1,5E foram obtidos a partir do concentrado na proporção de 1:3:0,2 também por meio de diluição em matriz de PP. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora monorosca Lab 16 da marca Ax-Plásticos. O perfil de temperatura utilizado da zona de alimentação para a matriz foi de 175 °C para zona 1, 180 °C para zona 2 e 190 °C para zona 3, com velocidade da rosca de 70 rpm. Depois de processados todos os nanocompósitos foram granulados em um peletizador a uma velocidade de 50 rpm.

2.2.3. Moldagem dos corpos de prova

Depois de granulados os sistemas foram secos em estufa a uma temperatura de 70 °C por 6 horas e, em seguida, foram moldados em uma prensa hidráulica como descrito no Capítulo II, na forma de corpos de prova para ensaios de inflamabilidade, segundo as dimensões indicadas pela norma UL-94HB.

2.3. CARACTERIZAÇÃO

2.3.1. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para verificar a influência dos teores de argila e dos aditivos na estabilidade térmica dos nanocompósitos. Esta análise foi realizada em um equipamento SDT Q600

V20.9 Build 20, da TA Instrument operando com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 500 °C em atmosfera de argônio sob um fluxo de 50 mL.min⁻¹. Esta análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV na Universidade Federal do Piauí – UFPI.

2.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas do PP e dos nanocompósitos foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando um aparelho SDT Q600 V20.9 Build 20, da TA Instrument operando com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, a partir da temperatura ambiente até 500 °C em atmosfera de argônio. Esta análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV na Universidade Federal do Piauí – UFPI.

2.3.3. Teste de inflamabilidade horizontal

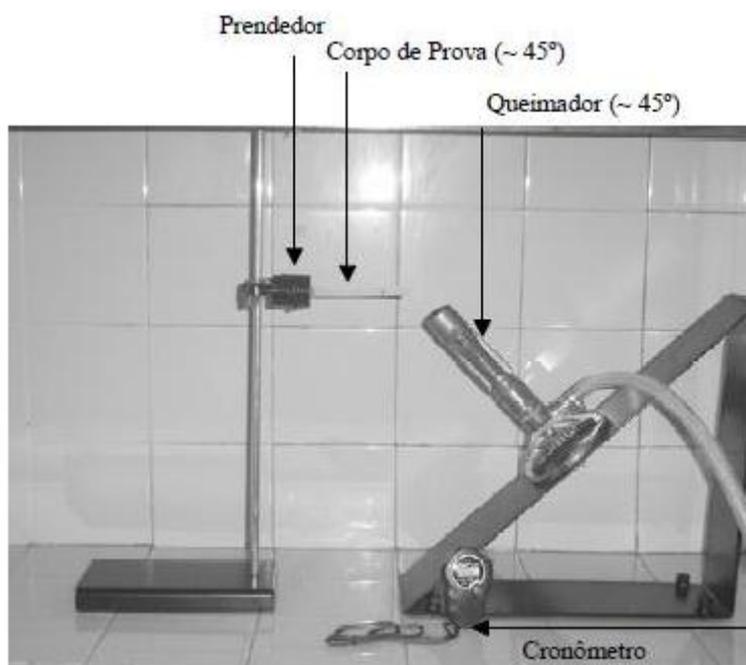
O teste de inflamabilidade horizontal foi utilizado para a determinação da taxa de queima (mm/min) dos materiais de acordo com a norma UL-94HB. A taxa de queima linear é calculada através da seguinte equação:

$$V = \frac{60L}{t} \quad (1)$$

Onde V é a taxa de queima em mm/min, L é o comprimento danificado do corpo de prova no teste e t é o tempo necessário para que o corpo de prova seja danificado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química da Universidade Federal do Piauí – UFPI. Um esquema simplificado do teste é

mostrado na Figura 1. Para a realização do teste foram utilizados 3 corpos de prova de cada sistema.

Figura 1 - Esquema simplificado do ensaio de Inflamabilidade horizontal.



Fonte: Barbosa, 2009.

2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Pela técnica de MEV foi possível observar a superfície dos corpos de prova após o teste de inflamabilidade horizontal. As análises foram feitas utilizando o equipamento da marca SHIMADZU, modelo SSX-550 superscan. Para a metalização das amostras foi utilizada a metalizadora da marca Sanyu Eletron e modelo Quick Coater SC-701. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétron de 15 kV. A ampliação utilizada para as amostras foi de 80x, 150x e 2000x. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal do Piauí - IFPI.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A presença de argila organofílica pode melhorar a estabilidade térmica da matriz polimérica, pois quanto maior for o grau de intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas da argila, maior será a estabilidade térmica do material (Ajayan, Schadler e Braun, 2004; Barbosa, *et al.* 2007). De modo geral, os nanocompósitos com argila organofílica apresentam uma faixa de temperatura para a degradação, conforme mostrado na Tabela 2 (Lewin, *et al.* 2006).

Tabela 2. Faixa de temperatura para a degradação dos nanocompósitos.

Faixa de Temperatura (°C)	Material Decomposto
Até 200 °C	Co-intercalante orgânicos, água, solventes orgânicos presentes e desagregação das moléculas do sal quaternário de amônio.
250 – 410 °C	Agente compatibilizante e sal quaternário de amônio.
500 – 700 °C	Desidroxilação das camadas de argila.
700 – 1000 °C	Decomposição de material carbonáceo formado juntamente com liberação deCO ₂

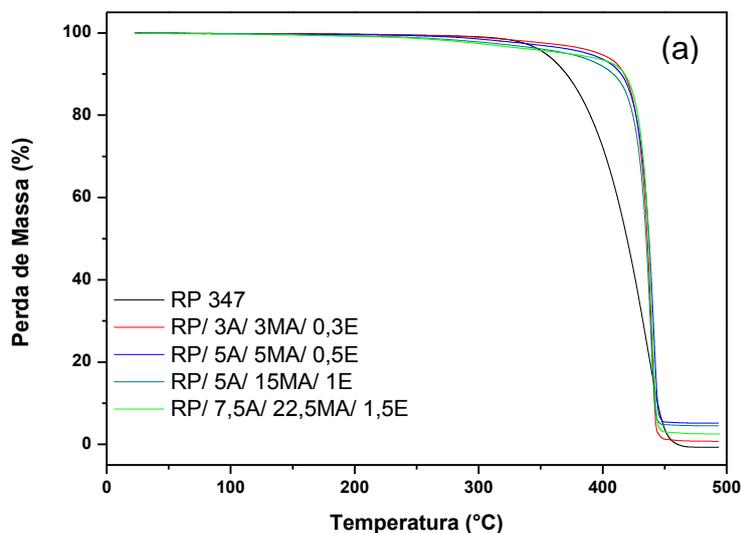
Fonte: Adaptado de Lewin, *et al.* 2006.

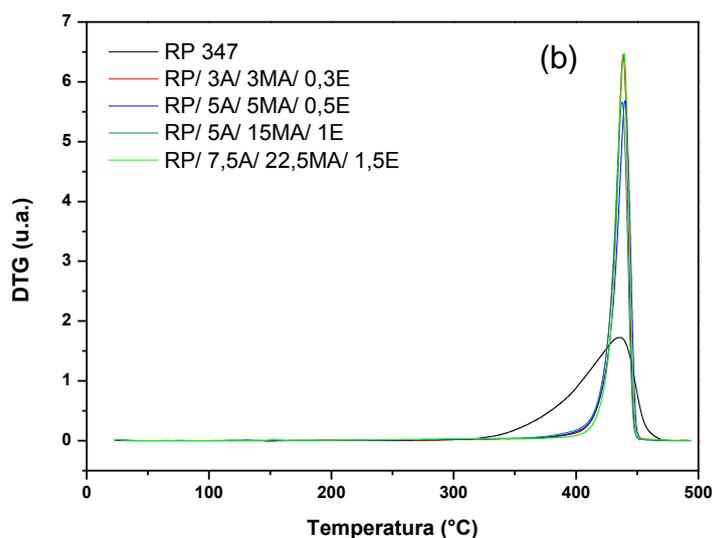
Segundo Lattimer (1995) a degradação do PP envolve reações de quebra da cadeia principal, onde se formam radicais internos e em seguida

acontece uma cisão β , formando produtos voláteis e resíduos de polímeros com insaturações.

A Figura 2 apresenta as curvas (a) TG e (b) DTG para a matriz de polipropileno (PP) e os sistemas formados por PP/argila organofílica/compatibilizante/co-intercalante. De modo geral na Figura 2 (a) os termogramas apontam que a argila, o compatibilizante e o co-intercalante interferem na estabilidade térmica dos sistemas, melhorando a estabilidade térmica dos nanocompósitos frente ao polímero puro.

Figura 2 - Curvas de termogravimétricas para a matriz de PP e dos sistemas de nanocompósitos. a) TG e b) DTG.





De acordo com a figura 2 (b) a curva DTG apresenta um pico de perda de massa, indicando que a degradação ocorreu em uma única etapa, também é possível observar claramente o aumento na estabilidade térmica inicial de aproximadamente 80 °C dos nanocompósitos com relação ao PP puro. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de barreira e proteção da argila no polímero, já que a argila poderia ter migrado para a superfície do material bloqueando a liberação de gases durante a decomposição térmica, fazendo com que sua estabilidade seja melhorada, corroborando assim com os resultados de TG. Resultados semelhantes foram observados no estudo de Yu-Hai, Yuan-Fang e De-Min, 2008 com nanocompósitos de PP e argila OMMT. Na Tabela 3 são apresentados os valores de degradação térmica do PP e dos nanocompósitos.

Segundo Pavlidou e Papispyrides (2008) apesar da melhoria inicial na estabilidade térmica dos nanocompósitos, uma diminuição também pode ser observada no final da degradação, sendo proposto mecanismos para explicar esse resultado. Uma possível explicação seria que após os estágios iniciais da

degradação térmica, a camada de argila formada poderia manter o calor acumulado, agindo assim como uma fonte de calor em conjunto com o fluxo de calor externo, acelerando o processo de degradação final do material. Além disso, o sal utilizado na organofilização da argila pode sofrer reação de eliminação de Hoffmann e os produtos formados podem catalisar a degradação de matrizes poliméricas. E por fim a própria argila também pode acelerar a degradação da matriz polimérica. Assim concluindo que a argila organofílica possui funções antagônicas na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

A partir da Tabela 3 é possível confirmar para todos os sistemas de nanocompósitos um aumento na estabilidade térmica (aumento na $T_{inicial}$), com relação à matriz polimérica. O sistema RP/3A/3MA/0,3E apresentou o melhor resultado com um aumento na $T_{inicial}$ de 43 °C em relação ao PP puro. Segundo Hwang, *et al.* (2009) em estudos de nanocompósitos com PP-g-MA, observaram um aumento na estabilidade térmica desses sistemas atribuído a melhor interação Polímero/argila e a dispersão da carga na matriz polimérica.

Tabela 3. Temperaturas de degradação do PP e dos nanocompósitos com seus respectivos resíduos.

Sistemas	T_{início} (°C)	T_{final} (°C)	Resíduos (%)
RP 347	354	448	0
RP/3A/3MA/0,3E	397	442	0,8
RP/5A/5MA/0,5E	387	444	5
RP/5A/15MA/1E	371	442	4,5
RP/7,5A/22,5MA/1,5E	372	443	2,6

$T_{início}$ - Temperatura de degradação de 5% do material.

T_{final} - Temperatura de degradação de 90% do material.

A perda de massa na T_{final} ocorreu para todas as amostras em temperaturas muito próximas. Desta forma, pode-se dizer que todos os nanocompósitos e o PP puro apresentam praticamente a mesma temperatura de degradação final. No entanto, nos nanocompósitos há uma perda acentuada entre (360 – 450 °C) referente à degradação do sal de amônio. Resultados semelhantes foram evidenciados por Lewin, et al. (2006) em seus estudos com nanocompósitos de PP/OMMT.

Zanetti, *et al.* (2001), observaram o comportamento térmico de degradação em nanocompósitos a base de PP/argila organofílica. Os autores concluíram que o aumento da temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos é devido a uma provável adsorção físico-química dos produtos de degradação na superfície da argila e por um efeito interfacial na dispersão da carga na matriz polimérica.

Segundo Hong, *et al.* (2008) o aumento da estabilidade térmica em nanocompósitos pode ser atribuído à dificuldade de difusão dos produtos voláteis causada pelo efeito de labirinto formado pelas lamelas de argila dispersas no polímero. Além disso, Gilman, et al. (2000) e Luyt, et al. (2009) atribuíram a maior estabilidade térmica dos nanocompósitos não apenas ao tipo de estrutura formada, mais também pela restrição da movimentação das cadeias poliméricas. A combinação destes efeitos diminui a volatilização dos produtos originados pela degradação térmica do PP. Entretanto, esse efeito atua somente no início da degradação.

Entre os nanocompósitos, a temperatura inicial de degradação diminui a medida que se aumenta os teores de compatibilizante e co-intercalante, possivelmente isso ocorreu devido ao tipo de estrutura formada

nos nanocompósitos (intercalada e/ou esfoliada), corroborando em parte com os resultados de DRX estudados no capítulo anterior. Resultados semelhantes foram observados por Silva Neto (2015) em sistemas de polipropileno homopolímero contendo percentuais fixos de argila montmorilonita, variando as concentrações de PP-g-MA e erucamida

Park, *et al.* (2008) em seus estudos de degradação térmica com nanocompósitos de PP, argila montmorilonita organofílica e PP-g-MA concluíram que de forma geral a argila atua como uma barreira ao calor melhorando a estabilidade térmica do sistema com relação ao PP puro. No entanto, o aumento no teor de PP-g-MA entre os sistemas fez com que diminuísse essa estabilidade térmica, pelo fato do compatibilizante ser uma fonte de calor acelerando o processo de decomposição da matriz polimérica.

A adição do PP-g-MA e da erucamida melhoram a estabilidade térmica dos nanocompósitos, pois aumenta a interação entre o polímero e a argila além de formar estruturas possivelmente esfoliadas e/ou intercaladas, de acordo com os resultados de DRX mostrados no capítulo anterior, diante disso os sistemas ficam mais estáveis termicamente mesmo que o PP-g-MA e a erucamida possuam uma faixa de degradação menor que a do polipropileno puro.

3.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 3 apresenta as curvas de DSC para a matriz de polipropileno (PP) e para os sistemas formados por PP/argila organofílica/compatibilizante/co-intercalante. A Tabela 4 mostra os valores das temperaturas de degradação térmica do PP e dos nanocompósitos.

Figura 3 - Curvas de calorimetria exploratória diferencial para a matriz de PP e para os sistemas de nanocompósitos.

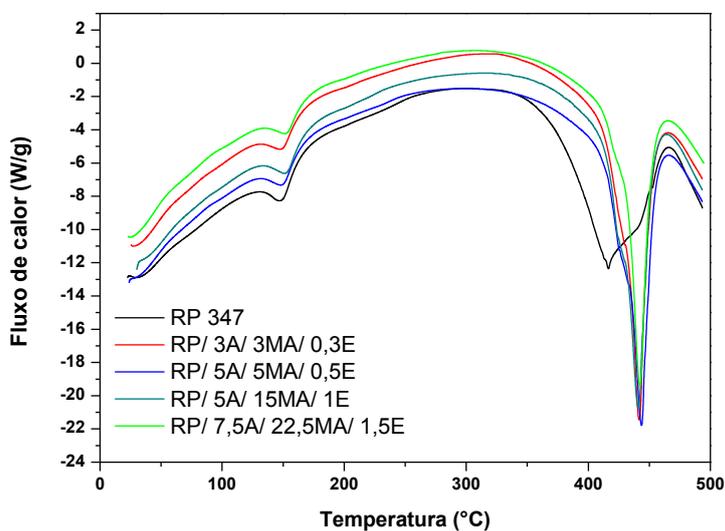


Tabela 4. Temperatura de pico do PP puro e dos nanocompósitos na fusão (T_{pico}) e temperatura máxima na degradação T_{max} .

Sistemas	T_{pico} (°C)	T_{max} (°C)
RP 347	149,03	416
RP/3A/3MA/0,3E	149,28	441
RP/5A/5MA/0,5E	149,87	441
RP/5A/15MA/1E	152,73	440
RP/7,5A/22,5MA/1,5E	152,97	442

De modo geral as curvas de calorimetria exploratória diferencial mostraram que a argila, o compatibilizante e o co-intercalante praticamente não interferem na temperatura de fusão (T_f). A T_f de todos os sistemas foi maior quando comparadas a matriz polimérica pura, porém não foram aumentos

significativos, sendo o maior valor para o sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E chegando a um aumento de aproximadamente 4 °C. Resultados semelhantes foram encontrados por Libano, Visconte e Pacheco (2012) em estudos de degradação térmica de sistemas PP/argila bentonita. Silva Neto (2015) observou um comportamento semelhante em sistemas à base de PP homopolímero /argila organofílica /PP-g-MA /erucamida, chegando a um aumento de até 6 °C.

Segundo Bischoff, *et al.* (2013) a adição de um agente compatibilizante, como o PP-g-MA, e a utilização da argila não modificam significativamente a temperatura de fusão dos nanocompósitos com relação a matriz pura.

Para a T_{max} é possível observar que todos os nanocompositos possuem temperatura maior que o polímero puro, sendo o melhor valor encontrado para o sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E com um aumento de 26 °C. esse aumento na T_{max} é devido a melhor estabilidade térmica inicial visto anteriormente na análise termogravimétrica.

Os valores obtidos acima de 400 °C no gráfico de DSC estão relacionados a temperatura de degradação máxima (T_{max}) do PP puro e dos nanocompósitos. O PP puro apresentou um pico mais largo e menos intenso, quando comparado aos nanocompósitos. Essa análise pode indicar que no momento em que se inicia a perda de massa o processo tornou-se mais acelerado do que no PP puro, e para todos os nanocompósitos a temperatura de degradação é maior que a do PP puro, ou seja, há um aumento na estabilidade térmica já mencionada anteriormente e confirmada pelo DSC, corroborando assim com os resultados de TG e DTG.

3.3. TESTE DE INFLAMABILIDADE HORIZONTAL (UL-94HB)

De acordo com a Tabela 5 é possível observar a velocidade de queima medida para todos os sistemas de nanocompósitos. A velocidade de queima dos corpos de prova ultrapassou 40 mm/min, que é a velocidade máxima de queima permitida para o teste, logo não foi possível obter a classificação dos nanocompósitos segundo a norma UL-94HB.

Segundo Ray e Okamoto (2003) e Fina, Cuttica e Camino (2012), a inflamabilidade em nanocompósitos é melhorada devido à propriedade de barreira, onde se tem a menor difusão do oxigênio para o interior do nanocompósito sendo assim mais resistente a degradação oxidativa e pela camada termicamente isolante, formada pela argila, que atua como um protetor da matriz polimérica e evita também o escape dos produtos voláteis, que alimentam a chama, gerados durante a combustão.

Tabela 5. Velocidade de queima para os nanocompósitos.

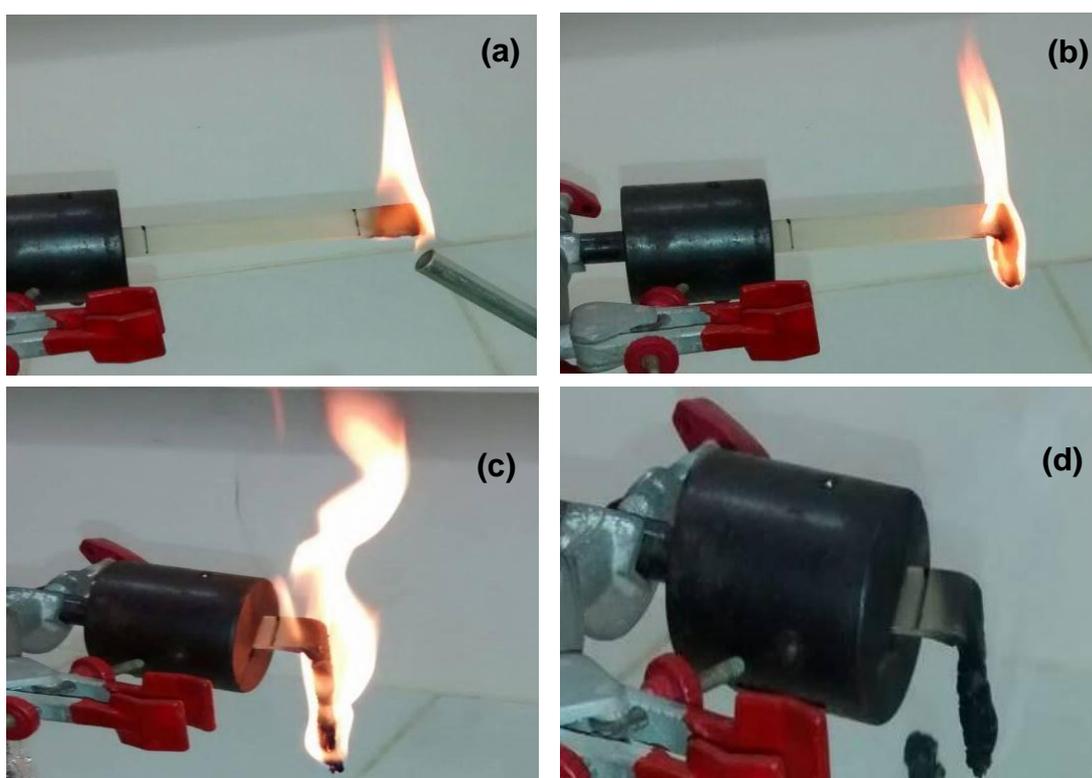
Sistemas	Velocidade de queima (mm/min)
RP 347	30,3 ± 1,6
RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E	45,92 ± 3,2
RP/ 5A/ 5MA/ 0,5E	46,26 ± 1,4
RP/ 5A/ 15MA/ 1E	46,58 ± 1,4
RP/ 7,5A/ 22,5MA/ 1,5E	50,51 ± 3,2

Para todos os sistemas desse trabalho houve um aumento em suas velocidades de queima com relação ao polímero puro, podendo ser atribuído ao aumento de material orgânico proveniente do modificador da argila, do

compatibilizante e do co-intercalante. Resultados semelhantes ao aumento da velocidade de queima foram relatados por Alves, *et al.* (2014), em estudos com nanocompósitos de PP/argila montmorilonita organofílica/PP-g-MA/erucamida. Os autores concluíram que a argila organofílica tem ação antagônica na inflamabilidade dos nanocompósitos em comparação a matriz pura.

Na Figura 4 pode ser observado o comportamento sob queima do sistema RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E, comportamento semelhante foi constatado para os demais sistemas. Durante a realização dos ensaios, foi possível observar que os nanocompósitos praticamente não apresentaram gotejamento, mantendo-se parcialmente inteiros, e com uma camada carbonácea formada ao longo do corpo de prova em contato com a chama.

Figura 4 – Teste de inflamabilidade horizontal para o sistema RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E nas etapas (a) inicial; (b) intermediária; (c) final e (d) após a interrupção do teste de inflamabilidade horizontal.



O pouco gotejamento do material no teste de inflamabilidade horizontal está relacionado à formação da camada carbonácea, proveniente da migração da argila para a superfície do corpo de prova. Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Fina, Cuttica e Camino (2012), relacionados a inflamabilidade de nanocompósitos de PP/argila.

Segundo Pavlidou e Papaspyrides (2008), a transferência de calor de uma fonte externa promove tanto a decomposição térmica do polímero quanto da argila. Isso resulta em uma acumulação e transporte das camadas de argila para a superfície do material em combustão formando assim a camada carbonácea. É exatamente esta camada formada que atua como uma barreira física (Proteção), diminuindo a transferência de calor e massa entre a chama e a matriz polimérica.

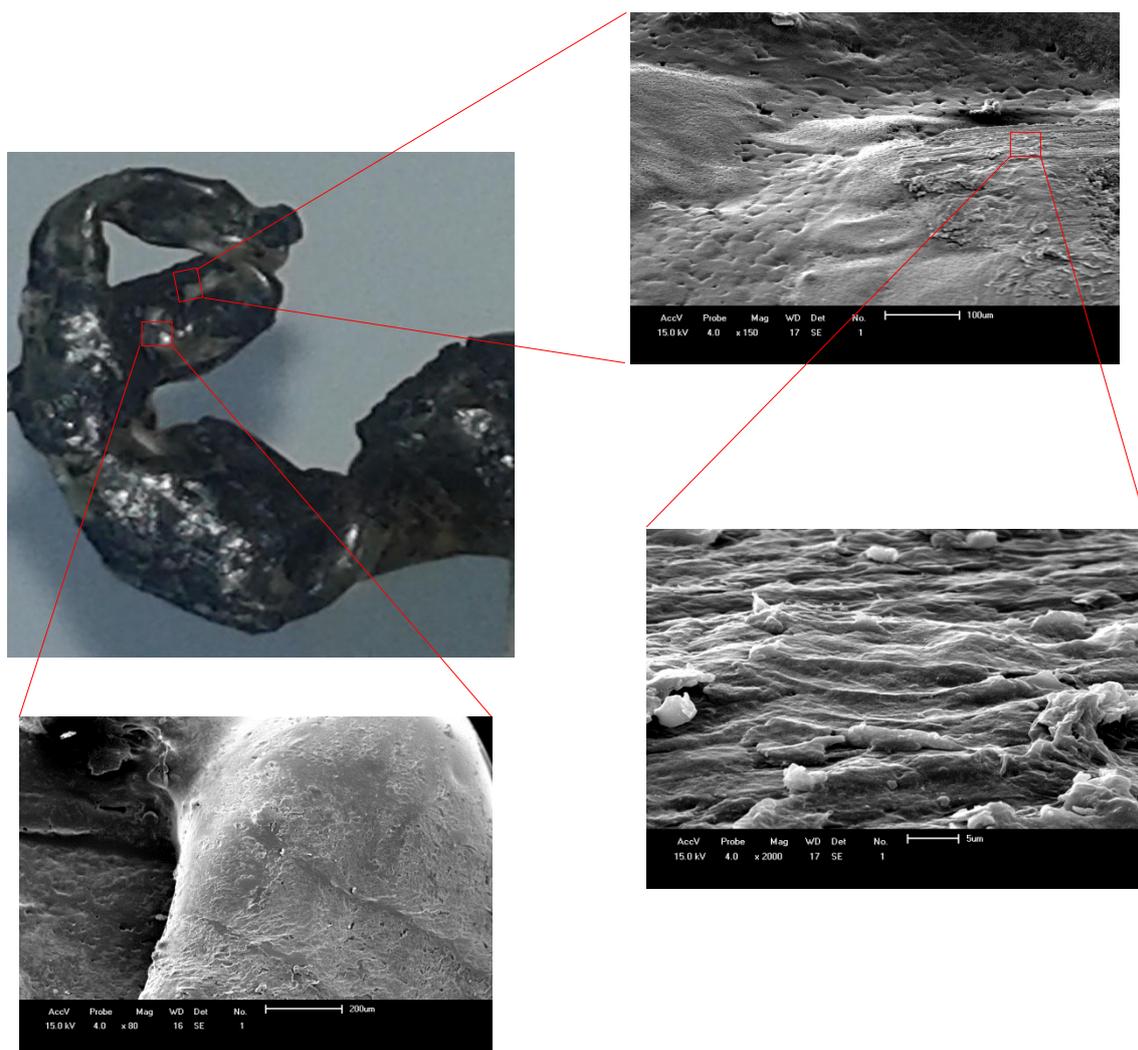
Essa camada isolante retarda a entrada de oxigênio, o escape de gases voláteis além de reduzir ou anular o gotejamento por parte do polímero. Essas ações interferem no ciclo de combustão, reduzindo tanto a quantidade de combustível disponível para queima do nanocompósito bem como a propagação e disseminação dessas chamas.

De acordo com Gilman, *et al.* (2000), a formação de uma camada carbonácea rica em argila durante a queima do corpo de prova é o mecanismo mais descrito para as propriedades antichama de nanocompósitos. A formação dessa camada pode ocorrer pela decomposição da matriz polimérica em altas temperaturas e/ou pelo transporte das partículas de argila pelas bolhas formadas durante a degradação do polímero associado ao fluxo de massa fundida do interior para a superfície.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 5 pode ser observada a formação de uma camada carbonácea, juntamente com o restante da matriz polimérica para o sistema RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E após a finalização do teste de inflamabilidade horizontal (UL-94-HB). Resultados semelhantes foram obtidos para os outros sistemas deste trabalho, independente do teor de compatibilizante (PP-g-MA) e co-intercalante (erucamida).

Figura 5 – Amostra resultante do teste de inflamabilidade UL-94HB e Micrografia de MEV do sistema RP/ 3A/ 3MA/ 0,3E, destacando a camada carbonácea e a região preservada da matriz polimérica.



Com os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível confirmar a preservação matriz de RP 347 e a formação da camada de argila na superfície do corpo de prova após o ensaio. Este comportamento pode retardar significativamente a taxa de volatilização dos compostos resultantes da degradação da matriz polimérica, bem como a entrada de oxigênio, corroborando assim com os resultados de TG, DTG e DSC apresentados anteriormente. Resultados similares foram observados por Quin, *et al.* (2004) e (2005), para sistemas com PP/argila organofílica/PP-g-MA. Alves, *et al.* (2014) também observaram a preservação da região interna do corpo de prova, juntamente com a formação da camada carbonácea externa.

4. CONCLUSÕES

Através das análises de TG e DTG foi possível confirmar uma maior estabilidade térmica para todos os nanocompósitos quando comparados ao PP puro. Sendo o sistema RP/3A/3MA/0,3E o que apresentou o melhor resultado com um aumento de 43 °C frente ao PP puro.

Os resultados de DSC mostraram um aumento da temperatura de pico na fusão ($T_{f_{pico}}$) e na temperatura máxima de degradação (T_{max}) para todos os nanocompósitos. O sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E apresentou um melhor resultado para essas duas temperaturas chegando aproximadamente a um aumento de 4 °C na $T_{f_{pico}}$ e 26 °C na T_{max} .

Para o teste de inflamabilidade horizontal não foi possível obter a classificação dos nanocompositos segundo a norma UL-94-HB. Para todos os sistemas desse trabalho houve um aumento em suas velocidades de queima com relação ao polímero puro. Sendo que o sistema RP/7,5A/22,5MA/1,5E

apresentou a maior velocidade, atribuído há maiores porcentagens de material orgânico proveniente do modificador da argila, do compatibilizante e do co-intercalante.

Foi possível observar por microscopia eletrônica a formação da camada carbonácea, bem como o restante da matriz polimérica que foi conservada depois do teste de inflamabilidade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.

Ajayan, M., Schadler, L.S., Braun, P. V. (2004). *Nanocomposites Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA.

Alves, T. S., Barbosa R., Angrizane, C. C., Coutinho, M. G., Carvalho, L. H., Canedo, E. L. (2013). Efeito do Co-Intercalante CIS-13-Docosenamida na Morfologia e Propriedades Mecânicas de Compósitos Polipropileno/Argila Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23, 672-677.

Alves, T. S., Barbosa, R., Carvalho, L. H., Canedo, E. L. (2014). Inflamabilidade de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 24, 3, 307-313.

Benson, S. W., Nangia, P. S. (1979). Some Unresolved Problems in oxidation and combustion. *Accounts of Chemical Research*. 12, 7, 223-228.

Bischoff, E., Santos, K.S., Liberman, S. A., Mauler, R. S. (2013). Estudo da Dispersão de Argilas Organofílicas em Nanocompósitos de Polipropileno Obtidos pelo Método em Solução com Auxílio de Ultrassom. *Polímeros*, 23, 832-838.

Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., Paul, D. R. (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42, 9513-9522.

Fina, A., Cuttica, F., Camino, G. (2012). Ignition of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 12, 2619-2626.

García-López, D., Picaso, O., Merino, J.C., Pastor, J.M. (2003). Polypropylene-Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion. *European Polymer Journal*. 39, 945-950.

Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B; Harris, R. (2000). Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chemistry Materials*, 12, 1866-1873.

Hong, C. K., Kim, M. J., Oh, S. H., Lee, Y. S., Nah C. (2008). Effects of polypropyleneg-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 2, 236-242.

Hwang, S., Hsu, P. P., Yeh, J., Yang, J., Chang, K., Lai, Y. (2009). Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36, 471-479.

Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A. (1997). Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. *Macromolecules*, 30, 6333-6338.

Kiliaris, P., Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*. 35, 902-958.

Lattimer, R. P. (1995). Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins. *J.of Analytical and Applied Pyrolysis*. 31, 203-225.

Lewin, M., Pearce, M. E., Levon, K., Mey-Marón, A., Zammarano, M., Wilkie, C. A., Jang, B. N. (2006). Nanocomposites at elevated temperatures: migration and structural changes. *Polym. Adv. Technol*, 17, 226-234.

Libano, E. V. D. G., Visconte, L. L. Y., Pacheco, E. B. A. V. (2012). Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. *Polímeros*, 22, 5, 430-435.

Luyt, A. S., Dramicanin, M. D., Antic, Z., Djokovic, V. (2009). Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler. *Polymer Testing*, 28, 3, 348-356.

Othman, N., Ismail, H., Mariatti, M. (2006). Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 8, 1761-1774.

Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. A. (2008). Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.

Park, J. H., Lee, H. M., Chin, I. J., Choi, H. J., Kim, H. K., KANG, W. G. (2008). Intercalated polypropylene/clay nanocomposites and its physical characteristics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1375-1378.

Qin, H., Zhang, S., Chungui, Z., Feng, M., Yang, M., Shu, Z., Yang, S. (2004). Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. *Polymer Degradation and Stability*, 85, 807-813.

Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Hu, G., Yang, M. (2005). Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene. *Polymer*, 46, 8386-8395.

Rabello, M. (2000). Aditivaco de polmeros. So Paulo: Artibler Editora.

Ramos Filho, F. G., Melo, T. J. A., Rabello, M. S., Silva, S. M. L. (2005). Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polymer Degradation and Stability*, 89, 383-392.

Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539-1641.

Ratnayake, U. N., Haworth, B., Hourston, J. (2009). Preparation of Polypropylene-Clay Nanocomposites by the Co-Intercalation of Modified Polypropylene and Short-Chain Amide Molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 320-334.

Rodrigues, A. W. B. (2009). "Organofilizaco de argilas bentonticas e aplicaco no desenvolvimento de nanocompsitos com matriz de polipropileno". Tese de Doutorado em engenharia de processos. Universidade Federal de Campina Grande.

Silva Neto, J. E. (2015). *Efeito de compatibilizantes no desempenho de sistemas pp/argila organofílica*. Tese de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal de Campina Grande.

Tidjane, A., Wald, O., Pohl, M. M., Hentschel, M. P., Schartel, B. (2003). Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I-Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer degradation and Stability*. 82, 133-140.

Yu,Hai, S., Yuan-Fang, L., De-Min, J. (2008). Preparation and characterization of polypropylene/solid-state organomodified montmorillonite nanocomposites. *Polymer Composites*. 29, 4, 357-363.

Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P., Mulhaupt, R. (2001). Thermal behaviour of 270 Polymer nanocomposites polypropylene layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 176-180.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os resultados, discussões e conclusões relatadas neste trabalho, algumas perspectivas foram tomadas como ponto de partida para melhorar o trabalho:

- Confirmar a morfologia dos sistemas através de MET;
- Avaliar o comportamento sob queima por meio de diferentes técnicas como Cone Calorimétrico, Índice Limite de Oxigênio (LOI).