



PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS *IN*  
*SITU*

Luciana de Souza Peixoto

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Junior

Rio de Janeiro  
Julho de 2012

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS *IN*  
*SITU*

Luciana de Souza Peixoto

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Dr. Alessandro Guimarães, D.Sc.

---

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2012

Peixoto, Luciana de Souza

Preparação de Compósitos e Nanocompósitos Poliméricos *In Situ* / Luciana de Souza Peixoto – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XII, 234 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 7-8, 33-41, 57-59, 97-106, 138-143, 186-193, 213-216, 225-226, 232-234.

1. Polimerização *In Situ*. 2. Cinética. 3. Nanocompósitos. 4. Montmorilonita. 5. Sais Inorgânicos. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Nada do que foi será  
De novo do jeito que já foi um dia”  
Lulu Santos*

## Dedicatória

*À minha família, por todo o amor,  
força e incentivo.*

## Agradecimentos

A Deus.

À minha família, pelo apoio e incentivo durante a realização da tese. Ao meu pai Manuel, pelo amor e pelas palavras de incentivo. À minha mãe Eneida, pelo amor e compreensão. (Saudades.) À minha avó Yolanda, pela torcida para que tudo desse certo. À Natalia, minha irmã, pela amizade, conversas e desabafos. Ao meu irmão Luiz e à minha cunhada Márcia, por terem me acolhido na casa deles e pelas valiosas dicas durante a estadia na Inglaterra.

Ao meu querido marido e amigo Juninho, pelo amor, compreensão, muita paciência e por toda a ajuda durante a minha vida acadêmica.

Ao Zé Carlos, orientador e amigo, pela confiança e por ter me incentivado e ajudado a encarar novos desafios.

Ao Príamo, pela orientação, amizade e contribuição para o meu amadurecimento profissional.

Ao Márcio Nele, pela amizade e pela ajuda sempre que precisei.

Às técnicas Luiza, Grazielle e Aline (LMSCP); Larissa (Ladeq) e Mariana (PAM) e à estagiária Isabella pela ajuda em realizar as análises de caracterização.

Aos gerentes do LMSCP e aos colegas que fazem e que fizeram parte deste grupo.

Ao Dr. Sajjadi, pela orientação, amizade e paciência.

À Dr<sup>a</sup>. Fatemah Jahanzad, sempre muito simpática durante as poucas vezes em que nos encontramos.

Aos colegas da King's College London Elijah, Mansour, Yan, Ali e Shad por terem proporcionado um convívio agradável e pelas dicas de como sobreviver em Londres!

Aos técnicos da King's College London, Julian, sempre muito prestativo e eficiente; e Bill, por ter auxiliado nas análises de MEV.

Aos amigos, pela compreensão devido período de ausência e pela torcida.

Ao Alessandro Guimarães, pelas conversas, pelo incentivo e pela oportunidade de iniciar uma nova etapa profissional.

Ao CNPq e à Capes, pelo auxílio financeiro.

## **Acknowledgements**

I would like to thank my supervisor at the King's College of London, Dr. Shahriar Sajjadi, who helped me very much during the sandwich PhD period held in London. Dr. Shahriar Sajjadi welcomed me with open arms and was very patient and comprehensive, having accepted to work with someone he had not known before and who had a different working style. Particularly, his wise advising was very important for the proper development of the thesis. During a year of living in London, Dr. Sajjadi was more than a thesis supervisor and became a friend with whom I can count.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS *IN SITU*

Luciana de Souza Peixoto

Julho/2012

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

Com o elevado interesse pela otimização das propriedades dos diversos materiais poliméricos, a técnica de incorporação de cargas *in situ* passou a ser bastante explorada para a síntese de compósitos e nanocompósitos poliméricos, pois permite o melhoramento acentuado de muitas dessas propriedades. Embora esta técnica seja bem conhecida, pouco se sabe sobre o efeito que as cargas exercem sobre o andamento da reação e a qualidade do polímero final. Por isso, este trabalho tem como objetivo o estudo do efeito da incorporação *in situ* de cargas sobre a cinética da polimerização para a síntese de compósitos e de nanocompósitos poliméricos.

A influência da adição dos sais inorgânicos sulfato de bário, dióxido de zircônio e hidroxiapatita e de quatro argilas montmorilonitas (MMTs) organofílicas e da MMT sódica sobre a cinética da polimerização *in situ* em suspensão do metacrilato de metila (MMA) e do estireno, da polimerização *in situ* em miniemulsão do MMA e da policondensação *in situ* do poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de isopropileno) foi analisada e efeitos importantes foram observados. A adição *in situ* dos sais inorgânicos não interferiu na cinética (evolução de conversão e massa molar) das polimerizações. As MMTs modificaram a cinética da polimerização de todos os sistemas estudados, com influência marcante sobre a evolução da conversão e das massas molares ao longo do processo, impondo desafios operacionais relevantes ao processo de incorporação *in situ* dessas cargas.



Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PREPARATION OF *IN SITU* POLYMERIC COMPOSITES AND  
NANOCOMPOSITES

Luciana de Souza Peixoto

July/2012

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

Because of the high interest in optimizing properties of polymer materials, the *in situ* incorporation of loads has been widely explored for syntheses of polymer composites and nanocomposites, since this technique allows for improvement of a larger number of final properties. Although this technique has been used for some time, little is known about the effect that loads exert on the progress of the reaction and the molecular properties of the final polymer. Therefore, this work aims to study the effect of the *in situ* incorporation of loads on the kinetics of polymerization during the syntheses of polymer composites and nanocomposites.

The influence of adding inorganic salts (barium sulfate, zirconium dioxide and hydroxyapatite), four montmorillonites (MMT) organoclays and sodium MMT on the kinetics of methyl methacrylate (MMA) and styrene suspension polymerizations, of MMA miniemulsion polymerizations and of poly(ethylene terephthalate-co-isopropylene terephthalate) polycondensations was analyzed and significant effects were observed. The *in situ* addition of inorganic salts does not affect the kinetics (evolution of monomer conversion and molecular weight distribution) of polymerizations; however addition of the MMTs changed the kinetics of all studied systems, with significant influence on the evolution of monomer conversion and molecular weight distribution, posing important challenges for the process operation of polymerizations performed in the presence of MMT loads.

# Índice

<b>Capítulo 1 - Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2 – Compósitos, Nanocompósitos e Cargas</b> .....	9
2.1 – Materiais Compósitos .....	9
2.2 - Argilas .....	13
2.2.1 - Estrutura das Argilas .....	13
2.2.2 - Sais de Amônio Quaternário .....	16
2.2.3 - Argilas Organofílicas .....	17
2.3 - Nanocompósitos de Polímero/Argila .....	21
2.3.1 - Introdução .....	21
2.3.2 - Estrutura dos Nanocompósitos e Técnicas de Caracterização .....	24
2.4 - Nanocompósitos Poliméricos com Diferentes Cargas .....	29
2.5 – Comentários Finais .....	33
2.6 – Referências Bibliográficas .....	33
<b>Capítulo 3 – Caracterização das Cargas</b> .....	42
3.1 – Introdução .....	42
3.2 – Materiais .....	43
3.3 – Caracterização .....	44
3.4 – Resultados e Discussões .....	45
3.5 – Conclusões .....	57
3.6 – Referências Bibliográficas .....	57
<b>Capítulo 4 – Adição <i>In Situ</i> de Cargas na Polimerização em Suspensão do Estireno</b> .....	60
4.1 – Métodos de Síntese dos Nanocompósitos .....	60
4.1.1 – Intercalação em Solução .....	60
4.1.2 – Intercalação no Estado Fundido .....	62
4.1.3 – Polimerização <i>In Situ</i> .....	66
4.2 – Unidade Experimental .....	73
4.3 – Materiais .....	76
4.4 – Metodologia Experimental .....	77
4.5 – Procedimento Analítico .....	79

4.6 – Resultados e Discussões .....	81
4.7 – Conclusões .....	96
4.8 – Referências Bibliográficas .....	97
<b>Capítulo 5 – Adição <i>In Situ</i> de Cargas na Polimerização em Suspensão do Metacrilato de Metila</b> .....	107
5.1 – Polimerização em Suspensão .....	107
5.1.1 – Fundamentos Teóricos .....	107
5.1.2 – Revisão Bibliográfica .....	111
5.2 – Unidade Experimental .....	116
5.3 – Materiais .....	117
5.4 – Metodologia Experimental .....	118
5.5 – Procedimento Analítico .....	120
5.6 – Resultados e Discussões .....	122
5.7 – Conclusões .....	138
5.8 – Referências Bibliográficas .....	138
<b>Capítulo 6 – Adição <i>In Situ</i> de Cargas na Polimerização em Miniemulsão do Metacrilato de Metila</b> .....	144
6.1 – Polimerização em Emulsão .....	144
6.2 – Polimerização em Miniemulsão .....	147
6.3 – Unidade Experimental .....	157
6.4 – Materiais .....	159
6.5 – Metodologia Experimental .....	160
6.6 – Procedimento Analítico .....	162
6.7 – Resultados e Discussões .....	164
6.8 – Proposta de Modelo Cinético .....	180
6.9 – Conclusões .....	186
6.10 – Referências Bibliográficas .....	186
<b>Capítulo 7 – Adição <i>In Situ</i> de Cargas na Polimerização do Poli(Tereftalato de Etileno-co-Tereftalato de Propileno)</b> .....	194
7.1 – Revisão Bibliográfica .....	194
7.2 – Unidade Experimental .....	202
7.3 – Materiais .....	205
7.4 – Metodologia Experimental .....	206

7.5 – Resultados e Discussões .....	208
7.6 – Conclusões .....	212
7.7 – Referências Bibliográficas .....	213
<b>Capítulo 8 – Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>217</b>
8.1 – Conclusões Finais .....	217
8.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros .....	219
<b>Apêndice A – Mecanismos Cinéticos .....</b>	<b>220</b>
<b>Apêndice B – Propriedades dos Nanocompósitos .....</b>	<b>227</b>

# 1

## Introdução

Muitas das estruturas criadas nos diversos campos da engenharia só foram possíveis devido ao aproveitamento adequado das propriedades de materiais tradicionais, tais como aço, alumínio, cerâmica e concreto. No entanto, os materiais tradicionais apresentam limites de aplicação que forçam seu aperfeiçoamento e o desenvolvimento de novos materiais (BOTELHO, 2006). A idéia de produzir materiais compósitos não é recente. No entanto, desde o início da década de 1960 surgiu um aumento da demanda por materiais ainda mais resistentes e rígidos, porém mais leves, para serem utilizados nos setores naval, automobilístico, de construção civil e aeronáutico, dentre outros. Isto naturalmente levou ao desenvolvimento do conceito de que combinando diferentes materiais em um material compósito é possível satisfazer a demanda específica dos diferentes setores industriais para uma determinada aplicação. Assim, utilizando materiais compósitos é possível obter propriedades que são melhores do que as propriedades dos materiais convencionais (CHAWLA, 1987).

Em um amplo sentido, a palavra “compósito” significa “feito de duas ou mais partes diferentes”. Porém, na definição geral, um material compósito consiste na união de dois ou mais materiais de naturezas e propriedades diferentes, que se completam e permitem a obtenção de um novo material, cujo conjunto de propriedades é melhor do que as propriedades dos componentes separadamente. Na maioria dos casos, um material compósito consiste de uma ou mais fases descontínuas distribuídas em uma fase contínua, havendo uma interface reconhecível entre eles. A fase descontínua, denominada de reforço, normalmente é mais resistente e apresenta propriedades mecânicas superiores àquelas da fase contínua, conhecida como matriz. A matriz tem como função proteger o reforço e distribuir ou transferir a este a carga aplicada,

enquanto o reforço tem como função suportar a carga transferida pela matriz (BERTHELOT, 1999).

O desenvolvimento de materiais compósitos foi significativamente ampliado com os avanços dos materiais tradicionais e o surgimento de novos materiais, como os polímeros. Uma das maiores vantagens dos materiais poliméricos em relação aos materiais inorgânicos, como metais ou cerâmicos, é a baixa densidade. Normalmente, a substituição dos materiais inorgânicos por poliméricos é feita por motivos econômicos e ambientais. Compósitos poliméricos foram desenvolvidos para melhorar as fracas propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros quando comparadas com outros materiais, como os metais. Contudo, para que um melhor desempenho pudesse ser alcançado, uma maior concentração de carga passou a ser empregada, levando a um aumento na densidade do compósito (IMAI *et al.*, 2002). Nos últimos anos, o melhoramento das propriedades dos compósitos vem ficando mais limitado, porque frequentemente as propriedades passaram a ser obtidas em detrimento de outras. Por exemplo, em alguns casos a rigidez é trocada pela tenacidade ou a tenacidade é obtida pelo custo da transparência (AJAYAN *et al.*, 2003).

Assim, na década de 1980 a atenção passou a se voltar para uma nova categoria de materiais compósitos. Em 1985, um nanocompósito de polímero/argila foi desenvolvido nos Laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota. Desde então surgiu o novo conceito de “*nanocompósitos poliméricos*”, expandindo o estudo da ciência de polímeros em termos de preparação, estrutura e interfaces e permitindo novas aplicações nos diversos segmentos industriais. Automóveis equipados com peças fabricadas a partir de nanocompósitos foram lançados em 1989, apenas quatro anos após sua descoberta. A partir daí, várias pesquisas sobre nanocompósitos vêm sendo realizadas mundialmente, tanto no setor industrial como na área acadêmica (OKADA e USUKI, 2006). A pesquisa sobre nanocompósitos é muito ampla, envolvendo áreas como eletrônicos, informática, armazenamento de dados, comunicação, materiais aeroespaciais e esportivos, medicina, óleo e gás.

Nanocompósitos são materiais híbridos obtidos pela dispersão de substâncias de dimensões nanométricas (10-500 nm) em uma matriz. De certo modo, pode-se dizer que os nanocompósitos são similares aos compósitos convencionais, uma vez que cargas são adicionadas a uma matriz para melhorar as propriedades existentes nos materiais não carregados. Entretanto, os nanocompósitos apresentam propriedades únicas, quando comparadas àquelas dos materiais convencionais; porém, utilizando baixos níveis de

carregamento, em geral menores que 5% p/p, que é uma das grandes vantagens dos nanocompósitos (ESTEVEES *et al.*, 2004; MARKARIAN, 2005; MATAYABAS e TURNER, 2000). Os componentes de um nanocompósito podem ter natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica e a matriz pode ser metálica, cerâmica ou polimérica; porém, somente a matriz polimérica será estudada neste trabalho.

A transição de micropartículas para nanopartículas gerou mudanças importantes nas propriedades físicas dos materiais. A aplicação de nanopartículas como carga é interessante pelo fato destas apresentarem propriedades distintas das propriedades dos materiais quimicamente análogos, mas que possuem maiores dimensões. As cargas com dimensões nanométricas possuem área específica elevada. Desta maneira, dispersam-se com maior facilidade na matriz polimérica, gerando nanocompósitos com propriedades físicas melhores, dependendo da homogeneidade do material. Dentre estas propriedades, destacam-se maior resistência mecânica, menor permeabilidade a líquidos e gases, retardância à chama, maior estabilidade térmica e propriedades ópticas, magnéticas e elétricas superiores (ESTEVEES *et al.*, 2004; UTRACKI e KAMAL, 2002).

Os polímeros vêm sendo reforçados com sucesso usando fibras de vidro, talco, carbonato de cálcio, dentre outras cargas inorgânicas. A quantidade de carga em um compósito é elevada e normalmente se encontra entre 30-50% p/p. Defeitos macroscópicos devidos a regiões com alta ou baixa fração volumétrica de carga muitas vezes leva a falhas ou fraturas. Tipicamente, as argilas organofílicas substituem estas cargas convencionais a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5% de uma argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como talco (OKADA e USUKI, 2006). Desta forma, o preparo de nanocompósitos poliméricos permite, em muitos casos, encontrar um compromisso entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (ESTEVEES *et al.*, 2004).

Conforme a aplicação pretendida, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas, térmicas ou mecânicas. As cargas com estrutura lamelar (em camadas), que usualmente despertam maior interesse para o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica, possuem a espessura média da camada entre 0,7 e 2,5 nm. Entre estas cargas encontram-se carbonatos, sulfatos, fosfatos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos duplos e argilominerais (montmorilonita, hectorita, saponita) (UTRACKI e KAMAL, 2002;

ESTEVEES *et al.*, 2004). Dentre os inúmeros argilominerais usados para preparar nanocompósitos, a montmorilonita (MMT) se destaca por ser de origem natural, ter baixo custo, apresentar estrutura em camadas e fracas interações (forças de Van der Waals) entre estas, capacidade de troca catiônica, elevada razão de aspecto (razão entre a largura e a espessura da camada), boa capacidade de delaminação (dispersão das camadas na matriz polimérica) e elevada área específica (PAIVA *et al.*, 2008; ZENG *et al.*, 2002).

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma boa dispersão das camadas na matriz polimérica, uma vez que estas são impedidas de se dispersarem facilmente na maioria dos polímeros, devido à incompatibilidade da natureza hidrofílica da argila e a natureza hidrofóbica dos polímeros. Assim, de modo a incorporar a argila em uma matriz polimérica, normalmente a argila é modificada por um sal orgânico de amônio quaternário (surfactante) por meio de reações de troca iônica entre os cátions inorgânicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), situados entre as camadas da argila, e os cátions orgânicos do sal de amônio quaternário. Após a modificação, a superfície da argila se torna hidrofóbica e a distância interlamelar é expandida, facilitando a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila (ZHONG *et al.*, 2005).

Normalmente, duas estruturas diferentes de nanocompósitos podem ser formadas, dependendo da natureza do polímero e da argila, do método de síntese e das condições reacionais. Na estrutura intercalada, uma ou duas cadeias poliméricas se encontram inseridas entre o espaço interlamelar da argila, que permanece com a estrutura ordenada. Na estrutura esfoliada, as camadas da argila se encontram totalmente dispersas na matriz polimérica (ZENG *et al.*, 2002). O melhoramento das propriedades normalmente depende do grau de dispersão das camadas da argila na matriz polimérica. Desta maneira, os nanocompósitos esfoliados atraem maior interesse, devido à homogênea dispersão da argila no polímero e à grande área interfacial gerada entre os dois.

A intercalação no estado fundido e a polimerização *in situ* são os métodos mais utilizados para o preparo de nanocompósitos poliméricos. A intercalação no estado fundido consiste na mistura da argila com a matriz polimérica fundida (ZENG e LEE, 2001). No método da polimerização *in situ*, as camadas da argila são inchadas por um monômero líquido (ou por uma solução monomérica) antes da polimerização. Para o preparo de nanocompósitos poliméricos em que as camadas individuais da argila se



encontram bem esfoliadas e dispersas no polímero, o método da polimerização *in situ* é o mais adequado (UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004).

Com o elevado interesse pela otimização das propriedades dos materiais poliméricos, a técnica de incorporação de cargas *in situ* passou a ser bastante explorada para a síntese de compósitos e nanocompósitos poliméricos. Contudo, pouco se sabe a respeito do efeito que as cargas exercem sobre o andamento da reação e a qualidade do polímero final, uma vez que poucos estudos avaliam esse efeito. Assim, de modo a investigar se o andamento da polimerização é modificado pela presença das cargas, o presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da influência da adição das cargas sobre a cinética de polimerização *in situ*, as massas molares, a composição do polímero, a conversão e a morfologia do material final. Desta forma, a originalidade deste trabalho está concentrada no estudo detalhado dos efeitos da incorporação de diferentes cargas *in situ* na cinética de polimerização para a síntese de compósitos e nanocompósitos poliméricos.

Diferentes técnicas de polimerização, cargas e matrizes poliméricas foram empregadas. Matrizes poliméricas de poliestireno (PS) e de poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de propileno) (PEPT) foram sintetizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE (LMSCP/PEQ/COPPE) e foram adicionadas como carga uma MMT modificada, MMT sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ), sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e hidroxiapatita (HAp). Matrizes poliméricas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram sintetizadas a partir das polimerizações *in situ* em miniemulsão e em suspensão no Laboratório de Tecnologia de Nanopartículas da universidade King's College London. Foram adicionadas como nanocargas três MMTs modificadas por diferentes sais de amônio quaternário.

Os compósitos e nanocompósitos foram preparados *in situ*, no ambiente de reação, para minimizar a degradação do polímero e da MMT organofílica durante as etapas de extrusão e mistura e melhorar o grau de homogeneidade dos componentes que formam esses materiais. O PMMA foi selecionado como matriz polimérica por apresentar excelente biocompatibilidade; por isso, é amplamente empregado em aplicações biomédicas, principalmente na ortopedia e odontologia. O interesse em utilizar o PS e um copolímero do PET como matrizes poliméricas está no fato de apresentarem grande interesse industrial e uma ampla gama de aplicações, principalmente nas indústrias de bebidas e alimentícia no caso do PET. A MMT foi

selecionada como carga por ser o silicato que confere as maiores mudanças nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos. Já a HAp, o BaSO<sub>4</sub> e o ZrO<sub>2</sub> foram estudados por se tratarem de cargas amplamente utilizadas na área biomédica. Considerando que o LMSCP/PEQ/COPPE apresenta uma ampla linha de pesquisas voltada para a produção de resinas poliméricas com aplicações biomédicas, entende-se facilmente o interesse no estudo dos compostos citados anteriormente.

Para apresentar o estudo realizado, esta tese encontra-se dividida da forma descrita a seguir. No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre os compósitos, os nanocompósitos e as cargas. No Capítulo 3 são apresentadas as principais características e propriedades das cargas empregadas para obtenção dos compósitos e nanocompósitos poliméricos. No Capítulo 4 são apresentados os diferentes métodos de síntese de nanocompósitos e estudos que utilizaram a polimerização *in situ* para a obtenção de compósitos e nanocompósitos de PS. Também neste capítulo são discutidos os resultados da síntese de matrizes de PS por polimerização *in situ* em suspensão com a adição de cargas inorgânicas (BaSO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> e HAp), de MMT-Na<sup>+</sup> e de uma MMT organofílica. No Capítulo 5 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a polimerização em suspensão e são apresentados estudos que utilizaram a polimerização *in situ* para a obtenção de compósitos e nanocompósitos de PMMA. Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos na King's College London com a adição *in situ* de três MMTs organofílicas em matrizes de PMMA obtidas por polimerização em suspensão. No Capítulo 6 é feita uma revisão bibliográfica sobre emulsão e miniemulsão e são apresentados estudos que sintetizaram nanocompósitos de PMMA por polimerização em miniemulsão. Ainda neste capítulo, os resultados das polimerizações em miniemulsão do MMA conduzidas na King's College London com a adição *in situ* de três MMTs organofílicas para a síntese de nanocompósitos são apresentados. O Capítulo 7 apresenta de maneira sucinta a influência da adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> e de uma MMT organofílica sobre a cinética da reação de policondensação do PEPT. No Capítulo 8, são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tema principal dessa tese. O Apêndice A apresenta os mecanismos cinéticos clássicos da polimerização via radicais livres e da policondensação do PET. Por fim, o Apêndice B apresenta algumas das propriedades que costumam ser buscadas nos nanocompósitos e alguns estudos relacionados a esse tema.

## Referências Bibliográficas

- AJAYAN, P.M., SCHADLER, L.S., BRAUN, P.V., 2003, *Nanocomposite Science and Technology*, 1 ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag.
- BERTHELOT, J.M., 1999, *Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis*, 1 ed., Berlim, Springer Verlag.
- BOTELHO, K.T., 2006, *Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização In Situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno*, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- CHAWLA, K.K., 1987, *Composite Materials. Science and Engineering*, 1 ed., New York, Springer-Verlag.
- ESTEVES, A.C.C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T., 2004, “Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos”, *Química Nova*, v. 27, n. 5, pp. 798-806.
- IMAI, Y., NISHIMURA, S., ABE, E., TATEYAMA, H., ABIKO, A., YAMAGUCHI, A., AOYAMA, T., TAGUCHI, H., 2002, “High-Modulus Poly(ethylene terephthalate)/Expandable Fluorine Mica Nanocomposites with a Novel Reactive Compatibilizer”, *Chemistry of Materials*, v. 14, pp. 477-479.
- MARKARIAN, J., 2005, “Automotive and Packaging Offer Growth Opportunities for Nanocomposites”, *Plastics Additives & Compounding*, November/December, pp. 18-21.
- MATAYABAS, J.C., TURNER, S.R., 2000, “Nanocomposite Technology for Enhancing the Gas Barrier of Polyethylene Terephthalate”. In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed, capítulo 11, Chichester, John Wiley and Sons.

- OKADA, A., USUKI, A., 2006, “Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 291, pp. 1449–1476.
- 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*, v. 54, pp. 213-226.
- UTHIRAKUMAR, P., NAHM, K.S., HAHN, Y.B., LEE, Y.S., 2004, “Preparation of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Using a New Radical Initiator-Montmorillonite Hybrid Via *In Situ* Intercalative Polymerization”, *European Polymer Journal*, v. 40, pp. 2437–2444.
- UTRACKI, L.A., KAMAL, M.R., 2002, “Clay-Containing Polymeric Nanocomposites”, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 27, n. 1C, pp. 43-67.
- ZENG, C., LEE, L.J., 2001, “Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by *In-Situ* Polymerization”, *Macromolecules*, v. 34, n. 12, pp. 4098-4103.
- ZENG, Q.H., WANG, D.Z., YU, A.B., LU, G.Q., 2002, “Synthesis of Polymer–Montmorillonite Nanocomposites by *In Situ* Intercalative Polymerization”, *Nanotechnology*, v. 13, pp. 549-553.
- ZHONG, Y., ZHU, Z., WANG, S-Q., 2005, “Synthesis and Rheological Properties of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposite”, *Polymer*, v. 46, pp. 3006-3013.

## 2

# Compósitos, Nanocompósitos e Cargas

## 2.1

### Materiais Compósitos

Materiais compósitos são formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz) que possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades mecânicas que não podem ser adquiridas por nenhum dos componentes atuando isolados, devido à presença de uma interface entre os dois. Entende-se aqui que a interface é uma superfície formada por uma fronteira comum entre o reforço e a matriz, que se encontram em contato, e que permite a transferência de carga entre tais componentes. Materiais compósitos possuem características exclusivas que não são encontradas por nenhum dos componentes que o constituem (KIM e MAI, 1998).

Na natureza, materiais compósitos existem há milhões de anos. Madeira, bambu e osso são apenas alguns exemplos da ocorrência natural destes materiais. A madeira é um compósito fibroso que consiste de fibras de celulose em uma matriz de lignina. As fibras de celulose possuem alta resistência à tensão, mas são muito flexíveis, enquanto a matriz de lignina fornece rigidez ao material e une as fibras, protegendo-as. O osso consiste de uma mistura de fibras curtas e flexíveis de colágeno fixadas em uma matriz mineral de apatita, formando um compósito que suporta o peso dos vários membros do corpo (CHAWLA, 1987). Pode-se dizer que os materiais compósitos fabricados pelo homem também apresentam um longo histórico de uso. Sua origem precisa é desconhecida; porém, ao longo da história, existem diversas referências a alguma forma

de compósito. Talvez, uma das primeiras evidências de um material compósito fabricado pelo homem tenham sido os tijolos de barro reforçados com palha, feitos pelos israelitas. Já os antigos egípcios usaram madeira compensada, quando perceberam que a madeira poderia ser rearranjada de modo a obter maior resistência à expansão térmica e ao inchamento causado pela absorção de umidade. Espadas e armaduras medievais foram construídas com camadas de diferentes metais. A tecnologia de fabricação de materiais compósitos progrediu dos tijolos reforçados com palha para compósitos produzidos, principalmente, a partir de matrizes poliméricas reforçadas com fibras, empregadas em aviões e materiais esportivos, por exemplo (JONES, 1999).

Pela escolha adequada de uma combinação de materiais para a matriz e para o reforço, as indústrias podem obter produtos sob medida, conferindo determinadas propriedades a um produto, de modo a satisfazer as demandas para um uso específico. A fabricação de produtos sob medida é possível, pois se bem projetados, os materiais compósitos exibem as melhores propriedades dos seus constituintes, além de propriedades que nenhum dos constituintes possui (JONES, 1999).

Alguns tipos mais comuns de materiais compósitos são (JONES, 1999):

- Fibrosos, que consistem de uma matriz reforçada por fibras;
- Laminados, constituído por camadas de diversos materiais;
- Particulados, que consistem de uma matriz reforçada por partículas;
- A combinação de alguns ou dos três tipos citados acima.

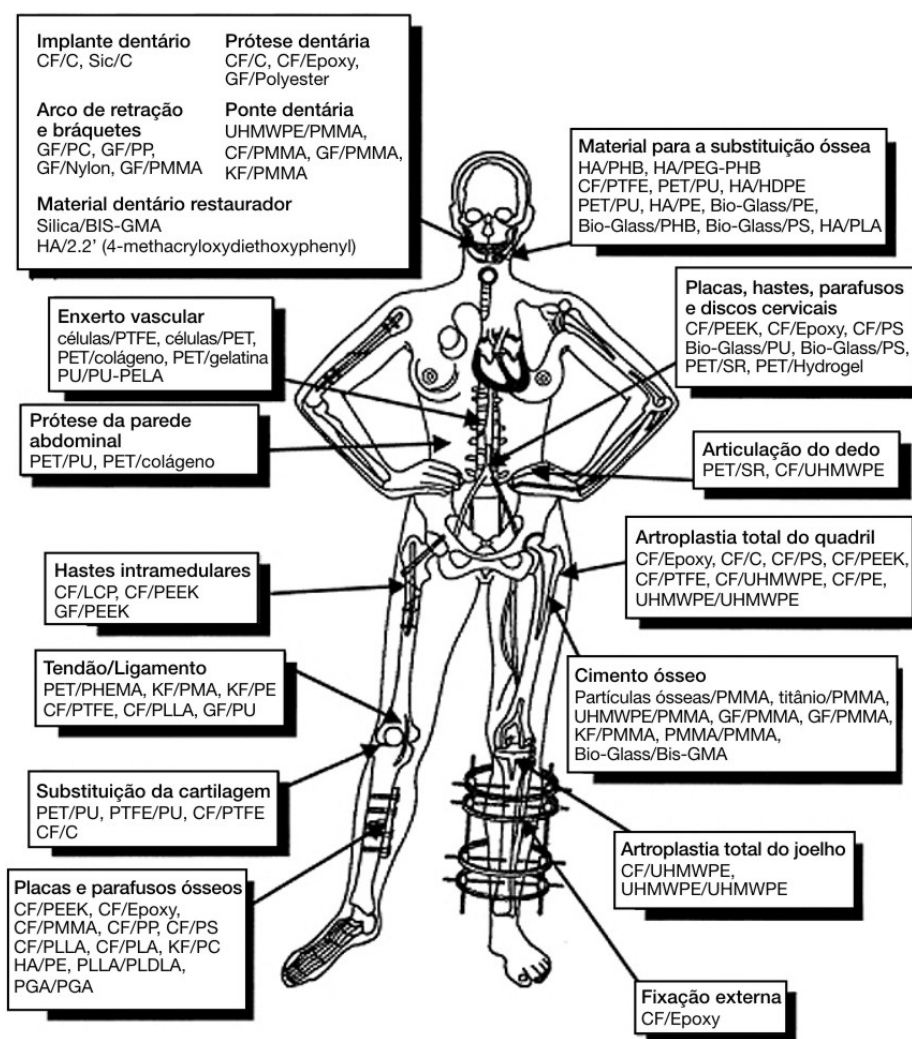
Desde as últimas décadas, os polímeros se destacaram significativamente e substituíram muitos materiais convencionais em diversas aplicações. Com os materiais compósitos não foi diferente. Matrizes poliméricas são as mais empregadas, graças às vantagens que os polímeros oferecem em relação aos materiais convencionais, como as facilidades de processamento, produção e redução de custo. Na maioria das aplicações, as propriedades dos polímeros são modificadas usando fibras e materiais particulados, para adequá-las aos requisitos solicitados pelo mercado (SAHEB e JOG, 1999).

A fibra de vidro foi o primeiro tipo de fibra utilizada como reforço. Em seguida surgiram as fibras de boro, carbono, alumina e carbetto de silício, como reforços de matrizes cerâmica, metálica e polimérica. Compósitos reforçados com fibras têm se destacado mais do que os outros tipos de compósitos pelo simples fato de que a maioria dos materiais é mais resistente e rígido na forma de fibras do que em outras formas (CHAWLA, 1987). As maiores vantagens que os materiais compósitos possuem sobre

os materiais convencionais de engenharia (como cobre, aço, alumínio, titânio) são a alta resistência e o alto módulo de elasticidade, aliados à leveza. Estas propriedades possuem importantes implicações nas aplicações dos materiais compósitos, pois são muito desejadas na aeronáutica e na indústria espacial, por exemplo. A economia gerada pela redução do peso ao utilizar materiais compósitos é diretamente convertida em economia de combustível, tornando o funcionamento de um avião ou de um ônibus espacial mais econômico. Porém, uma grande desvantagem destes compósitos é o alto custo das fibras, quando comparadas com os reforços de aço ou alumínio (CHOO, 1990).

A primeira aplicação importante dos compósitos foi na indústria espacial, em que o peso é tão importante que são sempre procurados materiais mais leves e a utilização de menor quantidade de material com melhor resistência que os antigos. Na indústria esportiva materiais tradicionais estão sendo substituídos por compósitos: raquetes de tênis, varas de pesca, tacos de golfe e caiaques são alguns exemplos (GERSTLE, 1985). Materiais compósitos poliméricos também são muito utilizados como biomateriais em aplicações biomédicas. Exemplos da aplicação de diferentes compósitos poliméricos em todo o corpo humano estão ilustrados na Figura 2.1 (RAMAKRISHNA *et al.*, 2001).

Um grande número de polímeros é usado em várias aplicações biomédicas, pois se encontram disponíveis em uma ampla variedade de composições, propriedades e formas (sólidos, fibras e géis), além de poderem ser rapidamente obtidos em formas e estruturas complexas. Contudo, polímeros costumam ser muito flexíveis e frágeis para determinadas exigências mecânicas (como implante ortopédico); costumam absorver líquido e inchar, liberar produtos indesejáveis (monômero e plastificante) dependendo da aplicação; e, em alguns casos, o processo de esterilização pode afetar suas propriedades. Desta forma, compósitos poliméricos proporcionam uma escolha alternativa para suprir várias deficiências dos polímeros puros. Polímeros reforçados com fibras apresentam simultaneamente baixo módulo de elasticidade e alta resistência; por isso, são adequados para aplicações ortopédicas. Além disso, não apresentam corrosão ou falha por fadiga, como as ligas metálicas, nem baixa tenacidade, como os materiais cerâmicos (RAMAKRISHNA *et al.*, 2001).



**Figura 2.1:** Diversas aplicações de biomateriais compostos poliméricos no corpo humano, onde: **CF:** fibras de carbono, **C:** carbono, **GF:** fibras de vidro, **KF:** fibras de kevlar, **PMMA:** poli(metacrilato de metila), **PS:** polisulfona, **PP:** polipropileno, **UHMWPE:** polietileno de altíssima massa molar, **PLDLA:** poli(L-co-D,L-ácido láctico), **PLLA:** poli(L-ácido láctico), **PGA:** ácido poliglicólico, **PC:** policarbonato, **PEEK:** poli(éter éter cetona), **HA:** hidroxiapatita, **PMA:** poli(acrilato de metila), **BIS-GMA:** bisfenol A glicidil metacrilato, **PU:** poliuretano, **PTFE:** poli(tetraflúor etileno), **PET:** poli(tereftalato de etileno), **PEA:** poli(acrilato de etila), **SR:** borracha de silicone, **PELA:** copolímero em bloco de ácido láctico e poli(etileno glicol), **LCP:** polímero líquido cristalino, **PHB:** poli(hidróxi butirato), **PEG:** poli(etileno glicol), **PHEMA:** poli(20-metacrilato de hidróxi etila) (RAMAKRISHNA *et al.*, 2001).



Os compósitos revolucionaram diversos setores industriais com as vantagens que proporcionam, quando comparados aos materiais convencionais. Mesmo com o surgimento dos nanocompósitos e as vantagens trazidas por esse tipo de material, não se pode considerar os materiais compósitos ultrapassados, uma vez que ainda possuem um papel importante na sociedade, sendo utilizados em uma vasta gama de aplicações.

## 2.2

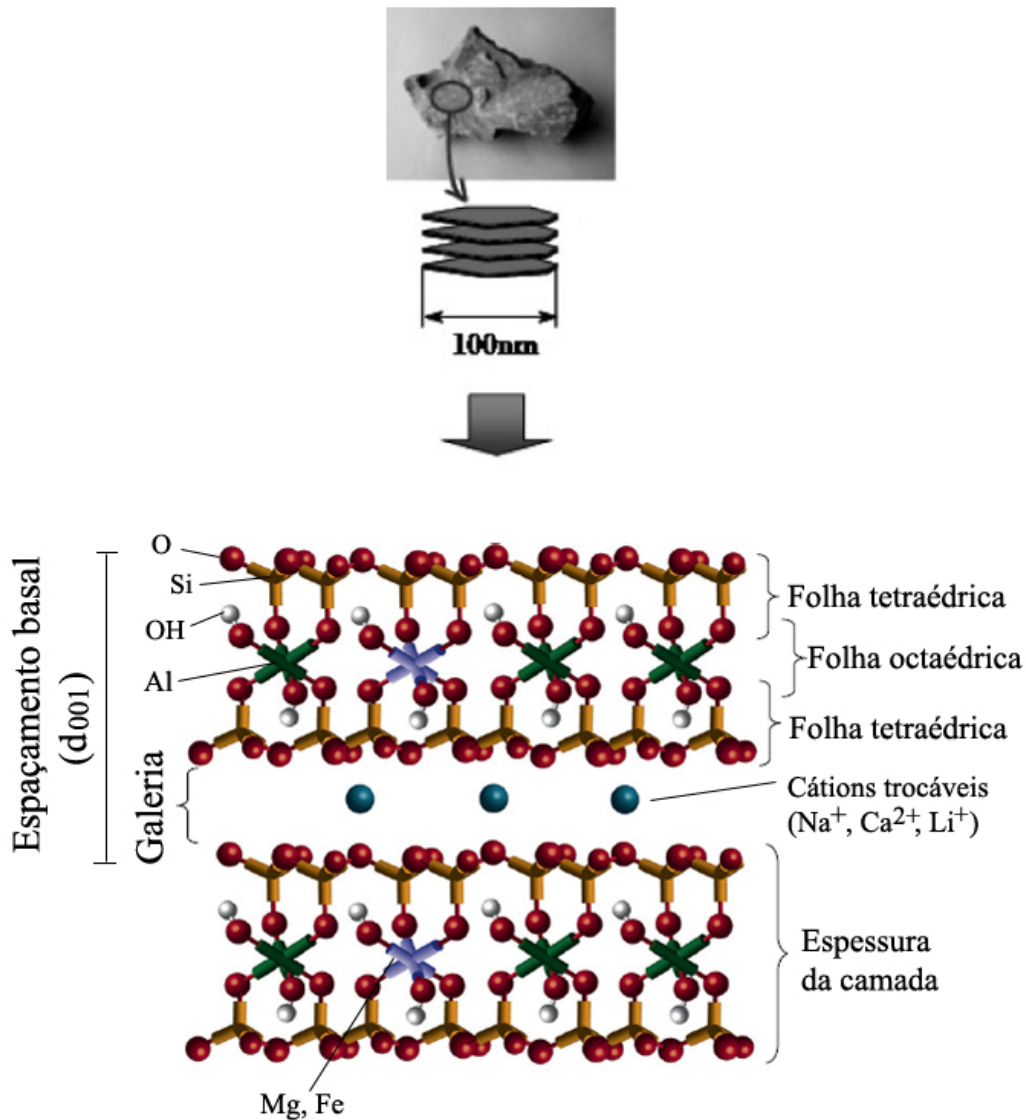
### Argilas

#### 2.2.1. Estrutura das Argilas

As argilas mais utilizadas como reforço em compósitos e nanocompósitos são as bentonitas organicamente modificadas. Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina, composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas (silicatos lamelares) (PAIVA *et al.*, 2008). Hectorita, saponita e montmorilonita (MMT) são os tipos mais comuns de esmectitas usadas para a obtenção de nanocompósitos, sendo a MMT a mais comum (HUSSAIN *et al.*, 2006).

A MMT é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é  $M^{+1}_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$  (onde  $M^{+1}$  representa um cátion monovalente e  $x$  representa o grau de substituição isomórfico). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 0,1  $\mu m$  a 2  $\mu m$ , com tamanho médio de 0,5  $\mu m$  e formato de placas ou lâminas empilhadas formando os tactóides. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas, como ilustrado na Figura 2.2. As lamelas da MMT apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação, quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais (largura) podem variar de 30 nm a alguns micrômetros, o que resulta em uma elevada razão de aspecto (razão entre a largura e a espessura), podendo atingir aproximadamente 1000 (PAIVA *et al.*, 2008). Porém, este valor somente é alcançado quando as camadas da argila estão bem dispersas

na matriz polimérica, sem haver quebra. A quebra das camadas da argila durante o processo de mistura sob altas taxas de cisalhamento resulta em razão de aspecto entre 30-300 (HUSSAIN *et al.*, 2006).



**Figura 2.2:** Estrutura em camadas da MMT (PAUL e ROBESON, 2008; OKADA e USUKI, 2006).

O empilhamento das camadas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals. Entre essas camadas existem espaçamentos denominados galerias, nas quais residem cátions trocáveis (que podem ser trocados, de forma reversível, por outros cátions) como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> (representados na Figura 2.2), fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por

substituições isomórficas de cátions de maior valência por outro de menor valência que ocorrem no reticulado, como, por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na MMT estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA *et al.*, 2008). O teor de cátions trocáveis, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila (meq/100 g), é chamado de capacidade de troca de cátions (CTC). A MMT possui moderada carga negativa superficial e elevada capacidade de troca de cátions, que varia de 80 a 150 meq/100 g.

Outras propriedades da MMT são: elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ; elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial; propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas; elevada resistência a solventes e elevada estabilidade térmica, necessária aos processos de polimerização e de extrusão (PAIVA *et al.*, 2008). Um ponto importante que deve ser apontado quanto à área específica da MMT é que os valores de  $750\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$  são as áreas específicas máximas calculadas para uma MMT “teórica”. Não é comum, nem fácil, encontrar as características necessárias para obter essa área específica em bentonitas. Contudo, valores superiores a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  são obtidos na MMT tratada por um processo denominado pilarização, que é feito para conferir microporosidade no sólido lamelar (COELHO *et al.*, 2007).

Quando as lamelas individuais da MMT são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que então são separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível. A diferença no inchamento entre a MMT sódica e a MMT cálcica deve-se à força de atração entre as camadas, que é maior na presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida. O cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja então adsorvida (SILVA E FERREIRA, 2008).

Assim, devido a todas essas características, a MMT é muito utilizada para a preparação de nanocompósitos, principalmente devido à disponibilidade natural, ao baixo custo, às pequenas dimensões das lamelas, ao fato de poderem ser dispersas em camadas individuais, à elevada capacidade de troca de cátions e à capacidade de inchamento em água, que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos

utilizados na síntese seja rápida e na maioria das vezes completa (PAIVA *et al.*, 2008). Um dos compostos orgânicos mais empregados na organofilização das MMTs é o sal de amônio quaternário.

### 2.2.2. Sais de Amônio Quaternário

Os cátions orgânicos normalmente utilizados para a substituição dos cátions inorgânicos nas galerias das argilas são obtidos a partir de sais de amônio quaternário (surfactantes) de cadeias longas. Esses sais representam o estado final na alquilação do nitrogênio de aminas, em que quatro grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio. A carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio (MORRISON e BOYD, 1996).

As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos, que são misturas de ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos, extraídos de óleos e gorduras naturais como sebo (*tallow*), coco e dendê (PAIVA *et al.*, 2008).

Por intermédio de troca catiônica, os cátions de sais de amônio quaternário tornam a argila organofílica (hidrofóbica), pois, devido à carga negativa originada na lamela da argila, a extremidade hidrofílica catiônica da molécula do sal de amônio quaternário é atraída preferencialmente pela superfície da lamela, enquanto a extremidade hidrofóbica de hidrocarboneto se afasta da superfície, facilitando a interação com polímeros, monômeros ou solventes orgânicos (GIANNELIS *et al.*, 1999). O tipo de sal empregado para modificação da argila tem influência na afinidade com o tipo de polímero, em função da polaridade do mesmo. Ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares, enquanto argilas com menor polaridade são mais adequadas para polímeros apolares (PAIVA *et al.*, 2008). Alguns exemplos de sais de amônio quaternário usados para preparação de argilas organofílicas estão listados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Exemplos de sais de amônio quaternário usados no preparo de argilas organofílicas (PAIVA *et al.*, 2008).

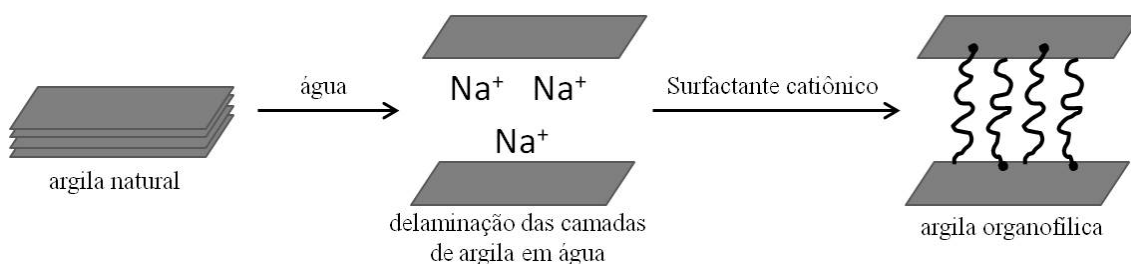
Sal de Amônio Quaternário	Fórmula Química
<i>Haleto de diestearil dimetil amônio</i>	$[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+]\text{X}^-$
<i>Haleto de dialquil dimetil amônio</i>	$[(\text{CH}_3)_2\text{R}_2\text{N}^+]\text{X}^-$
<i>Haleto de alquil benzil dimetil amônio</i>	$[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{RN}^+]\text{X}^-$
<i>Haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio</i>	$[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{RN}^+]\text{X}^-$
<i>Haleto de alquil trimetil amônio</i>	$[(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+]\text{X}^-$
<i>Haleto de cetil trimetil amônio</i>	$[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{X}^-$

### 2.2.3. Argilas Organofílicas

O trabalho pioneiro de obtenção de argilas organofílicas foi feito no final da década de 1940 por JORDAN (1949), que investigou os fatores envolvidos na preparação de bentonitas organofílicas (hidrofóbicas) pela reação de uma bentonita natural hidrofílica com vários sais de amônio quaternário.

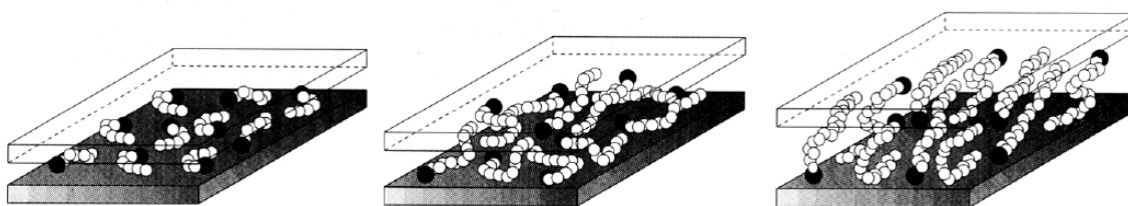
Para a obtenção de argilas organofílicas, normalmente é realizada uma reação de troca catiônica que, de um modo geral, consiste em dispersar a argila em água, adicionar o sal de amônio quaternário previamente dissolvido e manter essa mistura sob agitação por um determinado período. Em seguida, a argila é lavada para retirar o excesso de sal que não reagiu e o material obtido é filtrado, seco e moído. Na Figura 2.3 encontra-se ilustrado um esquema da síntese de argilas organofílicas pela troca catiônica (PAIVA *et al.*, 2008). As condições de preparo podem ser as mais variadas para a obtenção das argilas organofílicas, podendo ser empregada tanto temperatura ambiente (TSENG *et al.*, 2002; ZHONG *et al.*, 2005) quanto aquecimento (BOUANANI *et al.*, 2008; QIAN *et al.*, 2007), durante poucos minutos (OKADA e USUKI, 1995) ou durante muitas horas (ZENG e LEE, 2001; LAN *et al.*, 1995). HWU *et al.* (2004) testaram quatro solventes no preparo de MMTs organofílicas e obtiveram diferentes valores para o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) e para a temperatura de decomposição das MMTs, concluindo que o solvente empregado afeta a síntese da MMT organofílica. Outros procedimentos de preparação de argilas organofílicas são descritos em inúmeros trabalhos

(MESSERSMITH e GIANNELIS, 1995; YANO *et al.*, 1993; TSENG *et al.*, 2002; ZENG *et al.*, 2002; LEITE *et al.*, 2006), sendo todos bem sucedidos.



**Figura 2.3:** Síntese de argila organofílica por meio da troca catiônica (adaptado de PAIVA *et al.*, 2008).

A substituição dos cátions inorgânicos pelos cátions orgânicos nas superfícies das galerias das argilas é feita para reduzir a energia superficial, tornando-a compatível com os polímeros orgânicos; ou seja, tornando-a organofílica. A operação tem ainda o objetivo de expandir as galerias da argila, facilitando a penetração do monômero ou do polímero. O número de cátions orgânicos que cabe nas galerias depende da densidade de carga da argila e da CTC. De um modo geral, quanto mais longo é o comprimento da cadeia do cátion de sal de amônio quaternário, maior será a distância que as camadas da argila serão forçadas a se separarem (LEBARON *et al.*, 1999). Este comportamento está ilustrado na Figura 2.4, que mostra a diferença no espaçamento basal ( $d_{001}$ ) da MMT, de acordo com o comprimento da cadeia do surfactante.



**Figura 2.4:** Aumento no espaçamento basal, variando-se o comprimento da cadeia do surfactante (VAIA *et al.*, 1994).

Assim, uma maneira de identificar a obtenção de uma argila organofílica é pela determinação do espaçamento basal. O aumento no espaçamento basal de uma argila modificada por um cátion orgânico em relação ao espaçamento basal de uma argila

natural caracteriza a formação da argila organofílica. LEITE *et al.* (2006) comprovaram a formação de uma argila organofilizada com o sal brometo de cetil trimetil amônio, pois esta apresentou um espaçamento basal de 1,8 nm, enquanto que a bentonita natural apresentou um espaçamento basal de 1,3 nm. CHANG e PARK (2001) organofilizaram uma MMT sódica com os sais brometo de dodecil trimetil amônio e cloreto de hexadecil amônio e obtiveram os espaçamentos basais de 1,685 nm e de 2,596 nm, respectivamente. O resultado obtido comprovou que o sal contendo a maior cadeia alquílica gerou um maior espaçamento entre as camadas da MMT organofílica.

Um estudo interessante apresenta a diferença entre os espaçamentos basais de diversas MMTs. Uma MMT sódica foi modificada com diferentes tipos de cátions de amônio quaternário. Os espaçamentos basais das MMTs organofílicas obtidas e da MMT sódica foram determinados e estão apresentados na Tabela 2.2. Pelos valores encontrados, concluiu-se que foram obtidas MMTs organofílicas, uma vez que todos os espaçamentos basais foram maiores do que o valor encontrado para a MMT sódica ( $d_{001} = 1,21$  nm). Além disso, em concordância com outros trabalhos, foi possível constatar que os espaçamentos basais das MMTs dependem do tamanho do cátion intercalado, já que os cátions de amônio com as cadeias mais curtas apresentaram os menores espaçamentos basais (TMA – tetrametil amônio,  $d_{001} = 1,38$  nm), enquanto os cátions de amônio com as cadeias mais longas apresentaram os maiores espaçamentos basais (DMDO – dimetil dioctadecil amônio - e OBDM - octadecil benzil dimetil amônio,  $d_{001} = 2,35$  e  $2,52$  nm, respectivamente) (MORARU, 2001).

**Tabela 2.2:** Espaçamentos basais das MMTs sódica e organofílicas (MORARU, 2001).

<b>Cátion de amônio quaternário</b>	<b>Fórmula química</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>
Na <sup>+</sup>	-	1,21
TMA	$[(CH_3)_2N(CH_3)_2]^+$	1,38
HDA	$[C_{16}H_{33}NH_3]^+$	1,64
HTDA	$[C_{16}H_{33}NH_2(CH_2)_3NH_3]^{2+}$	1,68
HTBA	$[C_{16}H_{33}N(CH_2-CH=CCl-CH_3)_3]^+$	1,92
OBDM	$[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+$	2,35
DMDO	$[(CH_3)_2N(C_{18}H_{37})_2]^+$	2,52

A escolha de um cátion orgânico apropriado para a troca catiônica é importante, já que sua estrutura química também pode determinar a compatibilidade entre a argila e o polímero ou o monômero. A semelhança entre a estrutura do cátion orgânico e do monômero pode resultar em uma interação mais forte entre ambos e levar a um melhor inchamento da argila. Estudos experimentais (DOH e CHO, 1998; QI *et al.*, 2005; FU e QUTUBUDDIN, 2001) mostraram que a estrutura e as propriedades do surfactante usado para a obtenção da MMT organofílica desempenham um importante papel na determinação das propriedades finais dos nanocompósitos de polímero/argila. Os autores utilizaram surfactantes que continham um grupo benzila na estrutura, semelhante ao estireno, para a obtenção da MMT organofílica usada no preparo de nanocompósitos de poliestireno/MMT (PS/MMT). DOH e CHO (1998) utilizaram o cátion dimetil benzil amônio para obtenção da MMT organofílica e prepararam nanocompósitos de PS que apresentaram maior temperatura de decomposição que o PS puro. FU e QUTUBUDDIN (2001) obtiveram nanocompósitos de PS que apresentaram maiores módulos dinâmicos a partir da MMT organofílica com o sal cloreto de vinil benzil dimetil dodecil amônio. QI *et al.* (2005) utilizaram o sal brometo de benzil dimetil octadecil amônio no preparo da MMT modificada e obtiveram nanocompósitos de PS apresentando melhor estabilidade térmica.

ZENG e LEE (2001) mostraram que a compatibilidade dos iniciadores e dos monômeros usados na polimerização dos nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)/MMT (PMMA/MMT) e de PS/MMT com a superfície da argila afetaram significativamente a sua dispersão. Ao introduzir grupos polimerizáveis na superfície das camadas, ocorreu uma melhora significativa na dispersão da argila, comprovando as interações da superfície da argila com o monômero e o iniciador.

Além dos sais de amônio quaternário, outros compostos orgânicos também são utilizados para modificar as argilas. Porém, tais compostos ainda não possuem o mesmo grau de avanço alcançado com os sais de amônio quaternário na modificação das argilas.

MMTs tratadas com sais de imidazol apresentaram melhor estabilidade térmica e maior dispersão na matriz polimérica, quando comparadas com as MMTs tratadas com sais de amônio quaternário (AWAD *et al.*, 2004; ABATE *et al.*, 2008; DAVIS *et al.*, 2002; BOTTINO *et al.*, 2003). DAVIS *et al.* (2002) sintetizaram nanocompósitos com MMT modificada com sal de amônio quaternário e com sal de imidazol e obtiveram um nanocompósito preto e quebradiço ao utilizar a MMT com sal de amônio, devido à



degradação do sal quando submetido a elevadas temperaturas de processamento. De um modo geral, a principal limitação das argilas organofílicas é justamente a baixa estabilidade térmica relativa à alta temperatura de fusão de diversos polímeros (YANO *et al.*, 1993). Esses resultados são promissores em relação a possíveis aplicações dos sais de imidazol para preparação de nanocompósitos de polímero/silicato resistentes a altas temperaturas.

## **2.3.**

### **Nanocompósitos de Polímero/Argila**

#### **2.3.1. Introdução**

Cerca de vinte anos atrás, o termo “nanocompósito” não era muito empregado. Em seu lugar, os termos “híbrido” e “compósito molecular” eram utilizados. A palavra “nanocompósito” apareceu em um artigo científico na área de polímeros pela primeira vez em 1990, quando carros equipados com peças fabricadas a partir de nanocompósitos de polímero/argila passaram a ser fabricados e vendidos (OKADA e USUKI, 2006).

A origem dos nanocompósitos de polímero/argila começou com a criação do nanocompósito de nylon 6/argila desenvolvido em 1986 nos Laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota. Certo dia, o Dr. Kamigaito, diretor do Laboratório de Pesquisa, quebrou um antigo fóssil e achou que o cheiro lembrava maresia. Ele imaginou que tal odor era proveniente de compostos orgânicos, como os aminoácidos derivados de animais extintos, e ficou surpreso com a estabilidade dos frágeis compostos orgânicos no mineral. A partir desta descoberta, Dr. Kamigaito se inspirou em pesquisar o que aconteceria se um polímero com grupamentos de aminoácidos fossem intercalados em argilas minerais. Este foi o ponto de partida para a pesquisa dos nanocompósitos de nylon 6/argila (KAWASUMI, 2004).

A descoberta da intercalação da MMT Na<sup>+</sup> pelo  $\alpha,\omega$ -aminoácido para a obtenção da MMT organofílica foi de suma importância, já que este ácido age como catalisador na polimerização com abertura de anel da  $\epsilon$ -caprolactama. Após esta descoberta, os pesquisadores estudaram o inchamento da MMT organicamente modificada pelo monômero  $\epsilon$ -caprolactama fundido, seguido da polimerização pela abertura do anel do

$\epsilon$ -caprolactama para a obtenção de nanocompósitos de nylon-6 (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Os nanocompósitos de nylon 6 apresentaram importantes melhorias nas propriedades mecânicas, térmica e de barreira a gases com uma carga de apenas 4,2% p/p de MMT. Na Tabela 2.3 são mostrados valores de propriedades mecânicas e térmica deste nanocompósito junto com as propriedades de um compósito convencional de nylon 6 e de um nylon 6 sem carga. Pela Tabela 2.3 é possível observar que o módulo de elasticidade dobrou, a resistência à tração aumentou mais de 50%, a resistência ao impacto aumentou cerca de 20% e a temperatura de distorção térmica aumentou 87 °C em relação ao nylon-6. Além disso, a taxa de absorção de água no nanocompósito foi reduzida em 40%, se comparada com as taxas do compósito comum e do nylon 6. Também foi demonstrado que os nanocompósitos de nylon 6 apresentaram melhores estabilidade dimensional, barreira a gases e retardância à chama (LEBARON *et al.*, 1999; KATO e USUKI, 2000; OKADA e USUKI, 1995). Rapidamente os nanocompósitos de polímero/argila levaram ao desenvolvimento de uma nova área de pesquisa: a dos materiais nanocompósitos.

**Tabela 2.3:** Propriedades mecânicas e térmica do nanocompósito de nylon 6/MMT (LEBARON *et al.*, 1999; OKADA e USUKI, 1995).

Espécie	MMT (% p/p)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Temperatura de distorção térmica (°C) a 18,5 kg/cm <sup>2</sup>	Taxa de absorção de água (23°C, 1 dia)
Nanocompósito	4,2	107	2,1	2,8	152	0,51
Compósito	5,0	61	1,0	2,2	89	0,90
Nylon 6 puro	0	69	1,1	2,3	65	0,87

Em 1990, o primeiro produto comercializado a partir de nanocompósito de polímero/argila foi uma peça empregada em motores de automóveis. Utilizando nanocompósito de nylon 6/MMT, foi possível reduzir 25% do peso do produto, quando comparado com o mesmo produto obtido a partir do nylon 6 reforçado com fibra de vidro (KAWASUMI, 2004).

As cargas em escala nanométrica utilizadas como reforços apresentam diversas formas e tamanhos. De um modo geral, esses materiais são classificados pela geometria, existindo três classes principais: particulados, lamelares e fibrosos. O negro de fumo, as

nanopartículas de sílica e de BaSO<sub>4</sub> podem ser classificados como agentes de reforço nanoparticulados, enquanto que as nanofibras e os nanotubos de carbono são exemplos de materiais fibrosos. Quando a carga possui espessura nanométrica e uma estrutura em camadas com uma elevada razão de aspecto, é classificado como uma nanocarga lamelar (como os argilosilicatos) (HUSSAIN *et al.*, 2006).

O aumento nos módulos de elasticidade de um compósito de nylon 6 com fibras de vidro e de um nanocompósito de nylon 6 com argila foram comparados em relação ao módulo de elasticidade da matriz polimérica pura. Observou-se que foi necessário utilizar aproximadamente 3 vezes mais massa de fibras de vidro do que de MMT para triplicar o módulo de elasticidade em relação ao módulo do nylon 6 puro. Assim, o nanocompósito apresenta uma vantagem sobre o compósito em relação à leveza. Além disso, se as lamelas da MMT se encontrarem alinhadas no mesmo plano da amostra, o reforço será distribuído homogeneamente em todas as direções do plano, enquanto que as fibras somente reforçam ao longo de um único eixo, em direção ao seu comprimento (PAUL e ROBESON, 2008).

O pequeno tamanho das cargas nanométricas permite que estas não criem grandes concentrações de tensão na matriz, além de permitir uma excepcional área específica elevada nos nanocompósitos. Devido à grande área específica das cargas, os nanocompósitos apresentam várias interfaces entre os constituintes das diferentes fases misturadas no material. Assim como é definida nos compósitos convencionais, a interface é o início da região da carga em que as propriedades diferem daquelas da carga e termina na parte da matriz onde as propriedades se tornam iguais às do seio da matriz. Porém, ao contrário dos materiais nanocompósitos, nos compósitos convencionais as interfaces constituem uma concentração volumétrica muito menor do material. Além das propriedades individuais dos componentes em um nanocompósito, as interfaces desempenham um importante papel em aumentar ou limitar as propriedades gerais do material. Logo, controlando o grau de interação entre o polímero e a carga, as propriedades do nanocompósito podem ser controladas (AJAYAN *et al.*, 2003).

Com o surgimento dos nanocompósitos, uma enorme gama de oportunidades surgiu para superar as limitações dos compósitos poliméricos convencionais. Apesar de alguns compósitos reforçados com nanopartículas (como negro de fumo e sílica) serem usados há mais de um século, a pesquisa e o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos aumentaram muito nos últimos anos devido ao importante desenvolvimento

no processamento *in situ* dos nanocompósitos, levando a excepcionais combinações de propriedades alcançadas (AJAYAN *et al.*, 2003), podendo ser citadas:

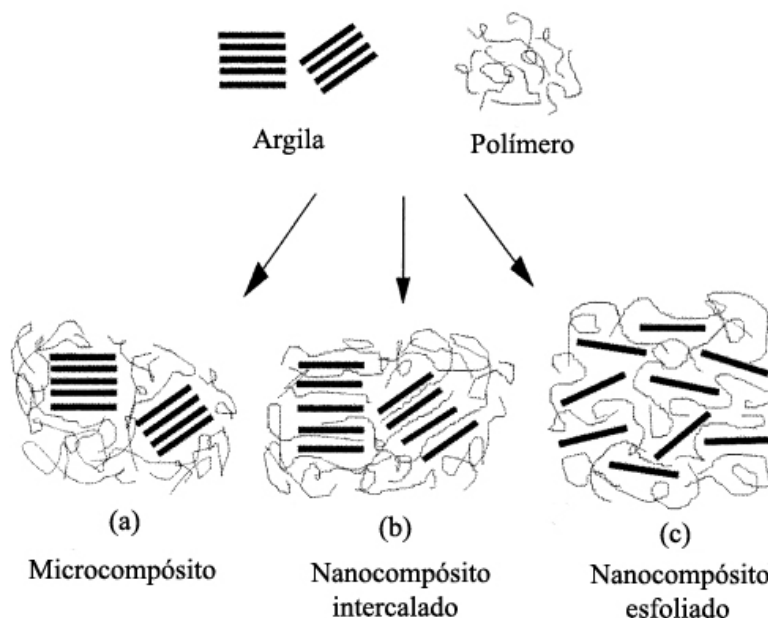
- Térmica: aumento na resistência térmica, maior temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), redução do coeficiente de expansão térmica;
- Mecânica: aumento no módulo de elasticidade, resistência, tenacidade, alongamento (em alguns casos);
- Química: melhor resistência a solventes e à umidade;
- Elétrica: aumento na condutividade elétrica, menor resistividade (dependendo das nanopartículas);
- Barreira: redução da permeabilidade a gases e a líquidos, redução na passagem de umidade;
- Óptica: maior transparência;
- Outras: melhor resistência à abrasão, menor contração, melhor retardância à chama.

Como os nanocompósitos de polímero/argila alcançam as mesmas propriedades dos compósitos, mas com uma fração volumétrica de reforço muito menor, dispensam o uso de técnicas de fabricação com custos elevados e inconvenientes, comuns aos polímeros reforçados com fibras ou reforços minerais micrométricos. Ao invés destas técnicas, os nanocompósitos podem ser processados por meio de técnicas como extrusão, injeção e vazamento, normalmente utilizadas para obtenção de polímeros convencionais (sem reforço). Além disso, os nanocompósitos são adaptáveis a formas de filmes e fibras. Contudo, não é qualquer mistura física de um polímero com um silicato (ou um material inorgânico em geral) que forma um nanocompósito. Muitas vezes, a separação em fases discretas e a aglomeração das partículas pode ocorrer, acarretando a redução da resistência e a produção de materiais fracos (GIANNELIS, 1996).

### **2.3.2. Estrutura dos Nanocompósitos e Técnicas de Caracterização**

Dependendo da natureza dos componentes empregados (argilossilicatos, cátion orgânico e matriz polimérica) e do método de preparação, diferenças importantes nas propriedades do nanocompósito podem ser observadas. Três tipos principais de

nanocompósitos, ilustrados na Figura 2.5, podem ser obtidos quando uma argila é misturada com um polímero (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).



**Figura 2.5:** Esquema dos três principais tipos de nanocompósitos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Quando o polímero não é capaz de intercalar (ou penetrar) as lamelas da argila, um microcompósito é obtido, cujas propriedades são as mesmas de um polímero convencional reforçado com argila organofílica. Tais materiais não podem ser considerados nanocompósitos. Neste tipo de compósito, a argila permanece com as camadas empilhadas, como aglomerados, por toda a matriz polimérica, conforme ilustrado na Figura 2.5 a. Esta dispersão incompleta da fase de reforço inibe o contato ideal entre a superfície do polímero e da argila, criando grandes regiões de polímero puro no compósito (LEBARON *et al.*, 1999).

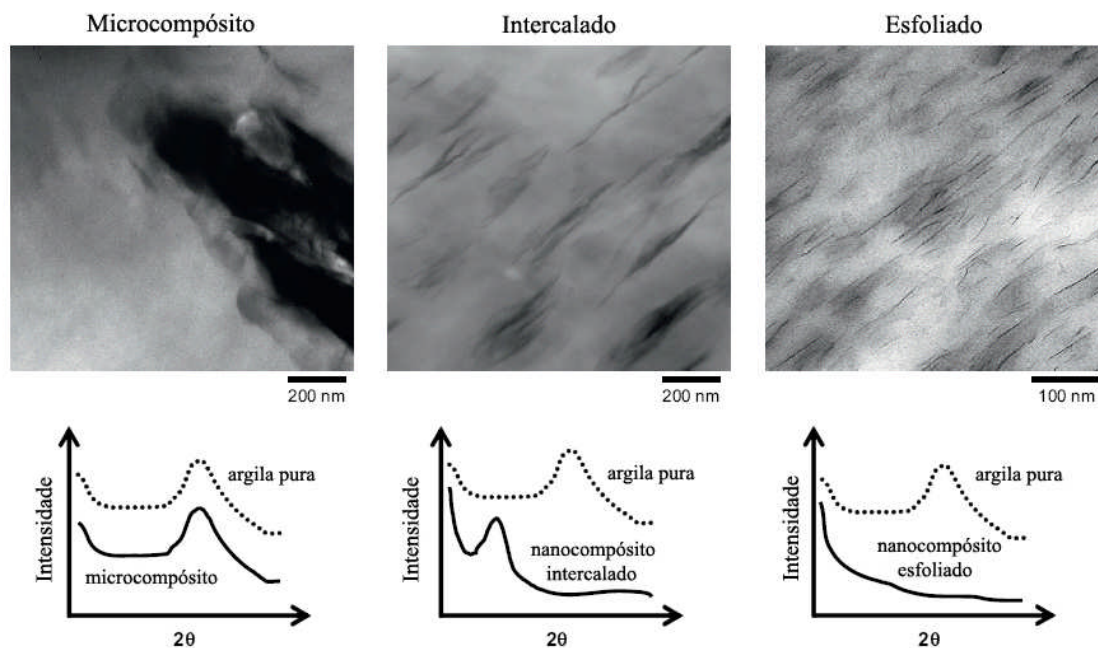
Se as camadas mantiverem um padrão repetitivo de empilhamento das cadeias poliméricas intercaladas entre as camadas da argila, como representado na Figura 2.5 b, então o produto final é chamado de nanocompósito intercalado. Nesse tipo de nanocompósito, a dispersão ainda não é completa, possuindo regiões com muita e com pouca concentração de reforço, devido aos aglomerados de camadas intercaladas com cátions orgânicos e/ou polímeros. Esta dispersão desigual das camadas limita a transferência da tensão por todo o nanocompósito (LEBARON *et al.*, 1999).

Quando as camadas da argila estão separadas umas das outras e uniformemente dispersas na matriz polimérica, como ilustrado na Figura 2.5 c, uma estrutura esfoliada, ou delaminada, é obtida. Para a maioria das aplicações, a completa esfoliação das lamelas da argila é o objetivo desejado no processo de formação dos nanocompósitos, pois desta forma é possível produzir nanocompósitos com o maior aperfeiçoamento das propriedades. Uma dispersão uniforme gera uma ligação interfacial entre as camadas individuais da argila e da matriz polimérica, facilitando a transferência da tensão para o reforço. Isto reduz os pontos fracos, comumente encontrados em compósitos poliméricos convencionais, que eventualmente podem gerar fraturas (HUSSAIN *et al.*, 2006). Contudo, frequentemente, esta morfologia ideal não é alcançada. A completa esfoliação pode não ser obtida, a menos que haja uma boa afinidade entre a argila organofílica e a matriz polimérica (PAUL e ROBESON, 2008). Essa afinidade pode ser melhorada de forma significativa pela escolha da estrutura do surfactante usado na modificação da argila, de modo que apresente a melhor interação possível com as cadeias poliméricas.

As duas técnicas essenciais e complementares empregadas para caracterizar as estruturas dos nanocompósitos são a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Devido à facilidade e à disponibilidade, a técnica de DRX é mais empregada para comprovar a estrutura do nanocompósito e, ocasionalmente, para estudar a cinética da intercalação no estado fundido (VAIA *et al.*, 1995). Pelo monitoramento da posição, da forma e da intensidade das reflexões basais das camadas distribuídas da argila, a estrutura intercalada ou esfoliada do nanocompósito pode ser identificada. A Figura 2.6 ilustra os padrões de DRX das estruturas dos nanocompósitos. No caso dos microcompósitos, espera-se que o difratograma da estrutura seja semelhante ao difratograma obtido para a argila organofílica pura; não existe alteração no pico de difração referente ao espaçamento basal, conforme ilustrado na Figura 2.6. Normalmente, as análises são feitas até uma pequena extensão de ângulos  $2\theta$ , para que nenhum pico da matriz polimérica cristalina seja visualizado, já que estes ocorrem em altos ângulos (PAUL e ROBESON, 2008; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Em um nanocompósito esfoliado, nenhum pico de difração é esperado (como mostra a Figura 2.6), já que não existe um espaçamento regular entre as camadas da argila e as distâncias entre as camadas seriam enormes, maior do que a análise de DRX pode detectar, uma vez que a resolução desta análise diminui em baixos ângulos,

normalmente em torno de  $2\theta < 1^\circ$ , o que equivale a aproximadamente  $d > 8,8$  nm. Em um espaçamento tão grande, a esfoliação reduz a intensidade de espalhamento; então, a análise de DRX não se torna mais informativa. Nos nanocompósitos intercalados, a repetição da estrutura em multicamada é preservada, permitindo que o espaçamento entre as camadas seja determinado. A intercalação das cadeias poliméricas normalmente aumenta o espaçamento entre as camadas em comparação com o espaçamento da argila organofílica pura, levando a uma transferência do pico de difração em direção a menores ângulos  $2\theta$  (como representado na Figura 2.6); ou seja, maior espaçamento basal, indicando que a galeria expandiu. O fato de que existe um pico indica que as camadas não estão esfoliadas (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; UTRACKI e KAMAL, 2002; SINHA RAY e OKAMOTO, 2003; PAUL e ROBESON, 2008).



**Figura 2.6:** Micrografias de MET e difratogramas de DRX dos três principais tipos de nanocompósitos (PAUL e ROBESON, 2008).

Os valores do ângulo e do espaçamento entre as camadas são relacionados de acordo com a Lei de Bragg, representada na Equação 2.1:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação de raios-X (a maioria dos equipamentos usa a radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ );  $d$  é a distância média entre as

camadas da MMT e  $\theta$  é o ângulo de difração (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; UTRACKI e KAMAL, 2002).

Apesar de a análise de DRX oferecer um método conveniente de determinar o espaçamento entre as camadas das argilas na sua forma original e nos nanocompósitos intercalados, pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das camadas da argila ou quaisquer outras não homogeneidades estruturais nos nanocompósitos. Além disso, algumas argilas inicialmente não exibem picos de difração bem definidos. Assim, o alargamento do pico e o decréscimo na intensidade são muito difíceis de serem estudados sistematicamente. Então, conclusões sobre o mecanismo de formação dos nanocompósitos e da sua estrutura baseados somente nos padrões de DRX são incompletos, uma vez que os resultados sozinhos não podem ser usados para descrever adequadamente a dispersão da MMT. Uma maneira mais direta de visualizar a morfologia do nanocompósito é pela análise de MET, que permite um entendimento qualitativo da estrutura interna, da distribuição espacial das várias fases e observações de estruturas defeituosas. Algumas vezes o uso da análise de MET é criticado, já que mostra a morfologia apenas em uma pequena região. Porém, isso pode ser superado obtendo-se micrografias em diferentes magnitudes e de diferentes regiões da amostra, até que uma figura representativa da morfologia seja estabelecida. Além das estruturas intercalada e esfoliada bem definidas, outras organizações intermediárias podem existir, apresentando ao mesmo tempo intercalação e esfoliação. Neste caso, um alargamento do pico de difração é muitas vezes observado. Deve-se então realizar as análises de MET para poder definir toda a estrutura (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; SINHA RAY e OKAMOTO, 2003; PAUL e ROBESON, 2008). A Figura 2.6 apresenta as micrografias da análise de MET dos três principais tipos de estruturas dos nanocompósitos.

Em um estudo muito interessante sobre a importância de caracterizar as amostras pelas duas técnicas (DRX e MET) antes de classificar os nanocompósitos, MORGAN e GILMAN (2003) mostraram que resultados equivocados podem ocorrer quando a amostra é analisada apenas por DRX. Uma amostra sólida de um nanocompósito foi analisada e não apresentou nenhum pico de difração, sugerindo a formação de uma estrutura esfoliada. Entretanto, a análise de MET mostrou a formação de um microcompósito, com a presença de tactóides de MMT não dispersos na matriz. O microcompósito foi macerado e então foi realizada uma nova análise de DRX com a amostra em pó. Desta vez, foi observado um pico de difração para o mesmo ângulo de



difração da MMT organicamente modificada, comprovando a formação do microcompósito. Com esses resultados, os autores mostraram a importância da interpretação conjunta das análises de DRX e de MET e a importância da natureza da amostra para a análise de DRX.

Além das análises de DRX e de MET, outras análises também são realizadas para caracterizar os nanocompósitos. Para a caracterização térmica e para o estudo do comportamento do processo de cura dos nanocompósitos poliméricos, as técnicas mais utilizadas são: calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise termomecânica (TMA), análise dinâmico-mecânica (DMA) e reometria (HUSSAIN *et al.*, 2006). Para estudar as interações entre as camadas da argila, do cátion orgânico e do polímero, a análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fornece importantes informações (UTRACKI e KAMAL, 2002). A ressonância magnética nuclear (RMN) ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) é usada para obter maior informação sobre a superfície química e, de uma forma muito limitada, sobre a dinâmica (grau de dispersão) dos nanocompósitos esfoliados (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003).

## 2.4.

### Nanocompósitos Poliméricos com Diferentes Cargas

Outras nanopartículas, além dos argilossilicatos, também são empregadas para a obtenção de nanocompósitos, visando ao melhoramento de suas propriedades. Entre elas, podem ser citados o dióxido de zircônio, o dióxido de titânio, o sulfato de bário, a alumina, a sílica e a hidroxiapatita.

O dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) possui excelentes propriedades, como elevada resistência à tensão, à fratura e à abrasão, elevada dureza e excelente resistência química. Assim, nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  aparecem como uma opção interessante para serem usadas como cargas em polímeros, visando à obtenção de nanocompósitos com melhor desempenho.

Nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  foram adicionadas como carga em uma matriz de epóxi e os nanocompósitos resultantes apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmica do que a resina epóxi pura. A adição de 8% p/p de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  aumentou a  $T_g$  do nanocompósito em 8%. Este aumento pode ser explicado pela

adsorção do polímero na superfície da nanopartícula de  $ZrO_2$ , que reduz a mobilidade do polímero e modifica a conformação da cadeia polimérica. O módulo de tensão e a resistência à fratura dos nanocompósitos aumentaram com a utilização de uma maior concentração de  $ZrO_2$ . Aumentos maiores do que 37% no módulo de tensão e de 100% na resistência à fratura foram alcançados nos nanocompósitos contendo 10% p/p de  $ZrO_2$  quando comparados com a resina epóxi pura (MEDINA *et al.*, 2008).

Além do aumento da Tg, WANG *et al.* (2010) obtiveram nanocompósitos de PMMA/nano- $ZrO_2$  sintetizados por polimerização *in situ* em massa com melhor estabilidade térmica. Os nanocompósitos apresentaram maior temperatura de degradação do que o PMMA obtido sem carga.

O  $ZrO_2$  também é um material muito atrativo como catalisador ou como suporte catalítico, devido à elevada área específica. Nanocompósitos altamente porosos de  $ZrO_2$  e silicato, apresentando boa resistência mecânica, foram sintetizados. Os nanocompósitos, com uma estrutura porosa capaz de ser modificada de acordo com a aplicação, apresentaram bom desempenho como suporte catalítico (ZHU *et al.*, 2002).

O sulfato de bário ( $BaSO_4$ ) é adequado para diversas aplicações por ser opaco aos raios-X, inerte, apresenta elevada densidade relativa e brancura. Tem sido amplamente utilizado em aplicações industriais como revestimento de papéis, carga em plásticos e resinas sintéticas e pigmento usado em tintas e fibras artificiais. Também é empregado em estudos de biomineralização, identificação molecular e formulações farmacêuticas.

Devido à importância e à ampla variedade de aplicações do  $BaSO_4$ , alguns pesquisadores se interessaram em desenvolver diferentes técnicas de síntese para a melhoria de suas características. Algumas vezes, a aplicação das nanopartículas de  $BaSO_4$  é comprometida por causa da agregação. Assim, SHEN *et al.* (2007) utilizaram diferentes ácidos orgânicos para a síntese de nanopartículas de  $BaSO_4$  com tamanho e morfologia controlados e apresentando boa dispersão. BALA *et al.* (2006) modificaram a superfície das nanopartículas de  $BaSO_4$ , tornando-as hidrofóbicas para facilitar sua dispersão em matrizes poliméricas. No método desenvolvido, o tamanho das partículas pode ser controlado e a propriedade da superfície das nanopartículas pode ser modificada durante a preparação *in situ*.

A adição de  $BaSO_4$  em matrizes poliméricas permitiu melhorar as propriedades térmicas e principalmente mecânicas de compósitos e de nanocompósitos. HAMMER *et al.* (1999) estudaram compósitos de poli(propileno)/elastômero/ $BaSO_4$  e observaram

que a tensão de escoamento e a resistência à tensão aumentaram; porém, abaixo de um determinado tamanho de partícula de BaSO<sub>4</sub> (menores do que 0,7 µm), a agregação se tornou um fator dominante, levando à diminuição de todas as propriedades mecânicas, especialmente da resistência ao impacto. WANG *et al.* (2003) obtiveram compósitos de poli(propileno)/BaSO<sub>4</sub> com aumento na resistência à fratura e no módulo de elasticidade, utilizando-se uma concentração de aproximadamente 25% p/p de BaSO<sub>4</sub>.

Compósitos de poli(tereftalato de butileno)/ poli(tereftalato de etileno) (PBT/PET) carregados com BaSO<sub>4</sub>, cuja superfície foi modificada para se tornar hidrofóbica, apresentaram elevado aumento nas propriedades mecânicas, quando comparados com os compósitos de PBT/PET carregados com BaSO<sub>4</sub>, cuja superfície não foi modificada (LEE *et al.*, 2001). A estabilidade térmica e a taxa de cristalização de nanocompósitos de PET obtidos por polimerização *in situ* foram elevadas com a adição de nanopartículas de BaSO<sub>4</sub> preparadas pela reação do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com o hidróxido de bário (Ba(OH)<sub>2</sub>) no etileno glicol. O grau de dispersão das nanopartículas de BaSO<sub>4</sub> apresentou importante efeito sobre as propriedades térmicas do nanocompósito (QU *et al.*, 2005).

Na área biomédica, o estudo da modificação da formulação do cimento ósseo, com o objetivo de melhorar a mistura dos componentes e de obter melhores propriedades, tem despertado muito interesse nos últimos anos. Compósitos de PMMA/BaSO<sub>4</sub> e de PMMA/ZrO<sub>2</sub>, obtidos por polimerização em suspensão *in situ*, foram sintetizados visando à incorporação do contraste radiográfico (BaSO<sub>4</sub> ou ZrO<sub>2</sub>) *in situ*, de modo a facilitar a mistura dos componentes utilizados na obtenção do cimento ósseo. As formulações do cimento ósseo obtidas utilizando as partículas de PMMA/BaSO<sub>4</sub> e de PMMA/ZrO<sub>2</sub> apresentaram melhor desempenho mecânico do que as formulações em que a adição do contraste radiográfico foi feita separadamente (SANTOS JR *et al.*, 2006; SANTOS JR, 2007). O maior problema associado com as partículas de BaSO<sub>4</sub> é que sua incompleta dispersão forma aglomerados que atuam como locais de grande concentração de tensão e, conseqüentemente, enfraquecem o cimento ósseo. A substituição de micropartículas (com cerca de 1-3 µm) por nanopartículas (com 100 nm) de BaSO<sub>4</sub> melhorou as propriedades mecânicas do cimento ósseo, sem alterar sua composição química. Foi observado um aumento de 41% na deformação no ponto de ruptura, um aumento de 70% no trabalho de fratura e um aumento de 100% na vida útil à fadiga do cimento ósseo nanocompósito, quando

comparado com o cimento ósseo microcompósito convencional (BELLARE *et al.*, 2002; GOMOLL *et al.*, 2008).

Nanocompósitos de hidroxiapatita (HAp) têm sido estudados principalmente para implantes e reparo ósseo. A HAp, o maior constituinte do tecido duro (cartilagem e osso), possui excepcional biocompatibilidade e bioatividade em relação às células ósseas e aos tecidos, provavelmente devido à similaridade com os tecidos duros do corpo. Porém, por ser um material quebradiço, apresenta indesejáveis propriedades mecânicas, se empregada diretamente, e sua aplicação está restrita a locais que não exijam elevadas cargas para reparo ósseo. Assim, a combinação da bioatividade da HAp com a tenacidade dos polímeros resulta em novos materiais bioativos, capazes de suportar elevadas cargas e com elevadas propriedades mecânicas (FERRAZ *et al.*, 2004), como hidrogéis de poli(etileno glicol)/nano-HAp (PEG/nano-HAp) desenvolvidos para o reparo do tecido ortopédico. Esses hidrogéis possuem elevada extensibilidade, tensões de fratura, resistência à compressão e tenacidade, quando comparados com os convencionais hidrogéis à base de poli(óxido de etileno); e apresentam melhores características biológicas e propriedades físicas e químicas (GAHARWAR *et al.*, 2011).

O PMMA é bastante usado como cimento ósseo para implantes ortopédicos, porém não adere ao osso nem induz à formação de tecido ósseo. A adição de HAp na matriz de PMMA melhora a resposta dos osteoblastos (fixação e crescimento das células) e as propriedades mecânicas, quando comparado ao PMMA sem carga (MOURSI *et al.*, 2002).

Nanopartículas de HAp e uma matriz de poliamida foram utilizadas para preparar um nanocompósito semelhante ao osso. A poliamida possui excelente compatibilidade com o corpo humano e é utilizada em materiais biomédicos. Quanto maior for a concentração de HAp na matriz polimérica, melhor será a bioatividade do nanocompósito. Os resultados mostraram que a concentração de HAp no nanocompósito alcançou 65% p/p, semelhante à concentração de HAp no osso natural. As nanopartículas de HAp mantiveram a estrutura morfológica original, com cristais com tamanho de 10-30 nm de diâmetro distribuídos uniformemente na matriz (JIE *et al.*, 2003).

Um novo nanocompósito de poli(L-ácido láctico)/nano-HAp (PLLA/nano-HAp) foi desenvolvido para ser usado como suporte (*scaffold*) em engenharia de tecidos, de forma a mimetizar os componentes minerais e a microestrutura do osso natural. As

nanopartículas de HAp foram incorporadas com sucesso nos suportes porosos de PLLA, melhorando as propriedades mecânicas e a adsorção de proteína dos nanocompósitos (WEI e MA, 2004).

As propriedades mecânicas de compósitos de nanoapatita (espécie de HAp sintética) em copolímero de PEG/PBT foram determinadas no estado seco e após a imersão das amostras em uma solução tampão salina de fosfato. A nanoapatita apresentou um evidente efeito em aumentar a rigidez do copolímero, quando analisada no estado seco; porém, as amostras apresentaram baixo desempenho quando analisadas no ambiente aquoso. Isso ocorreu devido à natureza higroscópica e/ou a formação de aglomerados pela nanoapatita ao ser molhada. Para alcançar melhores resultados na obtenção do compósito, os autores aconselham que a nanoapatita seja homogeneamente dispersa na matriz polimérica e que sejam realizadas modificações na sua superfície para tornar as partículas menos higroscópicas (LIU *et al.*, 1997).

## 2.5

### **Comentários Finais**

O desenvolvimento de materiais compósitos e nanocompósitos trouxe muitos benefícios para variados setores que buscam, principalmente, a combinação de leveza e resistência em um mesmo material. Assim, a demanda do mercado pela busca de novos produtos e pelo melhoramento de produtos já bem estabelecidos aumentou, incentivando a pesquisa por novas rotas de processamento e pela melhor compreensão das rotas já existentes.

## 2.6

### **Referências Bibliográficas**

ABATE, L., BLANCO, I., BOTTINO, F.A., DI PASQUALE, G., FABBRI, E., ORESTANO, A., POLLICINO, A., 2008, “Kinetic Study of the Thermal Degradation of PS/MMT Nanocomposites Prepared With Imidazolium

Surfactants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, n. 3, pp. 681–686.

AJAYAN, P.M., SCHADLER, L.S., BRAUN, P.V., 2003, *Nanocomposite Science and Technology*, 1 ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag.

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., 2000, “Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”, *Materials Science and Engineering*, v. 28, pp. 1-63.

AWAD, W.H., GILMAN, J.W., NYDEN, M., HARRIS, R.H., SUTTO, T.E., CALLAHAN, J., TRULOVE, P.C., DELONG, H.C., FOX, D.M., 2004, “Thermal Degradation Studies of Alkyl-Imidazolium Salts and Their Application in Nanocomposites”, *Thermochimica Acta*, v. 409, pp. 3–11.

BALA, H., FU, W., GUO, Y., ZHAO, J., JIANG, Y., DING, X., YU, K., LI, M., WANG, Z., 2006, “*In Situ* Preparation and Surface Modification of Barium Sulfate Nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 274, pp. 71-76.

BELLARE, A., FITZ, W., GOMOLL, A., TURELL, M.B., SCOTT, R.D., THORNHILL, T.S., 2002, “Using Nanotechnology to Improve the Performance of Acrylic Bone Cements”, *The Orthopaedic Journal at Harvard Medical School*, v. 4, pp. 93-96.

BOTTINO, F.A., FABBRI, E., FRAGALÀ, I.L., MALANDRINO, G., ORESTANO, A., PILATI, F., POLLICINO, A., 2003, “Polystyrene-Clay Nanocomposites Prepared with Polymerizable Imidazolium Surfactants”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 24, n. 18, pp. 1079–1084.

BOUANANI, F., BENDEDOUCH, D., HEMERY, P., BOUNACEUR, B., 2008, “Encapsulation of Montmorillonite in Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 317, pp. 751–755.

- CHANG, J.H., PARK, D.H., 2001, “Various Organo-Clays Based Nanocomposites of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)”, *Polymer Bulletin*, v. 47, pp. 191-197.
- CHAWLA, K.K., 1987, *Composite Materials. Science and Engineering*, 1 ed., New York, Springer-Verlag.
- CHOO, V.K.S., 1990, *Fundamentals of Composites Materials*, 1 ed., Dover, Knowen Academic Press
- COELHO, A.C.V., SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., 2007, “Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão”, *Química Nova*, v. 30, n. 5, pp. 1282-1294.
- DAVIS, C.H., MATHIAS, L.J., GILMAN, J.W., SCHIRALDI, D.A., SHIELDS, J.R., TRULOVE, P., SUTTO, T.E., DELONG, H.C., 2002, “Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 40, pp. 2661–2666.
- DOH, J.G., CHO, I., 1998, “Synthesis and Properties of Polystyrene-Organoammonium Montmorillonite Hybrid”, *Polymer Bulletin*, v. 41, pp. 511–518.
- FERRAZ, M.P., MONTEIRO, F.J., MANUEL, C.M., 2004, “Hydroxyapatite Nanoparticles: A Review of Preparation Methodologies”, *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, v. 2, pp. 74-80.
- FU, X., QUTUBUDDIN, S., 2001, “Polymer–Clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene”, *Polymer*, v. 42, pp. 807–813.

- GAHARWAR, A.K., DAMMU, S.A., CANTER, J.M., WU, C.-J., SCHMIDT, G., 2011, “Highly Extensible, Tough, and Elastomeric Nanocomposite Hydrogels from Poly(ethylene glycol) and Hydroxyapatite Nanoparticles”, *Biomacromolecules*, v. 12, pp. 1641–1650.
- GERSTLE, F.P., 1985, “Composites”. In: MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, G. (eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2 ed., v. 3, New York, John Wiley & Sons.
- GIANNELIS, E.P., 1996 “Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, *Advanced Materials*, v. 8, n. 1, pp. 29-35.
- GIANNELIS, E.P., KRISHNAMOORTI, R., MANIAS, E., 1999, “Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes”, *Advances in Polymer Science*, v.138, pp. 107-147.
- GOMOLL, A.H., FITZ, W., SCOTT, R.D., THORNHILL, T.S., BELLARE, A., 2008, “Nanoparticulate Fillers Improve the Mechanical Strength of Bone Cement”, *Acta Orthopaedica*, v. 79, pp. 421-427.
- HAMMER, C.O., MAURER, F.H.J., MOLNÁR, S., PUKÁNSZKY, B., 1999, “Control of the Structure and Properties of Barium Sulphate-Filled Blends of Polypropylene and Ethylene Propylene Copolymers”, *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 5911-5918.
- HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R.E., 2006, “Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview”, *Journal of Composite Materials*, v. 40, n. 17, pp. 1511-1575.
- HWU, J.M., KO, T.H., YANG, W.T., LIN, J.C., JIANG, G.J., XIE, W., PAN, W.P., 2004, “Synthesis and Properties of Polystyrene–Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 101–109.



- JIE, W., YUBAO, L., WEIQUN, C., YI, Z., 2003, "A Study on Nano-Composite of Hydroxyapatite and Polyamide", *Journal of Materials Science*, v. 38, pp. 3303 – 3306.
- JONES, R.M., 1999, *Mechanics of Composite Materials*, 2 ed., Philadelphia, Taylor & Francis.
- JORDAN, J.W., 1949, "Organophilic Bentonites. I. Swelling in Organic Liquids." *The Journal of Physical Chemistry*, v. 53, n. 2, pp. 294-306.
- KATO, M., USUKI, A., 2000, "Polymer-Clay Nanocomposites". In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed., capítulo 5, Chichester, John Wiley and Sons.
- KAWASUMI, M., 2004, "The Discovery of Polymer-Clay Hybrids", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, pp. 819–824.
- KIM, J.K., MAI, Y.W., 1998, *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, 1 ed., Amsterdã, Elsevier Science.
- LAN, T., KAVIRATNA, P.D., PINNAVAIA, T.J., 1995, "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, v. 7, pp. 2144 - 2150.
- LEBARON, P.C., WANG, Z., PINNAVAIA, T.J., 1999, "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: An Overview", *Applied Clay Science*, v. 15, pp. 11-29.
- LEE, S.S., KIM, J., PARK, M., LIM, S., CHOE, C.R., 2001, "Transesterification Reaction of the BaSO<sub>4</sub>-Filled PBT/Poly(ethylene terephthalate) Blend", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 39, pp. 2589–2597.
- LEITE, I.F., RAPOSO, C.M.O., CARVALHO, L.H., SILVA, S.M.L., 2006, "Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita", *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, pp. 260-266.

- LIU, Q., WIJN, J.R., BLITTERSWIJK, C.A., 1997, “Nano-Apatite/Polymer Composites: Mechanical and Physicochemical Characteristics”, *Biomaterials*, v. 18, pp. 1263-1270.
- MEDINA, R., HAUPERT, F., SCHLARB, A.K., 2008, “Improvement of Tensile Properties and Toughness of an Epoxy Resin by Nanozirconium-Dioxide Reinforcement”, *Journal of Materials Science*, v. 43, pp. 3245–3252.
- MESSERSMITH, P.B., GIANNELIS, E.P., 1995, “Synthesis and Barrier Properties of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 33, pp. 1047-1057.
- MORARU, V.N., 2001, “Structure Formation of Alkylammonium Montmorillonites in Organic Media”, *Applied Clay Science*, v. 19, pp. 11–26.
- MORGAN, A.B., GILMAN, J.W., 2003, “Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, pp. 1329–1338.
- MORRISON, R., BOYD, R., 1996, *Química Orgânica*, 13 ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- MOURSI, A.M., WINNARD, A.V., WINNARD, P.L., LANNUTTI, J.J., SEGHI, R.R., 2002, “Enhanced Osteoblast Response to a Polymethylmethacrylate–Hydroxyapatite Composite”, *Biomaterials*, v. 23, pp. 133–144.
- OKADA, A., USUKI, A., 1995, “The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids”, *Materials Science and Engineering*, v. C3, pp. 109-115.
- OKADA, A., USUKI, A., 2006, “Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 291, pp. 1449–1476.

- 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*, v. 54, pp. 213-226.
- PAUL, D.R., ROBESON, L.M., 2008, “Polymer Nanotechnology: Nanocomposites”, *Polymer*, v. 49, pp. 3187–3204.
- QI, R., JIN, X., NIE, J., YU, W., ZHOU, C., 2005, “Synthesis and Properties of Polystyrene–Clay Nanocomposites via *In Situ* Intercalative Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, pp. 201–207.
- QIAN, X., LIAO, M., ZHANG, W., 2007, “Surface Modification of Montmorillonite and Application to the Preparation of Polybutadiene/Montmorillonite Nanocomposites”, *Polymer International*, v. 56, pp. 399–408.
- QU, M.H., WANG, Y.Z., WANG, C., GE, X.G., WANG, D.Y., ZHOU, Q., 2005, “A Novel Method for Preparing Poly(ethylene terephthalate)/BaSO<sub>4</sub> Nanocomposites”, *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 2569–2574.
- RAMAKRISHNA, S., MAYER, J., WINTERMANTEL, E., LEONG, K.W., 2001, “Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials: A Review”, *Composites Science and Technology*, v. 61, pp. 1189-1224.
- SAHEB. D.N., JOG, J.P., 1999, “Natural Fiber Polymer Composites: A Review”, *Advances in Polymer Technology*, v. 18, n. 4, pp. 351–363.
- SANTOS, J.G.F., 2007, *Otimização do Processo de Obtenção do Cimento Ósseo à Base de PMMA*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SANTOS JR, J.G.F., PEIXOTO, L.S., NELE, M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2006, “Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement”, *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp. 1–12.

- SHEN, Y., LI, C., ZHU, X., XIE, A., QIU, L., ZHU, J., 2007, ‘Study on the Preparation and Formation Mechanism of Barium Sulphate Nanoparticles Modified by Different Organic Acids’, *Journal of Chemical Sciences*, v. 119, n. 4, pp. 319–324.
- SILVA, A.R.V., FERREIRA, H.C., 2008, “Argilas Bentoníticas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, Usos Industriais, Reservas, Produção e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, pp. 26-35.
- SINHA RAY, S., OKAMOTO, M., 2003, “Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing”, *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 1539–1641.
- TSENG, C.R., WU, J.Y., LEE, H.Y., CHANG, F.C., 2002, “Preparation and Characterization of Polystyrene – Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, pp. 1370–1377.
- UTRACKI, L.A., KAMAL, M.R., 2002, “Clay-Containing Polymeric Nanocomposites”, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 27, n. 1C, pp. 43-67.
- VAIA, R.A., TEUKOLSKY, R.K., GIANNELIS, E.P., 1994, “Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates”, *Chemistry of Materials*, v. 6, pp. 1017-1022.
- VAIA, R.A., JANDT, K.D., KRAMER, E.J., GIANNELIS, E.P., 1995, “Kinetics of Polymer Melt Intercalation”, *Macromolecules*, v. 28, n. 24, pp. 8080 – 8085.
- WANG, K., WU, J., YE, L., ZENG, H., 2003, “Mechanical Properties and Toughening Mechanisms of Polypropylene/Barium Sulfate Composites”, *Composites: Part A*, v. 34, pp. 1199-1205.

- WANG, X., WU, L., LI, J., 2010, "Influence of Nanozirconia on the Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate) Prepared by *In Situ* Bulk Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, pp. 163–170.
- WEI, G., MA, P.X., 2004, "Structure and Properties of Nano-Hydroxyapatite/Polymer Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering", *Biomaterials*, v. 25, pp. 4749–4757.
- YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1993, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid", *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, v. 31, pp. 2493-2498.
- ZENG, C., LEE, L.J., 2001, "Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by *In-Situ* Polymerization", *Macromolecules*, v. 34, n. 12, pp. 4098-4103.
- ZENG, Q.H., WANG, D.Z., YU, A.B., LU, G.Q., 2002, "Synthesis of Polymer–Montmorillonite Nanocomposites by *In Situ* Intercalative Polymerization", *Nanotechnology*, v. 13, pp. 549-553.
- ZHONG, Y., ZHU, Z., WANG, S-Q., 2005, "Synthesis and Rheological Properties of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposite", *Polymer*, v. 46, pp. 3006-3013.
- ZHU, H.Y., HAO, Z.P., BARY, J.C., 2002, "Porous Nanocomposites of Zirconium Dioxide and Silicate", *Chemical Communications*, pp. 2858-2859.

## 3

# Caracterização das Cargas

## 3.1

### Introdução

As cargas desempenham um importante papel nos materiais compósitos e nanocompósitos, uma vez que as propriedades desses materiais dependem da sua morfologia e da dispersão na matriz polimérica. Desta maneira, é fundamental o conhecimento das características e propriedades das cargas que foram empregadas como reforço nas matrizes.

Para o preparo dos compósitos e nanocompósitos foram adicionadas como cargas três montmorilonitas (MMTs) modificadas por diferentes sais de amônio quaternário, MMT sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ), sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e hidroxiapatita (HAp). A MMT foi escolhida como carga por ser o silicato que confere as maiores mudanças nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos. Já a HAp, o  $\text{BaSO}_4$  e o  $\text{ZrO}_2$  foram estudados por se tratarem de cargas amplamente utilizadas na área biomédica. Considerando que o LMSCP/PEQ/COPPE apresenta uma ampla linha de pesquisas voltada para a produção de resinas poliméricas com aplicações biomédicas, entende-se facilmente o interesse no estudo dos compostos citados anteriormente.

## 3.2

### Materiais

As cargas empregadas nas polimerizações ao longo de todo o trabalho encontram-se listadas a seguir e foram utilizadas sem prévia purificação.

- Montmorilonita modificada contendo 35-45% p/p de dimetil dialquil ( $C_{14}$ - $C_{18}$ ) amina, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do MMA e de polimerização *in situ* em miniemulsão do MMA;

- Montmorilonita modificada contendo 25-30% p/p de trimetil estearil amônio, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do MMA e de polimerização *in situ* em miniemulsão do MMA;

- Montmorilonita modificada contendo 15-35% p/p de octadecilamina e 0,5-5% p/p de aminopropiltriétoxissilano, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do MMA e de polimerização *in situ* em miniemulsão do MMA;

- Montmorilonita sódica (MMT- $Na^+$ ), fornecida pela Braskem na forma e qualidade com que é utilizada em planta, usada como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do estireno e de polimerização *in situ* para a síntese do poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de propileno);

- Montmorilonita modificada por metil octadecil dihidroxietil amônio, fornecida pela Braskem na forma e qualidade com que é utilizada em planta, usada como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do estireno e de polimerização *in situ* para a síntese do poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de propileno);

- Sulfato de bário ( $BaSO_4$ ), fornecido pela Vetec Química Fina com grau de pureza superior a 99%, usado como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do estireno;

- Dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), fornecido pela Spectrum Chemical com grau de pureza superior a 99%, usado como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do estireno;

- Hidroxiapatita (HAp), fornecido pela Spectrum Chemical com grau de pureza superior a 99%, usado como carga nas reações de polimerização *in situ* em suspensão do estireno.

### 3.3

## Caracterização

As cargas foram caracterizadas utilizando-se os procedimentos analíticos descritos a seguir para a determinação das características morfológicas e propriedade térmica.

#### **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise morfológica das cargas foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 (FEI Company) e as fotomicrografias dos materiais foram processadas utilizando-se um analisador de imagens (FEI Company). As amostras particuladas foram aderidas sobre suportes contendo adesivo, sendo em seguida cobertas por uma fina camada de aproximadamente 300 Å de ouro, em um metalizador JFC 1500 (Jeol Ltd), antes de serem observadas ao microscópio.

#### **Distribuição dos Tamanhos de Partículas**

As distribuições de tamanhos de partículas foram determinadas utilizando um analisador de tamanhos de partículas (multiângulo) Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), constituído por um laser de hélio neon com comprimento de onda de 632,8 nm, combinado com uma fonte de luz azul. Etanol foi utilizado como meio para a análise dos sais inorgânicos e das MMTs hidrofóbicas e água destilada foi utilizada como meio para a análise da MMT-Na<sup>+</sup>.

#### **Difração de Raios-X (DRX)**

Esta técnica foi utilizada para a obtenção do ângulo de difração das MMTs e, empregando a Lei de Bragg, para a determinação do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das MMTs. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Rigaku Miniflex utilizando radiação CuK $\alpha$ , tensão de 30 kV e corrente de 15 mA, com  $2\theta$  variando de 2



a 10° (intervalo característico no qual os picos das MMTs se encontram) e velocidade de varredura de 0,05°/min.

### **Análise Termogravimétrica (TGA)**

As temperaturas de decomposição das cargas foram determinadas por análises de TGA, que foram conduzidas em um equipamento STA 6000 (Perkin Elmer), sendo empregada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 25 a 700 °C sob atmosfera de nitrogênio.

## **3.4**

### **Resultados e Discussões**

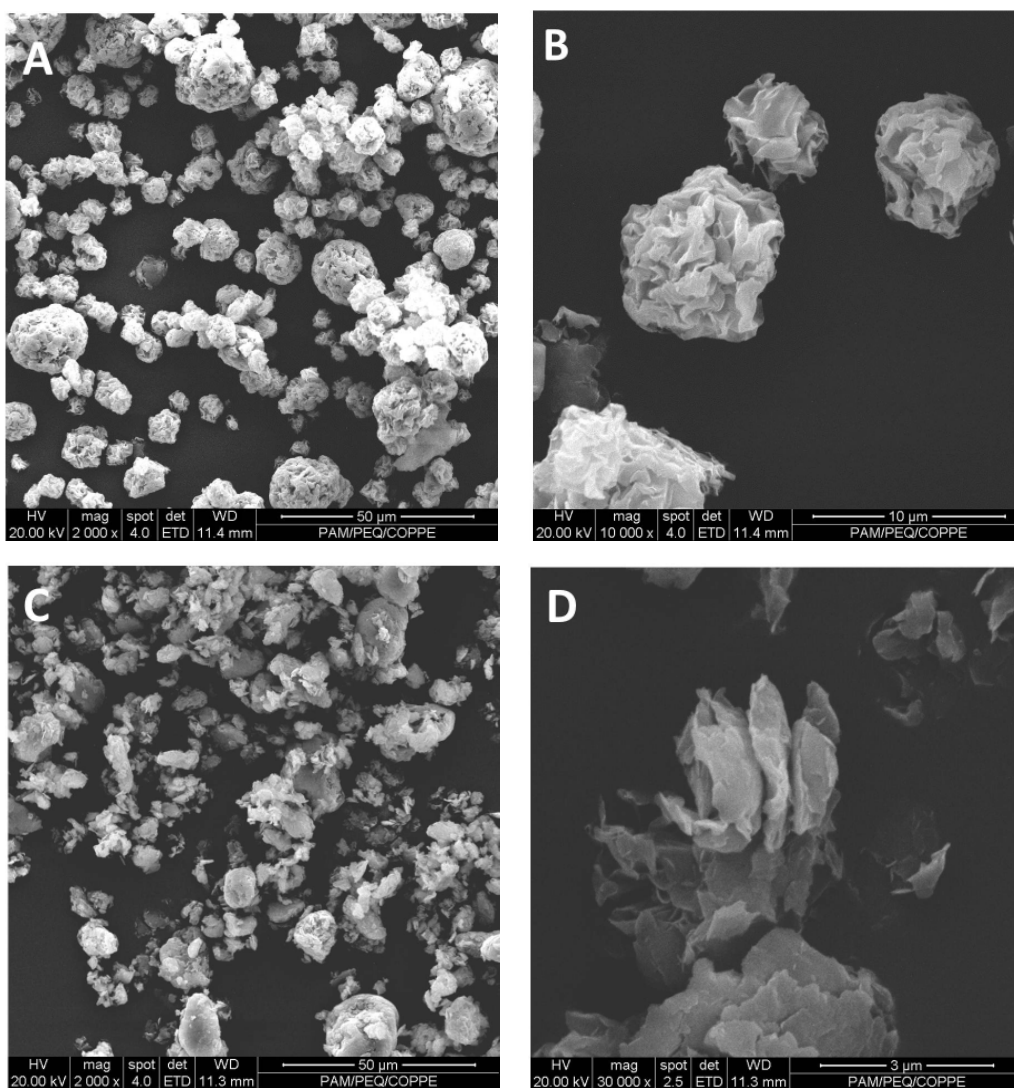
As cargas utilizadas nas polimerizações *in situ* foram analisadas para a obtenção de maior conhecimento de suas características e propriedades. As MMTs modificadas por cátions de sais de amônio quaternário: metil octadecil dihidroxiethyl amônio; dimetil dialquil (C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>) amina; trimetil estearil amônio; e octadecilamina, aminopropiltriétoxisilano, serão denominadas respectivamente de MMT-metil, MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil ao longo do texto, para facilitar a descrição.

As cargas foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), conforme apresentado nas Figuras 3.1 e 3.2, para possibilitar a análise e comparação das características morfológicas das partículas utilizadas neste trabalho.

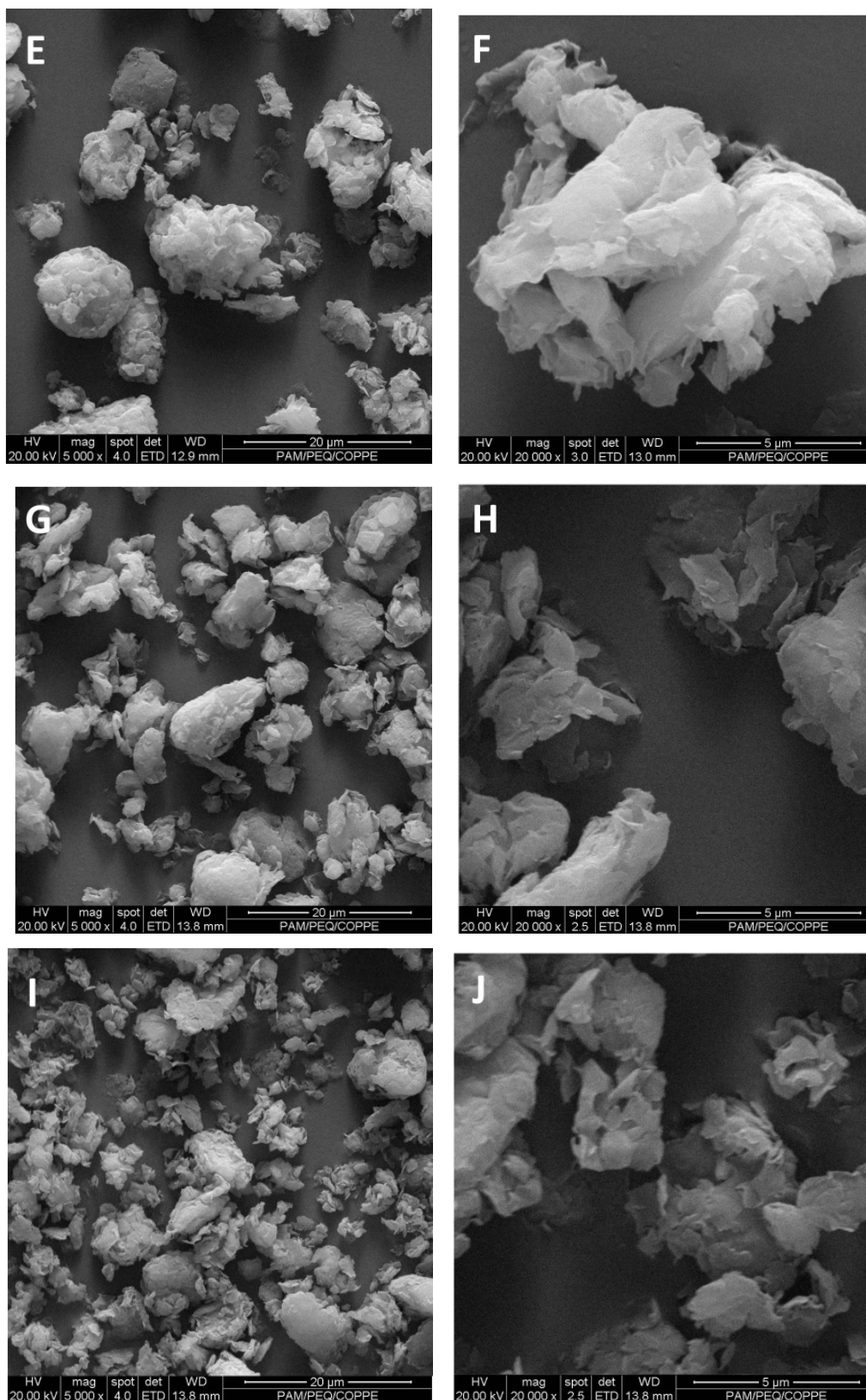
Para cada MMT são apresentadas micrografias com menor magnitude, para apresentar uma visão geral da morfologia das partículas, e micrografias com uma magnitude maior, para a análise mais detalhada das partículas individualmente. Assim, a partir das Figuras 3.1 A, C, E, G e I, é possível observar que as lamelas aparecem agrupadas, formando partículas com diferentes tamanhos, incluindo desde partículas grandes com muitas camadas sobrepostas até partículas bem pequenas e formadas por poucas camadas. As partículas de MMT-Na<sup>+</sup> (Figura 3.1 A) apresentam a morfologia esférica, enquanto que de um modo geral as partículas das MMTs modificadas não possuem uma morfologia definida. Visualmente, é possível notar a elevada área específica das partículas da MMT-Na<sup>+</sup> devido às inúmeras camadas aglomeradas e sobrepostas (Figura 3.1 B). Nas micrografias das MMTs hidrofóbicas (Figuras 3.1 D, F,

H e J) é possível identificar a fina espessura das camadas, a elevada área específica das partículas e, visivelmente na Figura 3.1 D, a presença dos tactóides formados pelas camadas empilhadas da MMT-metil.

Após a análise das micrografias, fica clara a importância da etapa de inchamento da MMT- $\text{Na}^+$  e das MMTs modificadas para a separação e dispersão de suas camadas. Caso essa etapa não seja realizada, as camadas continuarão empilhadas, formando tactóides com tamanho na escala micrométrica que, dessa forma, atuam como cargas convencionais, resultando na obtenção de compósitos ao invés de nanocompósitos.



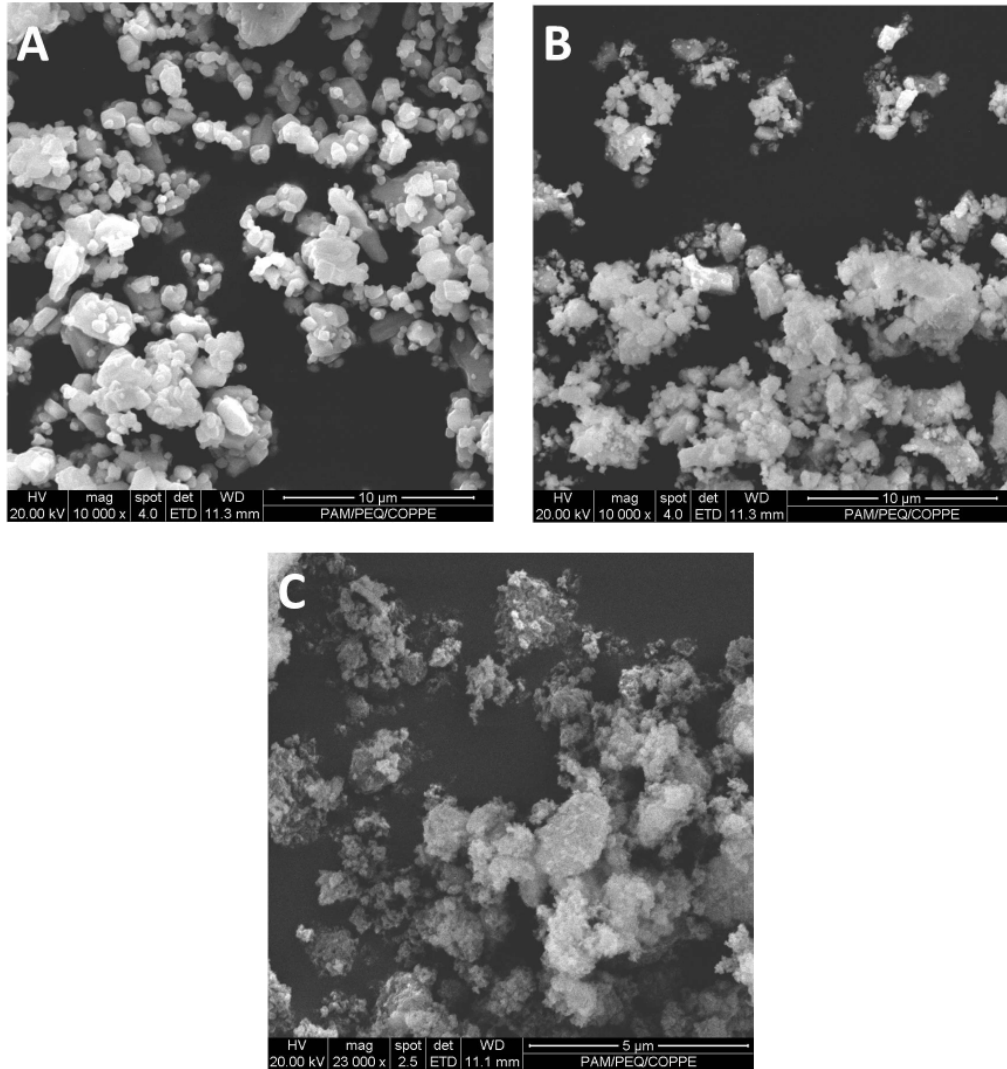
**Figura 3.1:** Micrografias de (A) e (B) MMT- $\text{Na}^+$ ; (C) e (D) MMT-metil; (E) e (F) MMT-dimetil; (G) e (H) MMT-trimetil; (I) e (J) MMT-octadecil obtidas no MEV.



**Figura 3.1:** Continuação.

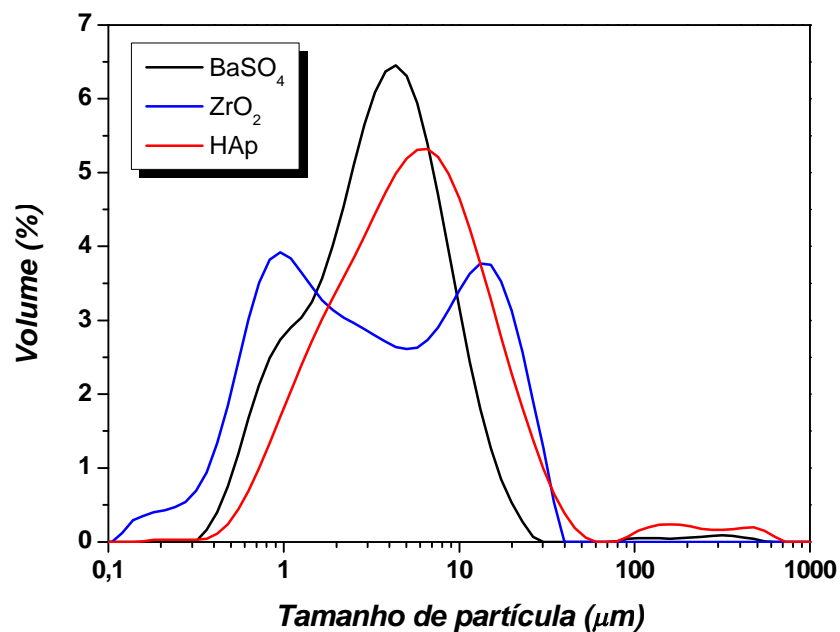
Assim como as partículas das MMTs, as micrografias do BaSO<sub>4</sub> (Figura 3.2 A), do ZrO<sub>2</sub> (Figura 3.2 B) e da HAp (Figura 3.2 C) também mostram que as partículas se

encontram aglomeradas. Quanto à morfologia, as partículas de HAp apresentam aspecto flocular, o  $\text{BaSO}_4$  possui partículas arredondadas de diversas formas e tamanhos e as partículas do  $\text{ZrO}_2$  são irregulares e de diferentes tamanhos.

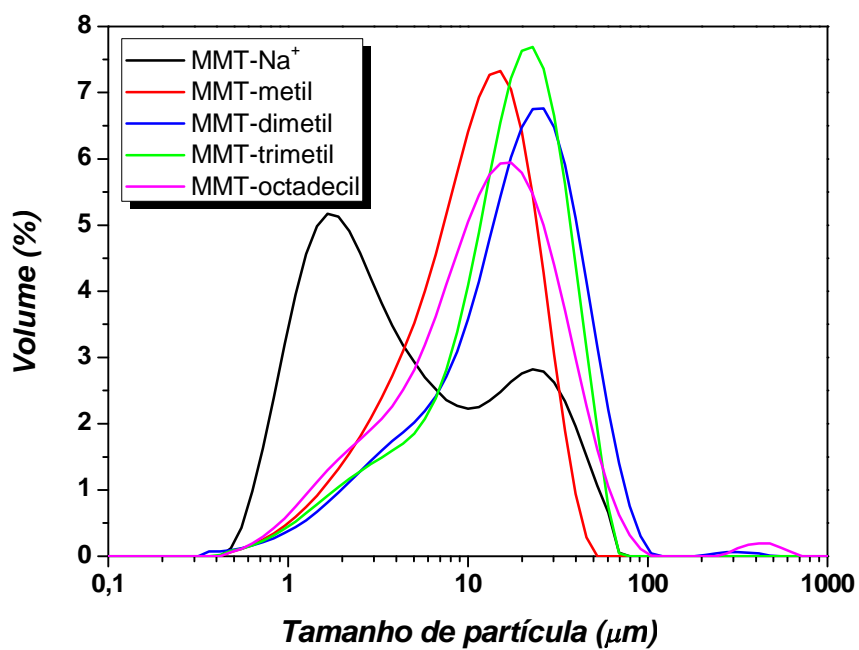


**Figura 3.2:** Micrografias de (A)  $\text{BaSO}_4$ ; (B)  $\text{ZrO}_2$ ; (C) HAp obtidas no MEV.

A análise dos tamanhos das partículas das cargas foi realizada para a obtenção de uma melhor definição da faixa de tamanho em que se encontram. As distribuições estão representadas graficamente na Figura 3.3.



(A)



(B)

**Figura 3.3:** Distribuição dos tamanhos das partículas de (A) sais inorgânicos e (B) MMTs.

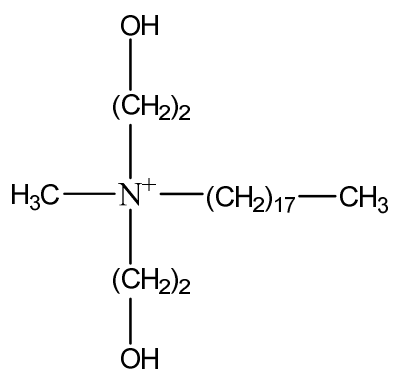
A partir dos resultados mostrados na Figura 3.3 A, é possível perceber que as médias das distribuições das partículas de  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  e HAp são próximas. O  $\text{BaSO}_4$  apresenta a menor distribuição, com a maior parte das partículas na faixa de 1 a 10  $\mu\text{m}$ ;

o pico da distribuição da Hap encontra-se ligeiramente deslocado para uma faixa maior de tamanhos, entre 1 e 20  $\mu\text{m}$ ; e o  $\text{ZrO}_2$  possui uma distribuição bem diferente dos demais sais inorgânicos, apresentando uma bimodalidade, com as partículas distribuídas principalmente em duas faixas de tamanhos entre 0,5 - 2  $\mu\text{m}$  e 7 - 25  $\mu\text{m}$ .

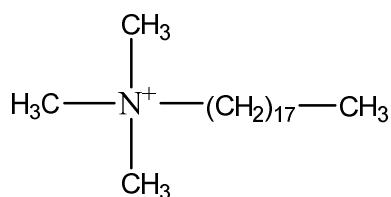
A Figura 3.3 B mostra que as MMTs modificadas apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas situada em uma faixa mais estreita do que os sais inorgânicos e que a MMT- $\text{Na}^+$  apresenta uma bimodalidade, com um maior volume de partículas situadas na faixa de 0,8 - 5  $\mu\text{m}$  e um menor volume de partículas na faixa entre 12 - 40  $\mu\text{m}$ . Os picos das distribuições das MMTs se encontram nas seguintes faixas: MMT-metil entre 6 - 30  $\mu\text{m}$ , MMT-dimetil entre 10 - 50  $\mu\text{m}$ , MMT-trimetil entre 10 - 45  $\mu\text{m}$  e MMT-octadecil entre 6 - 40  $\mu\text{m}$ . No entanto, é importante ressaltar que os tamanhos medidos na escala micrométrica para as MMTs representam aglomerados de partículas das MMTs, que são constituídas por tactóides formados por diversas camadas empilhadas. São as camadas individuais das MMTs que apresentam o tamanho na escala nanométrica. Os resultados apresentados mostram a importância da etapa de inchamento da MMT para a separação das camadas.

As MMTs organofílicas utilizadas neste trabalho apresentam cátions de sais de amônio quaternário entre as camadas para torná-las hidrofóbicas e melhorar a interação com a matriz polimérica. As estruturas dos cátions de amônio quaternário se encontram ilustradas na Figura 3.4. Todos os cátions apresentam longas cadeias alquílicas, que é uma característica importante para a obtenção de uma maior distância entre as lamelas da MMT, facilitando a inserção das cadeias poliméricas.

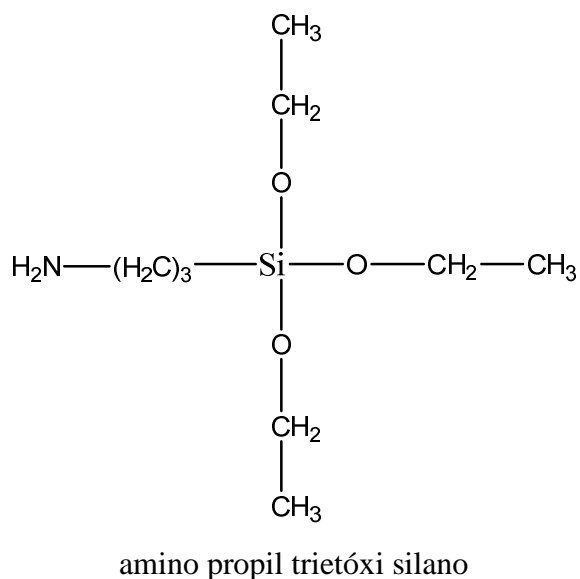
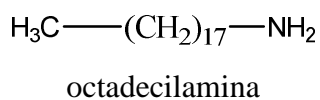
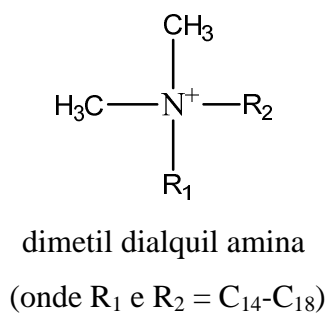
Para comprovar o caráter hidrofílico da MMT- $\text{Na}^+$  e o caráter hidrofóbico das MMTs organofílicas, uma pequena quantidade de cada uma das argilas foi adicionada na água e em estireno, conforme mostrado nas Figuras 3.5 e 3.6. Como já era esperado e pode ser visto na Figura 3.5 A, após a homogeneização do meio, a MMT- $\text{Na}^+$  se manteve dispersa, enquanto que a MMT-metil nem sequer decantou na água, devido à formação de uma película na interface das fases que impediu a molhabilidade das partículas mesmo sob agitação. O efeito oposto ocorreu com a adição das argilas em meio orgânico, como mostra a Figura 3.5 B. Após a homogeneização do meio, a MMT- $\text{Na}^+$  decantou muito rapidamente, comprovando que não possui afinidade com o meio orgânico, enquanto que a MMT-metil se manteve dispersa durante algum tempo.



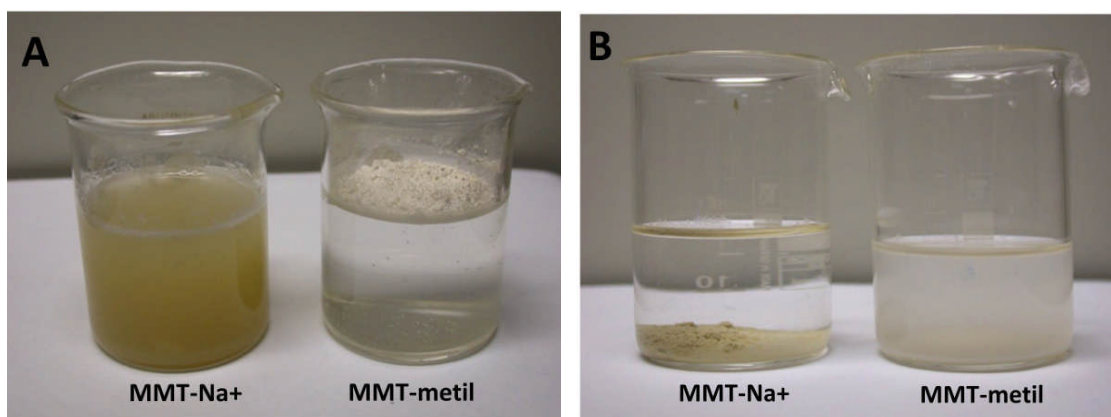
metil octadecil dihidroxietyl amônio



trimetil estearil amônio

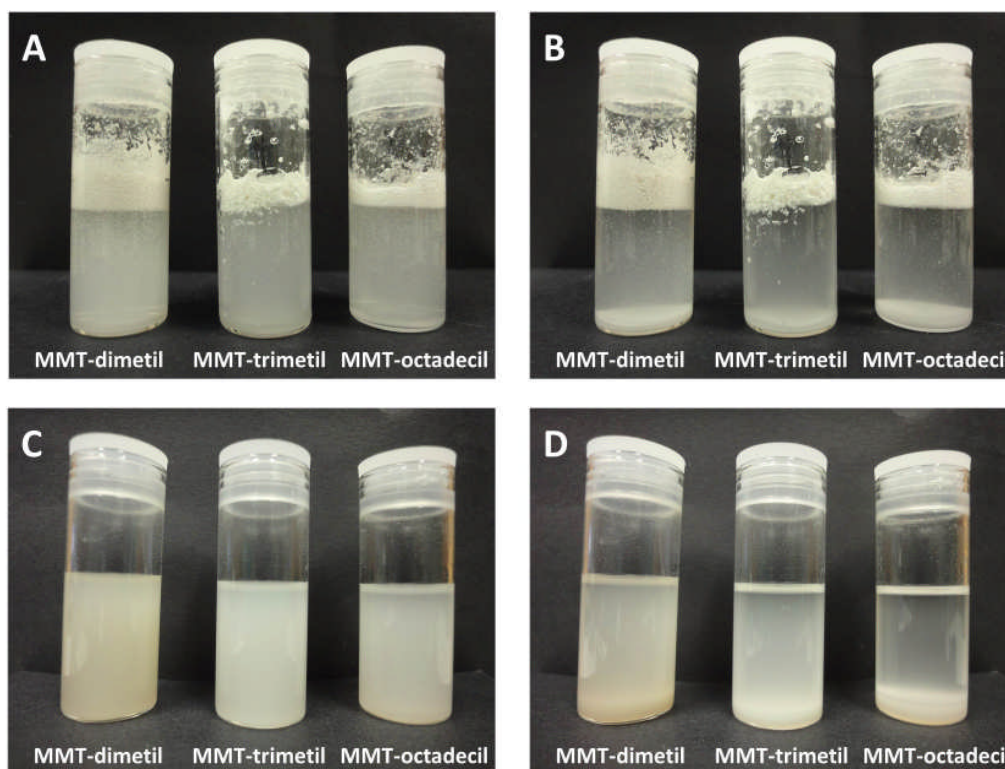


**Figura 3.4:** Estrutura dos cátions de sais de amônio quaternário utilizados na modificação da MMT.



**Figura 3.5:** Teste para comprovar os caracteres hidrofílico e hidrofóbico da  $\text{MMT-Na}^+$  e da  $\text{MMT-metil}$  em (A) água e (B) estireno.

A MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil foram adicionadas em frascos contendo água, que foram agitados para homogeneização do meio. A Figura 3.6 A foi registrada 10 s após os frascos terem sido agitados e mostra a formação de uma camada de argila na superfície e o meio aquoso ligeiramente turvo, devido à formação de pequenas bolhas durante a agitação dos frascos e à presença de poucas partículas dispersas. Após 10 min que o meio havia sido homogeneizado (Figura 3.6 B), é visível a formação de uma camada de argila decantada no fundo dos frascos e a presença da camada observada desde o início sobre a superfície da água, comprovando que o sistema se mantém estável, sem interação entre as argilas e o meio aquoso mesmo após algum tempo ter decorrido.



**Figura 3.6:** Teste para comprovar os caracteres hidrofílico e hidrofóbico da MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT octadecil em (A) água após 10 s, (B) água após 10 min, (C) MMA após 10 s e (D) MMA após 10 min.

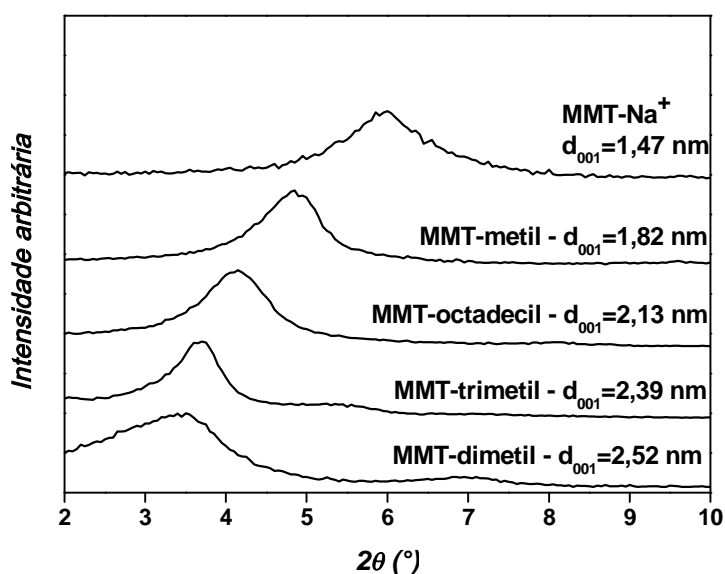
Ao serem homogeneizadas em frascos contendo metacrilato de metila (MMA) como meio orgânico, as MMTs apresentaram comportamento oposto ao observado no meio aquoso. Conforme mostrado na Figura 3.6 C, o meio orgânico encontra-se perfeitamente homogeneizado após 10 s. Após 10 min, os sistemas continuam estáveis;



porém, nota-se que houve decantação da argila, em pequena proporção para as MMT-dimetil e MMT-trimetil, e decantação mais pronunciada para a MMT-octadecil, mostrando que as MMTs apresentam diferentes comportamentos e interações em meio orgânico.

Com o auxílio da análise de DRX é possível obter informações a respeito do espaçamento basal das camadas das argilas e confirmar se houve a intercalação do cátion orgânico entre as camadas. Os difratogramas da MMT- $\text{Na}^+$  e das MMTs modificadas organicamente estão apresentados na Figura 3.7. O espaçamento entre as camadas foi calculado utilizando a Lei de Bragg ( $d = \lambda / 2 \sin \theta$ ), onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do raio-X usado na análise (radiação Cu  $\text{K}\alpha$ ) e cujo valor é 0,15418 nm.

O difratograma da MMT- $\text{Na}^+$  mostra que o pico de difração aparece para  $2\theta$  em  $6,0^\circ$ , que corresponde a uma distância basal ( $d_{001}$ ) de 1,47 nm. Os picos de difração para as MMTs modificadas aparecem deslocados para valores menores de  $2\theta$ , que corresponde ao aumento da distância basal causado pela expansão das galerias devido à intercalação dos cátions de amônio quaternário. As distâncias basais ( $d_{001}$ ) da MMT-dimetil, MMT-trimetil, MMT-octadecil e MMT-metil são, respectivamente, de 2,52 nm, 2,39 nm, 2,13 nm e 1,82 nm. O maior espaçamento basal foi observado para a MMT-dimetil, que possui entre suas camadas um cátion de amônio contendo duas longas cadeias alquílicas, conforme ilustrado na Figura 3.4.



**Figura 3.7:** Difratogramas das MMTs.

Muitos estudos voltados para a obtenção de polímeros com carga mostram que os compósitos e os nanocompósitos poliméricos apresentam superior estabilidade térmica, quando comparados ao polímero puro (UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004; OKAMOTO *et al.*, 2000; HU *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2010; LEE e JANG, 1996; LI *et al.*, 2003; XIE *et al.*, 2003; LEITE *et al.*, 2011). O interesse nessa propriedade está no fato de aumentar a gama de aplicações dos polímeros, que podem ter determinado uso limitado pela baixa estabilidade térmica, como em embalagens alimentícias (FREIRE *et al.*, 1998), por exemplo. A estabilidade térmica das cargas é uma propriedade importante para obtenção de compósitos e nanocompósitos poliméricos termicamente estáveis. No caso das argilas, a estrutura química do sal de amônio, o número de cadeias alquílicas e o comprimento destas determinam a estabilidade térmica dos nanocompósitos (XIE *et al.*, 2003).

Os resultados das análises termogravimétricas das cargas encontram-se separados em um gráfico para os sais inorgânicos e outro para as argilas, como apresentados nas Figuras 3.8 A e 3.8 B, respectivamente. A Figura 3.8 A mostra que o BaSO<sub>4</sub> e o ZrO<sub>2</sub> apresentam elevada estabilidade térmica. Os perfis de degradação térmica permaneceram inalterados até a temperatura final da análise (700 °C). A HAp é um material cerâmico; logo, também apresenta elevada estabilidade térmica, perdendo apenas cerca de 5% de massa durante a análise. A partir da temperatura ambiente até próximo de 190 °C, a perda de massa se deve principalmente à remoção da água fisicamente adsorvida no material. A partir de 190 °C até o término da análise ocorreu a perda de água quimicamente adsorvida e a decomposição dos grupamentos hidroxilas presentes na estrutura (BALA *et al.*, 2006).

A MMT-Na<sup>+</sup> (Figura 3.8 B) apresentou um comportamento muito semelhante ao da HAp. A pequena perda de massa inicial, cerca de 2,5%, ocorreu provavelmente devido à presença de algum material volátil adsorvido na argila. A partir dos 40 °C, houve uma perda gradativa de cerca de 5% de massa até o final da análise, a princípio devido à perda de água livre e de água adsorvida e, próximo aos 200 °C, devido à decomposição dos diversos grupamentos hidroxilas presentes por toda a estrutura da MMT-Na<sup>+</sup>.

Por outro lado, a Figura 3.8 B mostra que as MMTs organofílicas apresentaram perda de massa muito mais pronunciada e diferentes estabilidades térmicas. A MMT-octadecil apresentou maior estabilidade térmica, quando comparada com as demais

MMTs modificadas, mantendo-se estável sem perdas consideráveis de massa até 250 °C. Entre 250 – 450 °C ocorreu uma perda de massa de 25%, referente à degradação do cátion de amônio quaternário. Pode-se dizer que a presença do grupamento silano no cátion do sal de amônio conferiu esta característica, já que a sílica possui excelente estabilidade térmica.

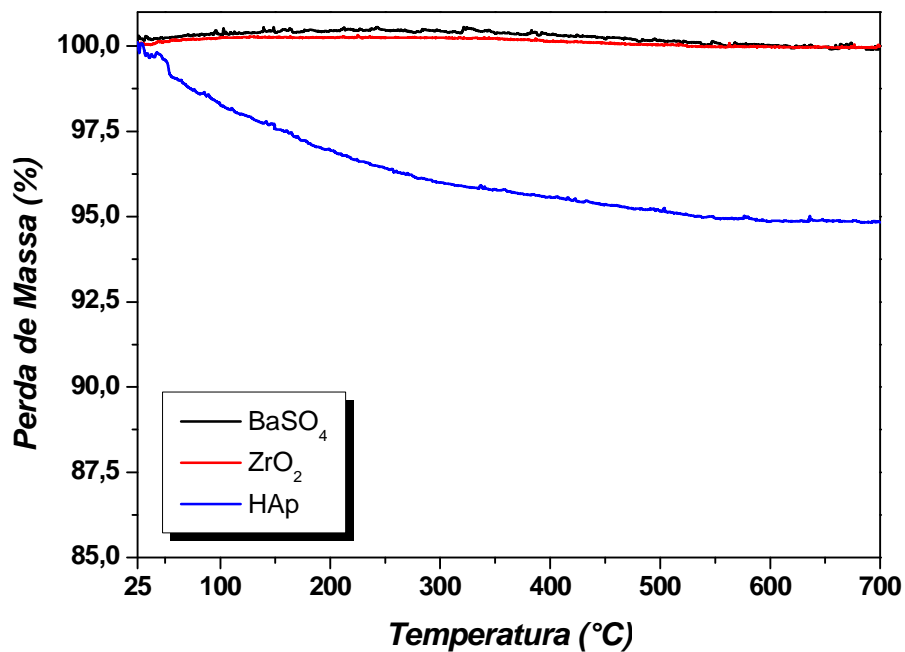
A MMT-dimetil manteve o seu perfil inicial de temperatura inalterado até 240 °C, quando foi iniciada a decomposição do surfactante. A MMT-metil e a MMT-trimetil apresentaram perda de massa inicial, de 2 e 3,5% respectivamente, devido à presença de algum material volátil adsorvido nas suas camadas. A MMT-trimetil apresentou menor estabilidade térmica do que as outras MMTs. A decomposição do surfactante começou um pouco antes de 200 °C, enquanto que nas outras MMTs a decomposição começou próximo de 250 °C.

A diferença de perda de massa entre as MMTs durante a decomposição do cátion de amônio quaternário se deve principalmente ao teor utilizado deste composto na modificação de cada MMT. A perda de 45% de massa da MMT-dimetil se deve basicamente à perda dos 35-45% do cátion que foi incorporado na organofiliação, por exemplo.

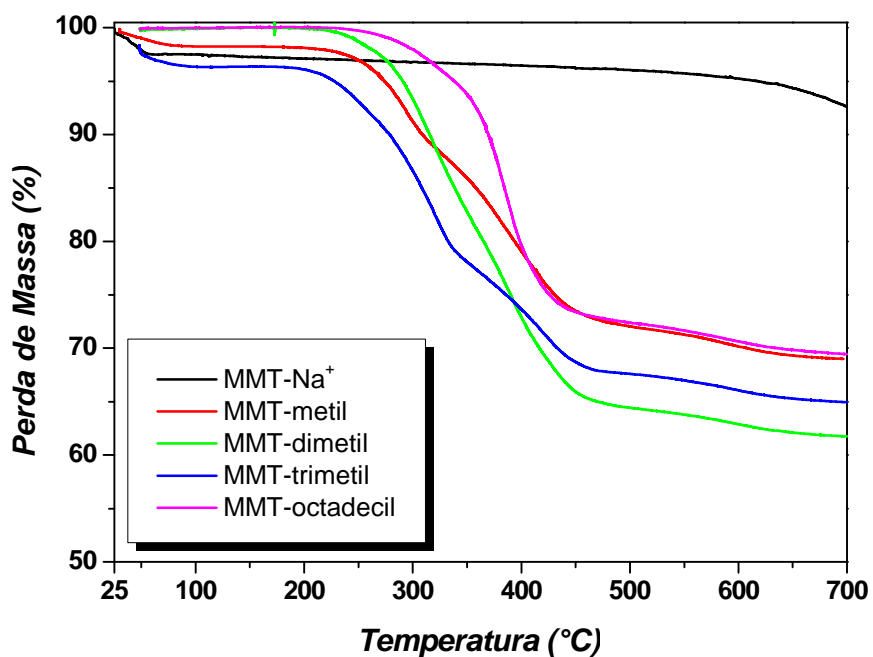
Para todas as MMTs, a perda de massa que ainda é observada após a degradação do cátion de amônio quaternário, a partir de 450 °C, refere-se à decomposição das hidroxilas presentes na estrutura, que continua até o final da análise.

O emprego de elevadas temperaturas de processamento, principalmente na intercalação por fusão, é frequente na síntese de nanocompósitos. Por isso, caso essa temperatura exceda a estabilidade térmica da MMT organofílica, ocorre a degradação. A análise de TGA mostrou que a decomposição do cátion orgânico (com consequente prejuízo das propriedades da MMT) ocorre em uma faixa de temperatura capaz de degradar também a matriz polimérica.

Como já é conhecido e também foi comprovado pelas análises termogravimétricas, as argilas possuem boa estabilidade térmica. Assim, a adição de argila em polímeros aumenta a estabilidade térmica, pois a argila age como um isolante térmico e como uma barreira ao transporte de massa dos produtos volatilizados gerados durante a decomposição (CHANG *et al.*, 2003; CHANG *et al.*, 2004).



(A)



(B)

Figura 3.8: Análises termogravimétricas das cargas. (A) Sais inorgânicos e (B) MMTs.

## 3.5

### Conclusões

Para que o maior nível de desempenho das propriedades seja alcançado nos nanocompósitos, as lamelas da MMT precisam estar bem dispersas no meio. Uma vez que as partículas das MMTs são encontradas na forma de tactóides com tamanho na escala micrométrica, como observado nas micrografias do MEV e pela distribuição de tamanhos de partículas, a etapa de inchamento se torna essencial para a separação e dispersão de suas camadas.

A análise térmica mostrou que as cargas empregadas nas polimerizações *in situ* possuem elevada estabilidade térmica. Mesmo as MMTs modificadas, que apresentam perda de massa significativa por causa da decomposição dos cátions de amônio quaternário, possuem elevada estabilidade térmica, uma vez que a decomposição ocorre em temperaturas muito mais elevadas do que a temperatura na qual é realizada a polimerização *in situ*.

## 3.6

### Referências Bibliográficas

BALA, H., FU, W., GUO, Y., ZHAO, J., JIANG, Y., DING, X., YU, K., LI, M., WANG, Z., 2006, “*In Situ* Preparation and Surface Modification of Barium Sulfate Nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 274, pp. 71-76.

CHANG, J.H., AN, Y.K., KIM, S.J., IM, S., 2003, “Poly(butylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Prepared by *In Situ* Interlayer Polymerization and Its Fiber (II)”, *Polymer*, v. 44, pp. 5655-5661.

CHANG, J.H., KIM, S.J., IM, S., 2004, “Poly(trimethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers by *In Situ* Intercalation Polymerization: Thermo-Mechanical Properties and Morphology (I)”, *Polymer*, v. 45, pp. 5171-5181.

- FREIRE, M.T.A., REYES, F.G.R., CASTLE, L., 1998, “Estabilidade Térmica de Embalagens de Poli (tereftalato de etileno) (PET): Determinação de Oligômeros”, *Polímeros*, v. 8, n. 1, pp. 46-53.
- HU, Y.-H., CHEN, C.-Y., WANG, C.-C., 2004, “Viscoelastic Properties and Thermal Degradation Kinetics of Silica/PMMA Nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, pp. 545 – 553.
- LEE, D.C., JANG, L.W., 1996, “Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, pp. 1117 – 1122.
- LEITE, I.F., MALTA, O.L., RAPOSO, C.M., CANEDO, L.E., CARVALHO, L.H., SILVA, S.M.L., 2011, “Efeito de Diferentes Tipos de Argilas e Modificadores Orgânicos na Morfologia e Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PET”, *Polímeros*, v. 21, n. 3, pp. 195-203.
- LI, Y., ZHAO, B., XIE, S., ZHANG, S., 2003, “Synthesis and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite (PMMA/MMT) Nanocomposites”, *Polymer International*, v. 52, pp. 892 – 898.
- OKAMOTO, M., MORITA, S., TAGUCHI, H., KIM, Y.H., KOTAKA, T., TATEYAMA, H., 2000, “Synthesis and Structure of Smectic Clay/Poly(methyl methacrylate) and Clay/Polystyrene Nanocomposites via *In Situ* Intercalative Polymerization”, *Polymer*, v. 41, pp. 3887–3890.
- UTHIRAKUMAR, P., NAHM, K.S., HAHN, Y.B., LEE, Y.S., 2004, “Preparation of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Using a New Radical Initiator-Montmorillonite Hybrid Via *In Situ* Intercalative Polymerization”, *European Polymer Journal*, v. 40, pp. 2437–2444.
- XIE, W., HWU, J.M., JIANG, G.J., BUTHELEZI, T.M., PAN, W-P., 2003, “A Study of the Effect of Surfactants on the Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites”, *Polymer Engineering and Science*, v. 43, n. 1, pp. 214-222.

WANG, X., WU, L., LI, J., 2010, "Influence of Nanozirconia on the Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate) Prepared by *In Situ* Bulk Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, pp. 163–170.

## 4

# Adição *In Situ* de Cargas na Polimerização em Suspensão do Estireno

### 4.1

#### Métodos de Síntese dos Nanocompósitos

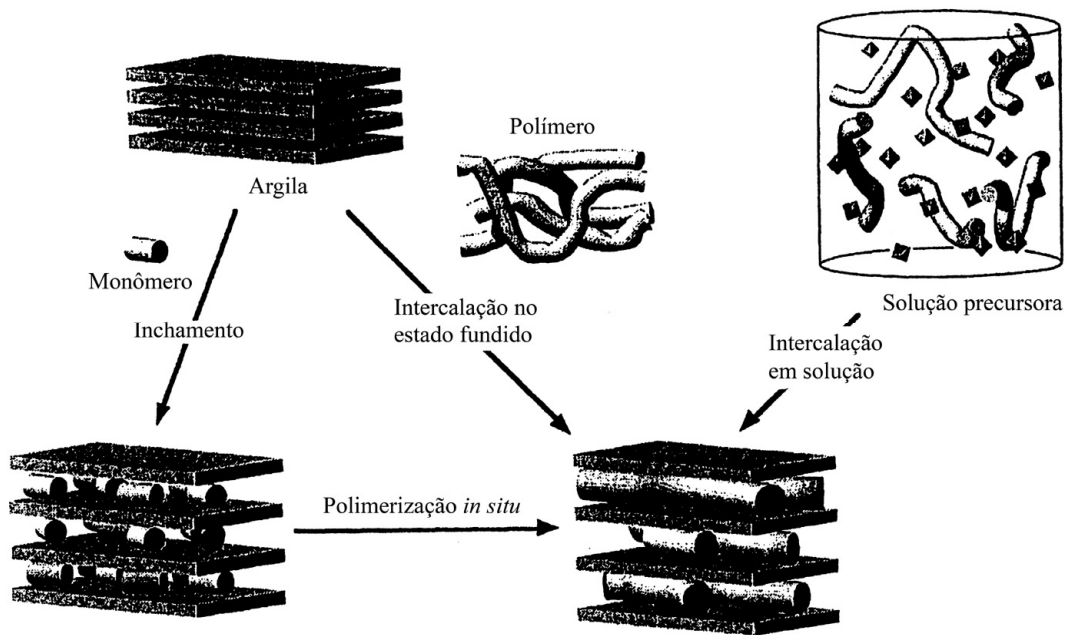
A intercalação de polímeros entre as camadas da argila constitui uma excelente maneira de sintetizar nanocompósitos de polímero/argila. Os métodos para preparação destes materiais são divididos em três principais grupos, de acordo com os componentes iniciais e as técnicas de processamento: intercalação em solução, intercalação no estado fundido e polimerização *in situ*, sendo os dois últimos os mais utilizados (SUH *et al.*, 2000; ZENG *et al.*, 2002; CHANG *et al.*, 2003; ZENG e LEE, 2001; KIM e KIM, 2007). O esquema dos principais métodos de obtenção dos nanocompósitos encontra-se ilustrado na Figura 4.1.

##### 4.1.1 Intercalação em Solução

Este método é baseado em um sistema de solvente, no qual o polímero (ou o pré-polímero, no caso de polímeros insolúveis) é solúvel e as camadas da argila organofílica incham sem solubilizar. As argilas, devido às fracas forças que mantêm as camadas empilhadas, podem se dispersar parcial ou completamente quando imersas em um solvente adequado. Então, quando as soluções do polímero e da argila são misturadas, uma grande quantidade de moléculas do solvente precisa ser desorvida da argila



delaminada para acomodar as cadeias poliméricas. Quando o solvente evapora, as camadas reúnem-se novamente, envolvendo o polímero e formando uma estrutura multicamadas ordenada. Porém, a retirada do solvente constitui uma questão tecnológica complexa. Além disso, deve ser feita uma escolha adequada do solvente e do surfactante em função do polímero estudado, pois, em alguns casos, o solvente adsorve na argila preferencialmente, de modo que não ocorre a intercalação (HUSSAIN *et al.*, 2006; VAIA *et al.*, 1993).



**Figura 4.1:** Esquema dos principais métodos de obtenção de nanocompósitos (KOMORI e KURODA, 2000).

Normalmente, esse processo é usado em pesquisas para obtenção de nanocompósitos, não sendo empregado industrialmente, pois requer grandes quantidades de solvente, tornando-se caro e ambientalmente desfavorável (HUSSAIN *et al.*, 2006; SHEN *et al.*, 2002). Além disso, nem sempre a intercalação entre o polímero e a argila é obtida, já que muitas vezes a compatibilidade entre os constituintes do sistema (polímero, argila e solvente) é restrita. Polímeros muito polares, como o nylon e as poliimidas, são intercalados mais facilmente do que os polímeros apolares, como o poli(propileno) (PP), porque polímeros polares possuem uma maior afinidade pelas galerias polares da argila organofílica (AJAYAN *et al.*, 2003).

O grupo de pesquisa da Toyota foi o primeiro a utilizar este método para produzir nanocompósitos de poliimida/montmorilonita (PI/MMT), obtidos a partir da mistura de uma dispersão de MMT organofílica com o solvente dimetilacetamida (DMAC) e uma solução de poli(ácido âmico) em DMAC, seguido da remoção gradual do DMAC ao término do processo. Os nanocompósitos de PI/MMT obtidos apresentaram baixo coeficiente de expansão térmica e excelente barreira a gases. Com a adição de apenas 2% p/p de MMT, a permeabilidade a vários gases foi reduzida para um valor menor que a metade da permeabilidade da PI pura (YANO *et al.*, 1993).

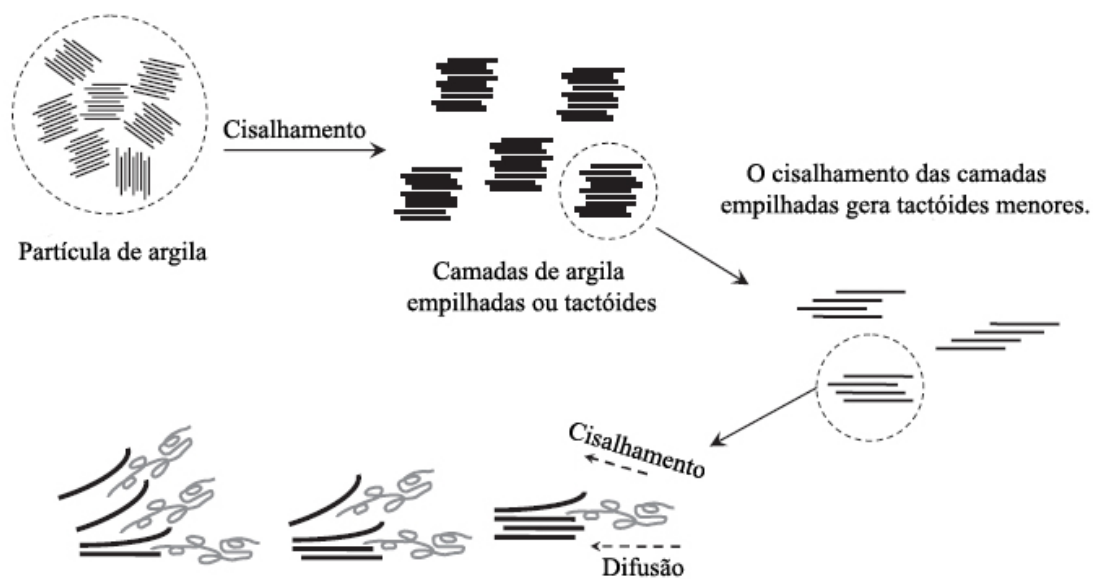
CHANG e PARK (2001) também utilizaram DMAC como solvente no preparo de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno-co-naftalato de etileno) com diferentes concentrações de MMT e observaram que apenas um deles apresentou estrutura esfoliada, enquanto os outros apresentaram estrutura intercalada. Todos os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades térmica e mecânica que o polímero puro.

Em alguns sistemas, como agár/MMT Na<sup>+</sup> (RHIM, 2011), poli(vinil pirrolidona)/MMT Na<sup>+</sup> (PVP/MMT Na<sup>+</sup>) e PVP/MMT organofílica (DORNELAS *et al.*, 2010), nanocompósitos foram obtidos por intercalação em solução utilizando água como solvente, mostrando o interesse dos autores em utilizar, quando possível, um sistema não agressivo ao meio ambiente.

#### **4.1.2 Intercalação no Estado Fundido**

A síntese de nanocompósitos pela intercalação em estado fundido envolve o recozimento (*annealing*), estático ou sob cisalhamento por extrusão, de uma mistura de polímero com uma argila organofílica acima do ponto de amolecimento (para termoplásticos amorfos) ou de fusão (para termoplásticos semicristalinos) do polímero. Durante o recozimento, se as superfícies das camadas da argila forem suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, as cadeias poliméricas difundem do polímero fundido para as galerias entre as camadas da argila. Dependendo do grau de penetração do polímero na estrutura da argila, são obtidos nanocompósitos apresentando estruturas intercalada, esfoliada ou uma mistura destas (VAIA e GIANNELIS, 1997). Isto acontece da seguinte maneira: as partículas de uma argila consistem de camadas

empilhadas formando tactóides. A tensão conferida durante a intercalação no estado fundido separa os tactóides e consegue cisalhar o empilhamento de camadas em tamanhos menores, como ilustrado na Figura 4.2. Contudo, evidentemente existe um limite para que as partículas possam ser separadas apenas por forças mecânicas. Se o polímero e a argila tiverem alguma afinidade, o contato entre eles pode ser aumentado pela separação das camadas uma a uma até que, dado o tempo suficiente no equipamento de mistura, todas as camadas estejam individualmente dispersas, produzindo nanocompósitos esfoliados como sugerido na Figura 4.2. Caso a penetração do polímero resulte em uma expansão finita das camadas da argila, são produzidos nanocompósitos intercalados. Em contraste, se o polímero e a argila são imiscíveis, são formados macrocompósitos, ao invés de nanocompósitos (PAUL e ROBESON, 2008). Entretanto, a obtenção de nanocompósitos esfoliados é muito difícil.



As camadas se separam devido à combinação dos processos de difusão e cisalhamento.

**Figura 4.2:** Mecanismo de dispersão e esfoliação da argila durante o método de intercalação no estado fundido (PAUL e ROBESON, 2008).

A natureza da extrusora e a configuração da rosca da extrusora são importantes para a obtenção de uma boa dispersão da argila, pois diferentes combinações de extrusora e de rosca da extrusora modificam a intensidade de cisalhamento da mistura. A mistura da argila com o polímero requer um processo controlado de difusão das cadeias poliméricas nas galerias da argila, o qual requer longos tempos de contato entre

o polímero e a argila sob a pressão produzida dentro da extrusora. Longos tempos de residência na extrusora favorecem uma melhor dispersão (DENNIS *et al.*, 2001); contudo, assim como baixas velocidades da rosca da extrusora, podem causar a degradação do polímero (SÁNCHEZ-SOLÍS *et al.*, 2003).

Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)/MMT (PET/MMT) foram obtidos a partir da mistura do PET com 5% p/p de MMT em uma mini extrusora dupla rosca operando a 285 °C em 200 rpm e 300 rpm e com tempos de residência de 2, 5 e 7 minutos. O nanocompósito mais esfoliado foi obtido a 200 rpm por 2 minutos, enquanto que maiores tempos de residência e maiores velocidades da rosca resultaram em nanocompósitos com piores propriedades (DAVIS *et al.*, 2002). Para evitar esse problema, sugere-se mudar a configuração da rosca da extrusora ou considerar a modificação química da argila (DENNIS *et al.*, 2001). Em alguns casos, uma maior viscosidade ajuda na dispersão, aparentemente por causa das maiores tensões que podem ser impostas nas partículas da argila (SÁNCHEZ-SOLÍS *et al.*, 2003).

A intercalação no estado fundido apresenta diversas vantagens. De um modo geral, este processo é considerado mais econômico e ambientalmente favorável, pois (i) não requer o uso de solventes orgânicos; (ii) é mais flexível em relação à formulação; (iii) apresenta facilidades na fabricação, sendo muito utilizada em processos industriais, como a extrusão e a injeção. Os polímeros que não são apropriados para os outros métodos de síntese podem ser processados por esta técnica (VAIA e GIANNELIS, 1997; SINHA RAY e OKAMOTO, 2003). Tentativas de obter nanocompósitos de poli(estireno) (PS) por intercalação em solução resultaram na intercalação do solvente ao invés do polímero. Com essa motivação, o PS foi o primeiro polímero estudado no preparo de nanocompósitos por intercalação no estado fundido (VAIA *et al.*, 1993). A mistura de PS com argila modificada foi prensada em formato de *pellets*, que foram aquecidos sob vácuo a 165 °C por diferentes intervalos de tempo. A temperatura utilizada foi muito acima da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do PS (96 °C), para garantir que o polímero estivesse com boa fluidez. A obtenção de nanocompósitos intercalados de PS/argila foi comprovada pela análise de DRX, que mostrou um aumento no espaçamento basal das camadas da argila, e pela análise de DSC.

Pode-se citar como desvantagens do método: (i) o lento transporte e a baixa penetração do polímero para as galerias da argila; (ii) a mistura direta não consegue evitar a tendência de aglomeração das partículas, tornando as vantagens das partículas

em escala nanométrica limitadas; e (iii) a elevada temperatura necessária no processamento pode acarretar a decomposição do modificador orgânico da argila (KE *et al.*, 1999; ZENG *et al.*, 2002; HWU *et al.*, 2004). Isto foi observado por DAVIS *et al.* (2002) ao utilizar altas temperaturas (290 °C) para o processamento de nanocompósito de PET/MMT, resultando em um material preto e quebradiço, devido à degradação do sal de amônio quaternário utilizado na modificação da argila. Uma alternativa para evitar a degradação térmica do material é o emprego da extrusão auxiliada por água, na qual a presença da água durante a extrusão da mistura do polímero com argila permite a diminuição da temperatura de processamento abaixo da temperatura de fusão do polímero (TOUCHALEAUME *et al.*, 2011).

LIU *et al.* (1999) foram os primeiros a empregar a intercalação no estado fundido para o preparo de nanocompósitos de nylon 6/MMT. Para isso, utilizaram uma extrusora de dupla rosca e testaram cargas de MMT variando entre 1 e 18% p/p. As análises de DRX e de MET mostraram que os nanocompósitos preparados com menos de 10% p/p de MMT apresentaram estrutura esfoliada; porém, com uma concentração maior do que essa, foram formadas estruturas intercaladas.

Comparações entre nanocompósitos obtidos por intercalação em solução e intercalação no estado fundido apresentam resultados variados e não são conclusivas quanto ao método mais adequado para a obtenção de nanocompósitos com melhores propriedades. Encontra-se relatado que, utilizando a intercalação em solução, o espaçamento entre as galerias dos nanocompósitos de poli(óxido de etileno)/MMT Na<sup>+</sup> (PEO/MMT Na<sup>+</sup>) e PEO/MMT organofílica aumentou, enquanto que os mesmos nanocompósitos obtidos por intercalação no estado fundido apresentaram o mesmo espaçamento entre as lamelas das argilas puras (SHEN *et al.*, 2002). Utilizando-se a intercalação em solução também foi possível obter nanocompósitos de PEO/grafeno com propriedades melhores do que os nanocompósitos obtidos por intercalação no estado fundido (MAHMOUD, 2011). Contudo, a dispersão da argila foi consideravelmente menor para os nanocompósitos de poli(etileno-co-ácido acrílico)/MMT preparados por intercalação em solução, quando comparada com os nanocompósitos preparados por intercalação no estado fundido (FILIPPI *et al.*, 2007).

ROMERO (2009) preparou uma série de nanocompósitos de acetato de celulose com MMT Na<sup>+</sup> e com MMT organofílica e obteve tanto dispersão uniforme quanto nenhuma dispersão das argilas nas duas técnicas. Na intercalação em solução, dependendo do solvente utilizado, foi obtido um microcompósito (uma vez que as

partículas da MMT Na<sup>+</sup> não se dispersaram na matriz), um nanocompósito com presença de partículas não delaminadas e com poucas lamelas individuais e um nanocompósito com delaminação uniforme das lamelas da MMT. Todos os compósitos apresentaram melhores propriedades do que a matriz pura, inclusive o microcompósito; porém, os nanocompósitos com maior delaminação das camadas da MMT apresentaram o maior melhoramento das propriedades. Os materiais obtidos por intercalação no estado fundido apresentaram praticamente as mesmas características. Foram obtidos nanocompósitos com boa dispersão das lamelas, que apresentaram excelentes propriedades mecânicas e de barreira, e um nanocompósito com pouca delaminação da MMT na matriz, que não apresentou melhores propriedades.

Como cada técnica apresenta suas vantagens e desvantagens, o importante é saber empregar as condições reacionais e os reagentes mais adequados para a obtenção do nanocompósito com as propriedades finais melhores do que as do polímero puro.

#### **4.1.3 Polimerização *In Situ***

A polimerização *in situ* é baseada no inchamento da argila organofílica no monômero líquido (ou solução do monômero) para que a formação do polímero possa ocorrer entre as camadas intercaladas da argila, conforme ilustrado no esquema da Figura 4.1. Desta maneira, o monômero é diretamente intercalado nas galerias da argila, podendo ser adsorvido ou ser ancorado na superfície da camada. A mistura resultante é polimerizada pelos métodos convencionais de polimerização (suspensão, emulsão, massa ou solução), podendo ser iniciada por calor ou radiação através da ativação de um iniciador adequado. A cadeia cresce nas galerias da argila, desencadeando a formação de nanocompósito intercalado ou esfoliado (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; SINHA RAY e OKAMOTO, 2003; AJAYAN *et al.*, 2003). Para o preparo de nanocompósitos em que as camadas individuais da argila estão bem esfoliadas e dispersas, este método é o mais indicado. Isto ocorre porque é possível selecionar a rota da reação de polimerização e os reagentes mais adequados para que se aumente a interação entre o polímero e as camadas da argila, facilitando a esfoliação (UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

De um modo geral, existe uma competição entre as viscosidades das fases dentro e fora das galerias da argila durante a polimerização *in situ*. Então, somente é possível ocorrer a esfoliação quando a polimerização no interior é pelo menos igual ou mais rápida do que fora das galerias. A polimerização mais rápida no interior torna menor a viscosidade fora, facilitando a difusão das moléculas do monômero para dentro das galerias da argila, permitindo que a polimerização dentro continue. Além disso, a menor viscosidade fora oferece uma menor resistência contra a separação das camadas da argila; ou seja, contra a dispersão destas. Contudo, acima de uma determinada concentração de iniciador, a polimerização fora das galerias se torna mais rápida do que a polimerização dentro, devido às maiores concentrações de iniciador e de monômero fora das galerias. Isto interrompe a esfoliação, já que a maior viscosidade fora das galerias age contra o movimento de separação das camadas da argila (UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004; MITTAL, 2009; OLAD, 2011).

A polimerização *in situ* é muito atrativa devido à versatilidade e compatibilidade com diversos monômeros, além de ser a única técnica que permite a síntese de nanocompósitos a partir de polímeros termorrígidos como matriz, uma vez que este tipo de nanocompósito não pode ser obtido pela intercalação no estado fundido (DALIR *et al.*, 2011; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

O fator mais importante da polimerização *in situ* é a dispersão apropriada da carga no monômero, de modo que ocorra o máximo inchamento das lamelas e a difusão do monômero nas galerias da argila para a obtenção de uma estrutura esfoliada. Apesar da dispersão da argila ser mais fácil no meio líquido do que no polímero fundido o processo de decantação é mais rápido nesse método de síntese (AJAYAN, 2003). Assim como no processo de intercalação no estado fundido, deve-se observar a temperatura do processo na qual os nanocompósitos são sintetizados, para que não ultrapasse o limite de estabilidade térmica do modificador orgânico da argila, podendo causar a sua decomposição (HWU *et al.*, 2004).

Este foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos de polímero/argila baseados no nylon 6, pelo grupo de pesquisa da Toyota (FUKUSHIMA *et al.*, 1988), sendo posteriormente estendido para outros termoplásticos e, convenientemente, para nanocompósitos termorrígidos (HUSSAIN *et al.*, 2006). FUKUSHIMA *et al.* (1988) estudaram a habilidade da MMT organicamente modificada com o  $\alpha,\omega$ -aminoácido ser inchada pelo monômero  $\epsilon$ -caprolactama a 100 °C e, em seguida, iniciar a polimerização pela abertura do anel, para obter nanocompósitos de

nylon 6/MMT. O número de átomos de carbono no  $\alpha,\omega$ -aminoácido tem um forte efeito no comportamento do inchamento da MMT organofílica, indicando que o grau de intercalação do monômero  $\epsilon$ -caprolactama é alto para longas cadeias de carbono no  $\alpha,\omega$ -aminoácido (USUKI *et al.*, 1993).

ZENG e LEE (2001) prepararam nanocompósitos de PS por polimerização em massa *in situ* e por intercalação no estado fundido. Observaram que nos nanocompósitos obtidos por intercalação no estado fundido havia vários aglomerados de MMT em diversas regiões da matriz de PS. Por outro lado, a distribuição da MMT foi mais uniforme nos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ*. Além disso, os nanocompósitos obtidos por intercalação no estado fundido não apresentaram muita melhoria na estabilidade dimensional sob elevadas temperaturas, quando comparados com os nanocompósitos obtidos *in situ*, para uma mesma concentração de argila. Corpos de prova de PS e de nanocompósitos de PS/MMT foram submetidos a um determinado ciclo térmico e apresentaram mudanças no formato. Na ausência de MMT, a amostra encolheu muito e o formato se tornou bastante irregular. A estabilidade dimensional sob elevadas temperaturas melhorou muito nos nanocompósitos polimerizados *in situ* com 5% p/p de MMT. O nanocompósito de PS/MMT polimerizável (cujo modificador orgânico continha um grupo polimerizável) apresentou estabilidade dimensional ainda melhor do que o PS/MMT comercial. Após o ciclo de aquecimento, embora a amostra tenha encolhido, o formato original e a superfície lisa permaneceram.

Nanocompósitos preparados por polimerização *in situ* e por intercalação em solução também tiveram seus desempenhos comparados. Nanocompósitos de PS/MMT obtidos a partir da polimerização em massa *in situ* (ZHONG *et al.*, 2005) e nanocompósitos de PI/MMT preparados por polimerização em solução *in situ* (AHMAD *et al.*, 2011) apresentaram estrutura altamente esfoliada e melhor estabilidade térmica, quando comparados com os nanocompósitos obtidos por intercalação em solução, comprovando o melhor desempenho da polimerização *in situ*.

A comparação entre as três principais técnicas de obtenção de nanocompósitos mostrou que a dispersão da argila na matriz polimérica é dependente da técnica empregada e que a polimerização *in situ* é a mais indicada para a obtenção de nanocompósitos esfoliados. Consequentemente, os nanocompósitos de PMMA/MMT obtidos por polimerização em massa *in situ* mostraram melhores propriedades térmicas



e mecânicas do que aqueles obtidos pelas técnicas de intercalação em solução e de intercalação no estado fundido, uma vez que as cadeias poliméricas apresentaram maior grau de interação com as lamelas da MMT (DHIBAR *et al.*, 2009).

O PS é um dos polímeros mais estudados na síntese de nanocompósitos por ser bastante versátil, com uma ampla gama de aplicações e que pode ser produzido por diversas rotas, sendo a polimerização via radicais livres a mais comum (CARASTAN e DEMARQUETTE, 2007; PANWAR *et al.*, 2011; ODIAN, 2004). A intercalação do PS nas galerias de um silicato foi citada pela primeira vez por FRIEDLANDER e GRINK (1964). A partir deste trabalho, a síntese de nanocompósitos de PS vem sendo amplamente estudada a partir das várias técnicas de polimerização. Polimerizações *in situ* em solução, massa, emulsão e suspensão foram realizadas por WANG *et al.* (2002) com o objetivo de determinar se existe alguma modificação na estrutura dos nanocompósitos de PS/MMT sintetizados a partir das diferentes técnicas. Foram obtidas estruturas intercaladas, utilizando a técnica em solução, e estruturas intercaladas e esfoliadas, utilizando as técnicas em massa, em emulsão e em suspensão, dependendo do sal de amônio quaternário empregado para modificar a MMT. Em relação à massa molar, ocorreu uma diminuição marcante nos nanocompósitos obtidos em emulsão, quando comparados com o PS puro. Os nanocompósitos obtidos em solução apresentaram um aumento na massa molar, pois os anéis aromáticos presentes nos sais de amônio utilizados na modificação da MMT podem ter interagido quimicamente com o estireno, resultando na produção de polímero ramificado e/ou graftizado pela argila.

Nanocompósitos de PS/MMT sintetizados em emulsão e em suspensão a partir de MMTs modificadas por outros surfactantes também apresentaram diferenças significativas na massa molar e na estrutura. Como as gotas na polimerização em suspensão são maiores do que as micelas formadas na polimerização em emulsão, cada gota da suspensão continha grande quantidade de argila, que pode aglomerar e dificultar a separação das lamelas. Por isso, os nanocompósitos com estruturas intercaladas formados na suspensão apresentaram espaçamento basal menor do que as estruturas intercaladas formadas na polimerização em emulsão. O pequeno tamanho das micelas não comportou uma grande quantidade de argila, evitando a aglomeração e permitindo que as lamelas tivessem mais espaço para expandir. Assim como WANG *et al.* (2002), os nanocompósitos sintetizados em emulsão apresentaram menores massas molares do que o PS puro. No entanto, a diferença entre as massas molares não foi tão marcante, pois foi utilizado um iniciador orgânico na emulsão que possibilitou que a

polimerização ocorresse preferencialmente nas micelas que continham a MMT e não nas estruturas formadas na fase aquosa (YANG *et al.*, 2008).

Existem algumas teorias para explicar o efeito da MMT nas cadeias poliméricas dos nanocompósitos. Normalmente, esse efeito reflete na diminuição da massa molar dos nanocompósitos quando comparada com a massa molar do polímero sem carga (YILMAZER e OZDEN, 2006; UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004). Um dos fatores que pode explicar essa redução é o impedimento da propagação das cadeias poliméricas pelas lamelas da MMT durante a reação. YU *et al.* (2003) comprovaram esta observação por intermédio da determinação da viscosidade intrínseca das soluções preparadas a partir de nanocompósitos com diferentes concentrações de MMT. A viscosidade diminuiu gradualmente com o aumento da concentração de MMT, indicando a redução observada na massa molar.

Outra teoria sobre o efeito da MMT está relacionada ao aumento da viscosidade do meio reacional causado pela dispersão das lamelas, que afeta a difusão das moléculas de iniciador (FU e QUTUBUDDIN, 2000). Esse efeito causa a redução da massa molar e o aumento da Tg dos nanocompósitos, uma vez que os movimentos segmentais das cadeias poliméricas são restringidos pelo confinamento entre as lamelas da MMT.

A MMT também pode atuar como plastificante. Essa hipótese foi considerada, pois foi observada a redução gradual da Tg dos nanocompósitos de PS com o aumento da concentração de MMT. No entanto, a massa molar dos nanocompósitos aumentou até a concentração de 5% p/p MMT; acima desta concentração, as massas molares diminuiram (QI *et al.*, 2005). Como houve o aumento da massa molar seguido da diminuição após uma determinada concentração de MMT enquanto a Tg apenas diminuiu, as teorias citadas anteriormente não poderiam explicar esse efeito.

SIMONS *et al.* (2011) atribuem o aumento observado na massa molar dos nanocompósitos de PS ao fato da MMT atuar como uma armadilha de radicais livres, reduzindo o número de radicais disponíveis no meio reacional e, conseqüentemente, reduzindo a terminação por combinação, causando o aumento da massa molar.

Poucos são os estudos que empregam apenas a técnica em suspensão para a síntese de nanocompósitos de PS. Em dois artigos recentes, CARASTAN e DEMARQUETTE (2007) e PANWAR *et al.* (2011) fazem um vasto levantamento bibliográfico sobre nanocompósitos de PS e listam trabalhos publicados na literatura sobre esse assunto, informando as técnicas empregadas para a obtenção dos nanocompósitos por polimerização *in situ*. Curiosamente, dentre os 112 trabalhos

listados, apenas o estudo de WANG *et al.* (2002), descrito anteriormente neste capítulo, é citado como exemplo de obtenção de nanocompósito de PS em suspensão, enquanto que mais de 60% dos estudos utilizou a técnica em massa. Estes números comprovam a preferência pela polimerização *in situ* em massa, devido à simplicidade da técnica, e confirmam como a literatura sobre a técnica em suspensão é escassa.

Dentre os estudos que empregam a polimerização *in situ* em suspensão do estireno, encontra-se o trabalho de XIE *et al.* (2003). Como nos outros casos, o trabalho visava ao aperfeiçoamento das propriedades dos nanocompósitos. Para isso, o efeito da concentração de MMT e dos surfactantes, constituídos por cadeias alquílicas de diferentes tamanhos, sobre as propriedades dos nanocompósitos de PS/MMT foi avaliado. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas obtidas foram superiores às do PS puro. Quanto maior a cadeia alquílica do surfactante, maior foi a Tg dos nanocompósitos. As conversões das polimerizações com a adição da MMT nas concentrações abaixo de 10% p/p foram superiores à conversão da polimerização sem a adição de MMT, sendo que foi observada uma diminuição na conversão com o aumento da concentração de MMT. Para a concentração de 10% p/p MMT, o rendimento foi inferior inclusive ao da polimerização do PS sem carga. No entanto, as causas para esse comportamento não foram discutidas. As massas molares determinadas para os nanocompósitos obtidos por MMTs modificadas por surfactantes com cadeias de diferentes tamanhos e uma mesma concentração de MMT apresentaram valores muito similares.

HWU *et al.* (2004) observaram exatamente o mesmo comportamento para a conversão da polimerização *in situ* em suspensão do estireno. As conversões com a adição de MMT foram maiores do que a conversão do PS sem MMT; porém, diminuíram conforme a concentração aumentou. Com a adição da maior concentração de MMT, a conversão foi menor do que na polimerização do PS puro. Os autores explicam que as camadas da MMT restringem a propagação das cadeias de PS e que aumentam a terminação das cadeias de PS pelo efeito de transferência de cadeia.

Como foi possível observar, a técnica em suspensão praticamente não é empregada para a síntese de nanocompósitos de PS. Além disso, é importante ressaltar que, dos poucos estudos existentes na literatura, nenhum teve como objetivo investigar a influência da adição da carga *in situ* sobre os parâmetros cinéticos da reação. A Tabela 4.1 apresenta estudos sobre a síntese de nanocompósitos e um compósito de PS/carga a partir da polimerização *in situ*.

**Tabela 4.1:** Lista de estudos de PS/carga sintetizados por polimerização *in situ*.

Carga	Teor (% p/p)	Técnica de polimerização	Tipo de estrutura	Comentários	Ref.
MMT	7,6	massa	nanocompósito esfoliado	melhor propriedade mecânica	Fu e Qutubuddin, 2000
MMT	1, 3, 5	massa	nanocompósitos esfoliados e parcialmente esfoliados	melhor propriedade térmica	Uthirakumar <i>et al.</i> , 2004
MMT	1 a 30	massa	nanocompósitos intercalados e parcialmente esfoliados	estudo da propriedade de barreira ao oxigênio	Nazarenko <i>et al.</i> , 2007
MMT	33	emulsão	nanocompósito intercalado	combinação de polimerização em emulsão e intercalação no estado fundido	Ding <i>et al.</i> , 2005
MMT e grafite	0,1; 0,5; 1; 3; 5	massa	nanocompósitos intercalados e parcialmente esfoliados	o tipo de surfactante usado determinou qual a estrutura obtida	Zhu <i>et al.</i> , 2001
MMT	0,73; 1,6; 2,4; 3,36	massa	nanocompósitos intercalados e microcompósito	comparação entre polimerização em massa, intercalação no estado fundido e <i>masterbatch</i> <sup>1</sup>	Yilmazer e Ozden, 2006
MMT	1, 3, 5, 8, 12	massa	nanocompósitos intercalados	elevada afinidade entre o surfactante e o estireno	Qi <i>et al.</i> , 2005
MMT	5	emulsão	nanocompósitos esfoliados	poucos estudos haviam obtido nanocompósitos esfoliados	Chen <i>et al.</i> , 2001
MMT	não informado	massa	nanocompósitos esfoliados	também sintetizou nanocompósitos de polianilina e obteve estrutura intercalada	Zeng <i>et al.</i> , 2002
MMT	5	massa	nanocompósito esfoliado	MMT modificada por grupo polimerizável	Tseng <i>et al.</i> , 2002
MMT	0,1; 0,5; 3, 5	massa	nanocompósitos esfoliados	MMT modificada por grupo vinílico para melhorar a esfoliação	Su e Wilkie, 2003
esmectita	10	massa	nanocompósito intercalado	melhores propriedades térmicas e mecânicas	Okamoto <i>et al.</i> , 2000
MMT	5	massa	nanocompósitos intercalados e esfoliados	acompanhou as mudanças no espaçamento interlamelar através da medida <i>in situ</i> no SAXS	Simons <i>et al.</i> , 2011
MMT	3	massa	nanocompósitos intercalados e esfoliados	o tamanho da cadeia do surfactante está relacionado com a	Abate <i>et al.</i> , 2008

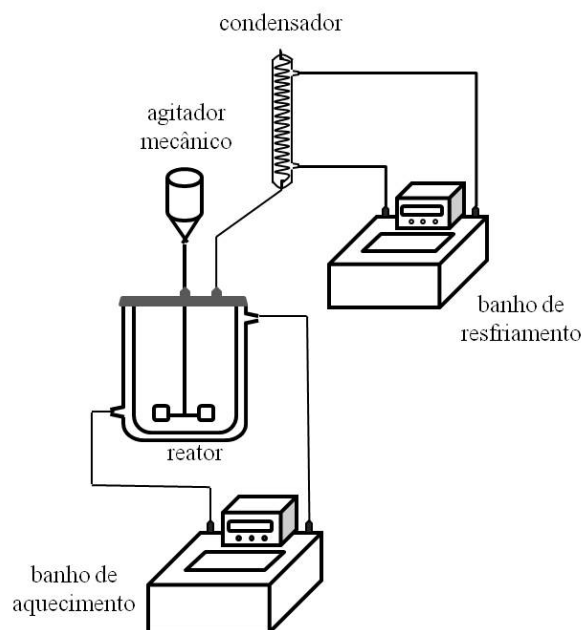
				estabilidade térmica do nanocompósito	
TiO <sub>2</sub>	13	emulsão	compósito	estudou a cinética e o mecanismo da polimerização na presença de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	Jianmin <i>et al.</i> , 2010
MMT	3,6; 5,6; 7,6	massa	nanocompósitos esfoliados	MMT modificada por grupo polimerizável	Fu e Qutubuddin, 2001
MMT	3	massa	nanocompósitos esfoliados	a dupla ligação no surfactante aumentou a possibilidade de esfoliação	Su <i>et al.</i> , 2004
MMT	5	emulsão	nanocompósito esfoliado	MMT modificada por zwitterion	Li <i>et al.</i> , 2005
MMT	0,3; 0,5; 1; 3	massa	nanocompósitos intercalados	mostrou importância da afinidade entre o surfactante e o estireno	Doh e Cho, 1998
MMT	1 a 6	massa e solução	nanocompósitos esfoliados	cátion “iniciador” ancorado na MMT	Uthirakumar <i>et al.</i> , 2008
MMT	5	emulsão	nanocompósitos parcialmente esfoliados	MMT modificada por grupo polimerizável	Qutubuddin <i>et al.</i> , 2002
MMT	5, 10, 25, 50	solução	nanocompósitos intercalados	MMT modificada por grupo vinílico	Akelah e Moet, 1996
MMT	22	massa	estrutura intercalada	melhores propriedades elétricas	Kato <i>et al.</i> , 1981
MMT	5,6	massa	nanocompósitos intercalados e esfoliados	MMT modificada por cátion com afinidade com o estireno	Fu e Qutubuddin, 2005

<sup>1</sup> *masterbatch* - mistura polimérica com elevada concentração de carga.

## 4.2

### Unidade Experimental

As reações de polimerização *in situ* em suspensão do estireno foram conduzidas em um sistema experimental montado no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE (LMSCP/PEQ/COPPE) conforme apresentado na Figura 4.3.



**Figura 4.3:** Unidade experimental utilizada para conduzir as polimerizações *in situ* em suspensão do estireno.

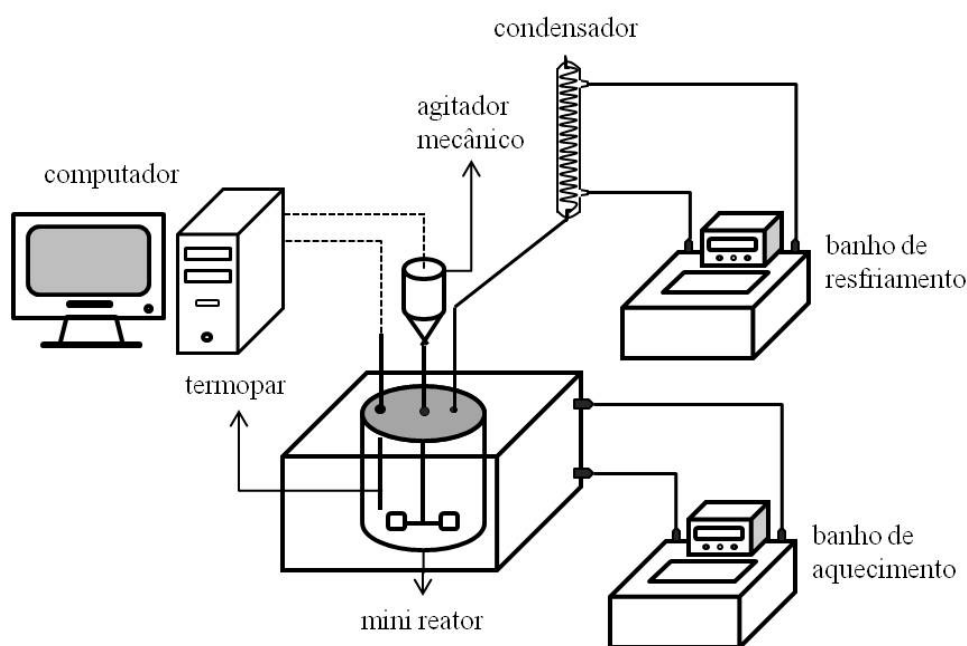
O reator utilizado nas polimerizações *in situ* em suspensão era de vidro borossilicato encamisado (FGG Equipamentos Científicos, Ltda), com capacidade de 1L. Um banho de aquecimento (Haake Phoenix, modelo 2 C25P), contendo água deionizada, encontrava-se conectado à camisa do reator e permitia que a temperatura se mantivesse no valor definido durante a reação. A tampa de aço inoxidável do reator apresentava seis orifícios: um orifício central, por onde era introduzida a haste de agitação; um orifício para o condensador de refluxo; e um orifício por onde era feita a alimentação dos reagentes e a coleta de amostras ao longo da reação. Os orifícios que não eram utilizados ao longo da reação eram vedados com tampas de borracha. Uma braçadeira de aço era usada para fixar a tampa junto ao reator. Um anel (*o'ring*) de viton era colocado entre a tampa e o reator para vedação, impedindo vazamentos. O reator era mantido sobre um suporte de madeira, de modo a garantir a estabilidade do sistema durante a reação.

A haste de agitação, com um impelidor tipo hélice com seis pás, era acoplada ao agitador mecânico (IKA, modelo Eurostar Power Control), que mantinha a rotação constante ao longo da reação na velocidade programada.

O condensador de vidro em espiral com camisa de resfriamento era conectado a um banho de refrigeração (Fisher Scientific, modelo Isotemp 2028) que continha uma

mistura de água deionizada e etileno glicol, permitindo o refluxo dos vapores provenientes da reação.

Nas polimerizações *in situ* em suspensão em que a MMT foi adicionada como carga, a etapa de esfoliação foi conduzida em uma unidade experimental semelhante ao da polimerização, porém contendo um mini-reator, conforme ilustrado na Figura 4.4. Esse sistema foi utilizado já que o volume total durante a etapa de esfoliação era pequeno para que fosse conduzida no reator de 1 L.



**Figura 4.4:** Unidade experimental utilizada para conduzir a esfoliação da MMT.

O mini-reator de vidro (Mettler Toledo, modelo EasyMax 102) era utilizado para conduzir reações com reduzidos volumes reacionais devido ao pequeno volume útil de 100 mL. O sistema possuía um agitador mecânico, no qual era introduzida a haste de agitação com um impelidor tipo hélice com quatro pás, um condensador de refluxo e um termopar; e era fechado por uma tampa de vidro, que era fixada junto ao vaso do reator por uma braçadeira de aço. Um anel (*o'ring*) era colocado entre a tampa e o vaso para vedação, impedindo vazamentos.

O condensador de vidro em espiral com camisa de resfriamento era conectado a um banho de refrigeração (Fisher Scientific, modelo Isotemp 2028) que continha uma mistura de água deionizada e etileno glicol, permitindo o refluxo dos vapores provenientes da reação.

Durante a esfoliação das camadas da MMT, o vaso encontrava-se inserido em um suporte térmico por onde era realizado o aquecimento do meio reacional. Um banho de aquecimento (Haake Phoenix, modelo 2 C25P), contendo água deionizada, encontrava-se conectado a esse sistema, permitindo o controle da temperatura ao longo da reação.

O agitador mecânico, o termopar e o aquecimento do mini-reator eram conectados a um computador, permitindo o monitoramento e o controle da agitação, da temperatura e do aquecimento por meio de um sistema de aquisição de dados.

## 4.3

### Materiais

Os reagentes empregados na polimerização *in situ* em suspensão do estireno, listados abaixo, foram utilizados diretamente como recebidos sem purificação adicional, com exceção da água.

- Estireno, fornecido pela Nitriflex Resinas S/A, com grau de pureza mínimo de 99% e estabilizado com 10 ppm de terc-butil-catecol, usado como monômero;

- Peróxido de benzoíla (BPO), fornecido pela Vetec Química Fina com dosagem de 65% em base úmida, usado como iniciador;

- Poli(álcool vinílico) (PVA), fornecido pela Vetec Química Fina com massa molar ponderal média de 78.000 Da e grau de hidrólise de 86,5-89,5%, usado como agente de suspensão;

- Água destilada, usada como fase contínua e para a lavagem do polímero final;

- Montmorilonita sódica (MMT-Na<sup>+</sup>), fornecida pela Braskem na forma e qualidade com que é utilizada em planta, usada como carga;

- Montmorilonita modificada pelo cátion metil octadecil dihidroxietil amônio (MMT-metil), fornecida pela Braskem na forma e qualidade com que é utilizada em planta, usada como carga;

- Sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>), fornecido pela Vetec Química Fina com grau de pureza superior a 99%, usado como carga;

- Dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), fornecido pela Spectrum Chemical com grau de pureza superior a 99%, usado como carga;



- Hidroxiapatita (HAp), fornecido pela Spectrum Chemical com grau de pureza superior a 99%, usado como carga;

- Tolueno P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com grau de pureza superior a 99,5%, usado para limpeza do reator após as reações;

- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro, fornecido pela Tedia Company, Inc. com grau de pureza superior a 99,9%, usado nas análises de GPC como fase móvel e na solubilização das amostras.

## 4.4

### Metodologia Experimental

Nesta seção será descrito o procedimento experimental empregado nas polimerizações *in situ* em suspensão do estireno, utilizando-se como cargas MMT-Na<sup>+</sup>, MMT-metil, BaSO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> e HAp. O monômero não foi purificado, pois a concentração do inibidor *tert*-butil-catecol é muito baixa de maneira que o efeito inibitório sobre a cinética de polimerização pode ser negligenciado conforme estudo prévio exploratório realizado neste trabalho. Não foram adicionadas duas cargas diferentes em uma mesma polimerização e foram empregados procedimentos diferentes, dependendo da carga utilizada.

Por se tratar de um argilomineral disposto em camadas, a MMT confere maiores mudanças nas propriedades dos nanocompósitos quando suas camadas estão homogeneamente dispersas (esfoliadas) na matriz polimérica. Desta maneira, antes do início da polimerização a MMT foi inchada no monômero e foi submetida a elevada agitação, para a separação das camadas e dispersão no monômero.

A polimerização *in situ* em suspensão foi feita no reator de 1L. No entanto, a etapa de esfoliação das MMTs foi realizada em um mini-reator devido ao volume reacional, que não era elevado o suficiente para cobrir o impelidor no reator de 1L, já que esta etapa continha apenas o monômero, a MMT e o BPO.

Assim, sob agitação magnética, o BPO foi adicionado ao estireno em um bécher e homogeneizado por 1 min após a adição. Em seguida, a MMT foi adicionada aos poucos (para melhorar a dispersão, evitando a aglomeração) ao monômero contendo o BPO e a agitação foi mantida por 2 min. Então, a mistura foi vertida no mini-reator,

cuja temperatura se encontrava estabilizada em 40 °C, sob agitação de 1000 rpm. Após 2 h, a temperatura do mini-reator foi aumentada para 80 °C (temperatura reacional). Enquanto isso, a solução previamente preparada de PVA encontrava-se aquecida e sob agitação de 300 rpm no reator de 1L, no qual a polimerização foi realizada. Ao estabilizar em 80 °C, a agitação do reator de 1L foi aumentada para 800 rpm, o mini-reator foi rapidamente desmontado e o seu conteúdo foi vertido sob a solução de PVA aquecida a 80 °C, caracterizando o início da polimerização.

Como o BaSO<sub>4</sub>, o ZrO<sub>2</sub> e a HAp não possuem a estrutura em camadas, não houve a necessidade de realizar o tratamento prévio. Assim, a solução de PVA foi adicionada ao reator, gradativamente aquecida a 80 °C e a agitação foi iniciada em 800 rpm. Após a estabilização da temperatura da solução de PVA, o BPO foi solubilizado no monômero, a carga foi adicionada a esta solução (que foi homogeneizada) e a solução foi vertida no reator, caracterizando o início da polimerização.

Após 3 h 30 min de polimerização, a temperatura do banho foi reduzida. Quando o meio reacional estabilizou na temperatura ambiente, as partículas de PS/carga foram retiradas do reator, filtradas, lavadas com água destilada e colocadas na estufa a vácuo para secar. A Tabela 4.2 apresenta a formulação básica e as condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em suspensão e na etapa de esfoliação da MMT.

**Tabela 4.2:** Condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em suspensão do estireno e na etapa de esfoliação da MMT.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades</b>
Estireno	100 g
BPO	4,0 g
Solução de PVA	5,5 g/L
Água destilada	400 g
MMT	1, 3 e 5% p/p baseado no monômero
BaSO <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HAp	5% p/p baseado no monômero
<b>Condições da Esfoliação</b>	
Temperatura	40 °C
Agitação	1000 rpm
Duração	2 h
<b>Condições da Polimerização</b>	
Temperatura	80 °C
Agitação	800 rpm
Duração	3 h 30 min

## 4.5

### Procedimento Analítico

O PS sem adição de carga e os compósitos de PS/carga foram caracterizados utilizando-se os procedimentos analíticos descritos a seguir para a determinação das conversões das polimerizações, da morfologia das partículas e das propriedades térmicas e moleculares dos polímeros obtidos.

As caracterizações das cargas BaSO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HAp, MMT-Na<sup>+</sup> e MMT-metil foram apresentadas no Capítulo 3.

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das partículas de PS sem adição de carga e de PS/carga foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 (FEI Company) e as fotomicrografias dos materiais foram processadas utilizando um analisador de imagens (FEI Company). As amostras particuladas foram aderidas sobre suportes contendo adesivo, sendo em seguida cobertas por uma fina camada de, aproximadamente, 300 Å de ouro, em um metalizador JFC 1500 (Jeol Ltd), antes de serem observadas ao microscópico.

#### Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para a obtenção do ângulo de difração das MMTs e, empregando a Lei de Bragg, determinar o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das MMTs dispersas na matriz de PS. A partir dos resultados obtidos foi possível obter uma indicação do grau de dispersão das MMTs na matriz polimérica. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Rigaku Miniflex utilizando-se radiação CuK $\alpha$ , tensão de 30 kV e corrente de 15 mA com  $2\theta$  variando de 2 a 30° e velocidade de varredura de 0,05°/min.

#### Conversão

Durante as reações de polimerização em suspensão *in situ* do estireno, amostras do meio reacional foram coletadas para posterior determinação da curva de conversão da reação. Em determinados tempos de reação, aproximadamente 5 g da suspensão foram coletados em um recipiente confeccionado manualmente com folha de alumínio e

foram colocados imediatamente no freezer por aproximadamente 10 minutos, de maneira a garantir a interrupção da reação. Após serem retiradas do freezer, as amostras foram colocadas na estufa com circulação de ar sem aquecimento até atingirem peso constante. As amostras foram pesadas para a determinação da massa seca de polímero e a conversão foi calculada da seguinte forma:

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{aliq} \times W_{mon}} \times 100 \quad (4.1)$$

onde:

X – conversão da polimerização;

$m_{pol}$  – massa de polímero seco;

$m_{aliq}$  – massa de alíquota coletada do meio reacional;

$W_{mon}$  – fração mássica de monômero.

A perda de massa da carga retida no bécher durante o procedimento experimental, embora muito pequena foi considerada no cálculo.

### **Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PS sem adição de carga e do PS/carga foi determinada por análise de DSC utilizando um calorímetro DSC 8500 (Perkin Elmer), sendo aplicada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A primeira rampa de aquecimento e de resfriamento foi descartada, para eliminar a história térmica do material. Os dados apresentados foram obtidos durante a segunda rampa de aquecimento da amostra.

### **Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

Para a determinação das massas molares foi utilizado um cromatógrafo GPCmax (Viscotek) equipado com quatro colunas Phenomenex e detector refratométrico Viscotek 3580. A curva de calibração foi feita usando padrões de poli(estireno) com massas molares na faixa de 500 a  $3 \times 10^6$  Da e as análises foram conduzidas a 40 °C, utilizando THF como fase móvel. As amostras de PS foram solubilizadas em THF e, antes de serem injetadas no cromatógrafo, as soluções poliméricas foram filtradas em membrana de teflon para a remoção da carga.

## 4.6

### Resultados e Discussões

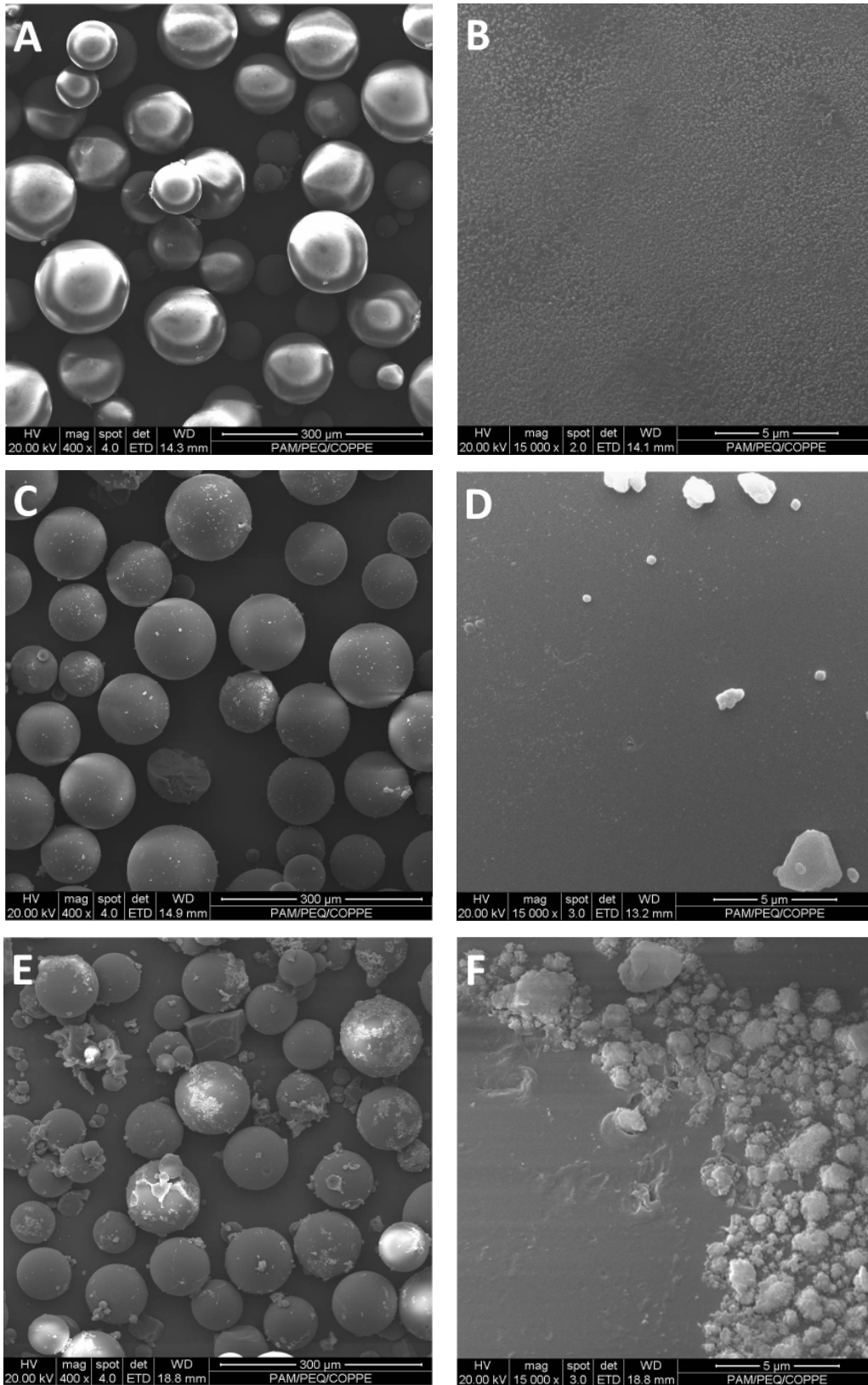
Antes do início da etapa de esfoliação, logo após a agitação magnética no bécher contendo a MMT-Na<sup>+</sup> e o BPO no estireno ser interrompida, a MMT-Na<sup>+</sup> decantou completamente no fundo do bécher. Antes de verter a mistura no mini-reator, esta foi homogeneizada com movimentos circulares do bécher, pois tentativas de homogeneização da mistura com bastão de vidro faziam com que a MMT-Na<sup>+</sup> grudasse nas paredes do bécher e no bastão. Mesmo assim, houve perda de massa de MMT-Na<sup>+</sup>, que ficou decantada no fundo do bécher. Isso pode ser explicado pelo caráter menos organofílico da MMT-Na<sup>+</sup> como mostrado no Capítulo 3.

No caso da mistura da MMT-metil no estireno, após a interrupção da agitação magnética, a MMT-metil permanecia dispersa no meio e a mistura se mantinha bastante homogênea. Como mostrado no Capítulo 3, isso se devia ao caráter mais organofílico da argila MMT-metil. Não houve perda significativa da carga ao verter o conteúdo do bécher no mini-reator.

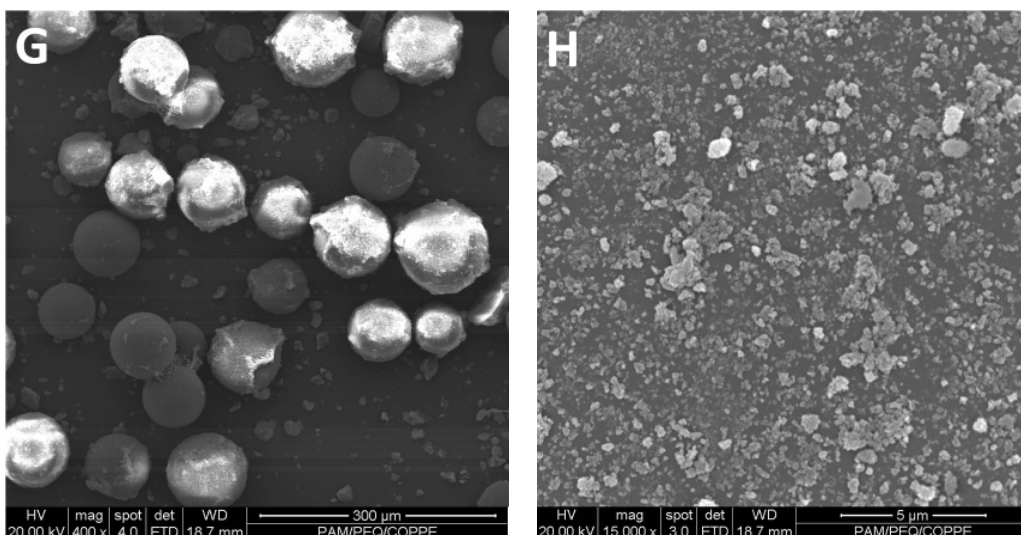
Devido ao caráter hidrofílico dos sais inorgânicos, foi observada a decantação das cargas no fundo do bécher após a interrupção da homogeneização. Também pode ter havido alguma perda de material que ficou retido no bécher após a mistura ser vertida no reator.

Inicialmente, as partículas de PS/carga foram analisadas no MEV com o objetivo de realizar uma investigação preliminar a respeito da possível incorporação das cargas na matriz polimérica e a sua influência sobre a morfologia das partículas. A Figura 4.5 apresenta micrografias com baixa magnitude, para a obtenção de imagens dos conjuntos das partículas, e micrografias com elevada magnitude, para a obtenção de imagens próximas à superfície das partículas.

Em uma primeira análise das partículas apresentadas nas micrografias da Figura 4.5 (A, C, E e G), observa-se que a morfologia esférica não foi afetada com a adição *in situ* de nenhum dos sais inorgânicos e, aparentemente, o tamanho das partículas também não foi modificado significativamente.



**Figura 4.5:** Micrografias das partículas de PS obtidas no MEV. (A) PS com 0% carga, (B) superfície de uma partícula com 0% carga, (C) PS com 5% BaSO<sub>4</sub>, (D) superfície de uma partícula com 5% BaSO<sub>4</sub>, (E) PS com 5% ZrO<sub>2</sub>, (F) superfície de uma partícula com 5% ZrO<sub>2</sub>, (G) PS com 5% HAp e (H) superfície de uma partícula com 5% HAp.



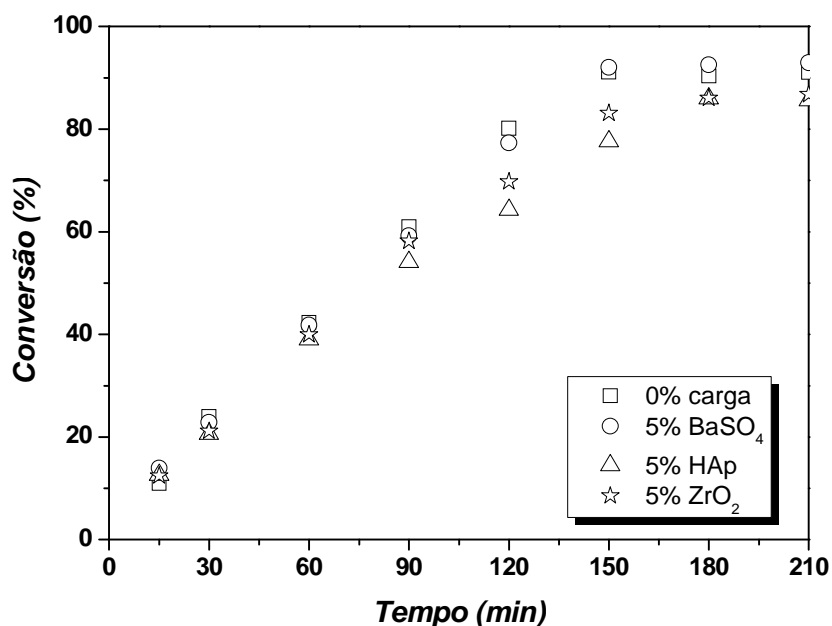
**Figura 4.5:** Continuação.

As partículas de PS com 5% BaSO<sub>4</sub> mostradas na Figura 4.5 C praticamente não apresentam a presença da carga. Como mostrado na micrografia da Figura 4.5 D, existem poucas partículas de BaSO<sub>4</sub> sobre a superfície do PS, que não é tão rugosa quanto a superfície do PS com 0% carga (Figura 4.5 B). Na Figura 4.5 E nota-se a presença de ZrO<sub>2</sub> em um maior número de partículas de PS e algumas poucas partículas com a superfície bastante recoberta. A micrografia da Figura 4.5 F mostra partículas de ZrO<sub>2</sub> que não estão uniformemente distribuídas pela superfície da partícula de PS. Na micrografia das partículas de PS com a adição de 5% HAp (Figura 4.5 G) é possível observar a maior presença da HAp, quando comparada com as demais cargas, recobrando uniformemente as partículas de PS. A Figura 4.5 H mostra as partículas de HAp homogeneamente distribuídas pela superfície da partícula de PS. A HAp costuma ser empregada como agente de suspensão. Logo, possui a característica de permanecer na interface monômero/água para estabilizar a gota do monômero. Desta forma, as micrografias (Figuras 4.5 G e H) estão de acordo com o esperado, uma vez que, após a formação da partícula de polímero, a HAp permanece homogeneamente distribuída sobre a superfície.

De modo a determinar se a cinética das polimerizações com a adição *in situ* dos sais inorgânicos foi modificada, a Figura 4.6 mostra a evolução da conversão das polimerizações *in situ* em suspensão do estireno.

As conversões do PS com 0% carga e dos PS com a adição dos sais inorgânicos são similares até 60 min de polimerização. A conversão com a adição de 5% BaSO<sub>4</sub> foi idêntica à conversão do PS com 0% carga até o final da polimerização. A partir de 90

min, a conversão da polimerização com a adição *in situ* de 5% HAp avançou mais lentamente do que as demais conversões e, principalmente entre 120 e 150 min as conversões com a adição de 5% HAp e 5% ZrO<sub>2</sub> foram menores do que a conversão com 0% carga. Entretanto, é importante considerar que esta maior diferença foi observada apenas nos instantes intermediários da reação, em função do efeito gel. Por este motivo estas diferenças provavelmente são provenientes de oscilações de viscosidade relacionadas à própria natureza do sistema reacional.



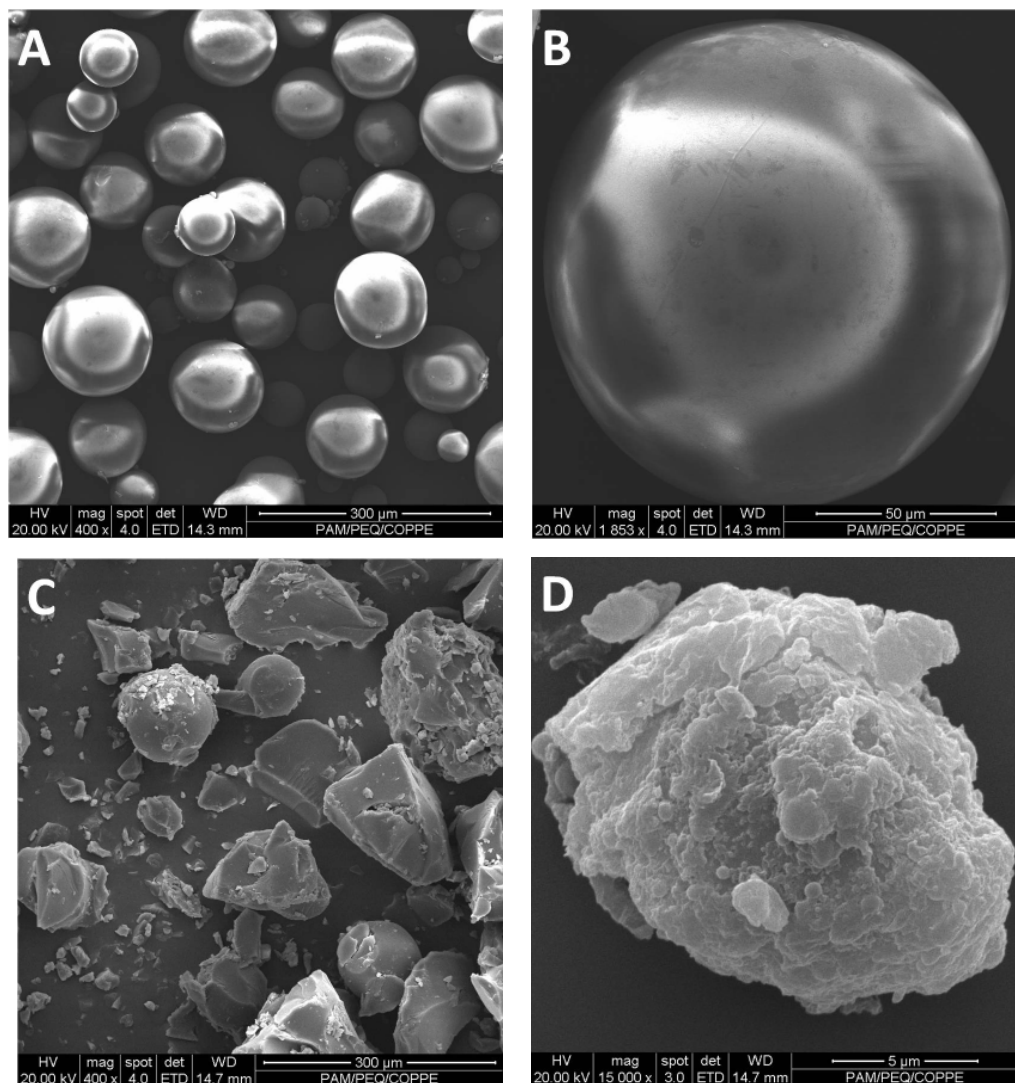
**Figura 4.6:** Curvas de conversão do PS com a adição *in situ* de 0% carga, 5% BaSO<sub>4</sub>, 5% HAp e 5% ZrO<sub>2</sub>.

Apesar das variações observadas nas conversões das polimerizações com a adição *in situ* da HAp e do ZrO<sub>2</sub>, pode-se afirmar que a adição dos sais inorgânicos não interfere significativamente na evolução da conversão da polimerização do estireno. A adição *in situ* desses mesmos sais (BaSO<sub>4</sub>, HAp e ZrO<sub>2</sub>) nas concentrações de 5 e 10% p/p na polimerização do metacrilato de metila (MMA) também não interfere na cinética da reação, como demonstrado por SANTOS JR (2012). Portanto, parece claro que a adição desses sais inorgânicos não parece afetar significativamente as taxas de reação, o que pode ser considerado como um bom resultado, do ponto de vista da formulação do compósito *in situ*.

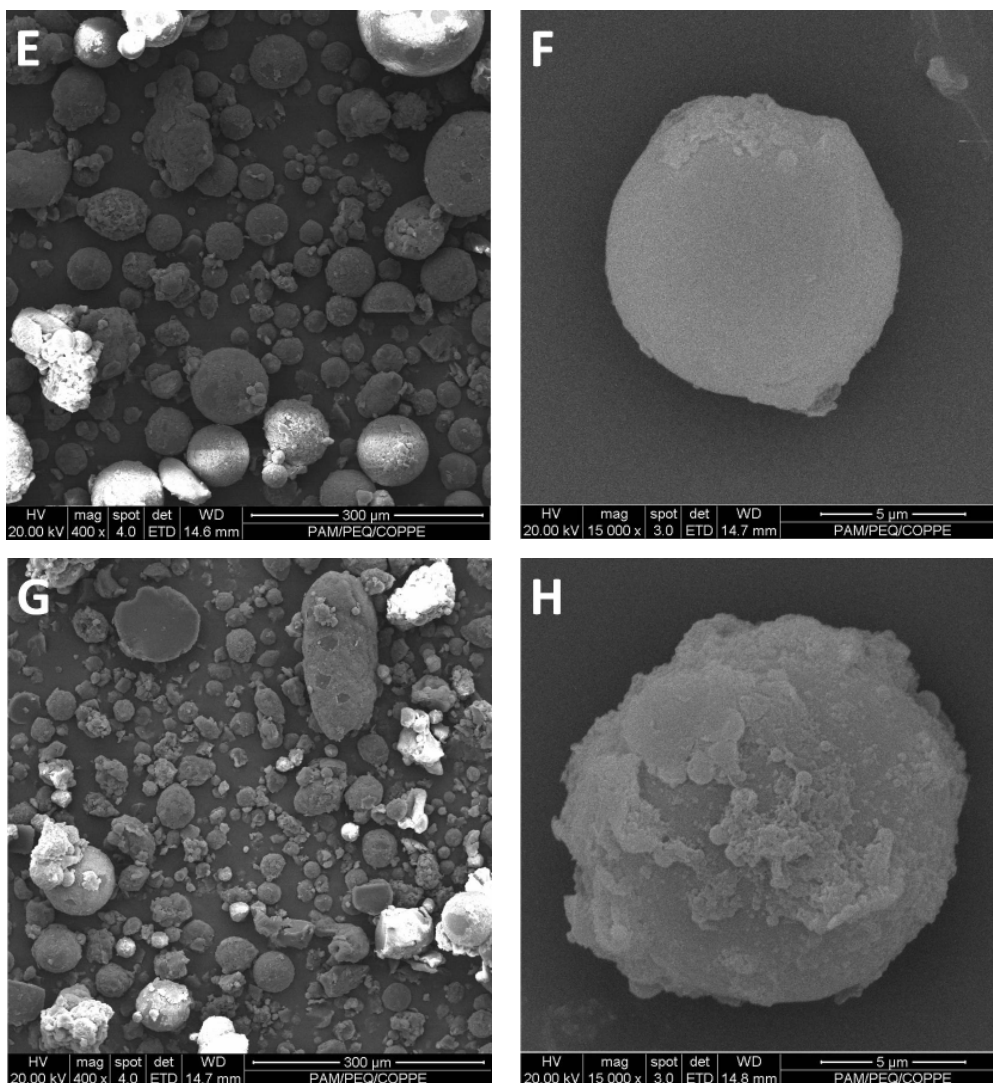
Assim como discutido para o PS com a adição dos sais inorgânicos, as partículas de PS obtidas com a adição *in situ* de MMT-Na<sup>+</sup> foram primeiramente analisadas no



MEV para verificar se a morfologia era modificada com a adição desta carga. As micrografias estão apresentadas na Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Micrografias das partículas de PS obtidas no MEV. (A) PS com 0% carga, (B) uma partícula com 0% carga, (C) PS com 1% MMT-Na<sup>+</sup>, (D) uma partícula com 1% MMT-Na<sup>+</sup>, (E) PS com 3% MMT-Na<sup>+</sup>, (F) uma partícula com 3% MMT-Na<sup>+</sup>, (G) PS com 5% MMT-Na<sup>+</sup> e (H) uma partícula com 5% MMT-Na<sup>+</sup>.



**Figura 4.7:** Continuação.

Conforme é possível observar nas Figuras 4.7 C e D, a adição de apenas 1% MMT- $\text{Na}^+$  foi suficiente para alterar completamente a morfologia das partículas. A Figura 4.7 C mostra que as partículas de PS não possuem uma morfologia definida, diferente das partículas esféricas de PS com 0% carga mostradas nas Figuras 4.7 A e B, uma vez que a maioria das partículas se encontra fragmentada. Ao analisar a micrografia da Figura 4.7 D, nota-se a morfologia heterogênea e a superfície completamente rugosa da partícula, que parece ser constituída por diversos fragmentos de outras partículas.

A adição de 3% MMT- $\text{Na}^+$  também acarretou modificações significativas na morfologia. A Figura 4.7 E mostra a presença de partículas esféricas em meio a muitas partículas com a morfologia irregular e partículas fragmentadas. Ainda é possível observar que as partículas esféricas possuem tamanhos variados, sendo a grande maioria

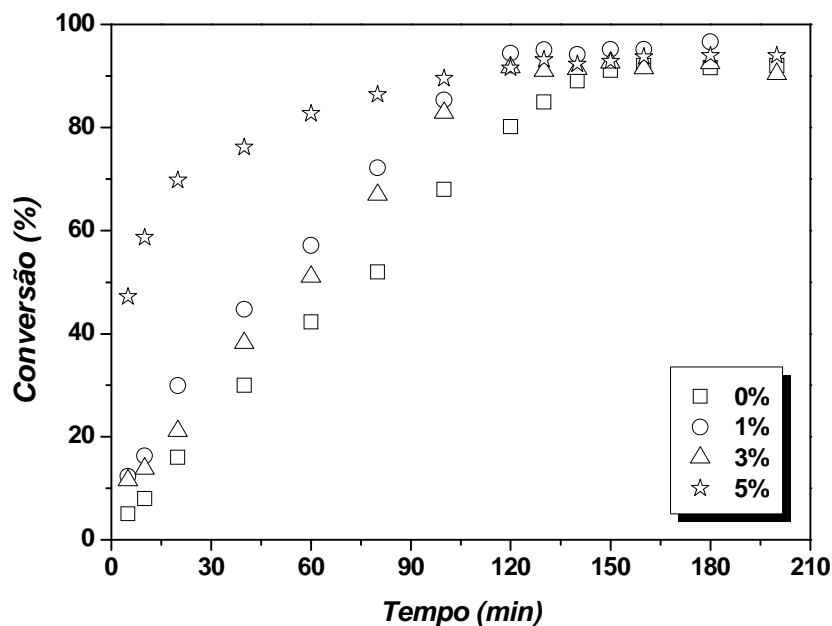
muito menor do que as partículas de PS obtidas com 0% carga e mostradas na Figura 4.7 A. A Figura 4.7 F mostra uma partícula esférica com alguns fragmentos de outras partículas sobre a superfície.

Assim como observado na micrografia do PS com 3% MMT-Na<sup>+</sup> (Figura 4.7 E), as partículas de PS com 5% MMT-Na<sup>+</sup> (Figura 4.7 G) apresentam tamanho muito variado e parecem estar ainda mais fragmentadas do que as partículas com 3% MMT-Na<sup>+</sup>. A partícula de PS com 5% MMT-Na<sup>+</sup> mostrada na Figura 4.7 H apresenta a morfologia próxima da esférica, porém com muitos fragmentos recobrando a superfície, o que torna a morfologia irregular.

A partir das análises das micrografias da Figura 4.7, fica claro que a adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> nas três concentrações estudadas perturba significativamente o sistema reacional, gerando partículas com morfologia irregular e partículas fragmentadas. Os grupamentos hidroxila do PVA podem ter se ligado à MMT-Na<sup>+</sup> por fortes interações de hidrogênio (ZOU *et al.*, 2008), fazendo com que o PVA preferencialmente difundisse da interface monômero/água para a fase aquosa, devido ao caráter hidrofílico da MMT-Na<sup>+</sup>. Uma possível explicação para a morfologia das partículas com 1% MMT-Na<sup>+</sup> ter sido a mais afetada se deve ao fato de todo o PVA ter se ligado à MMT-Na<sup>+</sup> e não ter estabilizado as gotas de monômero. Porém, como é conhecido, a MMT pode ser utilizada como estabilizante (ODIAN, 2004). Desta forma, como a concentração empregada de PVA foi a mesma em todas as polimerizações, nas reações com 3 e 5% MMT-Na<sup>+</sup> a concentração de MMT que não formou ligações com o PVA, pode ter agido como estabilizante, porém de modo muito menos eficiente. Não parece haver dúvidas, no entanto, da enorme influência da carga sobre a morfologia final das partículas, tema usualmente negligenciado.

As conversões das polimerizações em suspensão do estireno foram obtidas para determinar a influência da adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> sobre a cinética da reação. As curvas das conversões estão apresentadas na Figura 4.8.

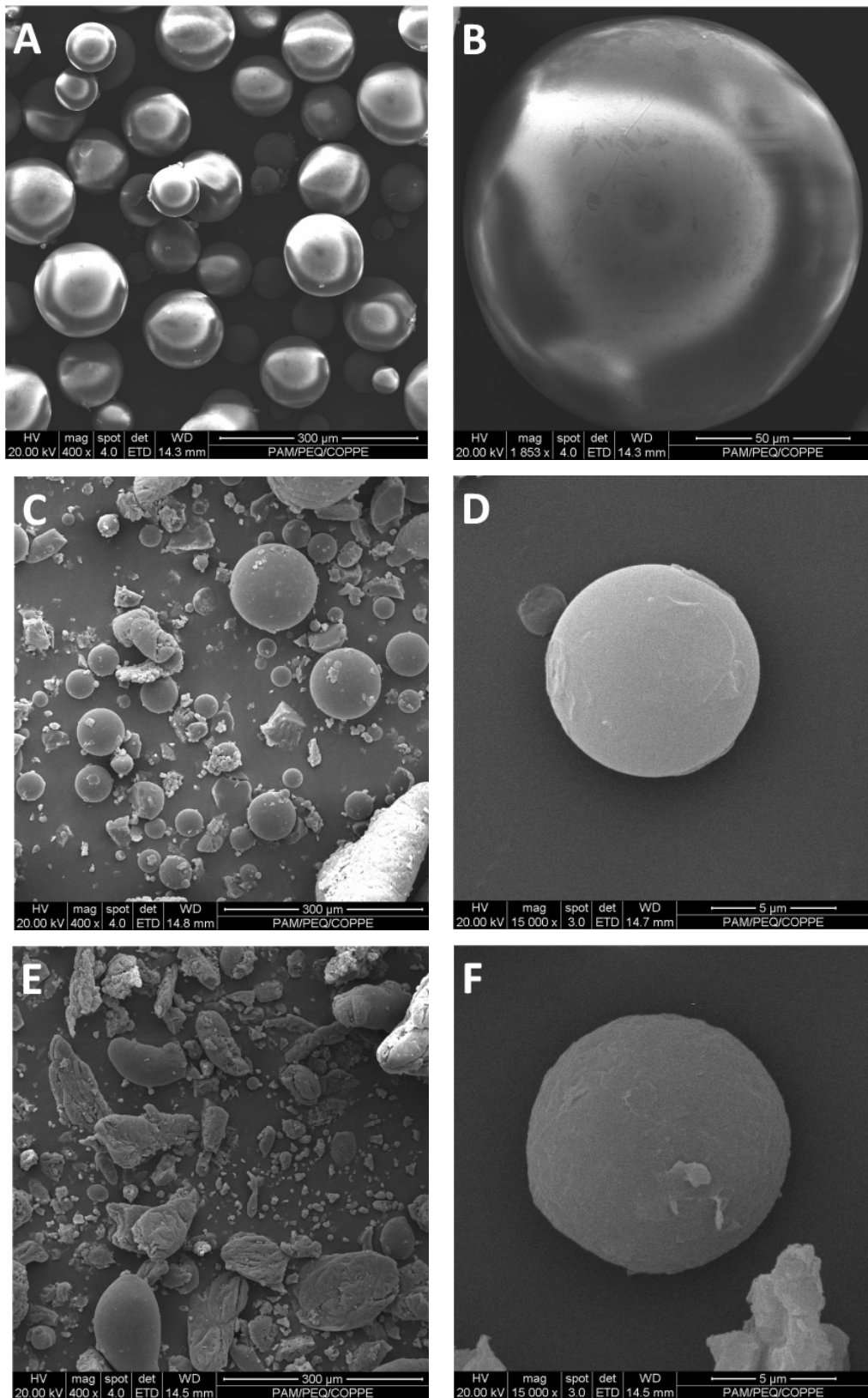
A adição de apenas 1% MMT-Na<sup>+</sup> acelerou a taxa de reação desde os instantes iniciais da polimerização. Em 20 min de reação, a conversão foi aproximadamente 15% maior do que a conversão do PS com 0% carga. Esta diferença tornou-se ainda maior aos 90 min, devido ao efeito gel. Aos 120 min, a reação do PS com 1% MMT-Na<sup>+</sup> atingiu a conversão máxima e igual à conversão do PS com 0% carga, que atingiu o valor máximo posteriormente, aos 150 min. A adição de 3% MMT-Na<sup>+</sup> causou efeito similar sobre a conversão da polimerização.



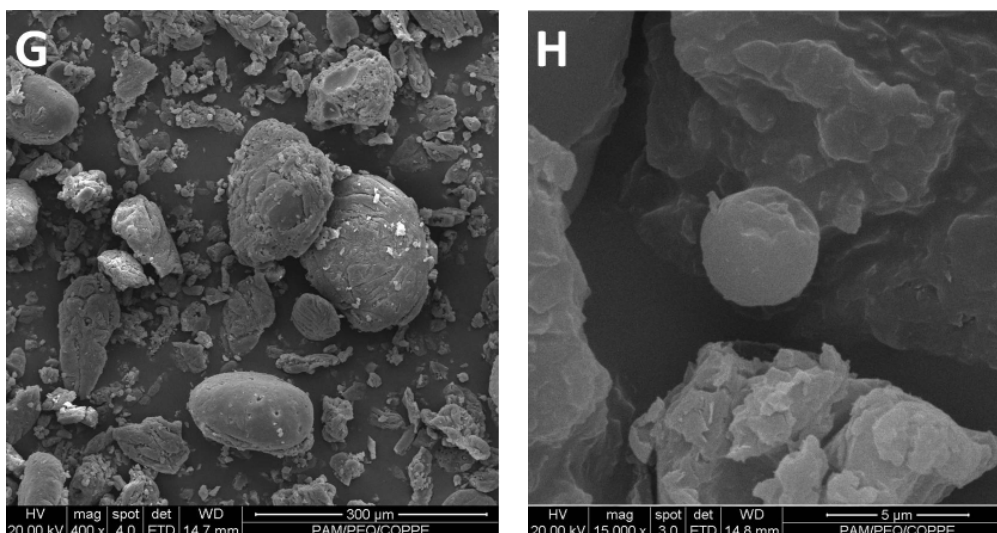
**Figura 4.8:** Curvas de conversão do PS com a adição *in situ* de 0% carga, 1% MMT-Na<sup>+</sup>, 3% MMT-Na<sup>+</sup> e 5% MMT-Na<sup>+</sup>.

O efeito mais marcante na conversão da polimerização do estireno foi com a adição *in situ* de 5% MMT-Na<sup>+</sup>, que acelerou notavelmente a reação. Aos 5 min de polimerização a conversão foi maior do que 45%. No entanto, aos 40 min o aumento da conversão se tornou mais lento e aos 120 min a conversão alcançou o máximo. SOLOMON e ROSSER (1965) observaram que a MMT-Na<sup>+</sup> catalisou a polimerização do estireno, podendo ter ocorrido a formação de um carbocátion, que iniciou e manteve a polimerização catiônica do estireno. Apesar da adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> nas três concentrações estudadas ter acelerado a polimerização, as conversões finais foram iguais a da polimerização com 0% carga. Apesar disso, não parece haver dúvida de que, ao contrário dos sais inorgânicos, a MMT-Na<sup>+</sup> afeta de forma muito significativa a polimerização do estireno em suspensão. No entanto, é também importante dizer que a reação não ocorre na ausência do BPO, de maneira que o mecanismo de interação entre a MMT-Na<sup>+</sup> e o estireno deve envolver a interação com radicais livres gerados no seio do meio reacional.

Efeitos marcantes na morfologia das partículas e na conversão das polimerizações do PS com a adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> foram observados. Para verificar se ocorrem efeitos similares com a adição da MMT-metil sobre a morfologia, as micrografias das partículas de PS com 1% MMT-metil, 3% MMT-metil e 5% MMT-metil estão apresentadas na Figura 4.9.



**Figura 4.9:** Micrografias das partículas de PS obtidas no MEV. (A) PS com 0% carga, (B) uma partícula com 0% carga, (C) PS com 1% MMT-metil, (D) uma partícula com 1% MMT-metil, (E) PS com 3% MMT-metil, (F) uma partícula com 3% MMT-metil, (G) PS com 5% MMT-metil e (H) uma partícula com 5% MMT-metil.



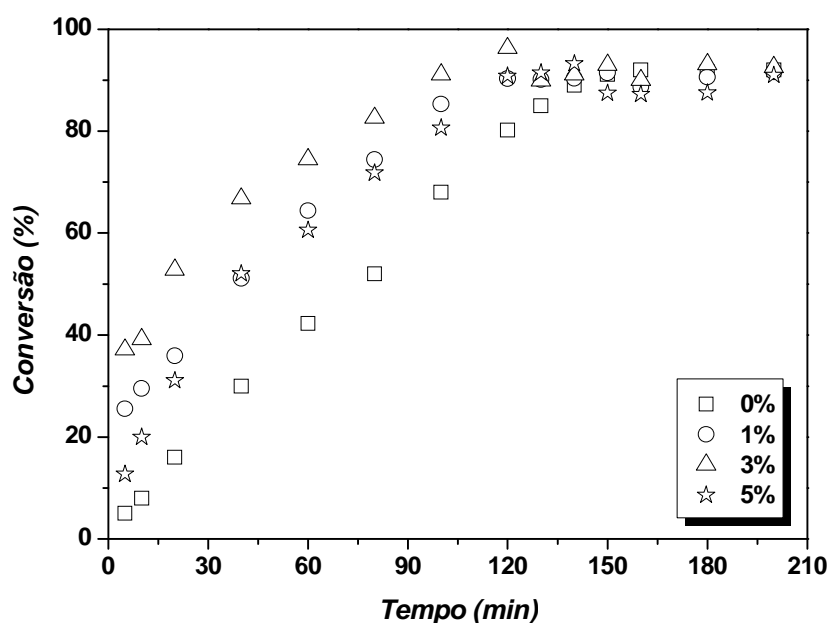
**Figura 4.9:** Continuação.

A Figura 4.9 C mostra que partículas esféricas, como a da Figura 4.9 D, de diversos tamanhos foram obtidas com a adição de 1% MMT-metil. Contudo, também ocorreu a formação de partículas irregulares e muitas fragmentadas. A adição *in situ* de 3 e 5% MMT-metil modificou completamente a morfologia das partículas. Como mostrado nas Figuras 4.9 E e G, as partículas são completamente irregulares, diferentes da morfologia esférica característica das polimerizações em suspensão e obtida na polimerização do PS com 0% carga (Figura 4.9 A). Uma das poucas partículas esféricas obtidas com a adição *in situ* de 3% MMT-metil, mostrada na Figura 4.9 F, apresenta a superfície rugosa, diferente da partícula de PS com 0% MMT mostrada na Figura 4.9 B. A partícula esférica obtida com a adição de 5% MMT-metil, mostrada na Figura 4.9 H, encontra-se fragmentada. Com a adição de 1% p/p MMT modificada, JUNG *et al.* (2007) obtiveram partículas de PVAc/PVA/MMT com a superfície bastante rugosa, semelhantes a partícula observada na Figura 4.9 F.

Assim como ocorreu com a adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> no sistema, a adição da MMT-metil afetou a estabilidade da polimerização, acarretando na formação de partículas completamente irregulares e muitos fragmentos de partículas. Apenas com a adição de 1% MMT-metil foi possível observar a formação de uma maior quantidade de partículas esféricas. Possivelmente, o BPO que estava solubilizado no estireno na etapa de inchamento da MMT-metil começou a se dissociar quando o aquecimento do mini-reator foi aumentado até atingir a temperatura reacional, para a mistura ser vertida no reator e então dar início à polimerização. Assim, foram formados radicais livres que iniciaram a reação no mini-reator gerando cadeias poliméricas. Como a polimerização

em cadeia caracteriza-se por ser um processo muito rápido, admitindo-se que a argila é capaz de interagir e acelerar o processo de formação de centros ativos para a polimerização, mesmo adicionando a mistura sobre a solução de PVA, talvez não tenha sido possível obter uma suspensão totalmente estável. Assim, ao invés de partículas esféricas, foram formadas partículas irregulares e alongadas, devido à elevada agitação do meio e ao cisalhamento do impelidor nas gotículas de monômero. Deve ser enfatizado que a reação não ocorre na ausência do iniciador, de maneira que a presença do BPO é importante para explicar o efeito causado pela argila.

As conversões das polimerizações com a adição *in situ* da MMT-metil estão apresentadas na Figura 4.10.



**Figura 4.10:** Curvas de conversão do PS com a adição *in situ* de 0% carga, 1% MMT-metil, 3% MMT-metil e 5% MMT-metil.

A adição da MMT-metil afeta a cinética da polimerização, como pode ser observado nas curvas da Figura 4.10. A adição de 1, 3 e 5% MMT-metil acelerou significativamente as conversões em relação à polimerização com 0% carga. A conversão inicial com a adição de 1% MMT-metil, aos 5 min de reação, foi de 25%, enquanto que a conversão da polimerização com 0% carga foi de 5%. A conversão se manteve maior durante toda a reação e aos 120 min atingiu o valor máximo. O efeito da adição de 3% MMT-metil *in situ* na conversão da polimerização foi mais intenso do que a adição de 1 e 5% MMT-metil. A conversão inicial foi praticamente 40% e continuou

umentando rapidamente até 120 min, quando a conversão final foi alcançada. A partir desse momento, os menores valores de conversão medidos são causados pela aglomeração das partículas no reator. Com relação à polimerização com a adição de 5% MMT-metil, é possível observar que os valores iniciais da conversão são menores, quando comparados aos valores de conversão observados para as reações com a adição de 1 e 3% MMT-metil, embora ainda sejam maiores do que a polimerização com 0% carga. A partir de 20 min de reação, a conversão com a adição de 5% MMT-metil foi similar à conversão com 1% MMT-metil e o valor máximo foi alcançado em 140 min. Ao final desta reação também houve aglomeração das partículas, como descrito para a conversão com 3% MMT-metil.

O elevado valor de conversão aos 5 minutos de reação, principalmente para 1 e 3% MMT, reforça a hipótese de que no final da etapa de inchamento da MMT cadeias poliméricas foram formadas devido ao aumento da temperatura no meio. Assim, a mistura contendo o estireno e a MMT-metil já possuía cadeias poliméricas iniciadas quando foi vertida sobre a solução de PVA. No entanto, as conversões finais das polimerizações com a adição de carga *in situ* (1, 3 e 5% MMT-metil) foram similares à conversão final da polimerização com 0% carga, em torno de 95%.

Após verificar que a adição *in situ* dos sais inorgânicos não alterou a cinética da polimerização nem a morfologia da resina final e que houve uma mudança expressiva tanto na cinética da reação quanto na morfologia das partículas de PS com a adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> e da MMT-metil, as massas molares das matrizes de PS foram obtidas para verificar a influência da adição das cargas sobre as propriedades moleculares do polímero. Para a determinação das massas molares, as amostras de PS/carga foram solubilizadas em THF e filtradas para a remoção da carga. A Tabela 4.3 apresenta as massas molares ponderais médias (Mw) e os índices de polidispersão (IP) das matrizes de PS.

Pode-se dizer que os valores de Mw das matrizes de PS provenientes da adição dos sais inorgânicos, da MMT-Na<sup>+</sup> e da MMT-metil são equivalentes, considerando o erro associado à própria técnica experimental. A adição de sal inorgânico não causou influência significativa nas propriedades moleculares do PS, uma vez que além de Mw, os IP das matrizes de PS não modificaram em relação ao IP do PS com 0% carga. A adição *in situ* da MMT-Na<sup>+</sup> causou uma redução nos IPs, indicando a formação de cadeias poliméricas com tamanhos mais homogêneos do que as cadeias poliméricas do PS com 0% carga. Esse efeito é muito relevante e pode indicar que estão ocorrendo



etapas paralelas a um mecanismo predominante já que o IP de uma reação radicalar clássica não pode ser menor do que 1.5 (BRAUNECKER E MATYJASZEWSKI, 2007; MISHRA E KUMAR, 2012; BISHT E CHATTERJEE, 2001). Em oposição, os IP das matrizes de PS provenientes da adição da MMT-metil foram ligeiramente maiores do que o IP do PS com 0% carga. Resultado semelhante foi obtido por XIE *et al.* (2003), que não observaram variação nas massas molares dos nanocompósitos de PS/MMT em relação à massa molar do PS sem a adição de carga.

**Tabela 4.3:** Mw e IP do PS com 0% carga e das matrizes de PS.

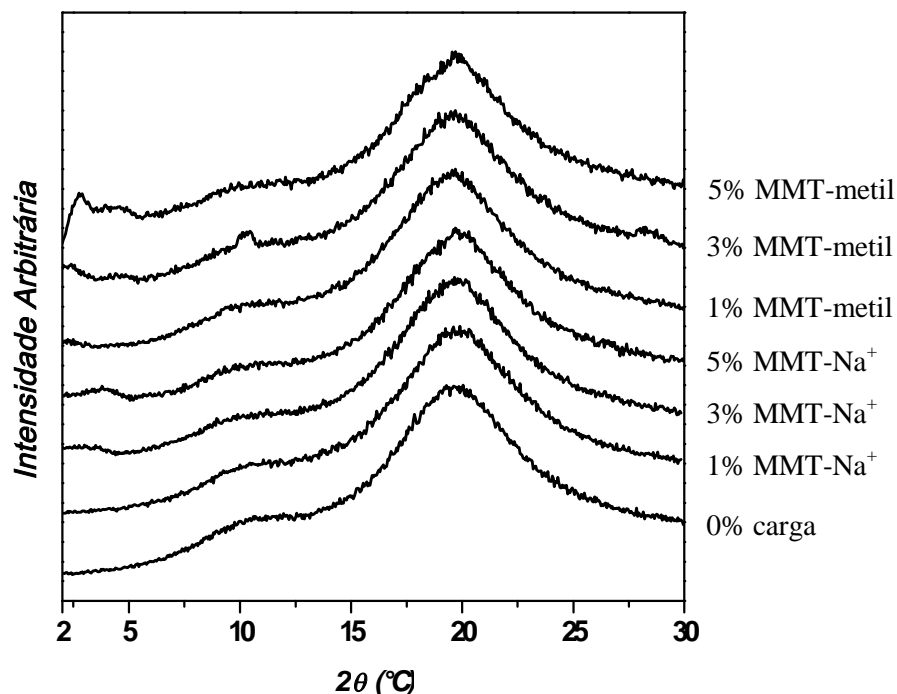
Carga	Concentração (%)	Mw (g/mol)	IP
-	0	32.350	1,88
BaSO <sub>4</sub>	5	30.600	1,88
ZrO <sub>2</sub>	5	31.400	1,88
HAp	5	29.500	1,84
MMT-Na <sup>+</sup>	1	33.100	1,34
	3	31.200	1,52
	5	32.100	1,49
MMT-metil	1	29.200	2,17
	3	30.250	2,01
	5	29.850	1,97

- não aplicável

Esses resultados mostram que há efeitos relevantes de velocidade e mecanismo na presença das argilas, mas não dos sais inorgânicos. Portanto, as argilas participam da reação, possivelmente por conta da grande concentração de hidroxilas disponível após a esfoliação.

A análise de DRX permite determinar a distância entre as camadas das MMTs e identificar se as lamelas se encontram dispersas ou se a estrutura ordenada está mantida na matriz polimérica, formando nanocompósitos esfoliados ou intercalados, respectivamente. A Figura 4.11 apresenta os espectros de DRX, para 2θ variando de 2 a 30°, do PS com 0% carga e dos PS com MMT-metil e com MMT-Na<sup>+</sup> nas concentrações de 1, 3 e 5%. O espaçamento entre as camadas foi calculado utilizando a Lei de Bragg ( $d = \lambda / 2 \sin \theta$ ), em que λ corresponde ao comprimento de onda do raio-X

usado na análise (radiação Cu K $\alpha$ ) e cujo valor é 0,15418 nm (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; UTRACKI e KAMAL, 2002).



**Figura 4.11:** Difratogramas dos PS com a adição *in situ* de MMT-metil e MMT-Na<sup>+</sup>.

Os picos localizados próximo de  $2\theta = 20^\circ$  em todos os difratogramas referem-se à matriz de PS. Para determinar o grau de dispersão da MMT na matriz é preciso observar a existência de algum pico de difração entre 2 e 10°, pois este é o intervalo característico no qual os picos das MMTs se encontram, conforme foi apresentado nos difratogramas das MMTs na Figura 3.7 (no Capítulo 3). Neste intervalo, os PS com 3 e 5% MMT-metil apresentam um pico de difração em 2,4 e 2,75°, respectivamente, que pela Lei de Bragg representa uma distância basal de 3,68 e 3,21 nm. Estas distâncias são muito maiores do que a distância basal da MMT-metil ( $d_{001} = 1,82$  nm) indicando que as cadeias poliméricas de PS penetraram entre as camadas da MMT-metil expandindo-as. Apesar dos picos sugerirem a presença de morfologia ordenada, sugerindo a formação de uma estrutura intercalada, os picos são pouco intensos e mostram que a maior parte da argila foi esfoliada. Os PS com 1% MMT-metil e com 1% MMT-Na<sup>+</sup> não apresentaram pico de difração entre 2 e 10°, confirmando esse comentário. A ausência de pico de difração indica que a distância entre as lamelas da MMT na matriz polimérica é tão grande que a análise de DRX não é capaz de detectar, indicando a

formação de uma estrutura esfoliada. Os PS com 3 e 5% MMT-Na<sup>+</sup> também apresentaram picos com baixa intensidade em 3,0 e 3,8°, respectivamente, que representam d<sub>001</sub> de 2,94 e 2,33 nm, indicando que as cadeias poliméricas penetraram entre as lamelas da MMT-Na<sup>+</sup> e que uma estrutura intercalada foi também formada. É importante observar que esse estudo não pretendeu otimizar as condições de síntese do nanocompósito, mas mostrar de forma clara que as cargas à base de MMT interagem fortemente com o sistema reacional.

A obtenção de nanocompósitos geralmente acarreta o desenvolvimento de melhores propriedades. Desta forma, as propriedades térmicas dos PS/carga foram analisadas, a partir de análises de DSC para a determinação das Tgs das resinas. Os valores obtidos para a Tg encontram-se na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Tg das resinas de PS com a adição das cargas.

Carga	Concentração (%)	Tg (°C)
-	0	95,1
BaSO <sub>4</sub>	5	89,7
ZrO <sub>2</sub>	5	90,3
HAp	5	91,4
	1	90,5
MMT-Na <sup>+</sup>	3	92,4
	5	91,0
	1	92,2
MMT-metil	3	91,2
	5	91,5

- não aplicável

As Tgs de todos os PS obtidos com a adição *in situ* dos sais inorgânicos ficaram próximas de 90 °C, consistentemente abaixo da Tg do PS com 0% carga. No entanto, essa diferença não é expressiva para ser caracterizada como uma modificação nas propriedades térmicas dos PS/sais inorgânicos. De forma similar, os PS obtidos com a adição da MMT-Na<sup>+</sup> e da MMT-metil apresentaram Tgs entre 90,5-92,4 °C apresentando apenas uma pequena variação em comparação à Tg do PS com 0% carga. Isso indica que a adição das MMTs praticamente não interferiu nas propriedades

térmicas dos PS, definidas essencialmente pelas propriedades da matriz, cuja estrutura cristalina pode ser levemente perturbada pela presença das cargas.

Em resumo, cargas inorgânicas são inertes para a polimerização do PS. Afetam a superfície do material pois se depositam sobre ele (hidrofilicidade), atuam como estabilizante inorgânico. Podem ser incorporadas *in situ* sem muitas mudanças de processo.

Por outro lado, as cargas argilosas não são inertes para a polimerização do PS. Afetam o andamento da reação e perturbam a morfologia por alterarem as propriedades do meio e possivelmente interajam quimicamente com o PVA. Não podem ser incorporadas *in situ* sem mudanças profundas de processo, pois afetam a morfologia, o andamento da reação e a matriz polimérica. A fonte de interações provavelmente é a hidroxila.

## 4.7

### Conclusões

A influência da adição de sais inorgânicos ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  e HAP) e de argilas (MMT- $\text{Na}^+$  e MMT-metil) sobre a cinética da polimerização *in situ* em suspensão do estireno foi verificada. A adição *in situ* dos sais inorgânicos parece afetar nem a cinética (conversão e propriedades moleculares) da polimerização, nem a morfologia, nem as propriedades térmicas da resina final. A partir das micrografias obtidas no MEV verificou-se que a incorporação das cargas leva à presença de partículas sobre a superfície das partículas de PS.

Tanto a adição *in situ* da MMT- $\text{Na}^+$  quanto da MMT-metil afetam significativamente a cinética de reação, acelerando a conversão da polimerização. As propriedades moleculares e térmicas permaneceram relativamente equivalentes às propriedades do PS com 0% carga, embora os índices de polidispersão mudem de forma consistente em relação ao do PS puro. A morfologia das partículas de PS foi completamente modificada. Foram obtidas partículas com a morfologia irregular e fragmentadas e as poucas partículas esféricas obtidas com a adição de 3 e 5% MMT- $\text{Na}^+$  apresentaram tamanhos muito menores do que as partículas de PS com 0% carga. As análises de DRX sugeriram a formação de nanocompósitos intercalados e esfoliados,

de maneira que a alta concentração de radicais hidroxila e a formação de espécies ativas catiônicas pode explicar os efeitos cinéticos observados.

## 4.8

### Referências Bibliográficas

ABATE, L., BLANCO, I., BOTTINO, F.A., DI PASQUALE, G., FABBRI, E., ORESTANO, A., POLLICINO, A., 2008, “Kinetic Study of the Thermal Degradation of PS/MMT Nanocomposites Prepared with Imidazolium Surfactants”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, n. 3, pp. 681–686.

AHMAD, M.B., GHARAYEBI, Y., SALIT, M.S., HUSSEIN, M.Z, SHAMELI, K., 2011, “Comparison of *In Situ* Polymerization and Solution-Dispersion Techniques in the Preparation of Polyimide/Montmorillonite (MMT) Nanocomposites”, *International Journal of Molecular Sciences*, v. 12, pp. 6040-6050.

AKELAH, A., MOET, A., 1996, “Polymer-Clay Nanocomposites: Free-Radical Grafting of Polystyrene Onto Organophilic Montmorillonite Interlayers”, *Journal of Materials Science*, v. 31, pp. 3589-3596.

AJAYAN, P.M., SCHADLER, L.S., BRAUN, P.V., 2003, *Nanocomposite Science and Technology*, 1 ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag.

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., 2000, “Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”, *Materials Science and Engineering*, v. 28, pp. 1-63.

BISHT, H.S., CHATTERJEE, A.K., 2001, “Living Free-Radical Polymerization - A Review”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 41, n. 3, pp. 139-173.

- BRAUNECKER, W.A., MATYJASZEWSKI, K., 2007, "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives", *Progress in Polymer Science*, v. 32, pp. 93–146.
- CARASTAN, D.J., DEMARQUETTE, N.R., 2007, "Polystyrene/Clay Nanocomposites", *International Materials Reviews*, v. 52, n. 6, pp. 345-380.
- CHANG, J.H., PARK, D.H., 2001, "Various Organo-Clays Based Nanocomposites of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)", *Polymer Bulletin*, v. 47, pp. 191-197.
- CHANG, J.H., AN, Y.K., KIM, S.J., IM, S., 2003, "Poly(butylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Prepared by *In Situ* Interlayer Polymerization and Its Fiber (II)", *Polymer*, v. 44, pp. 5655-5661.
- CHEN, G., MA. Y., QI, Z., 2001, "Preparation and Morphological Study of an Exfoliated Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite", *Scripta Materialia*, v. 44, pp. 125–128.
- DALIR, H., FARAHANI, R.D., LÉVESQUE, M., THERRIAULT, D., 2011, "Polymeric Nanoclay Composites". In: REDDY, B.S.R. (ed), *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, 1 ed, capítulo 13, InTech.
- DAVIS, C.H., MATHIAS, L.J., GILMAN, J.W., SCHIRALDI, D.A., SHIELDS, J.R., TRULOVE, P., SUTTO, T.E., DELONG, H.C., 2002, "Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 40, pp. 2661–2666.
- DENNIS, H.R., HUNTER, D.L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D.R., 2001, "Effect of Melting Processing Conditions on the Extent of Exfoliation in Organoclay-Based Nanocomposites", *Polymer*, v. 42, pp. 9513-9522.

- DHIBAR, A.K., MALLICK, S., RATH, T., KHATUA, B.B., 2009, "Effect of Clay Platelet Dispersion as Affected by the Manufacturing Techniques on Thermal and Mechanical Properties of PMMA-Clay Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, pp. 3012–3018.
- DING, C., GUO, B., HE, H., JIA, D., HONG, H., 2005, "Preparation and Structure of Highly Confined Intercalated Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite Via a Two-Step Method", *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 1781–1786.
- DOH, J.G., CHO, I., 1998, "Synthesis and Properties of Polystyrene-Organ ammonium Montmorillonite Hybrid", *Polymer Bulletin*, v. 41, pp. 511–518.
- DORNELAS, C.B., GRILLO, L.A.M., JUNIOR, I.D.B., NASCIMENTO, T.G., RESENDE, D.K., TAVARES, M.I.B., GOMES, A.S., JUNIOR, A.M., CABRAL, L.M., 2010, "Estudo do Processo de Intercalação via Solução PVP-Bentonita. A Avaliação da Influência do Tempo Reacional, da Proporção de Polímero-Argila e da Massa Molar Média", *Polímeros*, v. 20, n 4, pp. 275-279.
- FILIPPI, S., MAMELI, E., MARAZZATO, C., MAGAGNINI, P., 2007, "Comparison of Solution-Blending and Melt-Intercalation for the Preparation of Poly(Ethylene-co-Acrylic Acid)/Organoclay Nanocomposites", *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 1645–1659.
- FRIEDLANDER, H.Z., FRINK., C.R., 1964, "Organized Polymerization III. Monomers Intercalated in Montmorillonite", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, v. 2, n 4, pp. 475–479.
- FU, X., QUTUBUDDIN, S., 2000, "Synthesis of Polystyrene–Clay Nanocomposites", *Materials Letters*, v. 42, pp. 12-15.
- FU, X., QUTUBUDDIN, S., 2001, "Polymer–Clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene", *Polymer*, v. 42, pp. 807–813.

- FU, X., QUTUBUDDIN, S., 2005, "Swelling Behavior of Organoclays in Styrene and Exfoliation in Nanocomposites", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, pp. 373–379.
- FUKUSHIMA, Y., OKADA, A., KAWASUMI, M., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1988, "Swelling Behaviour of Montmorillonite by Poly-6-Amide", *Clay Minerals*, v. 23, pp. 27-34.
- HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R.E., 2006, "Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview", *Journal of Composite Materials*, v. 40, n. 17, pp. 1511-1575.
- HWU, J.M., KO, T.H., YANG, W.T., LIN, J.C., JIANG, G.J., XIE, W., PAN, W.P., 2004, "Synthesis and Properties of Polystyrene–Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 101–109.
- JIANMIN, Z., ZHENG, P., XIUGUO, S., CAIHUI, W., JUNGANG, G., 2010, "Synthesis and Kinetic Studies of TiO<sub>2</sub>/Polystyrene Composite Particles by Emulsion Polymerization", *e-Polymers*, n. 57.
- JUNG, H.M., LEE, E.M., JI, B.C., DENG, Y., YUN, J.D., YEUM, J.H., 2007, "Poly(vinyl acetate)/Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanocomposite Microspheres Prepared by Suspension Polymerization and Saponification", *Colloid and Polymer Science*, v. 285, pp. 705–710.
- KATO, C., KURODA, K., TAKAHARA, H., 1981, "Preparation and Electrical Properties of Quaternary Ammonium Montmorillonite-Polystyrene Complexes", *Clays and Clay Minerals*, v. 29, n. 4, 294-298.
- KE, Y., LONG, C., QI, Z., 1999, "Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET–Clay Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, pp. 1139–1146.



- KIM, S.H., KIM, S.C., 2007, "Synthesis and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites by *In Situ* Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, pp. 1262–1271.
- KOMORI Y., KURODA K, 2000, "Layered Silicate-Polymer Intercalation Compounds". In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed., capítulo 1, Chichester, John Wiley and Sons.
- LI, H., YU, Y., YANG, Y., 2005, "Synthesis of Exfoliated Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite by Emulsion Polymerization Using a Zwitterion as The Clay Modifier", *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 2016–2022.
- LIU, L.M., QI, Z.N., ZHU, X.G., 1999, "Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, pp. 1133-1138.
- MAHMOUD, W.E., 2011, "Morphology and Physical Properties of Poly(Ethylene Oxide) Loaded Graphene Nanocomposites Prepared by Two Different Techniques", *European Polymer Journal*, v. 47, pp. 1534–1540.
- MISHRA, V., KUMAR, R., 2012, "Living Radical Polymerization: A Review", *Journal of Scientific Research*, v. 56, pp. 141-176.
- MITTAL, V., 2009, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review", *Materials*, v. 2, pp. 992-1057.
- NAZARENKO, S., MENEGHETTI, P., JULMON, P., OLSON, B.G., QUTUBUDDIN, S., 2007, "Gas Barrier of Polystyrene Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Mineral Layer Aggregation", *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 45, pp. 1733–1753.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New York, John Wiley & Sons.

- OKAMOTO, M., MORITA, S., TAGUCHI, H., KIM, Y.H., KOTAKA, T., TATEYAMA, H., 2000, "Synthesis and Structure of Smectic Clay/Poly(methyl methacrylate) and Clay/Polystyrene Nanocomposites via *In Situ* Intercalative Polymerization", *Polymer*, v. 41, pp. 3887–3890.
- OLAD, A., 2011, "Polymer/Clay Nanocomposites". In: REDDY, B.S.R. (ed), *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, 1 ed, capítulo 7, InTech.
- PANWAR, A., CHOUDHARY, V., SHARMA, D.K., 2011, "A Review: Polystyrene/Clay Nanocomposites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 30, n. 5, pp. 446–459.
- PAUL, D.R., ROBESON, L.M., 2008, "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, v. 49, pp. 3187–3204.
- PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C.D., 2008, "A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, v. 33, pp. 1119–1198.
- QI, R., JIN, X., NIE, J., YU, W., ZHOU, C., 2005, "Synthesis and Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites via *In Situ* Intercalative Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, pp. 201–207.
- QUTUBUDDIN, S., FU, X., TAJUDDIN, Y., 2002, "Synthesis of Polystyrene-Clay Nanocomposites Via Emulsion Polymerization Using a Reactive Surfactant", *Polymer Bulletin*, v. 48, pp. 143-149.
- RHIM, J.W., 2011, "Effect of Clay Contents on Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Agar-Based Nanocomposite Films", *Carbohydrate Polymers*, v. 86, pp. 691– 699.
- ROMERO, R.B., 2009, *Nanocompósitos de Acetato de Celulose / Montmorillonita*, Tese de D.Sc., Unicamp, Campinas, SP, Brasil.

- SÁNCHEZ-SOLÍS, A., GARCIA-REJON, A., MANERO, O., 2003, "Production of Nanocomposites of PET-Montmorillonite Clay by an Extrusion Process", *Macromolecular Symposia*, v. 192, pp. 281-292.
- SANTOS JR, J.G.F., 2012, *Monitoramento e Controle dos Tamanhos de Partículas em Polimerizações em Suspensão do MMA Usando NIRS*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SHEN, Z., SIMON, G.P., CHENG, Y.B., 2002, "Comparison of Solution Intercalation and Melt Intercalation of Polymer-Clay Nanocomposites", *Polymer*, v. 43, pp. 4251-4260.
- SIMONS, R., QIAO, G.G., BATEMAN, S.A., ZHANG, X., LYNCH, P.A., 2011, "Direct Observation of the Intergallery Expansion of Polystyrene Montmorillonite Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, v. 23, pp. 2303–2311.
- SINHA RAY, S., OKAMOTO, M., 2003, "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing", *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 1539–1641.
- SOLOMON, D.H., SWIFT, J.D., 1965, "Reactions Catalyzed by Minerals. Part I. Polymerization of Styrene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 9, n. 4, pp. 1261–1271.
- SU, S., WILKIE, C.A., 2003, "Exfoliated Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene Nanocomposites Occur When the Clay Cation Contains a Vinyl Monomer", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 41, pp.1124–1135.
- SU, S., JIANG, D.D., WILKIE, C.A., 2004, "Methacrylate Modified Clays and Their Polystyrene and Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites", *Polymers for Advanced Technology*, v. 15, pp. 225–231.

- SUH, D.J., LIM, Y.T., PARK, O.O., 2000, "The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester–Layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods", *Polymer*, v. 41, pp. 8557–8563.
- TOUCHALEAUME, F., SOULESTIN, J., SCLAVONS, M., DEVAUX, J., LACRAMPE, M.F., KRAWCZAK, P., 2011, "One-Step Water-Assisted Melt-Compounding of Polyamide 6/Pristine Clay Nanocomposites: An Efficient Way to Prevent Matrix Degradation", *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, pp. 1890-1900.
- TSENG, C.R., WU, J.Y., LEE, H.Y., CHANG, F.C., 2002, "Preparation and Characterization of Polystyrene – Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, pp. 1370–1377.
- USUKI, A., KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., OKADA, A., KRAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1993, "Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for  $\omega$ -Amino Acid by  $\epsilon$ -Caprolactam", *Journal of Materials Research*, v. 8, pp. 1174-1178.
- UTHIRAKUMAR, P., NAHM, K.S., HAHN, Y.B., LEE, Y.S., 2004, "Preparation of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Using a New Radical Initiator-Montmorillonite Hybrid Via *In Situ* Intercalative Polymerization", *European Polymer Journal*, v. 40, pp. 2437–2444.
- UTHIRAKUMAR, P., KIM, H.J., HONG, C.H., SUH, E.K., LEE, Y.S., 2008, "Preparation of Exfoliated High-Impact Polystyrene/MMT Nanocomposites via *In Situ* Polymerization Under Controlling Viscosity of the Reaction Medium", *Polymer Composites*, v. 29, pp. 142–148.
- UTRACKI, L.A., KAMAL, M.R., 2002, "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 27, n. 1C, pp. 43-67.

- VAIA, R.A., GIANNELIS, E.P., 1997, "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment", *Macromolecules*, v. 30, n. 25, pp. 8000-8009.
- VAIA, R.A., ISHII, H., GIANNELIS, E.P., 1993, "Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates", *Chemistry of Materials*, v.5, n. 12, pp. 1694-1696.
- WANG, D., ZHU, J., YAO, Q., WILKIE, C.A., 2002, "A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, v. 14, pp. 3837-3843.
- XIE, W., HWU, J.M., JIANG, G.J., BUTHELEZI, T.M., PAN, W-P., 2003, "A Study of the Effect of Surfactants on the Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, v. 43, n. 1, pp. 214-222.
- YANG, W-T., KO, T-H., WANG, S-C., SHIH, P-I., CHANG, M-J., JIANG, G.J., 2008, "Preparation of Polystyrene/Clay Nanocomposite by Suspension and Emulsion Polymerization", *Polymer Composites*, v. 29, pp. 409-414.
- YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1993, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid", *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, v. 31, pp. 2493-2498.
- YILMAZER, U., OZDEN, G., 2006, "Polystyrene-Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation, *In Situ*, and Masterbatch Methods", *Polymer Composites*, v. 27, pp. 249-255.
- YU, Y.H., LIN, C.Y., YEH, J.M., LIN, W.H., 2003, "Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)-Clay Nanocomposite Materials", *Polymer*, v. 44, pp. 3553-3560.

- ZENG, C., LEE, L.J., 2001, "Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by *In-Situ* Polymerization", *Macromolecules*, v. 34, n. 12, pp. 4098-4103.
- ZENG, Q.H., WANG, D.Z., YU, A.B., LU, G.Q., 2002, "Synthesis of Polymer–Montmorillonite Nanocomposites by *In Situ* Intercalative Polymerization", *Nanotechnology*, v. 13, pp. 549-553.
- ZHONG, Y., ZHU, Z., WANG, S-Q., 2005, "Synthesis and Rheological Properties of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposite", *Polymer*, v. 46, pp. 3006-3013.
- ZHU, J., UHL, F.M., MORGAN, A.B., WILKIE, C.A., 2001, "Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability", *Chemistry of Materials*, v. 13, pp. 4649-4654.
- ZOU, H., WU, S., SHEN, J., 2008, "Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications", *Chemical Reviews*, v. 108, n. 9, pp. 3893–3957.

## 5

# Adição *In Situ* de Cargas na Polimerização em Suspensão do Metacrilato de Metila

## 5.1

### Polimerização em Suspensão

#### 5.1.1 Fundamentos Teóricos

Em um típico sistema de polimerização em suspensão, o monômero contendo o iniciador é disperso na fase contínua (normalmente água) pela ação combinada de pequenas quantidades de um agente de suspensão (inorgânico ou polímeros solúveis em água) e de agitação para formar as gotas. A estabilidade da suspensão e o tamanho da partícula são controlados pela agitação e pelo tipo e concentração do agente de suspensão usado. A polimerização ocorre nas gotas do monômero, que gradativamente passam de um estado de elevada viscosidade até transformarem-se em partículas poliméricas rígidas e esféricas com diâmetros variando entre 50  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  (KIPARISSIDES, 1996). Embora a viscosidade interna da gota aumente com a conversão do monômero, a viscosidade da suspensão permanece baixa, permitindo a boa transferência de calor. Apenas a polimerização via radicais livres é empregada comercialmente na polimerização em suspensão.

As solubilidades do monômero e do polímero na fase contínua são normalmente baixas. Se o polímero é solúvel no monômero, um gel é formado dentro das gotas em conversões baixas, levando à formação de esferas rígidas em altas conversões

(polimerização do tipo pérola). Se o polímero é insolúvel na solução monomérica, ocorre a precipitação do polímero dentro das gotas, resultando na formação de partículas opacas e frequentemente com a morfologia irregular (polimerização do tipo granular) (DOWDING e VINCENT, 2000).

A polimerização em suspensão requer a adição de pequenas quantidades de um estabilizante para prevenir e reduzir as taxas de quebra e de coalescência das gotas durante a polimerização. O estabilizante afeta o tamanho e a forma das partículas. A distribuição de tamanhos das gotas iniciais e, conseqüentemente, também das partículas poliméricas que são formadas depende do balanço entre as taxas de quebra e de coalescência das gotas (MACHADO *et al.*, 2007; DOWDING e VINCENT, 2000). O estabilizante fica adsorvido sobre a superfície das gotas de monômero, formando um filme protetor coloidal em torno das gotas, o qual reduz a taxa de coalescência devido às forças repulsivas estéricas, aumentando portanto a probabilidade da separação da gota por agitação (DOWDING e VINCENT, 2000; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). A tendência de aglomeração das gotas pode ficar crítica, quando a polimerização avança para o ponto em que a gota de polímero torna-se pegajosa. Um dos desafios da técnica de polimerização em suspensão é prevenir a aglomeração da fase orgânica (MACHADO *et al.*, 2007).

Um dos estabilizantes mais empregados nas polimerizações em suspensão é o poli(álcool vinílico) (PVA), pois resulta em distribuições mais estreitas e leva à formação de um produto com um maior grau de esfericidade (WINSLOW e MATREYEK, 1951; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). O PVA mais adequado para ser utilizado como agente de suspensão é o que apresenta um grau de hidrólise de 80-90% e massa molar acima de 70.000 Da. O PVA com essas especificações forma uma camada espessa e resistente na interface água/monômero e apresenta menor tendência de ser desorvido. Utilizar PVA com baixo grau de hidrólise (<80%) ou com baixa massa molar resulta em coagulação e aglomeração das partículas poliméricas, enquanto o uso de PVA com elevado grau de hidrólise (>90%) resulta em dispersões instáveis e formação de uma massa disforme de polímero (JAHANZAD *et al.*, 2005). O grau de hidrólise controla a solubilidade do PVA nas fases orgânica e aquosa e modula os teores de PVA na interface.

Como a polimerização ocorre dentro das gotas de monômero, é necessário o uso de um iniciador solúvel na fase orgânica, o qual normalmente é ativado termicamente



(como o peróxido de benzoíla – BPO - e o azobisisobutironitrila - AIBN) (DOWDING e VINCENT, 2000).

A solubilidade do monômero na água é um dos fatores que mais pode afetar a cinética da reação e a qualidade do produto. Quando a solubilidade do monômero na fase aquosa é desprezível (como no caso do estireno), a cinética da polimerização em suspensão segue essencialmente o mesmo mecanismo cinético da polimerização em massa. Nesse caso, cada gota de monômero pode ser considerada como sendo um sistema de polimerização em massa em miniatura. Contudo, no caso de monômeros com solubilidade em água entre moderada e alta, parte do monômero permanece na fase aquosa e não participa da polimerização. À medida que a polimerização prossegue nas gotas, o monômero é transferido da fase aquosa para as gotas para substituir o monômero que foi polimerizado. Esse efeito causa alguns desvios do comportamento cinético observado na polimerização em massa. Neste caso, as constantes cinéticas relacionadas à polimerização em massa devem ser adequadamente modificadas para levar em consideração a separação do monômero entre as fases contínua e dispersa e o fato de que a polimerização ocorre em duas fases (na fase orgânica e na fase aquosa). Desta forma, a solubilidade do monômero na fase aquosa pode afetar a taxa de polimerização, a distribuição de massas molares e a distribuição da composição (no caso de copolímeros). A solubilidade do monômero em água também pode causar a formação de partículas em emulsão na fase aquosa. Essas partículas resultam da nucleação homogênea na fase aquosa e, devido ao conhecido efeito de compartimentalização dos radicais nessas partículas, o polímero formado nas partículas emulsificadas normalmente possui massa molar maior do que o polímero formado nas partículas maiores da polimerização em suspensão (JAHANZAD, *et al.*, 2005; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007).

Os efeitos gel e vítreo são fenômenos cinéticos que aparecem no decorrer da reação de polimerização. O efeito gel está relacionado à redução da constante da taxa de terminação (ou seja, à queda da velocidade de terminação), causada pela diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas devido ao aumento expressivo da viscosidade do meio reacional, resultando numa auto-aceleração da polimerização. Embora a taxa de propagação também seja afetada, este efeito é usualmente muito menor, uma vez que a propagação envolve moléculas pequenas. Como a etapa de terminação envolve a reação entre dois macro-radicaís poliméricos e a etapa de propagação envolve a reação de moléculas pequenas de monômero e de apenas um macro-radical, a elevada viscosidade

afeta a terminação muito mais do que a propagação (KIPARISSIDES, 1996; ODIAN, 2004). Esse fenômeno influencia as propriedades finais do produto, gerando distribuições de tamanhos de partícula e de massas molares mais largas. Geralmente, o efeito gel ocorre quando as conversões de monômero atingem a faixa de 20 a 40% e causa o aumento da temperatura do meio reacional, podendo levar ao descontrole térmico do reator (KIPARISSIDES, 1996; MACHADO *et al.*, 2007).

O efeito vítreo está relacionado à redução da constante da taxa de propagação causada pela diminuição da mobilidade das moléculas de monômero num meio com elevada viscosidade. A ocorrência do efeito vítreo está associada à temperatura do meio reacional, uma vez que ocorre nas polimerizações em que a temperatura da reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do meio ( $T_g$ ). A  $T_g$  do meio reacional tende a aumentar com a conversão de monômero e a polimerização tende a cessar se a  $T_g$  da solução polimérica exceder a temperatura da reação, pois a mobilidade molecular no meio reacional fica muito baixa. Uma consequência desse fenômeno é o “congelamento” da mistura reacional em conversões superiores a 90% (KIPARISSIDES, 1996; BESTETI, 2009).

A técnica de polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, ao mesmo tempo em que procura eliminar algumas de suas desvantagens. O produto final em geral possui maior pureza do que o polímero obtido por polimerização em emulsão, uma vez que a separação do produto final por sedimentação é fácil, não sendo necessário adicionar emulsificantes e nem agentes que previnam e/ou promovam a coagulação. O produto final é obtido na forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneos. O tamanho médio da partícula e a distribuição de tamanhos das partículas podem ser controlados de forma simples numa faixa relativamente estreita, manipulando-se a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão. Além disso, o custo de separação das partículas é baixo devido à faixa de tamanho. Há também facilidade para a dissipação do calor da reação devido à presença do meio disperso; conseqüentemente, o controle da temperatura é melhor e a viscosidade do sistema é menor ao longo da reação. Por outro lado, as principais desvantagens da polimerização em suspensão são a baixa produtividade do reator devido à presença do meio disperso (comparado com a polimerização em massa); o acúmulo de polímero nas paredes do reator, chicanas, agitador e outras superfícies; o necessário tratamento posterior do meio disperso para a remoção das impurezas indesejáveis (como o agente

de suspensão); o fato de que o produto final inevitavelmente contém alguma quantidade do agente de suspensão; e a dificuldade em produzir copolímeros com composição homogênea, especialmente quando os monômeros possuem diferentes reatividades e solubilidades na fase contínua (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007; VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997; MACHADO *et al.*, 2007).

### 5.1.2 Revisão Bibliográfica

Diferentes polímeros são usados como matrizes nos estudos para a síntese de nanocompósitos poliméricos. Dentre estes, o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o poli(estireno) (PS) têm sido amplamente utilizados devido à simplicidade do processo de polimerização via radicais livres, no qual as principais técnicas (massa, solução, suspensão e emulsão) podem ser empregadas (TSAI *et al.*, 2009). Tais técnicas foram utilizadas para a síntese de nanocompósitos de PS/montmorilonita (PS/MMT) e PMMA/MMT por polimerização *in situ* e exerceram grande efeito no tipo de estrutura do material obtido. A polimerização em solução do estireno e do metacrilato de metila (MMA) resultou na obtenção de nanocompósitos intercalados. As técnicas em emulsão, em suspensão e em massa originaram nanocompósitos tanto intercalados quanto esfoliados, dependendo do tratamento orgânico empregado na modificação da MMT. De um modo geral, os nanocompósitos de PMMA apresentaram menores massas molares do que os PMMAs obtidos sem carga. Nos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* em suspensão, a presença da carga não exerceu efeito nas massas molares, que permaneceram constantes (WANG *et al.*, 2002).

No entanto, poucos estudos empregaram a polimerização *in situ* em suspensão para a obtenção de nanocompósitos de PMMA. Dentre estes, poucos foram os estudos que se interessaram pela cinética da polimerização, uma vez que o maior interesse é usualmente a obtenção de melhores propriedades para a resina final. Os primeiros a empregar esta técnica para a síntese de nanocompósitos de PMMA/argila foram HUANG e BRITTAIN (2001), visando a alcançar melhores propriedades. O uso de diferentes modificadores orgânicos na argila permitiu a formação de cadeias poliméricas ancoradas (*tethered*) às camadas de argila, produzindo estruturas esfoliadas. Esta ancoragem impede a agregação das camadas e ajuda a preservar a estrutura esfoliada.

As massas molares dos nanocompósitos foram obtidas; porém, como a variação foi pequena, quando comparada com o polímero sem argila, os autores preferiram não discutir este efeito por considerarem que as propriedades dos nanocompósitos não seriam afetadas significativamente pela presença da argila.

No entanto, um aumento de 830% na massa molar ponderal média em relação à do PMMA sem MMT foi relatado por ELDER (2009), que sugeriu haver uma relação entre a concentração de MMT e a massa molar da matriz polimérica obtida por polimerização *in situ* em suspensão. À medida que a concentração de MMT aumentou, a massa molar aumentou até a concentração de 0,5% p/p MMT, a partir da qual permaneceu constante. Como esta estabilização indicou a existência de um fator limitante para o aumento da massa molar, foi estudada a influência do agente de transferência de cadeia (ATC), que também havia sido adicionado à polimerização. Uma matriz de PMMA sintetizada na ausência de ATC e de MMT apresentou massa molar semelhante àquela alcançada na estabilização, sugerindo que o ATC havia reagido preferencialmente com a MMT durante a polimerização, tornando-se inativo devido à eliminação do radical tiol. Acima de 0,5% p/p de MMT, existia MMT suficiente para reagir com todo o ATC, resultando na estabilização da massa molar. O autor observou ainda um pequeno aumento na massa molar ponderal média final com o aumento da concentração de MMT. Porém, o aumento máximo da massa molar ponderal média reportado pelo autor foi de 6.000 g/mol, que é menor que a incerteza usual da medida de massa molar por GPC.

Nanocompósitos de PMMA/MMT foram preparados por polimerização *in situ* em suspensão e em emulsão por ESSAWY *et al.* (2004). A utilização de baixas concentrações de BPO levou à formação de um nanocompósito intercalado, enquanto que maiores concentrações geraram nanocompósitos esfoliados. Os autores utilizaram BPO e persulfato de potássio simultaneamente e observaram uma melhor esfoliação da argila neste caso, embora o uso dos dois iniciadores não tenha sido vantajoso para o aumento da conversão da polimerização, quando comparado com os rendimentos obtidos nas reações conduzidas com apenas um iniciador.

Um estudo mais aprofundado sobre o efeito da concentração de diversas nanocargas comerciais e do tipo do modificador orgânico sobre a cinética da polimerização, durante a obtenção de nanocompósitos de PMMA/MMT, foi realizado com emprego da técnica de polimerização *in situ* em massa (NIKOLAIDIS *et al.*, 2011). Todos os nanocompósitos obtidos foram esfoliados, com exceção de um nanocompósito

obtido com 1% p/p de uma determinada carga, que apresentou estrutura parcialmente esfoliada e intercalada. A presença da MMT modificada organicamente aumentou a cinética de polimerização, especialmente na região do efeito gel, enquanto que a MMT sódica retardou a polimerização. O efeito gel começou antecipadamente nas polimerizações com a adição de MMT modificada e o tipo de modificador não influenciou este resultado. A presença da carga aumentou a massa molar dos nanocompósitos.

Uma técnica utilizada para estudar o comportamento cinético de um sistema de polimerização *in situ* em massa foi a dilatometria. As variações nas concentrações de iniciador (BPO) e de MMT afetaram as taxas de polimerização do MMA e a estrutura dos compósitos resultantes. Foi proposto um mecanismo cinético baseado nos resultados experimentais, mostrando que para uma elevada concentração de MMT e baixo teor de BPO ocorre um aumento na terminação monomolecular. As massas molares dos compósitos não foram determinadas (LIU *et al.*, 2003).

O PMMA é um polímero que possui, dentre suas inúmeras características úteis, a propriedade de ser biocompatível. Desta forma, nanocompósitos de PMMA são frequentemente desenvolvidos com o objetivo de alcançar melhores propriedades para aplicações biomédicas. No entanto, o desenvolvimento de nanocompósitos para este fim não é uma tarefa simples, uma vez que diversos fatores biológicos limitam a aplicação e o desenvolvimento desses materiais. Como exemplo, pode-se citar que o monômero residual, resultante da conversão incompleta do monômero na polimerização, tem o potencial de provocar inflamação, irritação ou resposta alérgica da mucosa oral, no caso dos nanocompósitos poliméricos utilizados em aplicações dentárias (ZHENG *et al.*, 2011). Também pode ocorrer o encolhimento da prótese dentária após o período de cura no molde. Visando a acabar com esse problema, PMMA foi misturado manualmente com uma MMT organofílica, utilizando-se um conjunto de gral e pistilo, e a cura foi realizada adicionando-se o monômero MMA na mistura pulverizada, conforme instruções dos tradicionais kits comerciais para a obtenção de resinas acrílicas. Apesar deste tipo de técnica de adição da carga no polímero não resultar em uma mistura homogênea, conforme apresentado por SANTOS JR *et al.* (2006), as próteses dentárias feitas de nanocompósito de PMMA tiveram a redução de tamanho mais bem controlada, pois, o crescimento das cadeias poliméricas entre as galerias da MMT conduziu à expansão das lamelas durante a cura, compensando o encolhimento da resina (SALAHUDDIN e SHEHATA, 2001).

Diversos testes pré-clínicos foram realizados para avaliar a biocompatibilidade de nanocompósitos de PMMA/MMT modificada pelo cátion dodecilamina sintetizados por polimerização *in situ* em suspensão. Foram obtidas estruturas esfoliadas e os nanocompósitos apresentaram excelente biocompatibilidade como material para a fabricação de dentaduras e com potencial aplicação em materiais dentários (ZHENG *et al.*, 2011).

KIM *et al.* (2005) empregaram a técnica de polimerização *in situ* em suspensão para a síntese de nanocompósitos de PMMA/MMT para uso como cimento ósseo. Para esta aplicação, o tamanho da partícula é muito importante, uma vez que afeta as propriedades da mistura na etapa de cura para a obtenção da resina. A velocidade de agitação, a concentração de agente de suspensão e o teor de MMT foram variados para o estudo do efeito desses parâmetros sobre a morfologia e o tamanho das partículas de PMMA/MMT. O tamanho das partículas poliméricas e a viscosidade da mistura reacional aumentaram consideravelmente para maiores concentrações de MMT. Para concentrações de MMT maiores do que 2% p/p, foram obtidas partículas com morfologia irregular, em função do aumento da viscosidade do meio, que dificultou a quebra das partículas. Contudo, as massas molares não dependeram da quantidade de MMT incorporada. Baseados apenas nesse resultado, concluiu-se que a presença da MMT na polimerização não pareceu afetar a cinética da reação de forma pronunciada.

Diversos outros estudos foram publicados visando à síntese de PMMA/carga por polimerização *in situ*, a grande maioria empregando a técnica de polimerização em massa, devido à facilidade, visando à obtenção de propriedades melhoradas. A Tabela 5.1 apresenta o resumo de alguns desses estudos.

**Tabela 5.1:** Lista de estudos de PMMA/carga sintetizados por polimerização *in situ*.

Carga	Teor (% p/p)	Técnica de polimerização	Tipo de estrutura	Comentários	Ref.
MMT	1, 3, 5	fotopolimerização via radicais livres	nanocompósitos esfoliados e intercalados	MMA intercalado na MMT antes da polimerização	ORAL <i>et al.</i> , 2009
MMT	1, 3, 5	massa	nanocompósitos esfoliados e intercalados	MMT modificada por ATC	AKAT <i>et al.</i> , 2008
ZnO	10, 30, 50	suspensão	compósitos	sonicou e homogeneizou as nanopartículas de ZnO nos reagentes	SHIM <i>et al.</i> , 2002
sílica	1, 2, 3, 4	massa	nanocompósitos	sonicou a sílica no MMA e obteve	HU <i>et al.</i> , 2004

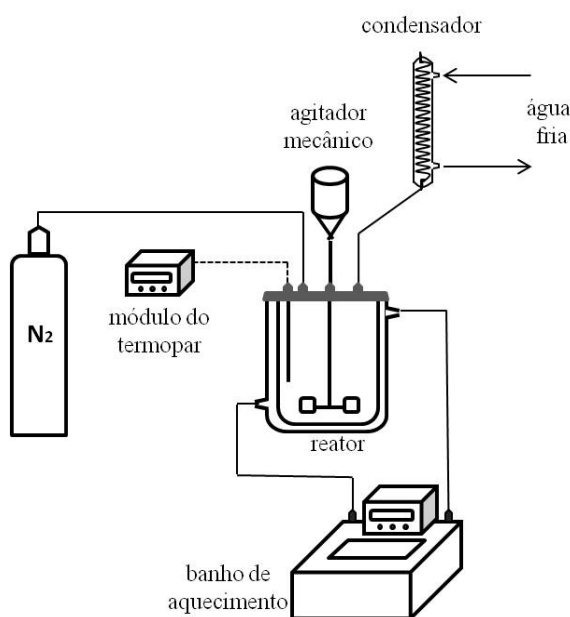
melhores propriedades					
MMT	0,5	massa, suspensão, solução	nanocompósitos esfoliados e parcialmente esfoliados	AIBN preso na MMT	FAN <i>et al.</i> , 2005
ZnO	4, 5; 6; 11	massa	compósitos	usou nanopartículas de ZnO; o efeito gel foi suprimido	DEMIR <i>et al.</i> , 2006
CaCO <sub>3</sub>	2, 3, 4, 6	massa	nanocompósitos	melhor resistência à abrasão	AVELLA <i>et al.</i> , 2001
MMT	5	massa	nanocompósito esfoliado	MMT modificada por grupo polimerizável	ZENG e LEE, 2001
ZrO <sub>2</sub>	0,5; 1; 3; 5	massa	nanocompósitos	melhores propriedades térmicas	WANG <i>et al.</i> , 2010
MMT Na <sup>+</sup>	10, 20, 30, 40, 50	emulsão	nanocompósitos intercalados	melhores propriedades térmica e mecânica	LEE e JANG, 1996
BaSO <sub>4</sub>	15	suspensão	compósito	obtenção de resina mais homogênea quando comparada com a mistura <i>ex situ</i>	SANTOS JR <i>et al.</i> , 2006
MMT	0,5	emulsão	nanocompósitos parcialmente esfoliados	empregado para obtenção de adesivo dental	ATAI <i>et al.</i> , 2009
MMT	3	massa	nanocompósitos esfoliados e intercalados	melhores propriedades mecânicas e de retardância à chama	SU <i>et al.</i> , 2004
MMT	4	massa	nanocompósitos parcialmente esfoliados	melhor propriedade de barreira e menor massa molar	CHEN <i>et al.</i> , 1999
MMT	1, 3, 5, 7	solução	nanocompósitos esfoliados e intercalados	usou MMTs com diferentes CTC <sup>1</sup>	TSAI <i>et al.</i> , 2009
MMT	3	massa	nanocompósitos intercalados	comparação com intercalação no estado fundido e intercalação em solução	DHIBAR <i>et al.</i> , 2009
MMT	1; 2,5; 5; 10	solução	nanocompósitos parcialmente esfoliados e intercalados	melhores propriedades mecânicas e térmicas	LI <i>et al.</i> , 2003
MMT	0,1; 0,5; 3, 5	massa	nanocompósitos esfoliados	MMT modificada por grupo vinílico para melhorar a esfoliação	SU e WILKIE, 2003
HAp	20	massa	compósito	melhores propriedades biológicas e mecânicas	MOURSI <i>et al.</i> , 2002
MMT	5	massa	nanocompósitos parcialmente esfoliados e intercalados	melhores propriedades térmicas	XIE <i>et al.</i> , 2003
MMT	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1	massa	nanocompósitos intercalados	melhores propriedades mecânicas e térmicas	QU <i>et al.</i> , 2005

<sup>1</sup>CTC - capacidade de troca de cátions.

## 5.2

### Unidade Experimental

As reações de polimerização *in situ* em suspensão do metacrilato de metila (MMA) foram conduzidas na universidade King's College London em um sistema experimental conforme apresentado no esquema da Figura 5.1.



**Figura 5.1:** Unidade experimental utilizada para conduzir as polimerizações *in situ* em suspensão do MMA.

As polimerizações *in situ* em suspensão do MMA foram conduzidas em um reator encamisado de vidro borossilicato com capacidade interna de 500 mL e equipado com uma chicana de quatro pás localizadas em intervalos de 90°. Um banho de aquecimento, contendo água deionizada, encontrava-se conectado à camisa do reator para manter a temperatura constante no valor programado durante a reação. Um termopar foi usado para monitorar a temperatura dentro do vaso. A tampa de vidro do reator apresentava cinco orifícios: um orifício central, por onde era introduzida a haste de agitação; um orifício para o condensador de refluxo; um orifício para a alimentação dos reagentes e a coleta de amostras ao longo da reação; um orifício para o termopar; e um orifício para a entrada do fluxo de nitrogênio. Uma braçadeira de aço era usada para fixar a tampa junto ao reator. Um anel (*o'ring*) de viton era colocado entre a tampa e o



reator para vedação, impedindo vazamentos. O reator era sustentado por um suporte, de modo a garantir a estabilidade do sistema durante a reação. A haste de agitação, com um impelidor tipo turbina com quatro pás, era acoplada ao agitador mecânico (IKA, modelo Eurostar Power Control), que mantinha a rotação constante ao longo da reação na velocidade programada. O condensador de vidro em espiral com camisa de resfriamento era conectado a uma torneira de água fria, permitindo o refluxo dos vapores provenientes da reação. Um ultrassom digital (modelo 450 da BRANSON Ultrasonic Corp.) com saída máxima de 400 watts (com frequência de 19.850–20.050 KHz) e potência de 50%, foi usado para esfoliar as camadas da argila.

### 5.3

#### **Materiais**

Os reagentes empregados na polimerização *in situ* em suspensão do MMA, listados abaixo, foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional, com exceção da água e do monômero MMA.

- MMA, fornecido pela Sigma-Aldrich, com 99% de grau de pureza, contendo 10-100 ppm de monometil éter hidroquinona como inibidor, usado como monômero. O MMA foi purificado com auxílio de uma coluna para remoção de inibidor (hidroquinona e monometil éter hidroquinona). Após passar pela coluna, o MMA foi recolhido em um frasco com tampa e armazenado no congelador;

- Coluna de troca iônica, fornecida pela Sigma-Aldrich, para a remoção dos inibidores hidroquinona e monometil éter hidroquinona, usada na purificação do MMA;

- Peróxido de benzoíla (BPO), fornecido pela Sigma-Aldrich com dosagem de 75% em base úmida, usado como iniciador;

- Poli(álcool vinílico) (PVA), fornecido pela Sigma-Aldrich com massa molar ponderal média de 85.000-124.000 Da e grau de hidrólise de 87-89%, usado como agente de suspensão;

- Água destilada, usada como fase contínua e para a lavagem do polímero final;

- Montmorilonita modificada contendo 35-45% p/p de dimetil dialquil ( $C_{14}$ - $C_{18}$ ) amina, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga;

- Montmorilonita modificada contendo 25-30% p/p de trimetil estearil amônio, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga;

- Montmorilonita modificada contendo 0.5-5% p/p de aminopropiltriétoxissilano e 15-35% p/p de octadecilamina, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga;

- Acetona P.A., fornecido pela Sigma-Aldrich com grau de pureza superior a 99,5%, usada para limpeza do reator após as reações;

- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro, fornecido pela Tedia Company, Inc. com grau de pureza superior a 99,9%, usado nas análises de GPC como fase móvel e na solubilização das amostras.

## 5.4

### Metodologia Experimental

Nesta seção será descrito o procedimento experimental empregado nas polimerizações *in situ* em suspensão do MMA, na presença de três MMTs modificadas por diferentes surfactantes. Não foi adicionada mais de uma MMT em uma mesma polimerização.

Inicialmente, 225 g de solução 3 g/L de PVA em água destilada foram vertidos no reator com a agitação ligada em 300 rpm e o banho de aquecimento programado para 80 °C. Quando a temperatura estava próxima de atingir o valor desejado, a massa de MMA que se encontrava em um bécher fechado com papel alumínio foi aquecida até cerca de 70 °C. O BPO foi então dissolvido no MMA, a velocidade de agitação foi aumentada para 800 rpm e o monômero contendo o iniciador foi vertido no reator. Um pequeno fluxo de nitrogênio gasoso foi mantido durante toda a reação para garantir uma atmosfera inerte no sistema. A temperatura do meio reacional foi controlada estreitamente em um intervalo de  $\pm 1,0$  °C durante a polimerização.

Nas polimerizações com a adição de argila, enquanto o MMA era aquecido, a MMT era lentamente adicionada sob agitação constante. Por se tratar de um argilomineral disposto em camadas, a MMT confere maiores mudanças nas propriedades dos polímeros quando suas camadas estão homogêneas dispersas (esfoliadas) na matriz polimérica. Desta maneira, após toda a massa de MMT ter sido

adicionada, a sonda do ultrassom foi imersa na mistura e a sonicação foi conduzida na amplitude de 50% por um intervalo de 1 minuto, com dois períodos de 30 s ligado e com uma pausa de 30 s entre os dois períodos sucessivos, para a esfoliação das camadas da MMT. Em seguida, o BPO foi adicionado e misturado com um bastão de vidro até solubilizar. Assim que todo o BPO foi solubilizado, a agitação foi aumentada para 800 rpm e a mistura vertida para o reator, caracterizando o início da polimerização.

O procedimento empregado para o preparo da suspensão com MMA foi adotado de maneira a ficar o mais parecido possível com o procedimento de preparo das miniemulsões com MMA (apresentado no Capítulo 6) devido à necessidade de comparar os resultados obtidos por meio das duas técnicas de polimerização.

Ao final de 2 h de polimerização, a temperatura do banho foi reduzida. Após o meio reacional estabilizar na temperatura ambiente, as partículas de PMMA foram retiradas do reator, filtradas, lavadas com água destilada e, então, colocadas na estufa com circulação de ar para secar.

A receita básica da polimerização está descrita na Tabela 5.2. É importante ressaltar que nos sistemas em que a MMT foi adicionada, a massa equivalente de MMA foi subtraída de forma a manter a massa total de MMA e MMT constante e igual a 75 g.

**Tabela 5.2:** Condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em suspensão do MMA.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades</b>
MMA	75 g
Razão BPO/MMA	0,00667
MMT	0, 1, 3 e 5% p/p baseada no monômero
Solução de PVA	3 g/L
Água destilada	225 g
<b>Condições da Esfoliação (Sonicação)</b>	
Tempo	1 min
Amplitude	50%
<b>Condições da Polimerização</b>	
Temperatura	80°C
Agitação	800 rpm
Tempo	2 h

## 5.5

### Procedimento Analítico

As partículas de PMMA foram caracterizadas utilizando-se os procedimentos analíticos descritos a seguir para a determinação das conversões de monômero, da morfologia das partículas e das propriedades térmicas e moleculares dos polímeros obtidos. O emprego dessas técnicas permitiu verificar se a argila foi incorporada na matriz polimérica, se a adição *in situ* alterou a cinética da polimerização e se a morfologia e as propriedades do PMMA foram modificadas.

#### Conversão

Para a determinação da curva de conversão de monômero durante a polimerização, amostras foram coletadas do meio reacional. Em determinados tempos de reação, aproximadamente 5 g da suspensão foram coletados em um recipiente confeccionando manualmente com folha de alumínio. Após a coleta da amostra, o recipiente foi colocado no congelador por aproximadamente 10 minutos, de maneira a garantir a interrupção da reação. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa com circulação de ar sem aquecimento até atingirem peso constante. As amostras foram pesadas para a determinação da massa seca de polímero e a conversão foi calculada da seguinte forma:

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{aliq} \times W_{mon}} \times 100 \quad (5.1)$$

onde:

X – conversão da polimerização;

$m_{pol}$  – massa de polímero seco;

$m_{aliq}$  – massa de alíquota coletada do meio reacional;

$W_{mon}$  – fração mássica de monômero.

A perda de massa da carga retida no bécher durante o procedimento experimental, embora muito pequena foi considerada no cálculo.

### **Microscopia Óptica (MO)**

A morfologia das partículas de PMMA foi determinada utilizando-se um microscópio óptico Kyowa Unilux-12 contendo uma câmera digital Moticam 2000 CCD acoplada. Posteriormente, as fotos tiradas foram analisadas com auxílio do software Motic Image Plus 2.0.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise morfológica das partículas de PMMA, assim como a visualização mais aproximada da superfície para identificar a presença de argila, foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 (FEI Company) operando com tensão máxima de 30 kV. As fotomicrografias dos materiais foram processadas utilizando-se um analisador de imagens (FEI Company). As amostras particuladas foram aderidas sobre suportes contendo adesivo, sendo em seguida cobertas por uma fina camada de aproximadamente 300 Å de ouro, em um metalizador JFC 1500 (Jeol Ltd), antes de serem observadas ao microscópio.

### **Difração de Raios-X (DRX)**

Esta técnica foi utilizada para a obtenção do ângulo de difração das MMTs e, empregando a Lei de Bragg, determinar o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das MMTs dispersas na matriz de PMMA. A partir dos resultados obtidos por DRX foi possível ter uma indicação do grau de dispersão das MMTs na matriz polimérica. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Rigaku Miniflex utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 30 kV e corrente de 15 mA, com  $2\theta$  variando de 2 a 30° e com velocidade de varredura de 0,05 °/min.

### **Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

De modo a verificar se as propriedades térmicas do PMMA foram modificadas após a adição das argilas, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das matrizes poliméricas foram determinadas por análise de DSC, utilizando um calorímetro DSC 8500 (Perkin Elmer) e aplicando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A primeira rampa de aquecimento e resfriamento foi descartada, para eliminar a história térmica do material. Os dados utilizados foram obtidos durante a segunda rampa de aquecimento da amostra.

### **Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

Para a determinação das massas molares foi utilizado um cromatógrafo GPCmax (Viscotek) equipado com quatro colunas Phenomenex e detector refratométrico Viscotek 3580. A curva de calibração foi feita usando padrões de poli(estireno) com massas molares na faixa de 500 a  $3 \times 10^6$  Da e as análises foram conduzidas a 40 °C utilizando-se THF como fase móvel. As amostras de PMMA foram solubilizadas em THF e, antes de serem injetadas no cromatógrafo, as soluções poliméricas foram filtradas em membrana de teflon para a remoção da argila.

## **5.6**

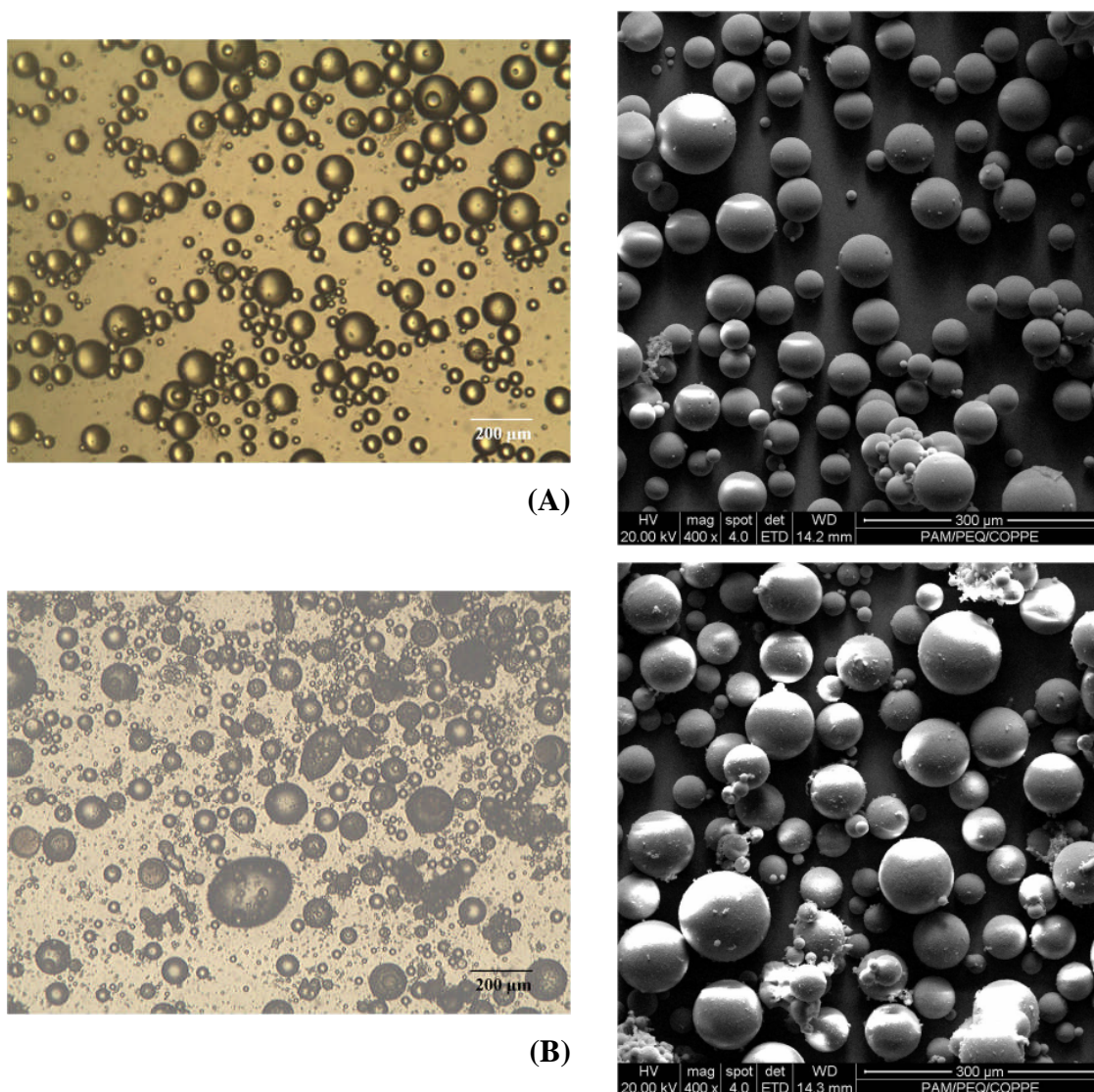
### **Resultados e Discussões**

As polimerizações *in situ* em suspensão do MMA foram conduzidas na presença de três MMTs modificadas por diferentes cátions de sais de amônio quaternário: dimetil dialquil ( $C_{14}$ - $C_{18}$ ) amina; trimetil estearil amônio; e aminopropiltriétoxissilano, octadecilamina. As MMTs serão denominadas respectivamente de MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil ao longo do texto, para facilitar a descrição.

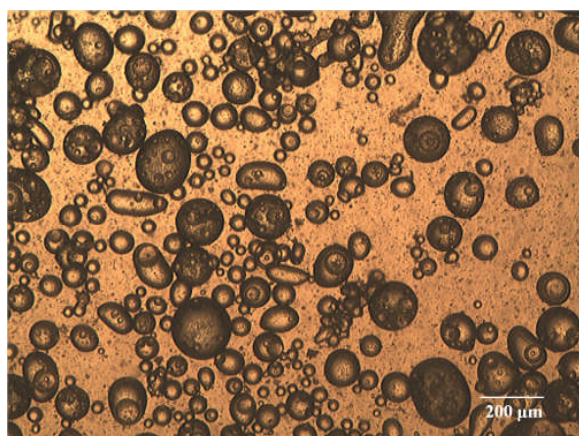
Inicialmente, o BPO era solubilizado no MMA em um bécher utilizando uma barra magnética; contudo, como na maioria das vezes o meio se tornava muito viscoso após 1 minuto de sonicação, a barra magnética não era capaz de misturar homogeneamente o meio. A parte inferior da mistura era agitada vigorosamente, enquanto a parte superior se mantinha estagnada. Porém, o aumento da viscosidade dependia do tipo da MMT utilizada e da sua concentração. As misturas contendo MMT-trimetil foram as que apresentaram melhor interação com o MMA e aquelas contendo 3 e 5% de MMT-trimetil foram as que se tornaram mais viscosas após a sonicação. Todavia, a MMT-octadecil apresentou pouca interação e, em qualquer concentração, decantava rapidamente no MMA. Essa observação foi a primeira evidência de que as argilas interagem com diferente intensidade com o MMA e que possivelmente afetam a cinética de polimerização.

A Figura 5.2 apresenta as micrografias obtidas por MO e por MEV das resinas de PMMA com 0% MMT e com a adição *in situ* da MMT-dimetil. As partículas de PMMA com MMT-dimetil nas três concentrações estudadas apresentam a morfologia

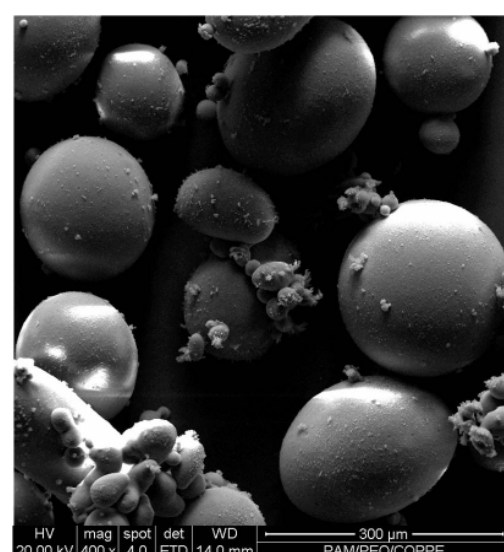
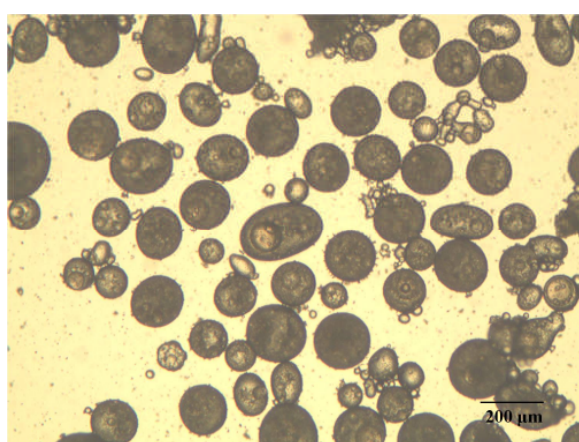
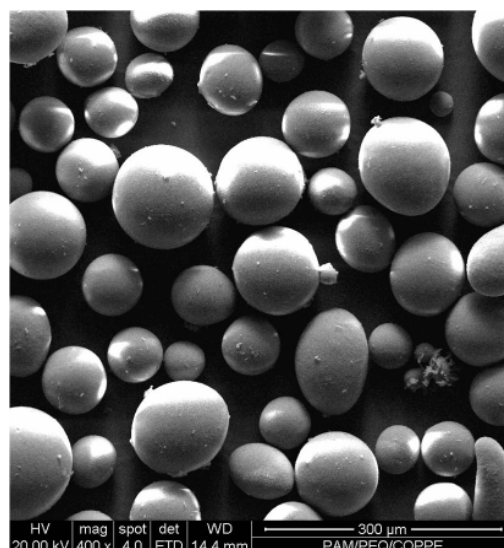
muito parecida com a do PMMA com 0% MMT. As partículas são esféricas e apresentam a superfície lisa. Já o PMMA com 5% MMT-dimetil apresenta algumas partículas com a morfologia irregular, como mostra a micrografia do MO. Observando as micrografias da Figura 5.2, também é possível notar que o tamanho das partículas aumentou com o aumento da concentração de MMT-dimetil. Assim, as partículas de PMMA com 5% MMT-dimetil apresentam tamanhos maiores do que as partículas obtidas nas outras concentrações devido à maior viscosidade do meio.



**Figura 5.2:** Micrografias das partículas de PMMA obtidas por MO (micrografias na esquerda) e por MEV (micrografias na direita). Partículas de PMMA com (A) 0% MMT, (B) 1% MMT-dimetil, (C) 3% MMT-dimetil e (D) 5% MMT-dimetil.



(C)



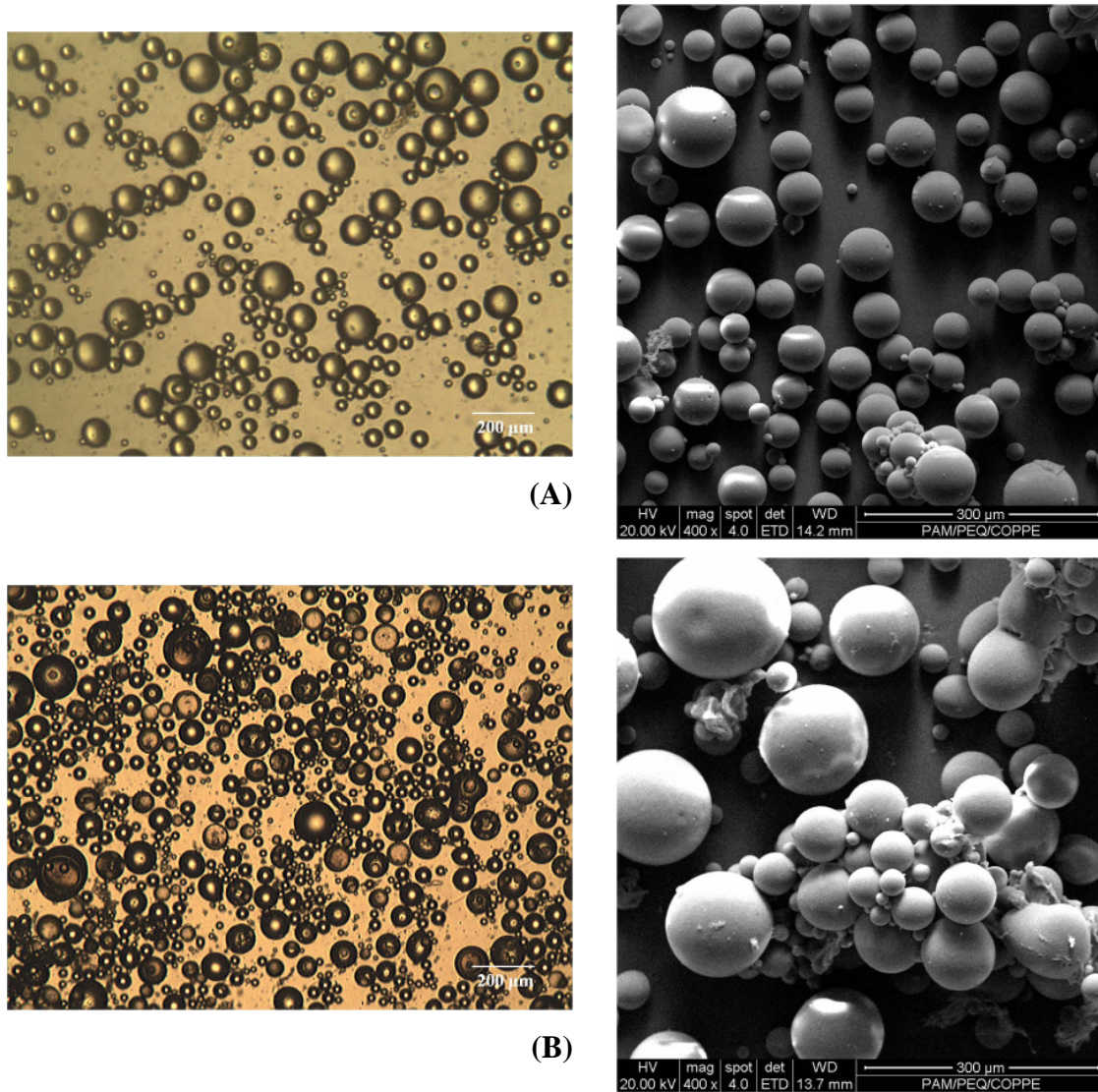
(D)

**Figura 5.2:** Continuação.

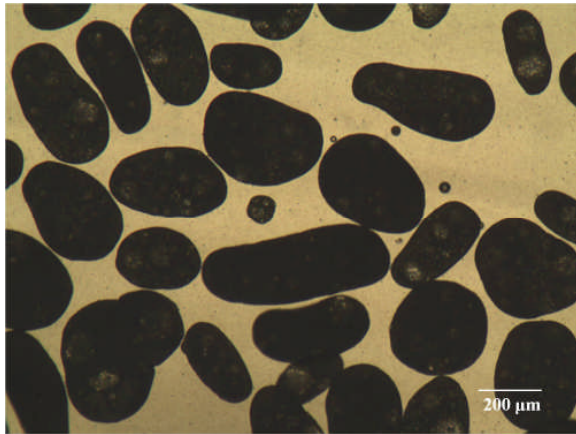
As micrografias obtidas no estereomicroscópio óptico e no MEV do PMMA com MMT-trimetil apresentadas na Figura 5.3, mostram que as partículas de PMMA com 1% MMT-trimetil apresentam a superfície lisa e são esféricas; porém, os PMMAs com 3 e 5% MMT-trimetil apresentam muitas partículas com morfologia irregular, principalmente alongadas, e superfície irregular. Conforme observado após a sonicação, também é possível notar nas micrografias que as partículas obtidas com a adição de MMT-trimetil são nitidamente maiores do que o PMMA com 0% MMT, especialmente os PMMAs com 3 e 5% MMT-trimetil, que foram justamente as misturas que apresentaram maior viscosidade após a sonicação. KIM *et al.* (2005) obtiveram partículas esféricas de PMMA com a adição de 2% p/p MMT, enquanto que para



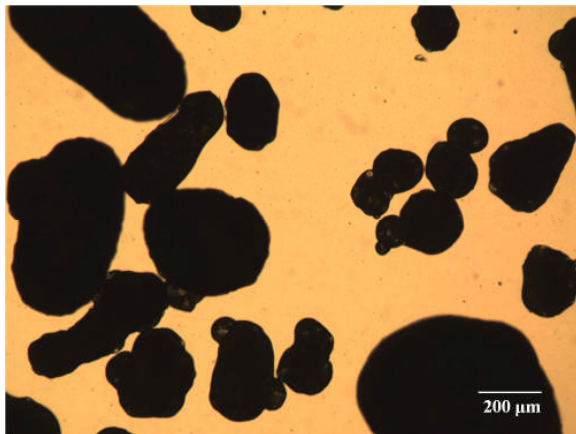
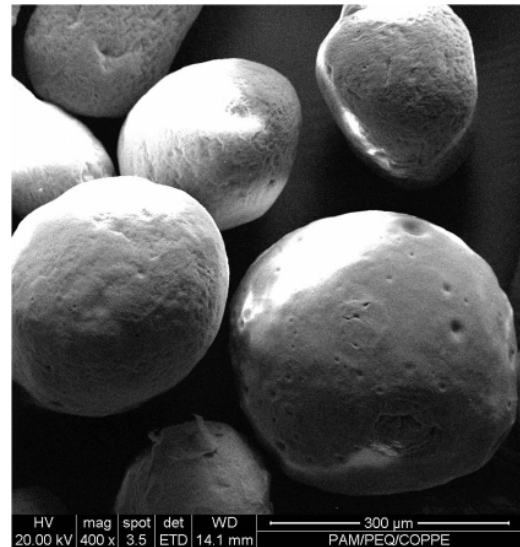
concentrações maiores de MMT a morfologia das partículas se tornou irregular. O tamanho das partículas e a viscosidade do sistema aumentaram acentuadamente na presença de argila.



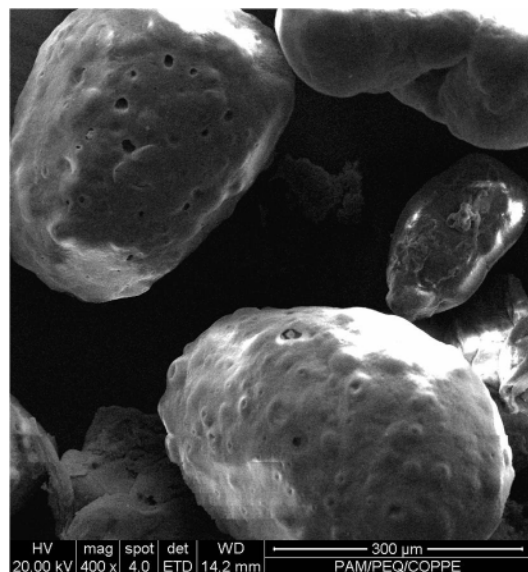
**Figura 5.3:** Micrografias das partículas de PMMA obtidas por MO (micrografias na esquerda) e por MEV (micrografias na direita). Partículas de PMMA com (A) 0% MMT, (B) 1% MMT-trimetil, (C) 3% MMT-trimetil e (D) 5% MMT-trimetil.



(C)



(D)

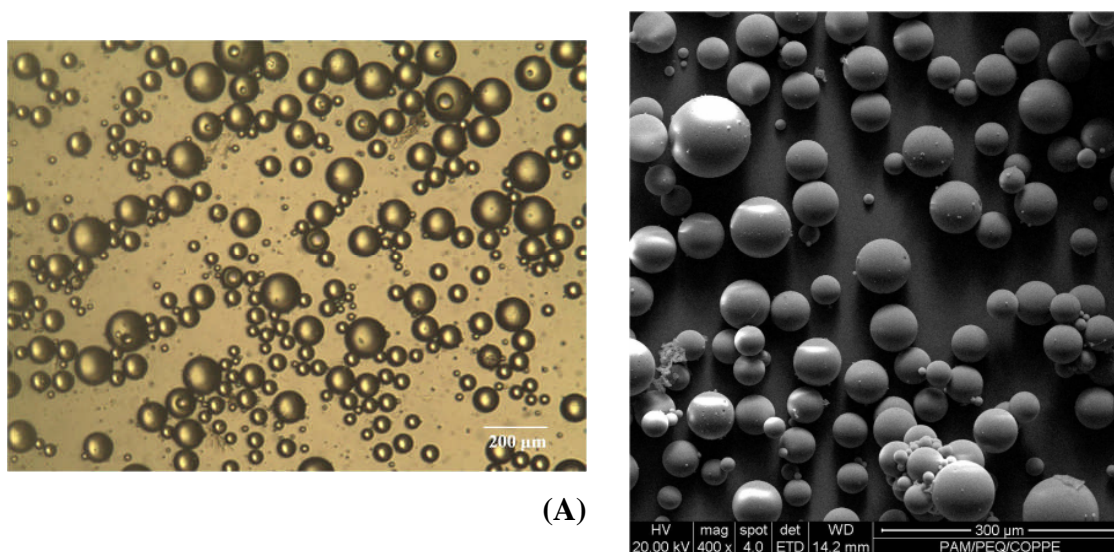


**Figura 5.3:** Continuação.

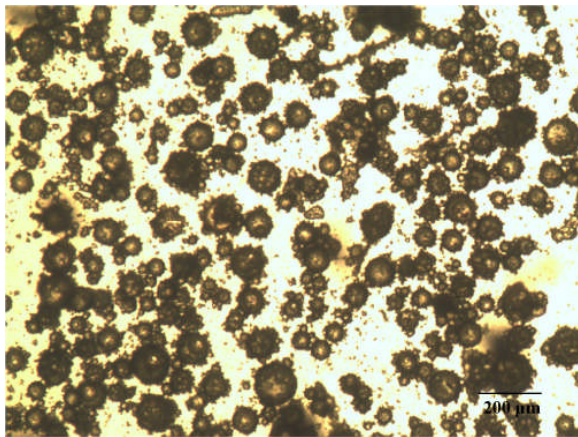
A adição da MMT-octadecil não alterou a morfologia das partículas de PMMA, que permaneceram esféricas para todas as três concentrações de MMT-octadecil, conforme mostrado na Figura 5.4. É possível perceber a presença de bastante argila recobrindo a superfície das partículas, principalmente nas concentrações de 1 e 5% MMT-octadecil, indicando que a incorporação da MMT-octadecil no PMMA não foi completa e que existe pouca interação entre o MMA e as cadeias alquílicas presentes na MMT. Ainda assim, o PMMA com 5% MMT-octadecil apresentou maiores tamanhos de partículas do que os PMMAs com 0, 1 e 3% MMT, indicando que a adição da MMT-octadecil aumentou a viscosidade do meio. A presença da baixa concentração de MMT

sobre a superfície do PMMA com 3% MMT-octadecil pode ter ocorrido em função da lavagem do material.

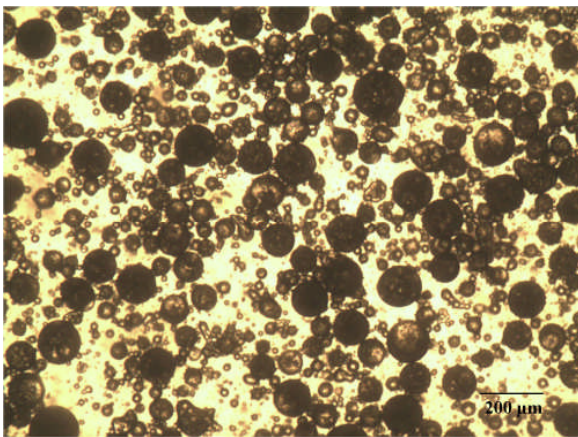
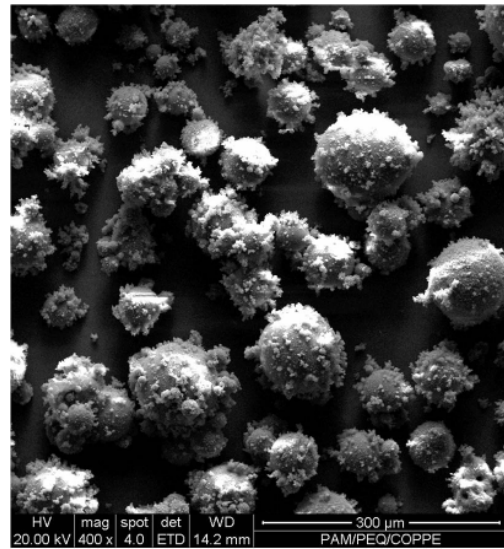
As mudanças de morfologia podem ser explicadas por dois fatores fundamentais: o aumento pronunciado da viscosidade na presença das argilas e a modificação das propriedades interfaciais do meio disperso. No primeiro caso, o aumento da viscosidade causa redução das taxas de quebraamento, provocando o deslocamento da distribuição de tamanhos no sentido das partículas maiores e estabilizando estruturas alongadas e não esféricas, como observado principalmente na Figura 5.3. As interações das argilas com a superfície das partículas, por sua vez, reduz a eficiência do PVA, já que as argilas não apresentam o mesmo efeito estabilizador do PVA. Nesse caso, e como observado na Figura 5.4, observa-se também um deslocamento para valores mais altos de diâmetro de partícula.



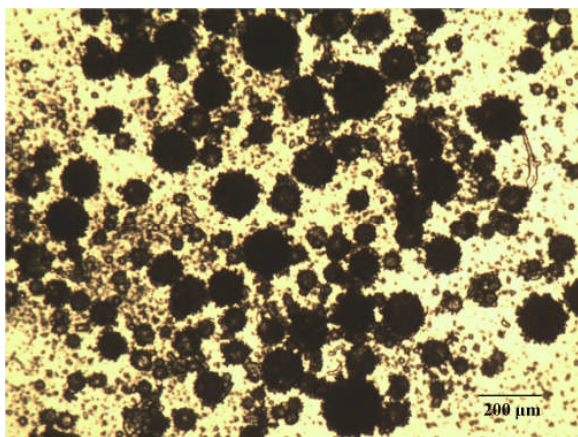
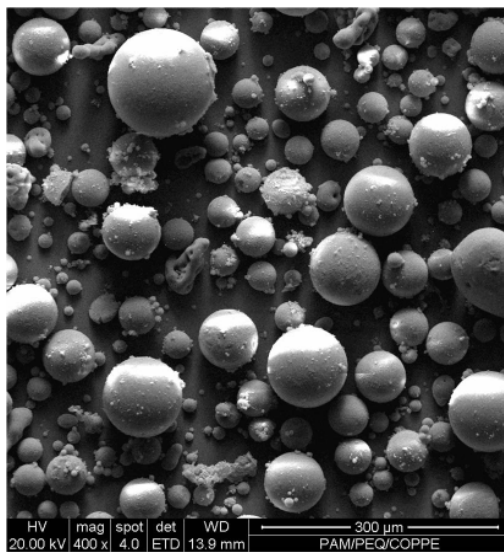
**Figura 5.4:** Micrografias das partículas de PMMA obtidas por MO (micrografias na esquerda) e por MEV (micrografias na direita). Partículas de PMMA com (A) 0% MMT, (B) 1% MMT-octadecil, (C) 3% MMT-octadecil e (D) 5% MMT-octadecil.



(B)



(C)



(D)

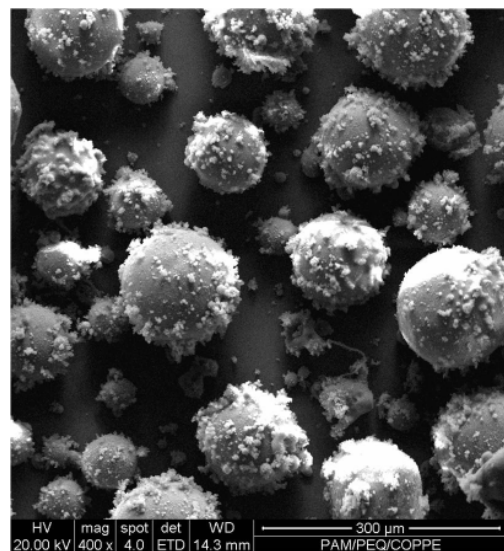
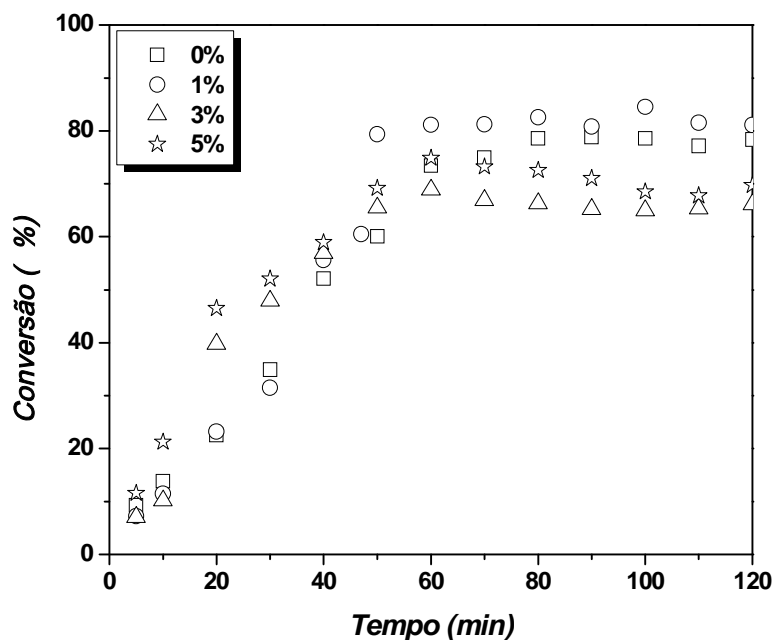


Figura 5.4: Continuação.

As micrografias mostraram que a adição das argilas *in situ* modificou de alguma forma a morfologia e o tamanho das partículas de PMMA, indicando que provavelmente o andamento das polimerizações também foi modificado. De modo a verificar se a cinética das polimerizações foi alterada com a adição das argilas *in situ*, as conversões das reações foram determinadas.

A Figura 5.5 apresenta as conversões das polimerizações dos PMMAs com a adição *in situ* de MMT-dimetil. É possível observar que a cinética das polimerizações é afetada pela adição desta argila. A adição de 1% MMT-dimetil não interfere no início da polimerização. Contudo, aos 50 minutos nota-se um aumento significativo de cerca de 20% em relação à conversão do PMMA com 0% MMT. Logo após esse aumento, a conversão máxima da polimerização do PMMA com 1% MMT-dimetil é alcançada, permanecendo constante até o fim e apenas um pouco acima da conversão do PMMA com 0% MMT. Esse efeito é possivelmente causado pela antecipação do efeito gel, em virtude do aumento da viscosidade do meio na presença da argila. Aos 10 minutos de reação, a conversão do PMMA com 5% MMT-dimetil apresenta um pequeno aumento; porém, aos 20 minutos as conversões com 3 e 5% MMT-dimetil apresentam um aumento expressivo de cerca de 20 e 25%, respectivamente, em relação à conversão do PMMA com 0% MMT. Ou seja, a conversão alcançada com a adição de 3 e 5% MMT-dimetil nessa amostragem representa praticamente o dobro da conversão alcançada na polimerização do PMMA com 0% MMT. Esse dado confirma a antecipação do efeito gel na presença da argila, em função das viscosidades mais elevadas do meio reacional. Após esse aumento, as conversões continuaram a aumentar até 60 minutos de polimerização. A partir de 70 minutos, a conversão apresentou um leve decaimento por causa de problemas de amostragem causados pela aglomeração do PMMA no reator. Assim como observado por NIKOLAIDIS *et al.* (2011) para a concentração de 5% p/p MMT, em conversões elevadas, devido à elevada viscosidade do meio, a difusão das moléculas de monômero torna-se mais difícil; conseqüentemente, a capacidade de encontrar um radical livre e reagir diminui, levando à redução da conversão em relação ao PMMA com 0% MMT. Em outras palavras, a presença da argila também antecipa a ocorrência do efeito vítreo.

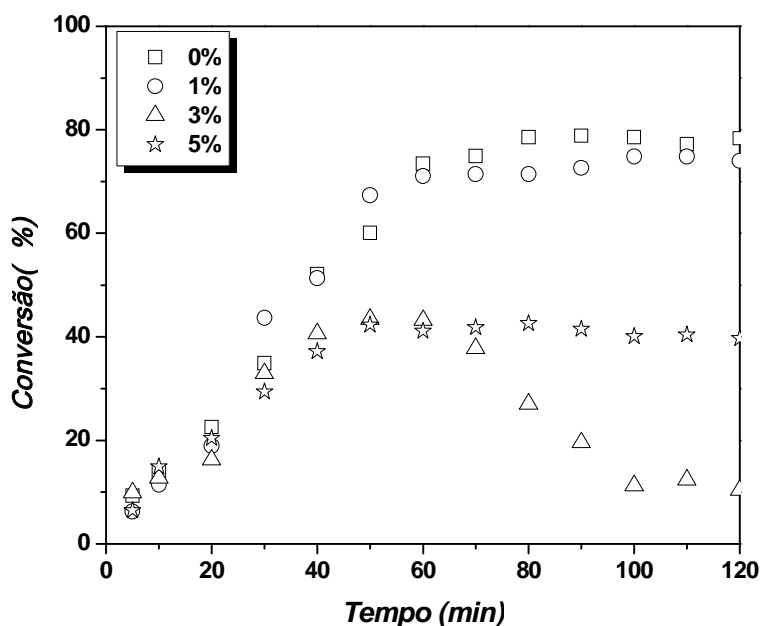


**Figura 5.5:** Curvas de conversão dos PMMAs obtidos com a adição *in situ* de MMT-dimetil.

A cinética das polimerizações com a adição da MMT-trimetil é bastante afetada pela presença da argila, conforme é mostrado na Figura 5.6. Aos 30 e aos 50 minutos, houve um pequeno aumento na conversão com a adição de 1% MMT-trimetil. Como no caso anterior, em virtude da antecipação do efeito gel. Logo em seguida, aos 60 minutos, a polimerização praticamente estabilizou, alcançando a mesma conversão final que o PMMA com 0% MMT, porém mais lentamente.

As conversões obtidas com a adição de 3 e 5% MMT-trimetil foram drasticamente menores do que a conversão da polimerização com 0% MMT. Para essas duas concentrações de MMT, nenhum aumento acentuado nas conversões foi observado, como ocorrido nas conversões com a adição de MMT-dimetil e de 1% MMT-trimetil, e as conversões finais obtidas foram de cerca de 40% (ou seja, muito baixas). No caso da adição de 3% MMT-trimetil, após 60 minutos de polimerização ocorreu ainda a aglomeração do PMMA no reator, impossibilitando a adequada retirada das alíquotas para o cálculo da conversão. As alíquotas retiradas consistiam basicamente da fração líquida do meio reacional, pois as partículas sólidas de PMMA estavam aglomeradas formando praticamente um único bloco de polímero no interior do vaso. Isso explica os menores valores de conversão obtidos. A antecipação do efeito vítreo pode ser o efeito mais importante causado pela MMT-trimetil, uma vez que a

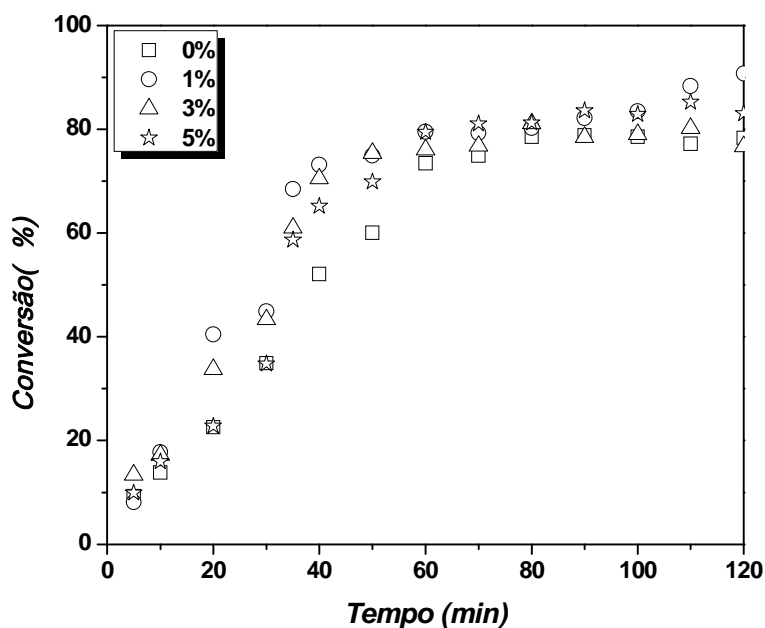
concentração de 1% MMT é suficiente para causar a inibição da reação, caso esse efeito fosse de fato o mais importante.



**Figura 5.6:** Curvas de conversão dos PMMAs obtidos com a adição *in situ* de MMT-trimetil.

Assim como observado com a adição da MMT-dimetil, a cinética das polimerizações com a adição da MMT-octadecil foi parcialmente afetada e as conversões também apresentaram como principal característica o aumento acentuado em um determinado momento, conforme apresentado na Figura 5.7. A partir dos 20 minutos de polimerização, a adição *in situ* de 1% MMT-octadecil acarretou no aumento significativo da conversão, que continuou mais elevada do que a conversão do PMMA com 0% MMT até os 60 minutos, quando as conversões alcançaram o mesmo valor. Esse mesmo comportamento foi observado com a adição de 3% MMT-octadecil; porém com menor intensidade, indicando que as adições de 1 e 3% MMT-octadecil anteciparam a cinética da polimerização. O aumento da conversão também ocorreu com a adição de 5% MMT-octadecil, aos 35 minutos, porém foi menos intenso do que aquele comparado com as conversões das outras concentrações de MMT. A conversão final com a adição de 1% MMT-octadecil foi ligeiramente maior do que do PMMA com 0% MMT, enquanto que as conversões com a adição de 3 e 5% MMT-octadecil foram praticamente iguais. Estes resultados indicam uma vez mais a antecipação do efeito gel, embora menos relevante que nos casos anteriores por causa da menor compatibilidade

da argila e menor viscosidade do meio. Isso é particularmente relevante para o efeito vítreo, de maneira que a conversão final é muito pouco afetada pela presença de argila.



**Figura 5.7:** Curvas de conversão dos PMMAs obtidos com a adição *in situ* de MMT-octadecil.

As conversões mostram que as MMTs podem acelerar a cinética da reação, antecipando o efeito gel, mas que podem também reduzir a conversão final, antecipando o efeito vítreo. Como não são observadas diferenças significativas nos instantes iniciais, o efeito inibitório das argilas, se existente, é pouco significativo.

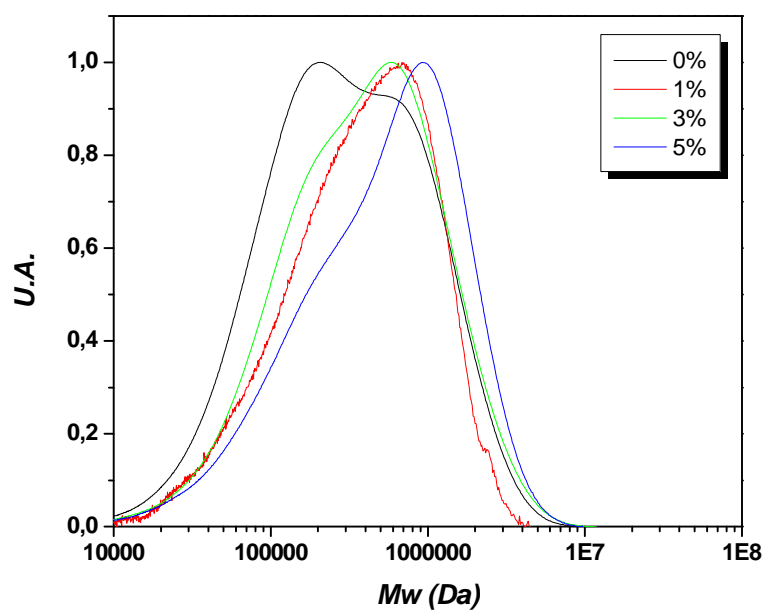
O aumento da viscosidade do meio reacional, devido à adição de MMT, causa também a variação das massas molares das matrizes de PMMA. Assim, observa-se na Tabela 5.3 que, de um modo geral, a  $M_w$  aumentou com a adição *in situ* das MMTs. Ainda é observado que as  $M_w$ s dos PMMAs com 1 e 3% MMT-dimetil são equivalentes, considerando o erro associado à própria técnica experimental, e menores do que  $M_w$  do PMMA com 5% MMT-dimetil, conforme observado também nas curvas de distribuição de massa molar na Figura 5.8.



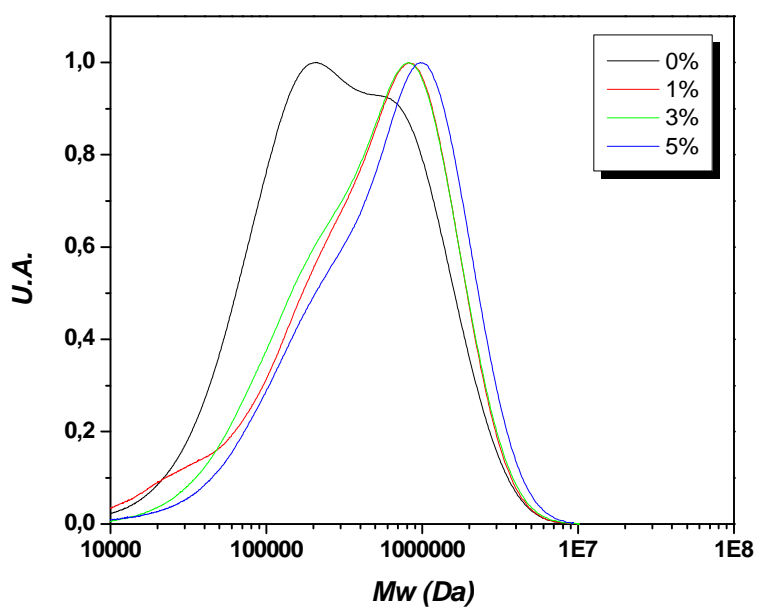
**Tabela 5.3:** Mw e IP dos PMMAs obtidos com a adição das diferentes MMTs.

MMT	Concentração (%)	Mw (g/mol)	IP
-	0	438.100	4,06
MMT-dimetil	1	491.700	3,47
	3	535.000	4,06
	5	696.500	4,81
MMT-trimetil	1	471.500	3,69
	3	420.000	5,51
	5	504.000	3,89
MMT-octadecil	1	619.200	5,55
	3	635.700	3,92
	5	773.200	4,22
- não aplicável			

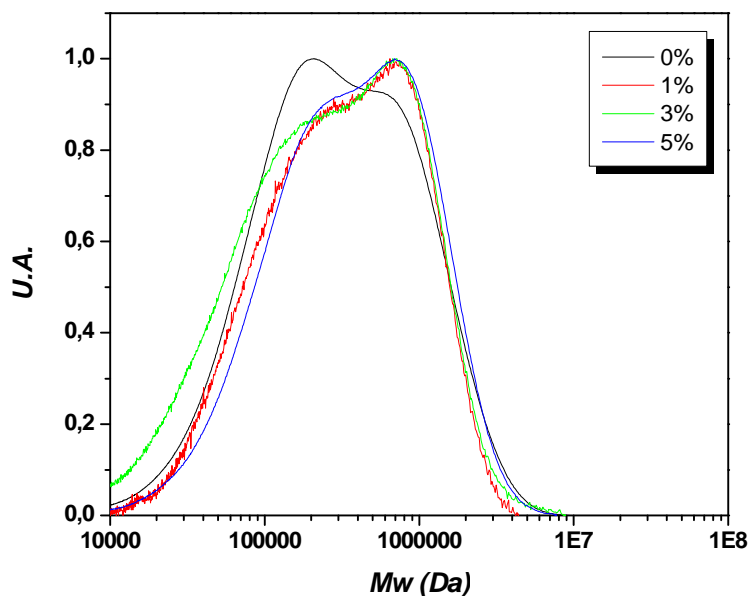
Na Figura 5.9 observa-se que o mesmo comportamento ocorre para os PMMAs com 1 e 3% MMT-octadecil, que apresentam valores equivalentes para Mw e menores do que Mw do PMMA com 5% MMT-octadecil. O aumento de Mw ocorre devido ao aumento da viscosidade do meio, causado pelo inchamento das lamelas da MMT, que dificulta a reação entre duas cadeias em crescimento e, conseqüentemente, a terminação destas. Para concentrações mais elevadas de MMT, como 5%, esse efeito é mais intenso, como pode ser observado nas micrografias obtidas por MO e por MEV apresentadas neste capítulo. Pode-se dizer também que os valores de Mw para o PMMA com 1 e 5% MMT-trimetil foram semelhantes entre si e maiores do que Mw do PMMA com 3% MMT-trimetil, como mostrado nas curvas de distribuição de massa molar na Figura 5.10. Nesse caso, as massas molares são controladas pelas baixas conversões e pelo efeito vítreo.



**Figura 5.8:** Curvas de distribuição de massa molar dos PMMAs obtido com a adição *in situ* da MMT-dimetil.



**Figura 5.9:** Curvas de distribuição de massa molar dos PMMAs obtido com a adição *in situ* da MMT-octadecil.



**Figura 5.10:** Curvas de distribuição de massa molar dos PMMAs obtido com a adição *in situ* da MMT-trimetil.

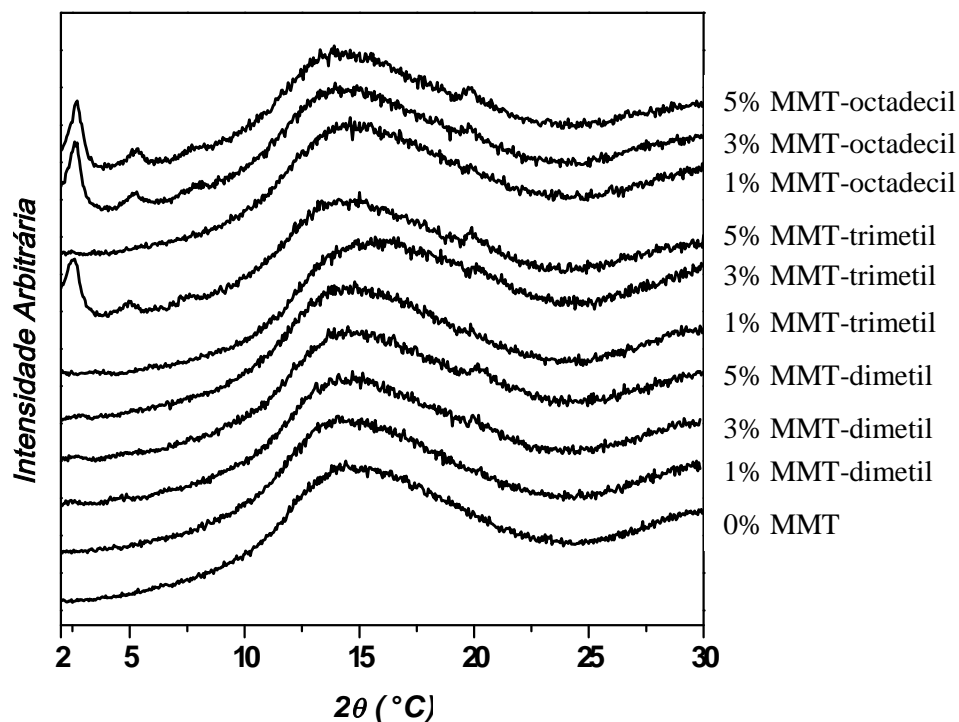
É muito curioso observar que as maiores massas molares foram obtidas com a MMT-octadecil, que não interage bem com o PMMA por ter caráter mais hidrofílico. É bastante provável que esse resultado indique que a argila seja parcialmente grafitizada pelo PMMA formado, em virtude da sua estrutura multifuncional e capaz de atuar como agente de transferência de cadeia. A existência do efeito gel não é capaz de explicar as diferenças de massa molar entre os materiais produzidos com MMT-dimetil e MMT-octadecil, pois esta última se dissolve menos no meio e provoca menor crescimento da viscosidade.

As análises de microscopia, de GPC e as conversões dos PMMAs com MMT apresentaram modificações em relação ao PMMA com 0% carga, indicando que as MMTs foram incorporadas nas matrizes de PMMA. Para determinar se as camadas das MMTs se encontram dispersas (esfoliadas) ou intercaladas na matriz polimérica, foi realizada a análise de DRX, que permite determinar o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das MMTs, calculado de acordo com a lei de Bragg:  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ , onde  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X usado na análise (radiação Cu K $\alpha$ ) ( $\lambda = 0,15418$  nm).

A Figura 5.11 mostra os difratogramas do PMMA com 0% MMT e dos PMMAs obtidos com a adição das MMTs nas concentrações de 1, 3 e 5%, para  $2\theta$  variando de 2

a 30°. Os PMMAs com MMT-dimetil não apresentaram picos de difração entre 2 e 10°, intervalo no qual os picos característicos das MMTs podem ser observados. A ausência de picos nesse intervalo sugere que as camadas das MMTs se encontram esfoliadas e dispersas nas matrizes de PMMA, como sugere o aumento expressivo da viscosidade. Os difratogramas dos PMMAs com 1 e 3% MMT-trimetil também não apresentaram picos de difração, porém o PMMA com 5% MMT-trimetil apresentou um pico em  $2\theta = 2,6^\circ$ , o qual corresponde a um espaçamento basal de 3,40 nm, que é maior do que o espaçamento basal de 2,39 nm da MMT-trimetil (apresentado no Capítulo 3). Esse aumento interlamelar indica que algumas cadeias poliméricas foram inseridas entre as camadas da MMT; contudo, a morfologia ordenada das camadas foi mantida, sugerindo a formação de uma estrutura intercalada. Esse resultado indica que o aumento da concentração de argila prejudicou a dispersão da carga no meio, o que já poderia ser esperado por causa do aumento muito pronunciado da viscosidade. O PMMA com 1% MMT-octadecil não apresentou pico de difração, indicando a formação de uma estrutura esfoliada. Os PMMAs com 3 e 5% MMT-octadecil apresentaram picos de difração em 2,6 e 2,7°, que correspondem à  $d_{001}$  igual a 3,40 e 3,27, respectivamente, sugerindo a formação de uma estrutura intercalada. Esses resultados indicam uma vez mais a redução da eficiência do processo de dispersão com o aumento da carga e são compatíveis com a menor compatibilidade da MMT-octadecil com o MMA.

Sabendo que as MMTs foram incorporadas no PMMA e que modificaram algumas de suas características, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos PMMAs com MMT foram determinadas de modo a verificar se essa propriedade térmica foi alterada com a adição das argilas. Os PMMAs/MMT apresentaram  $T_g$ s maiores do que a  $T_g$  do PMMA com 0% MMT e em torno de 122°C, conforme é mostrado na Tabela 5.3. O PMMA com 3% MMT-trimetil apresentou  $T_g$  de 117,7 °C, um pouco abaixo das  $T_g$ s dos demais PMMAs/MMT, porém ainda acima da  $T_g$  do PMMA com 0% MMT. Esse aumento nas  $T_g$ s pode ser explicado como o resultado dos movimentos segmentais mais restritos das cadeias de PMMA devido ao seu confinamento entre as camadas da argila. O aumento de cerca de 10 °C nas  $T_g$ s do PMMA pode ser considerado muito significativo para aplicações biomédicas que requeiram esterilização por calor.



**Figura 5.11:** Difratomogramas dos PMMAs com a adição *in situ* de MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil.

**Tabela 5.3:** Tg dos PMMAs com a adição das diferentes MMTs.

MMT	Concentração (%)	Tg (°C)
-	0	112,1
MMT-dimetil	1	120,8
	3	122,6
	5	122,2
	1	120,5
MMT-trimetil	3	117,7
	5	121,1
	1	122,5
MMT-octadecil	3	122,3
	5	123,1

- não aplicável

## 5.7

### Conclusões

Importantes efeitos foram observados sobre a cinética das polimerizações em suspensão com a adição *in situ* das três MMTs. A adição da MMT-dimetil e da MMT-octadecil *in situ* causou aceleração da polimerização, levando ao adiantamento do efeito gel. No entanto, a MMT-trimetil levou à redução das conversões, possivelmente por causa da antecipação do efeito vítreo. Além da conversão do monômero, as propriedades moleculares e térmicas dos PMMAs foram também modificadas. Mudanças nas propriedades morfológicas foram também observadas, principalmente nos sistemas nos quais a viscosidade do meio reacional aumentou muito, levando à formação de partículas de PMMA alongadas ao invés da característica formação de partículas esféricas.

As microscopias do PMMA preparado com MMT-octadecil mostraram que parcela apreciável da MMT não foi incorporada, recobrando a superfície das partículas de PMMA e afetando a morfologia dos grânulos finais. Como as propriedades térmicas e moleculares dos PMMAs obtidos com essa MMT foram modificadas, conclui-se que apenas uma pequena concentração da MMT-octadecil é suficiente para alterar as propriedades do polímero.

Os resultados obtidos mostram que não é possível introduzir as nanocargas de argila no produto final de PMMA sem que sejam feitas modificações expressivas das condições operacionais, para compensar as mudanças pronunciadas das propriedades do produto obtido. Essa observação é muito importante e tem sido sistematicamente ignorada na literatura técnica da área.

## 5.8

### Referências Bibliográficas

AKAT, H., TASDELEN, M.A., DU PREZ, F., YAGCI, Y., 2008 “Synthesis and Characterization of Polymer/Clay Nanocomposites by Intercalated Chain Transfer Agent”, *European Polymer Journal*, v. 44, pp. 1949 – 1954.

- ATAI, M., SOLHI, L., NODEHI, A., MIRABEDINIA, S.M., KASRAEI, S., AKBARI, K., BABANZADEH, S., 2009, “PMMA-Grafted Nanoclay as Novel Filler for Dental Adhesives”, *Dental Materials*, v. 25, pp. 339 – 347.
- AVELLA, M., ERRICO, M.E., MARTUSCELLI, E., 2001 , “Novel PMMA/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites Abrasion Resistant Prepared by an In Situ Polymerization Process”, *Nano Letters*, v. 1, n. 4, pp. 213 – 217.
- BESTETI, M.D., 2009, *Produção e Caracterização de Partículas Casca-Núcleo Obtidas pela Polimerização Simultânea em Suspensão e Emulsão*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHEN, G., CHEN, X., LIN, Z., YE, W., 1999, “Preparation and Properties of PMMA/Clay Nanocomposite”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 18, pp. 1761 – 1763.
- DEMIR, M.M., MEMESA, M., CASTIGNOLLES, P., WEGNER, G., 2006, “PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by *In-Situ* Bulk Polymerization”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 27, pp. 763 – 770.
- DHIBAR, A.K., MALLICK, S., RATH, T., KHATUA, B.B., 2009, “Effect of Clay Platelet Dispersion as Affected by the Manufacturing Techniques on Thermal and Mechanical Properties of PMMA-Clay Nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, pp. 3012 – 3018.
- DOWDING, P.J., VINCENT, B., 2000, “Suspension Polymerisation to Form Polymer Beads”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 161, pp. 259–269.
- ELDER, J., 2009, *PMMA Clay Nanocomposites*, Tese de D.Sc., Durham University, Durham, Inglaterra, Reino Unido.

- ESSWY, H., BADRAN, A., YOUSSEF, A., EL-HAKIM, A.E-F.A., 2004, "Synthesis of Poly(methylmethacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites via *In Situ* Intercalative Suspension and Emulsion Polymerization", *Polymer Bulletin*, v. 53, pp. 9 – 17.
- FAN, X., XIA, C., ADVINCULA, R.C., 2005, "On the Formation of Narrowly Polydispersed PMMA by Surface Initiated Polymerization (SIP) from AIBN-Coated/ Intercalated Clay Nanoparticle Platelets", *Langmuir*, v. 21, pp. 2537 – 2544.
- HU, Y.-H., CHEN, C.-Y., WANG, C.-C., 2004, "Viscoelastic Properties and Thermal Degradation Kinetics of Silica/PMMA Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, pp. 545 – 553.
- HUANG, X., BRITAIN, W.J., 2001, "Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization", *Macromolecules*, v. 34, pp. 3255-3260.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B.W., 2005, "Characteristic Intervals in Suspension Polymerisation Reactors: An Experimental and Modelling Study", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 5574 – 5589.
- KIM, S.S., PARK, T.S., SHIN, B.C., KIM, Y.B., 2005, "Polymethyl Methacrylate/Montmorillonite Nanocomposite Beads Through a Suspension Polymerization-derived Process", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, pp. 2340–2349.
- KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637-1659.
- KOTOULAS, C., KIPARISSIDES, C., 2007, "Suspension Polymerization". In: ASUA, J.M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed, capítulo 5, Blackwell Publishing.



- KRISHNAMOORTI, R., GIANNELIS, E.P., 1997, "Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Macromolecules*, v. 30, pp 4097-4102.
- LEE, D.C., JANG, L.W., 1996, "Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, pp. 1117 – 1122.
- LI, Y., ZHAO, B., XIE, S., ZHANG, S., 2003, "Synthesis and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite (PMMA/MMT) Nanocomposites", *Polymer International*, v. 52, pp. 892 – 898.
- LIU, G.-D., ZHANG, L.-C., QU, X.-W., WANG, B.-T., ZHANG, Y., 2003, "Tentative Study on Kinetics of Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate in Presence of Montmorillonite", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, pp. 3690 – 3695.
- MACHADO, F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2007, "Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, pp. 166-179.
- MOURSI, A.M., WINNARD, A.V., WINNARD, P.L., LANNUTTI, J.J., SEGHI, R.R., 2002, "Enhanced Osteoblast Response to a Polymethylmethacrylate–Hydroxyapatite Composite", *Biomaterials*, v. 23, pp. 133–144.
- NIKOLAIDIS, A.K., ACHILIAS, D.S., KARAYANNIDIS, G.P., 2011, "Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by *In Situ* Bulk Polymerization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, pp. 571 - 579.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New York, John Wiley & Sons.

- OKAMOTO, M., MORITA, S., TAGUCHI, H., KIMA, Y.H., KOTAKA, T., TATEYAMA, H., 2000, "Synthesis and Structure of Smectic Clay/Poly(methyl methacrylate) and Clay/Polystyrene Nanocomposites Via *In Situ* Intercalative Polymerization", *Polymer*, v. 41, pp. 3887 – 3890.
- ORAL, A., TASDELEN, M.A., DEMIREL, A.L., YAGCI, Y., 2009, "Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites by Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Intercalated Monomer", *Polymer*, v. 50, pp. 3905 - 3910.
- QU, M.H., WANG, Y.Z., WANG, C., GE, X.G., WANG, D.Y., ZHOU, Q., 2005, "A Novel Method for Preparing Poly(ethylene terephthalate)/BaSO<sub>4</sub> Nanocomposites", *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 2569–2574.
- SALAHUDDIN, N., SHEHATA, M., 2001, "Polymethylmethacrylate–Montmorillonite Composites Preparation, Characterization and Properties", *Polymer*, v. 42, pp. 8379 – 8385.
- SANTOS JR, J.G.F., PEIXOTO, L.S., NELE, M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2006, "Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement", *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp. 1–12.
- SHIM, J.-W., KIM, J.-W., HAN, S.-H., CHANG, I.-S., KIM, H.-K., KANG, H.-H., LEE, O.-S., SUH, K.-D., 2002, "Zinc Oxide/Polymethylmethacrylate Composite Microspheres by *In Situ* Suspension Polymerization and Their Morphological Study", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 207, pp. 105 – 111.
- SU, S., WILKIE, C.A., 2003, "Exfoliated Poly(Methyl Methacrylate) and Polystyrene Nanocomposites Occur When the Clay Cation Contains a Vinyl Monomer", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 41, pp. 1124 – 1135.
- SU, S., JIANG, D.D., WILKIE, C.A., 2004, "Methacrylate Modified Clays and Their Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites", *Polymers For Advanced Technologies*, v. 15, pp. 225 – 231.

- TSAI, T.-Y., WEN, C.-K., CHUANG, H.-J., LIN, M.-J., RAY, U., 2009, “Effect of Clay with Different Cation Exchange Capacity on the Morphology and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites”, *Polymer Composites*, v. 30, pp. 1552 – 1561.
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P.E., HAMIELEC, A.E., 1997, “An Updated Review on Suspension Polymerization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 939 – 965.
- XIE, W., HWU, J.M., JIANG, G.J., BUTHELEZI, T.M., PAN, W-P., 2003, “A Study of the Effect of Surfactants on the Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites”, *Polymer Engineering and Science*, v. 43, n. 1, pp. 214-222.
- WANG, D., ZHU, J., YAO, Q., WILKIE, C.A., 2002, “A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, v. 14, pp. 3837-3843.
- WANG, X., WU, L., LI, J., 2010, “Influence of Nanozirconia on the Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate) Prepared by In Situ Bulk Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, pp. 163–170.
- WINSLOW, F.H., MATREYEK, W, 1951, “Particle Size in Suspension Polymerization”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v.43, n.5, pp. 1108-1112.
- ZENG, C., LEE, L.J., 2001, “Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by *In-Situ* Polymerization”, *Macromolecules*, v. 34, pp. 4098 – 4103.
- ZHENG, J., SU, Q., WANG, C., CHENG, G., ZHU, R., SHI, J., YAO, K., 2011, “Synthesis and Biological Evaluation of PMMA/MMT Nanocomposite as Denture Base Material”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.22, pp. 1063 – 1071.

## 6

# Adição *In Situ* de Cargas na Polimerização em Miniemulsão do Metacrilato de Metila

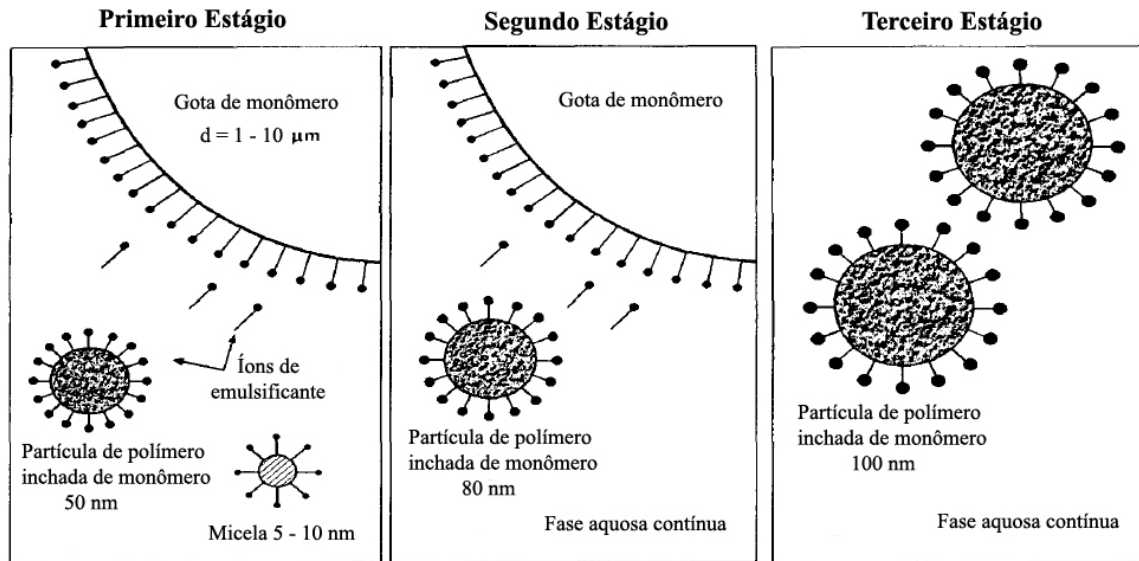
### 6.1

#### Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão é uma polimerização em cadeia iniciada quase sempre via radicais livres, na qual o monômero é polimerizado na presença de uma solução aquosa de surfactante, de modo a formar uma dispersão coloidal de partículas poliméricas com 0,1 - 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro, conhecida como látex. Uma típica formulação de emulsão compreende o meio contínuo (normalmente água), monômero, iniciador solúvel na fase contínua e surfactante (KIPARISSIDES, 1996; SUDOL e EL-AASSER, 1997).

Nesse processo, o monômero é disperso na água na presença do surfactante, que adsorve na superfície das gotas de monômero, estabilizando-as. A concentração de surfactante excede a quantidade necessária para cobrir completamente as grandes gotas de monômero formadas (com diâmetros entre 1 – 10  $\mu\text{m}$ ) e saturar a fase aquosa. O excesso de surfactante forma micelas, com diâmetros de cerca de 5 - 15 nm, que são inchadas com monômero (KIPARISSIDES, 1996; SUDOL e EL-AASSER, 1997).

A polimerização em emulsão é iniciada pela adição de um iniciador e pode ser dividida em três intervalos, conforme apresentado na Figura 6.1 (BARANDIARAN *et al.*, 2007, ODIAN, 2004; MITTAL, 2010, CHERN 2006; SUDOL e EL-AASSER, 1997).



**Figura 6.1:** Esquema do mecanismo de polimerização em emulsão (KIPARISSIDES, 1996).

Após a adição do iniciador, os radicais livres são formados na fase aquosa; porém, são usualmente muito hidrofílicos para entrarem diretamente na fase orgânica. Assim, primeiro polimerizam as moléculas de monômero dissolvidas na fase aquosa contínua, que representam uma fração muito pequena da concentração total de monômero. Após a adição de algumas unidades de monômero, os radicais oligoméricos se tornam hidrofóbicos o suficiente para iniciarem a nucleação das partículas. Esse estágio no qual ocorre a nucleação das partículas poliméricas é denominado de Intervalo I. Existem dois tipos principais de nucleação: a heterogênea (ou micelar) e a homogênea. Devido à área interfacial total das micelas ser extremamente maior do que a das gotas de monômero, a entrada de radicais nas micelas é mais provável. Os radicais oligoméricos que entram nas micelas encontram um ambiente rico em monômero e, conseqüentemente, crescem rapidamente, formando uma cadeia polimérica. A nova espécie formada em consequência da entrada do radical na micela é considerada uma partícula polimérica. Esse processo é denominado de nucleação heterogênea (ou nucleação micelar). Partículas poliméricas também podem ser formadas quando os radicais oligoméricos crescem na fase aquosa acima do tamanho no qual eles ainda são solúveis na água e precipitam. A cadeia polimérica precipitada é estabilizada pelo surfactante presente na fase aquosa e o monômero difunde para a nova fase orgânica, permitindo um rápido crescimento da cadeia polimérica. Esse processo é conhecido

como nucleação homogênea (BARANDIARAN *et al.*, 2007, ODIAN, 2004; MITTAL, 2010, CHERN 2006; SUDOL e EL-AASSER, 1997).

Durante a nucleação, gotas de monômero, micelas inchadas de monômero e partículas poliméricas inchadas de monômero coexistem no reator. As partículas poliméricas se tornam o principal *locus* para a continuidade da reação, resultando no crescimento da partícula. O monômero necessário para a propagação é fornecido pelas gotas de monômero, por difusão pela fase aquosa. A fim de manter a adequada estabilidade coloidal da partícula nucleada em crescimento, as micelas que não contribuem para a nucleação da partícula se redistribuem para suprir a crescente demanda por surfactante, devido ao crescente aumento das partículas poliméricas. Além disso, as moléculas de surfactante adsorvidas nas gotas de monômero também podem desorver da superfície da gota, difundir pela fase aquosa e então adsorver sobre a superfície da partícula em crescimento. O estágio de nucleação das partículas finaliza imediatamente após o esgotamento das micelas. Este é considerado como o término do Intervalo I, o qual ocorre tipicamente em uma conversão de cerca de 5-10% (BARANDIARAN *et al.*, 2007, ODIAN, 2004; MITTAL, 2010, CHERN 2006; SUDOL e EL-AASSER, 1997).

No Intervalo II, o sistema é constituído por gotas de monômero e por partículas poliméricas. As partículas poliméricas continuam em crescimento e novas partículas não são nucleadas, levando, portanto, a uma taxa essencialmente constante de polimerização. À medida que as partículas poliméricas crescem, o monômero consumido pela propagação dos radicais livres é abastecido pela difusão de monômero através da fase aquosa. A principal função das gotas de monômero é servir de reservatório de matéria-prima para a polimerização. Devido à polimerização e ao transporte de monômero para as partículas, após algum tempo as gotas de monômero desaparecem, marcando o fim do Intervalo II (BARANDIARAN *et al.*, 2007, ODIAN, 2004; MITTAL, 2010, CHERN 2006; SUDOL e EL-AASSER, 1997).

No Intervalo III, as partículas poliméricas continuam polimerizando o monômero que se encontra presente nelas. Assim, a concentração do monômero nas partículas diminui e, conseqüentemente, a taxa de polimerização também diminui, enquanto que o número de partículas permanece o mesmo do Intervalo II. Porém, a taxa de polimerização pode apresentar um aumento antes de começar a diminuir devido a uma diminuição na taxa de terminação entre os radicais dentro das partículas causada

pelo aumento da viscosidade interna (efeito gel) (BARANDIARAN *et al.*, 2007, ODIAN, 2004; MITTAL, 2010; CHERN 2006; SUDOL e EL-AASSER, 1997).

A compartimentalização radicalar é a característica cinética mais distinta da polimerização em emulsão. Isto se refere ao fato de que os radicais estão distribuídos entre as partículas poliméricas inchadas de monômero. O tamanho dessas partículas é tão pequeno que existe apenas um pequeno número de radicais por partícula, com uma média de menos de um radical por partícula. Conseqüentemente, a probabilidade de terminação bimolecular dos radicais livres é muito reduzida, uma vez que radicais em diferentes partículas não podem terminar entre eles. Isto permite a simultânea obtenção de elevadas taxas de polimerização e de elevadas massas molares. Essas características vantajosas da polimerização em emulsão não podem ser alcançadas simultaneamente em nenhuma outra técnica de polimerização via radicais livres (massa, solução e suspensão) (CHERN, 2006; ASUA, 2004; SMITH e EWART, 1948).

Outras principais vantagens que devem ser destacadas na polimerização em emulsão são: facilidade do controle de temperatura, devido à baixa viscosidade da mistura reacional; possibilidade de alcançar conversões bastante elevadas; o produto final pode ser usado diretamente em diversas aplicações sem tratamento prévio. Como desvantagens, podem ser citados: dificuldade de remoção do surfactante do polímero final e os custos de produção mais elevados do que o da polimerização em suspensão (KIPARISSIDES, 1996; LENZI, 2002).

## 6.2

### **Polimerização em Miniemulsão**

Miniemulsões são dispersões de pequenas gotas de monômero em água, estabilizadas por um surfactante contra a coalescência das gotas pela ação do movimento Browniano, e por um co-estabilizante, para minimizar a degradação difusional (Ostwald ripening). Uma típica formulação inclui água, monômero, co-estabilizante, surfactante e iniciador, que pode ser solúvel na fase aquosa ou no monômero. O surfactante é dissolvido na água, o co-estabilizante é dissolvido no monômero e ambos são misturados sob agitação (ASUA, 2002). Em seguida, a miniemulsão é obtida aplicando uma elevada agitação, que quebra as grandes gotas de

monômero em gotas de tamanho entre 50-500 nm. Contudo, o tamanho das gotas pode ser ajustado pelas concentrações de surfactante e de co-estabilizante, em combinação com a elevada agitação (MITTAL, 2010).

Os equipamentos mais importantes utilizados no preparo das miniemulsões são o homogeneizador de alta pressão, o ultrassom e o dispersor rotor-estator. Na ausência do emprego de elevada agitação, as miniemulsões reverteriam em macroemulsões, indicando que apenas a presença de um co-estabilizante não é suficiente para causar a formação das pequenas gotas (ASUA, 2002; SCHORK *et al.*, 2005). A emulsificação inclui duas etapas. A primeira é a deformação e o rompimento das gotas, que aumenta a área interfacial da emulsão. A segunda é a estabilização pelo surfactante das novas interfaces formadas (LANDFESTER, 2001).

O tamanho da gota é bastante afetado pela escolha do equipamento. Nos primeiros artigos publicados na literatura, a simples agitação era empregada, sendo que pouco depois o uso do ultra-turrax também foi descrito. Contudo, a agitação alcançada por essas técnicas não é suficiente para a obtenção de gotas pequenas e homogeneamente distribuídas (ABISMAIL *et al.*, 1999). A homogeneização pode ser eficientemente obtida por meios de sonicação ou de homogeneizadores de alta pressão. Se o menor tamanho de gota for usado como um parâmetro da eficiência de homogeneização, os homogeneizadores de alta pressão são os equipamentos mais eficientes (ASUA, 2002).

Para estudos de miniemulsão em escala laboratorial, o ultrassom é o equipamento mais popular. Porém, esse equipamento não é adequado para a produção em larga escala de miniemulsões poliméricas comerciais por causa dos custos elevados e das dificuldades maiores para escalonamento, sendo aconselhável o uso de homogeneizadores de alta pressão para que elevada homogeneidade da amostra seja alcançada (SCHORK *et al.*, 2005; LANDFESTER, 2001; LANDFESTER *et al.*, 2004).

O processo de homogeneização por ultrassom deve ser iniciado pela agitação da amostra para que já seja alcançado um tamanho de gota cerca de dez vezes maior do que o tamanho final da gota após a sonicação. Durante a sonicação, o tamanho da gota diminui constantemente até alcançar um tamanho de equilíbrio. No início da homogeneização, a polidispersão das gotas ainda é muito elevada; porém, pelos constantes processos de fissão pelo ultrassom e de fusão pelas colisões, a polidispersão diminui. Assim, a miniemulsão alcança o estado estacionário (LANDFESTER, 2001).

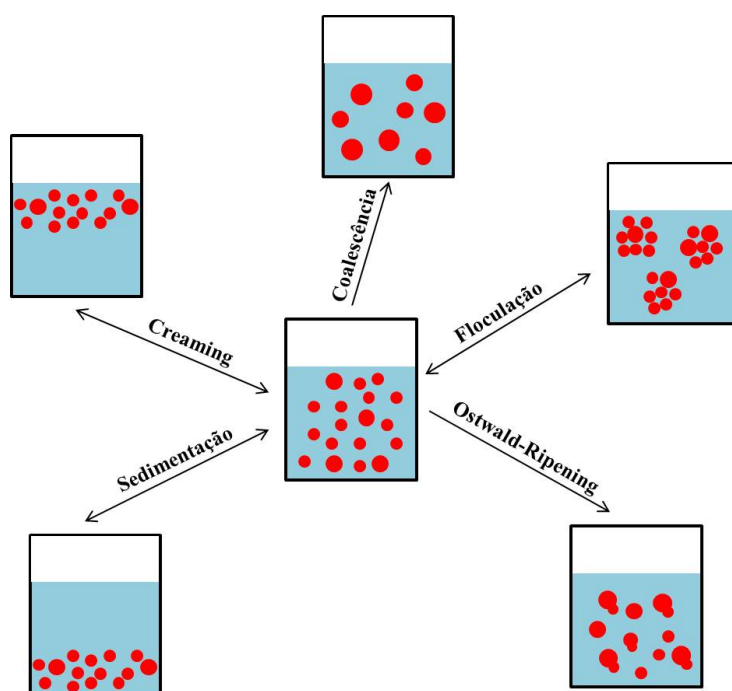


Comparando-se com o ultra-turrax, ABISMAIL *et al.* (1999) mostraram que o uso do ultrassom permite alcançar melhores resultados no preparo de miniemulsões, uma vez que o ultrassom gera gotas com tamanhos bem menores. Após 30 s de exposição, o diâmetro das gotas é três vezes menor com ultrassom do que com o ultra-turrax; para um tamanho de partícula desejado, a quantidade necessária de surfactante é menor; e as emulsões preparadas por ultrassom são menos polidispersas e mais estáveis.

Assim que a agitação é interrompida, a miniemulsão não se encontra em um estado estático, mas sujeita a mudanças resultantes do processo de redução da energia livre. A difusão do monômero, a coalescência das gotas e a redistribuição do surfactante são prováveis, porém a extensão e a importância de cada um deles não são usualmente conhecidas e podem variar de sistema para sistema (EL-AASSER e SUDOL, 2004). Dois tipos de fenômenos podem ser distinguidos quando ocorre a separação das fases na miniemulsão: os normalmente reversíveis, envolvendo a aglomeração e a migração das partículas; e os irreversíveis, relacionados à modificação do tamanho da partícula. Por um lado, a floculação reversível das gotas pode ser seguida pelo *creaming* ou pela sedimentação, de acordo com as respectivas densidades das fases contínua e dispersa (uma vez que esses fenômenos ocorrem devido à diferença entre as densidades das duas fases). Por outro lado, mudanças irreversíveis, por coalescência e por degradação difusional, levam à formação de gotas grandes e, portanto, a miniemulsões cada vez menos estáveis e, eventualmente, à separação de fases. A estabilização contra a coalescência é efetuada pela adição de um surfactante apropriado, que fica adsorvido na interface monômero-água (ABISMAIL *et al.*, 1999). A Figura 6.2 exemplifica estes tipos de fenômenos.

Surfactantes macromoleculares difundem mais lentamente do que os surfactantes moleculares e formam camadas mais densas adsorvidas na interface. Além disso, os surfactantes poliméricos multi-funcionais possuem a vantagem de poder agir também como iniciadores, agentes de transferência de cadeia, co-estabilizantes, etc., substituindo o uso desses compostos no látex final. As cadeias poliméricas na superfície das partículas podem ainda proporcionar propriedades específicas do látex como funcionalidade ou reconhecimento específico (DURAND e MARIE, 2009). Dentre os surfactantes poliméricos, o poli(álcool vinílico) (PVA) é o mais empregado em emulsões e em miniemulsões. Este polímero foi utilizado pela primeira vez para estabilização de miniemulsões acrílicas (poli(metacrilato de metila) - PMMA - e acrilato de butila - BuA) por KIM *et al.* (2003). Até então era bastante empregado nas

polimerizações em emulsão do acetato de vinila. No estudo de KIM *et al.* (2003), o tamanho das gotas diminuiu exponencialmente, à medida que a concentração de PVA aumentou, até estabilizar em um determinado tamanho, indicando um acúmulo de moléculas de PVA na fase aquosa. Como esperado pela dependência da concentração de PVA com o tamanho das gotas, o número de cadeias de PVA adsorvidas nas gotas aumentou até atingir a concentração de 10% p/p de PVA. Então, permaneceu praticamente independente da concentração de PVA, indicando a saturação da superfície.



**Figura 6.2:** Fenômenos que podem desestabilizar as miniemulsões (adaptado de ABISMAIL *et al.*, 1999).

O processo de degradação difusional (Ostwald ripening) é governado pela diferença dos potenciais químicos do monômero nas duas gotas (SCHORK *et al.*, 2005). O potencial químico aumenta à medida que o diâmetro da gota diminui. Quanto menor o tamanho da gota de monômero, menos estável ela será. Portanto, uma força-motriz existe para que o monômero difunda da gota pequena para a grande (SCHORK *et al.*, 2005). A adição de pequenas quantidades de um co-estabilizante altamente solúvel no monômero reduz o potencial químico e previne a difusão do monômero das gotas pequenas para as gotas grandes (LANDFESTER, 2001). Se não fosse pelo co-estabilizante, o sistema voltaria a apresentar gotas grandes de monômero logo após a

agitação ser interrompida. A eficiência do co-estabilizante é determinada pela sua solubilidade na água e pela sua massa molar (EL-AASSER e SUDOL, 2004). Compostos com baixa massa molar são muito mais eficientes do que os compostos com elevada massa molar. Além disso, a solubilidade em água deve ser suficientemente baixa, de modo que o tempo característico para que ocorra difusão seja muito maior do que o tempo característico para o uso da miniemulsão. O hexadecano (HD) e o álcool cetílico (CA) são os co-estabilizantes mais utilizados. Contudo, permanecem nas partículas poliméricas e podem causar efeitos prejudiciais nas propriedades dos polímeros (ASUA, 2002). Em alguns casos, o co-estabilizante (como o CA) também se encontra presente na interface e interage com o surfactante (EL-AASSER e SUDOL, 2004).

A transferência de massa entre as gotas (degradação difusional) é um dos processos que determina a distribuição do tamanho das gotas (DTG) na miniemulsão. Se as gotas pequenas não estão estabilizadas contra a degradação difusional, elas desaparecem, aumentando o tamanho médio das gotas no sistema (LANDFESTER, 2001). A DTG é uma característica muito importante da miniemulsão, uma vez que afeta diretamente a estabilidade e a taxa de nucleação da gota. A quebra das gotas durante o processo de homogeneização, que depende do equipamento utilizado, e a coalescência das gotas devido às colisões, que está relacionada com a concentração de surfactante, são os outros processos que controlam a DTG e que influenciam diretamente na nucleação das gotas. Dependendo da quantidade de surfactante usado na formulação e do procedimento da homogeneização, micelas podem estar presentes, o que é indesejável em uma miniemulsão. Micelas existirão na miniemulsão se a área interfacial que pode ser coberta pelo surfactante exceder a área interfacial das gotas que podem ser produzidas pelo equipamento de homogeneização. Para evitar que isso ocorra, a concentração de surfactante e as condições da homogeneização devem ser ajustadas (ASUA, 2002).

Normalmente, as miniemulsões são preparadas para que ocorra apenas a nucleação nas gotas de monômero. A nucleação da gota pode ser comprometida se existirem micelas presentes no sistema (uma vez que a nucleação micelar será predominante) e se o tamanho da gota for muito grande (porque as gotas não competirão eficientemente pelos radicais na fase aquosa e, conseqüentemente, a nucleação homogênea ocorrerá) (ASUA, 2002).

A área interfacial das gotas nas miniemulsões é muito elevada e a maior parte do surfactante é adsorvida na superfície da gota. Quanto menor o tamanho da gota, maior é a possibilidade que sirvam como *locus* para a nucleação. A nucleação da partícula ocorre principalmente pela entrada do radical (primário ou oligomérico) nas gotas de monômero, uma vez que pouco surfactante se encontra presente na forma de micelas ou de surfactante livre disponível para estabilizar as partículas formadas na fase contínua. A reação deve ocorrer pela polimerização do monômero nas gotas pequenas (SCHORK *et al.*, 2005). A nucleação micelar é evitada mantendo-se a concentração de surfactante abaixo da concentração crítica micelar (CMC). Assegurar que não haverá nucleação homogênea na miniemulsão não é tão simples. Se o tempo de vida de um radical oligomérico na fase aquosa pode ser reduzido, evitando-se que cresça acima do seu limite de solubilidade, então a nucleação homogênea pode ser prevenida. Espera-se que a elevada área interfacial para a adsorção das gotas de monômero ajude nesse processo (SUDOL e EL-AASSER, 1997).

Quando um iniciador solúvel na água é usado na polimerização em miniemulsão, a nucleação da partícula pode seguir dois mecanismos diferentes: a nucleação da gota ou a nucleação homogênea, que dependem das formulações e das condições de processamento da miniemulsão. Por outro lado, quando um iniciador solúvel no monômero é usado, a nucleação predominante é a nucleação da gota (SHYAN e CHEN, 2000).

O uso do peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador na polimerização em miniemulsão sem a presença de um co-estabilizante não é suficiente para impedir a degradação difusional. Contudo, o peróxido de lauroíla (LPO), que é praticamente insolúvel na fase aquosa, é capaz de compensar a degradação difusional, podendo dispensar uso de co-estabilizante. As distribuições de tamanhos de partículas nas miniemulsões obtidas com o LPO na presença e na ausência de hexadecano foram semelhantes (ALDUCIN *et al.*, 1994).

Devido às diferenças no mecanismo de nucleação das partículas, as taxas de polimerização nas polimerizações em emulsão e em miniemulsão são diferentes. Na polimerização em emulsão, inicialmente a taxa de polimerização aumenta devido ao aumento no número de partículas nucleadas nas micelas (Intervalo I). Em seguida, a taxa de polimerização se torna constante, uma vez que as partículas crescem em tamanho e não em número (Intervalo II). Quando as gotas de monômero que difundem pela fase aquosa, fornecendo o monômero necessário para a propagação das cadeias nas

partículas poliméricas são esgotadas, a taxa de polimerização começa a diminuir, à medida que o monômero que inchava as partículas poliméricas é totalmente consumido (Intervalo III) (MITTAL, 2010).

Contudo, somente os Intervalos I e III são encontrados na polimerização em miniemulsão. No Intervalo I, a taxa de polimerização aumenta devido ao crescente aumento no número de partículas poliméricas pela entrada de radicais nas gotas de monômero (MITTAL, 2010). Na polimerização em emulsão, o Intervalo II termina quando as gotas de monômero desaparecem e a concentração de monômero nas partículas começa a diminuir. No caso da polimerização em miniemulsão, não existe a difusão do monômero pela fase aquosa, por causa da polimerização direta nas gotas de monômero, considerando-se que com certeza não ocorra a degradação difusional. Portanto, não existe um período com taxa de polimerização constante (MITTAL, 2010). Durante o Intervalo III, a taxa de polimerização diminui, à medida que o monômero nas gotas é consumido até ser esgotado. À medida que o monômero dentro das partículas é consumido pela polimerização, ocorre o aumento da viscosidade dentro das partículas e, conseqüentemente, a taxa de difusão dos radicais poliméricos diminui. Isto causa a redução na taxa de terminação, que corresponde a um significativo aumento na concentração de radicais, resultando na auto-aceleração da taxa de polimerização (efeito gel) (SCHORK *et al.*, 2005). Além disso, se a temperatura reacional estiver abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero e a concentração de monômero na partícula diminuir o suficiente, o efeito vítreo também pode se tornar importante. Neste caso, a taxa de polimerização praticamente se reduz a zero, uma vez que a partícula se torna tão viscosa internamente que a difusão do monômero para a parte ativa dos radicais é limitada (SCHORK *et al.*, 2005). Portanto, a polimerização em miniemulsão apresenta duas principais vantagens em relação à polimerização em emulsão: a nucleação na gota de monômero e, a mais importante, a ausência da difusão do monômero pela fase aquosa.

A polimerização em emulsão se baseia na nucleação micelar, a qual é extremamente sensível às variáveis operacionais (como a concentração de surfactante, concentração de iniciador, temperatura da reação, modo de adição, etc.) e à qualidade dos reagentes (incluindo a pureza do iniciador e o nível de inibidor no monômero). Na polimerização em miniemulsão, considerando que a nucleação na gota de monômero é predominante, o número de partículas é determinado pela homogeneização do sistema e pelas concentrações de surfactante e de co-estabilizante, não dependendo da

concentração de iniciador (SCHORK *et al.*, 2005; MITTAL, 2010). Isso significa que certo controle pode ser exercido no tamanho final da partícula pela manipulação do controle sobre o tamanho inicial da gota de monômero (EL-AASSER e SUDOL, 2004).

A outra propriedade que torna a polimerização em miniemulsão única, quando comparada à polimerização em emulsão, é a ausência de transporte de monômero pela fase aquosa, considerando-se que não ocorra degradação difusional, pois permite facilmente a incorporação de componentes altamente hidrofóbicos e de sólidos nas partículas poliméricas. O nanoencapsulamento de sólidos ou a incorporação de aditivos com elevada massa molar ou insolúveis em água em partículas poliméricas durante a polimerização em emulsão não funcionaria, uma vez que o componente com elevada massa molar permaneceria na gota de monômero, enquanto que o monômero se difundiria pela fase aquosa. Ao fim da polimerização, o aditivo permaneceria em maior concentração nas gotas esgotadas de monômero do que nas partículas poliméricas. Evidentemente, a rota mais direta e reprodutível para o nanoencapsulamento é o da polimerização em miniemulsão (SCHORK *et al.*, 2005).

Além dessas, a polimerização em miniemulsão apresenta outras vantagens. Esse tipo de sistema dispensa o uso de solventes. Assim, o produto final é gerado em ambiente aquoso, adequando-se a normas governamentais e às preocupações com o meio ambiente. Por isso, as dispersões poliméricas apresentam propriedades únicas que se adequam a uma ampla gama de necessidades do mercado (ASUA, 2002) e látexes com alto teor de sólidos (cerca de 60%) podem ser preparados (EL-AASSER e SUDOL, 2004).

Polimerizações em emulsão e em miniemulsão preparadas com PVA como surfactante foram comparadas. A quantidade de aglomerado formado no processo em emulsão foi muito maior do que na polimerização em miniemulsão. A diferença ocorreu devido à maior graftização do PVA na superfície das partículas durante o processo em miniemulsão, que proporcionou uma barreira estérica mais eficiente contra a coalescência (KIM *et al.*, 2004).

Na literatura são encontrados inúmeros artigos voltados para a investigação da cinética da polimerização em miniemulsão (TEO *et al.*, 2008; JAHANZAD *et al.*, 2007; WU e SCHORK, 2001; BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000; LI *et al.*, 2006; BLYTHE *et al.*, 2000; TANG *et al.*, 1991; WANG *et al.*, 1996; MILLER *et al.*, 1994; DELGADO e EL-AASSER, 1990; BARNETT e SCHORK, 1989; RODRIGUEZ *et al.*, 1989) uma vez que esse processo ainda não é totalmente compreendido. No entanto,

assim como apresentado para as polimerizações em suspensão do estireno e do metacrilato de metila (MMA), praticamente não são encontrados trabalhos que investigam a influência da adição de carga sobre a cinética da polimerização em miniemulsão. Entre os trabalhos encontrados, nenhum apresenta o mesmo sistema de polimerização *in situ* em miniemulsão empregado neste trabalho, no qual foi utilizado MMA e montmorilonita (MMT).

MORAES *et al.* (2006; 2009) estudaram a influência da adição da MMT sobre as propriedades dos nanocompósitos de estireno com acrilato de butila sintetizados por polimerização em miniemulsão. A conversão da reação foi determinada e observaram que a adição das MMTs não alterou a conversão, nem quando diferentes métodos foram usados para tornar a MMT hidrofóbica nem quando a granulometria das MMTs foi modificada. Entretanto, a cinética foi afetada quando MMTs modificadas por diferentes sais de amônio quaternário foram adicionadas (MORAES *et al.*, 2011). A MMT hidrofóbica modificada pelo sal de cloreto de diestearil dimetil amônio, que apresentou maior afinidade com os monômeros, levou a uma taxa de polimerização maior do que a taxa da polimerização na ausência de carga. A MMT modificada pelo sal cloreto de cetil trimetil amônio levou a uma taxa de polimerização ligeiramente menor e a taxa de polimerização da reação na presença da MMT modificada pelo sal cloreto de alquil dimetil benzil amônio foi semelhante à taxa de polimerização obtida na ausência de carga. Diferentes parâmetros, como a concentração de monômero dentro da partícula, o número de radicais por partícula e a concentração de partículas podem estar relacionados a esta diferença nas taxas de polimerização.

Ao contrário de MORAES *et al.* (2011), que notaram efeitos brandos na diminuição da taxa de polimerização, TONG (2007) e TONG E DENG (2008) observaram que a adição de diferentes concentrações de saponita na polimerização *in situ* em miniemulsão do estireno reduziu significativamente a taxa de polimerização e a conversão da reação. A principal razão para a diminuição da taxa de polimerização foi o fato da saponita ter aumentado o tamanho das partículas, reduzindo o número de partículas na fase aquosa. A adição de saponita também causou a diminuição da massa molar do polímero e o aumento do índice de polidispersão, provavelmente porque a sua presença aumentou a transferência de cadeia no sistema ou a terminação das cadeias em crescimento.

A adição de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) também afetou a cinética da polimerização em miniemulsão do estireno na ausência de iniciador e iniciada por

ultrassom (QIU *et al.*, 2006). O aumento na concentração de hexadecano e na potência do ultrassom causou o aumento na taxa de polimerização. Contudo o aumento mais pronunciado foi observado com o aumento na concentração de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> devido a dois motivos. Primeiro, as partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aumentam a intensidade acústica, que por sua vez aumentou o número de gotas de monômero na miniemulsão e a taxa de produção de radical. A combinação desses dois fatores resultou em mais *loci* de nucleação, conduzindo a maiores taxas de polimerização. O outro motivo foi que a água submetida à irradiação do ultrassom pode ter gerado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que serve como oxidante, e as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podem ter se dissociado a Fe<sup>2+</sup>, que funciona como redutor. O íon Fe<sup>2+</sup> reage com a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e produz radicais hidroxilas, os quais podem ter aumentado o número de radicais nas partículas e acelerado a taxa de polimerização.

A Tabela 6.1 apresenta estudos nos quais foram sintetizados nanocompósitos por polimerização em miniemulsão. Conforme é possível notar na Tabela 6.1, coincidentemente, todos os estudos citados empregaram o ultrassom para a homogeneização da miniemulsão, mostrando que este equipamento é o mais utilizado nos estudos experimentais em escala laboratorial.

**Tabela 6.1:** Exemplos de nanocompósitos sintetizados por polimerização em miniemulsão.

Monômero	Carga	Teor (% p/p)	Homogeneização	Comentários	Ref.
estireno e BuA	MMT	5,3	ultrassom	MMT encapsulada e estrutura esfoliada	Mirzataheri <i>et al.</i> , 2011
estireno	TiO <sub>2</sub>	3	ultrassom	copolímero em bloco como estabilizante	Erdem <i>et al.</i> , 2000
estireno e BuA	MMT	3	ultrassom	melhores propriedades mecânicas e redução da permeação à água	Moraes <i>et al.</i> , 2006
estireno e BuA	MMT	3, 6	ultrassom	influência do tipo de sal de amônio quaternário na propriedade térmica	Moraes <i>et al.</i> , 2011
estireno	SiO <sub>2</sub>	3	ultrassom	controle do tamanho e da morfologia das partículas de nanocompósito	Zhang <i>et al.</i> , 2005
estireno	saponita	2 a 5	ultrassom	diminuição da taxa de polimerização	Tong e Deng, 2006
D <sub>3</sub> F <sup>1</sup>	MMT	5	ultrassom	MMT encapsulada e estrutura esfoliada	Bouanani <i>et al.</i> , 2008
MMA	Ag/C	0,5	ultrassom	melhor propriedade térmica	López-Martínez <i>et al.</i> ,



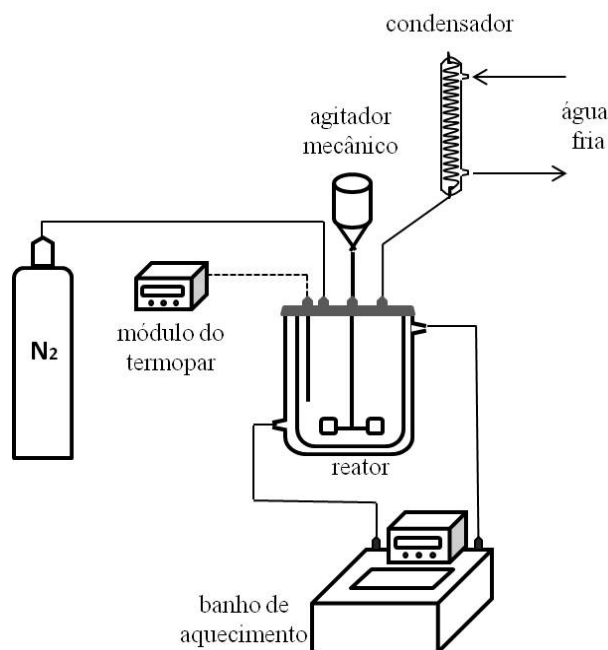
					2007
estireno	TiO <sub>2</sub>	11 a 18	ultrassom	síntese das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> <i>in situ</i>	Wu <i>et al.</i> , 2010
estireno e BuA	MMT	3	ultrassom	avaliação da granulometria da MMT nas propriedades do nanocompósito	Moraes <i>et al.</i> , 2009
estireno e MMA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5, 10, 15, 20	ultrassom	modificou a alumina com ácido oléico	Mahdavian <i>et al.</i> , 2009
estireno e BuA	ZnO	0,5 a 5	ultrassom	nanocompósito com propriedade antibacteriana	Tang e Dong, 2009
estireno	laponita	4,2	ultrassom	nanocompósito com estrutura esfoliada	Sun <i>et al.</i> , 2004
MMA e BuA	SiO <sub>2</sub>	0,05 a 25,6	ultrassom	aumento da eficiência de encapsulamento com o tratamento da SiO <sub>2</sub>	Qi <i>et al.</i> , 2006
MMA e BuA	laponita	6, 8, 10	ultrassom	comparação com a polimerização <i>in situ</i> em emulsão e a blenda do polímero com a carga	Faucheu <i>et al.</i> , 2010
estireno	saponita	4 a 12	ultrassom	diminuição da taxa de polimerização e de Mw	Tong e Deng, 2008
MMA e BuA	MMT	2; 3; 4	ultrassom	melhores propriedades térmicas, mecânicas e de permeação	Diaconu <i>et al.</i> , 2008
MMA e BuA	MMT	1, 2, 3	ultrassom	comparação da morfologia com as simulações obtidas por Monte-Carlo	Micusík <i>et al.</i> , 2010
MMA e BuA	SiO <sub>2</sub>	5	ultrassom	melhores propriedades térmicas e mecânicas	Pishvaei e Tabrizi, 2010

<sup>1</sup> D<sub>3</sub>F – 1,3,5-tris(trifluoropropilmetil)ciclotrisiloxano

## 6.3

### Unidade Experimental

As reações de polimerização *in situ* em miniemulsão do metacrilato de metila (MMA) foram conduzidas na universidade King's College London no mesmo sistema experimental da polimerização em suspensão do MMA apresentado no Capítulo 5 e novamente apresentado neste capítulo no esquema da Figura 6.3.



**Figura 6.3:** Unidade experimental utilizada para conduzir as polimerizações *in situ* em miniemulsão do PMMA.

As polimerizações *in situ* em miniemulsão do MMA foram conduzidas em um reator encamisado de vidro borossilicato com capacidade interna de 500 mL e equipado com uma chicana de quatro pás localizadas em intervalos de 90°. Um banho de aquecimento, contendo água deionizada, encontrava-se conectado à camisa do reator para manter a temperatura constante no valor programado durante a reação. Um termopar foi usado para monitorar a temperatura dentro do vaso. A tampa de vidro do reator apresentava cinco orifícios: um orifício central, por onde era introduzida a haste de agitação; um orifício para o condensador de refluxo; um orifício para a alimentação dos reagentes e a coleta de amostras ao longo da reação; um orifício para o termopar; e um orifício para a entrada do fluxo de nitrogênio. Uma braçadeira de aço era usada para fixar a tampa junto ao reator. Um anel (*o'ring*) de viton era colocado entre a tampa e o reator para vedação, impedindo vazamentos. O reator era sustentado por um suporte, de modo a garantir a estabilidade do sistema durante a reação.

A haste de agitação, com um impelidor tipo turbina com quatro pás, era acoplada ao agitador mecânico (IKA, modelo Eurostar Power Control), que mantinha a rotação constante ao longo da reação na velocidade programada. O condensador de vidro em espiral com camisa de resfriamento era conectado a uma torneira de água gelada, permitindo o refluxo dos vapores provenientes da reação. Um ultrassom digital (modelo

450 da BRANSON Ultrasonic Corp.), com saída máxima de 400 watts (com frequência de 19.850–20.050 KHz) e potência de 50%, foi usado para esfoliar as camadas da argila e no preparo das miniemulsões.

## 6.4

### Materiais

Os reagentes empregados na polimerização *in situ* em miniemulsão do MMA, listados abaixo, foram utilizados diretamente como recebidos sem purificação adicional, com exceção da água e do monômero MMA.

- MMA, fornecido pela Sigma-Aldrich, com 99% de grau de pureza, contendo 10-100 ppm de monometil éter hidroquinona como inibidor, usado como monômero. O MMA foi purificado com auxílio de uma coluna para remoção de inibidor (hidroquinona e monometil éter hidroquinona). Após passar pela coluna, o MMA foi recolhido em um frasco com tampa e armazenado no congelador;

- Coluna de troca iônica, fornecida pela Sigma-Aldrich, para a remoção dos inibidores hidroquinona e monometil éter hidroquinona, usada na purificação do MMA;

- Peróxido de benzoíla (BPO), fornecido pela Sigma-Aldrich com dosagem 75% em base úmida, usado como iniciador;

- Poli(álcool vinílico) (PVA), fornecido pela Sigma-Aldrich com massa molar ponderal média de 85.000-124.000 Da e grau de hidrólise de 87-89%, usado como surfactante;

- Hexadecano (HD), fornecido pela Sigma-Aldrich, com 99% de grau de pureza, usado como co-estabilizante;

- Água destilada, usada como fase contínua na polimerização;

- Montmorilonita modificada contendo 35-45% p/p de dimetil dialquil (C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>) amina, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga;

- Montmorilonita modificada contendo 25-30% p/p de trimetil estearil amônio, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga;

- Montmorilonita modificada contendo 0.5-5% p/p de aminopropiltrióxido de silano e 15-35% p/p de octadecilamina, fornecida pela Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%, usada como carga;

- Acetona P.A., fornecido pela Sigma-Aldrich com grau de pureza superior a 99,5%, usado para limpeza do reator após as reações;

- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro, fornecido pela Tedia Company, Inc. com grau de pureza superior a 99,9%, usado nas análises de GPC como fase móvel e na solubilização das amostras.

## 6.5

### Metodologia Experimental

Nesta seção será descrito o procedimento experimental empregado nas polimerizações *in situ* em miniemulsão do MMA, na presença de três MMTs modificadas por diferentes surfactantes. Não foi adicionada mais de uma MMT em uma mesma polimerização.

Inicialmente, as miniemulsões foram preparadas utilizando-se o ultrassom e, logo em seguida, foram realizadas as polimerizações. As quantidades desejadas de MMA, HD, MMT e BPO foram pesadas. A literatura indica que a homogeneização por ultrassom deve ser realizada após a agitação simples dos reagentes, com barra magnética ou com impelidor, de modo a formar uma pré-emulsão (LANDFESTER, 2001; EL-AASSER e SUDOL, 2004). Assim, o HD foi adicionado ao MMA e misturado por 2 minutos com agitação magnética. Em seguida, mantendo-se a agitação constante, a MMT foi adicionada lentamente na mistura previamente preparada e misturada por mais 2 minutos. Finalmente, o BPO foi adicionado e misturado por 2 minutos também. O bécher contendo a mistura foi inserido em banho de água com gelo, para manter constante a temperatura da emulsificação e, assim, minimizar a perda de monômero e evitar o início antecipado da polimerização. Então, a sonicação foi conduzida na amplitude de 80% por um intervalo de 1 minuto, com períodos de 30 segundos ligada e com uma pausa de 20 segundos entre os dois período sucessivos. Logo em seguida, a mistura foi vertida na solução previamente preparada de PVA e misturada por 2 minutos, usando agitação magnética. A mistura final, contendo a solução de PVA, foi sonicada isotermicamente por 3 minutos nas mesmas condições descritas acima.

Imediatamente após o término do preparo, a miniemulsão foi vertida no reator pré-aquecido e foi aquecida até alcançar a temperatura reacional, enquanto era purgada com nitrogênio gasoso sob agitação constante por 15 minutos. Em seguida, a purga de nitrogênio foi suspensa e mantida acima do meio reacional, caracterizando o início da polimerização. Durante a polimerização, a temperatura foi controlada em  $\pm 0,5$  °C.

A formulação básica, as condições de preparo e as condições reacionais da polimerização *in situ* em miniemulsão se encontram na Tabela 6.2. É importante ser mencionado que nos sistemas em que a MMT foi adicionada, a massa de MMA equivalente à massa de MMT foi subtraída de modo a manter constante a massa total de MMA + MMT.

**Tabela 6.2:** Receita básica, condições de preparo e condições reacionais empregadas na polimerização *in situ* em miniemulsão do MMA.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades</b>
MMA	75 g
Razão BPO/MMA	0,00667
MMT	0, 1, 3 e 5% p/p baseada no monômero
Solução de PVA	15 g/L
Água destilada	225 g
HD	2% p/p baseado no monômero
<b>Condições da Esfoliação (Sonicação)</b>	
Tempo	1 min
Amplitude	80%
<b>Condições de Preparo da Miniemulsão (Sonicação)</b>	
Tempo	3 min
Amplitude	80%
<b>Condições da Polimerização</b>	
Temperatura	80 °C
Agitação	400 rpm
Tempo	2 h

## 6.6

### Procedimento Analítico

As partículas de PMMA foram caracterizadas utilizando-se os procedimentos analíticos descritos a seguir, para a determinação das conversões de monômero e das propriedades térmicas e moleculares dos polímeros obtidos. O emprego dessas técnicas permitiu verificar se a argila foi incorporada na matriz polimérica, se a adição *in situ* alterou a cinética da polimerização e se as propriedades do PMMA foram modificadas.

#### Conversão

Para a determinação da curva de conversão de monômero durante a polimerização, amostras foram coletadas do meio reacional. Em determinados tempos de reação, aproximadamente 5 g do meio reacional foram coletados em um recipiente confeccionado manualmente com folha de alumínio. Após a coleta da amostra, o recipiente foi colocado no congelador por aproximadamente 10 minutos, de maneira a garantir a interrupção da reação. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa com circulação de ar sem aquecimento até atingirem peso constante. As amostras foram pesadas para a determinação da massa seca de polímero e a conversão foi calculada da seguinte forma:

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{aliq} \times w_{mon}} \times 100 \quad (6.1)$$

onde:

X – conversão da polimerização;

$m_{pol}$  – massa de polímero seco;

$m_{aliq}$  – massa de alíquota coletada do meio reacional;

$w_{mon}$  – fração mássica de monômero.

A perda de massa da carga retida no bécher durante o procedimento experimental, embora muito pequena foi considerada no cálculo.

### **Difração de Raios-X (DRX)**

Esta técnica foi utilizada para a obtenção do ângulo de difração das MMTs e, empregando a Lei de Bragg, determinar o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das MMTs dispersas na matriz de PMMA. A partir dos resultados obtidos foi possível ter uma indicação do grau de dispersão das MMTs na matriz polimérica. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Rigaku Miniflex, utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 30 kV e corrente de 15 mA, com  $2\theta$  variando de 2 a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de 0,05  $^\circ/\text{min}$ .

### **Distribuição dos Tamanhos de Partículas (DTP)**

As distribuições de tamanhos de gotas das miniemulsões e de partículas de PMMA foram determinadas com auxílio de um analisador de tamanhos de partículas (multiângulo) Zetasizer Nano ZS (ZEN3600, Malvern Instruments) baseado na técnica de espalhamento dinâmico de luz. As amostras foram diluídas em água saturada com monômero, para evitar que o monômero fosse transferido da gota para a fase contínua.

### **Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

De modo a verificar se as propriedades térmicas do PMMA foram modificadas após a adição da argila, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das matrizes poliméricas foram determinadas por análise de DSC, utilizando um calorímetro DSC 8500 (Perkin Elmer) e aplicando uma taxa de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ . A primeira rampa de aquecimento e resfriamento foi descartada, para eliminar a história térmica do material. Os dados utilizados foram obtidos durante a segunda rampa de aquecimento da amostra.

### **Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

Para a determinação das massas molares foi utilizado um cromatógrafo GPCmax (Viscotek) equipado com quatro colunas Phenomenex e detector refratométrico Viscotek 3580. A curva de calibração foi feita usando padrões de poli(estireno) com massas molares na faixa de 500 a  $3 \times 10^6$  Da e as análises foram conduzidas a 40  $^\circ\text{C}$  utilizando THF como fase móvel. As amostras de PMMA foram solubilizadas em THF e, antes de serem injetadas no cromatógrafo, as soluções poliméricas foram filtradas em membrana de teflon para a remoção da argila.

## 6.7

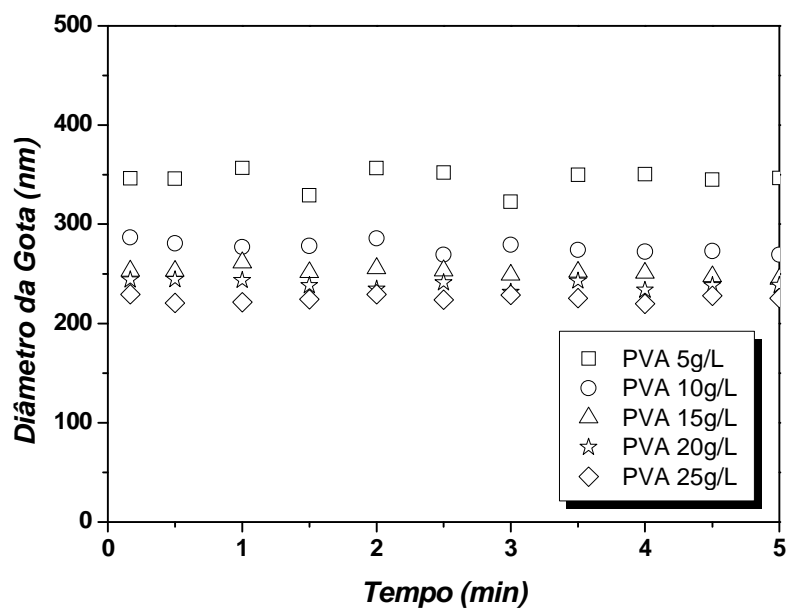
### Resultados e Discussões

As polimerizações *in situ* em miniemulsão do MMA foram conduzidas na presença de três MMTs modificadas com diferentes cátions de sais de amônio quaternário: dimetil dialquil ( $C_{14}$ - $C_{18}$ ) amina; trimetil estearil amônio; e aminopropiltriétoxissilano, octadecilamina. As MMTs serão denominadas respectivamente de MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil ao longo do texto, para facilitar a descrição.

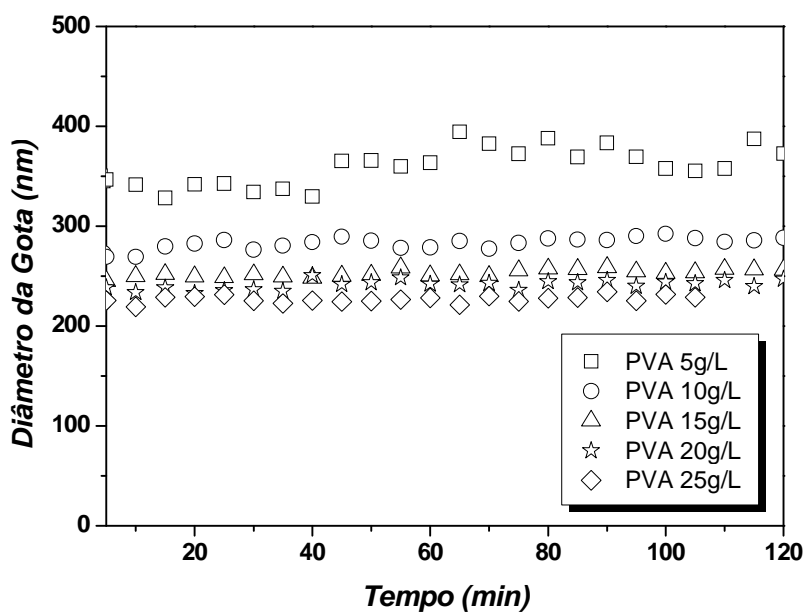
#### **Definição da Metodologia Experimental e da Concentração de Surfactante**

Um estudo preliminar foi feito para definir a concentração de surfactante adequada para estabilizar a miniemulsão e evitar a coalescência das gotas. Foram preparadas cinco miniemulsões com a mesma concentração de MMA e de HD, porém com concentrações diferentes de PVA (5, 10, 15, 20 e 25 g/L). Não foi adicionado iniciador (BPO) nem argila. O MMA e o HD foram misturados sob agitação magnética por 2 minutos. Em seguida, esta mistura foi adicionada à solução de PVA e homogeneizada por mais 2 minutos sob agitação magnética. A mistura final foi então sonicada isotermicamente em banho de gelo por 3 minutos em uma amplitude de 80%. Imediatamente após o fim da sonicação, a miniemulsão foi deixada parada, enquanto amostras foram retiradas a cada 5 minutos para a medida do tamanho das gotas. Nos primeiros 5 minutos a amostragem foi feita a cada 30 segundos, para acompanhar o tamanho inicial das gotas e identificar se ocorreu algum aumento devido à degradação difusional ou à coalescência nos instantes iniciais. A evolução do tamanho médio de gotas das miniemulsões está representada na Figura 6.4.





(A)

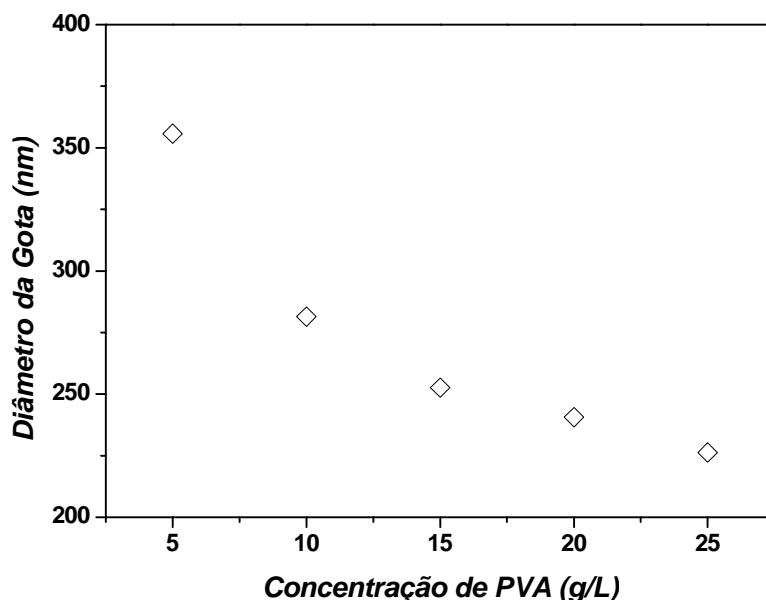


(B)

**Figura 6.4:** Evolução do tamanho médio de gotas das miniemulsões preparadas com diferentes concentrações de PVA. Ao longo (A) dos primeiros 5 minutos e (B) de 2 h.

Com a adição de 5 g/L de PVA já é possível obter gotas na escala nanométrica porém instáveis. Como é mostrado na Figura 6.4, o tamanho das gotas obtidas nessa concentração aumenta ao longo do tempo, embora lentamente. Além disso, é claro e bem definido que o tamanho médio das gotas diminuiu com o aumento da concentração

de PVA. Porém, os tamanhos das gotas obtidas com a adição de 15, 20 e 25 g/L permaneceram praticamente constantes, conforme é possível observar também na Figura 6.5, que apresenta o tamanho médio inicial das gotas de cada miniemulsão em função da concentração de PVA. Desta forma, optou-se por utilizar a concentração de 15 g/L de PVA nas formulações, já que a partir dessa concentração praticamente ocorre a estabilização na diminuição do tamanho das gotas, indicando a saturação na superfície da gota, mesmo efeito observado por KIM *et al.* (2003). Como o PVA é um surfactante polimérico neutro, sua concentração em excesso não resulta necessariamente na formação de micelas no sistema, ao contrário dos surfactantes que possuem o caráter anfifílico. Porém, e apesar disso, não há necessidade de adicionar PVA em excesso no sistema.



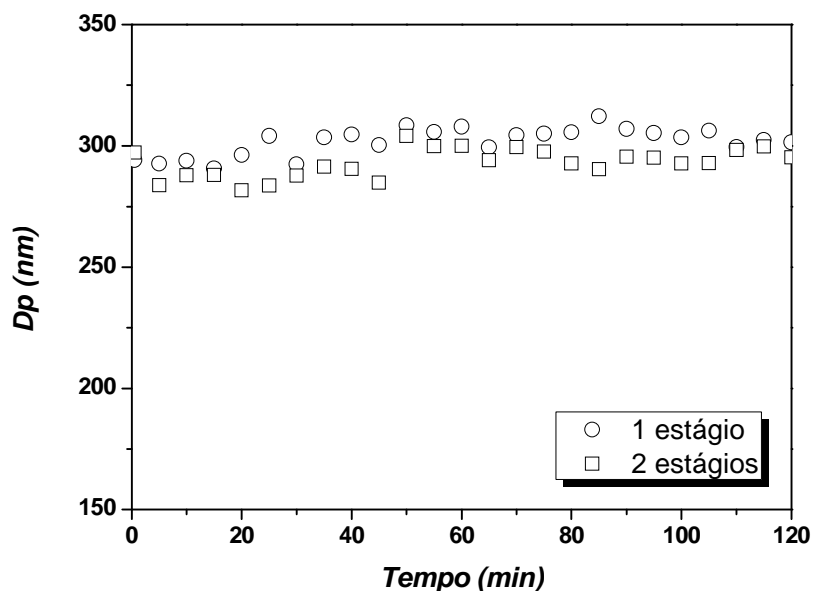
**Figura 6.5:** Tamanhos médios iniciais das gotas das miniemulsões em função da concentração de PVA.

Após a definição da concentração de surfactante empregada nas polimerizações *in situ* em miniemulsão, e antes de ser definida a metodologia experimental apresentada na Seção 6.4 deste capítulo, foi realizada uma avaliação preliminar para o preparo das miniemulsões em uma e em duas etapas de sonicação, de modo a verificar com qual das duas metodologias era possível obter os menores tamanhos de gotas.

No procedimento em uma etapa, todos os reagentes foram misturados exatamente da mesma maneira descrita para o preparo em duas etapas (Seção 6.4). Em

seguida, essa mistura foi adicionada à solução de PVA (sem prévia sonicação), homogeneizada por 2 minutos com agitação magnética e sonicada isotermicamente por 3 minutos, com intervalos de 30 segundos ligada e com uma pausa de 20 segundos após cada intervalo.

Assim, duas miniemulsões foram preparadas seguindo as metodologias em um e em dois estágios de sonicação. A formulação continha 1% MMT-trimetil e não foi adicionado iniciador (BPO), pois este estudo não tinha como objetivo conduzir a polimerização. Após o término do preparo, a miniemulsão foi mantida parada e em intervalos de 5 minutos amostras foram retiradas para a medida do tamanho das gotas. O gráfico da evolução do tamanho médio de gotas ao longo do tempo das miniemulsões apresentado na Figura 6.6 mostra que o tamanho das gotas se mantém constante ao longo de duas horas (duração da polimerização) e que a diferença entre os tamanhos das gotas das miniemulsões preparadas em um e em dois estágios é muito pequena. Entretanto, as gotas da miniemulsão preparada em dois estágios apresentam tamanhos ligeiramente menores. Logo, foi adotado o procedimento em duas etapas de sonicação para o preparo das miniemulsões. É importante observar que a adição de MMT resultou no aumento do diâmetro médio das gotas, como já poderia ser esperado, por causa do aumento da viscosidade do meio.



**Figura 6.6:** Evolução do tamanho médio de gotas ao longo do tempo das miniemulsões preparadas em um e dois estágios de sonicação com 15 g/L de PVA.

## **Resultados das Polimerizações em Miniemulsão**

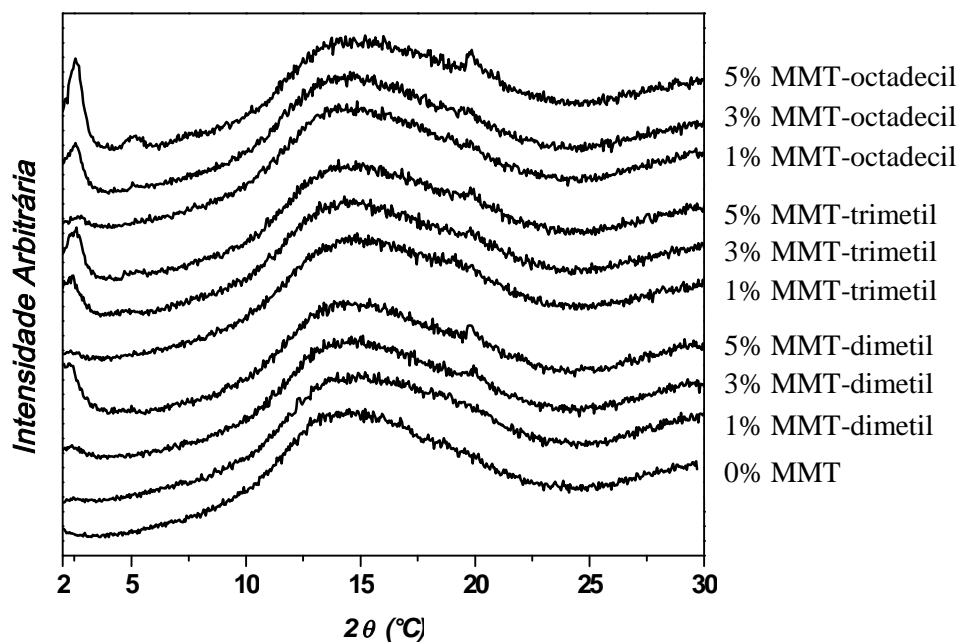
Com o auxílio da análise de DRX, os difratogramas dos PMMAs/MMT apresentados na Figura 6.7 foram obtidos e a distância interlamelar foi calculada pela Lei de Bragg ( $d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$ ), em que  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do raio-X usado na análise (radiação Cu K $\alpha$ ) e cujo valor é 0,15418 nm. Desta forma, foi possível obter informações a respeito da dispersão das MMTs nas matrizes de PMMA.

Analisando os difratogramas dos PMMAs obtidos com MMT-dimetil, observa-se a formação de um pequeno pico, que aumenta de intensidade conforme a concentração de MMT-dimetil na matriz de PMMA aumenta de 1 para 5%. O espaçamento basal ( $d_{001}$ ) obtido com a adição *in situ* de 1, 3 e 5% MMT-dimetil foi de, respectivamente, 3,61; 3,68 e 3,93 nm, indicando que o aumento da concentração de MMT-dimetil levou a uma melhor dispersão das camadas na matriz polimérica. Uma vez que a MMT-dimetil apresenta  $d_{001} = 2,52$  nm, como mostrado no Capítulo 3, os difratogramas dos PMMAs/MMT-dimetil sugerem a formação de estruturas intercaladas.

A MMT-trimetil também apresenta um pequeno pico de difração que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de MMT-trimetil de 1 para 5% na matriz de PMMA. Os espaçamentos basais correspondentes ao PMMA com 1, 3 e 5% MMT-trimetil foram de 3,76; 3,61 e 3,40 nm, respectivamente, indicando que houve uma melhor dispersão das camadas na matriz polimérica com as menores concentrações de MMT-trimetil. A presença de picos de difração nos PMMAs/MMT-trimetil sugere a formação de estruturas intercaladas.

Ainda na Figura 6.7, é possível observar picos de difração em  $2\theta$  igual a  $2,8^\circ$  para o PMMA com 1% MMT-octadecil, que corresponde a  $d_{001}$  de 3,16 nm, e  $2\theta$  igual a  $2,55^\circ$  para os PMMAs com 3 e 5% MMT-octadecil, que corresponde a  $d_{001}$  de 3,46 nm. Dentre as três MMTs empregadas, a MMT-octadecil apresenta o menor espaçamento interlamelar, conforme mostrado no Capítulo 3. Consequentemente, os PMMAs/MMT-octadecil apresentaram os menores espaçamentos basais, quando comparados com os PMMAs obtidos com a MMT-dimetil, que apresentou a maior expansão entre as lamelas, e a MMT-trimetil. Os picos de difração para os PMMAs/MMT-octadecil sugerem a formação de estruturas intercaladas.

O aumento do teor de argila tende a causar aumento de viscosidade do meio e levar a menores eficiências de dispersão, como observado para a MMT-trimetil. O aumento da distância interlamelar, à medida que aumenta o teor de argila e a viscosidade do meio reacional, sugere a existência de outros efeitos experimentais relevantes durante a reação.



**Figura 6.7:** Difratogramas dos PMMAs com a adição *in situ* de MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil.

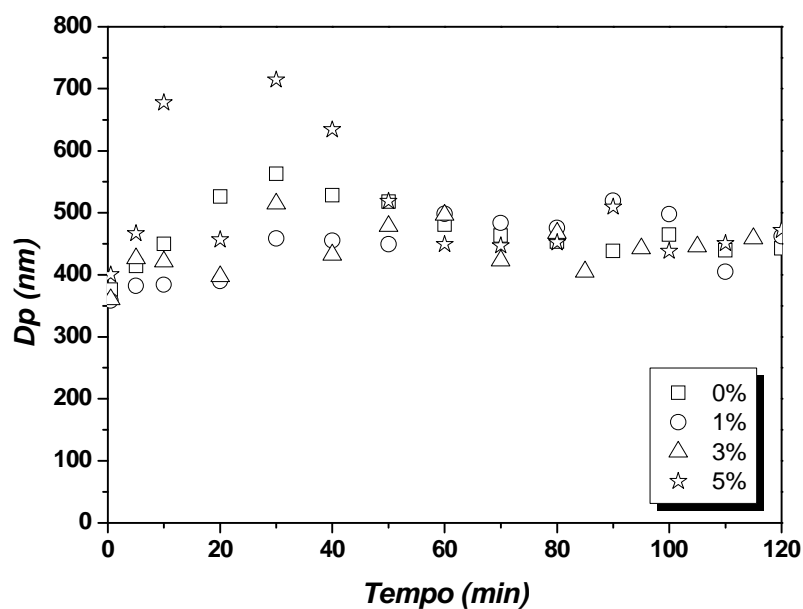
Ao longo das polimerizações *in situ* em miniemulsão, foram retiradas alíquotas para o acompanhamento dos tamanhos das partículas e das conversões. A Tabela 6.3 mostra a média dos diâmetros das partículas ( $D_p$ ) de PMMA e de PMMA/MMT medidos nos últimos 20 min de polimerização. As partículas de PMMA obtidas com a adição de 1, 3 e 5% MMT-dimetil apresentaram os mesmos valores de  $D_p$ , praticamente iguais ao  $D_p$  do PMMA com 0% MMT. O gráfico da evolução dos tamanhos ao longo do tempo apresentado na Figura 6.8 indica que os tamanhos das partículas permaneceram estáveis ao longo da polimerização e confirma que o  $D_p$  dos PMMAs/MMT-dimetil são semelhantes ao  $D_p$  do PMMA com 0% MMT. Esse fenômeno é interessante porque mostra que a viscosidade crescente do meio não foi

fator determinante para a evolução dos tamanhos das partículas, que é controlado pela presença do PVA.

**Tabela 6.3:** Diâmetro médio das partículas (Dp) de PMMA e PMMA/MMT nos últimos 20 minutos de polimerização.

Carga	Concentração (%)	Dp (nm)
-	0	456,7
MMT-dimetil	1	431,4
	3	439,7
	5	437,4
MMT-trimetil	1	373,8
	3	385,6
	5	408,7
MMT-octadecil	1	546,1
	3	501,9
	5	370,9

- não aplicável



**Figura 6.8:** Evolução de Dp ao longo da polimerização *in situ* do PMMA com MMT-dimetil.

A distribuição dos tamanhos de partícula (DTP) do PMMA com a adição de 1% MMT-dimetil apresentou o mesmo perfil da DTP do PMMA com 0% MMT, como mostrado na Figura 6.9. No entanto, as DTPs dos PMMAs com 3 e 5% MMT-dimetil apresentaram um perfil bimodal, com um pico de baixa intensidade para pequenos tamanhos de partículas que podem ter sido formados pela ocorrência de nucleação homogênea.

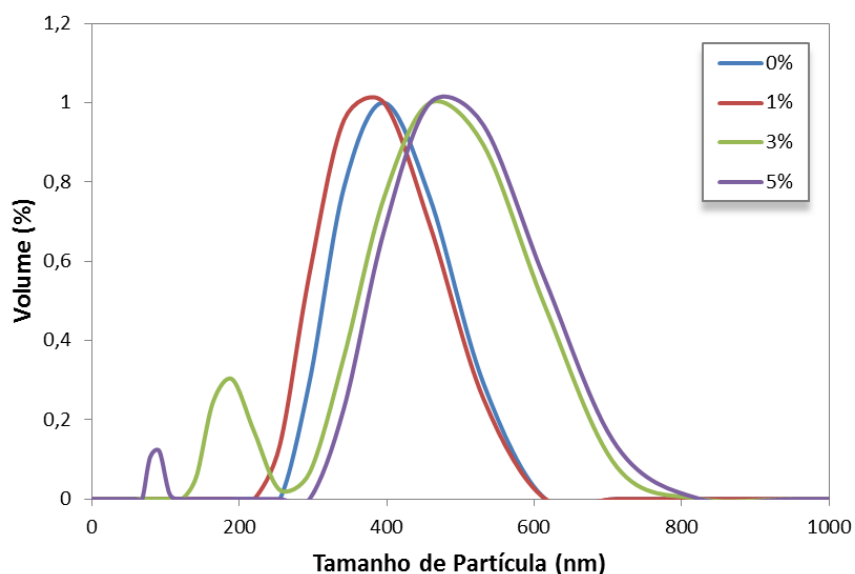
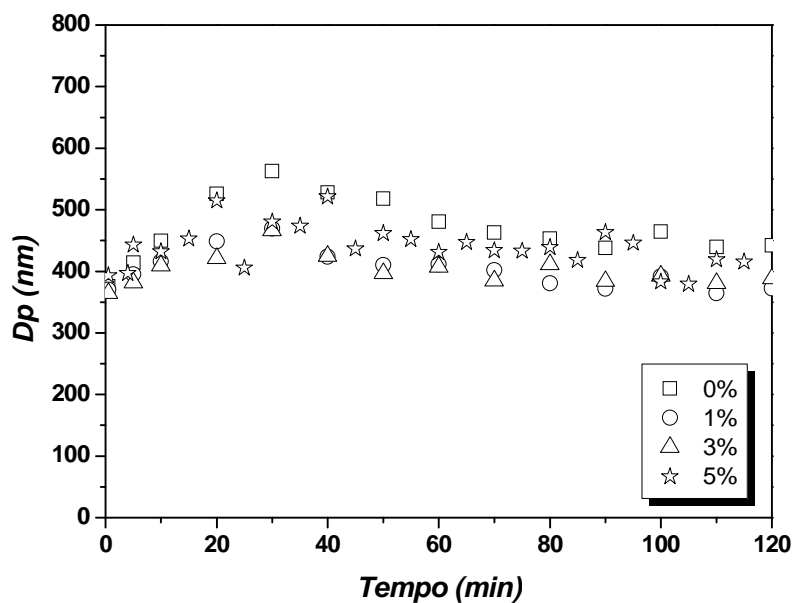


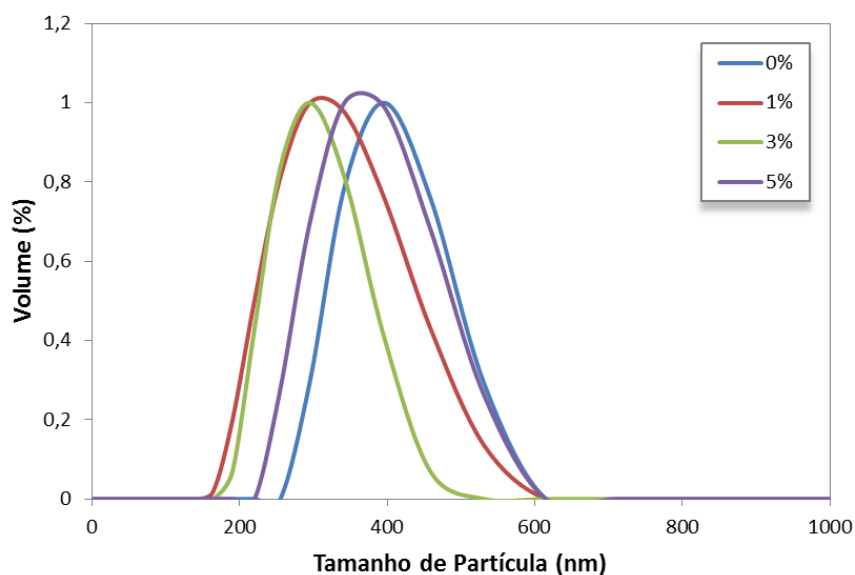
Figura 6.9: DTP dos PMMAs obtidos com adição de MMT-dimetil.

A Tabela 6.3 indica que as partículas de PMMA obtidas com a adição de MMT-trimetil apresentaram  $D_p$  menores do que o PMMA com 0% MMT, indicando que a MMT pode afetar o equilíbrio na interface. Ao longo da polimerização, conforme mostrado no gráfico da Figura 6.10, as partículas de PMMA obtidas com a adição da MMT-trimetil permaneceram estabilizadas e apresentaram tamanhos menores do que o PMMA com 0% MMT.



**Figura 6.10:** Evolução de Dp ao longo da polimerização *in situ* do PMMA com MMT-trimetil.

As DTPs do PMMA com a adição MMT-trimetil apresentaram o mesmo perfil da DTP do PMMA com 0% MMT, como mostrado na Figura 6.11.

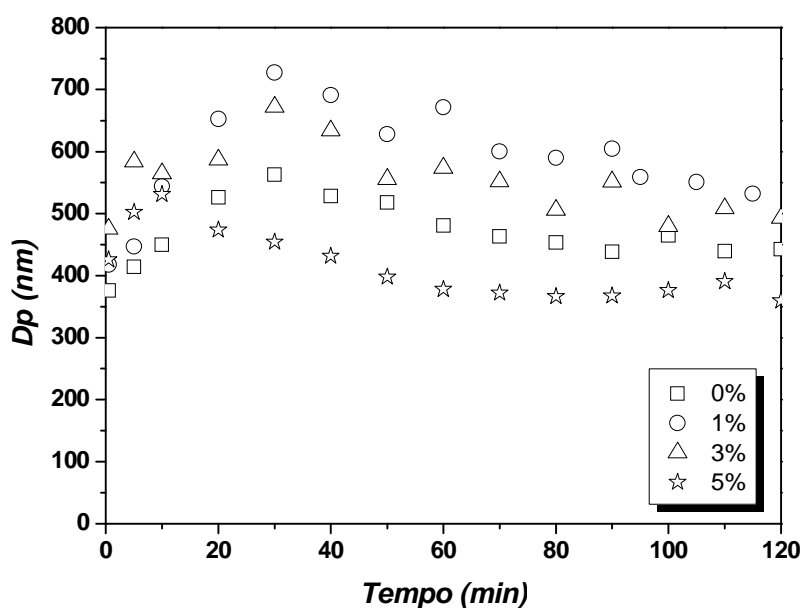


**Figura 6.11:** DTP dos PMMAs obtidos com adição de MMT-trimetil.

Por outro lado, a Tabela 6.3 indica que a adição de 1 e 3% MMT-octadecil aumentou o Dp em relação ao PMMA com 0% MMT, porém o PMMA com 5% MMT-



octadecil apresentou Dp consideravelmente menor do que o PMMA com 0% MMT. O gráfico da Figura 6.12 mostra um gradual aumento seguido da diminuição de Dp indicando que a adição *in situ* da MMT-octadecil prejudicou a estabilidade do sistema reacional. De fato, conforme apresentado nas micrografias obtidas no MEV para o PMMA obtido por polimerização *in situ* em suspensão apresentadas na Figura 5.4 (no Capítulo 5) foi observada a presença de MMT-octadecil na superfície das partículas, o que pode ter causado a desestabilização do sistema.



**Figura 6.12:** Evolução de Dp ao longo da polimerização *in situ* do PMMA com MMT-octadecil.

As DTPs do PMMA com a adição MMT-octadecil mostradas na Figura 6.13 apresentam o mesmo comportamento observado na Tabela 6.3, na qual o PMMA com 5% MMT-octadecil apresenta DTP menor do que a DTP do PMMA com 0% MMT e os PMMAs com 1 e 3% apresentam DTP maiores do que a DTP do PMMA com 0% MMT.

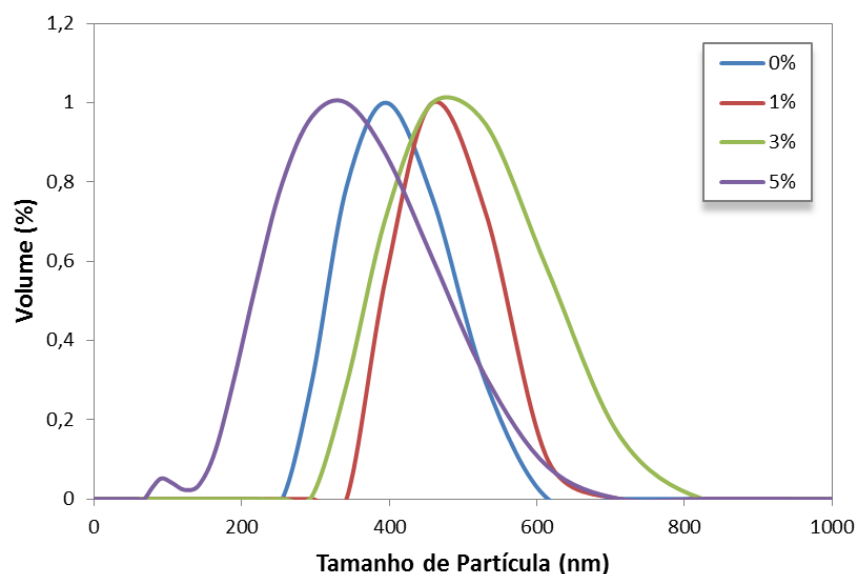
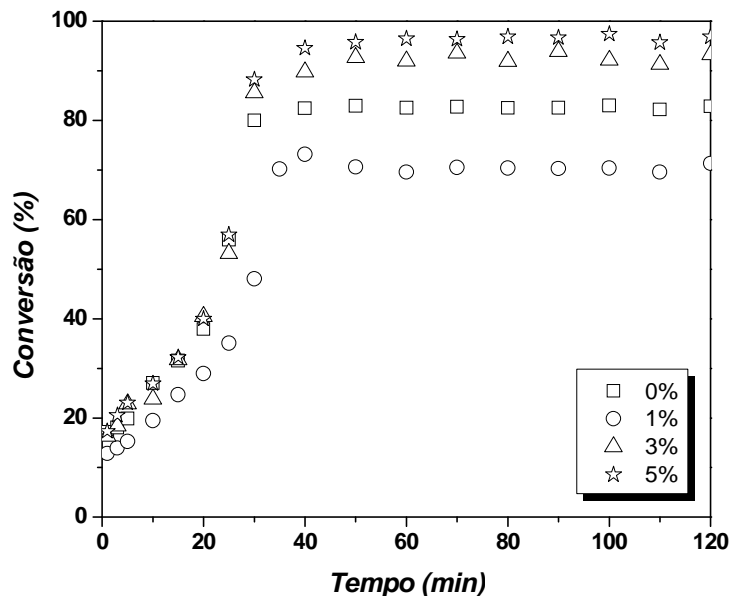


Figura 6.13: DTP dos PMMAs obtidos com adição de MMT-octadecil.

Nas Figuras 6.8, 6.10 e 6.12 observa-se que as trajetórias de tamanhos das partículas são muito similares, havendo um período inicial de crescimento e um período final de decréscimo de tamanhos. O primeiro período pode ser interpretado em termos do crescimento por degradação difusional ou coalescência com partículas menores, enquanto o período seguinte pode ser interpretado em termos do crescimento da densidade do meio. Os efeitos mais marcantes são observados na presença das argilas, indicando uma vez mais a influência que esses compostos podem exercer sobre a estabilidade do sistema.

As conversões foram determinadas para verificar a influência da adição *in situ* das MMTs sobre as taxas de polimerização em miniemulsão do MMA. Conforme apresentado na Figura 6.14, a adição de 1% MMT-dimetil diminuiu a conversão em aproximadamente 12% em relação à conversão do PMMA com 0% MMT, enquanto que a adição de 3 e 5% MMT-dimetil aumentou a conversão da reação do PMMA com 0% MMT em 10 e 15%, respectivamente. A redução da conversão, a despeito dos menores tamanhos de gota em relação às gotas formadas na polimerização com 0% MMT e das maiores viscosidades em relação ao PMMA com 0% MMT, indica uma possível interação cinética da MMT com os radicais em crescimento. Observa-se que o aumento pronunciado das conversões para maiores teores de MMT são compatíveis com o aumento de viscosidade e do efeito gel.

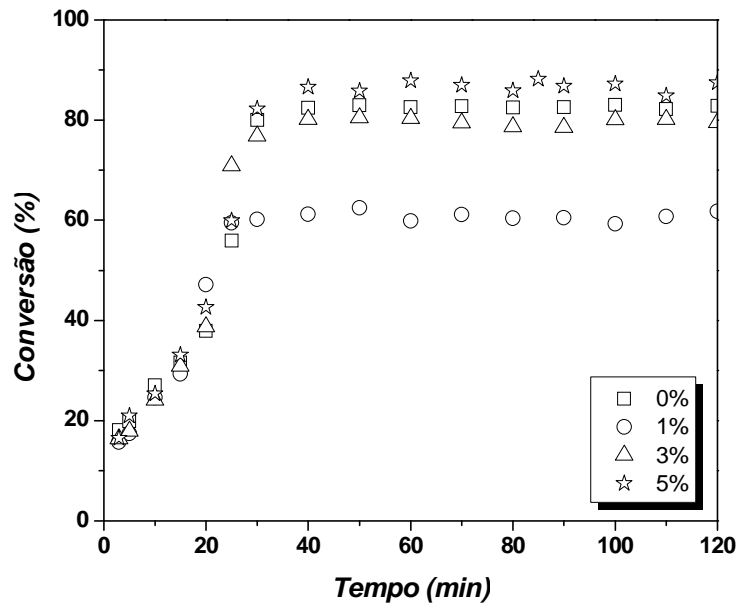


**Figura 6.14:** Conversão da polimerização em miniemulsão do MMA com a adição *in situ* de MMT-dimetil.

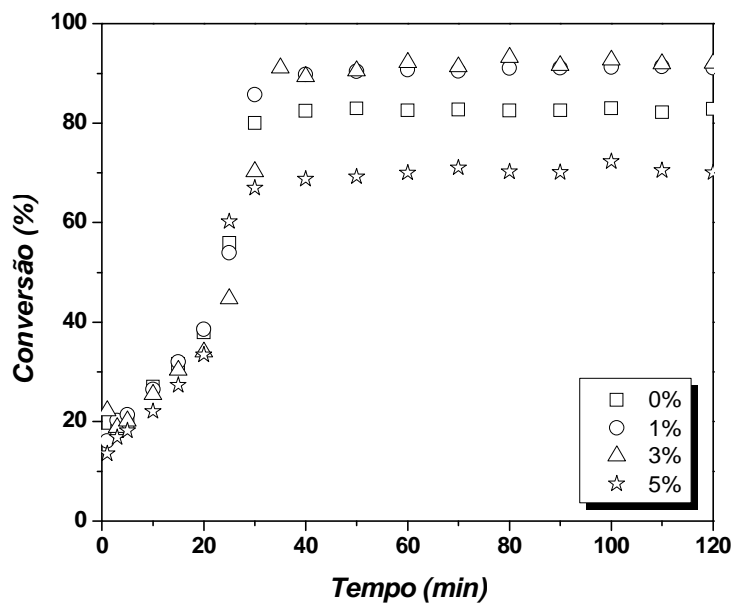
A adição *in situ* da MMT-trimetil também modificou o andamento da polimerização, como mostra a Figura 6.15, porém o efeito com a adição de 3 e 5% MMT-trimetil foi mais brando do que com a adição da MMT-dimetil nessas mesmas concentrações. Apesar disso, o comportamento geral é similar, com redução inicial de velocidades e aumento posterior das conversões, à medida que o teor de MMT aumenta. As conversões com a adição de 3 e 5% MMT-trimetil foram próximas à conversão do PMMA com 0% MMT, havendo uma ligeira diminuição com a adição de 3% MMT-trimetil e um pequeno aumento de 5% com a adição de 5% MMT-trimetil. A adição de 1% MMT-trimetil diminuiu ainda mais a conversão em relação à conversão com 0% MMT, quando comparado com a adição de 1% MMT-dimetil. Houve uma queda de 23% na conversão.

A Figura 6.16 mostra que a conversão da polimerização do MMA com a adição *in situ* da MMT-octadecil foi bastante modificada e que o efeito com a adição de 1 e 5% MMT-octadecil foi oposto ao observado para as outras MMTs. As conversões com a adição de 1 e 3% MMT-octadecil foram praticamente idênticas entre si e cerca de 10% maiores do que a conversão com 0% MMT. E ao contrário do que foi observado com a adição de MMT-dimetil e MMT-trimetil na concentração de 5%, a adição de 5% MMT-octadecil diminuiu a conversão da polimerização do MMA em cerca de 13%. O comportamento inverso da MMT-octadecil sugere que o fator limitante para explicar o

efeito da MMT sobre as conversões pode ser a afinidade da argila pelo meio reacional, pois a MMT-dimetil e a MMT-trimetil têm afinidade muito maior pelo MMA do que a MMT-octadecil.



**Figura 6.15:** Conversão da polimerização em miniemulsão do MMA com a adição *in situ* de MMT-trimetil.



**Figura 6.16:** Conversão da polimerização em miniemulsão do MMA com a adição *in situ* de MMT-octadecil.

As conversões das polimerizações mostraram que as MMTs alteraram a cinética das polimerizações em miniemulsão e com as informações dos difratogramas foi possível obter uma previsão da forma como as camadas das MMTs encontram-se na matriz de PMMA. De modo a obter informações a respeito das propriedades moleculares dos polímeros, a Tabela 6.4 apresenta os valores de Mw e IP das matrizes de PMMA.

**Tabela 6.4:** Mw e IP do PMMA com 0% MMT e das matrizes de PMMA.

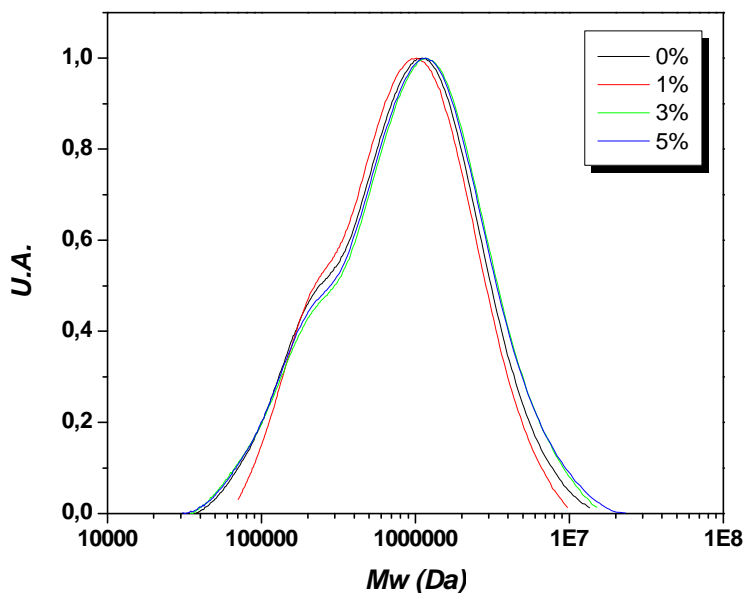
MMT	Concentração (%)	Mw (g/mol)	IP
-	0	1.149.000	3,18
	1	1.039.000	4,44
MMT-dimetil	3	1.276.000	3,52
	5	1.306.000	3,61
	1	998.950	4,13
MMT-trimetil	3	1.058.000	5,07
	5	1.240.000	2,34
	1	1.366.000	3,75
MMT-octadecil	3	1.333.000	3,97
	5	1.264.000	4,52

- não aplicável

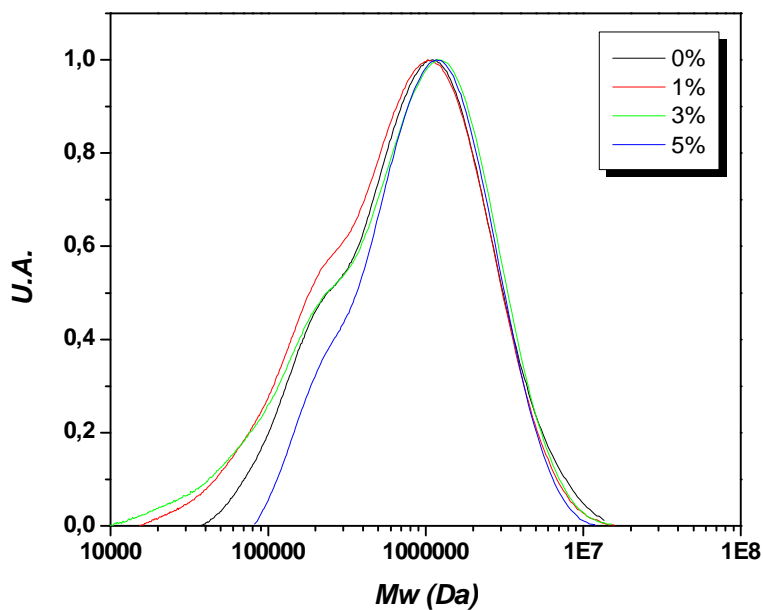
A adição *in situ* de 3 e 5% MMT-dimetil aumentou Mw em relação ao PMMA com 0% MMT. O maior espaçamento basal alcançado nessas concentrações levou ao aumento da viscosidade na partícula devido às inúmeras cadeias poliméricas em crescimento e facilitou a entrada dos radicais. Porém, o aumento na viscosidade diminuiu a mobilidade dos radicais na partícula, levando ao aumento observado para Mw. O PMMA com 1% MMT-dimetil apresentou Mw equivalente ao Mw do PMMA com 0% MMT. Apesar das pequenas variações observadas para Mw, as curvas de distribuição de massa molar para os PMMAs obtidos com a adição da MMT-dimetil e para o PMMA com 0% MMT apresentam o mesmo perfil, como ilustrado na Figura 6.17.

No caso da MMT-trimetil, pode-se observar o aumento de Mw com o aumento da concentração da MMT e um menor valor de Mw para o PMMA com 1% MMT-trimetil em relação ao PMMA com 0% MMT. Este menor valor de Mw reflete a

diminuição da conversão. Os diferentes valores de  $M_w$  podem ser observados pelas curvas de distribuição de massa molar observadas na Figura 6.18, que apresentam o mesmo perfil para os PMMAs obtidos com a adição da MMT-trimetil e para o PMMA com 0% MMT.

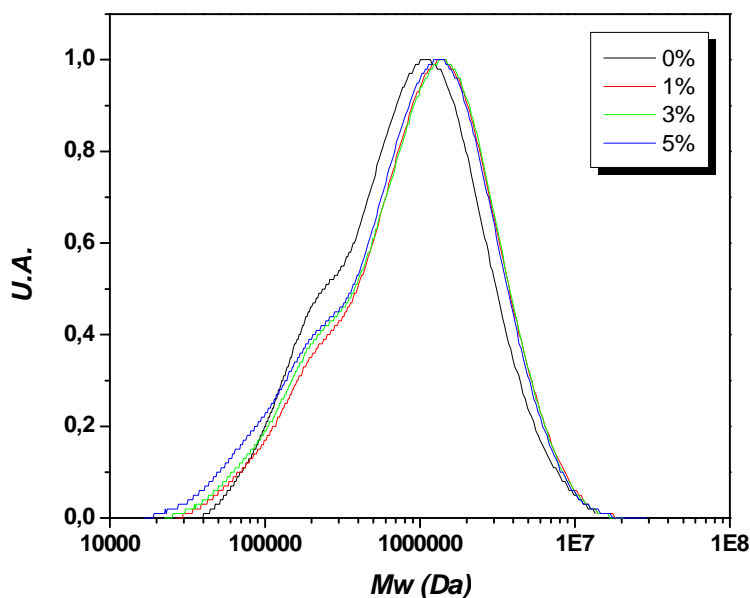


**Figura 6.17:** Curvas de distribuição de massa molar dos PMMAs obtido com a adição *in situ* da MMT-dimetil.



**Figura 6.18:** Curvas de distribuição de massa molar dos PMMAs obtido com a adição *in situ* MMT-trimetil.

Os resultados da Tabela 6.4 e a Figura 6.19 indicam que os PMMAs obtidos com a adição da MMT-octadecil nas concentrações de 1, 3 e 5% apresentaram  $M_w$  equivalentes e um pouco maiores do que o PMMA com 0% MMT.



**Figura 6.19:** Curvas de distribuição de massa molar dos PMMAs obtido com a adição *in situ* MMT-octadecil.

Pode-se observar em todos os casos uma trajetória bem definida de  $M_w$ , à medida que o teor de MMT muda, bastante correlacionado com as variações de conversão. Isso sugere que as mudanças de conversão e  $M_w$  são devidas a fatores semelhantes. É pouco provável que esses efeitos possam ser explicados pela graftização da argila porque as massas molares variam pouco e porque não foram observadas frações de polímeros insolúveis.

Sabendo que as MMTs foram incorporadas no PMMA e que modificaram algumas características moleculares do produto, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos PMMAs com MMT foram determinadas, de modo a verificar se essa propriedade térmica foi alterada com a adição das argilas. A adição *in situ* das MMTs aumentou a  $T_g$  dos PMMAs, conforme mostrado na Tabela 6.5. Esse aumento nas  $T_g$ s é o resultado dos restritos movimentos segmentais das cadeias de PMMA que se encontram confinadas entre as camadas da argila. Os maiores aumentos nas  $T_g$ s foram observados com a adição da MMT-octadecil, uma vez que os PMMAs obtidos com esta argila apresentaram os menores espaçamentos basais. O aumento de  $T_g$  observado nesse caso

pode ser muito importante para aplicações biomédicas que requeiram a esterilização a quente. Porém, para a escolha do produto final, o aumento da Tg foi pouco significativo.

**Tabela 6.5:** Tg dos PMMAs obtidos com a adição *in situ* das MMTs.

MMT	Concentração (%)	Tg (°C)
-	0	114,0
MMT-dimetil	1	116,2
	3	121,8
	5	118,5
MMT-trimetil	1	116,6
	3	118,2
	5	118,4
MMT-octadecil	1	119,1
	3	120,8
	5	122,3

- não aplicável

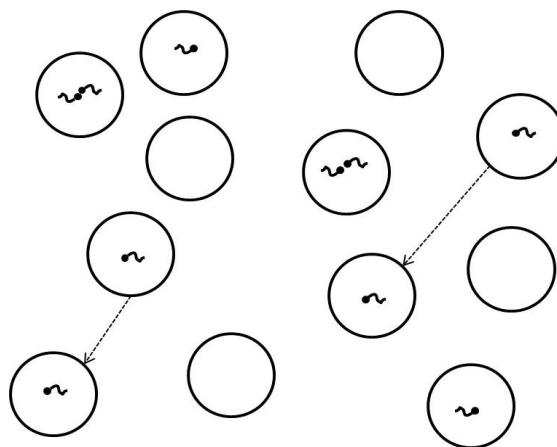
## 6.8

### Proposta de Modelo Cinético

Nos sistemas de polimerização em miniemulsão, os radicais encontram-se distribuídos entre as partículas de polímero. A compartimentalização dos radicais entre as partículas é a característica cinética mais distinta desses sistemas e leva a grandes implicações na taxa de polimerização. A compartimentalização de um radical em propagação em uma partícula polimérica isola-o de outros radicais em propagação e permite o crescimento até elevadas massas molares, desde que a taxa de entrada de outro radical proveniente da fase aquosa seja suficientemente lenta (ODIAN, 2004). Os radicais confinados dentro de uma partícula polimérica não podem terminar com os radicais que estão em outras partículas (BARANDIARAN *et al.*, 2007). A terminação ocorre quando um radical da fase aquosa entra em uma partícula que contenha um radical em crescimento.



Os radicais podem eventualmente sair da partícula polimérica, difundir pelo meio aquoso e entrar em outra partícula (BARANDIARAN *et al.*, 2007). Desta forma, várias cadeias podem crescer de forma independente, apesar de originadas por uma molécula de iniciador organossolúvel, devido à dessorção dos radicais de uma partícula de polímero seguido pela sorção em uma gota de monômero ou em outras partículas poliméricas, conforme representado no esquema da Figura 6.20, levando à obtenção de elevadas taxas de reação. Quando poucas partículas são nucleadas ou a dessorção dos radicais ocorre com pouca frequência, a taxa de polimerização é baixa em sistemas iniciados por iniciadores organossolúveis, pois a taxa de terminação é alta em um meio confinado.



**Figura 6.20:** Representação da dessorção e sorção de radicais na polimerização em miniemulsão.

As conversões das polimerizações em miniemulsão do MMA apresentadas nas Figuras 6.14, 6.15 e 6.16 parecem indicar que a dessorção foi favorecida pelo pequeno tamanho das gotas e, possivelmente, pela presença da MMT, que tornou o meio mais hidrofóbico. Os radicais formados nas gotas de monômero e partículas de polímero podem dessorver, por serem relativamente mais hidrofílicas, nucleando outras gotas e partículas e afetando a evolução do número de partículas, da conversão e da massa molar. As taxas de dessorção e sorção podem ser afetadas pela presença da argila, que afeta a hidrofobicidade do meio e a natureza da superfície das gotas e partículas. Por exemplo, a menor afinidade da MMT-octadecil pelo MMA faz com que a MMT permaneça preferencialmente na superfície das partículas de PMMA, como observado na micrografia da Figura 5.4. A menor conversão observada para o PMMA com 5%

MMT-octadecil pode ter ocorrido devido à presença de um "escudo" formado pela elevada concentração de MMT, bloqueando a dessorção e a sorção dos radicais.

Além disso, o BPO apresenta lenta taxa de decomposição a 80 °C, formando poucos radicais. Com poucos radicais no meio, a probabilidade de dois radicais se encontrarem em uma mesma partícula e se combinarem terminando a cadeia é pequena, também levando ao aumento da taxa de polimerização. O tempo de vida do radical, obtido a partir das Equações 6.2 a 6.7 e ilustrado nas Figuras 6.21, 6.22 e 6.23, apresenta o mesmo perfil do número de partículas (Np) presentes no meio. Np diminui ao longo do tempo de reação por aglomeração, seguido pelo aumento por nucleação homogênea, que por sua vez é favorecida pela dessorção e sorção dos radicais e pela solubilidade do MMA em água (1,5 g/100 g de água) (BARANDIARAN *et al.*, 2007). Os tempos médios de vida dos radicais são pouco afetados pelas taxas de iniciação por causa da lenta decomposição do BPO nas condições estudadas.

$$Vt = \frac{(1-w) \cdot M_{MMT}}{\rho_{MMT}} + \frac{w \cdot M_{MMA} \cdot (1-X)}{\rho_{MMA}} + \frac{w \cdot M_{MMA} \cdot X}{\rho_{PMMA}} \quad (6.2)$$

$$vp = \frac{\pi \cdot dp^3}{6} \quad (6.3)$$

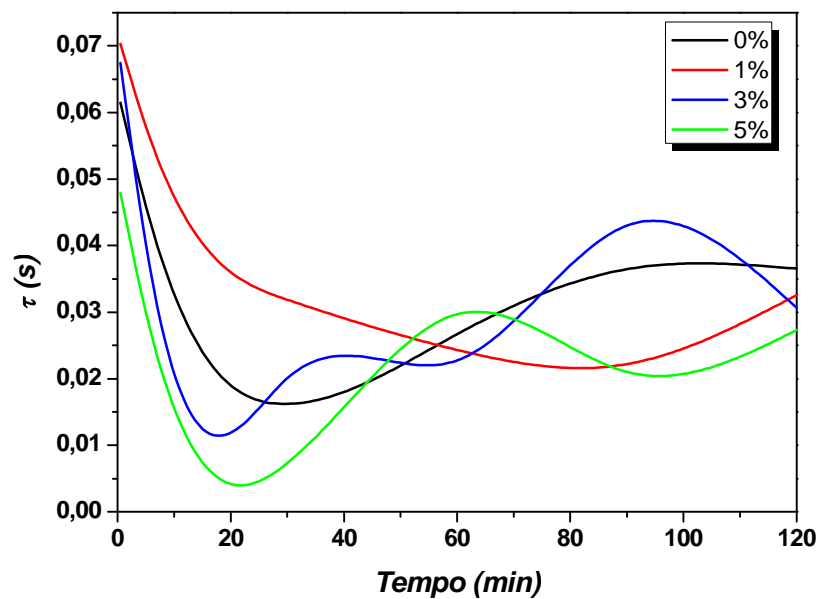
$$Np = \frac{Vt}{vp} \quad (6.4)$$

$$Nrad = 2 \cdot kd \cdot \frac{M_I \cdot e^{-kd \cdot t}}{M_{WI}} \cdot N_A \quad (6.5)$$

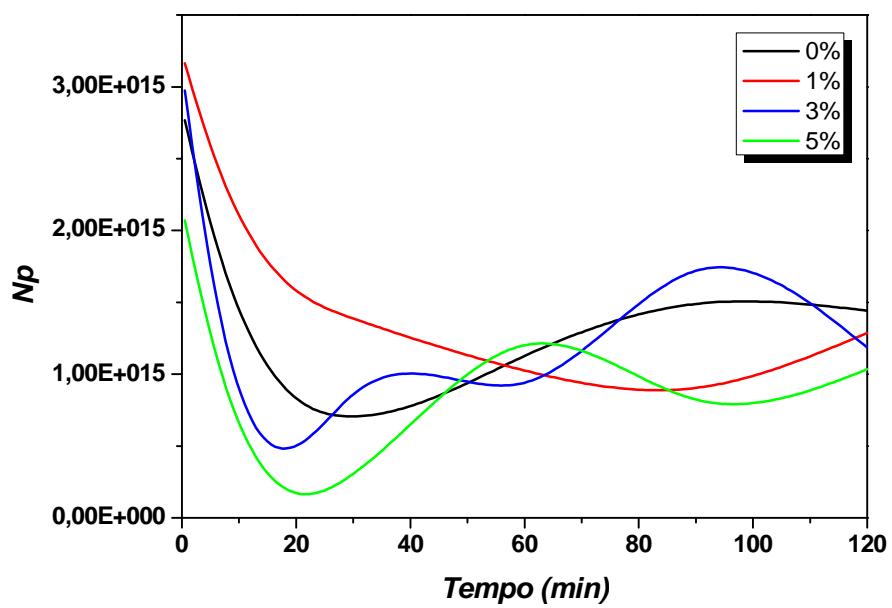
$$\phi = \frac{Nrad}{Np} \quad (6.6)$$

$$\tau = \frac{1}{\phi} \quad (6.7)$$

onde Vt é o volume total na fase orgânica; w é a fração mássica; M<sub>MMA</sub> é a massa de MMA; ρ<sub>MMA</sub> é a densidade de MMA; M<sub>MMT</sub> é a massa de MMT; ρ<sub>MMT</sub> é a densidade de MMT; X representa a conversão; ρ<sub>PMMA</sub> é a densidade do PMMA; v<sub>p</sub> é o volume da partícula; dp é o diâmetro da partícula; Np é o número de partículas de polímero; Nrad é o número de radicais gerados no meio; kd é a constante cinética de decomposição de iniciador; M<sub>I</sub> é a massa inicial de iniciador; t é o tempo; M<sub>WI</sub> é a massa molar do iniciador BPO; N<sub>A</sub> representa a constante de Avogadro; φ é o número de radicais gerados por partícula por tempo; τ é o tempo médio de vida do radical.

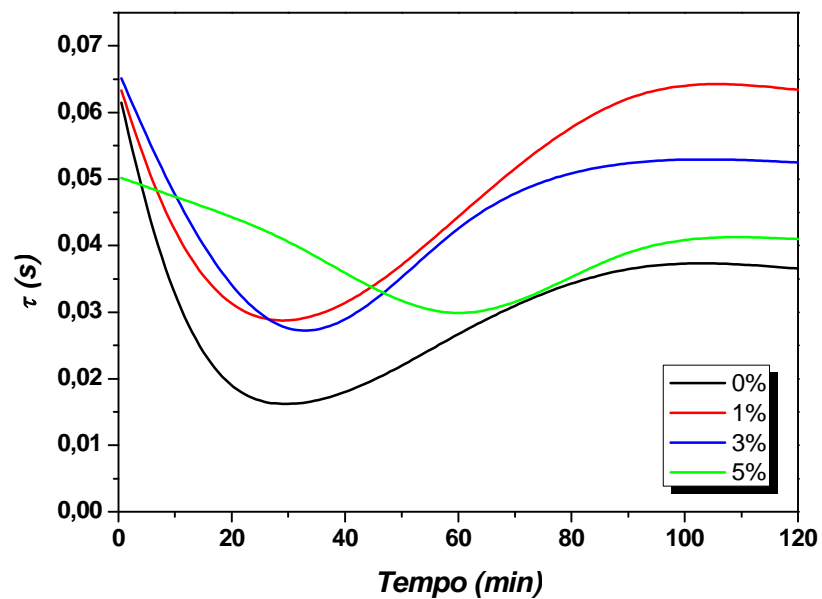


(A)

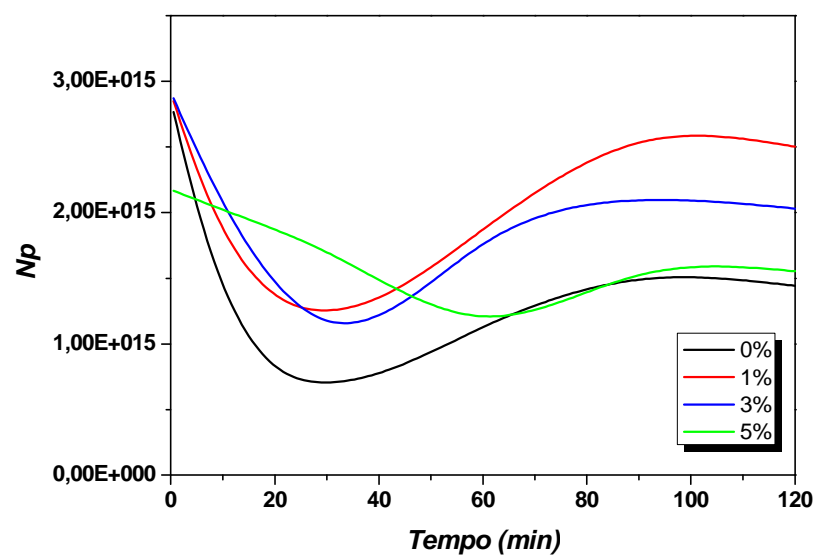


(B)

**Figura 6.21:** (A) Tempo de vida do radical e (B) número de partículas nas polimerizações com a adição *in situ* de MMT-dimetil.

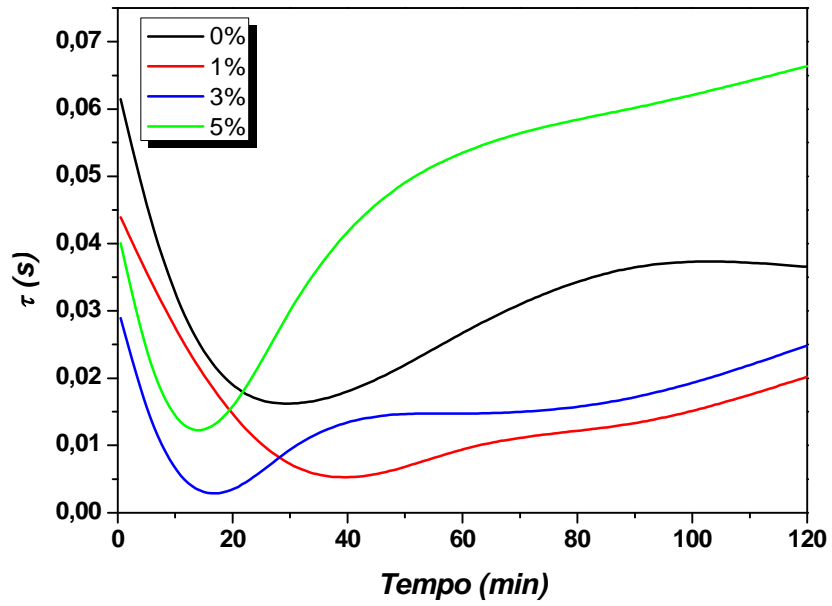


(A)

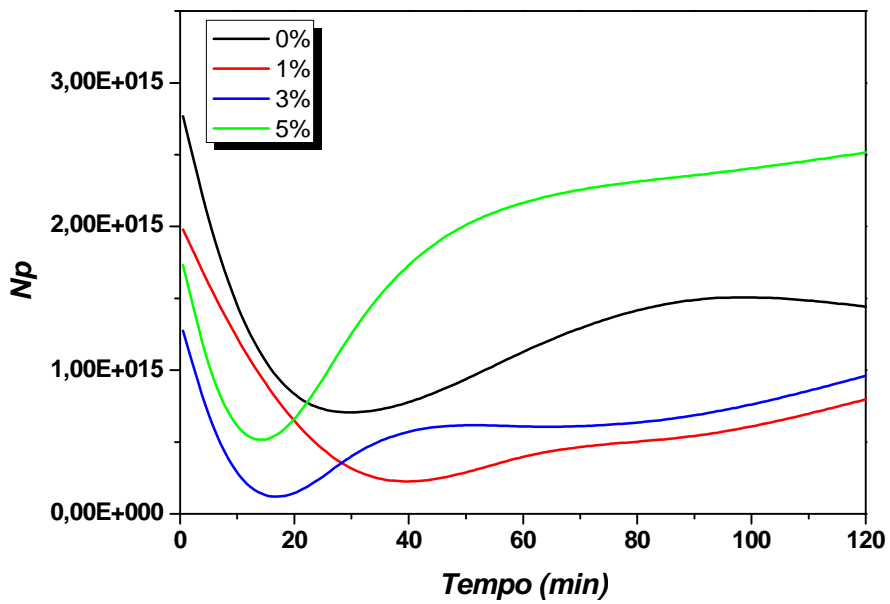


(B)

**Figura 6.22:** (A) Tempo de vida do radical e (B) número de partículas nas polymerizações com a adição *in situ* de MMT-trimetil.



(A)



(B)

**Figura 6.21:** (A) Tempo de vida do radical e (B) número de partículas nas polimerizações com a adição *in situ* de MMT-octadecil.

A dessorção e a sorção de radicais das partículas torna-se desprezível na polimerização em suspensão devido ao grande tamanho das gotas, quando comparado à miniemulsão, comprovado pelas menores conversões obtidas na polimerização em

suspensão do MMA. Isso faz com que esses efeitos sejam desprezíveis na polimerização em suspensão, justificando as diferenças observadas entre os dois sistemas.

## 6.9

### Conclusões

Os resultados apresentados mostraram que as MMTs adicionadas *in situ* na polimerização em miniemulsão do MMA foram incorporadas na matriz polimérica e foram obtidas estruturas intercaladas. A cinética das polimerizações foi modificada pela adição das três MMTs, sendo alcançado até 15% de aumento na conversão do PMMA com MMT-dimetil e uma redução de 23% na conversão com a adição de 1% MMT-trimetil. A MMT-octadecil parece ter desestabilizado o sistema, provavelmente devido à presença de partículas de argila sobre a superfície das partículas de PMMA. A adição das MMTs *in situ* também alterou as propriedades moleculares, principalmente devido ao aumento da viscosidade nas partículas, e as propriedades térmicas, sendo obtidos maiores valores de Tg para os PMMAs/MMTs.

Os resultados mostram que a adição *in situ* de MMTs pode causar mudanças muito significativas do comportamento cinético de polimerizações em miniemulsão. Portanto, a adição dessas cargas pode requerer mudanças de procedimentos operacionais na planta, caso desempenhos operacionais semelhantes devam ser obtidos.

## 6.10

### Referências Bibliográficas

- ABISMAIL, B., CANSELIER, J.P., WILHELM, A.M., DELMAS, H, GOURDON, C., 1999, “Emulsification by Ultrasound: Drop Size Distribution and Stability”, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 6, pp. 75–83.
- ALDUNCIN, J.A., FORCADA, J., ASUA, J.M., 1994, “Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators”, *Macromolecules*, v.27, pp. 2256-2261.

- ASUA, J.M., 2002, “Miniemulsion Polymerization”, *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 1283-1346.
- ASUA, J.M., 2004, “Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, pp. 1025–1041.
- BARANDIARAN, M.J., DE LA CAL, J.C., ASUA, J.M., 2007, “Emulsion Polymerization”. In: ASUA, J.M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed, capítulo 6, Blackwell Publishing.
- BARNETT, D.T., SCHORK, F.J., 1989, “Continuous Miniemulsion Polymerization: Kinetic Investigations”, *Chemical Engineering Communications*, v. 80, n. 1, pp. 113-125.
- BECHTHOLD, N., LANDFESTER, K., 2000, “Kinetics of Miniemulsion Polymerization as Revealed by Calorimetry”, *Macromolecules*, v. 33, pp. 4682-4689.
- BLYTHE, P.J., MORRISON, B.R., MATHAUER, K.A., SUDOL, E.D., EL-AASSER, M.S., 2000, “Polymerization of Miniemulsions Containing Predissolved Polystyrene and Using Hexadecane as Costabilizer”, *Langmuir*, v. 16, pp. 898-904.
- BOUANANI, F., BENDEDOUCH, D., HEMERY, P., BOUNACEUR, B., 2008, “Encapsulation of Montmorillonite in Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 317, pp. 751–755.
- CHERN, C.S., 2006, “Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics”, *Progress in Polymer Science*, v. 31, pp. 443–486.

- DELGADO, J., EL-AASSER, M.S., 1990, "Kinetic and Thermodynamic Aspects of Miniemulsion Copolymerization", *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, v. 31, n. 1, pp. 63–87.
- DIACONU, G., PAULIS, M., LEIZA, J.R., 2008, "Towards the Synthesis of High Solids Content Waterborne Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/Montmorillonite Nanocomposites", *Polymer*, v. 49, pp. 2444–2454.
- DURAND, A., MARIE, E., 2009, "Macromolecular Surfactants for Miniemulsion Polymerization", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 150, pp. 90–105.
- EL-AASSER, M.S., SUDOL, E.D., 2004, "Miniemulsions: Overview of Research and Applications", *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 1, n. 1, pp. 21–31.
- ERDEM, B., SUDOL, E.D., DIMONIE, V.L., EL-AASSER, M.S., 2000, "Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization. I. Dispersion of Titanium Dioxide Particles in Organic Media Using OLOA 370 as Stabilizer", *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, v. 38, pp. 4419–4430.
- FAUCHEU, J., GAUTHIER, C., CHAZEAU, L., CAVAILLÉ, J.Y., MELLON, V., PARDAL, F., LAMI, E.B., 2010, "Properties of Polymer/Clay Interphase in Nanoparticles Synthesized Through In-Situ Polymerization Processes", *Polymer*, v. 51, pp. 4462–4471.
- JAHANZAD, F., KARATAS, E., SAHA, B., BROOKS, B.H., 2007, "Hybrid Polymer Particles by Miniemulsion Polymerisation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 302, pp. 424–429.
- KIM, N., SUDOL, E.D., DIMONIE, V.L., EL-AASSER, M.S., 2003, "Poly(vinyl alcohol) Stabilization of Acrylic Emulsion Polymers Using the Miniemulsion Approach", *Macromolecules* v. 36, pp. 5573–5579.



- KIM, N., SUDOL, E.D., DIMONIE, V.L., EL-AASSER, M.S., 2004, "Grafting of PVA in Miniemulsion Copolymerizations of *n*-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate Using Water-Soluble, Partially Water-Soluble, and Oil-Soluble Initiators", *Macromolecules*, v. 37, pp. 3180-3187.
- KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637-1659.
- LANDFESTER, K., 2001, "Polyreactions in Miniemulsions", *Macromolecular. Rapid Communnications*, v. 22, PP. 896-936.
- LANDFESTER, K., EISENBLÄTTER, J., ROTHE, R., 2004, "Preparation of Polymerizable Miniemulsions by Ultrasonication", *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 1, n. 1, pp. 65-68.
- LENZI, M.K., 2002, *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LI, D., SUDOL, E.D., EL-AASSER, M.S., 2006, "Miniemulsion and Conventional Emulsion Copolymerization of Styrene and Butadiene: A Comparative Kinetic Study", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, pp. 2304–2312.
- LIM, M.-S., CHEN, H., 2000, "Miniemulsion Polymerization of Styrene With a Block Copolymer Surfactant", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 38, pp. 1818–1827.
- LÓPEZ-MARTÍNEZ, E.I., MÁRQUEZ-LUCERO, A., HERNÁNDEZ-ESCOBAR, C.A., FLORES-GALLARDO, S.G., IBARRA-GÓMEZ, R., YACAMÁN, M.J., E.A., ZARAGOZA-CONTRERAS, 2007, "Incorporation of Silver/Carbon Nanoparticles into Poly(methyl methacrylate) via *In Situ* Miniemulsion Polymerization and Its Influence on the Glass-Transition Temperature", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 45, pp. 511–518.

- MAHDAVIAN, A.R., SARRAFI, Y., SHABANKAREH, M., 2009, “Nanocomposite Particles With Core–Shell Morphology III: Preparation and Characterization of Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Poly(styrene–methyl methacrylate) Particles via Miniemulsion Polymerization”, *Polymer Bulletin.*, v. 63, pp. 329–340.
- MICUSIK, M., BONNEFOND, A., REYES, Y., BOGNER, A., CHAZEAU, L., PLUMMER, C., PAULIS, M., LEIZA, J.R., 2010, “Morphology of Polymer/Clay Latex Particles Synthesized by Miniemulsion Polymerization: Modeling and Experimental Results”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 4, pp. 432–444.
- MILLER, C.M., BLYTHE, P.J., SUDOL, E.D., SILEBI, C.A., EL-AASSER, M.S., 1994, “Effect of the Presence of Polymer in Miniemulsion Droplets on the Kinetics of Polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 32, n. 12, pp. 2365–2376.
- MITTAL, V., 2010, “Miniemulsion Polymerization: An Overview”. In: MITTAL, V. (ed), *Miniemulsion Polymerization Technology*, 1 ed., capítulo 1, John Wiley and Sons.
- MIRZATAHERI, M., MAHDAVIAN, A.R., ATAI, M., 2011, “Kinetic Studies of the Preparation of Nanocomposites Based on Encapsulated Cloisite 30B in Poly[Styrene-co-(Butyl Acrylate)] Via Mini-Emulsion Polymerization”, *Polymer International*, v. 60, pp. 613–619.
- MORAES, R.P., SANTOS, A.M., OLIVEIRA, P.C., SOUZA, F.C.T., DO AMARAL, M., VALERA, T.S., DEMARQUETTE, N.R., 2006, “Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian Montmorillonite Nanocomposites, Synthesis of Hybrid Latexes via Miniemulsion Polymerization”, *Macromolecular Symposia*, v. 245–246, pp. 106–115.

- MORAES, R.P., VALERA, T.S., DEMARQUETTE, N.R., OLIVEIRA, P.C., SILVA, M.L.C.P., SANTOS, A.M., 2009, "Influence of Granulometry and Organic Treatment of a Brazilian Montmorillonite on the Properties of Poly(styrene-co-n-butyl acrylate)/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Miniemulsion Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, pp. 1949–1958.
- MORAES, R.P., VALERA, T.S., PEREIRA, A.M.C., DEMARQUETTE, N.R., SANTOS, A.M., 2011, "Influence of the Type of Quaternary Ammonium Salt Used in the Organic Treatment of Montmorillonite on the Properties of Poly(Styrene-co-Butyl Acrylate)/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by *In Situ* Miniemulsion Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, pp. 3658–3669.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New York, John Wiley & Sons.
- PISHVAEI, M., TABRIZI, F.F., 2010, "Synthesis of High Solid Content Polyacrylate/Nanosilica Latexes via Miniemulsion Polymerization", *Iranian Polymer Journal*, v.19, n. 9, pp. 707-716.
- QI, D.-M., BAO, Y.-Z., WENG, Z.-X., HUANG, Z.-M., 2006, "Preparation of Acrylate Polymer/Silica Nanocomposite Particles With High Silica Encapsulation Efficiency Via Miniemulsion Polymerization", *Polymer*, v. 47, pp. 4622–4629.
- QIU, G., WANG, Q., WANG, C., LAU, W., GUO, Y., 2006, "Ultrasonically Initiated Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles", *Polymer International*, v. 55, pp. 265–272.
- RODRIGUEZ, V.S., EL-AASSER, M.S., ASUA, J.M., SILEBI, C.A., 1989, "Miniemulsion Copolymerization of Styrene–Methyl Methacrylate", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 27, n. 11, pp. 3659–3671.
- SCHORK, F.J., LUO, Y., SMULDERS, W., RUSSUM, J.P., BUTTÉ, A., FONTENOT K., 2005, "Miniemulsion Polymerization", *Advances in Polymer Science*, v. 175, pp. 129-255.

- SMITH, W.V., EWART, R., 1948, “Kinetics of Emulsion polymerization”, *The Journal of Chemical Physics*, v.16, n. 6, pp. 592 – 599.
- SUDOL, E.D., EL-AASSER, M.S., 1997, “Miniemulsion Polymerization”. In: LOVELL, P.A., EL-AASSER, M.S. (eds.), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, 1 ed, capítulo 20, John Wiley & Sons.
- SUN, Q., DENG, Y., WANG, Z.L., 2004, “Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, pp. 288–295.
- TANG, E., DONG, S., 2009, “Preparation of Styrene Polymer/ZnO Nanocomposite Latex Via Miniemulsion Polymerization and its Antibacterial Property”, *Colloid and Polymer Science*, v. 287, pp. 1025–1032.
- TANG, P.L., SUDOL, E.D., SILEBI, C.A., EL-AASSER, M.S., 1991, “Miniemulsion Polymerization—A Comparative Study Of Preparative Variables”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43, n. 6, pp. 1059–1066.
- TEO, B.M., PRESCOTT, S.W., ASHOKKUMAR, M., GRIESER, F., 2008, “Ultrasound Initiated Miniemulsion Polymerization of Methacrylate Monomers”, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 15, pp. 89–94.
- TONG, Z., 2007, *Water-based suspension of Polymer Nanoclay Composite Prepared via Miniemulsion Polymerization*, Tese de D.Sc., Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, Estados Unidos.
- TONG, Z., DENG, Y., 2008, “Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Organoclays”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 293, pp. 529–537.
- WANG, C.C., YU, N.S., CHEN, C.Y., KUO, J.F., 1996, “Kinetic Study of the Mini-Emulsion Polymerization of Styrene”, *Polymer*, v. 37, n. 12, pp. 2509–2516.

- WU, X.Q., SCHORK, F.J., 2001, "Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Nonionic and Anionic Surfactants", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, pp. 1691–1699.
- WU, Y., ZHANG, Y., XU, J., CHEN, M., WU, L., 2010, "One-step Preparation of PS/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, pp. 18–24.
- ZHANG, S.W., ZHOU, S.X., WENG, Y.M., WU, L.M., 2005, "Synthesis of SiO<sub>2</sub>/Polystyrene Nanocomposite Particles Via Miniemulsion Polymerization", *Langmuir*, v. 21, pp. 2124-2128.

## 7

# Adição *In Situ* de Cargas na Polimerização do Poli(Tereftalato de Etileno-co-Tereftalato de Propileno)

## 7.1

### Revisão Bibliográfica

Os poliésteres normalmente são sintetizados por duas rotas: a transesterificação de um éster dimetil com um diol, para formar um diéster intermediário e oligômeros, seguido pela policondensação para formar o polímero; ou pela esterificação direta de um diácido com um diol, seguido pela policondensação (PANG *et al.*, 2006).

A polimerização em massa é a técnica mais simples e a mais utilizada para as reações de policondensação, uma vez que requer somente a presença dos reagentes e do catalisador (caso seja necessário). Conseqüentemente, há menores chances de contaminação e a separação do produto é mais simples. Esta técnica é particularmente adequada para a policondensação, porque polímeros com alta massa molar não são produzidos até os últimos estágios da reação. Isto significa que a viscosidade é relativamente baixa durante a maior parte da polimerização e que a mistura do meio reacional não é muito dificultada. O controle da temperatura também é relativamente fácil, já que a reação típica possui moderadas energia de ativação e entalpia de polimerização. Contudo, muitas polimerizações são realizadas em solução. A presença de um solvente pode ser necessária para solubilizar os reagentes, para permitir o emprego de elevadas temperaturas reacionais ou como uma maneira de moderar a reação (ODIAN, 2004).

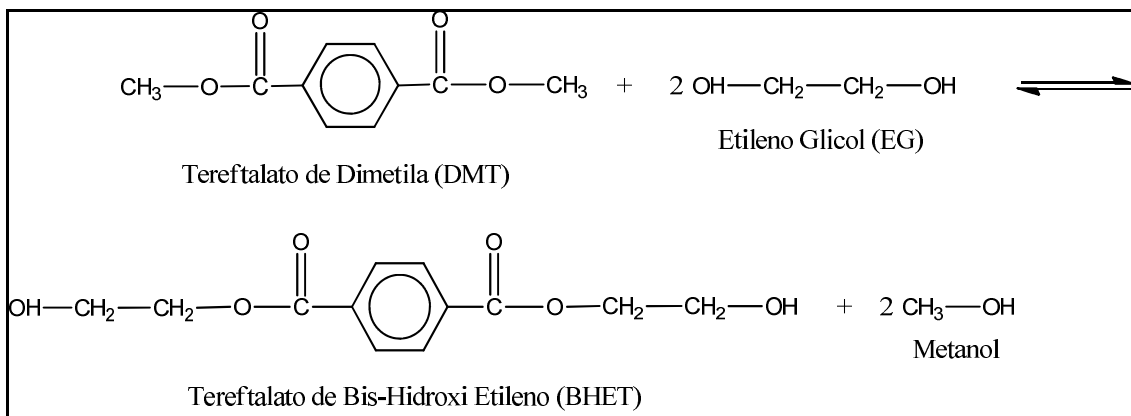
O poliéster comercial mais importante é o poli(tereftalato de etileno) (PET). Dois processos são normalmente usados para sua síntese: um processo baseado no

tereftalato de dimetila (DMT) e o outro processo baseado no ácido tereftálico (TPA). A transesterificação do DMT foi a principal rota a ser utilizada pelos primeiros processos industriais na produção de PET, já que o DMT era disponível na pureza necessária, enquanto o TPA não possuía a pureza adequada. Porém, após o desenvolvimento de um processo de purificação do TPA, a rota de esterificação direta passou a ter uma considerável aplicação industrial e, atualmente, os dois processos são utilizados (ODIAN, 2004). Conversões satisfatórias para a esterificação do TPA têm sido alcançadas com o uso de condições extremas de pressão e temperatura durante a reação e por meio da adição de inertes com alta massa molar (tal como o próprio polímero formado) à carga de alimentação, com o propósito de reduzir a pressão de vapor do meio reacional e atingir temperaturas de esterificação ainda maiores. Particularmente, nestas condições o TPA sofre ionização e autocatalisa a formação do tereftalato de bis-hidroxi-etileno (BHET), monômero precursor do PET (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1986; KANG *et al.*, 1996). Desta forma, do ponto de vista cinético, a rota de transesterificação do DMT com etileno glicol (EG) apresenta vantagens em relação à rota de esterificação direta, por resultar em altas taxas de reação, dispensando condições extremas de operação. Por outro lado, a rota de esterificação direta dispensa a adição de catalisadores, já que a ionização do próprio TPA causa a autocatálise do sistema. Esta particularidade pode ser apontada como uma vantagem em relação à transesterificação do DMT, que necessita o uso de catalisadores. Portanto, é possível dizer que cada uma das rotas apresenta vantagens e desvantagens, não sendo possível afirmar de forma absoluta que uma das rotas é melhor que a outra (OLIVEIRA, 2006).

A produção comercial do PET envolve três estágios: o primeiro é uma pré-polimerização (ou oligomerização), para formar o monômero BHET, que é o precursor da etapa seguinte; o segundo estágio é a policondensação em estado fundido; e o terceiro estágio é a polimerização em estado sólido.

Na pré-polimerização pela rota da transesterificação, EG, DMT fundido e catalisador (ou uma mistura de catalisadores) são misturados. No decorrer da reação, metanol é formado como subproduto e evapora do sistema, podendo arrastar EG do meio reacional. A mistura de metanol e EG na fase vapor é continuamente separada com auxílio de uma coluna, com o propósito de recuperar e devolver EG ao reator. O metanol formado é destilado continuamente e removido, permitindo o acompanhamento da conversão. O BHET é formado nesta etapa, conforme apresentado na Figura 7.1. Em geral, a razão molar de DMT/EG adicionado na alimentação é de, aproximadamente,

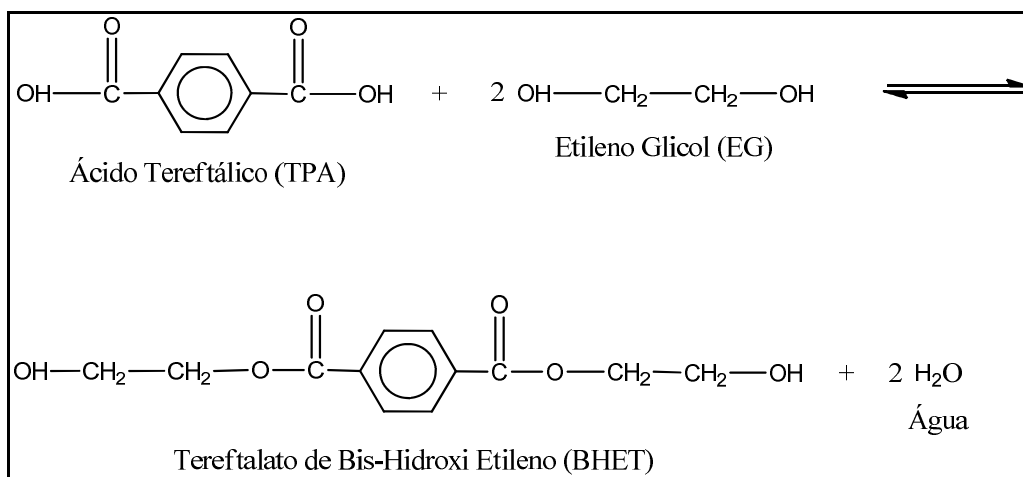
1:2 (um excesso de EG é usado para aumentar a taxa de formação do monômero BHET) e a reação é conduzida sob temperaturas de 140 a 220 °C e pressão atmosférica (ODIAN, 2004; PANG *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2006).



**Figura 7.1:** Rota da transesterificação do DMT com o EG para a formação de BHET.

A pré-polimerização pela rota da esterificação direta é uma reação heterogênea do TPA com EG caracterizada por uma conversão limitada, devido à alta constante de equilíbrio, e por uma baixa solubilidade do TPA no meio reacional. Basicamente, o meio reacional compõe-se de uma fase contínua, contendo TPA dissolvido em EG, e uma fase dispersa, contendo TPA sólido não dissolvido. Esta reação pode ser incluída na classe das polimerizações em lama, caracterizando-se pela necessidade de um sistema de mistura bastante eficiente. Os vapores removidos da reação, constituídos principalmente de água, EG e pequenas quantidades de dietileno glicol e acetaldeídos, passam continuamente por uma coluna de separação para recuperar EG, que é devolvido, por refluxo, ao meio reacional. Esta rota química dispensa o uso de catalisadores, pois os grupos terminais ácido do TPA autocatalisam a reação. Além disso, de forma análoga à rota da transesterificação do DMT com EG, o produto desta reação não é unicamente o BHET, mas também uma mistura de diversos oligômeros. Em geral, a reação é conduzida sob temperaturas de 240-260 °C e está representada na Figura 7.2 (OLIVEIRA, 2006; PANG *et al.*, 2006; RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1982).



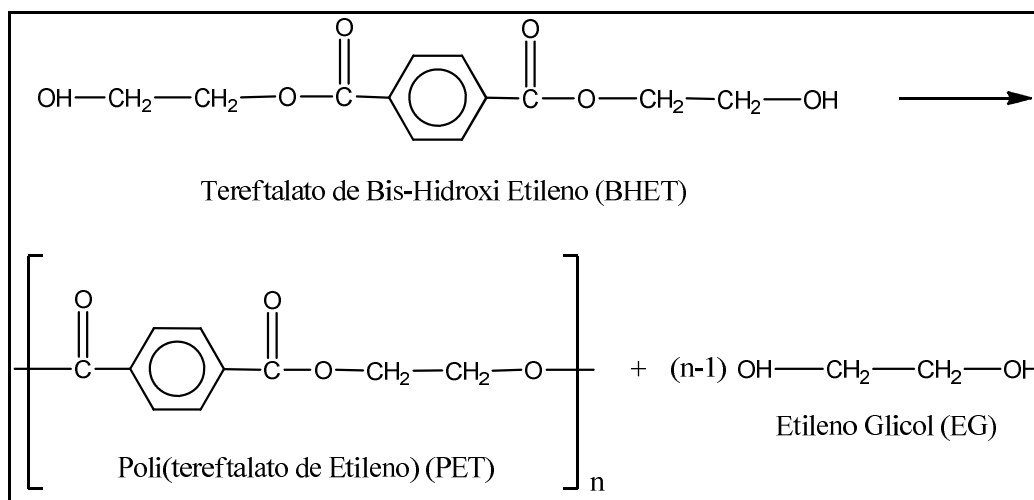


**Figura 7.2:** Rota da esterificação do TPA com o EG para a formação de BHET.

No segundo estágio (policondensação em estado fundido), o BHET e os oligômeros formados na transesterificação do DMT ou na esterificação direta do TPA são polimerizados, conforme representado na Figura 7.3. O equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores por meio da remoção contínua de EG. Caso o EG não seja completamente removido, o equilíbrio químico é estabelecido logo no início da reação e o polímero apresentará baixa massa molar. Inicialmente, esta etapa é realizada com um aumento progressivo da temperatura (de 240 °C para, aproximadamente, 290 °C) e aplicando-se lentamente um vácuo não muito intenso, para evitar arraste dos oligômeros de baixa massa molar junto com o EG removido. Estas condições reacionais são mantidas até que seja atingido um grau de polimerização que é limitado pelo surgimento de efeitos viscosos da massa reacional. Em seguida, a temperatura elevada é mantida e é aplicado um vácuo intenso (abaixo de 5 mmHg), para que a polimerização seja estendida a um maior grau de polimerização. O tempo total de reação, incluindo os dois primeiros estágios, é longo e normalmente varia entre 5 a 10 horas (ODIAN, 2004; OLIVEIRA, 2006; PANG *et al.*, 2006).

A escolha do catalisador é importante para a produção de um PET com boa qualidade. Um bom catalisador deve acelerar da mesma forma as reações de pré-polimerização e de policondensação em estado fundido, deve apresentar boa solubilidade no meio reacional e não deve promover reações laterais. Dois tipos de catalisadores normalmente são utilizados para a primeira e para a segunda etapa. O uso de dois catalisadores é necessário porque cada um deles possui afinidade distinta com o meio reacional. Geralmente, o catalisador da primeira etapa é um acetato de manganês, de zinco, de cálcio, de cobalto ou de magnésio, enquanto que o trióxido de antimônio

(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) normalmente é utilizado na segunda etapa. O catalisador da primeira etapa costuma ser inativado pela adição de um fosfito ou fosfato de alquila, que também previne reações de degradação que conferem cor ao polímero durante a policondensação. Trimetilfosfato, trietilfosfato, trifenilfosfato e ácido fosfórico são amplamente usados como estabilizantes de temperatura (RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1986; ODIAN, 2004; PANG *et al.*, 2006).



**Figura 7.3:** Polimerização do BHET para a formação do PET.

Na policondensação em estado sólido (terceiro e último estágio), o PET é submetido a temperaturas entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ). Esta etapa é feita para produzir PET com elevada massa molar ( $M_n > 30.000 \text{ g/mol}$ ) para poder ser moldado por injeção ou sopro, já que massas molares de apenas  $15.000\text{-}25.000 \text{ g/mol}$  são alcançadas nos processos convencionais de polimerização em estado fundido (PANG *et al.*, 2006). Tipicamente, a policondensação em estado sólido pode ser realizada num reator de leito deslizante ou num reator de leito fluidizado ou ainda em um reator de leito agitado. A alimentação do reator é feita na parte superior com o polímero produzido na policondensação em estado fundido e extrusado na forma de *chip* ou *pellet*. Os *chips* ou *pellets* alimentados no reator formam um leito de partículas, que desce por gravidade com fluxo quase empistonado, e são descarregados na parte inferior do reator. Em contracorrente, um gás de purga (inerte) é introduzido na parte inferior do reator, permeando o leito de *chips* e carreando as moléculas de condensado (EG, água, acetaldeído, *etc.*). A remoção do EG desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação de cadeias poliméricas maiores (MALLON

e RAY, 1998). Em geral, esta etapa é realizada em uma temperatura na faixa de 200 – 250 °C; portanto, inferior à  $T_m$  do PET, mas bem superior à  $T_g$ , por um tempo de reação entre 10 a 30 horas (OLIVEIRA, 2006).

Devido à alta temperatura de fusão (270 °C) e às cadeias poliméricas rígidas, o PET possui boa resistência mecânica, boa tenacidade e boa resistência a solventes. Além de ser utilizado como fibras, o PET é utilizado como plástico, principalmente para fabricação de garrafas de refrigerante e de embalagens para produtos alimentícios, graças à excelente propriedade de barreira a gases. Também é usado em substituição ao aço, alumínio e outros metais na fabricação de peças de automóveis e equipamentos elétricos e eletrônicos. Para essas aplicações, muitas vezes é reforçado com alguma carga, como fibra de vidro ou grafite, para melhorar a resistência e a rigidez. Entretanto, o uso do PET como plástico de engenharia de alguma forma se tornou limitado pela sua alta  $T_m$  e a sua relativamente baixa taxa de cristalização, que resulta em um aumento nos custos de processamento, devido ao longo tempo de moldagem. Este problema pode ser contornado com a adição de um agente nucleante (como MMT, talco, óxido de magnésio ou grafite, por exemplo), que acelera a taxa de cristalização e aumenta a cristalinidade da resina (ODIAN, 2004). Diversos trabalhos reportam o aumento na taxa de cristalização de nanocompósitos de PET com a adição de MMT (OU, 2003a, 2003b; OU *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2006; CALCAGNO *et al.*, 2007). LEITE *et al.* (2011) obtiveram resultados semelhantes para aumento na taxa de cristalização empregando MMTs importadas e argilas bentoníticas nacionais, destacando a vantagem das argilas nacionais apresentarem menor custo.

Em comparação com os outros polímeros, existem poucos estudos relacionados com nanocompósitos da família dos tereftalatos (PET, poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de butileno)) e não foram encontrados trabalhos que estudaram a influência da adição da carga *in situ* na cinética da polimerização.

Nas polimerizações *in situ* para a síntese de nanocompósitos, a adição da argila pode ser feita em diferentes momentos da reação. Os dois momentos mais adequados para a adição são: juntamente com os monômeros ou durante a transição para a policondensação, após a transesterificação ou esterificação (MATAYABAS e TURNER, 2000). KE e YONGPING (2005) adicionaram a MMT junto com os monômeros na polimerização *in situ* do PET/MMT organofílica e obtiveram nanocompósitos esfoliados com melhor propriedade de barreira ao oxigênio do que o PET sem argila. KIM e KIM (2007) misturaram as MMTs *in situ* na etapa da

esterificação do ácido tereftálico e obtiveram nanocompósitos de PET/MMT com melhores propriedades mecânicas e melhores propriedades de barreira à radiação ultravioleta e de barreira a gases. O melhoramento das propriedades de barreira do PET é desejado para a sua aplicação em embalagens de alimentos e de bebidas.

Nanocompósitos de poliésteres, poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de butileno) (PBT) e PET foram preparados por polimerização *in situ* com diferentes concentrações de MMT. Tanto os nanocompósitos quanto os polímeros puros foram processados em forma de fibras e seus desempenhos foram comparados em relação à estabilidade térmica, propriedade mecânica e morfologia. Os autores observaram que a adição de pequenas quantidades de MMT é suficiente para melhorar as propriedades das matrizes poliméricas (CHANG *et al.*, 2003; CHANG e KIM, 2004).

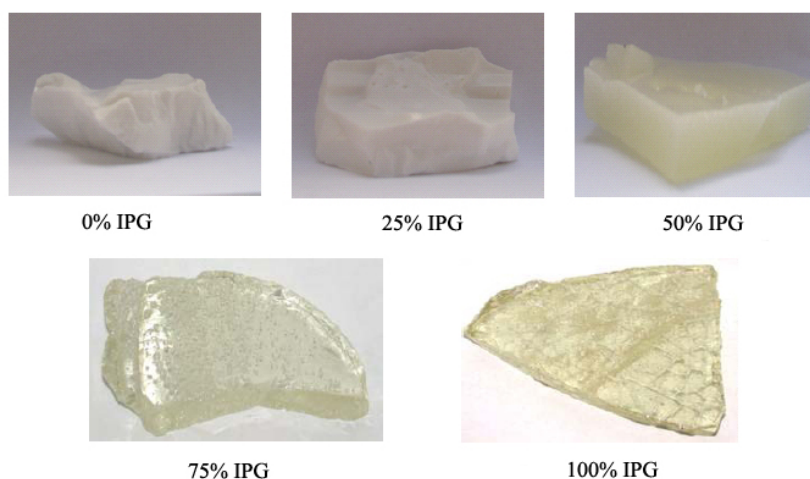
A técnica da intercalação no estado fundido também costuma ser bastante empregada (BANDYOPADHYAY *et al.*, 2007; SÁNCHEZ-SOLÍS *et al.*, 2003; PHANG *et al.*, 2004; DAVIS *et al.*, 2002; CALCAGNO *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2006), já que apresenta como principal vantagem a facilidade de síntese dos compósitos e nanocompósitos. No entanto, como observado por LEITE *et al.* (2010), a elevada temperatura empregada durante a síntese pode degradar o cátion modificador da argila. Os compósitos de PET preparados com as argilas organofílicas apresentaram menor estabilidade térmica do que os preparados com a argila natural devido à degradação dos sais quaternários de amônio durante a etapa de preparação dos compósitos por esta técnica. Para evitar esse problema, XIAO *et al.* (2005) empregaram um modificador orgânico com elevada estabilidade térmica na síntese da MMT organofílica, tornando essa argila adequada para ser utilizada na obtenção de nanocompósitos de PBT/MMT em altas temperaturas.

As duas técnicas foram utilizadas por POSPIECH *et al.* (2007) na síntese de nanocompósitos de PET/MMT. Primeiro, foi realizada a polimerização *in situ* do PET com 20% p/p MMT para a obtenção de nanocompósitos que foram empregados como masterbatch. Em seguida, o masterbatch foi misturado com um PET comercial por intercalação no estado fundido para a obtenção de nanocompósitos finais com 5% p/p MMT. A massa molar de alguns nanocompósitos de PET/MMT organofílica diminuiu e todos os nanocompósitos apresentaram estrutura esfoliada, tanto os sintetizados por polimerização *in situ*, quanto os sintetizados por intercalação no estado fundido.

A copolimerização é outra técnica muito atrativa, empregada para diferenciar as propriedades do PET e superar algumas propriedades indesejáveis. Uma grande

variedade de copoliésteres pode ser obtida a partir da combinação de diferentes monômeros, como o 1,3-propanodiol, o 1,4-butanodiol e o ácido isoftálico, que levam à formação do poli(isoftalato de butileno) e o poli(isoftalato de etileno) (PEI), que possuem menores Tg e cristalinidade. Além disso, copolímeros de PET ganharam interesse comercial ao ser mostrado que a adição de algum outro poliéster, como poli(naftalato de etileno) (PEN) e PEI, tende a melhorar suas propriedades de barreira a gases (PANG *et al.*, 2006).

Um estudo experimental para a formação de um copolímero do PET, via rota da transesterificação do DMT, com a adição de diferentes concentrações de 1,2-propanodiol (IPG), como co-monômero, foi realizado. Os autores mostraram que a incorporação de diferentes concentrações de IPG nas cadeias do PET deslocou a distribuição de massas molares para valores mais elevados, resultando em um aumento da viscosidade intrínseca do polímero final e, conseqüentemente, reduzindo a importância da polimerização em fase sólida para o aumento da massa molar. Além disso, foi observada a redução apreciável da cristalinidade do polímero, devido à presença do grupamento metila na estrutura do IPG incorporado. A Figura 7.4 apresenta amostras do polímero obtido a partir de diferentes concentrações de IPG (PEREIRA *et al.*, 2007).



**Figura 7.4:** Amostras de PET modificado com diferentes concentrações de IPG (PEREIRA *et al.*, 2007).

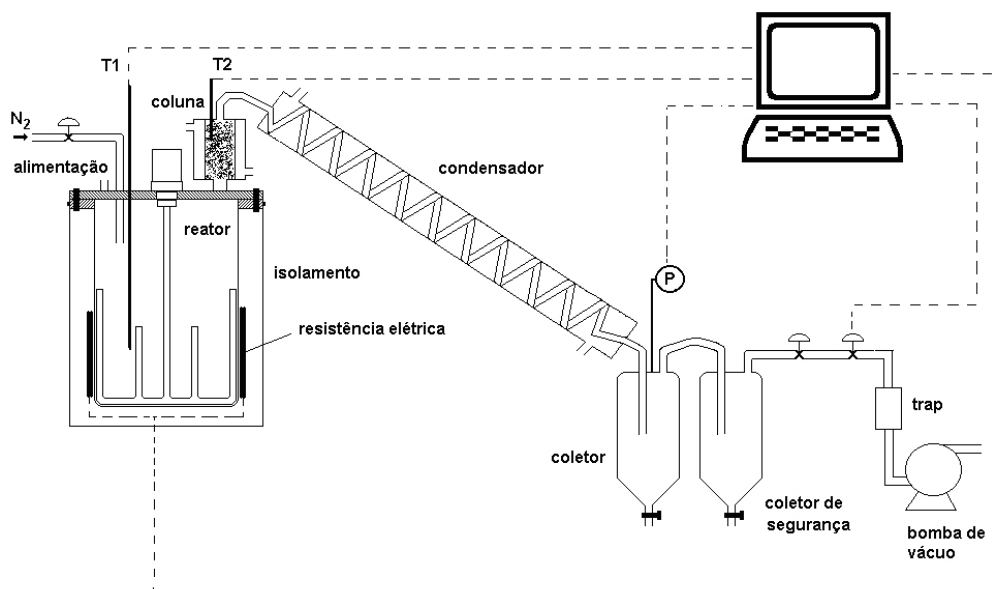
Estes resultados são muito interessantes para o processamento industrial da resina, já que as máquinas de moldagem trabalham com valores mais elevados de

viscosidade intrínseca (daí a necessidade da polimerização em estado sólido). A menor cristalinidade evita os problemas relacionados com as especificações adequadas de transparência durante o ciclo de produção da garrafa.

## 7.2

### Unidade Experimental

A unidade experimental para a realização das polimerizações do poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de propileno) (PEPT) foi montada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE (LMSCP/PEQ/COPPE) com base no esquema representado na Figura 7.5. Esta unidade foi utilizada anteriormente para a síntese de PET e está descrita a seguir conforme apresentado por OLIVEIRA (2006). O sistema foi todo montado em aço inoxidável (Brawsitech) e é constituído por um reator, uma coluna de separação, um condensador e dois copos coletores, conectados nesta ordem.



**Figura 7.5:** Esquema da unidade experimental para a polimerização *in situ* do PEPT (OLIVEIRA 2006).

O reator é separado em tampa e copo. O copo possui capacidade de 1,8 L e apresenta na parte superior um flange com 8 furos para fixação à tampa através de

parafusos. No flange também há um corte para sede (assento) de um anel (*o'ring*) de viton usado na vedação entre o copo e a tampa. Além dos furos de fixação do copo, a tampa possui quatro outras aberturas: uma por onde é feita a alimentação dos reagentes e a retirada de amostras ao longo da reação; uma de entrada de N<sub>2</sub>; uma para acoplar o tubo entre o reator e a coluna e uma central para introduzir a haste de agitação. A vedação na passagem da haste de agitação pela tampa do reator é feita através de um selo mecânico do tipo dupla face com camisa para resfriamento e lubrificação das faces. Um motor equipado com inversor de frequência (WEG) está acoplado à haste de agitação. A configuração do agitador é do tipo âncora. Uma resistência elétrica do tipo coleira circunda o copo do reator e é responsável pelo aquecimento do meio reacional. Envolvendo a resistência elétrica, existe uma camada de isolamento térmico, para evitar perda de calor do sistema.

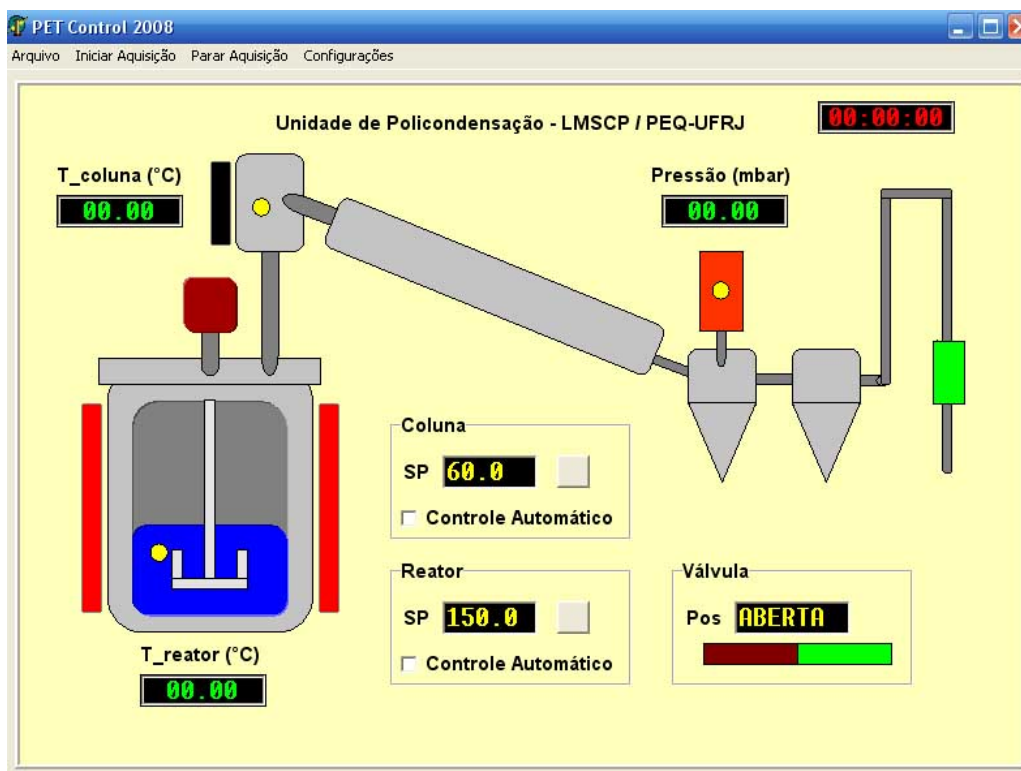
A coluna de separação é recheada com pequenos cortes de tubo de ¼” em aço inoxidável. Na parte inferior, a coluna está conectada ao reator por um tubo de ½”. Na parte superior, a coluna está conectada ao condensador por um tubo de ¼”. A mesma possui ainda na parte superior um pequeno poço para termopar. Resistência elétrica e fita de isolamento térmico envolvem o tubo inferior e o corpo da coluna.

O condensador é do tipo tubo espiralado (comprimento de aproximadamente 4 m) com camisa de resfriamento. Está conectado ao topo da coluna de separação e é disposto em uma inclinação de aproximadamente 45°, para facilitar a descida do condensado. A saída do condensador é conectada ao primeiro dos coletores de condensado.

Os coletores apresentam volume de aproximadamente 300 mL e estão adaptados com válvula de fundo, para a remoção do condensado. O primeiro coletor tem instalado na parte superior um sensor de vácuo do tipo Pirani (BOC Edwards Brasil). Na parte superior do segundo coletor existe uma válvula agulha instalada para regular o fluxo na linha de vácuo. Na sequência, a linha de vácuo possui uma válvula solenóide, para controle do vácuo; um *trap* resfriado sob nitrogênio líquido, para condensar os vapores provenientes do sistema; e uma bomba de vácuo (BOC Edwards Brasil).

Além do sensor de vácuo instalado no primeiro coletor, dois sensores de temperatura (termopar do tipo J - Ecil) estão inseridos em poços internos ao reator e à coluna de separação. O monitoramento da temperatura do reator, da temperatura da coluna e da pressão é feito com tais sensores, ligados a um sistema de aquisição de dados e controle do sistema.

O sistema de aquisição de dados e controle é composto por uma placa de aquisição e uma borneira (ICPDAS). Este sistema é responsável pela comunicação entre o computador e os dispositivos de monitoramento (termopares e sensor de pressão) e controle (resistência elétrica do reator e válvula solenóide). Um programa para aquisição de dados e controle foi desenvolvido em ambiente Borland Delphi 6 (linguagem Object Pascal), como mostra a Figura 7.6. Este programa faz o monitoramento e armazenamento dos sinais adquiridos pelos sensores que estão conectados à borneira e controla a temperatura do reator e a pressão do sistema por meio da emissão de sinais elétricos que atuam, segundo uma lei de controle *on/off*, sobre a resistência elétrica do reator e sobre a válvula solenóide da linha de vácuo.



**Figura 7.6:** Janela do programa implementado para fazer a aquisição de dados e controle da unidade experimental.

A Figura 7.7 apresenta uma imagem da unidade experimental de policondensação descrita previamente.





**Figura 7.7:** Unidade experimental para a polimerização *in situ* do PEPT.

## 7.3

### Materiais

Os reagentes foram utilizados diretamente como recebidos sem purificação adicional, com exceção da água. Os reagentes utilizados foram:

- Montmorilonita sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ), fornecida pela Braskem na forma e qualidade com que é utilizada em planta, usada como carga;
- Montmorilonita modificada por metil octadecil dihidroxietil amônio, fornecida pela Braskem na forma e qualidade com que é utilizada em planta, usada como carga;
- Etileno glicol P.A. (EG), fornecido pela Vetec Química Fina com grau de pureza superior a 99,5%, usado como monômero no estágio de oligomerização e como fluido refrigerante no banho de resfriamento do condensador de refluxo;
- Tereftalato de dimetila (DMT), fornecido pela Spectrum Chemical com grau de pureza superior a 99%, usado como monômero no estágio de oligomerização;
- Propileno glicol P.A. (PG), fornecido pela Vetec Química Fina com grau de pureza superior a 99,5%, usado como monômero no estágio de oligomerização;
- Acetato de manganês, fornecido pela Braskem na forma e qualidade com que é utilizado em planta, usado como catalisador no estágio de oligomerização;

- Nitrogênio gasoso, fornecido pela AGA S/A com 99,9% de pureza, usado para manter a atmosfera inerte nas reações de polimerização.

## 7.4

### Metodologia Experimental

Para a síntese do PEPT por polimerização *in situ* em massa foi empregada a rota química da transesterificação do DMT com EG, sendo que parte do EG foi substituída por PG. A MMT-Na<sup>+</sup> e a MMT-metil foram adicionadas *in situ* no meio reacional.

O plano experimental apresentado na Tabela 7.1 foi proposto para a realização das polimerizações, nas quais a razão molar 2:1 (EG + PG):DMT foi mantida. Foi empregada uma massa de 700 g de DMT, sendo as massas do EG e do PG calculadas a partir da razão molar definida no plano experimental. As argilas foram adicionadas na concentração de 1, 3 e 5% p/p em relação ao monômero DMT. A massa do acetato de manganês foi mantida constante e igual a 0,4270 g. As massas utilizadas dos reagentes na polimerização assim como a metodologia foram baseadas no trabalho de OLIVEIRA (2006).

**Tabela 7.1:** Plano experimental para a síntese do PEPT.

Reação	DMT (mol)	EG (mol)	PG (mol)
1	1	1	1
2	1	2	0
3	1	1,5	0,5
4	1	0,5	1,5
5	1	0	2

A síntese do PEPT envolve três estágios (oligomerização, policondensação em estado fundido e polimerização em estado sólido). As metodologias do 1° e do 2° estágios encontram-se descritas a seguir. Contudo, é importante ressaltar que o 2° estágio não foi realizado. A metodologia foi empregada para polimerizações do poli(tereftalato de etileno) em uma etapa anterior de aprendizagem (PEIXOTO, 2009) e encontra-se descrita abaixo apenas para informação. O 3° estágio também não foi

realizado, pois não havia interesse para o objetivo deste estudo, uma vez que a polimerização em estado sólido é feita visando ao aumento da massa molar do polímero que se encontra formado ao final do 2º estágio.

### **- Estágio 1 – Oligomerização**

Algumas horas antes da reação, o DMT foi pesado e levado à fusão em estufa na temperatura de aproximadamente 150–160 °C. O EG e o PG foram pesados e misturados, e cerca de 80% dessa mistura foi separada para a adição da MMT. A mistura de reagentes contendo a MMT foi vertida no reator e aquecida a 40 °C sob elevada agitação. Após 2 h, a temperatura da resistência do reator foi aumentada para 150 °C, enquanto que a outra parte da mistura do EG com o PG (cerca de 20%) foi aquecida em placa de aquecimento junto com o catalisador da oligomerização (acetato de manganês).

Após a estabilização da temperatura em 150 °C, a velocidade de agitação foi reduzida e o DMT fundido foi adicionado no reator. Em seguida, a temperatura reacional foi elevada para 160 °C e a solução de catalisador foi adicionada, caracterizando o início da reação. Um pequeno fluxo de nitrogênio gasoso foi mantido durante a adição dos reagentes, para garantir a atmosfera do sistema inerte, e ao longo da oligomerização, para facilitar a remoção do condensado (metanol) formado. A temperatura da coluna foi controlada na faixa de 60-70 °C, para garantir que o EG e o PG presentes no vapor fossem condensados e devolvidos ao meio reacional. As reações foram conduzidas sob um perfil de temperatura previamente estabelecido.

Ao longo da reação, amostras de condensado foram retiradas pelo primeiro coletor em intervalos constante de tempo, recolhidas em frascos e pesadas para permitir o acompanhamento da conversão. Quando praticamente não havia a formação de condensado, foi considerado o final da oligomerização. Uma amostra do meio reacional foi retirada no final desta etapa para estudo cinético e caracterização do material.

### **- Estágio 2 – Policondensação em Estado Fundido**

Imediatamente após o término da oligomerização, uma solução de ácido fosfórico (10% p/p em EG) foi adicionada ao meio reacional para desativar o catalisador do primeiro estágio e, após cerca de 10 minutos, o catalisador do segundo estágio

(glicolato de antimônio) foi adicionado no reator na forma de uma solução em EG (2% em peso de antimônio por peso de EG). Ambas as adições foram feitas por meio de seringa de vidro e sob um pequeno fluxo de nitrogênio gasoso.

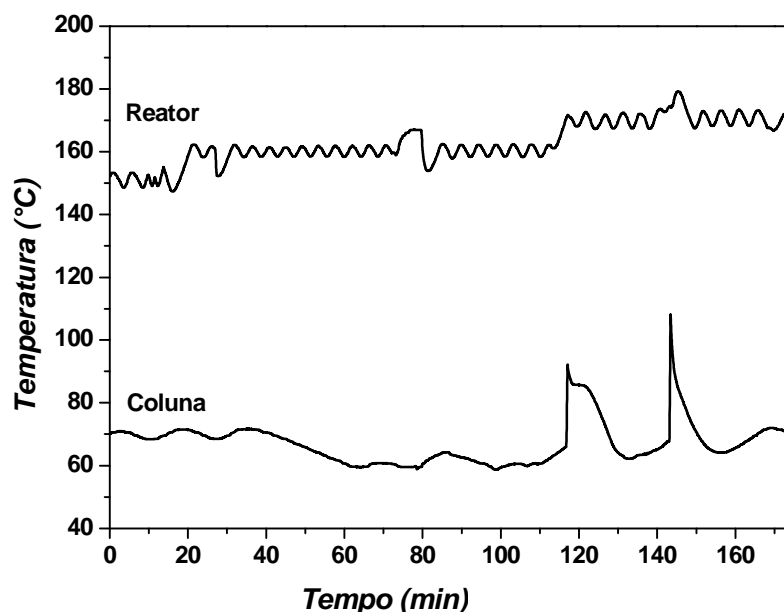
A temperatura reacional foi elevada e, enquanto estabilizava, foi aplicado vácuo no sistema para que o equilíbrio das reações fosse deslocado no sentido do crescimento das cadeias poliméricas e da remoção de condensado (constituído basicamente por EG e PG). Assim, inicialmente foi aplicado um vácuo brando (para evitar o possível arraste de BHET e de oligômeros junto com o EG e o PG, que podem causar obstruções na coluna e no condensador devido à solidificação dos oligômeros arrastados) e ao longo desse estágio foi aplicado um vácuo mais intenso.

Durante esta etapa, o condensado foi removido para permitir o acompanhamento da conversão e amostras do meio reacional foram retiradas para estudo cinético e caracterização do material. Para a retirada das amostras, foi estabelecido um fluxo de nitrogênio de modo a equalizar a pressão do sistema com a pressão ambiente. Quando praticamente não houve a formação de condensado, foi considerado o final da policondensação em estado fundido. O copo do reator foi separado de sua tampa, ainda sob elevadas temperaturas para não solidificar o polímero em seu interior, e o polímero fundido foi vertido em um recipiente de vidro.

## 7.5

### **Resultados e Discussões**

Seguindo o planejamento experimental apresentado na Tabela 7.1, a polimerização com a razão molar 1:1:1 de DMT:EG:PG e com a adição de 3% MMT-metil foi realizada. A temperatura reacional foi sendo aumentada gradualmente; no entanto, ainda no 1º estágio, assim que a temperatura alcançou 190 °C, ocorreu um pico de temperatura na coluna, seguido da obstrução desta, levando à interrupção da polimerização. Assim, outra polimerização com a mesma razão molar dos reagentes e a mesma concentração de MMT-metil foi realizada. A evolução das temperaturas do reator e da coluna durante a polimerização se encontram registrados graficamente na Figura 7.8. Os picos de temperatura na coluna refletem o aumento pronunciado da quantidade de condensado produzido no reator.



**Figura 7.8:** Dados das temperaturas do reator e da coluna coletados durante a polimerização com a adição *in situ* de 3% MMT-metil.

O DMT foi adicionado no reator a 150 °C e, em seguida, a temperatura foi elevada para 160 °C. É possível observar no gráfico da Figura 7.8 que, logo após a adição do catalisador em aproximadamente 30 min de reação, a temperatura da coluna diminui e estabiliza em 60 °C caracterizando a condensação e remoção do metanol do sistema, o que indica o andamento da polimerização. Um pouco antes de 120 minutos de reação, a temperatura do meio reacional foi elevada, sendo acompanhada pelo aumento gradual da temperatura da coluna. Porém, assim que a temperatura do meio atingiu 170 °C a coluna apresentou um pico de temperatura, alcançando mais de 90 °C. Durante os 20 minutos em que a temperatura permaneceu em 170 °C, uma massa desprezível de metanol foi coletada, indicando que a conversão da polimerização havia sido interrompida. Em uma tentativa de retomar o andamento da polimerização, a temperatura foi elevada para 180 °C. No entanto, antes mesmo do meio reacional atingir a temperatura programada, um novo pico fez a temperatura da coluna alcançar 110 °C, comprovando que a MMT estava impedindo o andamento da reação e a cada vez que a temperatura reacional foi elevada para acelerar o andamento da polimerização, a mistura reacional foi arrastada alcançando a coluna e causando os picos de temperatura. Além da coluna, a mistura reacional atingiu as demais aberturas do reator promovendo o entupimento destas. Assim, a polimerização foi interrompida antes do término do 1°

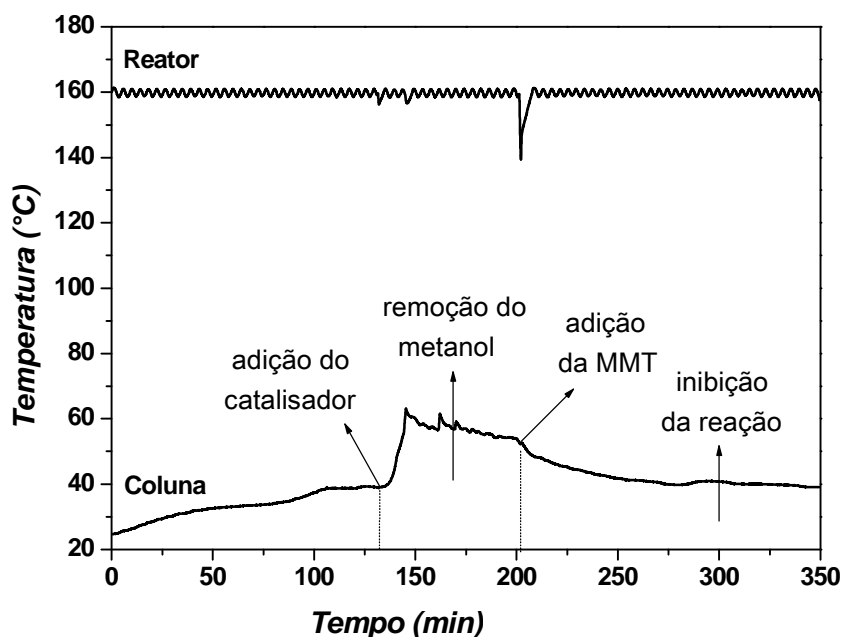
estágio e a mistura polimérica foi recolhida em um recipiente de vidro. Como mostra a Figura 7.9, apesar da reação ter sido incompleta, a MMT-metil encontra-se homogeneamente dispersa na mistura polimérica. A Figura 7.9 mostra que a MMT-metil não se dispersa eficientemente na mistura reacional, formando grumos. Apesar disso, é inequívoco o efeito inibidor que a MMT-metil causa no meio reacional, possivelmente por causa da existência de hidroxilas livres.



**Figura 7.9:** MMT-metil homogeneamente dispersa na mistura oligomérica obtida após polimerização incompleta.

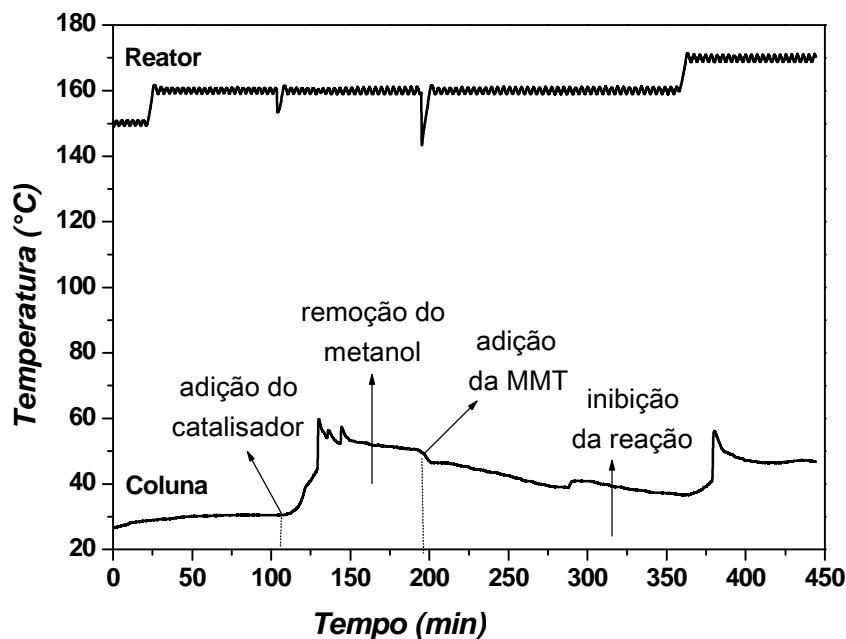
Devido ao resultado obtido com a adição *in situ* da MMT-metil, o planejamento experimental foi interrompido e foi realizada uma reação para comprovar a influência da MMT-metil sobre a conversão da polimerização. A razão molar 1:1:1 de DMT:EG:PG e a concentração de 3% MMT-metil foram mantidas e a metodologia experimental foi seguida, porém a MMT-metil não foi adicionada ao sistema desde o início da reação. Os registros das temperaturas do reator e da coluna durante a reação encontram-se graficamente representados na Figura 7.10. O DMT foi adicionado no reator contendo EG e PG e a mistura foi mantida aquecida a 160 °C sem a presença do catalisador durante algum tempo para mostrar que não ocorre a conversão da reação. Após cerca de 130 min, o catalisador foi adicionado e logo em seguida foi observado o aumento da temperatura da coluna, indicando a remoção do metanol formado como subproduto da reação entre os monômeros DMT, EG e PG. O andamento da polimerização foi acompanhado durante algum tempo (cerca de 1 hora) para verificar o comportamento da reação. Em 200 min, a MMT-metil foi adicionada *in situ* e

imediatamente é observada a interrupção da remoção do metanol, indicando que a reação foi interrompida antes do final do 1º estágio da polimerização.



**Figura 7.10:** Dados de temperatura do reator e da coluna coletados durante a reação com a adição posterior do catalisador e de 3% MMT-metil.

Uma polimerização seguindo as mesmas características descritas acima (adição posterior de catalisador e da MMT *in situ*) foi realizada para verificar se a MMT- $\text{Na}^+$  exercia a mesma influência sobre o andamento da polimerização. Os dados de temperatura do reator e da coluna coletados durante a reação estão mostrados no gráfico da Figura 7.11, que apresenta o perfil da temperatura da coluna semelhante ao perfil observado na Figura 7.10. Após 100 minutos sem os monômeros reagirem, o catalisador foi adicionado, dando início à polimerização. Em 200 min, a MMT- $\text{Na}^+$  foi adicionada *in situ* ao meio reacional e também foi observada a interrupção imediata da conversão da polimerização. Ainda assim, o aquecimento permaneceu ligado para verificar se após algum tempo o sistema voltaria a reagir. Como não foi observada nenhuma evidência de que a polimerização recomeçaria, a temperatura do meio foi elevada para 170 °C, na tentativa de forçar a reação entre os reagentes. Assim como observado com a adição da MMT-metil na Figura 7.8, o aumento na temperatura reacional causou um pico de temperatura na coluna. No entanto, como a temperatura da coluna não se encontrava tão alta quanto na polimerização com a adição da MMT-metil, o pico não foi tão intenso.



**Figura 7.11:** Dados de temperatura do reator e da coluna coletados durante a reação com a adição posterior do catalisador e de 3% MMT-Na<sup>+</sup>.

Uma vez que as polimerizações *in situ* do PEPT apresentadas nesse capítulo foram interrompidas ainda durante a realização do 1º estágio, os materiais poliméricos obtidos consistiram em uma mistura de oligômeros saturada com monômeros não reagidos, de maneira que a caracterização desses materiais não seria adequada para a avaliação das propriedades finais.

## 7.6

### Conclusões

Efeitos evidentes da influência da MMT-Na<sup>+</sup> e da MMT-metil sobre a cinética da polimerização do PEPT foram observados. Tentativas de aumentar a temperatura reacional durante a polimerização *in situ* causaram o refluxo do meio reacional, indicando que a MMT-metil estava impedindo o andamento da reação. Polimerizações realizadas com a adição *in situ* das argilas durante a reação comprovaram que a presença da MMT-metil e da MMT-Na<sup>+</sup> inibe o andamento da polimerização assim que são adicionadas ao meio. O efeito inibitório das argilas está possivelmente relacionado à



existência de hidroxilas livres, que podem reagir com o monômero e os oligômeros formados. O material polimérico não foi caracterizado por se tratar de uma mistura de oligômeros com monômeros não reagidos, de forma que a caracterização desses materiais não seria adequada para a avaliação das propriedades finais.

## 7.7

### Referências Bibliográficas

- BANDYOPADHYAY, J., SINHA RAY, S., BOUSMINA, M., 2007, “Thermal and Thermo-mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 13, n. 4, pp. 614-623.
- CALCAGNO, C.I.W., MARIANI, C.M., TEIXEIRA, S.R., MAULER, R.S., 2007, “The Effect of Organic Modifier of the Clay on Morphology and Crystallization Properties of PET Nanocomposites”, *Polymer*, v. 48, pp. 966-974.
- CHANG, J.H., AN, Y.K., KIM, S.J., IM, S., 2003, “Poly(butylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Prepared by *In Situ* Interlayer Polymerization and Its Fiber (II)”, *Polymer*, v. 44, pp. 5655-5661.
- CHANG, J.H., KIM, S.J., IM, S., 2004, “Poly(trimethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers by *In Situ* Intercalation Polymerization: Thermo-Mechanical Properties and Morphology (I)”, *Polymer*, v. 45, pp. 5171-5181.
- DAVIS, C.H., MATHIAS, L.J., GILMAN, J.W., SCHIRALDI, D.A., SHIELDS, J.R., TRULOVE, P., SUTTO, T.E., DELONG, H.C., 2002, “Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 40, pp. 2661–2666.

- KANG, C., LEE, B.C., IHM, D.W., 1996, “Modeling of Semibatch Direct Esterification Reactor for Poly(ethylene terephthalate) Synthesis”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 60, pp. 2007-2015.
- KE, Z., YONGPING, B., 2005, “Improve the Gas Barrier Property of PET Film With Montmorillonite by *In Situ* Interlayer Polymerization”, *Materials Letters*, v. 59, pp. 3348 – 3351.
- KIM, S.H., KIM, S.C., 2007, “Synthesis and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites by *In Situ* Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, pp. 1262–1271.
- LEITE, I.F., MALTA, O.L., RAPOSO, C.M., CANEDO, L.E., CARVALHO, L.H., SILVA, S.M.L., 2011, “Efeito de Diferentes Tipos de Argilas e Modificadores Orgânicos na Morfologia e Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PET”, *Polímeros*, v. 21, n. 3, pp. 195-203.
- LEITE, I.F., RAPOSO, C.M.O., MALTA, O.L.M., SILVA, S.M.L., 2010, “Efeito do Tipo e do Teor de Argila na Estabilidade Térmica de Compósitos de PET”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.5.3, pp. 05-11.
- MALLON, F.K., RAY, W.H., 1998, “Modeling of Solid-State Polycondensation. II. Reactor Design Issues”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, pp. 1775-1788.
- MATAYABAS, J.C., TURNER, S.R., 2000, “Nanocomposite Technology for Enhancing the Gas Barrier of Polyethylene Terephthalate”. In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed, capítulo 11, Chichester, John Wiley and Sons.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New York, John Wiley & Sons.

- OLIVEIRA, J. A., 2006, *Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OU, C.F., 2003a, “Crystallization Behavior and Thermal Stability of Poly(trimethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, pp. 2902-2910.
- OU, C.F., 2003b, “Nanocomposites of Poly(trimethylene terephthalate) with Organoclay”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 3315-3322.
- OU, C.F., HO, M.T., LIN, J.R., 2004, “Synthesis and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites with Organoclay”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 140-145.
- PANG, K., KOTEK, R., TONELLI, A., 2006, “Review of Conventional and Novel Polymerization Processes for Polyesters”, *Progress in Polymer Science*, v. 31, pp. 1009–1037.
- PEIXOTO, L.S., 2009, *Preparação De Nanocompósitos Poliméricos In Situ*, Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PEREIRA, V.L., OLIVEIRA, J.A., MELO, R.L.F.V., PINTO, J.C., 2007, “Estudo Experimental da Polimerização do Poli(tereftalato de etileno) (PET) na Presença de 1,2-Propanodiol (Isopropileno Glicol) (IPG)”. In: *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campina Grande-PB.
- PHANG, I.Y., PRAMODA, K., LIU, T., HE, C., 2004, “Crystallization and Melting Behavior of Polyester/Clay Nanocomposites”, *Polymer International*, v. 53, pp. 1282–1289.

- POSPIECH, D., KORWITZ, A., KOMBER, H., VOIGT, D., JEHNICHEN, D., MÜLLER, J., JANKE, A., HOFFMANN, T., KRETZSCHMAR, B., 2007, “*In Situ* Synthesis of Poly(Ethylene Terephthalate)/Layered Silicate Nanocomposites By Polycondensation”, *High Performance Polymers*, v. 19, pp. 565–580.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R.A., 1986, “Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics And Transport Properties”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2197-2214.
- SÁNCHEZ-SOLÍS, A., GARCIA-REJON. A., MANERO, O., 2003, “Production of Nanocomposites of PET-Montmorillonite Clay by an Extrusion Process”, *Macromolecular Symposia*, v. 192, pp. 281-292.
- WANG, Y., GAO, J., MA, Y., AGARWAL, U.S., 2006, “Study on Mechanical Properties, Thermal Stability and Crystallization Behavior of PET/MMT Nanocomposites”, *Composites: Part B*, v. 37, pp. 399–407.
- XIAO, J., HU, Y., WANG, Z., TANG, Y., CHEN, Z., FAN, W., 2005, “Preparation and Characterization of Poly(Butylene Terephthalate) Nanocomposites from Thermally Stable Organic-Modified Montmorillonite”, *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 1030–1035.

## 8

# Conclusões e Sugestões

### 8.1

#### Conclusões Finais

A influência da adição de sais inorgânicos ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  e HAp) e de argilas (MMT- $\text{Na}^+$ , MMT-metil, MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil) sobre a cinética da polimerização *in situ* em suspensão e em miniemulsão e da policondensação foi verificada.

A adição *in situ* dos sais inorgânicos não influenciou o comportamento cinético (conversão e propriedades moleculares) da polimerização do estireno, a morfologia final das partículas nem as propriedades térmicas dos compósitos de PS formados. Este é um resultado positivo, uma vez que estas cargas são empregadas como parte das formulações de materiais para aplicações biomédicas e a alteração da cinética da polimerização poderia acarretar modificações indesejadas nos polímeros empregados nessas formulações, o que exigiria o ajuste das receitas para não comprometer o desempenho do produto final.

De forma oposta, as MMTs modificaram o comportamento cinético de todos os sistemas estudados (polimerização em suspensão do MMA e do estireno, polimerização em miniemulsão e policondensação).

Na polimerização em suspensão do estireno, a adição *in situ* da MMT- $\text{Na}^+$  e da MMT-metil afetou o desempenho cinético, acelerando a conversão da polimerização. Esse efeito parece ser controlado pelo efeito gel, resultante do aumento de viscosidade do meio. As propriedades moleculares e térmicas permaneceram equivalentes às propriedades do PS sem a adição de carga. A morfologia das partículas de PS foi

completamente modificada na presença da MMT, sendo obtidas partículas com a morfologia irregular e fragmentadas. As poucas partículas esféricas obtidas com a adição de 3 e 5% MMT-Na<sup>+</sup> apresentaram tamanhos muito menores do que as partículas de PS sem carga.

Na polimerização em suspensão do MMA, a adição da MMT-dimetil e da MMT-octadecil *in situ* causou aceleração da polimerização, levando ao adiantamento do efeito gel, enquanto que a MMT-trimetil causou a diminuição da conversão da polimerização. Além de interferir na conversão, as propriedades moleculares e térmicas dos PMMAs foram modificadas, enquanto que mudanças nas propriedades morfológicas foram observadas apenas nos sistemas nos quais a viscosidade do meio reacional aumentou muito, levando à formação de partículas de PMMA alongadas.

A cinética das polimerizações em miniemulsão do MMA foi modificada com a adição *in situ* das argilas MMT-dimetil, MMT-trimetil e MMT-octadecil, sendo alcançado até 15% de aumento na conversão do PMMA com MMT-dimetil e uma redução de 23% na conversão com a adição de 1% MMT-trimetil. A MMT-octadecil parece ter desestabilizado o sistema, provavelmente devido à presença de partículas de argila sobre a superfície das partículas de PMMA. As propriedades moleculares foram alteradas, sendo obtidos valores maiores e valores menores para Mw quando comparado ao polímero puro, assim como as propriedades térmicas, sendo obtidos maiores valores de Tg para os PMMAs/MMTs.

Na reação de policondensação do PEPT, a adição *in situ* da MMT-metil e da MMT-Na<sup>+</sup> inibiu o andamento da polimerização assim que foram adicionadas ao meio. Como as polimerizações foram interrompidas ainda durante a realização do 1º estágio, a massa polimérica formada não foi caracterizada.

Por tudo isso, é possível concluir que a adição *in situ* de pequenas concentrações de MMT-Na<sup>+</sup> e de MMT organofílica já é suficiente para modificar a cinética das polimerizações nos diferentes sistemas reacionais estudados nesta tese. Esses resultados são extremamente relevantes porque mostram que a incorporação de argilas para a formação de compósitos e nanocompósitos em diferentes sistemas pode requerer a modificação significativa de procedimentos e protocolos operacionais, não constituindo uma mudança trivial de processo.

## 8.2

### Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros é sugerida a organofilização da MMT- $\text{Na}^+$  usando cátions de sais de amônio quaternário contendo cadeias alquílicas com grupamentos similares ao dos monômeros. Desta forma, espera-se que haja uma grande interação entre as matrizes poliméricas e as MMTs, levando a diferentes resultados sobre a influência das cargas sobre a cinética da polimerização.

Sugere-se ainda o estudo da adição de cargas *in situ* na polimerização em miniemulsão do estireno para investigação da cinética e para comparação com os resultados obtidos para a polimerização em suspensão do estireno, uma vez que a adição da MMT casou efeitos distintos nas polimerizações em suspensão e em miniemulsão do MMA, apesar da cinética de reação desses sistemas reacionais serem iguais.

Pode-se realizar um estudo para a investigação do efeito observado no índice de polidispersão (IP) dos polímeros obtidos com a adição *in situ* da MMT- $\text{Na}^+$  na polimerização em suspensão do estireno, com o objetivo de entender o mecanismo que leva à obtenção de valores de IP menores do que 1,5 (menor valor que polimerizações radicalares clássicas podem apresentar).

As propriedades mecânicas dos compósitos e nanocompósitos podem ser determinadas para verificar se houve aperfeiçoamento em relação às propriedades dos polímeros obtidos sem a adição de carga. Adicionalmente, pode-se tentar correlacionar as propriedades mecânicas com as demais propriedades (moleculares, térmicas, morfológicas) apresentadas neste trabalho.

Outro estudo relevante é modificar a formulação das polimerizações e as condições operacionais de modo a compensar as mudanças pronunciadas das propriedades dos polímeros obtidos e, conseqüentemente, não comprometer o desempenho dos materiais finais.

# Apêndice A

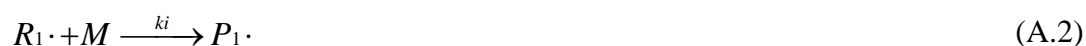
## Mecanismos Cinéticos

### Polimerização Via Radicais Livres

A cinética da polimerização via radicais livres consiste pelo menos de três etapas que ocorrem sucessiva e/ou simultaneamente: a iniciação, a propagação e a terminação. No entanto, o mecanismo pode apresentar muitas reações laterais, como as reações de transferência de cadeia e inibição, por exemplo.

A iniciação se caracteriza pela formação de radicais livres (centros ativos) a partir da decomposição do iniciador. A iniciação pode ser provocada por agentes físicos (calor, radiações ultravioleta, raios  $\gamma$  e raios X) ou por agentes químicos (peróxidos e azonitrilas), sendo a iniciação química a mais comum (KIPARISSIDES, 1996). Para que os centros ativos sejam eficientes como iniciadores, é essencial que apresentem estabilidade química adequada à temperatura de reação. A solubilidade do iniciador no meio em que se processa a reação é fundamental para a sua escolha (MANO e MENDES, 1999).

A etapa de iniciação normalmente envolve duas reações. A primeira é a decomposição de um iniciador  $I$ , de modo a formar um par de centros ativos. Neste caso, os centros ativos são radicais livres  $R_1\cdot$ . A segunda parte da iniciação envolve a adição do radical  $R_1\cdot$  a uma molécula de monômero  $M$  para a obtenção do radical iniciador de cadeia  $P_1\cdot$ . As Equações A.1 e A.2 representam a etapa de iniciação.





onde  $kd$  é a constante de decomposição do iniciador e  $ki$  é a constante de iniciação. Entretanto, com relação à Equação A.1, dos radicais  $R_1\cdot$  gerados, nem todos iniciam de fato uma nova cadeia polimérica, pois diversas reações paralelas podem ocorrer antes que isso aconteça (ODIAN, 2004).

A etapa de propagação, que ocorre logo após a etapa de iniciação, pode ser considerada a fase mais importante em uma polimerização via radicais livres. Esta etapa ocorre muito rapidamente e consiste no crescimento de  $P_1\cdot$  pelas sucessivas adições de moléculas de monômero (centenas e talvez milhares) para formar longas cadeias poliméricas. Cada adição cria um novo radical que possui a mesma identidade química do radical anterior, exceto pelo fato de ser maior por uma unidade de monômero. A propagação pode ser representada pela Equação A.3:



onde  $kp$  é a constante de propagação.

A etapa de terminação é a fase final de crescimento de uma cadeia polimérica. A desativação da cadeia propagante, contendo o centro ativo, pode ser conseguida por intermédio de reações com espécies químicas ativas ou inertes, ocasionando o término do crescimento. Assim, para a obtenção de massas molares elevadas, é essencial que não haja excesso de centros ativos no meio reacional (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004).

Quando o centro ativo de uma cadeia em crescimento é transferido para uma molécula de monômero, solvente, impureza ou polímero inativo, o processo é conhecido como transferência de cadeia. No caso da transferência de cadeia para o polímero, o centro ativo pode ser gerado em qualquer ponto da molécula, podendo gerar ramificações. É importante ressaltar que essas reações nem sempre são indesejadas, podendo ser extremamente importantes, dependendo das propriedades finais que se deseja no polímero. Quando ocorre a transferência de cadeia para o polímero, por exemplo, tem-se um aumento da massa molar da cadeia, o que muitas vezes é desejado no processo. Por outro lado, o radical transferido para um dos carbonos situados no meio da cadeia principal origina ramificações na molécula, o que pode causar um

decréscimo da cristalinidade do polímero As Equações A.4 e A.5 representam reações de transferência de cadeia:



onde  $ktr$  é a constante de transferência de cadeia;  $ka$  é a constante envolvida no crescimento de uma nova cadeia;  $XA$  pode representar o monômero, o polímero, o iniciador, o solvente ou outra substância qualquer e  $X$  representa o átomo ou espécie transferida. Dependendo dos valores das constantes cinéticas  $ktr$  e  $ka$  em relação ao valor da constante  $kp$  de propagação do radical original, a reação de polimerização pode ser afetada de diferentes formas. Se  $ka$  é baixo, por exemplo,  $XA$  é chamado de inibidor. Se  $ktr$  e  $ka$  são elevados,  $XA$  é usualmente chamado de modificador (ODIAN, 2004).

A terminação com a extinção dos centros ativos ocorre pela reação bimolecular entre os radicais. Dois radicais reagem entre si pela combinação ou pelo desproporcionamento. Quando a interrupção do crescimento é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia para outra em crescimento, saturando uma extremidade e criando uma dupla ligação na extremidade da outra, o processo chama-se desproporcionamento. Isto resulta na formação de duas moléculas poliméricas, uma saturada e uma insaturada. Quando é causada pela reação de dois centros ativos, o processo é chamado de combinação (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004). As terminações por combinação e por desproporcionamento se encontram representadas pelas Equações A.6 e A.7, respectivamente:



onde  $ktc$  e  $ktd$  são as constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento, respectivamente;  $D$  representa o polímero morto.

O termo polímero morto significa o término do crescimento da cadeia em propagação. A reação de propagação poderia ocorrer infinitamente até que todo o

monômero em um sistema reacional fosse totalmente consumido, se não houvesse a forte tendência em ocorrer a terminação (ODIAN, 2004).

## **Policondensação**

O mecanismo cinético para a reação entre DMT e EG inclui três reações principais: troca de ésteres, transesterificação e policondensação. Estas reações podem ser descritas, em relação às espécies moleculares, conforme apresentado abaixo (BARANDIARAN e ASÚA, 1990; LEI e CHOI, 1993; LÓPEZ e LE ROUX, 2001; OLIVEIRA, 2006):

### Troca de ésteres



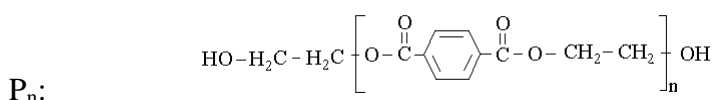
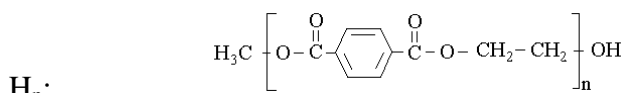
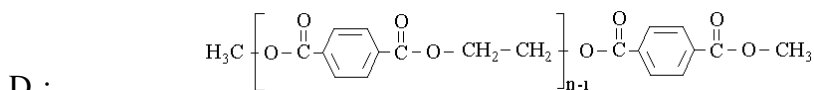
### Transesterificação



Policondensação



No mecanismo cinético acima,  $D_n$ ,  $H_n$  e  $P_n$  são definidos como:

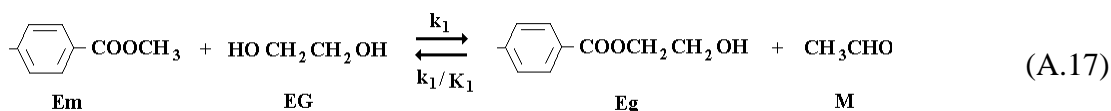


onde  $D_1$  é a molécula de DMT,  $H_1$  é o MHET (tereftalato de metil hidroxietil) e  $P_1$  é o BHET (tereftalato de bis-hidroxi etileno). O índice  $n$  representa o tamanho das cadeias para as espécies  $D_n$ ,  $H_n$  e  $P_n$  e, em tese, poderia alcançar valores elevados.  $M$  denota o metanol formado,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são as constantes cinéticas das reações no sentido direto e  $k_1'$ ,  $k_2'$  e  $k_3'$  representam as constantes cinéticas das reações reversas. Os números multiplicando as constantes cinéticas indicam a reatividade ou o número de possibilidades com que as espécies podem reagir (OLIVEIRA, 2006).

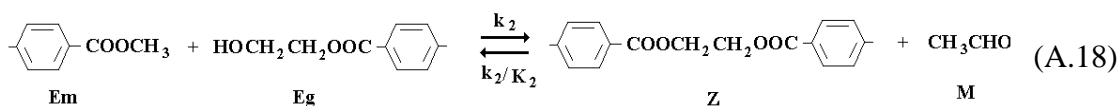
Muitos trabalhos reportados na literatura também têm estudado a cinética das reações de troca de ésteres, de transesterificação e de policondensação em termos dos grupos funcionais terminais (BARANDIARAN e ASÚA, 1990; LEI e CHOI, 1993;

RAVINDRANATH e MASHEKAR, 1986). Um esquema cinético das etapas dadas pelas Equações A.8 a A.16, usando a abordagem dos grupos funcionais terminais, é apresentado abaixo:

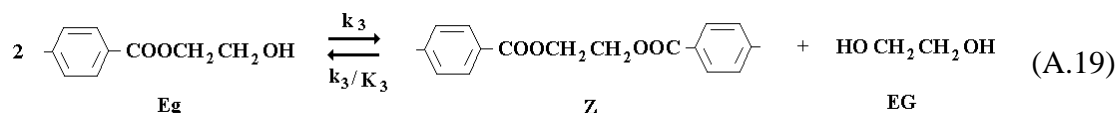
### Troca de ésteres



### Transesterificação



### Policondensação



onde Em representa as cadeias com grupos funcionais terminais do tipo éster metílico, Eg representa as cadeias com grupos funcionais terminais do tipo éster hidroxietílico e Z representa as cadeias com os grupos funcionais diéster de etileno.

## Referências Bibliográficas

BARANDIARAN, M.J., ASÚA, J.M., 1990, "Analysis of Oligomerization in the Reaction of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Polymer*, v. 31, pp. 1352-1360.

- KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637-1659.
- LEI, G., CHOI, K.Y., 1993, "Experimental and Modeling Studies on Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol in a Continuous Stirred Tank Reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp. 800-808.
- LÓPEZ, G.C., LE ROUX, G.C., 2001, "Metodologia Experimental para a Análise de Processos de Policondensação em Batelada". In: *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 1684-1687, Gramado-RS.
- MANO, E.B., MENDES, L.C., 1999, *Introdução a Polímeros*, 2 ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New York, John Wiley & Sons.
- OLIVEIRA, J. A., 2006, *Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R.A., 1986, "Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics And Transport Properties", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2197-2214.

## Apêndice B

### Propriedades dos Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos contendo apenas uma pequena quantidade de argila (menores que 5% p/p) apresentam, frequentemente, melhores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, entre outras, quando comparados aos polímeros puros. A principal razão para a melhoria das propriedades é a forte interação interfacial entre a matriz e a carga, que não é encontrada nos compósitos convencionais.

#### Propriedades Mecânicas

Uma das principais razões para a adição de cargas em polímeros é para melhorar seu desempenho mecânico. O aumento no módulo de elasticidade e na resistência do nanocompósito com a adição de uma pequena concentração de carga ocorre devido à boa dispersão da carga na matriz polimérica, à forte interação da carga com a matriz (por causa da elevada área específica da carga) e à elevada razão de aspecto, no caso da montmorilonita (MMT). Quando o nanocompósito se encontra sob impacto, devido às fortes interações física e química com a matriz, a carga é capaz de resistir e de transferir a força recebida, levando à dispersão da energia de impacto para as adjacências da matriz. Contudo, com a adição de uma grande concentração de carga, a sua dispersão não é homogênea e, conseqüentemente, a resistência e o módulo de elasticidade diminuem (WANG *et al.*, 2006).

YILMAZER e OZDEN (2006) avaliaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de poli(estireno)/MMT (PS/MMT) obtidos por intercalação em estado fundido e por polimerização *in situ*. Em todos os casos foi observado uma melhoria das propriedades até uma determinada concentração de MMT, havendo degradação das propriedades para concentrações de MMT mais elevadas. De um modo geral, os

nanocompósitos de PS/MMT obtidos por polimerização *in situ* apresentaram os maiores aumentos na resistência à tensão, no módulo de elasticidade, na tensão à ruptura e na resistência ao impacto do que os nanocompósitos de PS/MMT obtidos por intercalação em estado fundido.

WANG *et al.* (2006) observaram que os nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET/MMT) apresentaram melhores propriedades mecânicas para uma concentração de apenas 1% p/p de MMT. Quando foi empregada uma concentração de MMT de 3% p/p ou maior, as propriedades de resistência à tensão, resistência ao impacto e alongação na ruptura apresentaram valores menores do que as propriedades do PET puro. Já KIM e KIM (2007) observaram um aumento de 75-89% na resistência à tensão de nanocompósitos de PET/MMT quando comparados com PET puro, comprovando o aumento nas propriedades dos nanocompósitos.

## **Estabilidade Térmica**

A estabilidade térmica de um material normalmente é estudada pela análise termogravimétrica (TGA), em que a perda de massa da amostra, devido à volatilização de produtos degradados, é monitorada em função de uma rampa de temperatura. Quando o aquecimento ocorre sob um fluxo de gás inerte (como o nitrogênio e o hélio), uma degradação não-oxidativa ocorre, enquanto que o uso de ar ou oxigênio permite a degradação oxidativa das amostras. Normalmente, a incorporação de argila na matriz polimérica aumenta a estabilidade térmica, pois esta age como um isolante e como uma barreira ao transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

O primeiro indício de aumento na estabilidade térmica em nanocompósitos surgiu no trabalho de BLUMSTEIN (1965) que estudou a estabilidade térmica de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) obtidos por polimerização via radicais livres do metacrilato de metila (MMA) intercalado na MMT (10% p/p). O autor mostrou que o PMMA intercalado entre as galerias da MMT resistiu à degradação térmica sob condições em que degradaria completamente o PMMA puro, e que tanto o PMMA linear quanto o reticulado intercalados entre as camadas da MMT apresentaram temperatura de decomposição 40-50 °C superior à temperatura do PMMA puro.



BLUMSTEIN (1965) propôs que a estabilidade do nanocompósito de PMMA ocorre devido à restrita mobilidade térmica do PMMA nas galerias da MMT.

O aumento na estabilidade térmica de alguns nanocompósitos pode ser limitado pela baixa estabilidade térmica dos íons de amônio quaternário empregados na organofilização da argila. Isto foi observado nos nanocompósitos de poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), em que a argila foi degradada mais rapidamente do que a matriz polimérica. Pode-se acrescentar que o fato de serem empregadas elevadas cargas de MMT contribuiu para a diminuição da estabilidade térmica, já que o excesso de carga aumenta a tendência de aglomeração. A estabilidade térmica dos nanocompósitos está relacionada com a concentração utilizada de carga e com o seu grau de dispersão na matriz (OU, 2003a, 2003b; OU *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2006; CHANG *et al.*, 2003; UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004).

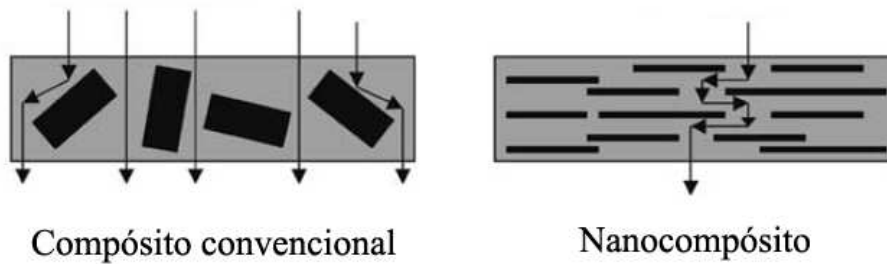
Nanocompósitos de PS com apenas 1% p/p de MMT apresentaram um aumento de 35 °C na temperatura de degradação, em comparação com PS puro (UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004). Para uma carga de 10% p/p de MMT, apresentaram aumentos de 70 °C e de 110 °C na temperatura de degradação em comparação com PS puro, quando analisados sob atmosfera de ar e de nitrogênio, respectivamente (QI *et al.*, 2005).

## **Barreira a Gases**

A reduzida permeabilidade a gases e a líquidos dos nanocompósitos poliméricos os torna materiais atrativos para uso em filmes e membranas. Materiais lamelares aumentam a propriedade de barreira; ou seja, reduzem a permeabilidade dos polímeros, de acordo com o modelo de caminho tortuoso desenvolvido por NIELSEN (1967), no qual as camadas da argila obstruem a passagem dos gases através da matriz polimérica. Para atravessar a membrana, a molécula de gás é forçada a seguir um caminho tortuoso através da matriz polimérica, como ilustrado na Figura B.1, contornando as camadas da argila e, assim, aumentando o percurso do caminho efetivo para a difusão (GIANNELIS, 1996). O aumento na barreira a gases é descrito pelo modelo de caminho tortuoso como uma função da fração volumétrica das camadas ( $\phi$ ) e da razão de aspecto das camadas ( $\alpha$ ), na qual as maiores razões de aspecto acarretam maiores aumentos na barreira, de acordo com a seguinte equação para a permeabilidade:

$$P_{nanocompósito} = \frac{(1-\phi)P_{matriz}}{1 + \frac{\alpha\phi}{2}} \quad (\text{B.1})$$

onde  $P_{nanocompósito}$  representa a permeabilidade do nanocompósito resultante e  $P_{matriz}$  representa a permeabilidade da matriz polimérica.



**Figura B.1:** Formação de um caminho tortuoso imposto pelas camadas da argila nos nanocompósitos (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003).

Nos nanocompósitos completamente esfoliados, as camadas individuais da argila terão a maior razão de aspecto possível; logo, um elevado aumento na propriedade de barreira é esperado. O efeito da permeabilidade do vapor de água para nanocompósitos parcialmente e totalmente esfoliados, usando argilas organofílicas com diferentes tamanhos (hectorita < saponita < MMT < mica sintética) foi mostrado por YANO *et al.* (1997). Os autores apresentaram a dependência do coeficiente relativo de permeabilidade e do tamanho da argila para nanocompósitos obtidos com 2% p/p de argila, sendo a hectorita e a saponita parcialmente esfoliadas e a MMT e a mica sintética totalmente esfoliadas. Com a adição de apenas 2% p/p de mica sintética, foi possível reduzir o valor do coeficiente relativo de permeabilidade do vapor de água para um valor menor do que um décimo do valor para o polímero convencional. Esta observação experimental se encontra de acordo com a equação de permeabilidade, já que as melhores propriedades de barreira são alcançadas para nanocompósitos completamente esfoliados.

A habilidade das argilas em melhorar as características de barreira dos polímeros desencadeou o interesse na pesquisa da aplicação desta tecnologia para o aumento da propriedade de barreira das resinas de PET. Atualmente, a área que mais tem crescido é a de embalagens alimentícias e de bebidas, graças a importantes propriedades, como a

barreira a gases e a transparência. Desta forma, o PET se tornou o material preferido para embalagens de uma ampla gama de produtos tais como refrigerantes, águas, sucos de frutas e isotônicos. Contudo, a barreira do PET ao oxigênio e ao dióxido de carbono não é suficiente para a embalagem de muitos produtos sensíveis ao oxigênio e à perda de dióxido de carbono, como vinho, cerveja e molho de tomate. A grande vantagem no desenvolvimento desta tecnologia está baseada no baixo custo do processo, uma vez que tanto o PET convencional quanto a argila possuem grande disponibilidade e baixo custo. Além disso, o aumento na propriedade de barreira pode ser alcançado empregando-se pequenas concentrações de argila (menores que 5% p/p) e os nanocompósitos de PET podem ser processado pela moldagem convencional de sopro, dispensando a aquisição de novos equipamentos (MATAYABAS e TURNER, 2000).

KE e YONGPING (2005) preparam nanocompósitos de PET/MMT por polimerização *in situ* variando a concentração de MMT entre 1 e 4% p/p e testaram a permeabilidade dos filmes de PET puro e de PET/MMT ao oxigênio. Os resultados mostraram que com uma pequena concentração de apenas 1% p/p de MMT, a permeabilidade ao oxigênio diminuiu drasticamente. Com uma concentração de 3% p/p de MMT, a permeabilidade caiu à metade do valor da permeabilidade do filme de PET puro.

KIM e KIM (2007) observaram que o filme de nanocompósito de PET/MMT carregado com 1% p/p de MMT organofílica apresentou um aumento duas vezes maior na propriedade de barreira ao oxigênio, quando comparado com o filme de PET puro. MATAYABAS e TURNER (2000) mostraram que a argila esfoliada foi capaz de melhorar a propriedade de barreira de vários poliésteres, incluindo o PET, o poli(naftalato de etileno) - PEN - e PETs modificados com glicol (PETG). Com uma concentração de 10% p/p de argila, a permeabilidade ao oxigênio foi reduzida em 80% para o PET/argila e em 75% para o PEN/argila e para o PETG/argila.

### **Retardância à Chama**

O aumento na retardância à chama tem sido considerado como uma importante melhoria na propriedade dos nanocompósitos. Enquanto as razões específicas para esta melhoria ainda estão sendo estudadas, uma explicação qualitativa observada em diversos estudos envolve a formação de uma superfície estável entre o carbono e as

camadas de argila. Esta superfície forma uma camada isolante que diminui a transferência de calor e retarda o movimento dos gases que alimentam a chama, protegendo o nanocompósito (PAUL e ROBESON, 2008; POWELL e BEALL, 2006; GIANNELIS, 1996).

O principal método em escala de bancada usado para medir importantes parâmetros no comportamento da retardância à chama de um material (taxa de liberação de calor (HRR), pico da taxa de liberação de calor, calor de combustão, produção de fumaça e produção de dióxido de carbono) é a calorimetria do cone. Em um típico experimento, a amostra é exposta a um dado fluxo de calor, enquanto que a HRR e a perda de massa são medidos em função do tempo. A redução no pico da HRR é a evidência mais clara da eficiência de um retardante à chama (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

GIANNELIS (1996) expôs um polímero puro e um nanocompósito polimérico a chama direta por 30 segundos. O nanocompósito parou de queimar assim que a chama foi removida, mantendo sua integridade. Por outro lado, o polímero continuou queimando até sua total decomposição. À medida que mais calor, produzido pela oxidação dos voláteis na fase gasosa, consumia o polímero, os danos à sua estrutura aumentavam. Nos nanocompósitos, este ciclo de auto sustentação é interrompido, levando à auto interrupção da chama.

## 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*, v. 28, pp. 1-63.
- BLUMSTEIN, A., 1965, "Polymerization of Adsorbed Monolayers: II. Thermal Degradation of the Inserted Polymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 3, pp. 2665-2673.

- CHANG, J.H., AN, Y.K., KIM, S.J., IM, S., 2003, "Poly(butylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Prepared by *In Situ* Interlayer Polymerization and Its Fiber (II)", *Polymer*, v. 44, pp. 5655-5661.
- GIANNELIS, E.P., 1996 "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Advanced Materials*, v. 8, n. 1, pp. 29-35.
- KE, Z., YONGPING, B., 2005, "Improve the Gas Barrier Property of PET Film with Montmorillonite by *In Situ* Interlayer Polymerization", *Materials Letters*, v. 59, pp. 3348 – 3351.
- KIM, S.H., KIM, S.C., 2007, "Synthesis and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites by *In Situ* Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, pp. 1262–1271.
- MATAYABAS, J.C., TURNER, S.R., 2000, "Nanocomposite Technology for Enhancing the Gas Barrier of Polyethylene Terephthalate". In: PINNAVAIA, T.J., BEALL, G.W. (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed, capítulo 11, Chichester, John Wiley and Sons.
- NIELSEN, L.E., 1967, "Models for the Permeability of Filled Polymer Systems", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. A1, n.5, pp. 929-942.
- OU, C.F., 2003a, "Crystallization Behavior and Thermal Stability of Poly(trimethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, pp. 2902-2910.
- OU, C.F., 2003b, "Nanocomposites of Poly(trimethylene terephthalate) with Organoclay", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 3315-3322.
- OU, C.F., HO, M.T., LIN, J.R., 2004, "Synthesis and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites with Organoclay", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 140-145.

- PAUL, D.R., ROBESON, L.M., 2008, "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, v. 49, pp. 3187–3204.
- POWELL, C.E., BEALL, G.W., 2006, "Physical Properties of Polymer/Clay Nanocomposites", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 10, pp. 73–80.
- QI, R., JIN, X., NIE, J., YU, W., ZHOU, C., 2005, "Synthesis and Properties of Polystyrene–Clay Nanocomposites via *In Situ* Intercalative Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, pp. 201–207.
- SINHA RAY, S., OKAMOTO, M., 2003, "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing", *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 1539–1641.
- UTHIRAKUMAR, P., NAHM, K.S., HAHN, Y.B., LEE, Y.S., 2004, "Preparation of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites Using a New Radical Initiator-Montmorillonite Hybrid Via *In Situ* Intercalative Polymerization", *European Polymer Journal*, v. 40, pp. 2437–2444.
- WANG, Y., GAO, J., MA, Y., AGARWAL, U.S., 2006, "Study on Mechanical Properties, Thermal Stability and Crystallization Behavior of PET/MMT Nanocomposites", *Composites: Part B*, v. 37, pp. 399–407.
- YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., 1997, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films", *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, v. 35, pp. 2289-2294.
- YILMAZER, U., OZDEN, G., 2006, "Polystyrene–Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation, *In Situ*, and Masterbatch Methods", *Polymer Composites*, v. 27, pp. 249-255.