



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques

**CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Laboratoire des Sciences
du Génie Chimique

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Suel Eric VIDOTTI

**Etude d'un procédé d'élaboration et caractérisation de nanocomposites à
base de poly(éthylène téréphtalate) et de montmorillonite**

Soutenue publiquement le 11 novembre 2005 devant le jury

Rapporteurs :

Luc AVÉROUS

Ecole Européenne de Chimie,
Polymères, Matériaux de Strasbourg
ECPM/LIPHT

Elias HAGE Jr.

Universidade Federal de São Carlos -
DEMa/UFSCar

Examineurs :

Luiz A. PESSAN

Universidade Federal de São Carlos -
DEMa/UFSCar

Guo-Hua HU

Institut National Polytechnique de
Lorraine- LSGC/ENSIC/GRC

Invité :

Rosario E. S.
BRETAS

Universidade Federal de São Carlos -
DEMa/UFSCar



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Laboratoire des Sciences
du Génie Chimique



École Nationale Supérieure
des Industries Chimiques

THÈSE GÉNIE DES PROCÉDÉS ET DES PRODUITS

Etude d'un procédé d'élaboration et caractérisation de nanocomposites à
base de poly(éthylène téréphtalate) et de montmorillonite

Suel Eric VIDOTTI, Thèse en Cotutelle.

Professeur Guo-Hua HU, Directeur de thèse, LSGC, Groupe GRC

Professeur Luiz A. PESSAN, Co-Directeur de thèse, PPG-CEM/UFSCar

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DE PET/ARGILA ORGANOFÍLICA

Suel Eric Vidotti

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-Orientador: Dr. Guo-Hua Hu

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2005

RÉSUMÉ

Ce travail concerne l'élaboration de nanocomposites à base de poly(éthylène téréphtalate)/montmorillonite organophile (PET/o-MMT). Son but premier a été d'étudier l'efficacité d'un polyester ionomère (PETi) en tant qu'agent compatibilisant pour faciliter l'intercalation et/ou l'exfoliation de l'o-MMT dans le PET, d'une part ; et les structures et les propriétés des composites obtenus, d'autre part. La quantité de l'o-MMT utilisée a été de 0, 1, 3 ou 5 % en poids et le rapport PETi/o-MMT de 0:1, 1:1 ou 3:1 en poids. Les analyses aux rayons-X et par microscopie électronique à transmission ont montré la formation d'une structure des nanocomposites intercalée et/ou exfoliée pour les composites en présence du PETi. Les composites PET/o-MMT ont montré un comportement de solide (G' et G'' en fonction de ω à basses fréquences) caractéristique des matériaux de structure percolée. Comparés au PET pur, les composites PET/o-MMT ont montré une stabilité thermique similaire, un plus grand module élastique ainsi qu'une plus grande viscosité complexe présentant aussi à l'état fondu une résistance à l'écoulement. Ils ont aussi montré une diminution significative en perméabilité au CO_2 , même si la solubilité de ce gaz n'a pas pratiquement été modifiée. L'addition du PETi a contribué à cette diminution de perméabilité jusqu'à 50%. La perméabilité à la vapeur d'eau a été réduite d'environ 30% pour les composites obtenus avec un rapport PETi/o-MMT de 1:1. Une augmentation de ce rapport (3:1) a entraîné une augmentation de cette perméabilité, due probablement à une importante solubilité de l'eau dans du PETi.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

This work dealt with poly(ethylene terephthalate)/organically modified montmorillonite (PET/o-MMT) nanocomposites. The main objective was to study the efficiency of using a polyester ionomer as a compatibilizer to promote the intercalation and/or exfoliation of the o-MMT in the PET, on the one hand; and the structures and properties of the resulting composites, on the other hand. The o-MMT content was 0, 1, 3 or 5 wt.% and the compatibilizer/o-MMT mass ratio was 0:1, 1:1 or 3:1. The o-MMT was further intercalated and/or exfoliated in the presence of the compatibilizer, as revealed by WAXS and TEM. The PET/o-MMT composites exhibited a solid-like behavior (G' and G'' versus ω at low frequencies) indicating a percolated structure. Compared to the pristine PET, they showed similar thermal stability, higher elastic modulus, and higher complex viscosity presenting yield strength in the molten state. They also showed much lower CO_2 permeability, although the solubility of the latter remained almost unchanged. The presence of the compatibilizer further decreased the CO_2 permeability, by 50% in the best cases. Water vapor permeability was also decreased. The highest decrease was about 30% and was obtained with an intermediate compatibilizer/o-MMT mass ratio of 1:1. A further increase in that ratio resulted in an increase in water vapor permeability, due probably to the fact that water was soluble in the compatibilizer.

RESUMO

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo a preparação de nanocompósitos PET/argila organofílica através de processamento no estado fundido, bem como avaliar os efeitos da utilização de um poliéster ionômero como compatibilizante do sistema. Os materiais foram processados simultaneamente em uma extrusora de rosca dupla, nas concentrações de 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica, sem compatibilizante e com compatibilizante nas proporções 1:1 e 3:1 compatibilizante/argila organofílica. Os efeitos da argila, do compatibilizante e da concentração de compatibilizante na morfologia, no comportamento reológico e nas propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de gases dos nanocompósitos foram avaliados por: espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e ensaios de tração, reometria oscilatória, de sorção e permeação de CO₂ e de permeação a vapor de água. Os nanocompósitos apresentaram a formação de uma estrutura intercalada com esfoliação parcial, sendo que as amostras contendo compatibilizante apresentaram melhor dispersão, e maior extensão de intercalação e/ou esfoliação parcial. A argila organofílica atuou como agente nucleante, aumentando a temperatura de cristalização no resfriamento e a cristalinidade dos nanocompósitos. Os nanocompósitos apresentaram estabilidade térmica próxima à do PET e maiores valores de módulo elástico. No estado fundido, os nanocompósitos apresentaram maiores valores de viscosidade complexa passando a apresentar tensão de escoamento. Foram observados também maiores valores de G' e G'' (a baixas frequências) em comparação ao PET, bem como uma diminuição na inclinação dessas curvas indicando um comportamento do tipo de um material no estado sólido (G' e G'' $\propto \omega^0$, i.e. independentes da frequência) originado pela formação de uma estrutura percolada. Os nanocompósitos apresentaram pequena variação no coeficiente de solubilidade a CO₂ quando comparados à matriz de PET, no entanto foi observada uma redução na permeabilidade a esse gás. A presença do compatibilizante intensificou este efeito, levando a redução de permeabilidade em torno de 50%. Os nanocompósitos também apresentaram menores valores de permeação a vapor de água. Neste caso, as misturas contendo compatibilizante/argila organofílica na proporção 1:1 apresentaram as maiores reduções (30%). O aumento na proporção compatibilizante/argila organofílica para 3:1 resultou num aumento da permeação a vapor de água devido, provavelmente, a grande interação do compatibilizante com a água.

SUMÁRIO

RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	iii
RESUMO	v
SUMÁRIO	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xvii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Nanocompósitos polímero-argila organofílica	5
2.2 Propriedades de transporte em polímeros	15
2.3 Modelos de propriedades mecânicas em (nano)compósitos	29
2.4 Comportamento reológico de polímeros em regime oscilatório	35
2.5 Ionômeros	38
2.6 Poli (tereftalato de etileno) – PET	40
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1 Materiais	63
4.2 Preparação dos nanocompósitos	64
4.3 Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)	66
4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	67
4.5 Análises termogravimétricas (TGA)	67
4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	68
4.7 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	69
4.8 Propriedades mecânicas – Ensaio de tração	70
4.9 Propriedades reológicas	70
4.10 Determinação da densidade dos filmes	71
4.11 Sorção de dióxido de carbono (CO ₂)	72
4.12 Permeação de dióxido de carbono (CO ₂)	74
4.13 Permeação de vapor de água	76

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1	Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS).....	79
5.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	85
5.3	Análises termogravimétricas (TGA).....	93
5.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	98
5.5	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	105
5.6	Propriedades mecânicas – Ensaio de tração.....	115
5.7	Propriedades reológicas	120
5.8	Sorção de dióxido de carbono (CO ₂)	135
5.9	Permeação de dióxido de carbono (CO ₂)	140
5.10	Permeação de vapor de água	149
6	CONCLUSÕES.....	153
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	157
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.1: Estrutura química dos 2:1 filossilicatos mais comuns	12
Tabela 2.6.1: Permeabilidade ao oxigênio, gás carbônico e vapor d'água para vários polímeros.....	44
Tabela 4.2.1: Composição das amostras preparadas.....	65
Tabela 5.1.1: Valores de 2θ e da distância intercamadas (Å) relativos ao pico d_{001} da argila organofílica e das misturas PET/argila obtidos pela análise de WAXS	84
Tabela 5.3.1: Valores de $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, DTGA, wt% $_{800^{\circ}\text{C}}$ e % de teor de cinzas esperado para os nanocompósitos preparados	95
Tabela 5.4.1: Valores de T_g , T_{c_c} , ΔH_{c_c} , T_{f_1} e ΔH_{f_1} do PET, PETi e dos nanocompósitos preparados, obtidos durante o 1 ^o aquecimento.....	102
Tabela 5.4.2: Valores T_c , ΔH_c , T_{f_2} , ΔH_{f_2} e X_{c_2} do PET e dos nanocompósitos preparados, obtidos durante o resfriamento e reaquecimento	104
Tabela 5.5.1: Valores de E' a diferentes temperaturas, HDT obtidos à partir das curvas de E' e T_{α} (T_g) dos materiais obtidos das curvas de $\tan \delta$ para o PET e os nanocompósitos preparados	108
Tabela 5.6.1: Valores obtidos dos ensaios de tração em filme para o PET e para os nanocompósitos PET/argila organofílica	118
Tabela 5.7.1: Valores da inclinação das curvas de G' e G'' a baixas frequências (0,016-0,1rad/s) para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica.....	131
Tabela 5.8.1: Valores de densidade para os filmes de PET e dos nanocompósitos de PET/argila organofílica nas diferentes composições.....	136
Tabela 5.8.2: Coeficientes de solubilidade de CO_2 a 35°C do PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.....	138
Tabela 5.9.1: Os valores do coeficiente de difusão, sorção e permeabilidade do PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica na pressão de 2atm	147

Tabela 5.9.2: Valores de permeabilidade a CO ₂ e % redução na permeabilidade para o PET e para nanocompósitos de PET/argila organofílica, nas diferentes pressões estudadas.....	148
Tabela 5.10.1: Valores de permeabilidade a vapor de água para o PET e os nanocompósitos preparados.....	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1: Microestrutura do argilomineral montmorilonita	5
Figura 2.1.2: Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de polimerização <i>in situ</i>	7
Figura 2.1.3: Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação em solução	7
Figura 2.1.4: Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação no estado fundido	8
Figura 2.1.5: Diferentes estruturas dos (nano)compósitos polímero-argila.....	10
Figura 2.1.6: Estrutura dos argilominerais pertencentes à família 2:1 filossilicatos	11
Figura 2.1.7: Processo de troca de cátions entre íons alquilamônio e os cátions inicialmente intercalados entre as camadas de argila	13
Figura 2.1.8: Representação do modelo de agregação das cadeias carbônicas entre as camadas do argilomineral em argilas organofílicas	14
Figura 2.2.1: Etapas do processo de permeação de gases	16
Figura 2.2.2: Representação da formação do estado ativado no salto difusional.....	18
Figura 2.2.3: Isotermas de concentrações sorvidas x pressão de vapor ambiente. I- Lei de Henry, II- equação de Langmuir, III- equação de Flory-Huggins, IV- equação BET.....	21
Figura 2.2.4: Representação do modelo de sorção em modo-duplo para um gás, líquido e vapor em polímeros vítreos.....	23
Figura 2.2.5: Curva ilustrativa de medidas de permeabilidade pelo método do time lag.....	26
Figura 2.2.6: Modelo do caminho difusional de um penetrante através do (nano)compósito	28
Figura 2.3.1: Comparação do reforço da matriz de poliamida 6 obtido pela incorporação da argila (nanocompósitos) e fibras de vidro (compósito convencional)	30
Figura 2.5.1: Modelo da mobilidade restrita de Eisenberg	39

Figura 2.6.1: Reações durante as etapas de obtenção do PET	41
Figura 2.6.2: Reação de degradação hidrolítica (hidrólise) do PET	43
Figura 4.1.1: Ilustração esquemática da estrutura química do PET	63
Figura 4.1.2: Ilustração da estrutura química do PET ionômero (Gerol PS50)	63
Figura 4.1.3: Estrutura do modificador orgânico da argila organofílica Cloisite 20A	64
Figura 4.2.1: Perfil de rosca utilizado na preparação dos materiais	65
Figura 4.2.2: Filmes obtidos por termoprensagem	66
Figura 4.11.1: Esquema ilustrativo da célula de sorção a gases.....	72
Figura 4.12.1: Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás.....	74
Figura 4.12.2: Representação esquemática da célula de permeação.....	75
Figura 4.13.1: Esquema do sistema de medida de permeação de vapor de água	76
Figura 5.1.1: Curvas de WAXS da argila organofílica Cloisite 20A na região de 2θ entre 1,5 e 50° (a) e entre 1,5 e 10° (b)	79
Figura 5.1.2 : Curva de WAXS do PET	80
Figura 5.1.3: Curvas de WAXS das misturas contendo 1% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante	81
Figura 5.1.4: Curvas de WAXS das misturas contendo 3% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante	82
Figura 5.1.5: Curvas de WAXS das misturas contendo 5% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante	82
Figura 5.2.1: Fotomicrografias da amostra PET-3A: a) panorama geral, b) detalhe de uma partícula, c) detalhe da estrutura intercalada.....	86
Figura 5.2.2: Fotomicrografias da amostra PET-3A3I: a) panorama geral, b) e c) detalhe da intercalação e esfoliação parcial da argila organofílica.....	87
Figura 5.2.3: Fotomicrografias da amostra PET-3A9I a) panorama geral, b) e c) detalhe da intercalação e esfoliação parcial da argila organofílica.....	88

Figura 5.2.4: Fotomicrografias da amostra PET-5A a) panorama geral, b) detalhe da intercalação do polímero entre as camadas da argila organofílica.....	89
Figura 5.2.5: Fotomicrografias da amostra PET-5A5I a) panorama geral, b) e c) detalhes da intercalação do polímero entre as camadas da argila organofílica.....	90
Figura 5.2.6: Fotomicrografias da amostra PET-5A15I a) panorama geral, b) e c) detalhes da intercalação e esfoliação parcial do polímero entre as camadas da argila organofílica	91
Figura 5.3.1: Curvas de TGA da argila organofílica Cloisite 20A, do PET e do compatibilizante (PET ionômero) (a) e dos nanocompósitos contendo 1% em massa de argila (b), deslocadas no eixo y	93
Figura 5.3.2: Curvas de TGA dos nanocompósitos com 3% em massa (a) e 5% em massa (b) de argila organofílica, deslocadas no eixo y.....	94
Figura 5.4.1: Termogramas de DSC para os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica, deslocadas no eixo y.....	99
Figura 5.4.2: Termogramas de DSC para os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica, deslocadas no eixo y.....	100
Figura 5.4.3: Termogramas de DSC para os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica, deslocados no eixo y.....	101
Figura 5.5.1: Curvas de variação do módulo elástico (E') com a temperatura para o PET e os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica.....	105
Figura 5.5.2: Curvas de variação do módulo elástico (E') com a temperatura para o PET e os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica.....	106
Figura 5.5.3: Curvas de variação do módulo elástico (E') com a temperatura para o PET e os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.....	106
Figura 5.5.4: Curvas de $\tan\delta$ para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 1% em massa de argila organofílica	110

Figura 5.5.5: Curvas de $\tan\delta$ para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 3% em massa de argila.....	110
Figura 5.5.6: Curvas de $\tan\delta$ para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 5% em massa de argila.....	111
Figura 5.5.7: Curvas de $\tan\delta$ para os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 1% em massa de argila, na região da transição β	113
Figura 5.5.8: Curvas de $\tan\delta$ para os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 3% em massa de argila, na região da transição β	113
Figura 5.5.9: Curvas de $\tan\delta$ para os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 5% em massa de argila, na região da transição β	114
Figura 5.6.1: Curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes de PET e dos nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica. As curvas se encontram deslocadas no eixo x.....	115
Figura 5.6.2: Curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes de PET e dos nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica. As curvas se encontram deslocadas no eixo x.....	116
Figura 5.6.3: Curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes de PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica. As curvas se encontram deslocadas no eixo x.....	116
Figura 5.7.1: Curvas logarítmicas de viscosidade complexa x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica	121
Figura 5.7.2: Curvas logarítmicas de viscosidade complexa x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica	122
Figura 5.7.3: Curvas logarítmicas de viscosidade complexa x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica	124
Figura 5.7.4: Curvas de G' x frequência para o PET, PET ionômero e para os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica	125
Figura 5.7.5: Curvas de G' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica.....	125

Figura 5.7.6: Curvas de G' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.....	126
Figura 5.7.7: Curvas de G'' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos PET/argila organofílica com 1% em massa de argila.....	128
Figura 5.7.8: Curvas de G'' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos PET/argila organofílica com 3% em massa de argila.....	129
Figura 5.7.9: Curvas de G'' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos PET/argila organofílica com 5% em massa de argila.....	129
Figura 5.7.10: Modelo de formação da estrutura percolada em sistemas polímero/argila	131
Figura 5.7.11: Representação da resposta reológica com o aumento do número de partículas por unidade de volume	133
Figura 5.7.12: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para o PET e PET-1A3I.....	134
Figura 5.7.13: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para as misturas PET-3A9I e PET-5A15I.....	134
Figura 5.7.14: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para as misturas PET-3A e PET-3A3I.....	135
Figura 5.7.15: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para as misturas PET-5A e PET-5A5I.....	135
Figura 5.8.1: Isotermas de sorção CO_2 do PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica nas diferentes concentrações de compatibilizante	137
Figura 5.8.2: Isoterma de sorção de equilíbrio de CO_2 do PET e da amostra PET-5A.....	139
Figura 5.8.3: Isoterma de sorção de equilíbrio de CO_2 das amostras PET-5A5I e PET-5A15I	140
Figura 5.9.1: Curvas de permeação a CO_2 para o PET e para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica, sem compatibilizante	140

Figura 5.9.2: Curvas de permeação a CO ₂ para o PET e os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.....	142
Figura 5.9.3: Curvas de permeação a CO ₂ para o PET e os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.....	144
Figura 5.9.4: Curvas de permeação a CO ₂ para o PET e os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.....	144
Figura 5.10.1: Valores de permeação de vapor de água para o PET e para os nanocompósitos de PET/argila organofílica.....	150

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

\tilde{V} = volume molar (cm^3/mol)

ρ = densidade (g/cm^3)

μ = espaço livre disponível para difusão do permeante

τ = fator de tortuosidade

ϕ = fração volumétrica

ω = frequência

ζ = parâmetro de reforço

θ = tempo de indução para permeação ou “time lag”

η = razão entre os módulos da carga

η^* = viscosidade complexa em cisalhamento

η' = viscosidade dinâmica

η'' = viscosidade imaginária

τ_0 = amplitude da tensão de cisalhamento

γ_0 = amplitude de deformação

ν_0 = coeficiente de Poisson da matriz

ϕ_f = fração volumétrica da carga

ΔH = entalpia de reação (J/g)

ΔH_{c_c} = entalpia de cristalização

ΔH_f = entalpia de fusão

$\Delta H_{f100\%}$ = entalpia de fusão para o PET 100% cristalino

μ = caminho médio disponível por onde o penetrante poderá se difundir

Å = ângstron

A = área de permeação

Al = alumínio

ASTM = American Standards for Testing of Materials

b = constante de afinidade de Langmuir

Barrer = unidade de medida de permeabilidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}) \times 10^{-10}$)

C = concentração

c = concentração do permeante (cm^3 gás (CNTTP)/ cm^3 polímero)

CaCO₃ = carbonato de cálcio

C_H' = constante de capacidade de Langmuir

CO₂ = dióxido de carbono

CTC = capacidade de troca de cátions

D = coeficiente de difusão (cm²/s)

d = distância

d' = distância a ser percorrida pelo penetrante com a camada do silicato

D₀ = coeficiente de difusão na concentração zero

d₀₀₁ = distância do plano basal (001) da argila

DMISNa = dimetil isoftalato sulfonato de sódio

DMT = dimetil tereftalato

DMTA = análises termo-dinâmico-mecânicas

DRX = difração de raios-X

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DTGA = derivada da curva de TGA

E = módulo de elasticidade do compósito

E' = módulo de armazenamento elástico

E'' = módulo de perda

E_f = módulo de elasticidade da carga

EG = etileno glicol

E_m = módulo da matriz

EVA = Copolímero etileno - acetato de vinila

EVOH = copolímero etileno – álcool vinílico

FFV = fração de volume livre

G = variação de massa (g)

G' = módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' = módulo de perda em cisalhamento

HDT = temperatura de distorção térmica

HT = cadeia carbônica do modificador orgânico da argila organofílica

J = fluxo do permeante

k_d = coeficiente de solubilidade de Henry

L = comprimento

l = espessura

L/W = fator de forma da carga

M = massa molar

meq = miliequivalente

MET ou TEM = microscopia eletrônica de transmissão

Mg = magnésio

MMT = montmorilonita

M_w = massa molar ponderal média

N = fluxo normalizado pela diferença de pressão parcial e pela espessura

n = número de moles

NC = nanocompósitos

P = coeficiente de permeabilidade

p = pressão parcial

p_1 = pressão parcial do penetrante anterior a uma membrana

p_2 = pressão parcial do penetrante posterior a uma membrana

PA = poliamida

PC = policarbonato

PCL = policaprolactona

PE = polietileno

PEAB = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PEO = poli(óxido de etileno)

PET = poli(tereftalato de etileno)

PET ionômero = poliéster hidrodispersível (PETi)

PMMA = poli(metacrilato de metila)

P_{NC} = permeabilidade relativa do nanocompósito

P_P = permeabilidade relativa do polímero puro

PP = polipropileno

PP-*g*-DEM = PP modificado com DEM (dietil maleato)

PP-*g*-MA = PP modificado com anidrido maleico

P_r = permeabilidade relativa

PS = poliestireno

PU = poliuretana

PVC = poli(cloreto de vinila)

PVDC = poli(cloreto de vinilideno)

Q = quantidade total de permeante (cm^3)

Q_t = quantidade de permeante que atravessa o material com o tempo

R = constante dos gases

R_1, R_2 = umidades relativas do ar nos lados anterior e posterior à membrana

S = coeficiente de solubilidade

SiO_4 = sílica

T = temperatura

t = tempo

$\tan\delta$ = coeficiente de amortecimento

T_c = temperatura de cristalização durante o resfriamento ($^\circ\text{C}$)

T_{c_c} = temperatura de início da cristalização durante o aquecimento ($^\circ\text{C}$)

T_f = temperatura de fusão cristalina ($^\circ\text{C}$)

T_g = temperatura de transição vítrea ($^\circ\text{C}$)

TGA = análise termogravimétrica

TPA = ácido tereftálico

U = velocidade molecular média do penetrante

UR = umidade relativa

V = volume

W = espessura das camadas de argila

WAXS = espalhamento de raios-X a altos ângulos

wt% = porcentagem em massa

WVT = taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$)

x = distância

X_{c_1} = índice de cristalinidade relativo calculado com os dados do primeiro aquecimento

X_{c_2} = índice de cristalinidade relativo calculado com os dados do segundo aquecimento

z = fator de compressibilidade para gases não ideais

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Por poder apresentar propriedades como transparência, leveza, facilidade de processamento, resistência à quebra, baixo custo e possibilidade de reciclagem, os polímeros tornaram-se importantes materiais na utilização em vários setores da indústria em geral, principalmente na área de embalagens com grande destaque. Exemplos dos mais significativos a esse respeito são o crescente interesse na fabricação de embalagens de PET para bebidas alcoólicas e carbonatadas e o aumento do emprego de polímeros em peças e sistemas automotivos.

No entanto, para atender esse mercado se faz necessário conferir aos polímeros um novo conjunto de propriedades que não são intrínsecas aos mesmos. Desse modo, a incorporação de cargas, fibras e aditivos, a preparação de blendas com outros polímeros, a utilização de materiais multicamadas, modificações superficiais e tratamentos químicos etc, têm sido amplamente utilizados visando adequar as características do polímero às necessidades da aplicação desejada. Entretanto, paralelamente às melhorias obtidas, os métodos de modificação acima descritos podem acarretar em algumas desvantagens como, por exemplo, o aumento das etapas do processo produtivo, incorporação de componentes tóxicos no polímero e diminuição da viabilidade de reciclagem dos resíduos. Portanto são continuamente pesquisados novos processos e tecnologias que possam conferir aos polímeros melhores propriedades sem, contudo, apresentar as referidas desvantagens.

Uma das maneiras utilizadas para se obter melhoria nas propriedades dos materiais poliméricos é a produção de compósitos (materiais contendo dois ou mais componentes e consistindo de duas ou mais fases, que interagem química e/ou fisicamente). Uma classe desses materiais são os nanocompósitos [1], definidos como sendo compósitos nos quais a carga adicionada apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica.

Dentre os nanocompósitos poliméricos, uma classe de grande interesse é a dos nanocompósitos cuja fase inorgânica é formada por argila. Muitos

polímeros têm sido estudados com a finalidade de produzir nanocompósitos deste tipo, sendo a poliamida e as poliolefinas alguns dos mais utilizados, visando principalmente substituir metais e termoplásticos de engenharia em aplicações automotivas. No entanto, os resultados obtidos para muitos sistemas polímero-argila são ainda insatisfatórios e os materiais, ineficazes com relação à melhoria das propriedades do polímero. Desse modo, tendo em vista as oportunidades oferecidas pelos nanocompósitos polímero-argila e as necessidades de adequar o PET a novas aplicações, se faz importante desenvolver e ampliar o conhecimento e estudos sobre a produção de sistemas envolvendo esse polímero.

Do ponto de vista tecnológico e de aplicação na indústria de embalagens, a técnica de obtenção de nanocompósitos mais adequada é a de intercalação/esfoliação através de processamento no estado fundido, pois, nesse caso, não requer o uso de solvente e os equipamentos utilizados no processamento dos nanocompósitos (extrusoras, injetoras etc) são os mesmos disponíveis nas linhas de produção industrial, não representando desgaste adicional ou necessidade de adaptação dos equipamentos. Entretanto, poucos estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de PET no estado fundido [2] têm sido desenvolvidos, sendo a polimerização *in situ* e a intercalação em solução, os maiores objetos de estudos de nanocompósitos envolvendo PET [3, 4, 5].

Paralelamente, estudos envolvendo a utilização de ionômeros derivados do polímero de interesse como compatibilizante para a produção dos nanocompósitos, têm sido realizados para alguns sistemas polímero-argila, inclusive o PET. Entretanto, esses estudos envolvendo o PET, concentram-se novamente na obtenção do nanocompósito por polimerização *in situ* [6] e intercalação em solução [7, 8].

Nesse contexto se enquadra esse estudo, desenvolver nanocompósitos PET/ argila organofílica no estado fundido, bem como avaliar a utilização de um poliéster ionômero como agente compatibilizante do sistema. Com esse objetivo, foram preparadas misturas de PET, PET ionômero e argila organofílica (processados simultaneamente) variando-se a quantidade do

ionômero e da argila nas misturas. Devido a inexistência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de PET através da técnica de intercalação no estado fundido utilizando ionômeros derivados da matriz polimérica como compatibilizante entre a matriz de PET e a argila organofílica, esse trabalho se tornou um desafio em relação à possibilidade de produção de nanocompósitos visando aplicação na indústria de embalagens e contribuindo para o desenvolvimento e conhecimento na área de nanocompósitos poliméricos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Nanocompósitos polímero-argila organofílica

O termo nanocompósito é utilizado para descrever materiais que apresentam duas fases (ou mais), nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica (10^{-9} m). Nos nanocompósitos polímero-argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de camadas (lamelas) de aproximadamente 1nm de espessura e 20-500nm de comprimento, possuindo, portanto um elevado fator de forma. Como resultado de sua pequena dimensão, as argilas apresentam uma grande área superficial, aproximadamente $700 \text{ m}^2/\text{g}$.

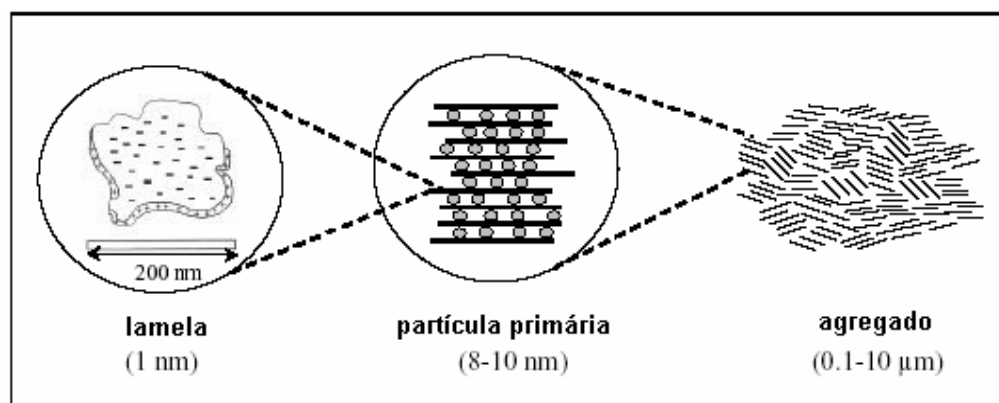


Figura 2.1.1: Microestrutura do argilomineral montmorilonita [9].

As excelentes propriedades dos materiais compósitos orgânico/inorgânico, decorrentes do sinergismo entre as propriedades dos componentes do sistema, fizeram com que estes materiais ganhassem um aumento significativo em importância nos dias de hoje. Durante os últimos anos, a área de nanocompósitos poliméricos tem atraído muita atenção da indústria e do meio acadêmico, porque estes materiais normalmente apresentam uma grande melhoria nas propriedades em comparação ao polímero puro e aos compósitos convencionais. Como exemplo destas melhorias pode-se destacar: maior módulo elástico, maior resistência mecânica e térmica, redução na permeabilidade a gases (vapores) e na inflamabilidade, aumento da

biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis e melhor controle da processabilidade em fluxo elongacional, como ocorre na extrusão de filmes tubulares [10]. O grande interesse científico nestes materiais tem se concentrado em trabalhos que buscam o desenvolvimento de novos materiais nanocompósitos, bem como na sua caracterização estrutural, e no entendimento da correlação entre a estrutura dos materiais com suas excelentes propriedades [11].

Os argilominerais mais utilizados para a preparação de nanocompósitos são as montmorilonitas organofílicas. Quanto à matriz polimérica, muitos materiais foram utilizados para a preparação de nanocompósitos: resinas epóxi, resinas de poliéster insaturado, poliamida (PA), poli (metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS), poliimida, polipropileno (PP), entre outros.

Preparação dos nanocompósitos polímero-argila

A preparação de nanocompósitos polímero-argila pode ser realizada por diferentes formas, entre elas: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação no estado fundido [9].

a) a polimerização *in situ* foi o primeiro método utilizado na preparação de nanocompósitos polímero-argila e atualmente é o processo convencional de preparação de nanocompósitos com matriz termofixa. Nesse método, (Figura 2.1.2), a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero. Com a adição do agente de cura a reação de polimerização tem início. A força motriz para a intercalação, nesse caso, está relacionada com a polaridade do monômero, tratamento superficial da argila e com a temperatura. A expansão da argila ocorre devido à atração de moléculas polares do monômero pela superfície das camadas da argila, até que as cadeias do agente de acoplamento estejam orientadas perpendicularmente a elas. Com o início da polimerização a polaridade das moléculas intercaladas diminui, deslocando o equilíbrio termodinâmico e ocasionando a difusão de outras moléculas de monômero para as galerias, sendo possível assim separar (e, eventualmente, esfoliar) as camadas do argilomineral [9].

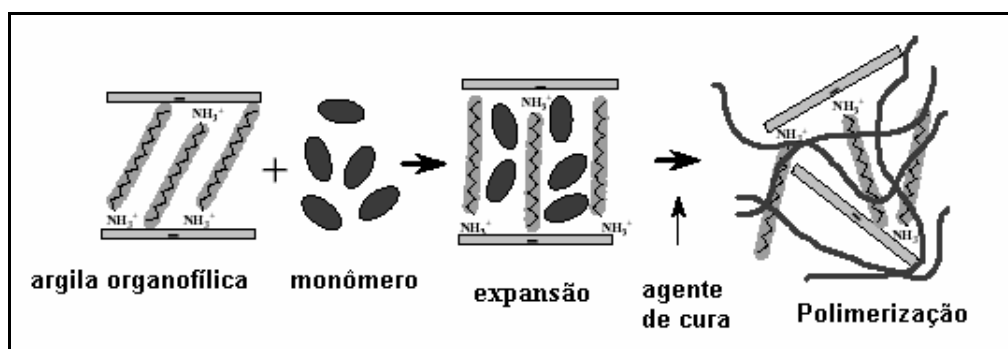


Figura 2.1.2: Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de polimerização *in situ* [9].

b) a intercalação em solução (Figura 2.1.3), se mostra uma técnica viável na obtenção de nanocompósitos com polímeros com baixa ou nenhuma polaridade, mas paralelamente apresenta a desvantagem de utilizar quantidades elevadas de solvente. Pode ser também utilizado na preparação de nanocompósitos cuja matriz polimérica é solúvel em água (poli(álcool vinílico), poli(óxido de etileno)), nesse caso utilizando-se uma argila sem tratamento (argila sódica).

Por este método, inicialmente a argila é dispersa e expandida no solvente, com posterior adição de uma solução do polímero (no mesmo solvente ou em solventes miscíveis) permitindo a intercalação do polímero entre as camadas da argila. O solvente é então retirado por evaporação. A força motriz, nesse caso, deve-se ao aumento de entropia devido à desorção de moléculas do solvente, compensando a diminuição de entropia conformacional devido à intercalação do polímero [9].

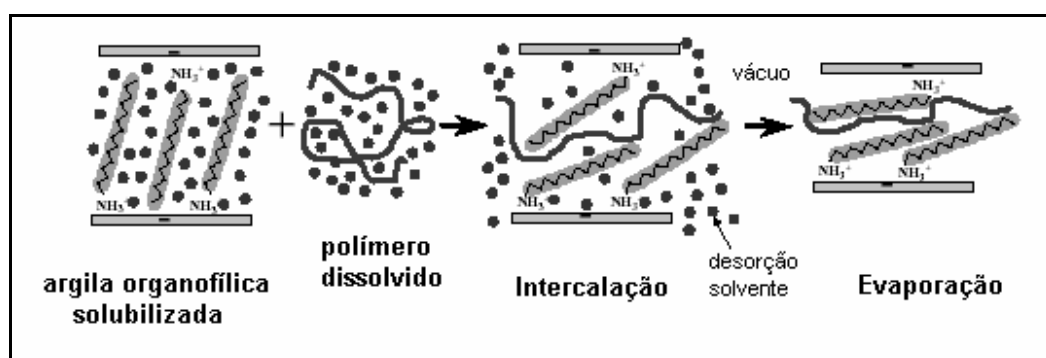


Figura 2.1.3: Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação em solução [9].

c) na intercalação no estado fundido (Figura 2.1.4), o polímero é processado no estado fundido juntamente com a argila de forma a permitir a intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da mesma. Devido à elevada queda de entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas entre as camadas da argila, a força motriz desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila durante o processamento. Nesse caso, as tensões cisalhantes originadas durante o processamento possibilitam a destruição dos aglomerados de argila e com isso o acesso das cadeias do polímero às partículas primárias da argila, auxiliando o processo de intercalação, permitindo sua ocorrência em sistemas com cinética de intercalação lenta ou em sistemas onde a argila organofílica é de difícil dispersão [9].

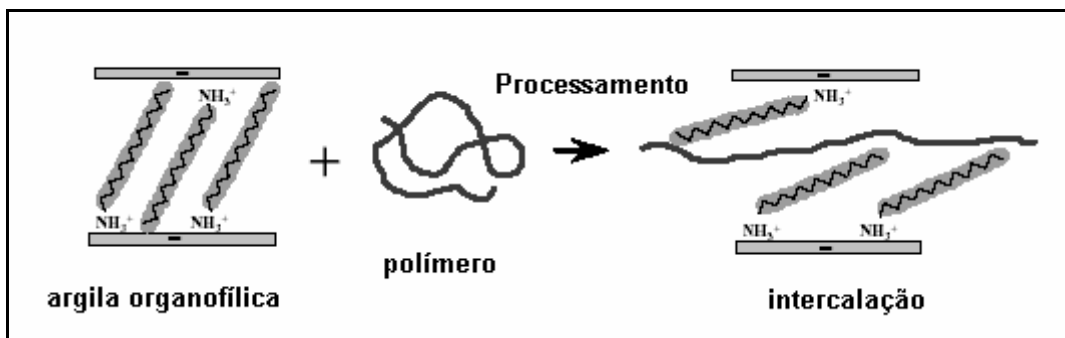


Figura 2.1.4: Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação no estado fundido [9].

O processo de intercalação no estado fundido apresenta um grande potencial para aplicação industrial, pois nesse caso, são utilizados equipamentos convencionais de processamento (extrusoras, reômetros de torque, injetoras...) na produção dos nanocompósitos. Nesse sentido, esta técnica de preparação de nanocompósitos, desde que possível, vem substituindo as anteriores.

Estrutura dos nanocompósitos polímero-argila

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (argila, modificador orgânico da argila, matriz polimérica e compatibilizantes) e do método de preparação, três diferentes tipos de (nano)compósitos podem ser obtidos (Figura 2.1.5).

Se o polímero não for capaz de intercalar entre as camadas de argila, a estrutura será semelhante à de um compósito convencional (Figura 2.1.5a) e a argila terá o comportamento de uma carga inorgânica convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades do material [10].

A segunda estrutura possível é formada quando poucas cadeias poliméricas intercalam entre as camadas da argila organofílica aumentando a separação intercamadas das mesmas, no entanto, sem destruir o empilhamento natural da argila. Esse sistema é conhecido como nanocompósito intercalado (Figura 2.1.5b) [10].

A terceira estrutura é formada quando a quantidade de cadeias intercaladas entre as camadas da argila é suficiente para aumentar a distância intercamadas da mesma, anulando o efeito das forças atrativas entre as camadas. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento e é chamado então de nanocompósito delaminado ou esfoliado (Figura 2.1.5c) [10]. Esse tipo de estrutura é o mais desejável e objetivo a ser alcançado na preparação dos nanocompósitos polímero-argila, pois promove melhora nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do material.

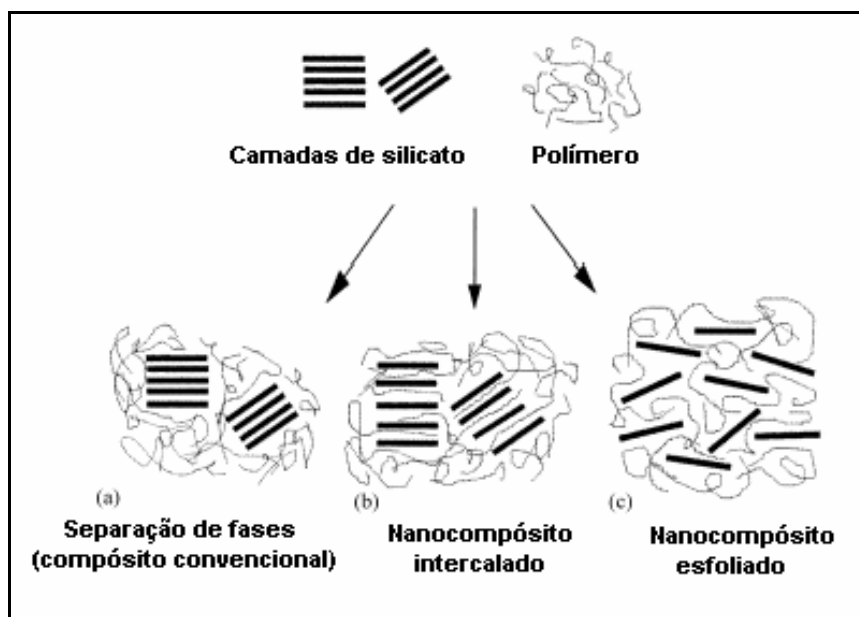


Figura 2.1.5: Diferentes estruturas dos (nano)compósitos polímero-argila [10].

Estrutura dos argilominerais

Os argilominerais mais utilizados na preparação de nanocompósitos polímero-argila pertencem à família dos 2:1 filossilicatos. Esses argilominerais possuem um reticulado de estrutura em camadas (lamelar), onde cada camada é formada por duas folhas tetraedrais de SiO_4 envolvendo uma folha octaedral de hidróxido de alumínio (Al^{3+}) ou magnésio (Mg^{2+}). Como cada camada é uma unidade independente, elas devem ser mantidas eletricamente neutras. No entanto, podem ocorrer substituições isomórficas do Si^{+4} por Al^{+3} nas posições tetraedrais e independentemente do cátion localizado nas camadas octaedrais (Al^{+3} , Mg^{2+} , Fe^{2+}), essas camadas se tornam desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência pode então ser equilibrada, principalmente, por cátions hidratados que se fixam reversivelmente a essas camadas. Esses cátions fixados reversivelmente podem então ser trocados por outros cátions (Figura 2.1.6), inclusive cátions orgânicos. De acordo com o cátion fixado, moléculas de água podem penetrar indefinidamente entre as camadas da argila, até separá-las completamente (distância $> 40\text{\AA}$).

A capacidade de troca de cátions (CTC) fixados na superfície (devido às ligações químicas rompidas nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas) é característica de cada argilomineral e depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação.

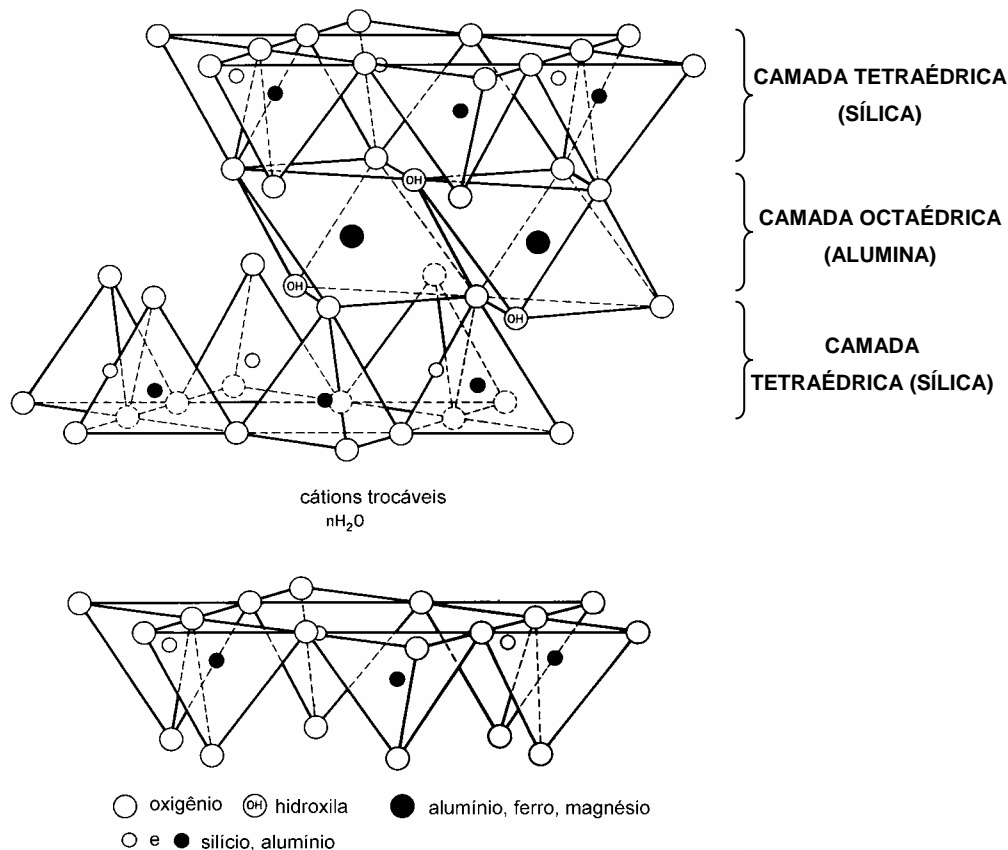


Figura 2.1.6: Estrutura dos argilominerais pertencentes à família 2:1 filossilicatos [2].

Os argilominerais também podem ser divididos de acordo com o grau de ocupação na folha octaédrica (di ou trioctaédricos), com a possibilidade de expansão das camadas pela introdução de moléculas polares (aumento da distância intercamadas), bem como pelo tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas características, os argilominerais podem ser classificados como: esmectitas, vermiculitas, caulinitas, etc.

Um importante argilomineral do grupo das esmectitas é a montmorilonita, que se caracteriza como um argilomineral di-octaédrico, onde

um em cada seis alumínio octaédricos é substituído por magnésio. As montmorilonitas cujo cátion fixado reversivelmente entre suas camadas para manter o equilíbrio elétrico é o sódio, apresentam uma característica interessante, que as tornaram viáveis na utilização em nanocompósitos. Essas argilas podem aumentar em até vinte vezes o seu volume quando em solução aquosa devido a hidratação do íon sódio, aumentando a sua distância intercamadas. Portanto, nessas condições este cátion é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions (inclusive orgânicos) [2].

As estruturas de alguns argilominerais pertencentes à família dos 2:1 filossilicatos são apresentadas na Tabela 2.1.1:

Tabela 2.1.1: Estrutura química dos 2:1 filossilicatos mais comuns [10].

2:1 Filossilicatos	Fórmula geral
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M = cátion monovalente, x = grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3)

Argilas organofílicas

A grande maioria das argilas organofílicas é obtida a partir das argilas esmectitas, entre elas a montmorilonita, devido a algumas características intrínsecas que esses argilominerais apresentam, tais como: pequena dimensão dos seus cristais e principalmente uma elevada capacidade de troca de cátions (CTC), permitindo reações de intercalação muito rápidas e trocas de praticamente 100%. A capacidade de troca de cátions das esmectitas varia entre 80-150meq/100g, sendo muito superior à dos demais argilominerais (CTC menores que 40meq/100g).

Além de cátions inorgânicos e água, pode ocorrer também a adsorção de moléculas orgânicas derivadas de aminas, proteínas e ácidos, nas posições intercamadas. De acordo com o grau de substituição desse cátion, o argilomineral pode adquirir um caráter parcialmente organofílico, tornando-o mais compatível com os polímeros, possibilitando a produção de

nanocompósitos polímero-argila. Essas argilas recobertas por substâncias orgânicas receberam o nome de argilas organofílicas [10].

As argilas organofílicas são principalmente derivadas de sais de amônio primários, secundários, terciários ou quaternários. O sal é adicionado a uma dispersão aquosa da argila, onde suas camadas encontram-se totalmente separadas, facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por esse motivo, a argila deve possuir uma elevada capacidade de inchamento em água e facilidade de troca de cátions, sendo as montmorilonitas sódicas as mais indicadas para as reações de troca com sais de amônio [12]. A parte catiônica da molécula ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilomineral (Figura 2.1.7).

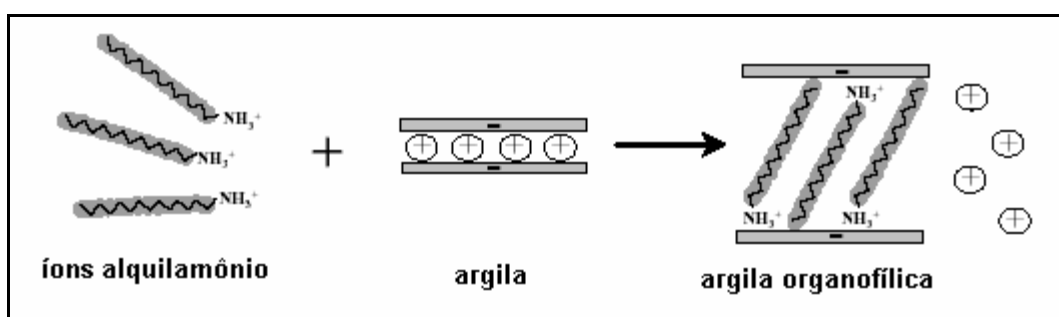


Figura 2.1.7: Processo de troca de cátions entre íons alquilamônio e os cátions inicialmente intercalados entre as camadas de argila [9].

Vaia e colaboradores [13] através de estudos baseados em FTIR propuseram um modelo representando como as cadeias carbônicas (grupo alquila) encontravam-se distribuídas entre as camadas do argilomineral nas argilas organofílicas. Segundo o modelo proposto (Figura 2.1.8), com o aumento dos átomos de carbono, as cadeias apresentavam uma estrutura mais ordenada. Cadeias carbônicas menores (Figura 2.1.8a), se apresentavam como moléculas isoladas, formando uma monocamada lateral, cadeias carbônicas intermediárias (Figura 2.1.8b) apresentavam-se desordenadas no plano, formando uma estrutura quase em bicamadas. Cadeias carbônicas maiores, apresentavam uma estrutura intercamadas mais ordenada (Figura 2.1.8c).

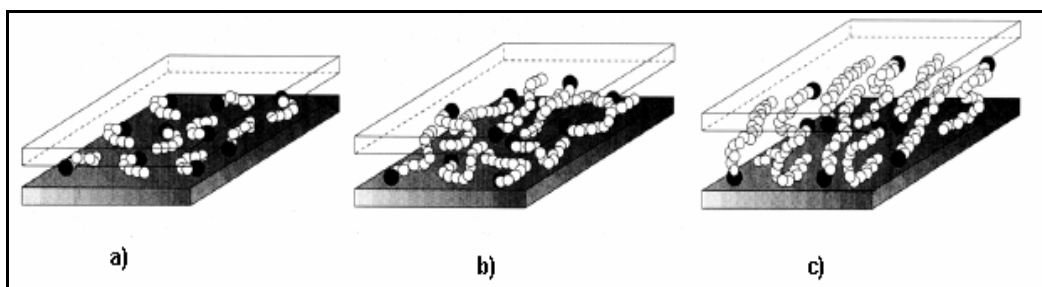


Figura 2.1.8: Representação do modelo de agregação das cadeias carbônicas entre as camadas do argilomineral em argilas organofílicas [13].

Apesar dos sais de amônio serem os modificadores orgânicos mais utilizados (devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral), aminoácidos, silanos e outras substâncias orgânicas podem também intercalar entre as lamelas do argilomineral. A função desses modificadores orgânicos é diminuir a energia superficial do argilomineral (diminuir a interação iônica entre as camadas da argila), possibilitando a intercalação de cadeias do polímero entre as camadas da argila, bem como, conferir um caráter organofílico à argila, melhorando sua interação com os polímeros [10]. De acordo com a matriz polimérica com a qual se pretende produzir o nanocompósito, diferentes modificadores orgânicos da argila podem ser utilizados. Por exemplo, caso a matriz seja polar, pode-se utilizar um modificador orgânico com algum grupo funcional (grupo polar) na sua estrutura, possibilitando uma maior interação polímero/argila e facilitando a intercalação de cadeias poliméricas entre as camadas de argila, ocasionando assim uma maior dispersão da argila na matriz polimérica (maior extensão de intercalação e/ou esfoliação da argila).

Propriedades dos nanocompósitos

As propriedades dos nanocompósitos se relacionam com a dispersão da argila na matriz polimérica, ou seja, se a argila se encontra esfoliada, intercalada, ou não e que por sua vez está relacionada com o processamento (ou método de preparação) utilizado na produção do nanocompósito. A formação de um nanocompósito esfoliado promove modificações importantes nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz, pois nesse sistema

as interações polímero-argila se encontram maximizadas devido à maior exposição da superfície das camadas da argila ao polímero [10]. As explicações para o reforçamento provocado pela argila são baseadas nas propriedades interfaciais e na mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas. A melhoria nas propriedades de resistência mecânica à tração, compressão e fratura e no módulo elástico tem sido relacionadas com a dispersão, o grau de esfoliação e o fator de forma (superfície interfacial) da argila, a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero-argila [10]. Entretanto, a resistência à fratura dos nanocompósitos, em alguns sistemas polímero-argila, pode sofrer reduções drásticas devido à diminuição da deformação plástica da matriz polimérica que se encontra restrita pelas camadas da argila [10].

Propriedades térmicas e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila. Nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menor coeficiente de expansão térmica e menor flamabilidade quando comparados aos polímeros puros [10]. Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, os nanocompósitos podem ser transparentes devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila, evitando o espalhamento da luz.

A permeabilidade dos nanocompósitos também pode sofrer reduções substanciais, devido principalmente a dois fatores: restrição na mobilidade das cadeias poliméricas pelas camadas da argila e também diminuição no coeficiente de difusão do penetrante nos nanocompósitos devido ao elevado fator de forma (superfície interfacial) da argila, aumentando a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo penetrante na matriz polimérica.

2.2 Propriedades de transporte em polímeros

O transporte de um penetrante através de uma membrana homogênea, sem a presença de defeitos como trincas ou poros no polímero, ocorre normalmente pelos processos de solubilização do gás nas camadas

superficiais, migração para a superfície oposta por um gradiente de concentração e posterior evaporação para o ambiente (Figura 2.2.1).

Portanto, a permeação de gases e vapores através dos materiais poliméricos envolve processos distintos, ou seja, o processo de sorção, de difusão e o processo de desorção do penetrante.

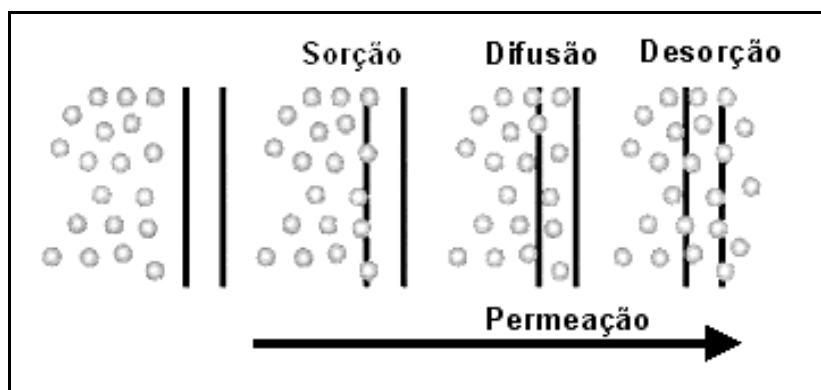


Figura 2.2.1: Etapas do processo de permeação de gases [14].

As propriedades de transporte de um gás, vapor ou líquido em um material polimérico são governadas por vários fatores, alguns dependentes das propriedades das espécies permeantes e das propriedades do polímero e outros dependentes do grau de interação entre o polímero e o gás e das condições ambientais. Entre os fatores que influenciam nas propriedades de transporte podem-se destacar [15]:

- *Natureza química do polímero e penetrante*

A permeabilidade de moléculas de gás em polímeros é uma função direta da difusão e da solubilidade e essas são influenciadas pela natureza química do polímero e do penetrante. Atrações intermoleculares, mobilidade das cadeias e o tamanho do penetrante afetam a difusividade. O coeficiente de solubilidade depende da condensabilidade do gás, de possíveis interações gás-polímero e do volume livre existente na matriz.

Vários estudos [15] têm demonstrado que para a maioria dos polímeros vítreos, mudanças na difusividade podem resultar em mudanças na permeabilidade, ao passo que, mudanças no coeficiente de solubilidade

normalmente são pequenas e não afetam significativamente a permeabilidade. Portanto a maioria dos estudos em permeabilidade envolve a manipulação de fatores que afetam a difusividade.

Polímeros com propriedades de barreira apresentam tipicamente em sua estrutura grupos polares que possibilitam fortes interações entre as cadeias, restringindo o movimento das mesmas e com isso a difusão através da matriz polimérica [15].

- *Morfologia do polímero*

O arranjo regular das cadeias em um polímero semicristalino induz à cristalização e/ou orientação, modificando as propriedades de barreira. A morfologia dos polímeros semicristalinos consiste basicamente de regiões cristalinas dispersas em regiões amorfas. A cristalinidade depende das forças intercadeias, da rigidez das cadeias e da história térmica do polímero.

Alto grau de cristalinidade e orientação reduzem a difusividade do penetrante no polímero, melhorando significativamente as propriedades de barreira do material. Os coeficientes de permeabilidade, difusão e solubilidade, em geral, diminuem drasticamente com o aumento da cristalinidade.

A região cristalina é considerada impermeável ao penetrante em relação à fase amorfa. Assim, em polímeros semicristalinos, a fase cristalina leva a uma redução no volume da fase amorfa e um aumento na tortuosidade do caminho de difusão do penetrante [15]. O empacotamento mais denso de cadeias nos polímeros semicristalinos reduz a fração de volumes livres, reduzindo as propriedades de sorção-difusão do penetrante através do polímero.

Mecanismo de difusão em polímeros

Denomina-se difusão o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte a outra do sistema como resultado de movimentos moleculares aleatórios. Para que o permeante consiga se movimentar dentro do material é necessário que ele rompa algumas interações entre os segmentos das cadeias

poliméricas, realizando assim saltos difusionais. Portanto, esse mecanismo envolve rearranjos entre os segmentos das cadeias poliméricas e as moléculas do penetrante, que irá depender de características intrínsecas de mobilidade tanto do material quanto do penetrante. Fatores que alteram as características de mobilidade, como por exemplo, a forma e tamanho do permeante, concentração, forças de interação e temperatura irão afetar as características de difusividade do sistema. Vazios de diferentes volumes podem ser continuamente gerados e destruídos na matriz polimérica devido a flutuações térmicas. A taxa de difusão depende da concentração de vazios transientes suficientemente grandes para permitir um salto difusional das moléculas do penetrante.

A maior parte da energia de ativação para a execução de um salto difusional é usada para produzir uma abertura transiente de tamanho suficiente, entre segmentos de macromoléculas adjacentes, para permitir o movimento do penetrante no comprimento de um salto difusional (Figura 2.2.2).

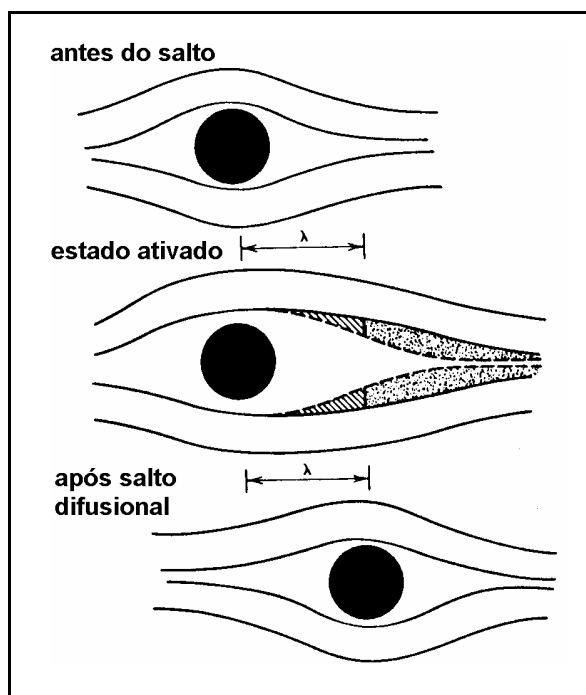


Figura 2.2.2: Representação da formação do estado ativado no salto difusional [16].

Utilizando como analogia o transporte de calor por condução, Fick demonstrou que a taxa de transferência de massa por difusão é proporcional a um gradiente de concentração, normal à seção através da qual a matéria se difunde [17].

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 2.2.1$$

onde: J é a taxa de transferência (ou fluxo) por unidade de área da seção transversal;

c é a concentração da substância que difunde

x é a distância normal à seção

D é o coeficiente de difusão

A taxa de difusão controla o processo de difusão Fickiana de gases e vapores em polímeros. As condições moleculares para que a difusão Fickiana ocorra, são que o componente penetrante seja uma molécula de tamanho muito menor que os segmentos de cadeia do polímero e que a interação termodinâmica entre os componentes seja pequena [17].

A consideração de que o coeficiente de difusão é constante, independente da concentração do penetrante, é relativamente válida para gases ou moléculas de baixa solubilidade. No entanto, no caso de vapores ou líquidos que podem ser dissolvidos pela matriz em quantidades mais elevadas, esta consideração não é válida. A adição de grande quantidade de pequenas moléculas altera o ambiente molecular e promove maior mobilidade dos segmentos das macromoléculas. Esta condição é denominada de plastificação e resulta numa maior difusão da molécula de penetrante [17].

A segunda lei de Fick descreve o estado transiente no processo de difusão de um penetrante na matriz polimérica, levando em consideração o fato de que o coeficiente de difusão (D) pode ser descrito em função da concentração do penetrante[17]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad 2.2.2$$

O coeficiente D de um par polímero-penetrante é um parâmetro cinético e pode-se assumir, analogamente aos gases ideais, que é diretamente proporcional à velocidade molecular média (U) do penetrante e ao caminho médio disponível por onde o penetrante poderá se difundir (μ).

$$D \propto U \cdot \mu \quad 2.2.3$$

O espaço disponível (μ) para difusão do penetrante é inversamente proporcional à área da seção transversal de suas moléculas (A) e à quantidade de moléculas por volume de polímero (p). Sendo assim, quanto maiores forem as moléculas e maior for a concentração do penetrante, menor será μ . Por sua vez, U é diretamente proporcional à temperatura (T) e inversamente proporcional à massa molar (M). Portanto, o coeficiente D está diretamente correlacionado com todos esses parâmetros [18]:

$$D \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{0.5} \frac{T}{p \cdot A} \quad 2.2.4$$

Mecanismo de sorção em polímeros

O mecanismo de sorção em polímeros inclui os fenômenos de adsorção, absorção, incorporação em microcavidades, formação de aglomerados entre as moléculas do penetrante, envolvendo também outros modelos de mistura.

A distribuição do penetrante entre os ambientes moleculares da matriz vítrea (dissolvido na matriz ou nos vazios da matriz) varia com a concentração sorvida, temperatura, estado estrutural de inchamento, tempo de sorção até o equilíbrio e outros fatores e são governadas pela termodinâmica do sistema [19].

O caso mais simples é o da solução ideal, com as moléculas do penetrante sorvidas e dispersas aleatoriamente no polímero, obedecendo a lei de Henry.

$$C = k_d \cdot p$$

2.2.5

onde: C = concentração do penetrante sorvido

k_d = coeficiente de solubilidade de Henry

p = pressão parcial do penetrante

O coeficiente de solubilidade é então uma constante independente da concentração sorvida a uma dada temperatura e a isoterma de sorção é uma relação linear da concentração x pressão (ou atividade do penetrante). Geralmente, o comportamento de solução ideal é observado quando gases ou vapores permeantes são sorvidos pelo polímero a baixas pressões de gás. Nesse tipo de comportamento, a solubilidade dos gases permeantes nos polímeros é muito baixa, devido às fracas interações polímero-penetrante.

Outros três tipos de isotermas de sorção, além do comportamento acima descrito, encontram-se ilustrados na Figura 2.2.3.

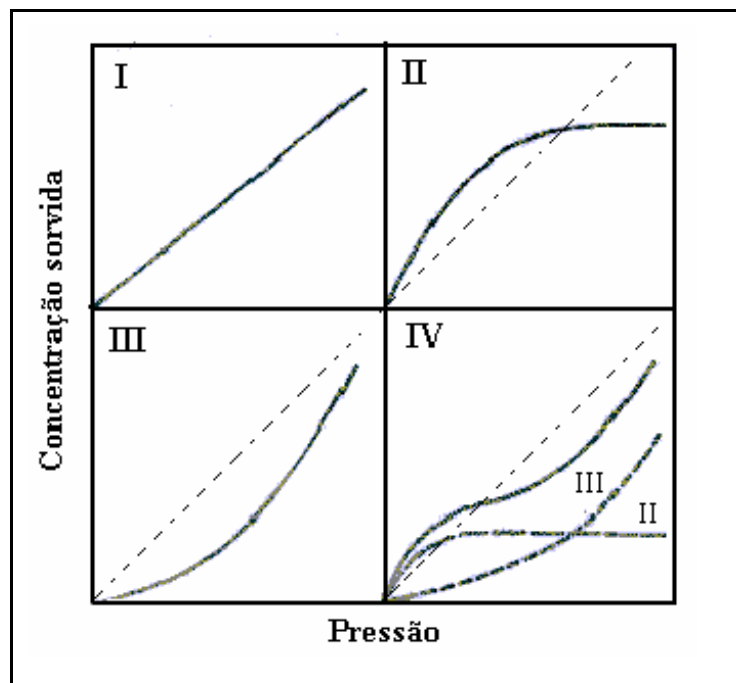


Figura 2.2.3: Isotermas de concentrações sorvidas x pressão de vapor ambiente. I- Lei de Henry, II- equação de Langmuir, III- equação de Flory-Huggins, IV- equação BET [20].

A isoterma do tipo I representa a lei de Henry, onde o coeficiente de solubilidade é uma constante. O tipo II representa a isoterma de Langmuir, onde a formação de pares polímero-penetrante tem tendência a ocorrer em pressões relativamente baixas, com uma pequena quantidade de sorção. Esta tendência diminui a altas pressões, pois o número de sítios ocupados fica saturado. Isto significa que ocorrerá uma sorção inicial em algum sítio específico no polímero, quando todos os sítios estiverem ocupados, pequena quantidade do penetrante se dissolve de maneira aleatória no polímero. Isotermas desse tipo são observadas também quando gases são sorvidos a altas pressões por polímeros vítreos contendo vazios.

Isotermas do tipo III são características de sistemas nos quais as interações penetrante-penetrante são mais fortes que as interações polímero-penetrante, ocasionando a formação de pares penetrante-penetrante ou aglomerados. As primeiras moléculas sorvidas tendem a afrouxar a estrutura polimérica localmente tornando mais fácil para que as moléculas subsequentes entrem na estrutura. Essa interpretação sugere que o penetrante plastifica o polímero. Isotermas deste tipo são observadas quando um líquido ou um vapor penetrante é um bom solvente ou um agente que cause inchamento do polímero.

O tipo IV é uma combinação do tipo II a baixas pressões e do tipo III a altas pressões. Ocorre, por exemplo, em polímeros com alta interação com água. Inicialmente, a baixas pressões, as moléculas de água, têm tendência de interagirem com pontos específicos da matriz polimérica (fortemente sorvida em sítios polares), seguindo a isoterma de Langmuir. À altas pressões, o efeito da aglomeração das moléculas e da plastificação tem maior influência, aumentando a concentração de penetrantes sorvidos [20].

A sorção de gases, vapores e líquidos em polímeros vítreos é usualmente descrita pelo modelo de sorção em modo-duplo. Esse modelo assume a existência de duas populações de penetrantes, uma dissolvida na matriz de acordo com a lei de Henry e a outra sorvida em microcavidades descritas pela isoterma de Langmuir [19]. A Figura 2.2.4 representa a somatória dessas duas populações de penetrantes.

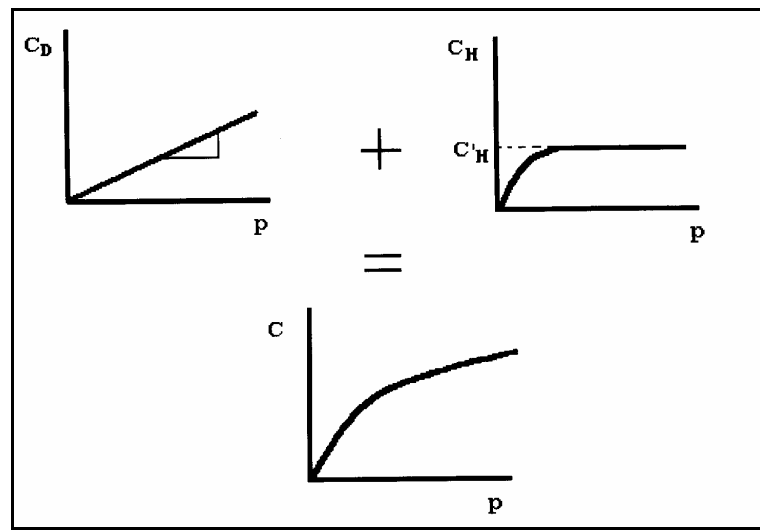


Figura 2.2.4: Representação do modelo de sorção em modo-duplo para um gás, líquido e vapor em polímeros vítreos [19].

O modo-duplo de sorção pode ser representado matematicamente pela expressão:

$$C = C_D + C_H = k_d p + \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad 2.2.6$$

onde: C = concentração do penetrante sorvido

k_d = coeficiente de solubilidade de Henry

p = pressão parcial do penetrante

C_H' = constante de capacidade de Langmuir

b = constante de afinidade de Langmuir

Na equação 2.2.6, C_D representa a população de moléculas sorvidas em um estado dissolvido (lei de Henry). A outra população, C_H , é formada por moléculas de gás ou vapor sorvido nos microvazios presentes nos polímeros vítreos devido ao estado de não equilíbrio (isoterma de Langmuir).

O coeficiente de solubilidade da lei de Henry (k_d), é influenciado pela condensabilidade do gás. Por exemplo, o valor de k_d para o CO_2 é alto, pois este é mais facilmente condensável. Por outro lado, a capacidade de Langmuir, C_H' , depende do tamanho e da distribuição de microvazios que está relacionada ao volume livre do polímero no estado vítreo.

Mecanismo de permeação em polímeros

A permeabilidade de penetrantes através de membranas poliméricas é caracterizada pelo coeficiente de permeabilidade, P , geralmente definido por um fluxo (N) normalizado pela diferença de pressão parcial e pela espessura da membrana [17]:

$$P = \frac{N}{\frac{(p_2 - p_1)}{l}} \quad 2.2.7$$

onde p_1 e p_2 são pressões parciais do penetrante anterior e posterior a uma membrana, respectivamente e l é a espessura.

Matematicamente o coeficiente de permeabilidade (P) de um gás através de um polímero pode ser descrito em função de dois parâmetros, os coeficientes de solubilidade (S) e difusão (D) [17]:

$$P = D \times S \quad 2.2.8$$

onde, o coeficiente de difusão, caracteriza a capacidade média do penetrante se mover entre os segmentos poliméricos. O coeficiente de solubilidade é de natureza termodinâmica e determinado pela condensabilidade do gás, interações polímero-gás e também pelo volume livre disponível na matriz polimérica.

Considerando-se um filme polimérico de espessura l , coeficiente de difusão D , cujas superfícies são mantidas em concentrações constantes (c_1 e c_2), depois de atingido o estado estacionário, a concentração se torna constante em todas as regiões do filme. Nesta condição, a equação 2.2.1, pode ser descrita como:

$$J = \frac{D}{l}(c_1 - c_2) \quad 2.2.9$$

A concentração pode então ser substituída pela pressão:

$$J = \frac{P}{l}(p_1 - p_2) \quad 2.2.10$$

onde P é o coeficiente de permeabilidade, usualmente expresso em Barrer ((cm³.(CNTP)cm)/(s.cm².cmHg)) x10⁻¹⁰) [21].

Considerando-se um filme polimérico no qual $c_1 \gg c_2$, que a concentração inicial seja igual a zero e que D não varie com o tempo, a quantidade de permeante que atravessa o material com o tempo (Q_t) pode ser descrita pela equação [17]:

$$Q_t = \frac{D.c_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) - \frac{2.l.c_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D.n^2.\pi^2.t}{l^2} \right) \quad 2.2.11$$

Analogamente para a P e J tem-se [17]:

$$J(t) = \frac{P \cdot p}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D.n^2.\pi^2.t}{l^2} \right) \right] \quad 2.2.12$$

Para tempos muito longos a variação de Q_t torna-se linear e os fatores exponenciais podem ser desprezados, ou seja, é atingindo o estado estacionário (Figura 2.2.5). Desta forma a equação 2.2.12 pode ser descrita como:

$$Q_t = \frac{Dc_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad 2.2.13$$

O intercepto do prolongamento da região linear da curva de Q x t (Figura 2.2.5) com o eixo do tempo é denominado como tempo de indução, ou “time lag” (θ):

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad 2.2.14$$

Portando, a partir de θ pode-se calcular o coeficiente de difusão D. Através da inclinação da curva de Q x t (região linear) determina-se o valor do fluxo no estado estacionário (J), possibilitando a determinação do valor do coeficiente de permeabilidade P do material. Finalmente, a partir de D e P pode-se calcular o valor de S utilizando-se a equação 2.2.8.

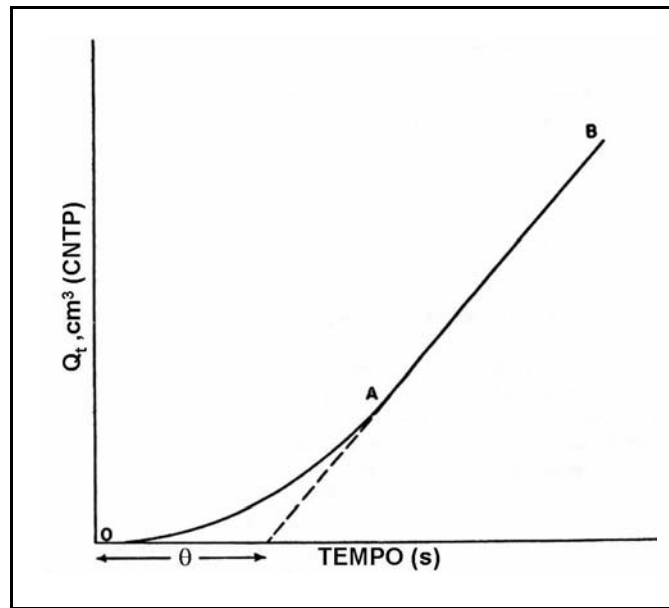


Figura 2.2.5: Curva ilustrativa de medidas de permeabilidade pelo método do time lag [22].

Grande parte dos métodos de medida de permeação a gases utiliza o método de pressões parciais, em que $p_1 \gg p_2 \cong 0$. Quando a pressão é quantificada e o volume (V) da célula é constante, determina-se a quantidade de gás transmitida pelas seguintes relações [21]:

$$n = \frac{\Delta p_2 \cdot V}{R \cdot T \cdot z} \quad \text{e} \quad Q = n \cdot \tilde{V}(\text{CNTP}) \quad 2.2.15$$

onde T é a temperatura, R é a constante dos gases, n o número de moles de gás que permeou em determinado tempo, z é o fator de compressibilidade para gases não ideais, Q a quantidade de gás (cm^3) e \tilde{V} (CNTP) é o volume molar do gás em condições normais de temperatura e pressão.

Tendo sido definidos o fluxo J e ΔQ , o valor do coeficiente de permeabilidade P , no estado estacionário, pode ser calculado por:

$$P = \frac{\Delta Q \cdot l}{\Delta t \cdot A \cdot p_1} \quad 2.2.16$$

O coeficiente D pode também ser calculado através de experimentos de sorção pelo qual determina-se o coeficiente de solubilidade (S), em conjunto com medidas de permeação. Então, a partir dos valores obtidos de S e de P , determina-se D , novamente pela equação 2.2.8.

Modelos de permeabilidade em nanocompósitos

A permeabilidade nos nanocompósitos sofre reduções substanciais em relação ao polímero puro, devido a principalmente dois fatores: o elevado fator de forma (superfície interfacial) das camadas da argila (aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material) e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas de argila, ou seja, as camadas de argila afetam diretamente a difusão dos permeantes na matriz polimérica [10].

O efeito da tortuosidade (aumento no caminho total percorrido pelo permeante) na permeabilidade de compósitos, de acordo com o estudo desenvolvido por Nielsen [23], vem sendo também aplicado no caso de nanocompósitos, sendo expresso como:

$$P_r = \frac{P_{NC}}{P_p} = \frac{1 - \phi_{NC}}{\tau} \quad 2.2.17$$

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC} \quad 2.2.18$$

onde: P_r , P_{NC} , P_p são as permeabilidades relativas, do (nano)compósito e do polímero puro, respectivamente; τ é o fator de tortuosidade; d e d' respectivamente, a distância a ser percorrida pelo penetrante sem e com a camada dos silicatos, expressa em L comprimento, W espessura das camadas de argila; ϕ a fração volumétrica da carga (argila).

Portanto, cargas com elevado fator de forma (obtidos pela expressão L/W) representam um elevado fator de tortuosidade e conseqüentemente, a permeabilidade do (nano)compósito será menor que a do polímero puro. A Figura 2.2.6 ilustra o modelo do caminho difusional de um penetrante através do (nano)compósito.

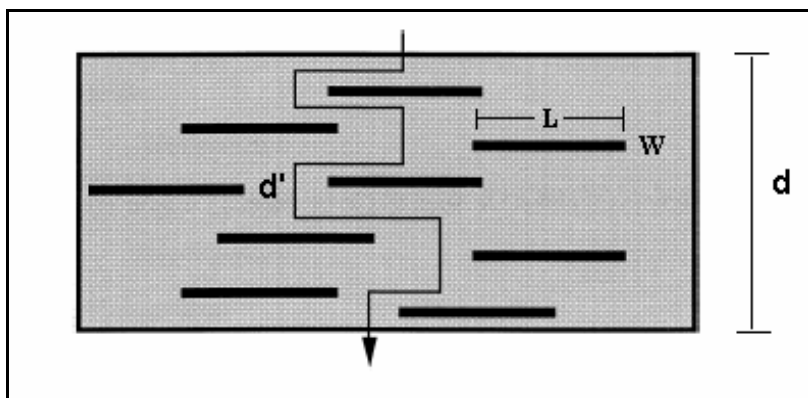


Figura 2.2.6: Modelo do caminho difusional de um penetrante através do (nano)compósito [9].

O modelo proposto por Nielsen apesar de muito utilizado e de apresentar boa concordância com os valores experimentais para vários nanocompósitos [10], apresenta algumas limitações. O modelo é formulado assumindo-se, por exemplo, que as camadas de argila se encontram perfeitamente orientadas, apresentam o mesmo tamanho, a difusividade da matriz não muda pela presença da argila, não ocorre transporte preferencial nas interfaces polímero/argila etc.

Portanto, outros modelos foram propostos a fim de complementar o modelo de Nielsen [23] e melhor adequá-lo à interpretação de nanocompósitos. Um exemplo é o modelo proposto por Beall [24] baseado na existência de 4 fases distintas em um nanocompósito, uma fase de argila, outra da superfície modificada, a fase do polímero restringido entre as camadas de argila e a fase de polímero (semelhante ao polímero puro). Desta forma a permeabilidade obtida por este modelo se diferencia do modelo de caminho difusional proposto por Nielsen, dependendo do coeficiente de difusão relativo a cada uma das fases e dos diferentes tipos de permeantes. Um outro modelo, proposto por

Bharadwaj [25] também apresenta uma nova interpretação ao modelo do caminho difusional, incluindo os efeitos do tamanho das camadas de argila, concentração, orientação e grau de esfoliação da argila. Vários outros modelos baseados nas propriedades de transporte de compósitos têm também sido ajustados com o objetivo de melhor adequá-los à interpretação dos nanocompósitos, entre eles pode-se destacar o modelo de Brydges, Cussler, Halpin-Tsai e o modelo de Hatta [26].

2.3 Modelos de propriedades mecânicas em (nano)compósitos

Compósitos são materiais que apresentam dois ou mais constituintes, existindo entre eles interfaces bem definidas. Geralmente as propriedades mecânicas do compósito são influenciadas pelas propriedades individuais dos materiais constituintes do compósito (matriz, carga e interface matriz-carga), pela dispersão da carga e pela interação polímero-carga. Portanto características como forma geométrica, tamanho e fator de forma da carga, têm influência direta nas propriedades finais do compósito. Além disso, a interface polímero-carga é um fator crítico que determina até que ponto a transferência de tensões da matriz para o reforço pode ocorrer, melhorando as propriedades do compósito em relação à matriz. A incorporação de materiais de reforço em matrizes poliméricas é feita principalmente com o objetivo de aumentar o módulo elástico (rigidez) e a resistência do polímero.

Os nanocompósitos polímero-argila apresentam como característica um grande reforço da matriz polimérica mesmo a baixas concentrações de argila, em quantidades bem menores à observada quando se utilizam cargas convencionais. Este comportamento pode ser ilustrado na Figura 2.3.1, para a matriz de poliamida 6, comparando-se o efeito de reforço provocado pela argila e pela fibra de vidro.

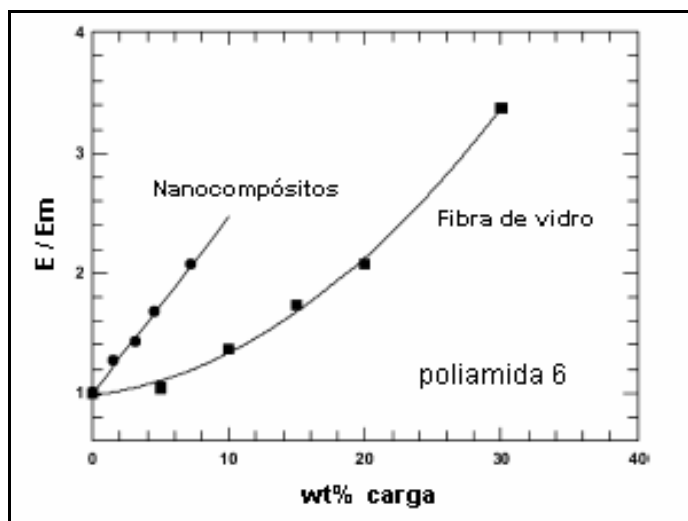


Figura 2.3.1: Comparação do reforço da matriz de poliamida 6 obtido pela incorporação da argila (nanocompósitos) e fibras de vidro (compósito convencional) [27].

Vários fatores, entre eles, grande área superficial e pequena distância interpartículas, podem ser responsáveis pelas mudanças nas propriedades ocasionadas pelas cargas que se encontram dispersas em escala nanométrica.

Nas últimas décadas vários modelos foram desenvolvidos para prever as propriedades de compósitos baseados nas propriedades dos componentes individuais e na morfologia dos mesmos. O objetivo geral dessas teorias é prever a performance do compósito baseada em seus componentes, levando em consideração a contribuição individual das propriedades de cada componente como o módulo da matriz e da carga, fator de forma da carga, orientação da carga, etc. No caso dos nanocompósitos, o fator de forma (superfície interfacial) é um importante fator a ser considerado, principalmente em sistemas com grande extensão de esfoliação.

Diversas equações empíricas foram desenvolvidas e propostas, fornecendo resultados bastante satisfatórios, quando comparados com as soluções exatas, para as propriedades mecânicas de compósitos fibrosos. Dentre os modelos propostos, um conjunto de equações das mais conhecidas e utilizadas é o que corresponde às equações de Halpin-Tsai. Uma expressão geral para essas equações pode ser dada pela equação 2.3.1 [27]:

$$\frac{E}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad 2.3.1$$

onde E e E_m representam o módulo do compósito e da matriz de, ζ é o parâmetro de reforço, que assume valores diferentes, conforme a propriedade que está sendo calculada, dependente da geometria da carga e direção de carregamento, ϕ_f é a fração volumétrica da carga e η (razão entre os módulos) é obtido por:

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \zeta} \quad 2.3.2$$

onde E_f representa o módulo da carga

Uma boa correlação para o módulo longitudinal (E_{11}) pode ser obtida para $\zeta=(2(a/b))$, onde a e b são o comprimento e espessura da carga. O módulo perpendicular à direção da carga (transversal), pode ser obtido para $\zeta=2$, ou seja, não varia com o fator de forma da carga. Quando $\zeta \rightarrow 0$, a teoria de Halpin-Tsai pode ser descrita como o inverso da regra das misturas:

$$\frac{1}{E} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{(1 - \phi_f)}{E_m} \quad 2.3.3$$

Contrariamente, quando $\zeta \rightarrow \infty$ a teoria pode ser descrita pela regra das misturas, para cargas com formas diferentes, como fibras cilíndricas e cargas lamelares.

$$E = \phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m \quad 2.3.4$$

No entanto, as equações de Halpin-Tsai prevêem comportamentos similares tanto para reforços de fibras cilíndricas descontínuas quanto para reforços com a forma lamelar. No cálculo do módulo elástico E_{11} e E_{22} para

reforços de geometria de fibras (ou para lamelas retangulares), ζ é igual a (l/t) e (w/t) , respectivamente, onde l é o comprimento, w a largura e t a espessura da fase dispersa.

As equações do modelo de Halpin-Tsai são aplicadas para materiais compósitos carregados com fibras alinhadas, portanto considerando a diferença entre o módulo dos silicatos (dispersos em escala nanométrica) e da matriz polimérica, e a vasta faixa de variação do fator de forma e da orientação dos silicatos, outros modelos, ou adaptações dos modelos já existentes, necessitam ser desenvolvidos, levando em consideração esses fatores, para poderem ser aplicadas para prever o comportamento mecânico de nanocompósitos.

Um outro modelo desenvolvido para compósitos e que tem recebido considerável atenção na literatura é o modelo de Mori-Tanaka. O modelo de Mori-Tanaka [28] é um modelo derivado do modelo de inclusão de Eshelby utilizado para estimar o campo de tensão elástica em torno de uma partícula elipsoidal em uma matriz infinita [29]. Com o objetivo de considerar uma concentração finita de cargas, Mori-Tanaka, ao contrário do modelo de Eshelby, leva em consideração compósitos não-diluídos, formados por esferóides idênticos, que fazem com que a matriz sofra uma tensão diferente daquela que foi aplicada ao compósito.

Tandon e Weng [30] propuseram um outro modelo, uma combinação dos modelos de Mori-Tanaka e Eshelby, com o objetivo de diferenciar o comportamento de cargas com formato de fibras, esferas e placas como reforço em compósitos. As equações 2.3.5 e 2.3.6 descrevem o comportamento do módulo elástico longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}) segundo o modelo proposto:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{A}{A + \phi_f (A_1 + 2\nu_m A_2)} \quad 2.3.5$$

$$\frac{E_{22}}{E_m} = \frac{2A}{2A + \phi_f [-2\nu_0 A_3 + (1 - \nu_m) A_4 + (1 + \nu_m) A_5 A]} \quad 2.3.6$$

onde ϕ_f é a fração volumétrica da carga, ν_0 é o coeficiente de Poisson da matriz e A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 e A são funções do tensor de Eshelby e das propriedades da matriz e da carga, especialmente do módulo de Young, da razão de Poisson e da concentração e fator de forma da carga.

Alguns estudos vêm sendo realizados com o objetivo de estudar o comportamento mecânico de nanocompósitos através do uso de modelos formulados para compósitos, entre eles os modelos descritos anteriormente. Paul e Fornes [27] estudaram o comportamento mecânico de poliamida 6 reforçados por argilas organofílicas (nanocompósitos) e fibra de vidro (compósito convencional) usando os modelos de compósitos desenvolvidos por Halpin–Tsai e Mori-Tanaka. Comparações teóricas para os nanocompósitos e compósitos convencionais mostraram que os nanocompósitos são melhores que os compósitos de fibra de vidro devido ao alto módulo e fator de forma (superfície interfacial) da argila e sua habilidade de reforçamento em duas direções (biaxial). As teorias foram também utilizadas para examinar o efeito da esfoliação parcial da argila. Os autores observaram que quanto maior o espaçamento entre camadas de um agregado e quanto maior o número de camadas pertencentes a um mesmo agregado maior a queda na eficiência do reforço. Este comportamento seria o resultado da redução, tanto no fator de forma (superfície interfacial) quanto no módulo efetivo da carga. Os autores também observaram uma boa adequação dos modelos por eles utilizados para descrever as propriedades de HDT dos nanocompósitos com valores experimentais obtidos por DMTA. A diferença nos valores de HDT foi atribuída ao fato de que as equações de Halpin-Tsai descrevem sistemas com alinhamento unidimensional da carga. Os autores concluíram que as melhores propriedades dos nanocompósitos em relação aos compósitos preparados com fibra de vidro se devem, principalmente, ao alto módulo e o elevado fator de

forma (superfície interfacial) da argila, e não de possíveis mudanças na matriz polimérica que teriam sido geradas pela presença das camadas de argila.

Daniel e Luo [31] também utilizaram o modelo de Mori-Tanaka para estimar o módulo elástico da nanocompósitos em função da concentração de argila para vários parâmetros relacionados às propriedades geométricas do material e à morfologia da (micro e/ou nano) estrutura formada. Os autores observaram que um alto grau de dispersão (esfoliação) produz (nano)compósitos com maior módulo. A taxa de esfoliação, isto é, a fração de argila que se encontra completamente esfoliada é o parâmetro mais efetivo no aumento da rigidez do nanocompósito. A intercalação parcial também pode ser um fator que contribui positivamente no aumento do módulo. Neste estudo, os autores relataram importantes fatores no que diz respeito ao reforço causado pelas camadas de argila intercaladas e esfoliadas e também à distribuição aleatória tanto dos agregados quanto das partículas isoladas. Com parâmetros apropriados obtidos a partir dos experimentos realizados, os modelos teóricos utilizados pelos autores apresentaram parcial correlação dos valores de módulo elástico dos nanocompósitos com os resultados experimentais.

Com base nos trabalhos acima citados e em outros já referenciados [26] pode-se observar que os modelos de Halpin-Tsai e Mori-Tanaka, são muito úteis na descrição do comportamento mecânico de compósitos, no entanto, como descrito anteriormente algumas modificações e melhorias nesses modelos se faz necessário para que também sejam usados para prever o comportamento mecânico de nanocompósitos. Entre os fatores responsáveis pela discrepância no comportamento mecânico dos nanocompósitos obtidos pelos modelos de compósitos pode-se destacar: a morfologia da matriz no nanocompósito (muitas argilas atuam como agentes nucleantes, modificando a cristalinidade da matriz e o tipo de cristal formado), o confinamento das cadeias do polímero pelas camadas da argila, a extensão de intercalação e/ou esfoliação das camadas de argila, o efeito de uma partícula de argila em uma outra próxima a ela (compósito não diluído), à interface polímero-argila, o alinhamento aleatório da carga etc.

2.4 Comportamento reológico de polímeros em regime oscilatório

Os polímeros no estado fundido são materiais que exibem comportamento reológico tanto de sólidos elásticos como de fluidos viscosos (comportamento viscoelástico). Uma das formas utilizadas para se analisar quantitativamente esse tipo de comportamento é através de ensaios dinâmicos em cisalhamento oscilatório.

Assumindo-se que o cisalhamento a que o material é submetido seja de forma senoidal, desde que o material esteja no regime viscoelástico linear, isto é, as deformações são pequenas o suficiente para que a relação entre a tensão e a deformação seja linear, a resposta, em forma de tensão de cisalhamento, terá também um formato senoidal, com o mesmo número de onda. No entanto, devido às características viscoelásticas do material, a onda resultante apresentará uma defasagem em relação à deformação aplicada [32].

Se a deformação aplicada varia com o tempo segundo a relação:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen } \omega t \quad 2.4.1$$

onde: γ_0 = amplitude de deformação; ω = frequência e t = tempo,

a taxa de cisalhamento pode então ser calculada pela relação:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t \quad 2.4.2$$

onde: $\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega$

A tensão resultante pode então ser representada como:

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad 2.4.3$$

onde: τ_0 = amplitude da tensão de cisalhamento e δ = ângulo de fase entre tensão e deformação

É possível, portanto, definir a viscosidade complexa como:

$$\eta^* = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta)}{\dot{\gamma}_0 \cos \omega t} = \left(\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \right) [\text{sen } \delta - i \cos \delta] = \eta' - i \eta'' \quad 2.4.4$$

onde: $\eta' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{sen } \delta$ = viscosidade dinâmica

$\eta'' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cos \delta$ = viscosidade imaginária

O valor absoluto de η^* será:

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad 2.4.5$$

onde: η' está relacionada com a contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo, e η'' está relacionada com a contribuição elástica ou armazenamento de energia em cada ciclo [32].

A partir das viscosidades dinâmica e imaginária também é possível definir o módulo complexo:

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = \eta'' \omega + i \eta' \omega \quad 2.4.6$$

uma vez que:

$$G' = \eta'' \omega \quad \text{e} \quad G'' = \eta' \omega \quad 2.4.7$$

onde: G' é chamado de módulo de armazenamento e está relacionado ao armazenamento de energia e G'' é o módulo de perda, relacionado à dissipação de energia em cada ciclo [32].

Nos ensaios em regime oscilatório é possível separar a contribuição elástica (na forma de G') da contribuição viscosa (na forma de G'') na propriedade total do polímero em relação ao tempo, ou frequência. No entanto, para que a análise dos resultados seja válida, os testes devem ser realizados dentro do regime viscoelástico linear, ou seja, utilizando amplitude das tensões (ou deformações) suficientemente pequenas, de forma que a resposta (tensão ou deformação) tenha a mesma forma que a solicitação. A determinação do regime viscoelástico linear de um material a uma dada temperatura é feita fazendo-se uma varredura de tensão (ou deformação, no caso de um reômetro de deformação controlada) a uma frequência constante. A faixa de regime viscoelástico linear é aquela onde as propriedades viscoelásticas (η^* , G' , G'' , etc...) não variam com a tensão ou a deformação.

As propriedades viscoelásticas (η^* , G' , G''), nesse caso, como são obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, são sensíveis a pequenas alterações na matriz polimérica, como por exemplo variações na massa molar e na distribuição de massa molar, bem como a alterações ocasionadas pela incorporação de cargas inorgânicas (nanocompósitos). No caso dos nanocompósitos, o estudo das propriedades viscoelásticas tem sido utilizado para analisar mudanças na morfologia da matriz com a incorporação da argila, bem como avaliar o nível de intercalação e/ou esfoliação da argila nos mesmos. Como exemplo de mudança do comportamento viscoelástico dos nanocompósitos pode-se destacar a variação na inclinação das curvas de G' e $G'' \times \omega$ (a baixas frequências), que passam de comportamento de líquido para polímeros não carregados ($G' \propto \omega^2$ e $G'' \propto \omega^1$) para o comportamento de sólido para os nanocompósitos (G' e $G'' \propto \omega^0$) [33, 34]. Ou seja, G' e G'' tornam-se independentes da frequência na região de baixas frequências, o que é característico de materiais que apresentam o comportamento de sólido. As diferenças nas inclinações das curvas de G' e $G'' \times \omega$ podem ser atribuídas a diferenças na extensão de intercalação e/ou esfoliação dos materiais, ou seja, quanto menor a inclinação, maior o grau de intercalação e/ou esfoliação dos mesmos, resultando em um comportamento de sólido mais acentuado dos materiais, devido ao aumento no número de interações partícula-polímero.

Essas mudanças observadas no comportamento reológico dos nanocompósitos em relação à matriz podem também ser atribuídas à formação de uma estrutura percolada (rede interconectada) formada pelas camadas da argila e os segmentos da cadeia polimérica [35].

2.5 Ionômeros

Ionômeros são materiais poliméricos que apresentam em sua estrutura química unidades monoméricas funcionalizadas com grupos iônicos. A presença destes grupos iônicos proporciona a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares além de outras interações do tipo íon-íon, dipolo-íon e dipolo-dipolo, que causam modificações nas propriedades físico-químicas e no comportamento destes materiais [36]. Estas modificações na estrutura e propriedades tornam os ionômeros materiais de grande interesse científico e apropriados para uma variedade de aplicações tecnológicas, tais como, membranas seletivas, elastômeros termoplásticos, embalagens, revestimentos, filmes e agentes compatibilizantes para blendas poliméricas [37].

A estrutura dos ionômeros pode ser também interpretada em termos do modelo de “mobilidade restrita”, proposto por Eisenberg [38]. Segundo o modelo, à baixas concentrações de íons, pequenas quantidades de agregados iônicos, definidas como “multipletes” (consistindo de 2-8 pares iônicos), encontram-se dispersas na matriz (Figura 2.5.1a). A formação desses agregados é induzida por forças eletrostáticas associadas à parte iônica, que são superiores a entropia e forças elásticas exercidas pelas cadeias de hidrocarbonetos, nas quais estão ligados. A parte iônica com “mobilidade restrita” em torno do centro do “multiplete” é diferente da matriz polimérica e seu tamanho depende do número de “multipletes” no agregado e da rigidez da cadeia principal do polímero. O tamanho desses agregados (<50 Å) é considerado pequeno para formar uma fase distinta [38].

Com o aumento da quantidade de íons, o número de “multipletes” aumenta e a parte iônica desses “multipletes” (com “mobilidade restrita”) começa a se sobrepor e a coalescer, até um ponto onde ocorre a formação de

agregados suficientemente grandes, que passam a ser considerados como uma fase distinta (Figura 2.5.1b). Esse agregado formado por vários "multipletes" é denominado de aglomerado ("cluster") iônico (>50 Å).

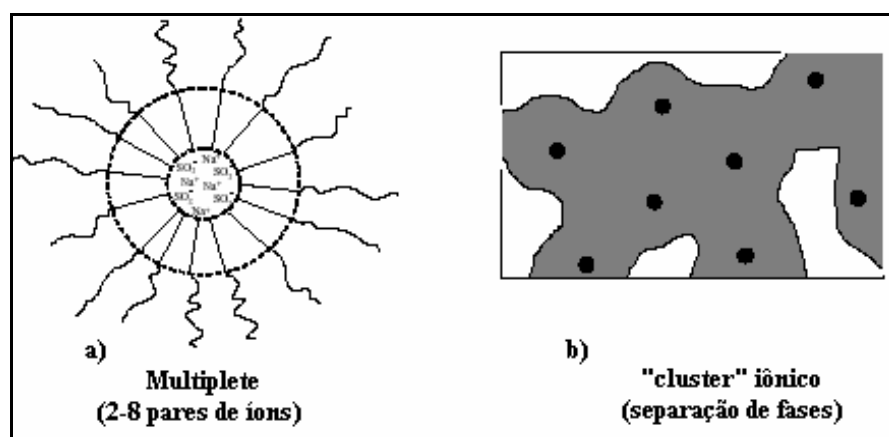


Figura 2.5.1: Modelo da mobilidade restrita de Eisenberg: a) representação do multiplete; b) representação bidimensional do aglomerado iônico. As esferas sólidas representam os multipletes iônicos, área sombreada representa o modelo da mobilidade restrita, área não sombreada representa a matriz de hidrocarboneto (sem aglomerados) [38].

Os ânions mais usados na síntese dos ionômeros são os carboxilados e sulfonados e em menor extensão, os fosfitos. Ânions carboxilados podem ser incorporados nos ionômeros por copolimerização com ácido acrílico, ácido metacrílico, anidrido maleico e outros ácidos carboxílicos insaturados. Um método alternativo de preparação de ionômeros carboxilados é via reação de pós-polimerização, principalmente no caso de substituições aromáticas. A incorporação de ácidos sulfônicos nos polímeros também é possível via copolimerização. Nesse caso, o grupo sulfonado deve estar a uma relativa distância do local da ligação dupla, uma vez que a proximidade afeta consideravelmente a reatividade, podendo tornar a copolimerização impossível em alguns casos. Uma rota comum de sulfonação é também através da reação de pós-polimerização de grupos aromáticos ou insaturados [38].

2.6 Poli (tereftalato de etileno) – PET

O PET é um termoplástico obtido através de uma reação de policondensação entre um ácido dicarboxílico e um diálcool. As rotas mais comuns de produção são duas:

- transesterificação entre o dimetil tereftalato (DMT) e o etileno glicol (EG).
- esterificação do ácido tereftálico (TPA) pelo etileno glicol.

Em ambos os processos, inicialmente, ocorre a formação do monômero do PET, que é o di-hidroxietil tereftalato (Figura 2.6.1-1). Pela rota do DMT, o subproduto da reação é o metanol, e pela rota do TPA, o subproduto é a água. Atualmente, a rota de obtenção do PET a partir do TPA é a mais utilizada, já que nesse processo tem a vantagem de se produzir como subproduto a água, facilitando o processo de extração da mesma do reator.

Após a etapa de formação do monômero e eliminação da água, ocorre a polimerização no estado fundido. Durante essa etapa, ocorre a eliminação de uma molécula de etileno glicol para cada monômero que é adicionado à cadeia em crescimento (Figura 2.6.1-2). Esse processo ocorre sob vácuo (para a extração dos subprodutos de reação e umidade residual) e em temperaturas próximas a 300°C. Uma questão crítica durante o processo é o tempo de permanência nessa temperatura, que pode levar à degradação do PET e a elevados níveis de formação de acetaldeído. Esse composto quando presente acima de certo nível de concentração no PET, torna a resina inaceitável para o uso em produtos que entrem em contato direto com alimentos.

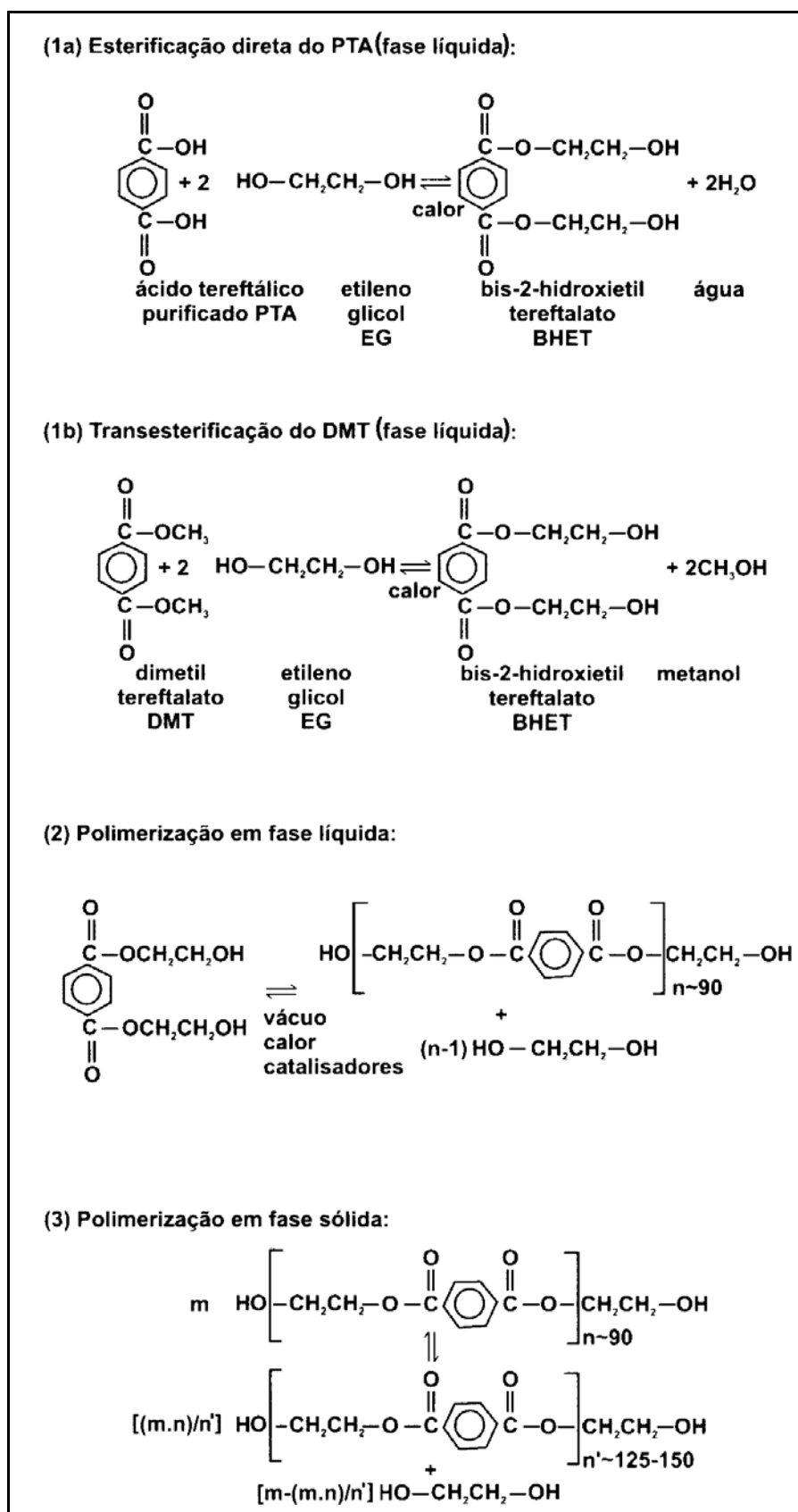


Figura 2.6.1: Reações durante as etapas de obtenção do PET [39].

Após a polimerização, o PET é extrudado, resfriado e granulado. A polimerização no estado fundido produz um polímero amorfo e transparente de massa molar entre 12.000 e 20.000g/mol e cuja viscosidade intrínseca está em torno de 0,6dl/g, ideal para o uso na produção de fibras e filmes planos [39].

Uma etapa adicional é a polimerização no estado sólido. Nesse processo o material obtido anteriormente é conduzido a um reator, sob fluxo de nitrogênio aquecido ($T < T_f$). Nessa etapa ocorre inicialmente um aumento da cristalinidade do polímero e posteriormente um aumento na massa molar (Figura 2.6.1-3), que atinge valores de 30.000g/mol e viscosidade intrínseca de 0,8dl/g. O PET obtido (maior massa molar e alto grau de cristalinidade ~50%) é ideal para a utilização em processos que exijam maior resistência do fundido, como é o caso de materiais usados nos processos de sopro de garrafas e recipientes rígidos.

Algumas modificações químicas durante o processo básico de obtenção de PET podem ser feitas visando-se produtos específicos para cada aplicação, como por exemplo:

- adicionando-se ácido isoftálico (IPA) ao TPA e EG tem-se a formação de copolímeros, com maior resistência do fundido, menor taxa de cristalização e, portanto, uma maior janela de processamento. É utilizado em aplicações que exigem maior grau de transparência. Na rota de polimerização do DMT esse mesmo efeito é obtido adicionando-se outro álcool que é o ciclo hexano dimetanol (CHDM).
- a adição de agentes nucleantes inorgânicos (talco, mica) ou orgânicos, aumenta a taxa de cristalização e o grau de cristalinidade, para produtos em que se exija uma maior resistência em altas temperaturas ou em aplicações estruturais.

O PET possui temperatura de fusão (T_f) próxima a 265°C, densidade variável de acordo com o grau de cristalinidade, normalmente na faixa de 1,2–1,4g/cm³. Na temperatura ambiente é solúvel em poucos solventes, mas em temperaturas elevadas é sensível a uma maior quantidade de líquidos orgânicos [2].

O PET apresenta-se como moléculas lineares que podem levar a formação de microestruturas amorfa ou cristalina. Seu nível máximo de cristalinidade é em torno de 55%, sendo possível obtê-lo na fase amorfa através de resfriamento rápido do fundido até temperaturas menores que a Tg (~70°C). Apesar da cristalinidade ser um fator importante para diminuir a permeabilidade a gases e aumentar a resistência mecânica e térmica e a rigidez do polímero, ela o torna opaco e diminui sua tenacidade [2].

O poli(tereftalato de etileno) é um material higroscópico, que pode absorver umidade em níveis de até 0,6% em massa. Se a resina for submetida à fusão com esses níveis de umidade, sofre uma rápida degradação (hidrólise), reduzindo a sua massa molar (Figura 2.6.2), o que é refletido na perda da viscosidade intrínseca, num aumento do número de grupos carboxila nos finais de cadeia (o aumento de acidez da resina acelera a hidrólise) e conseqüentemente perda de suas propriedades físicas. A velocidade de hidrólise do PET é baixa até temperaturas inferiores a 180°C, mas sofre um aumento significativo acima dessa temperatura. Portanto, durante o processamento, o PET no estado fundido (240-280°C), sofre rápido e intenso ataque das moléculas de água nas ligações éster, causando a quebra das cadeias. Portanto, para manter o máximo desempenho das resinas (minimizar a perda de viscosidade durante o seu processamento), deve-se reduzir o seu teor de umidade antes da sua fusão [40].

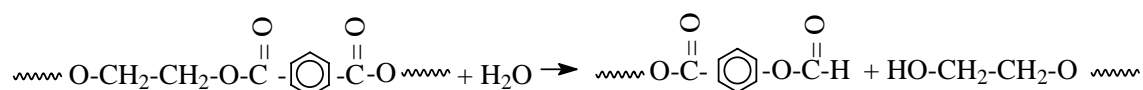


Figura 2.6.2: Reação de degradação hidrolítica (hidrólise) do PET [40].

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero com muitos atrativos no setor de embalagens, em especial de bebidas. Entre suas principais vantagens se encontram boas propriedades mecânicas e ópticas (tenacidade, alta resistência ao impacto, transparência similar à do vidro), possibilidade de ser reciclado, ótima relação custo/benefício e pode ser facilmente processado

por diversos métodos (moldagem por injeção, sopro, extrusão de filmes planos, termoformagem). No entanto apresenta algumas desvantagens como barreira ao oxigênio apenas moderada quando comparada a materiais normalmente utilizados em embalagens (Al, vidro) ou mesmo a outros polímeros (EVOH, PVDC), e baixa temperatura de distorção térmica (aproximadamente 70°C) impedindo sua utilização no envase à quente [2]. A Tabela 2.6.1 apresenta os valores de permeabilidade ao oxigênio, gás carbônico e vapor d'água para várias resinas.

Tabela 2.6.1: Permeabilidade ao oxigênio, gás carbônico e vapor d'água para vários polímeros [40].

Polímero	O₂	CO₂	vapor de água
PVC plastificado	6-400	20-600	25-188
PP orientado	30-32	108	0,5-1,25
PEBD	52-96	200-540	2,5-3,75
PEAD	18-56	-	0,76-1,0
PS	52	-	17,5
EVA 12%	100-140	440-580	9,75
PET	0,6-0,8	3-5	2,5-5,0
Poliamida 6	0,4-0,6	2-2,4	40-55
PVC rígido	1-4	4-10	-
PVDC	0,16-0,22	0,76-1,2	0,5-1,5

(mol/m² s Pa)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um grande número de trabalhos vêm sendo publicados recentemente na área de nanocompósitos tanto em congressos como em periódicos especializados. Nestes trabalhos, alguns já aqui referenciados, o objetivo principal é o desenvolvimento de nanocompósitos com diferentes matrizes poliméricas, visando a melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, de permeabilidade e barreira a gases e aromas e flamabilidade em relação aos polímeros sem modificação. Desta maneira, o que será apresentado a seguir é um panorama geral voltado para a área de nanocompósitos abordando os aspectos gerais dos nanocompósitos polímero-argila (diferentes tipos de sistemas polímero-argila, técnicas empregadas na preparação e propriedades), a utilização da técnica de intercalação no estado fundido na preparação dos nanocompósitos e por fim, nanocompósitos derivados de PET e de ionômeros derivados da matriz polimérica.

Nanocompósitos – Aspectos gerais

A tecnologia dos nanocompósitos poliméricos foi impulsionada pelo grupo de pesquisa da Toyota usando o processo de polimerização *in situ* para produzir nanocompósitos de poliamida 6 e argila. Neste trabalho, **Usuki e colaboradores** [41] estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6/argila obtidos através da polimerização *in situ*. Inicialmente, foram preparadas argilas organofílicas à partir de uma montmorilonita sódica e modificadores orgânicos (ω -aminoácidos contendo 2 a 18 carbonos) e analisadas as propriedades de expansão da argila em ϵ -caprolactama (monômero da poliamida 6). Os autores observaram que na presença do monômero, as cadeias do modificador orgânico orientavam seu eixo longitudinal perpendicularmente à superfície das camadas da argila, sendo o ácido 12-aminoláurico o agente mais apropriado para a síntese da poliamida 6. Na síntese do nanocompósito (**Usuki e colaboradores** [42]), os grupos finais COOH do aminoácido iniciaram a polimerização da ϵ -caprolactama resultando

na diminuição da massa molar do polímero. Os autores observaram que a razão entre o número de cadeias ligadas e não ligadas à superfície das camadas de argila aumentou com o aumento da fração de argila organofílica. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram superiores às da poliamida 6 pura.

Yano e colaboradores [43] estudaram as propriedades de nanocompósitos de poliimida produzidos com argilas expandidas por diferentes cátions orgânicos, utilizando o método de intercalação em solução. Os autores observaram que os cátions orgânicos com 10 a 12 carbonos foram os melhores para a produção do nanocompósito, enquanto que os cátions orgânicos com cadeias mais longas não dispersaram no solvente. O nanocompósito apresentou transparência ótica devido à dispersão nanométrica da montmorilonita (200nm) ser menor que o comprimento de onda da luz visível. A adição de argila em quantidades dez vezes menores que as cargas convencionais, proporcionou aos nanocompósitos propriedades mecânicas e térmicas superiores às do polímero puro devido à dispersão em nível molecular e à geometria de lamelas finas da argila, gerando uma elevada área interfacial matriz/argila. A adição de 2% de montmorilonita diminuiu a permeabilidade a vários gases para menos da metade do valor original. Segundo os autores a queda na permeabilidade é explicada pelo aumento no caminho total percorrido pelo gás e pode ser representada pelo modelo de Nielsen [23].

Em outro trabalho, **Yano e colaboradores** [44] estudaram o efeito da estrutura dos argilominerais nas propriedades dos nanocompósitos de poliimida. Foram utilizadas argilas com diferentes fatores de forma: hecrite (L/W= 46), saponita (L/W= 165), montmorilonita (L/W= 218) e mica sintética (L/W= 1230). Os autores observaram que o argilomineral com maior fator de forma teve um maior efeito na melhoria das propriedades da poliimida. No caso da mica sintética, a adição de 2% em massa resultou numa permeabilidade ao vapor d'água dez vezes menor que a da poliimida pura, bem como numa diminuição de aproximadamente 60% no coeficiente de expansão térmica em relação a poliimida.

Lan et al. [45] estudaram o mecanismo de esfoliação das camadas de argila em nanocompósitos de epóxi preparados por polimerização *in situ*. Segundo os autores, a esfoliação depende da facilidade de acesso dos monômeros às galerias da argila e da taxa relativa de polimerização dentro e fora das galerias. Interações entre os monômeros e as cadeias orgânicas dos modificadores orgânicos da argila facilitam a esfoliação, no entanto, uma concentração muito alta de cátions orgânicos a dificulta. A intercalação também é facilitada pela presença de agentes de acoplagem que catalisem a polimerização dentro das galerias e pela escolha adequada da temperatura do processo. Com relação às propriedades mecânicas dos nanocompósitos, os autores observaram que os nanocompósitos esfoliados apresentavam melhor desempenho que os intercalados.

Tortora et al. [46] estudaram o comportamento mecânico e das propriedades de transporte em nanocompósitos de poliuretana (PU) e montmorilonita (MMT), variando a concentração de argila em até 40% em massa. Nesse estudo, os nanocompósitos foram preparados por três processos seqüenciais usando difenil isocianato, poli ϵ -caprolactona, di (etileno glicol) e nanocompósitos de poli(ϵ -caprolactona)-MMT organofílica (NPCL). Os autores observaram a formação de nanocompósitos esfoliados a baixas concentrações de argila e de nanocompósitos intercalados em concentrações mais altas. Os nanocompósitos apresentaram um aumento no módulo elástico e na tensão de escoamento, acompanhado por uma diminuição na tensão e deformação na ruptura, com o aumento da quantidade de argila. As propriedades de transporte (sorção e difusão) foram obtidas para dois diferentes vapores, vapor de água (hidrofílico) e vapor de diclorometano (organofílico). Para ambos vapores, a sorção não sofreu mudanças substanciais com o aumento da concentração de argila. Por outro lado, o coeficiente de difusão extrapolado para concentração zero (D_0), apresentou uma diminuição acentuada com a incorporação da argila. A permeabilidade dos nanocompósitos obtida pelo produto da sorção e da D_0 apresentou uma redução drástica até a concentração de 20% em massa de argila, mantendo-se no mesmo patamar com o aumento do conteúdo de argila. Os autores

concluíram que o fator determinante para essa diminuição foi o parâmetro de difusão dos penetrantes nos nanocompósitos, muito diminuído pela presença da argila.

Nanocompósitos - Intercalação no estado fundido

Vaia e colaboradores foram os primeiros a estudar os mecanismos envolvidos na preparação de nanocompósitos polímero/argila no estado fundido. Em um primeiro estudo, **Vaia e colaboradores** [47] estudaram a cinética de intercalação de poliestireno fundido nas camadas de argilas organofílicas utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores observaram que a intercalação do polímero dependia do tamanho da partícula primária da argila (1-10 μ m) e, conseqüentemente, do tamanho dos aglomerados microscópicos (0,1-1mm) da argila. Portanto, segundo os autores, o transporte de massa para dentro da partícula primária é a etapa limitante para a formação do nanocompósito, uma vez que a difusividade das cadeias do polímero dentro das partículas primárias é comparável à autodifusividade das cadeias no estado fundido. Essa observação aliada ao fato de as energias de ativação para os dois processos serem similares levaram os autores a concluir que a mobilidade das cadeias dentro das galerias é semelhante àquelas no estado fundido.

Vaia e Giannelis [48] desenvolveram um modelo para descrever a intercalação de polímeros fundidos em argilas organofílicas. Segundo os autores, fatores entrópicos e entálpicos determinam conjuntamente a estrutura formada durante o processamento. Com o aumento da separação intercamadas da argila, a cadeia carbônica do modificador da argila adquire liberdade conformacional, aumentando a entropia do sistema, compensando assim a diminuição de entropia associada ao confinamento das cadeias poliméricas (diminuição da liberdade conformacional) até uma separação crítica. Acima dessa separação, a entropia total do sistema diminui pois a perda entrópica relacionada com o confinamento do polímero supera a entropia gerada pela mobilidade das cadeias do modificador orgânico e a formação do

nanocompósito torna-se entropicamente desfavorável. Desta forma, para que a intercalação do polímero possa continuar, é necessária a formação de interações favoráveis entre o polímero e a superfície da argila, ou seja, o processo de intercalação passa a ser determinado por fatores entálpicos. Essas interações devem ser maximizadas com a escolha de modificador orgânico adequado, que aumente o número de sítios superficiais capazes de interagir com o polímero.

Vaia e Giannelis [49], estudaram a intercalação de polímeros derivados do estireno em argilas organofílicas e correlacionaram os resultados obtidos com as previsões do modelo anteriormente desenvolvido [48]. Os autores observaram que o tipo de sal de amônio (primário, secundário, etc), a massa molar do polímero, o número de cátions por área superficial das camadas e a distribuição de cargas negativas na superfície das camadas da argila não influenciaram na intercalação. No entanto, para que ocorra a intercalação é necessária uma faixa intermediária de conformações das cadeias intercamadas [13], a temperatura e o tamanho da cadeia orgânica devem assumir valores mínimos e o polímero deve ser capaz de estabelecer interações polares com a superfície da camada e interagir fracamente com a cadeia orgânica do agente de acoplagem. Segundo os autores, esses resultados concordaram qualitativamente com o modelo, apesar de que quantitativamente ter havido algum desvio, devido à incerteza dos valores dos parâmetros utilizados e à simplicidade da teoria.

A partir dos estudos de Vaia e colaboradores, nanocompósitos polímero-argila foram preparados no estado fundido, utilizando-se um grande número de matrizes poliméricas (PS, PA, PP, PET, PC, PE, PU etc), argilas organofílicas e compatibilizantes.

Liu et al. [50] produziram nanocompósitos de poliamida 6/argila utilizando o método de intercalação a partir do fundido. As propriedades mecânicas e térmicas desses nanocompósitos foram bem superiores às do polímero puro, devido às fortes interações entre a matriz e a argila e à dispersão uniforme das camadas de silicato na matriz. Além disso a argila

aumentou a taxa de cristalização, atuou como agente nucleante no polímero e promoveu a formação da fase cristalina γ , menos estável que a forma α .

Gorassi et al. [51] estudaram o efeito da dispersão da argila nas propriedades de barreira de nanocompósitos de poli(ϵ -caprolactona)/montmorilonita (MMT). No trabalho, foram preparadas diferentes composições de poli(ϵ -caprolactona) e argila através de duas técnicas de intercalação: no estado fundido e por polimerização *in situ* da poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Utilizando a técnica de intercalação direta no estado fundido da PCL e MMT sódica (sem tratamento), os autores observaram a formação de compósitos convencionais. Nanocompósitos esfoliados foram obtidos através da técnica de polimerização da PCL com MMT organofílica. Nanocompósitos intercalados foram obtidos de duas formas, intercalação no estado fundido da PCL com MMT organofílica e por polimerização *in situ* da PCL com MMT sódica. Foram então estudadas as propriedades de barreira a vapor de água (vapor hidrofílico) e diclorometano (hidrofóbico) em função das diferentes estruturas obtidas. Os autores observaram um aumento na sorção (S) de vapor de água com o aumento do conteúdo de MMT, principalmente nos compósitos formados por MMT sódica (sem tratamento). No caso do coeficiente de difusão na concentração zero (D_0), ambos, compósitos e nanocompósitos intercalados apresentaram valores próximos ao da PCL pura. Nos nanocompósitos esfoliados, D_0 apresentou valores bem menores, mesmo em pequenas quantidades de MMT. Para o diclorometano (vapor orgânico), a sorção a baixas pressões relativas (principalmente atribuída à fração amorfa das amostras), não apresentou mudança significativa, ou seja, não houve nenhuma adsorção preferencial no componente inorgânico (argila). A altas pressões relativas, as isotermas de sorção apresentaram um aumento exponencial, atribuída a plastificação da matriz de poliéster. O parâmetro D_0 , nesse caso, apresentou valores menores em ambas estruturas, esfoliada e intercalada, fato atribuído ao aumento da tortuosidade do caminho das moléculas de penetrante nas amostras com a incorporação da argila.

Lepoittevin et al [52] estudaram a produção de nanocompósitos a partir de uma matriz com grande concentração de argila e posterior diluição em

polímeros comerciais e compararam com nanocompósitos obtidos pela intercalação direta dos materiais no estado fundido. Nesse trabalho, os autores prepararam nanocompósitos de PVC e PCL (poli ϵ -caprolactona) pela combinação de dois processos, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido. No primeiro passo, nanocompósitos de PCL com grandes quantidades de argila (25-50% em massa) foram preparados por polimerização da ϵ -caprolactona na presença de uma argila sem tratamento (MMT) e duas argilas organofílicas (Cloisite 25A e Cloisite 30B). Posteriormente, esses concentrados foram diluídos em PCL e PVC comerciais no estado fundido, formando nanocompósitos com fração de argila menor que 10% em massa. Os autores observaram que a intercalação das cadeias de PCL nas camadas do silicato foi mais eficiente com a utilização da polimerização *in situ* (nos concentrados, “masterbatch”), quando comparadas com a intercalação direta do polímero na argila no estado fundido, resultando na formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. A rigidez dos PCL nanocompósitos foi aumentada, bem como a estabilidade térmica, fato atribuído a restrição de permeação de oxigênio e do gás de combustão pelas camadas de silicato. Os nanocompósitos de PVC preparados através dos concentrados também apresentaram estrutura esfoliada e/ou intercalada, com um significativo aumento na rigidez, comparados aos compósitos obtidos por intercalação direta dos materiais no estado fundido.

Paul e colaboradores desenvolveram vários estudos envolvendo principalmente nanocompósitos de poliamida 6 preparados no estado fundido, alguns deles descritos a seguir. **Cho e Paul** [53] estudaram nanocompósitos de poliamida 6/argila produzidos com a técnica de intercalação no estado fundido em extrusoras de rosca simples e dupla. As propriedades mecânicas e a morfologia destes nanocompósitos foram determinadas e comparadas a materiais similares e compósitos reforçados com fibra de vidro produzidos pelo processo de polimerização *in situ*. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a difração de raios X (DRX) indicaram que para a completa esfoliação da argila foi necessário um tempo de residência maior e um cisalhamento mais elevado, obtidos somente na extrusora de rosca dupla. As propriedades

mecânicas (tensão no escoamento e módulo elástico) dos nanocompósitos foram significativamente aumentadas com um pequeno decréscimo na ductilidade e apresentou valores maiores comparados aos valores das propriedades mecânicas dos compósitos com fibra de vidro. A deformação na ruptura, apesar de inferior à da PA pura, foi muito superior à dos compósitos convencionais.

Dennis, Paul e colaboradores [54] demonstraram que o grau de esfoliação e dispersão da argila em nanocompósitos de poliamida 6 preparados no estado fundido são afetados pelo tratamento químico da argila, pelo tipo de extrusora e pelo perfil de rosca utilizado no processamento. Para tanto, os autores utilizaram diferentes perfis de rosca, resultando em diferentes níveis de cisalhamento gerados durante o processamento (baixo, médio e alto cisalhamento). O aumento no tempo de residência na extrusora geralmente resultou em aumento na esfoliação/dispersão da argila. Os autores também observaram que níveis altos de cisalhamento aparentemente resultaram em menor dispersão e esfoliação, mas, no entanto, foi observado que um certo nível de cisalhamento se faz necessário para iniciar o processo de dispersão da argila. Ou seja, é necessário um tempo de residência em cisalhamento baixo ou médio para quebrar os aglomerados da argila em partículas menores e possibilitar que as cadeias do polímero intercalem entre as camadas de argila, separando-as. Melhores resultados foram obtidos em uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional, com cisalhamento médio. Com relação ao modificador orgânico da argila, os autores observaram que a presença de grupos polares no modificador da argila, que pudessem interagir com a matriz polar da poliamida 6, resultou em nanocompósitos com maior extensão de esfoliação. Portanto, os autores concluíram que as condições de processamento e o tratamento superficial da argila são variáveis muito importantes e necessitam ser otimizadas com o objetivo de aumentar o grau de esfoliação e dispersão da argila nos nanocompósitos.

Em outro estudo, **Fornes, Paul e colaboradores** [33] prepararam nanocompósitos por intercalação no estado fundido (extrusora de rosca dupla) baseados em poliamida 6 com diferentes massas molares. Propriedades

mecânicas, MET, DRX em altos ângulos e medidas reológicas foram usadas para caracterizar os nanocompósitos preparados. Os autores observaram um aumento no módulo elástico e na resistência ao escoamento com o aumento da concentração de argila, mas por outro lado, uma diminuição na elongação na ruptura. A resistência ao impacto dos nanocompósitos foi relativamente independente do teor de argila para os compósitos de massas molares mais altas, entretanto, houve um ligeiro decréscimo nessa propriedade com o aumento do teor de argila para poliamida de menor massa molar. Em geral, os nanocompósitos baseados em poliamidas com massas molares maiores apresentaram propriedades superiores, apresentando um grau mais elevado de esfoliação da argila, rigidez e valores de resistência ao escoamento. Diferenças nas propriedades entre os três tipos de compósitos foram atribuídas às diferenças na reologia do fundido dos nanocompósitos. Os autores relacionaram as diferenças nas inclinações das curvas de G' e $G'' \times \omega$, a diferenças na extensão de esfoliação dos materiais, quanto menor a inclinação (baixas frequências), maior o grau de esfoliação dos mesmos. Uma maior extensão de esfoliação da argila nos materiais resulta em um comportamento de sólido mais acentuado devido ao aumento no número de interações partícula-polímero.

Paul, Keskkula e Fornes [55] também examinaram a relação entre a estrutura do cátion orgânico na argila organofílica e a morfologia e propriedades dos nanocompósitos de poliamida 6 formados pela intercalação no estado fundido. Uma série de sais de amônio orgânicos foram utilizados como modificadores da montmorilonita sódica. As argilas organofílicas preparadas foram processadas juntamente com o poliamida 6 em uma extrusora de rosca dupla. Difração de raios-X, MET e o comportamento das curvas de tensão-deformação foram usados para avaliar o efeito da estrutura do sal de amônio na morfologia e nas propriedades físicas do nanocompósito. Melhores resultados em relação ao grau de esfoliação, aumento de rigidez e aumento de resistência ao escoamento foram obtidas em nanocompósitos nos quais o modificador orgânico da argila apresentava as seguintes características: apenas uma longa cadeia carbônica no cátion alquila amônio;

grupos metila e não grupos 2-hidróxi-etila no cátion; e uma quantidade adequada (não em excesso) de modificador orgânico na argila. Em geral, os nanocompósitos baseados em poliamida 6 de maior massa molar exibiram maiores extensões de esfoliação das camadas e melhores propriedades mecânicas que os nanocompósitos formados a partir de poliamidas com menor massa molar, independentemente da argila organofílica utilizada. Este comportamento foi atribuído a maior viscosidade do fundido da matriz com maior massa molar e conseqüentemente maiores tensões de cisalhamento geradas durante o processamento dos nanocompósitos, possibilitando uma maior quebra dos aglomerados de argila e com isso uma maior intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da argila.

O comportamento da cristalização em nanocompósitos de poliamida 6 preparados no estado fundido foi também investigado por **Paul e Fornes** [56]. Estudos de cristalização isotérmica e não isotérmica por DSC foram conduzidos nas amostras para entender como a concentração e o grau de esfoliação da argila influenciam na cinética de cristalização da poliamida 6. Os autores observaram que baixas concentrações de argila resultaram em aumentos significativos na cinética de cristalização da poliamida 6. Entretanto, o aumento da concentração de argila diminuiu a velocidade de cristalização. Para a poliamida 6 pura, a velocidade de cristalização diminuiu com um aumento da massa molar; entretanto, o aumento mais significativo na taxa de cristalização foi observado para nanocompósitos de poliamida com maior massa molar. Os autores atribuíram tal comportamento a maior extensão de esfoliação da argila nos nanocompósitos preparados com a poliamida de maior massa molar. DRX e DSC foram usados para caracterizar a morfologia dos nanocompósitos moldados por injeção. A camada superficial das amostras injetadas apresentou apenas a fase cristalina γ , devido provavelmente ao congelamento da estrutura (contato com o molde) e à limitada mobilidade das cadeias do polímero. Na região central das amostras injetadas foi observada a formação das estruturas cristalinas α e γ . Aumentando-se a concentração de argila aumenta-se a formação da estrutura γ na região superficial, no entanto, a argila tem pouco efeito na estrutura cristalina da região central das amostras

moldadas. Níveis mais altos de cristalinidade foram observados na região superficial que na região central dos nanocompósitos injetados, comportamento oposto foi observado na poliamida pura.

A viabilização da preparação de nanocompósitos poliolefínicos no estado fundido vem sendo reportada desde 1996 quando **Kato e colaboradores** [57] descreveram a preparação de nanocompósitos intercalados de PP/argila. Nos compostos olefínicos, no entanto, é necessária a utilização de compatibilizantes, uma vez que a matriz, nesse caso é apolar. Geralmente são utilizados polímeros (derivados da matriz) funcionalizados com grupos polares, sendo justamente esses grupos polares que possibilitam uma maior interação polímero/argila. No trabalho de Kato e colaboradores, os autores utilizaram diferentes tipos de PP modificados com anidrido maleico (PP-*g*-MA) comercial e observaram que o fator relevante na capacidade de intercalação é a quantidade de grupos funcionais presentes no compatibilizante, ou seja, estes grupos são fundamentais para a formação de ligações de hidrogênio com os silicatos, possibilitando a intercalação.

Hasegawa e colaboradores [58] descreveram a preparação de nanocompósitos de polipropileno-argila em uma extrusora de rosca dupla, utilizando também PP modificado com anidrido maleico (PP-*g*-MA) como compatibilizante e estudaram a dispersão da argila e as propriedades mecânicas dos materiais obtidos. A dispersão da argila foi avaliada por DRX e microscopia eletrônica de transmissão, onde foi observada uma melhor dispersão da argila em maiores quantidades de PP-*g*-MA em relação à argila, por outro lado amostras preparadas sem o PP-*g*-MA demonstraram a formação de agregados micrométricos (compósito convencional). Os nanocompósitos apresentaram valores de módulo superiores ao PP, e de forma geral com o aumento da dispersão da argila maior o efeito de reforço observado na matriz.

Pastor e colaboradores [59] estudaram o efeito do agente compatibilizante na dispersão de argila em nanocompósitos PP/argila preparados via intercalação no estado fundido. Para tanto foram utilizados PP-*g*-MA e PP-*g*-DEM (DEM = maleato de dietila) como agentes compatibilizantes. O PP-*g*-MA foi utilizado para comparação devido ao grande

número de trabalhos realizados com este compatibilizante. O PP-*g*-DEM foi utilizado por apresentar propriedades como alta estabilidade térmica, ponto de ebulição elevado e boa compatibilização com poliolefinas quando comparado a outros compatibilizantes. Os autores observaram que a dispersão e adesão interfacial são fortemente afetadas pelo tipo de modificação na matriz, ou seja, o PP-*g*-DEM que possui menor polaridade que o PP-*g*-MA resultou em uma menor interação com os componentes polares da argila e conseqüentemente os nanocompósitos PP-*g*-DEM / argila apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos nanocompósitos de PP-*g*-MA /argila.

Desde então, um grande número de estudos envolvendo matrizes olefínicas, principalmente PP e PE, utilizando compatibilizantes, vêm sendo descritos na literatura [60, 61, 62].

Nanocompósitos de PET e de ionômeros derivados da matriz polimérica

Di Lorenzo e colaboradores [5] estudaram nanocompósitos de PET/CaCO₃ (carbonato de cálcio) preparados por polimerização do poliéster na presença das nanopartículas. Foram também utilizadas nanopartículas de CaCO₃ tratadas com ácido esteárico, com o objetivo de aumentar a compatibilidade entre a matriz polimérica e a carga. Os autores observaram, através de análises morfológicas, que houve uma boa dispersão das nanopartículas, especialmente as tratadas, na matriz de PET. Os nanocompósitos apresentaram um aumento na T_g e na temperatura de fusão, atribuído à forte adesão interfacial entre as fases. As partículas de CaCO₃ tratadas apresentaram um maior efeito nucleante para o PET.

Ke e colaboradores [3] estudaram o processo de cristalização e a morfologia cristalina de nanocompósitos de PET/argila preparados por polimerização *in situ*. A argila MMT foi inicialmente expandida com a intercalação de um reagente orgânico; a seguir esse complexo foi colocado em uma autoclave, onde ocorreu a polimerização dos monômeros do PET dentro das galerias da argila. Após tratamento térmico a 194°C a taxa de cristalização da amostra com 5% de argila foi três vezes maior que a do PET puro,

demonstrando a ação da argila como agente nucleante. A temperatura de fusão do nanocompósito foi pouco diminuída com o aumento da fração de argila devido à redução no tamanho dos cristalitos. Também foi observado que a distância interplanar aumentou com o aumento da interação entre as cadeias do PET e as camadas da argila.

Em outro trabalho, **Ke e colaboradores** [4] estudaram uma série de nanocompósitos de PET, controlando o pré-tratamento da argila e a reação de polimerização para a formação do nanocompósito. Nanocompósitos esfoliados foram obtidos em concentrações de MMT menores que 3% em massa, acima dessa concentração houve a formação de aglomerados. Os autores observaram que a interação das nanopartículas com as cadeias do polímero, formando a nanoestrutura, resultavam em um grande efeito na morfologia dos esferulitos, na taxa de cristalização, propriedades térmicas e HDT (temperatura de distorção térmica) dos materiais. A interação das lamelas esfoliadas com as cadeias do polímero originou uma estrutura mais regular. Os nanocompósitos apresentaram uma taxa de cristalização e HDT maiores que o PET puro.

Davis e colaboradores [63] descreveram dois sistemas de PET nanocompósitos preparados no estado fundido em uma mini extrusora de rosca dupla co-rotacional utilizando diferentes modificadores orgânicos para a argila. O material preparado utilizando um modificador comercial de alquil amônio (N,N-dimetil-N,N-dioctadecilamônio) resultou em um nanocompósito frágil e de coloração escura, resultado da degradação do modificador orgânico nas condições de processamento dos materiais. O nanocompósito preparado com o modificador orgânico 1,2-dimetil-3-N-hexadecil imidazolium tetrafluorborato apresentou altos níveis de dispersão e/ou esfoliação pelas análises de MET. Os autores observaram que em tempos de residência e velocidade de rosca muito altos os nanocompósitos preparados apresentavam menor extensão de esfoliação e características de degradação.

No nosso grupo de pesquisa, **Boesel e Pessan** [2] estudaram nanocompósitos de PET e diferentes argilas organofílicas (CN, VG e VM) utilizando a técnica de intercalação a partir do estado fundido. Os autores prepararam vários sistemas consistindo do polímero e de diversas

concentrações das argilas organofílicas, obtidas por troca iônica com cátions orgânicos (sistemas CN e VG) ou expansão térmica (sistema VM). Os sistemas foram processados em um reômetro de torque a fim de promover a intercalação do polímero na fase inorgânica no estado fundido e, dessa forma, produzir o nanocompósito. Os autores observaram que o sistema CN (argila organofílica com maior teor de cátion orgânico) apresentou morfologia típica de compósitos convencionais, não ocorrendo praticamente nenhuma intercalação do polímero nas galerias da argila. O sistema VG (argila organofílica com menor teor de cátion orgânico) apresentou lamelas esfoliadas e intercaladas, fato verificado pelas análises de MET e DRX. A análise das propriedades termo-mecânicas mostrou que o sistema VG, assim como o VM e diferentemente do CN, promoveu pequenas alterações positivas no módulo sub-Tg. A permeabilidade ao vapor de água sofreu reduções no sistema VG (até 25% menor que a do PET puro), fato não observado para os outros dois sistemas. Os autores observaram a importância do cátion orgânico como agente de compatibilização entre as fases orgânica e inorgânica, permitindo a intercalação do polímero entre as camadas da argila, e a influência da estrutura interlamelar na possibilidade de formação de nanocompósitos, tendo o sistema com estrutura mais empacotada (CN) originado apenas um compósito convencional.

Em outro trabalho, **Boesel e Pessan** [64] estudaram os efeitos da estrutura da argila e da taxa de cisalhamento durante o processamento na preparação dos nanocompósitos e conseqüentemente na morfologia e propriedades dos híbridos formados. Os compósitos de PET foram produzidos por intercalação no estado fundido utilizando três argilas organofílicas com diferentes estruturas intercamadas (densidade de empacotamento e de cátion orgânico). A argila com maior teor de cátion orgânico entre as camadas (CN), não apresentou nenhum traço de formação de nanocompósitos, enquanto que a argila com menor teor de cátion orgânico (VG) apresentou algumas evidências de esfoliação das camadas (diminuição da intensidade dos picos de difração de raios-X). A argila que apresentava a combinação das características, menor teor de cátion orgânico e de empacotamento

intercamadas (IT), não apresentou picos de difração nos difratogramas de raios-X (camadas bastante separadas com relação ao espaçamento original), característica da formação de nanocompósitos esfoliados.

Ainda em nosso grupo de pesquisa, **Vidotti, Pessan e colaboradores** [65] prepararam nanocompósitos de PET / argila organofílica via intercalação no estado fundido em um reômetro de torque em diferentes composições de argila (3, 5, 8 e 16% em massa). A argila organofílica utilizada foi a IT (Inpaltone). As propriedades térmicas e morfológicas dos nanocompósitos foram caracterizadas por DSC, TGA, DRX e MET. As propriedades de transporte de vapor d'água foram determinadas para o PET puro e para os nanocompósitos em diferentes composições. Os resultados de DRX não mostraram pico de difração para os materiais, indicando que a estrutura original da argila organofílica foi destruída e que estruturas típicas de nanocompósitos poliméricos esfoliados foram formadas. Os nanocompósitos de PET apresentaram uma redução de até 50% na permeabilidade de vapor d'água. Os resultados de DSC mostraram que a adição de argila organofílica afeta a cristalização e a cristalinidade do PET. As análises de MET confirmaram a estrutura esfoliada dos nanocompósitos.

Garcia-Rejon et al [66] estudaram a aplicação de nanocompósitos (NC) de PET e PP produzidos por intercalação no estado fundido como embalagens de alimentos e bebidas. Os testes foram realizados em garrafas obtidas pelos processos de injeção e sopro. O PP e seus NC foram moldados sob as mesmas condições, no entanto, os autores observaram que as garrafas de NC eram mais flexíveis. Para o PET, os NC foram injetados e soprados a menores pressões e temperaturas que o polímero puro, ou seja, nesse caso, as nanopartículas atuaram como lubrificante interno e reduziram tanto a viscosidade como a resistência ao estiramento. Com relação à distribuição de espessura nas garrafas, no caso do PET, a adição das nanopartículas teve um efeito estabilizante nos processos de estiramento e sopro, ou seja, a força de estiramento foi uniformemente distribuída ao longo do comprimento e circunferência da garrafa. Para o PP 256 (sopro), a adição da argila não afetou a distribuição da espessura, no entanto para o PP 6100 (injeção), a

incorporação de PMMA e argila melhoraram significativamente a distribuição da espessura. As garrafas de PET-NC apresentaram superfície lisa e brilhante, mas a transparência foi reduzida, fato não observado para os NC de PP 256 e PP modificado. A resistência dos PET-NC sob carga (temperatura ambiente) teve um aumento de 20% em relação ao PET puro. Esse aumento foi significativo, uma vez que, os PET-NC apresentaram uma espessura média de parede aproximadamente 12% menor em relação ao PET puro. No entanto, a 70°C, a resistência do NC sob carga foi menor que a do PET puro. Para o PP 256, a incorporação das nanopartículas resultou em diminuição na resistência sob carga, atribuída a baixa intercalação/esfoliação da argila na matriz de PP. No caso das propriedades de envase a quente (“hotfill ability”), o PET puro apresentou distorção na forma particularmente no meio das garrafas, removida a tampa, a distorção permanecia. As garrafas de PET-NC apresentaram “indentações”, provavelmente devido à diminuição da pressão nas garrafas fechadas, durante o resfriamento. Removida a tampa, as garrafas retornaram ao formato original. Para o PP 256 (puro e NC), as garrafas mantinham seu formato original. Com relação à permeabilidade a O₂, tanto PET-NC quanto PP-NC apresentaram uma pequena diminuição comparada à resina pura. Esse pequeno efeito na permeabilidade pode ser atribuído à ineficiência na intercalação/esfoliação nos NC, ou a possível destruição do “caminho tortuoso” para o penetrante, originado com a adição da argila, pelo processo de estiramento da pré-forma.

Carter [8] estudou a cinética de cristalização de NC de PET e PET ionômero obtidos por solução. Foram utilizadas nesse estudo uma argila organofílica (Cloisite 30A) e MMT sódica, PET e PET ionômero com 2, 6 e 10% mol de sulfonação. Foi observado que a adição de argila no PET e no PET ionômero com 2 e 6% de sulfonação, resultou em um aumento na temperatura de cristalização e diminuição na cristalinidade. A Cloisite 30A apresentou maior efeito nucleante, por outro lado, a MMT sódica resultou em menor cristalinidade e maior temperatura de cristalização. Os autores concluíram que a Cloisite 30A interage mais fortemente com o ionômero e é quebrada em agregados menores, que nesse caso, passam a atuar como agentes nucleantes.

Barber e colaboradores [7] estudaram a utilização de ionômeros derivados do polímero base como compatibilizantes em sistemas polímero-argila. Os NC foram obtidos por solução, utilizando Cloisite 30A, PET, PET ionômero com 2, 6 e 10% mol de sulfonação, poliamida 6,6 e poliamida 6,6 ionômero com 2,3 % mol de sulfonação. Os autores observaram por DRX que os NC PET/argila apresentaram estrutura intercalada, apresentando pico de difração na região de $2\theta=5,6^{\circ}$. Com a adição de 9,5% em massa de PET ionômero (2% mol de grupos iônicos) ao PET, o espalhamento atribuído a estrutura intercalada foi reduzido e foi observado um alargamento e diminuição na intensidade do pico, deslocando-o para $2\theta=2-4^{\circ}$. A incorporação da mesma quantidade de ionômero (6% mol sulfonação) resultou em grande diminuição do pico de difração ($2\theta=2,6^{\circ}$) e com a adição do ionômero com 10% mol de grupos iônicos resultou em supressão do pico de difração da argila, comportamento típico da formação da estrutura esfoliada. No caso da PA, a adição de 9,5 e 23,75% em massa de PA ionômero, resultou na formação de uma estrutura esfoliada. Esse comportamento sugere que a homogeneidade do NC é melhorada com o aumento da concentração de ionômero. As tendências observadas sugerem que os ionômeros interagem fortemente com a argila e portanto atuam como eficientes agentes compatibilizantes entre a argila e a matriz polimérica.

Dando continuidade a seus estudos, **Barber e colaboradores** [67] estudaram a preparação nanocompósitos de PET (PETNC) e de PET ionômero (PETINC), desta vez, no estado fundido. Para tanto, os autores utilizam um PET ionômero com diferentes graus de sulfonação, 1,8, 3,9 e 5,8% mol e diferentes argilas, Cloisite sódica, Cloisite 10A e Cloisite 20A. Foram preparadas misturas contendo 5% em massa de argila para o PET ionômero nas diferentes concentrações de sulfonação e também para o PET (sem sulfonação). Os autores observaram pelas análises de DRX e MET, que os nanocompósitos preparados com os PET ionômeros apresentaram uma estrutura esfoliada e/ou altamente intercalada (Cloisite 10A e Cloisite 20A). Por outro lado, os nanocompósitos preparados com o PET (sem sulfonação) apresentaram apenas uma estrutura intercalada (deslocamento do pico de

DRX para menores valores de 2θ). Segundo os autores, a presença de grupos sulfonados (iônicos) na estrutura do PET ionômero possibilitou a formação de interações iônicas com a argila ajudando na dispersão da mesma. Os resultados obtidos apresentaram concordância com outros estudos desenvolvidos pelos autores para o PET e o PBT [7, 68]. Os autores também observaram que o aumento na concentração de sulfonação ocasiona também um aumento no grau de dispersão aparente da argila. Os nanocompósitos preparados com PET ionômero apresentaram um grande aumento no módulo em comparação aos nanocompósitos obtidos com o PET sem funcionalização. Novamente os autores atribuem o aumento nas propriedades mecânicas à maior extensão na esfoliação devido a forte interação entre os grupos iônicos do PET ionômero e a argila. No caso da argila sem tratamento (Cloisite sódica), tanto os materiais preparados com o PET quanto os preparados com o PETi apresentaram estrutura similar a de microcompósitos, ou seja, foi observada a presença de um grande número de agregados de argila. Portanto, a modificação da argila, (substituição do sódio por um cátion orgânico), juntamente com a modificação do PET (incorporação de grupos sulfonados) resultaram na formação de nanocompósitos esfoliados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O poli(tereftalato de etileno) (PET) utilizado neste trabalho foi cedido pela Eastman Chemical (Estados Unidos). De acordo com o fabricante o material fornecido apresenta as seguintes características: $T_f = 245\text{-}255^\circ\text{C}$ (DSC, ASTM E928), viscosidade intrínseca entre 0,78-0,84 dl/g. A estrutura química do PET está ilustrada na Figura 4.1.1.

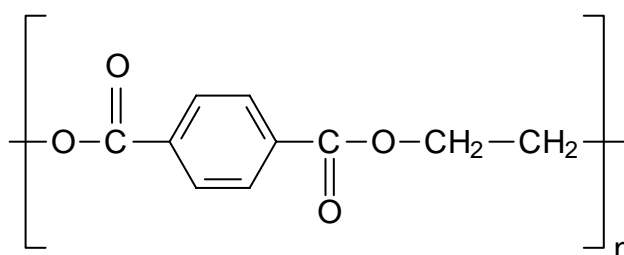


Figura 4.1.1: Ilustração esquemática da estrutura química do PET.

O compatibilizante utilizado (denominado PET ionômero) foi cedido pela Kemira Chemical (Bélgica), com nome comercial de Gerol PS50. De acordo com o fabricante, o material é um copoliéster hidrodispersível resultante de dois tipos de reação: esterificação entre diácidos e dióis e policondensação. O PET ionômero é um material amorfo com $T_g \sim 45^\circ\text{C}$ e massa molar de aproximadamente 60.000 g/mol. Estes materiais apresentam similaridades com a estrutura molecular do PET, porém, o que os diferencia é a presença de ~13% em mol dos anéis aromáticos sulfonados e neutralizados com íon sódio na sua estrutura molecular (Figura 4.1.2). O grupo iônico na estrutura do Gerol PS50 é o dimetil isoftalato sulfonato de sódio (DMISNa).

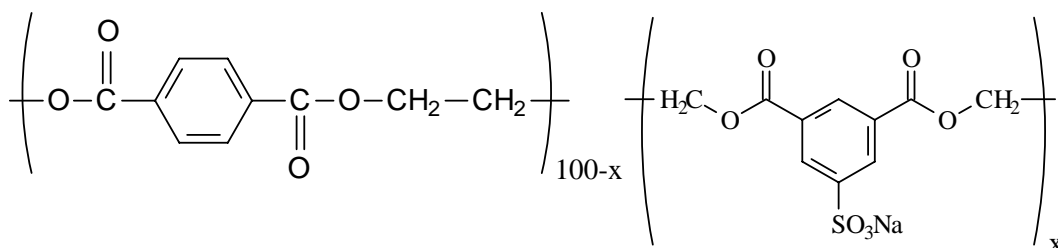


Figura 4.1.2: Ilustração da estrutura química do PET ionômero (Gerol PS50).

A argila organofílica utilizada neste trabalho foi a Cloisite 20A, uma montmorilonita natural (sódica) modificada com um sal de amônio quaternário (formado por 2 grupos metila e 2 cadeias carbônicas dihidrogenadas) (Figura 4.1.3), fornecida pela Southern Clay Company (Estados Unidos). De acordo com o fornecedor, o argilomineral apresenta CTC de 95 meq/100g argila, taxa de umidade inferior a 2%, perda de massa na queima de ~38%, densidade de 1,77 g/cm³ e espaçamento basal determinado por DRX $d_{001} = 24,2\text{Å}$.

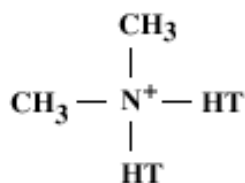


Figura 4.1.3: Estrutura do modificador orgânico da argila organofílica Cloisite 20A.

Na Figura acima, HT representa uma cadeia carbônica (~65% C₁₈H₃₇; ~30% C₁₆H₃₃; ~5% C₁₄H₂₉). O ânion utilizado é o cloro.

4.2 Preparação dos nanocompósitos

Todos os materiais utilizados foram secos antes de processados: PET 120°C, argila organofílica 100°C e PET ionômero 60°C, durante 24 horas.

Os materiais (PET, compatibilizante e argila organofílica) na forma de pó foram misturados mecanicamente nas composições desejadas e em seguida colocados em um mesmo funil de alimentação gravimétrico. Os materiais foram processados utilizando uma extrusora de rosca dupla co-rotacional BC21 da Clextral, com diâmetro de 25mm e comprimento de 900mm, dividida em 12 zonas de aquecimento. A extrusora foi operada nas seguintes condições: rotação de 100rpm, velocidade de alimentação de 3kg/h, perfil de temperatura: T1= 20°C, T2 e T3= 255°C, T4–T7= 250°C, T8 e T9= 240°C, T10= 250°C, T11= 235°C e T12= 240°C. O perfil de rosca utilizado na preparação dos materiais se encontra na Figura 4.2.1:

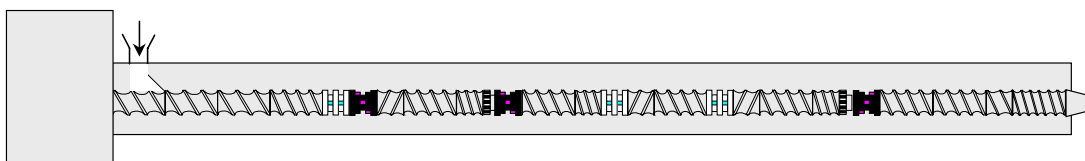


Figura 4.2.1: Perfil de rosca utilizado na preparação dos materiais.

Os elementos de rosca utilizados foram: 33,3/50 (2) + 33,3/50(1) + 25/50(1) + 90/25(1) + 45/25(1) + i25/25(1) + 25/50(1) + 16,66/25(1) + tb10(1) + 45/25(1) + 25/50(1) + 16,66/25(1) + 90/25(1) + i25/25(1) + 25/50(1) + 90/25(1) + i25/25(1) + 25/50(1) + 16,66/25(1) + tb10(1) + i45/25(1) + 25/50(1) + 25/50(1) + 25/25(1) + 16,66/50(1) = 895 mm. O 1º número refere-se ao passo e o 2º ao tamanho dos elementos em mm, o número em parênteses é a quantidade de elementos, tb = turbina e i = passo inverso.

Foram preparadas misturas contendo 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica sem compatibilizante e misturas contendo compatibilizante/argila organofílica na proporção 1:1 e 3:1 para todas as concentrações de argila (Tabela 4.2.1).

Tabela 4.2.1: Composição das amostras preparadas.

Amostra	PET (% massa)	PETi (% massa)	argila (% massa)
PET	100	-	-
PET-1A	99	-	1
PET-1A1I	98	1	1
PET-1A 3I	96	3	1
PET-3A	97		3
PET-3A 3I	94	3	3
PET-3A 9I	88	9	3
PET-5A	95		5
PET-5A 5I	90	5	5
PET-5A 15I	80	15	5

As misturas foram prensadas na forma de filmes para a utilização nos ensaios de DSC, DMTA, densidade, tração, sorção e permeação de CO₂, permeação ao vapor de água e para as análises de MET. Foi utilizada uma

termoprensa Schwing Siva, nas seguintes condições: temperatura de 260°C, pressão de 2 ton e tempo de 2min (1min para fusão e 1min com aplicação de pressão). Os filmes (com espessura entre 60-80 μ m) sofreram um resfriamento rápido a 0°C (banho com gelo) ao serem retirados da prensa, para manter baixo seu grau de cristalinidade. A Figura 4.2.2 mostra os filmes de PET e dos nanocompósitos obtidos por termoprensagem. Pode-se notar que a transparência ótica dos filmes é mantida com a incorporação da argila organofílica nos nanocompósitos preparados.



Figura 4.2.2: Filmes obtidos por termoprensagem.

Para os ensaios de WAXS foram preparados discos termoprensados (~2mm de espessura), nas mesmas condições, deixando-se apenas um tempo maior (~5min) para a fusão.

4.3 Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)

A técnica de WAXS foi utilizada para determinar a separação entre as camadas da argila após a incorporação do polímero, visando identificar o tipo de (nano)compósito formado.

Para a identificação do espaçamento interlamelar foi utilizado um equipamento INEL operado no intervalo de $2\theta=0,5^\circ$ a 50° , a uma velocidade de 10.000s, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, com filtro de grafite, detector curvo com $\phi=190^\circ$, distância do detector de 75mm. Foi utilizada uma tensão de 40kV e corrente de 30mA.

A curva de WAXS da argila organofílica foi obtida com a amostra na forma de pó, já no caso dos materiais preparados, as curvas foram obtidas a partir de discos termoprensados.

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica foi utilizada para visualizar a dispersão das camadas de argila, seu tamanho e fator de forma, bem como para identificar o tipo de estrutura dos (nano)compósitos. Foram cortadas amostras de ~30nm de espessura na temperatura ambiente, sendo utilizado o ultramicrotomo Reichert Ultracut S50 fabricado pela Leica. A superfície dessas amostras foi perpendicular à superfície dos filmes prensados. As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol 100CX, operado com uma tensão de 100kV.

4.5 Análises termogravimétricas (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais preparados. O equipamento utilizado foi o SETSYS Evolution 12 da SETARAM Scientific & Industrial Equipment. Os ensaios foram realizados com os grânulos obtidos após a extrusão nas seguintes condições: 30min a 25°C para estabilização da balança, aquecimento de $25-800^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e 30s a 800°C , em atmosfera de nitrogênio. A temperatura de degradação térmica dos materiais (DTGA) foi obtida a partir do pico da 1ª derivada das curvas de % de perda de massa por temperatura. A quantidade de resíduo das misturas foi estimada pela % de perda de massa a 800°C . Levando-se em consideração os

valores de perda de massa dos materiais puros na mesma temperatura e assumindo-se que as amostras apresentam a quantidade de argila previamente definida, calculou-se os valores de % de teor de cinzas esperado dos nanocompósitos.

4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial foi realizada com o objetivo de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_f) e de cristalização no aquecimento (T_{c_c}) e resfriamento (T_c), bem como os índices de cristalinidade calculados com os resultados do primeiro (X_{c_1}) e segundo (X_{c_2}) aquecimentos. As análises foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer DSC Pyris 1 nas seguintes condições:

- aquecimento da amostra de 30°C a 290°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min;
- isoterma a 290°C por 1min;
- resfriamento da amostra até 30°C, com uma taxa de resfriamento de 10°C/min;
- 2º aquecimento até 290°C, com a mesma taxa de aquecimento.

A T_g e a T_{c_c} foram obtidas considerando as curvas do 1º aquecimento. O grau de cristalinidade do PET foi determinado a partir das curvas de aquecimento, utilizando-se os valores da entalpia de cristalização (ΔH_{c_c}) e de fusão (ΔH_f), utilizando-se como referência um valor teórico de entalpia de fusão para o PET 100% cristalino ($\Delta H_{f100\%} = 140\text{J/g}$) [5]. Esses valores foram aplicados na seguinte equação:

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_c)}{\Delta H_{f100\%} \cdot \phi_{PET}} \cdot 100 \quad 4.6.1$$

onde ϕ_{PET} é a fração mássica do PET nas misturas.

4.7 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Análises de propriedades termo-dinâmico-mecânicas são de grande utilidade na interpretação dos dados de propriedades de transporte, pois fornecem valiosas informações sobre a mobilidade dos segmentos da cadeia dos polímeros. Uma das propriedades medidas por essa técnica é o módulo elástico (ou módulo de armazenamento), E' , que caracteriza a natureza elástica do material e mede a quantidade de deformação induzida por uma dada força aplicada ciclicamente, com uma certa frequência. O valor de E' é proporcional à quantidade de energia armazenada pelo material em cada ciclo. Outra grandeza medida é o módulo de perda, E'' , que caracteriza a natureza viscosa do material, sendo proporcional à quantidade de energia dissipada pelo mesmo em cada ciclo [69]. A razão adimensional entre a energia dissipada na forma de calor por ciclo pela energia potencial armazenada por ciclo é denominada amortecimento ou fator de perda ($\tan\delta$):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 4.7.1$$

A temperatura de transição de uma fase (identificada através do máximo do pico em $\tan\delta$) é função de características internas da fase (como por exemplo plastificação) e/ou características induzidas pela fase externa envolvente. Se estas características implicam num impedimento da movimentação molecular, a temperatura de transição se desloca para valores maiores e se, por outro lado, a interação tende a facilitar a movimentação molecular isto se reflete numa redução na temperatura de transição. Assim, a plastificação de uma fase reduz a sua T_g . Por outro lado, a presença de uma fase envolvente rígida (por exemplo, fase cristalina) numa fase dispersa desloca a sua T_g para temperaturas maiores. Este efeito é influenciado pelas condições da interfase.

As medidas de DMTA foram realizadas em um equipamento Rheometric Scientific DMTA IV, com geometria de tração. Foram ensaiados filmes de 6mm

de largura com comprimento útil de 8mm e aproximadamente 70 μ m de espessura. A frequência utilizada foi de 1Hz, a deformação de 0,02%, faixa de temperatura de -130 a 190 $^{\circ}$ C e taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}$ C/min.

Os valores de HDT foram estimados das curvas de DMTA obtidas nos ensaios de tração em filmes. Os mesmos foram determinados a partir do valor de temperatura no qual o módulo elástico E' das curvas de DMTA diminui para 25% do seu valor na temperatura ambiente (25 $^{\circ}$ C) [70, 71].

4.8 Propriedades mecânicas – Ensaio de tração

Ensaio mecânico de tração foram realizados em corpos de prova na forma de filmes com ~70 μ m de espessura segundo a norma ASTM D882-00 [72]. Os ensaios foram realizados em um equipamento INSTRON modelo 5569, com célula de carga de 500N, velocidade de deformação de 5mm/min, distância entre garras de 30mm.

4.9 Propriedades reológicas

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro oscilatório SR200 de tensão controlada, na geometria de placas paralelas ($d= 25$ mm e “gap”= 1mm). Primeiramente foi feito um ensaio no regime viscoelástico linear para se determinar a tensão a ser utilizada nos ensaios em regime oscilatório. As condições do ensaio no regime viscoelástico linear foram: frequência de oscilação de 1rad/s, temperatura de 280 $^{\circ}$ C e faixa de tensão de 10-500Pa. O valor de tensão obtido foi de 40Pa (região de linearidade da curva, ou seja, $G' // G''$). Os ensaios em regime oscilatório foram feitos nas seguintes condições: frequência de varredura entre de 0,01-100rad/s, tensão 40Pa, temperatura de 280 $^{\circ}$ C. Todos os ensaios foram feitos em atmosfera inerte (N_2), com o material na forma de grânulos. Foram determinados os valores de G' , G'' e viscosidade complexa do PET, PET ionômero e das misturas PET/argila organofílica.

4.10 Determinação da densidade dos filmes

A densidade dos filmes foi determinada por picnometria de acordo com a norma ASTM D 792-86 [73]. A medida baseia-se no volume (massa) de líquido deslocado ao ser introduzida uma amostra sólida no picnômetro contendo um líquido de densidade conhecida, que propicie uma boa molhabilidade da amostra, sem dissolvê-la ou provocar seu inchamento. O líquido (não solvente) utilizado foi o etanol. Primeiramente determinou-se a densidade do etanol pela seguinte relação:

$$d_{ETOH} = \frac{(M_{pic+ETOH} - M_{pic})}{(M_{pic+água} - M_{pic})} \quad 4.10.1$$

onde: $M_{pic+ETOH}$ = massa do picnômetro com etanol, M_{pic} = massa do picnômetro vazio, $M_{pic+água}$ = massa do picnômetro com água.

O valor da densidade do etanol obtida foi de $0,789 \text{ g/cm}^3$. A densidade das amostras foi então determinada pela seguinte relação:

$$d_{AM} = \left(\frac{M_{AM}}{M_{AM} + M_{pic+ETOH} - M_{AM+pic+ETOH}} \right) \times d_{ETOH} \quad 4.10.2$$

onde: M_{AM} = massa da amostra e $M_{AM+pic+ETOH}$ = massa do picnômetro com etanol e amostra.

Os ensaios foram feitos nos filmes cortados em tiras (~1g de amostra), a 23°C e foi considerada a média entre 5 valores.

4.11 Sorção de dióxido de carbono (CO₂)

As medidas de sorção foram realizadas à temperatura de 35°C em células de sorção como as ilustradas na Figura 4.11.1. Cada célula consiste de um reservatório (B), cuja pressão é monitorada por um transdutor e uma câmara (A) que contém a amostra e que também possui seu transdutor de pressão. O reservatório é ligado à linha de alimentação por uma válvula (1) e ligado à câmara A pela válvula 2.

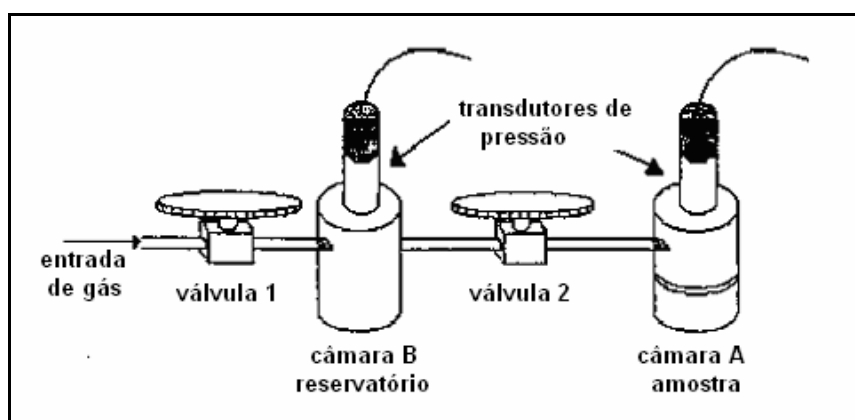


Figura 4.11.1: Esquema ilustrativo da célula de sorção a gases.

Os filmes foram cortados em tiras (massa total de ~1g) e colocados na câmara A. Inicialmente foi feito vácuo em todo sistema, durante três horas. Após isso os transdutores foram zerados e todas as válvulas fechadas. Em seguida aplicou-se uma certa pressão em B (p_{Bi}) com a válvula 2 fechada. Após o sistema entrar em equilíbrio térmico (p constante em B) a válvula 2 foi aberta e o gás expandido para a câmara A. Novamente, fechou-se a válvula 2 e o valor de p_B após a expansão (p_{BF}) foi anotado. Foi observado o decaimento da pressão em A conforme a amostra sorvia o gás. Após um tempo (pré-estipulado e padrão para todas as amostras) sem que ocorresse variação no valor da pressão final em A (p_{AF}), seu valor era anotado. Tendo-se os valores de volume de A e B conhecidos, determinou-se o número de moles de gás presente no sistema no início e no final da sorção:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T \cdot z} \quad 4.11.1$$

onde Z é o coeficiente de compressibilidade para gases não ideais $z = A + BP + CP^2 + DP^3$, e A, B, C e D são os coeficientes viriais do gás em estudo.

Por fim, a diferença entre o número de moles inicial e final resultou no número de moles de gás sorvido pela amostra em cada pressão. Fazendo-se as devidas transformações, calculou-se a concentração de gás sorvido por unidade de volume do polímero.

Os seguintes valores de pressão de CO₂ foram utilizados no reservatório B: 50, 100, 150, 200, 250, 300 e em alguns casos 350 PSI. Utilizou-se, para todas as amostras, um tempo padrão de permanência em cada pressão. Esses tempos foram estabelecidos fazendo-se um ensaio com o PET puro. Os cálculos do número de moles sorvidos (n_s) em cada etapa de pressurização, foram feitos de acordo com o seguinte balanço de massa para o gás:

$$n_s = \left(\frac{V_B \cdot P_{Bi}}{RTz_{Bi}} + \frac{V_A \cdot P_{Ai}}{RTz_{Ai}} \right) - \left(\frac{V_B \cdot P_{Bf}}{RTz_{Bf}} + \frac{V_A \cdot P_{Af}}{RTz_{Af}} \right) \quad 4.11.2$$

Utilizando-se valores da massa (m_p) e densidade do polímero (ρ_p) e do volume molar do gás (\tilde{V}) a 1atm e 0°C, determinou-se o valor da concentração (c) do gás no polímero ($\text{cm}^3 \text{ gás (CNT)} / \text{cm}^3 \text{ polímero}$), de acordo com a equação:

$$c = \frac{n_s \cdot \rho_p \cdot \tilde{V}}{m_p} \quad 4.11.3$$

4.12 Permeação de dióxido de carbono (CO₂)

As medidas de permeação foram realizadas em um sistema de permeação construído no Laboratório de Permeação e Sorção (DEMa/UFSCar) (Figura 4.12.1). A célula de permeação consiste em duas câmaras (inferior e superior) e o filme localiza-se entre as mesmas. A vedação é feita por dois anéis de borracha (Figura 4.12.2). A câmara superior liga-se à tubulação de alimentação do sistema através de válvulas, na qual há um manômetro que informa a pressão do gás na linha. Já a câmara inferior conecta-se a uma tubulação e a um reservatório ao qual está acoplado um transdutor de pressão que faz o monitoramento da variação da pressão na parte inferior, ou seja, monitora a quantidade de gás que está atravessando o filme.

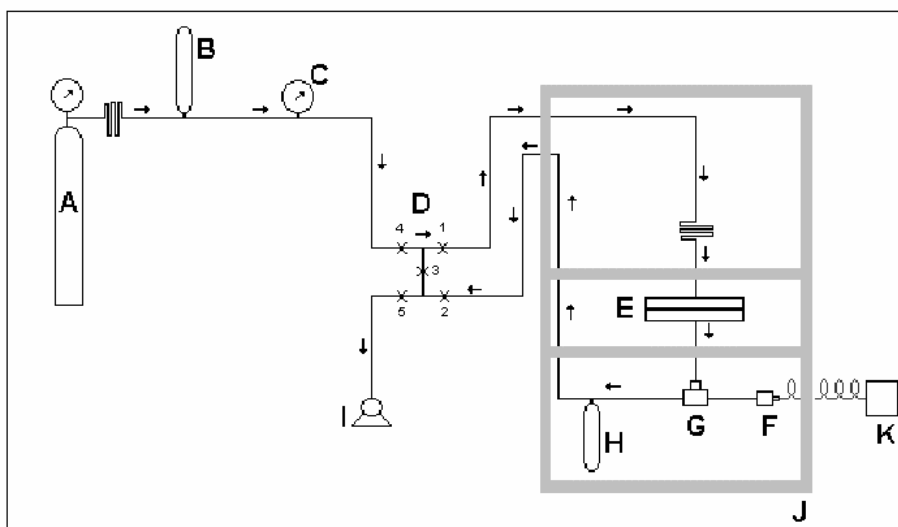


Figura 4.12.1: Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás. Onde: (A) Cilindro de gás. (B) Reservatório de gás (500 ml). (C) Manômetro. (D) Conjunto de válvulas. (E) Célula de permeação. (F) Transdutor de pressão. (G) Válvula de alívio com disco de ruptura. (H) Reservatório de gás (1000 ml). (I) Bomba de vácuo. (J) Estufa com temperatura controlada. (K) Registrador de pressão.

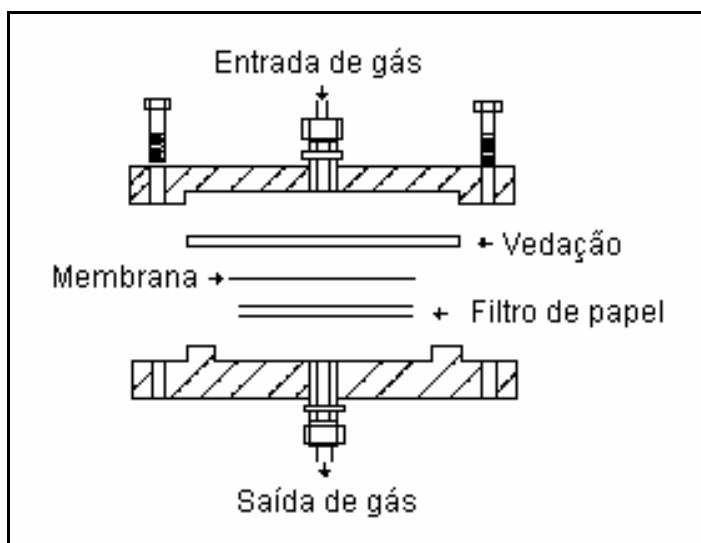


Figura 4.12.2: Representação esquemática da célula de permeação.

Inicialmente, faz-se vácuo nas câmaras inferior e superior durante quatro horas. Em seguida, todas as válvulas do sistema são fechadas e a pressão da câmara inferior é monitorada por cerca de 12h, para verificar a existência de algum vazamento. Quando o vazamento observado era desprezível ou inexistente, iniciava-se o vácuo na linha de alimentação. Após essa etapa a linha de alimentação é pressurizada com o gás a ser medido (CO_2), nas pressões escolhidas (2, 5 e 10atm). A variação da pressão na câmara inferior é monitorada por um transdutor de pressão. Esse transdutor encontra-se diretamente ligado a um equipamento que converte os sinais e os envia ao microcomputador. Os dados da variação da pressão com o tempo foram colocados na forma de gráfico, através dos quais foram obtidos os valores da taxa de permeação (m) e do coeficiente de permeabilidade (P) do filme. Pela inclinação da curva pressão x tempo foi calculado o valor de m_I , em (PSI/s).

$$m_I = \frac{dp}{dt} = J \cdot A \quad 4.12.1$$

Em seguida, m_I (PSI/s) é convertido em m_{II} (moles/s) utilizando-se o valor de V_C , que é o volume da câmara inferior.

$$m_{II} = m_I \cdot \frac{V_c}{RT} \quad 4.12.2$$

O coeficiente de permeabilidade é então calculado utilizando-se os valores de espessura (l), área do filme (A), pressão da câmara superior (p_1), volume molar \tilde{V} e fatores de conversão, para que sejam obtidos valores de P em Barrer [(cm³.(STP)cm/(s.cm².cmHg) x 10⁻¹⁰].

$$P = \frac{m_{II} \cdot l \cdot \tilde{V}}{A \cdot (p_1)} \cdot \frac{10^{10}}{5.171493} \quad 4.12.3$$

4.13 Permeação de vapor de água

As medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E96-90 [74]. Para a realização das medidas foram utilizados recipientes de vidro, água destilada e um adesivo impermeável (resina epóxi) (Figura 4.13.1).

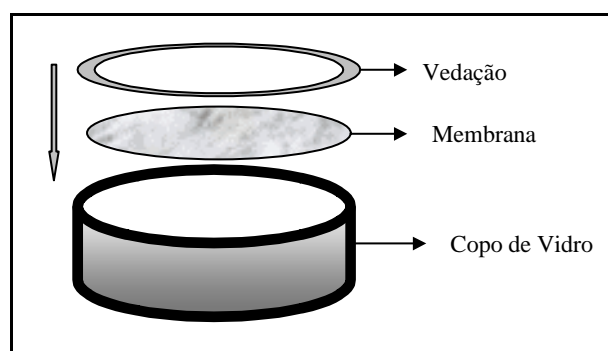


Figura 4.13.1: Esquema do sistema de medida de permeação de vapor de água.

Deixou-se a cola secar à temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após esse período, os recipientes foram pesados e deixados em um dessecador. O acompanhamento gravimétrico foi feito utilizando-se uma balança eletrônica Mettler-Toledo, modelo AG-245 e obtido ao mesmo tempo

para todas as amostras. A temperatura foi controlada pela climatização da sala, onde houve um valor médio de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Os valores de permeabilidade foram obtidos pelas equações 4.13.1 e 4.13.2:

$$P = \frac{WVT \times e}{S(R_1 - R_2)} \quad 4.13.1$$

$$WVT = \frac{G}{tA} \quad 4.13.2$$

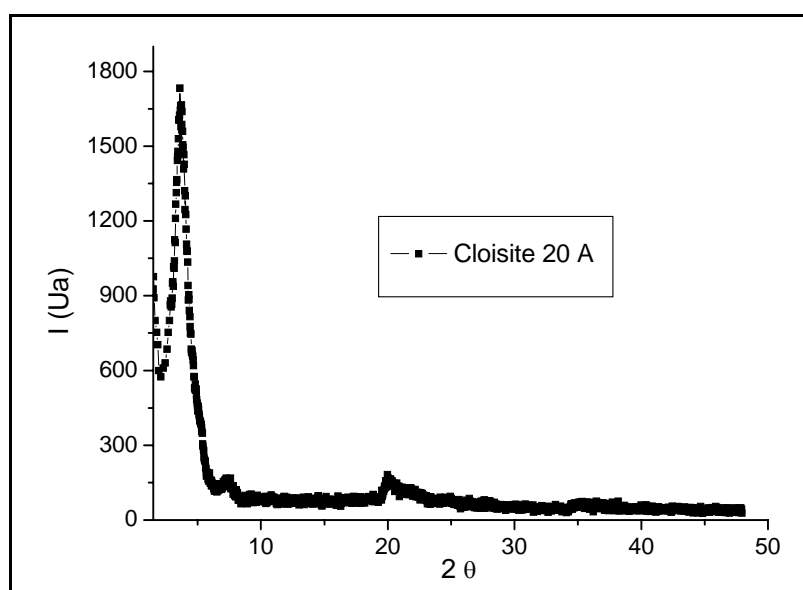
onde: G = variação de massa (g), t = tempo (h), A_p = área de permeação (m^2), WVT = taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$), e = espessura do filme (m), S = pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (mmHg), R_1 e R_2 = umidades relativas do ar dentro e fora dos discos.

O valor de S foi calculado a partir de dados da literatura [75] e o valor utilizado foi de 0,40829 PSI. Os valores de R_1 e R_2 foram, respectivamente, 1 e 0,22.

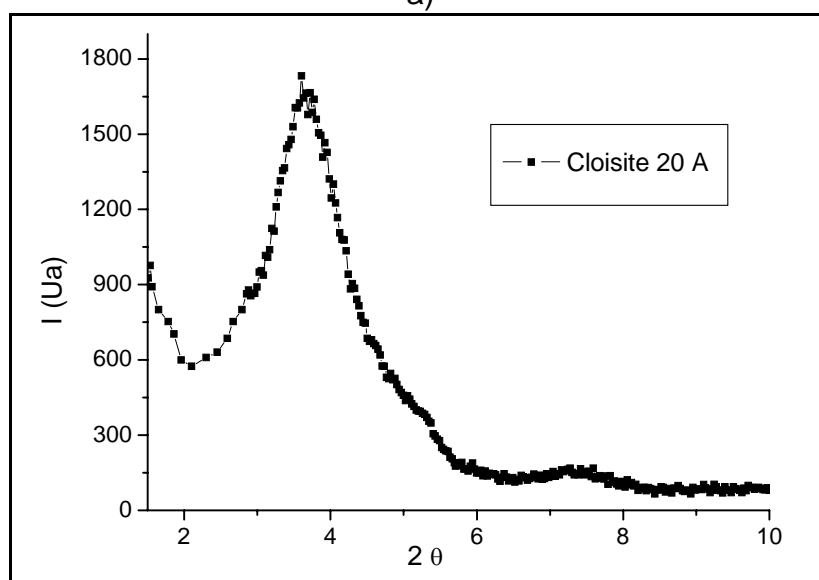
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS)

As Figuras 5.1.1 a) e b) apresentam as curvas de WAXS da argila organofílica Cloisite 20A com 2θ na região entre $1,5$ e 50° e na região entre $1,5$ e 10° , respectivamente.



a)



b)

Figura 5.1.1: Curvas de WAXS da argila organofílica Cloisite 20A na região de 2θ entre $1,5$ e 50° (a) e entre $1,5$ e 10° (b).

Pode-se observar na Figura 5.1.1 os picos de espalhamento de raios-X característicos aos planos da argila organofílica $2\theta = 3,60^\circ$, $7,27^\circ$ e $19,98^\circ$ para as distâncias interplanares $d_{001} = 24,51 \text{ \AA}$, $d_{002} = 12,16 \text{ \AA}$ e $d_{003} = 4,44 \text{ \AA}$, respectivamente. O valor de d_{001} da Cloisite 20A apresentou-se bem próximo ao valor tabelado pela empresa fornecedora da argila ($d = 24,20 \text{ \AA}$).

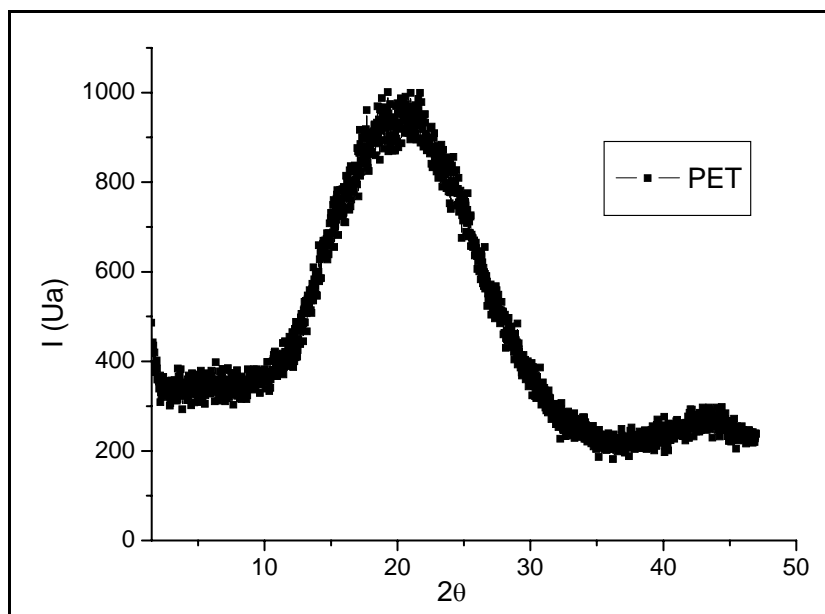


Figura 5.1.2 : Curva de WAXS do PET.

Na Figura 5.1.2, observa-se que a curva de WAXS do PET não apresenta picos definidos de espalhamento de raios-X, característicos dos planos cristalográficos do PET ($0\bar{1}1$), (010), ($\bar{1}10$) e (100), na região de 16° , 17° , 23° e 26° [76], respectivamente, e sim, uma banda de espalhamento na região de 2θ entre 10 e 35° , característica de materiais com grande quantidade de fase amorfa. Este fato pode ser atribuído ao resfriamento rápido (“quenching”) aos quais as amostras foram submetidas, aliado à lenta cinética de cristalização do PET, resultando em um material com baixa cristalinidade.

A técnica de WAXS, nesse caso, foi utilizada para determinar espaçamento basal das camadas da argila organofílica antes e após a incorporação do polímero, visando identificar o tipo de (nano)compósito

formado e também verificar a influência do compatibilizante na intercalação e/ou esfoliação das camadas da argila.

As Figuras 5.1.3, 5.1.4 e 5.1.5 apresentam as curvas de WAXS das misturas contendo 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante na região de 2θ variando entre $1,5$ e $6,5^\circ$ (região corresponde ao espaçamento d_{001} da argila). Vale ressaltar que o difratograma da argila foi obtido da amostra na forma de pó, e dos materiais preparados na forma de discos termoprensados, sendo possível, portanto, somente a comparação da região de espalhamento em 2θ .

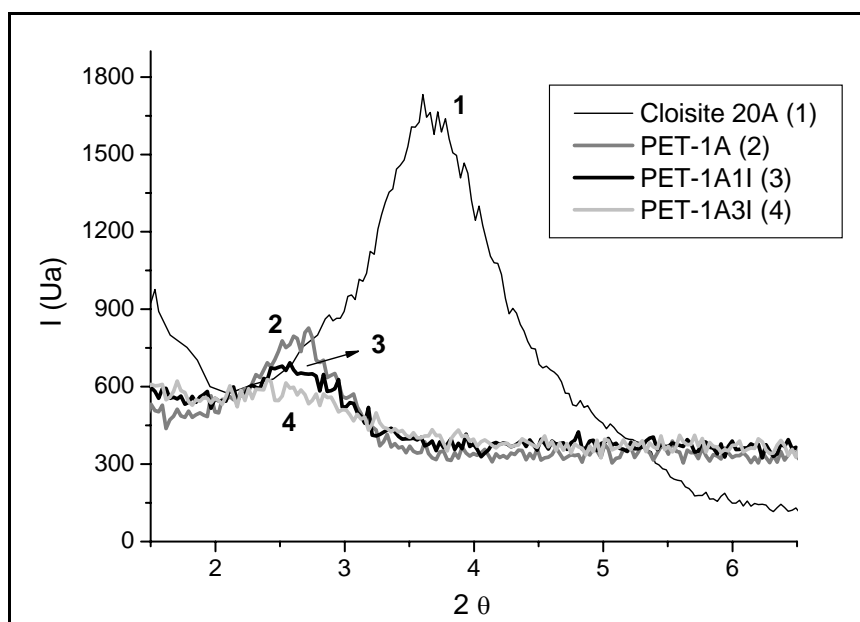


Figura 5.1.3: Curvas de WAXS das misturas contendo 1% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.

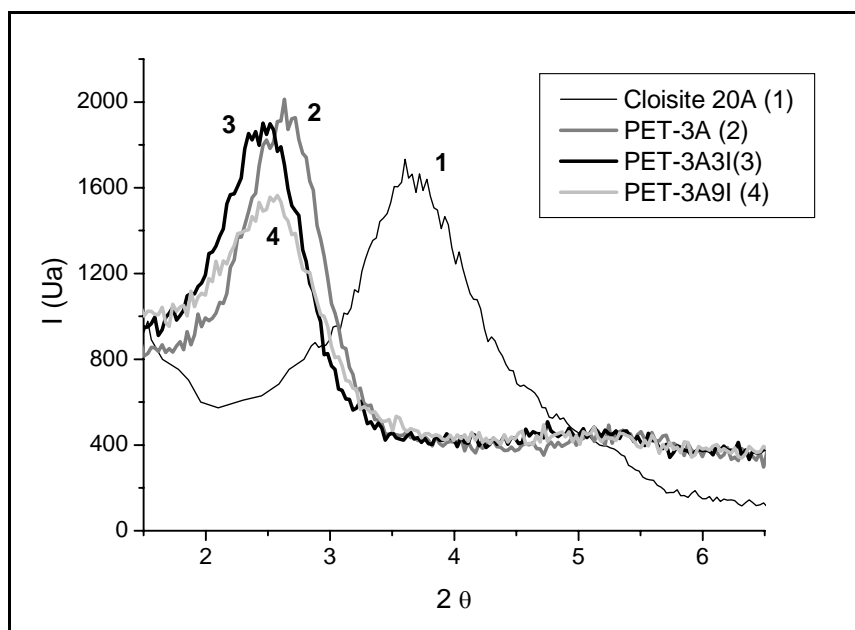


Figura 5.1.4: Curvas de WAXS das misturas contendo 3% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.

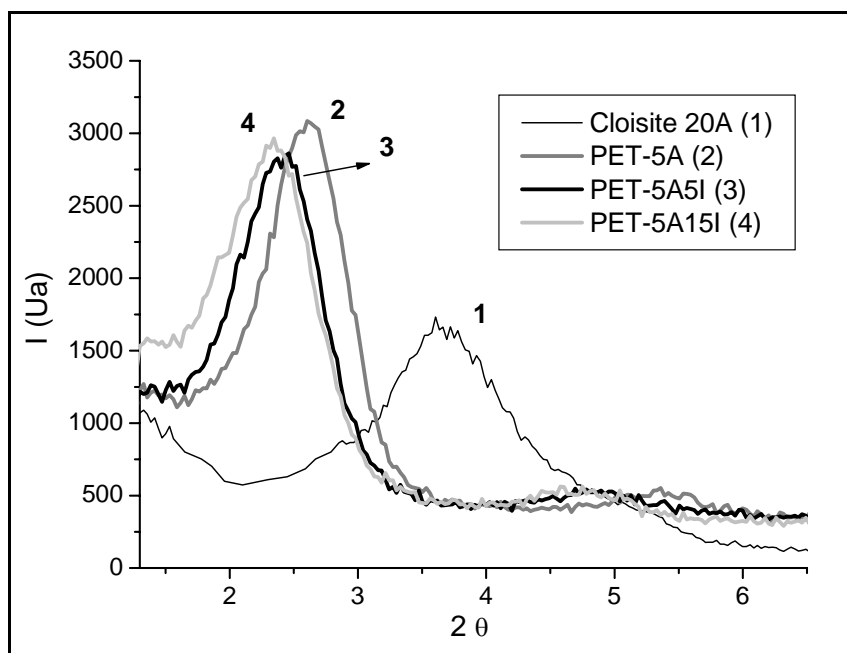


Figura 5.1.5: Curvas de WAXS das misturas contendo 5% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.

Pode-se observar um deslocamento no pico d_{001} da argila organofílica para menores valores de 2θ com a incorporação do polímero para todas as

misturas PET/argila organofílica preparadas, ou seja, um aumento no espaçamento basal da argila.

As amostras obtidas com o compatibilizante (PET ionômero) apresentaram um ligeiro deslocamento para menores valores de 2θ , ou seja, um maior espaçamento intercamadas da argila quando comparadas àquelas preparadas sem o compatibilizante. Pode-se observar pela técnica de WAXS, que o compatibilizante atuou proporcionando uma melhor intercalação do polímero entre as camadas de argila. Pode-se atribuir esse comportamento à presença de grupos iônicos no compatibilizante (PET ionômero) possibilitando uma melhor interação com o modificador da argila (cátion orgânico), bem como, à formação de possíveis interações iônicas com outros cátions presentes nas camadas da argila, permitindo uma maior intercalação do mesmo entre as camadas da argila, aumentando o espaçamento basal da mesma. O maior espaçamento entre as camadas da argila (proporcionado pelo compatibilizante) e a similaridade estrutural (química) do compatibilizante com a matriz polimérica pode ter proporcionado também a intercalação de uma maior quantidade de cadeias do polímero entre as camadas da argila, aumentando ainda mais o espaçamento intercamadas da argila.

A Tabela 5.1.1 apresenta os valores de 2θ e da distância intercamadas (Å) relativos ao pico d_{001} da argila organofílica e das misturas PET/argila organofílica obtidos pela análise de WAXS.

Como descrito anteriormente, pode-se observar pela Tabela 5.1.1, que a presença do compatibilizante (PET ionômero) resultou em um aumento na distância intercamadas da argila para todas as misturas PET/argila organofílica preparadas. No caso das misturas contendo 1% em massa de argila, foi obtida uma maior distância intercamadas para a mistura contendo compatibilizante/argila na proporção (3:1). Este fato também foi observado para as amostras contendo 5% de argila. Para as misturas com 3% de argila, o maior espaçamento intercamadas foi obtido para a amostra contendo compatibilizante/argila na proporção (1:1).

Tabela 5.1.1: Valores de 2θ e da distância intercamadas (\AA) relativos ao pico d_{001} da argila organofílica e das misturas PET/argila obtidos pela análise de WAXS.

Amostra	2θ ($^\circ$)	d (\AA)
Cloisite 20A	3,6	24,5
PET-1A	2,7	32,5
PET-1A 1I	2,6	34,2
PET-1A 3I	2,4	36,8
PET-3A	2,6	33,6
PET-3A 3I	2,5	35,9
PET-3A 9I	2,6	34,2
PET-5A	2,6	34,0
PET-5A 5I	2,5	35,9
PET-5A 15I	2,3	37,8

Outro efeito observado (Figuras 5.1.3, 5.1.4 e 5.1.5) foi uma diminuição na intensidade dos picos de espalhamento de raios-X com o aumento da relação compatibilizante/argila em comparação com as amostras sem compatibilizante. Uma vez que as amostras foram feitas nas mesmas condições, e assumindo que o número de camadas de silicato que são responsáveis pelo espalhamento de raios-X é a mesma, dentro do mesmo grupo de amostras (materiais com a mesma concentração em massa de argila), este fato pode ser um indício de que o compatibilizante além de aumentar o espaçamento basal da argila organofílica de forma geral (maior intercalação), faz com que algumas camadas de argila apresentem um espaçamento intercamadas ainda maior (não detectável por WAXS) resultando em uma diminuição da intensidade desse pico. Em outras palavras, pode-se atribuir a diminuição na intensidade do pico de espalhamento de raios-X à esfoliação parcial das camadas da argila presentes nas amostras.

Os resultados obtidos pela técnica de WAXS apresentam indícios da formação de uma estrutura de nanocompósitos intercalada, ou seja, as cadeias poliméricas intercalaram entre as camadas da argila organofílica aumentando a separação intercamadas da mesma, no entanto, sem destruir o empilhamento natural da argila. A formação de nanocompósitos esfoliados utilizando

polímeros polares têm sido amplamente descrita na literatura, nesse caso utilizando a poliamida como matriz [10, 27, 33, 55, 56]. No entanto, como descrito em outros estudos [2, 67], nanocompósitos PET/argila organofílica preparados no estado fundido, geralmente apresentam uma estrutura intercalada, com algum grau de esfoliação das camadas de argila.

Com o objetivo de confirmar a estrutura dos nanocompósitos obtidos, se faz necessário a realização de análises complementares, como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) que será discutida a seguir.

5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As fotomicrografias apresentadas nesta seção foram escolhidas pelo aspecto global encontrado para cada uma das amostras observadas em várias regiões e portanto são representativas das microestruturas observadas para os (nano)compósitos preparados neste trabalho.

As Figuras 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3 apresentam as fotomicrografias de MET para as misturas contendo 3% em massa de argila organofílica nas diferentes composições.

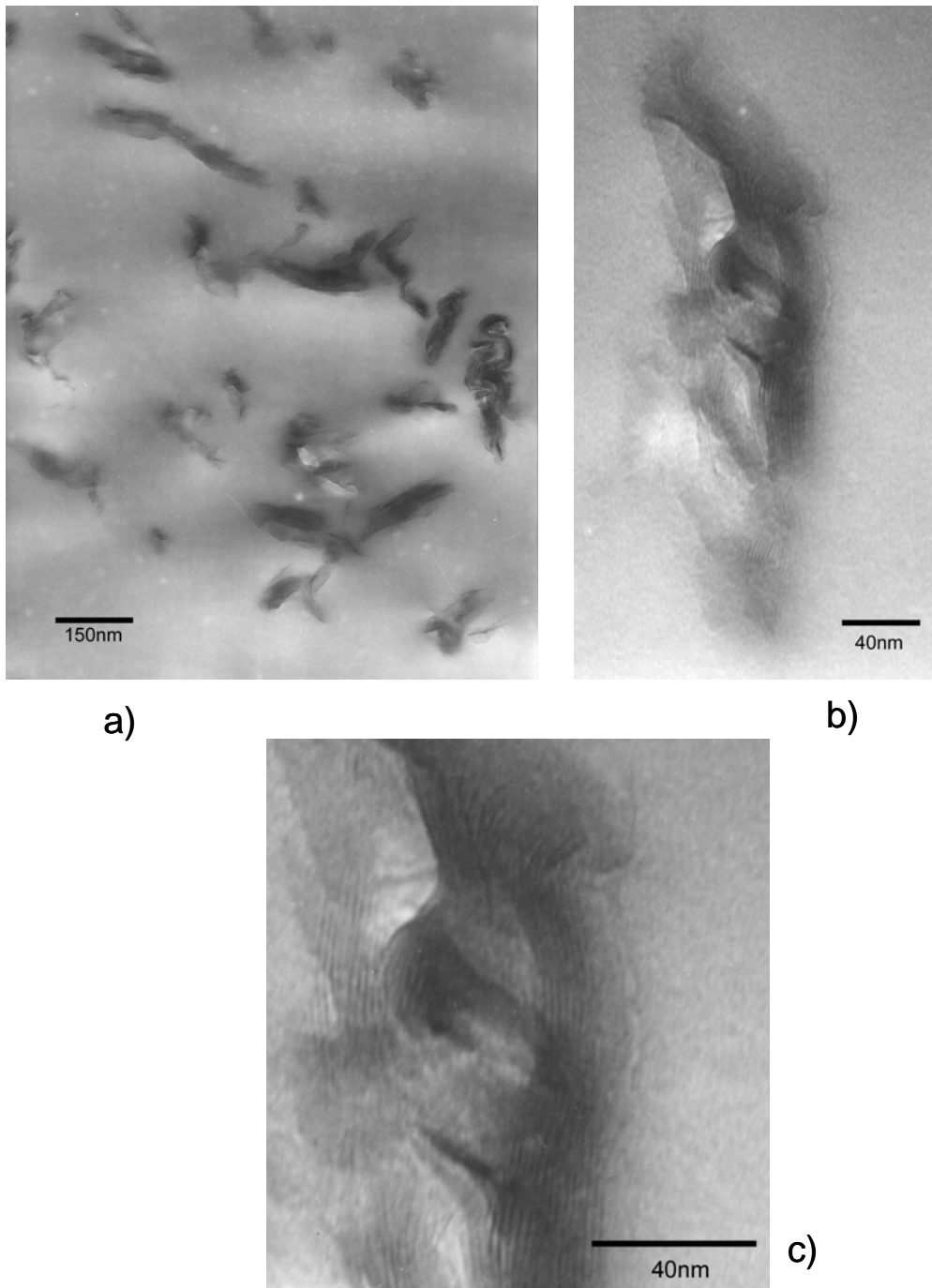


Figura 5.2.1: Fotomicrografias da amostra PET-3A: a) panorama geral, b) detalhe de uma partícula, c) detalhe da estrutura intercalada.

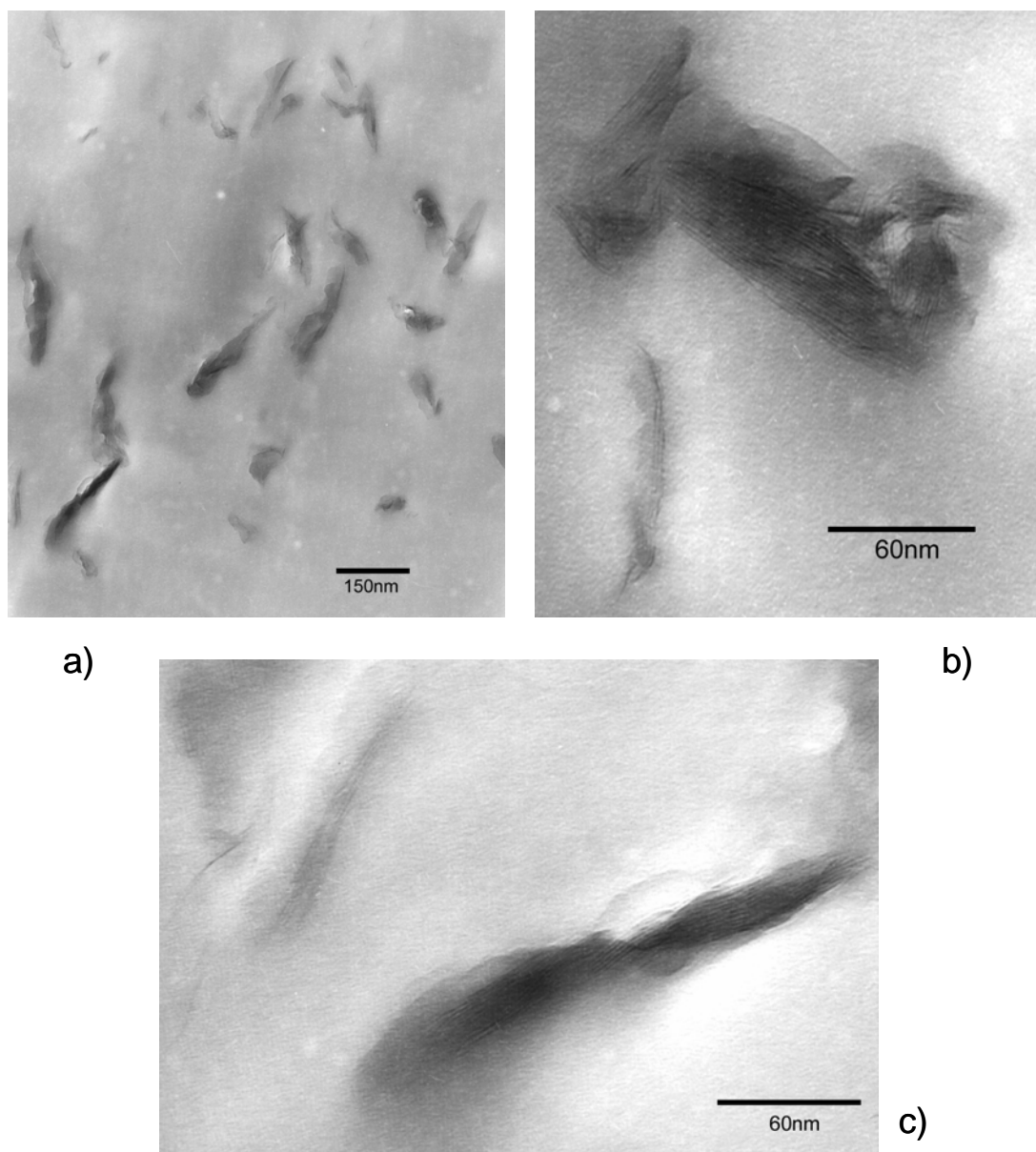


Figura 5.2.2: Fotomicrografias da amostra PET-3A3I: a) panorama geral, b) e c) detalhe da intercalação e esfoliação parcial da argila organofílica.

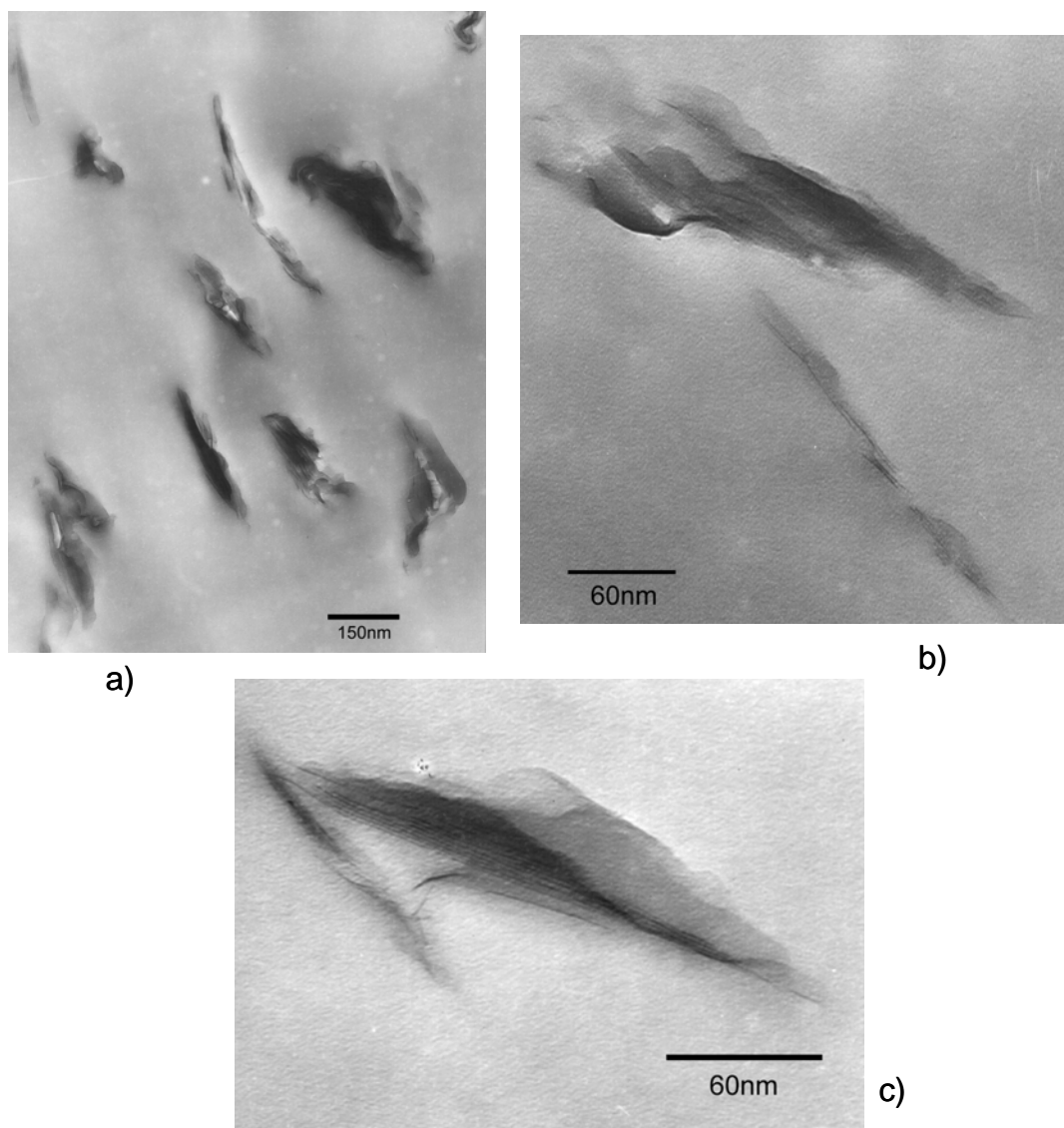


Figura 5.2.3: Fotomicrografias da amostra PET-3A9I a) panorama geral, b) e c) detalhe da intercalação e esfoliação da argila organofílica.

Pode-se observar que as condições de processamento utilizadas foram suficientes para quebrar os aglomerados de argila em partículas menores, auxiliando no processo de intercalação do polímero. Observa-se também a formação de partículas de vários tamanhos (Figuras 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3 parte a). A amostra PET-3A3I apresentou uma melhor dispersão comparada com as amostras PET-3A e PET-3A9I, ou seja, de maneira geral, apresentou partículas menores, aleatoriamente distribuídas pela matriz de PET. Em todas as amostras também se observa regiões em que ocorreu a intercalação de

cadeias do polímero entre as camadas da argila, aumentando o espaçamento basal da argila organofílica como também observado pelo deslocamento do pico de espalhamento de raios-X para menores valores de 2θ nas curvas de WAXS. Nas amostras contendo compatibilizante foi também observado que a intercalação do polímero entre as camadas da argila foi suficiente para separar uma pequena quantidade de camadas de argila das demais, ou seja, nessas regiões a argila perde seu empilhamento natural (esfoliação da argila). A esfoliação parcial da argila nas misturas contendo compatibilizante foi também observada pela diminuição na intensidade do pico de espalhamento de raios-X das mesmas em comparação com a amostra preparada sem o compatibilizante. De maneira geral, as amostras contendo compatibilizante apresentaram regiões com maior intercalação do polímero entre as camadas de argila, bem como, regiões com maior extensão de esfoliação, sendo os mesmos refletidos no maior deslocamento e na menor intensidade nos picos de espalhamento de raios-X (Figura 5.1.4).

As Figuras 5.2.4, 5.2.5 e 5.2.6 apresentam as fotomicrografias de MET para as misturas contendo 5% em massa de argila organofílica nas diferentes composições.

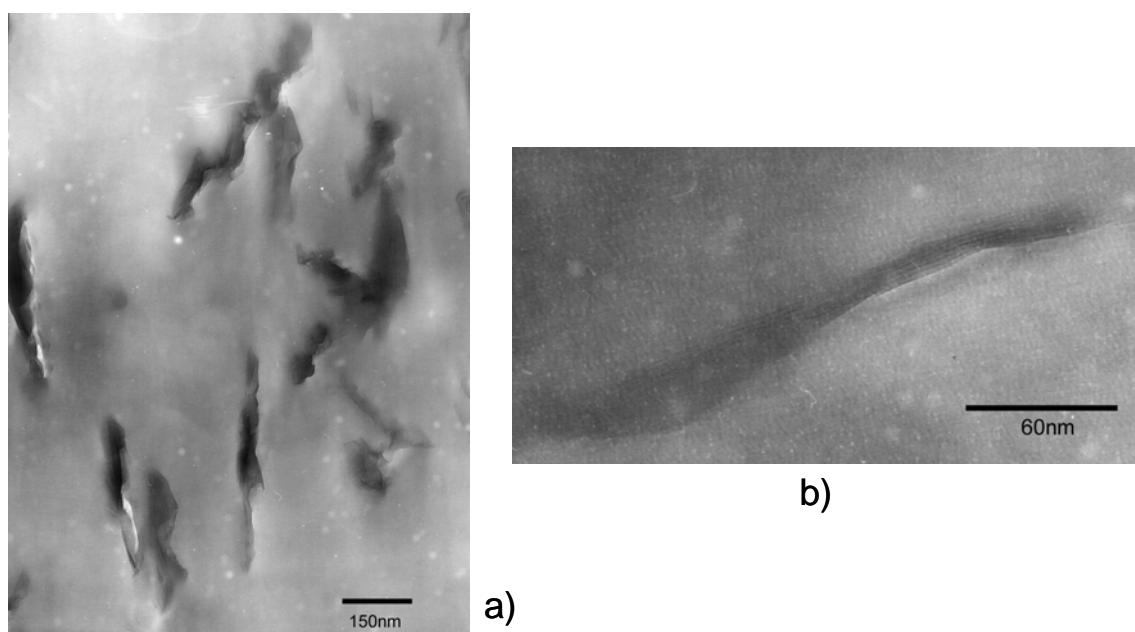


Figura 5.2.4: Fotomicrografias da amostra PET-5A a) panorama geral, b) detalhe da intercalação do polímero entre as camadas da argila organofílica.

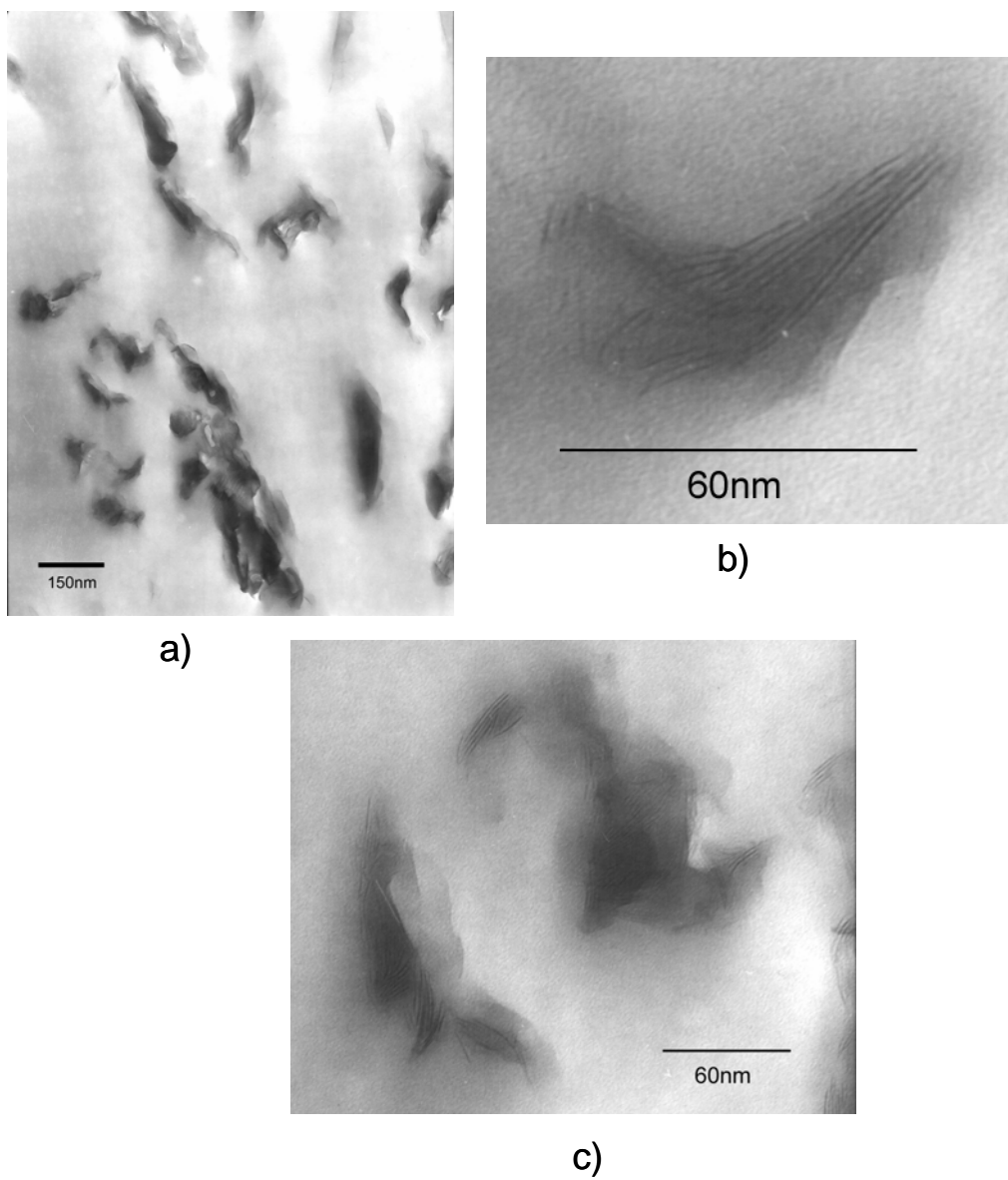


Figura 5.2.5: Fotomicrografias da amostra PET-5A5I a) panorama geral, b) e c) detalhes da intercalação do polímero entre as camadas da argila organofílica.

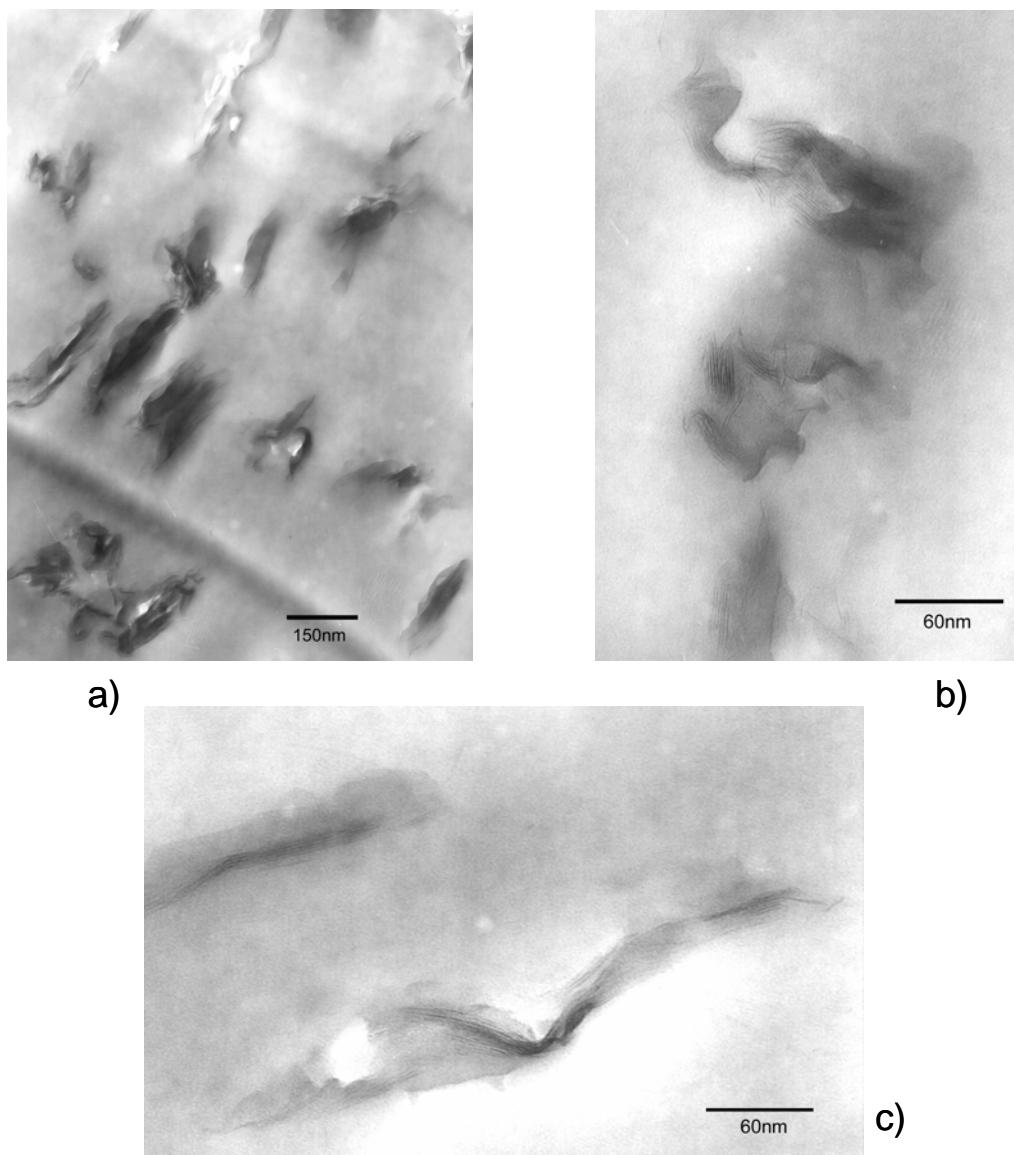


Figura 5.2.6: Fotomicrografias da amostra PET-5A15I a) panorama geral, b) e c) detalhes da intercalação e esfoliação parcial do polímero entre as camadas da argila organofílica.

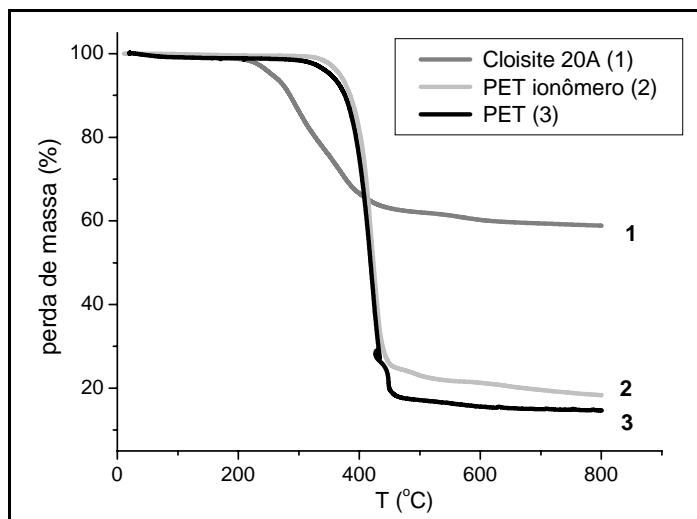
Pode-se observar um comportamento similar das amostras com 5% de argila organofílica ao descrito para as amostras contendo 3%. Nota-se a formação de partículas de vários tamanhos e que as amostras com compatibilizante, de maneira geral, apresentaram partículas menores aleatoriamente distribuídas pela matriz de PET. Como para a amostra com 3% de argila organofílica, em todas as amostras contendo 5% também observa-se regiões em que ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas da argila,

corroborando com os resultados de espalhamento de raios-X. Nas amostras com compatibilizante foi também observada esfoliação parcial da argila em concordância com o observado pela diminuição na intensidade do pico de espalhamento de raios-X das mesmas em comparação com a amostra preparada sem o compatibilizante. Ou seja, as amostras contendo compatibilizante apresentaram regiões com maior intercalação do polímero entre as camadas de argila, bem como, regiões com maior extensão de esfoliação, sendo os mesmos refletidos no maior deslocamento e na menor intensidade nos picos de espalhamento de raios-X.

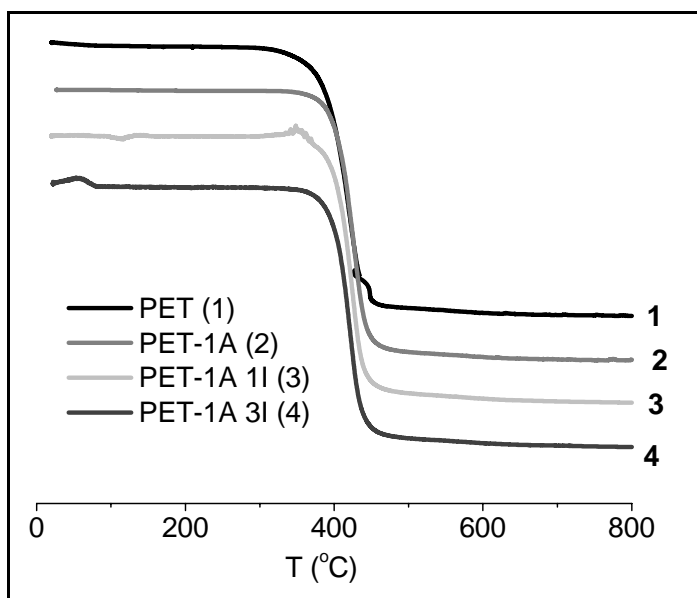
De maneira geral pode-se observar pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) a formação de nanocompósitos intercalados, com algum grau de esfoliação, ou seja, nanocompósitos parcialmente esfoliados. Os resultados de MET vão de acordo com os resultados obtidos pela técnica de espalhamento de raios-X, onde foi observado um deslocamento para menores valores de 2θ do pico de espalhamento característico da argila (aumento no espaçamento basal da argila) característico da formação de uma estrutura intercalada, bem como uma diminuição na intensidade desses picos, indício da formação de uma estrutura com esfoliação parcial nas misturas PET/argila organofílica, sendo esses efeitos mais pronunciados para as amostras contendo o compatibilizante (PET ionômero).

5.3 Análises termogravimétricas (TGA)

A Figura 5.3.1a) apresenta as curvas de TGA da argila organofílica Cloisite 20A, do PET e do compatibilizante (PET ionômero) e b) dos nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica.



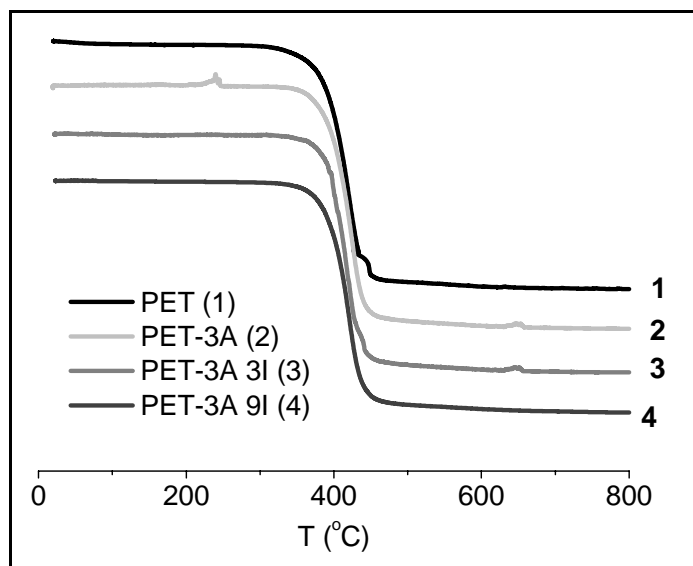
a)



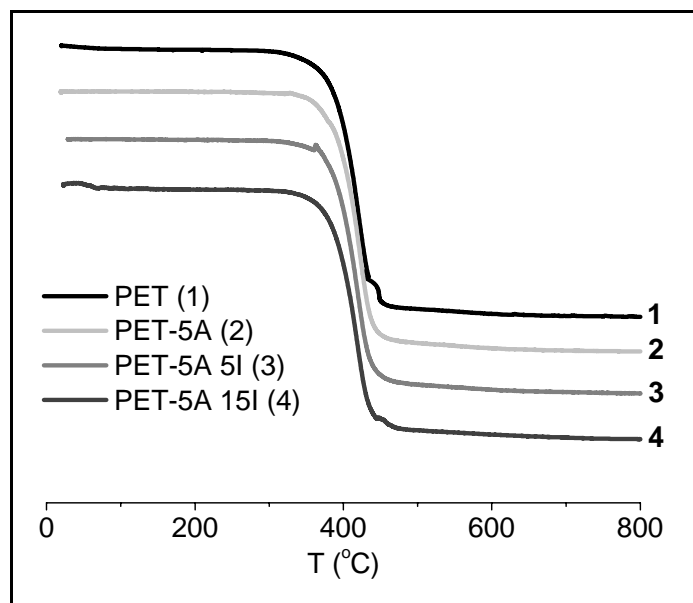
b)

Figura 5.3.1: Curvas de TGA da argila organofílica Cloisite 20A, do PET e do compatibilizante (PET ionômero) (a) e dos nanocompósitos contendo 1% em massa de argila (b), deslocadas no eixo y.

As Figuras 5.3.2a) e b) apresentam as curvas de TGA dos nanocompósitos nas concentrações de 3 e 5% em massa de argila organofílica nas diferentes concentrações de compatibilizante, respectivamente.



a)



b)

Figura 5.3.2: Curvas de TGA dos nanocompósitos com 3% em massa (a) e 5% em massa (b) de argila, deslocadas no eixo y.

Pela análise das Figuras 5.3.1b) e 5.3.2a) e b) pode-se observar um comportamento bastante similar entre as curvas de TGA para as diferentes composições PET/argila organofílica. Através das derivadas das curvas de TGA dos nanocompósitos, pode-se ter uma estimativa da estabilidade térmica dos materiais preparados pela análise da perda de massa. A Tabela 5.3.1 apresenta as temperaturas correspondentes a 10% ($T_{10\%}$) e 50% ($T_{50\%}$) de degradação térmica do PET, PETi e dos nanocompósitos, a temperatura do pico da derivada da curva de TGA (DTGA), correspondente à máxima taxa de degradação térmica dos materiais, a fração não volátil (teor de cinzas) das misturas a 800°C ($wt\%_{800^{\circ}C}$) e a % de teor de cinzas esperado, para as diferentes misturas PET/argila organofílica.

Tabela 5.3.1: Valores de $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, DTGA, $wt\%_{800^{\circ}C}$ e % de teor de cinzas esperado para os nanocompósitos preparados.

Amostra	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	DTGA (°C)	$wt\%_{800^{\circ}C}$	% teor de cinzas esperado
Cloisite 20A	285	-	250/294/370	58,9	-
PETi	385	423	423	18,3	-
PET	376	418	420	14,6	-
PET-1A	398	427	427	15,6	15,1
PET-1A 1I	397	425	425	16,9	15,1
PET-1A 3I	394	423	423	17,7	15,2
PET-3A	388	423	424	17,0	16,0
PET-3A 3I	391	420	420	17,9	16,1
PET-3A 9I	386	422	422	20,2	16,3
PET-5A	383	422	424	18,4	16,9
PET-5A 5I	384	420	420	19,9	17,1
PET-5A 15I	378	419	420	20,1	17,4

Na Tabela 5.3.1 pode-se observar uma perda de 10% de massa para a Cloisite 20A em torno de 285°C. Essa perda de massa pode ser atribuída ao modificador orgânico da argila, podendo resultar em alguma degradação do mesmo durante o processamento, ocasionando numa diminuição do caráter organofílico da argila, podendo com isso, diminuir a eficiência do modificador

orgânico no sistema. Por exemplo, na temperatura aproximada de processamento dos nanocompósitos ($\sim 255^{\circ}\text{C}$ – temperatura nominal), observa-se uma perda da fração orgânica da argila em torno de 5% em massa de um total de 41% (perda de massa total da argila a 800°C). Ou seja, ocorre certa degradação do modificador orgânico da argila, no entanto, a argila continua a apresentar caráter organofílico, possibilitando, portanto a preparação das misturas polímero/argila, na temperatura de processamento do polímero.

A presença de três valores de DTGA para Cloisite 20A se deve ao fato da mesma apresentar diferentes tipos de cadeias carbônicas no seu modificador orgânico ($\sim 65\%$ C18; $\sim 30\%$ C16; $\sim 5\%$ C14) e com isso, apresentam picos em diferentes temperaturas na derivada da curva de perda de massa.

Pode-se observar também valores residuais (fração não volátil) a 800°C de aproximadamente 18% e 15% em massa para o PET ionômero (PETi) e para o PET, respectivamente. Isso se deve ao fato de que a decomposição térmica desses materiais se processa por quebra aleatória de cadeia e não por depolimerização, gerando uma baixa produção de monômero e uma rápida diminuição da massa molar, com a conseqüente formação de resíduo carbônico. Como nos ensaios termogravimétricos foi utilizada atmosfera de N_2 , os resíduos carbônicos gerados praticamente não foram decompostos [77].

Os valores de % de resíduos a 800°C ($\text{wt}\%_{800^{\circ}\text{C}}$) das misturas preparadas apresentaram-se maiores que os valores esperados (% teor de cinzas esperado) assumindo-se que as amostras têm a quantidade de argila previamente definida (massa utilizada na preparação das misturas). Esse desvio pode ser atribuído ao fato que, em geral, os nanocompósitos apresentam mudanças na estrutura final dos materiais carbonizados, aumentando a fração não volátil (teor de cinzas). A formação deste material orgânico não combustível atua de forma a proteger a superfície da matriz polimérica contra a radiação térmica externa, agindo como uma camada isolante (blindagem da matriz polimérica), resultando em materiais poliméricos com melhores propriedades de retardância a chamas [78, 79, 80]. Em todas as misturas, o compatibilizante atuou aumentando a quantidade de material

orgânico não combustível, provavelmente devido à melhor dispersão da argila (intercalação e/ou esfoliação parcial) das misturas preparadas utilizando o ionômero, como observado pelas curvas de WAXS e pelas análises de MET.

Geralmente, a presença da argila nos nanocompósitos, resulta num aumento na estabilidade térmica dos materiais em relação à matriz polimérica [10]. Na Tabela 5.3.1, pode-se observar um aumento na temperatura referente a 10% de perda de massa para todos os nanocompósitos preparados, em comparação ao PET puro, sendo este efeito mais pronunciado para a mistura contendo 1% de argila organofílica e menos pronunciado para a mistura contendo 5% de argila e 15% de compatibilizante. Tal comportamento é também observado com relação à temperatura de 50% de perda em massa. Os valores da derivada da curva de TGA (DTGA), correspondente à máxima taxa de degradação térmica, apresentaram-se bem próximos dos valores de temperatura correspondentes a 50% de perda em massa dos materiais.

Pode-se observar que, nesse caso, a presença da argila não alterou significativamente a temperatura de degradação térmica (DTGA) dos nanocompósitos preparados em comparação ao PET puro. Este comportamento pode ser atribuído ao fato do PET analisado não ter passado por nenhum tipo de processamento, enquanto as misturas PET/argila organofílica foram processadas, ou seja, pode ter havido alguma quebra de cadeia do PET (degradação) durante o processamento dos nanocompósitos. A possível presença de umidade, tanto na argila, quanto no compatibilizante, uma vez que o mesmo interage fortemente com a água, juntamente com a temperatura durante o processamento dos materiais, poderia ter intensificado a degradação (hidrólise) do PET, reduzindo a sua massa molar e conseqüentemente resultado na perda de suas propriedades. Por outro lado, se o PET tivesse sido processado nas mesmas condições dos nanocompósitos (cisalhamento, umidade etc), talvez o efeito da argila no aumento na estabilidade térmica dos materiais tivesse sido mais evidenciado. A pequena variação nos valores de degradação térmica dos nanocompósitos em comparação ao PET puro pode também ser atribuída a presença de grupos sulfonados (compatibilizante) atuando como fonte de oxigênio e com isso

aumentando a taxa de degradação dos nanocompósitos preparados com o mesmo, em comparação aos preparados sem compatibilizante. Bharadwaj e colaboradores [81] também observaram o mesmo efeito nas análises de TGA em nanocompósitos de poliéster/argila. Nesse caso, os autores atribuíram a diminuição na temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos ao aumento na concentração de grupos hidroxila (fonte de oxigênio) devido ao modificador orgânico da argila.

5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figuras 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3 apresentam os termogramas de DSC no 1º aquecimento (a), no resfriamento (b) e no 2º aquecimento (c) para os nanocompósitos contendo, respectivamente, 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica.

Pode-se observar pelas Figuras 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3 que o comportamento de todas as curvas foi bastante similar, havendo apenas variações na posição e intensidade dos picos. Na curva do 2º aquecimento, em alguns casos, foi possível observar dois efeitos causados pelo resfriamento lento e a consequente cristalização do polímero: o desaparecimento da relaxação entálpica (T_g) originada pelo resfriamento rápido (“quenching”) a que foram submetidos os filmes (observada somente no 1º aquecimento) e a ocorrência de picos duplos de fusão devido, provavelmente, à existência de lamelas cristalinas com diferentes distribuições de espessura.

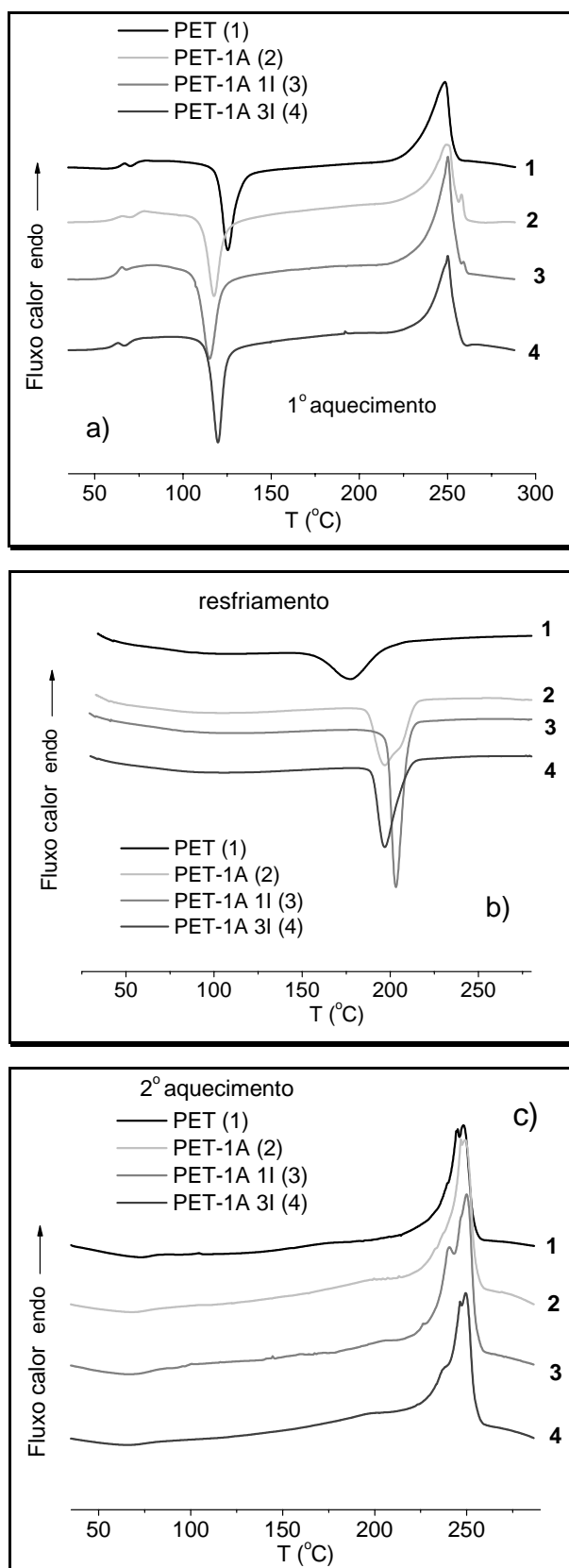


Figura 5.4.1: Termogramas de DSC para os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica, deslocadas no eixo y.

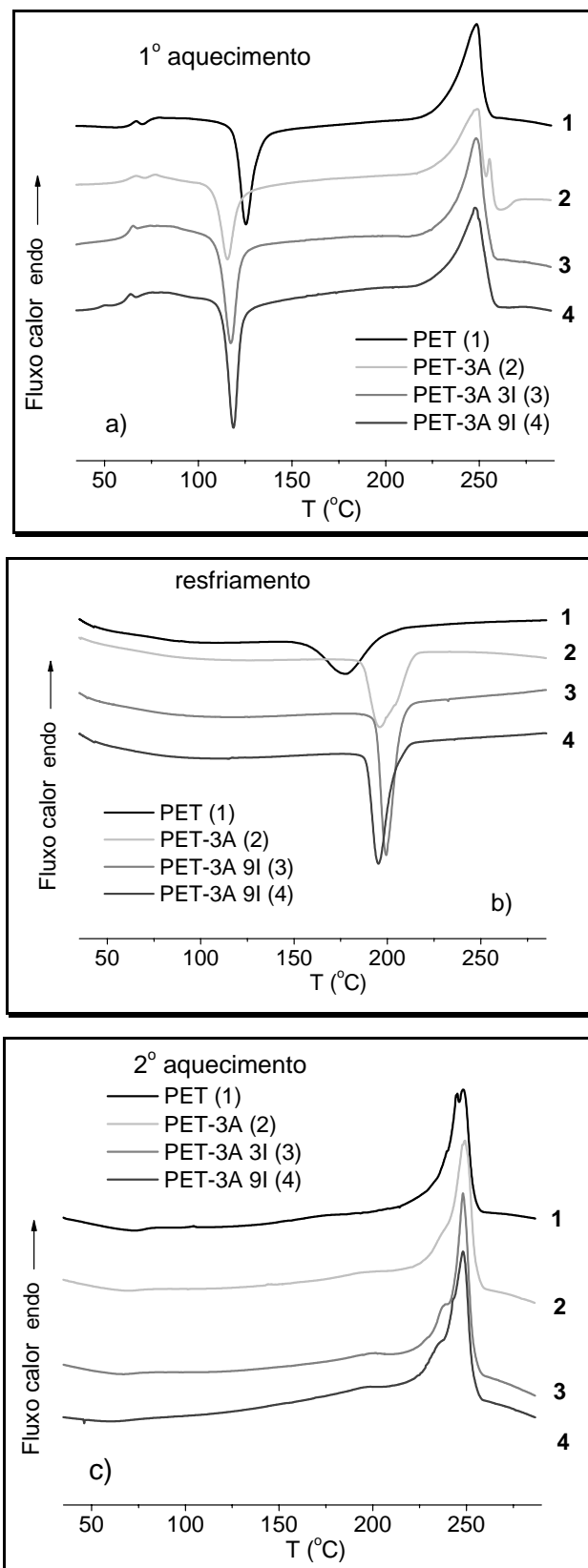


Figura 5.4.2: Termogramas de DSC para os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica, deslocadas no eixo y.

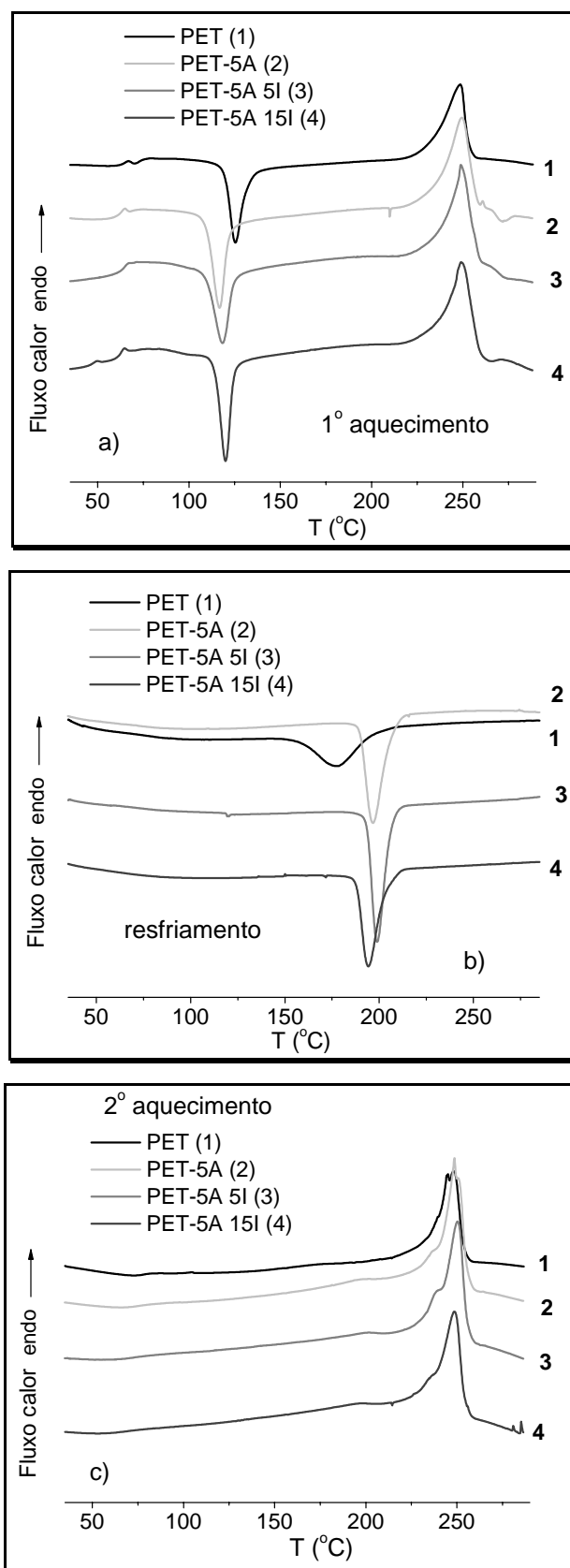


Figura 5.4.3: Termogramas de DSC para os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica, deslocados no eixo y.

A Tabela 5.4.1 apresenta os valores da transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização no aquecimento (T_{c_c}), entalpia da cristalização no aquecimento (ΔH_{c_c}), temperatura de fusão (T_{f_1}) e entalpia de fusão (ΔH_{f_1}) e cristalinidade (X_{c_1}) dos filmes, para o PET, compatibilizante e para os nanocompósitos, obtidos durante o 1º aquecimento.

Tabela 5.4.1: Valores de T_g , T_{c_c} , ΔH_{c_c} , T_{f_1} e ΔH_{f_1} do PET, PETi e dos nanocompósitos preparados, obtidos durante o 1º aquecimento.

Amostra	T_g (°C)	T_{c_c} (°C)	ΔH_{c_c} (J/g)	T_{f_1} (°C)	ΔH_{f_1} (J/g)	X_{c_1} (%)
PETi	60	-	-	-	-	-
PET	75	125	30,0	249	39,5	6,8
PET-1A	74	117	23,6	249	41,4	12,7
PET-1A 1I	69	115	22,2	250	57,1	14,2
PET-1A 3I	69	120	27,4	250	62,6	10,4
PET-3A	74	115	25,4	249	45,2	24,9
PET-3A 3I	63	117	29,1	248	43,6	19,9
PET-3A 9I	62	119	27,0	248	54,9	19,3
PET-5A	63	117	28,3	249	55,3	25,1
PET-5A 5I	64	118	27,0	249	50,6	16,9
PET-5A 15I	63	120	30,4	249	61,2	22,0

Pode-se observar que a temperatura de transição vítrea apresentou uma pequena diminuição para todos os nanocompósitos em relação ao PET puro (Tabela 5.4.1), indicando um aumento da mobilidade macromolecular nas misturas. Esse fato também foi evidenciado pela diminuição da temperatura de início de cristalização durante o aquecimento (T_{c_c}), uma vez que o crescimento dos cristais preexistentes, fenômeno que ocorre durante a cristalização no aquecimento, é influenciado pela mobilidade das cadeias poliméricas. A presença do compatibilizante (PETi) pode ter influenciado nesse aumento da mobilidade (diminuição da T_g) nas misturas contendo compatibilizante, uma vez que sua T_g encontra-se por volta de 60°C. A mobilidade das cadeias de um dos constituintes do sistema (polímero/ionômero/argila organofílica) a menores temperaturas, nesse caso, do PETi, pode resultar num aumento na mobilidade

geral do sistema em temperaturas menores (diminuição na T_g), ou seja, o PETi confere maior mobilidade à matriz (plastificação). A diminuição da T_g das misturas com a incorporação do ionômero, também foi observada em outros estudos envolvendo PET e PETi [82, 76]. Nesse mesmo estudo, Galvani e Pessan [76], utilizando um sistema similar, observaram a miscibilidade da blenda PET/PETi determinada através da equação de Fox.

Por outro lado, a diminuição na T_g , tanto nas misturas contendo ou não o compatibilizante (PET ionômero), pode ter sido causada também por uma pequena diminuição na massa molar devido à possível hidrólise do PET na presença de umidade durante o processamento, como descrito anteriormente. Comportamentos distintos em relação à T_g têm sido descritos em estudos envolvendo nanocompósitos. Em alguns estudos, foi observada também a diminuição na T_g nos nanocompósitos [2, 65], porém em outros estudos foi descrito um aumento na T_g atribuído à restrição na mobilidade das cadeias poliméricas pelas camadas da argila [10].

Pode-se observar também na Tabela 5.4.1, que a temperatura de fusão dos nanocompósitos apresentou-se praticamente a mesma, houve também uma diminuição na entalpia de cristalização no aquecimento, e um aumento na entalpia de fusão das misturas PET/argila organofílica em relação ao PET puro. Esses dois últimos efeitos podem ser evidenciados pelo aumento do grau de cristalinidade dos filmes dos nanocompósitos em relação ao PET puro.

A constância da T_f , aliada ao fato de o formato do pico de fusão das misturas ser praticamente idêntico ao do polímero puro, indicou que a argila não influenciou o tamanho e a perfeição dos cristais. Por outro lado, a argila apresentou um efeito nucleante razoável, aumentando a temperatura de cristalização no resfriamento (Tabela 5.4.2) e o índice de cristalinidade dos nanocompósitos (X_{c1}), conforme pode ser observado na Tabela 5.4.1.

Os filmes de PET puro apresentaram cristalinidade em torno de 7%, enquanto que nas amostras contendo argila organofílica, pode-se observar um aumento na cristalinidade, até valores de aproximadamente 25%, demonstrando, com isso, o efeito nucleante da argila. Como o PET possui uma baixa taxa de cristalização (quando submetido a resfriamento rápido e em

comparação a outros polímeros, como as poliolefinas) e, especificamente para o PET “grau garrafa” (alta massa molar aliada à presença de comonômeros), observa-se pequena variação na cristalinidade para amostras contendo 3 e 5% em massa de argila organofílica, sugerindo que as amostras atingiram, nesse caso, o nível máximo de cristalinidade nas condições de obtenção dos filmes.

Nos nanocompósitos com a mesma fração mássica de argila, observa-se que a adição do compatibilizante, em geral, resultou numa menor cristalinidade das amostras. A diminuição na cristalinidade com a incorporação do ionômero também foi observado em outros estudos envolvendo misturas PET/PETi [82, 76].

A Tabela 5.4.2 apresenta os valores de temperatura de cristalização no resfriamento (T_c), entalpia de cristalização no resfriamento (ΔH_c), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalinidade relativa (X_c) do PET e dos nanocompósitos, obtidos durante o resfriamento e reaquecimento.

Tabela 5.4.2: Valores T_c , ΔH_c , T_f , ΔH_f e X_c do PET e dos nanocompósitos preparados, obtidos durante o resfriamento e reaquecimento.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PET	178	40,5	248	38,8	27,7
PET-1A	197	43,6	247	46,1	32,9
PET-1A 1I	203	43,9	250	46,2	34,2
PET-1A 3I	197	44,4	250	46,5	32,7
PET-3A	196	45,5	249	47,8	33,0
PET-3A 3I	199	44,1	248	45,8	33,5
PET-3A 9I	195	43,6	248	46,9	35,3
PET-5A	197	45,2	249	49,4	33,2
PET-5A 5I	199	43,8	250	45,5	32,5
PET-5A 15I	194	46,4	249	48,5	34,6

Pode-se observar na Tabela 5.4.2, que a temperatura de fusão permanece constante e como descrito anteriormente, houve um aumento na temperatura de cristalização no resfriamento dos nanocompósitos, em comparação ao PET puro, demonstrando o efeito nucleante da argila. Nesse

caso, a X_{c2} apresenta valores próximos para o PET puro e para as misturas PET/argila organofílica, uma vez que, durante o resfriamento lento e/ou tratamento isotérmico, condições a que foram submetidos os filmes durante o resfriamento e aquecimento, o PET atinge rapidamente, nesse caso, seu nível máximo de cristalinidade. Talvez por esses motivos o efeito da argila sobre a cristalinidade não tenha sido muito pronunciado no 2º aquecimento. A utilização de taxas de resfriamento mais elevadas, por dificultar a cristalização do material, evidencia melhor o efeito nucleante da argila, como demonstrado pelos valores de cristalinidade durante o 1º aquecimento. Novamente, vale ressaltar o efeito nucleante da argila, pois a cristalinidade dos filmes contendo 3 e 5% em massa de argila organofílica, mesmo submetidos a um resfriamento rápido, apresentou-se próxima dos valores de cristalinidade dos filmes resfriados lentamente.

5.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As Figuras 5.5.1, 5.5.2 e 5.5.3, apresentam as curvas de variação do módulo elástico (E') com a temperatura para o PET e para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica, respectivamente.

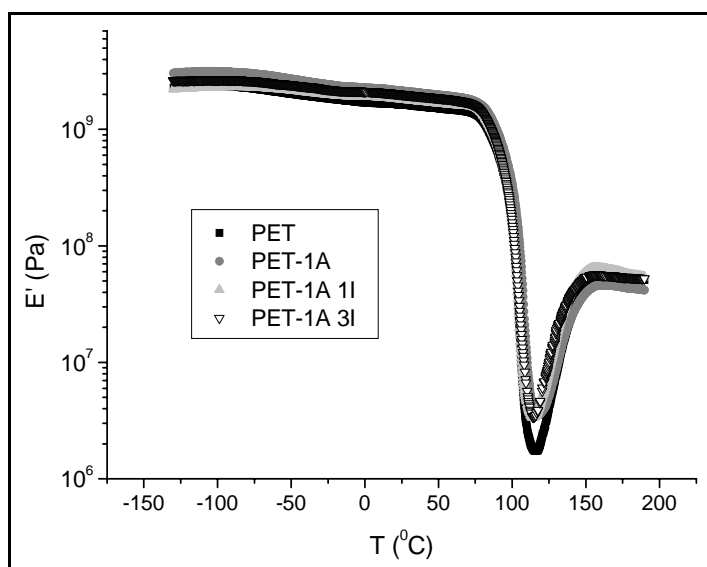


Figura 5.5.1: Curvas de variação do módulo elástico (E') com a temperatura para o PET e os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica.

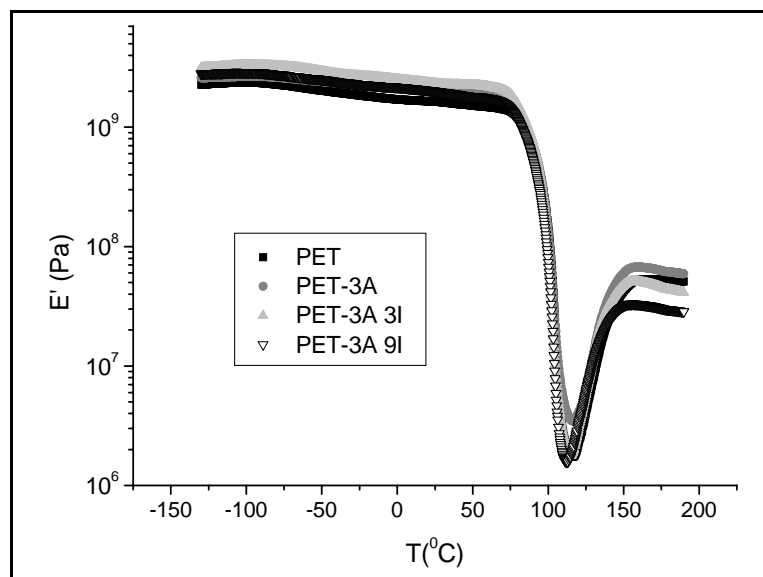


Figura 5.5.2: Curvas de variação do módulo elástico (E') com a temperatura para o PET e os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica.

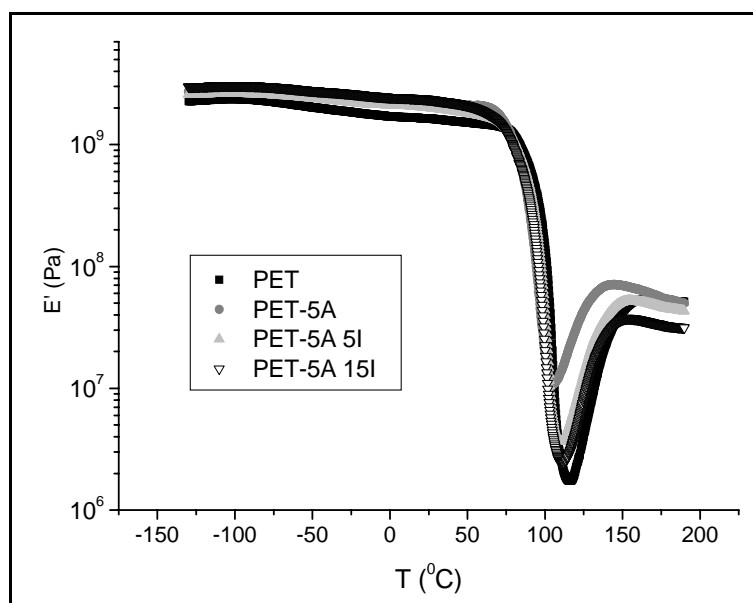


Figura 5.5.3: Curvas de variação do módulo elástico (E') com a temperatura para o PET e os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.

Pode-se observar nas Figuras 5.5.1, 5.5.2 e 5.5.3, um aumento no módulo elástico (região entre -130 e 50 $^{\circ}\text{C}$) dos nanocompósitos em comparação ao PET puro. O aumento de E' com a incorporação da argila foi

observado em vários estudos [2, 10, 27] e pode ser atribuído ao reforçamento da matriz polimérica pela incorporação de uma carga que apresenta um módulo maior que o polímero, bem como, à restrição na mobilidade das cadeias da matriz polimérica, que se encontram confinadas entre as camadas da argila, ou seja, a argila funciona como um agente imobilizador das cadeias poliméricas. Um outro fator que pode estar também influenciando no aumento do módulo elástico das misturas PET/argila organofílica é o aumento na cristalinidade com a incorporação da argila, como observado nas curvas de DSC.

Pode-se observar que o aumento do módulo elástico com a incorporação da argila variou de maneira aleatória (Tabela 5.5.1), sem nenhuma correlação muito bem definida com a variação da fração mássica de argila, com a relação compatibilizante/argila organofílica e com a cristalinidade das amostras estudadas. Este fato pode ser atribuído a diferentes intensidades de interações polímero/argila organofílica na presença ou não do compatibilizante, resultando em materiais nos quais a argila se encontra dispersa de formas diferentes e esse fato se reflete nos valores de E' . Em sistemas onde a intercalação/esfoliação da argila é apenas parcial, a presença de partículas maiores de argila exercem um efeito menor nas propriedades mecânicas da matriz devido à menor área superficial para a interação com as cadeias poliméricas e à menor capacidade de imobilização molecular [55]. No entanto, como descrito anteriormente, em todas as misturas PET/argila organofílica observa-se um aumento no E' em relação ao PET puro.

A Tabela 5.5.1 apresenta os valores de E' a diferentes temperaturas, bem como os valores de distorção térmica dos materiais (HDT) obtidos à partir das curvas de E' (DMTA) e os valores de T_α (T_g) obtida do máximo dos picos na curva de $\tan\delta$, para o PET puro e os nanocompósitos preparados. Como descrito anteriormente, os valores de HDT foram estimados das curvas de DMTA obtidas nos ensaios de tração em filmes. Os mesmos foram determinados a partir do valor de temperatura no qual o módulo elástico E' das curvas de DMTA diminui para 25% do seu valor na temperatura ambiente (25°C), de acordo com o método descrito por Sepe e Shelley [70, 71]. Vale

ressaltar que nesse caso, os valores de HDT foram utilizados como uma análise comparativa entre as amostras, sem a intenção de correlacioná-los com os valores de HDT para o PET descritos na literatura.

Tabela 5.5.1: Valores de E' a diferentes temperaturas, HDT obtidos à partir das curvas de E' e T_{α} (T_g) dos materiais obtidos das curvas de $\tan \delta$ para o PET e os nanocompósitos preparados.

Amostra	E' (-90°C) (GPa)	E' (25°C) (GPa)	E'(170°C) (MPa)	HDT (°C)	T_{α} (T_g) (°C)
PET	2,34	1,63	53,3	94	102
PET-1A	3,09	2,13	45,3	96	106
PET-1A 1I	2,35	1,82	60,9	95	104
PET-1A 3I	2,66	2,00	55,1	93	105
PET-3A	2,66	2,05	64,8	93	101
PET-3A 3I	3,29	2,31	47,5	92	101
PET-3A 9I	2,84	2,00	31,4	90	106
PET-5A	2,80	2,21	58,8	86	98
PET-5A 5I	2,62	2,02	48,4	89	97
PET-5A 15I	3,04	2,35	34,3	86	97

Pode-se observar pela Tabela 5.5.1, que os valores estimados de HDT para as misturas com 1% de argila organofílica encontram-se próximos aos do PET puro. No caso dos nanocompósitos com 3 e 5% em massa de argila organofílica, foi observada uma diminuição nos valores de HDT. Esse comportamento pode ser atribuído a uma possível degradação do PET na presença de maiores quantidades de argila e de compatibilizante durante o processamento dessas misturas, como descrito anteriormente. No caso das misturas contendo compatibilizante, a diminuição mais acentuada no módulo dos materiais com a temperatura e consequente diminuição no HDT estimado, pode ser atribuída à menor T_g do PET ionômero em comparação ao PET (Tabela 5.4.1) contribuindo para que o compatibilizante adquira mobilidade em menores temperaturas, refletindo em menores valores de temperatura de distorção térmica das misturas contendo o mesmo.

Uma outra característica observada nas curvas de E' x temperatura, foi um aumento no módulo tanto do PET puro quanto das misturas PET/argila organofílica logo após a T_{α} (T_g) (Figuras 5.5.1, 5.5.2 e 5.5.3). Este fato pode ser atribuído ao fenômeno de cristalização no aquecimento (fenômeno também observado nas curvas de DSC), ou seja, ao crescimento dos cristais preexistentes na matriz polimérica, crescimento inicialmente inibido pelo tratamento térmico (“quenching”) dos filmes, e que é influenciado pela mobilidade das cadeias poliméricas após a T_g . Essa cristalização resulta em um enrijecimento da matriz polimérica refletido no aumento do módulo dos materiais.

Pode-se observar que o aumento no módulo após a T_{α} (T_g) ocorre a valores maiores de E' para as misturas PET/argila organofílica em comparação ao PET. Verificou-se também que essa inversão na queda em E' , ocorre a maiores valores de E' para os filmes com argila em comparação aos contendo argila e compatibilizante, seguindo a ordem 3A>3A3I>3A9I. Tal comportamento pode ser atribuído à maior cristalinidade das amostras preparadas sem compatibilizante como observado na Tabela 5.4.1. Outro fator que pode estar colaborando para este fenômeno é a restrição na mobilidade das cadeias da matriz poliméricas, que se encontram confinadas entre as camadas da argila, ou seja, a argila funciona como um agente imobilizador das cadeias poliméricas, resultando em uma diminuição menos acentuada no módulo.

Os valores de E' após a cristalização durante o aquecimento (E' 170^oC na Tabela 5.5.1) apresentam valores maiores na mesma ordem 3A>3A3I>3A9I, uma vez que a argila atua como agente nucleante, fazendo com que o E' dessas misturas seja maior devido a maior cristalinidade dos materiais. No caso das misturas com compatibilizante (material amorfo), têm-se uma menor quantidade de matriz para cristalizar e com isso o valor de E' nessas misturas é menor. O mesmo comportamento pode ser observado para os nanocompósitos com 5% de argila organofílica nas diferentes concentrações de compatibilizante.

As Figuras 5.5.4, 5.5.5 e 5.5.6 apresentam as curvas de $\tan\delta$ para os nanocompósitos PET/argila organofílica nas concentrações de 1, 3 e 5% em

massa de argila, respectivamente. Pode-se observar duas transições nas curvas de $\tan\delta$: transição β , menos intensa na região entre -100 e 0°C aproximadamente e a transição α (T_g) na região de 100°C .

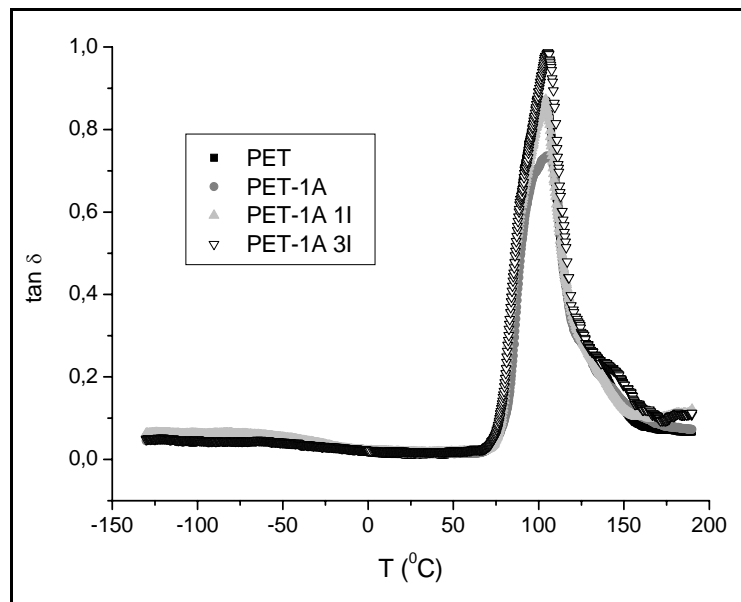


Figura 5.5.4: Curvas de $\tan\delta$ para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 1% em massa de argila.

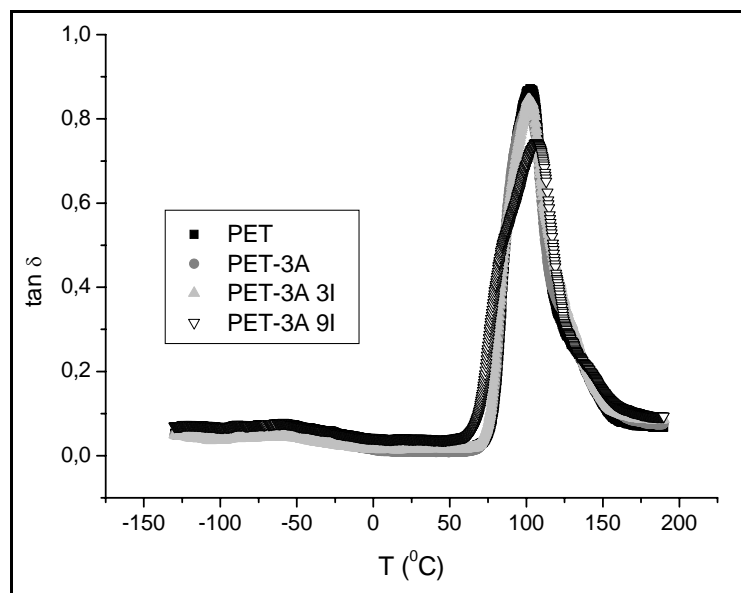


Figura 5.5.5: Curvas de $\tan\delta$ para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 3% em massa de argila.

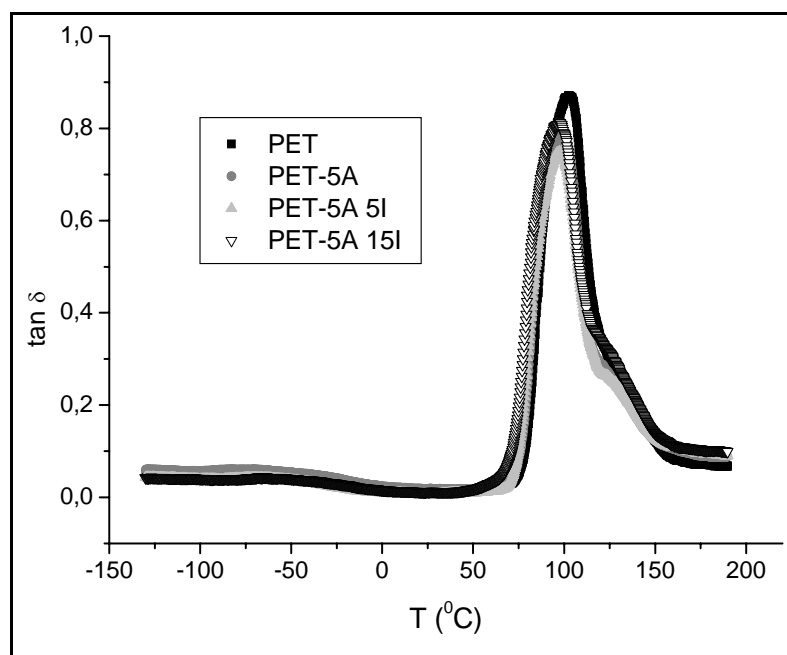


Figura 5.5.6: Curvas de $\tan \delta$ para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 5% em massa de argila.

A relaxação α (relacionada à T_g) no PET origina-se dos movimentos micro-brownianos das cadeias poliméricas e está relacionada com a relaxação do grupo fenila na fase amorfa. Além disso, a presença de uma fase cristalina na matriz polimérica leva a uma significativa limitação sobre a relaxação α , tendo sido verificado que a intensidade dessa relaxação diminui com o aumento da cristalinidade [2, 76]. Pode-se observar nas Figuras 5.5.4, 5.5.5 e 5.5.6 e também na Tabela 5.5.1, uma pequena variação nos valores de T_α (T_g) obtidos a partir do pico da curva de $\tan \delta$ das misturas PET/argila organofílica em comparação ao PET puro. Pode-se atribuir essa variação a dois efeitos somados que atuam nessa transição. Por um lado, a argila atua restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas (menor mobilidade da interface polímero/argila), fazendo com que as mesmas adquiram mobilidade em temperaturas mais altas, deslocando a T_α (T_g) das misturas para maiores temperaturas, e por outro lado, o compatibilizante atua diminuindo a T_α (T_g) dos materiais, uma vez que este apresenta uma T_g menor (mobilidade a menores temperaturas) comparada à do PET puro. Uma possível degradação das misturas após o processamento, resultando numa diminuição na massa

molar da matriz também pode resultar numa maior mobilidade dos grupos responsáveis por esta transição, a menores temperaturas (menor T_g). Com relação à intensidade, as curvas de $\tan\delta$ do PET puro e das misturas PET/argila organofílica apresentaram também pequenas variações, de acordo com as observações anteriores. Com a incorporação da argila é observada uma diminuição na intensidade da transição relacionada com a T_g (T_α), devido à cristalização do material, refletindo em uma menor quantidade de fase amorfa. Nas misturas contendo compatibilizante e argila, a presença da argila provoca o efeito acima mencionado, mas por outro lado, o compatibilizante atua aumentando a intensidade da transição devido ao aumento de fase amorfa nas misturas, uma vez que o compatibilizante (PETi) é um material amorfo.

As Figuras 5.5.7, 5.5.8 e 5.5.9 apresentam as curvas de $\tan\delta$ para os nanocompósitos nas concentrações de 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica, na região da transição β do PET. Essa transição está normalmente associada aos movimentos de rotação/vibração de meros ou segmentos curtos da cadeia principal do polímero. No caso do PET, ela pode ser relacionada com movimentos dos grupos carboxílicos dipolares e com vibrações torsionais da cadeia principal, restritas a uma unidade repetitiva [2]. Sua detecção e análise com a utilização da técnica de DMTA é dificultada pela baixíssima intensidade e elevada largura total na meia-altura do pico quando comparada ao pico de amortecimento provocado pelos movimentos que ocorrem durante a transição α (T_g).

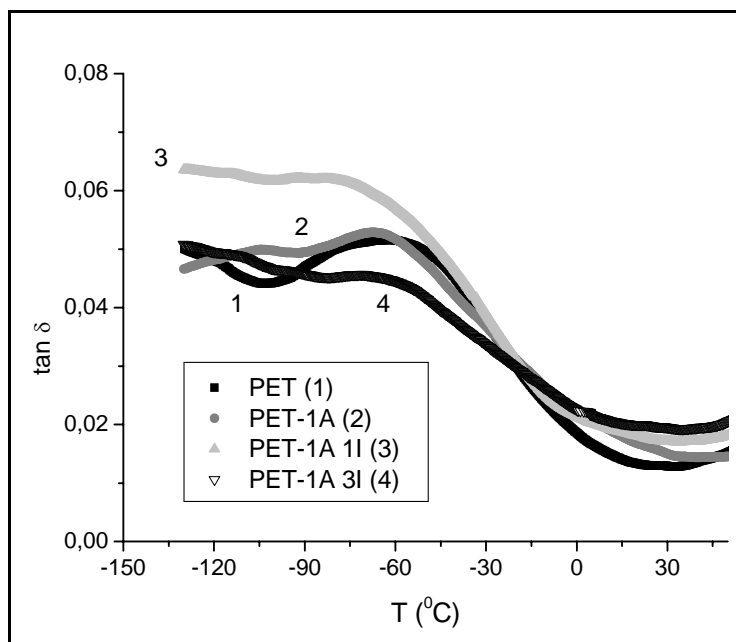


Figura 5.5.7: Curvas de $\tan \delta$ para os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 1% em massa de argila, na região da transição β .

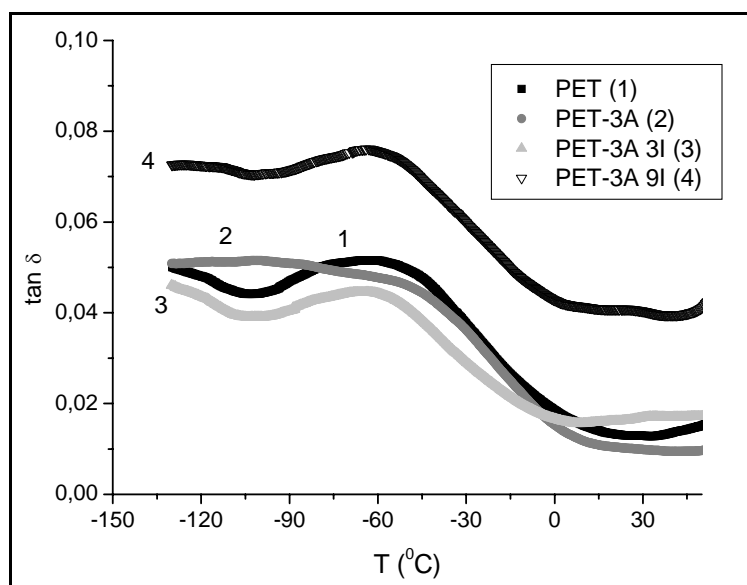


Figura 5.5.8: Curvas de $\tan \delta$ para os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 3% em massa de argila, na região da transição β .

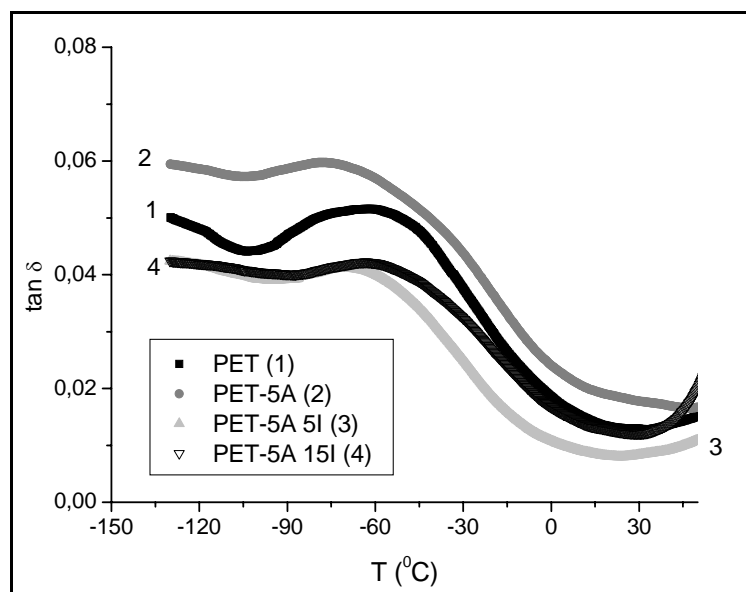


Figura 5.5.9: Curvas de $\tan \delta$ para os nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 5% em massa de argila, na região da transição β .

Pode-se observar nas Figuras 5.5.7, 5.5.8 e 5.5.9, pequenas variações tanto na intensidade quanto na temperatura do pico de $\tan \delta$ relativo a transição β com a incorporação da argila. A diminuição na intensidade do pico de $\tan \delta$ pode ser atribuída a uma possível interação dos grupos responsáveis pela transição β tanto no PET quanto no PET ionômero com a argila, bem como a um confinamento de segmentos das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, restringindo também a mobilidade de tais grupos, resultando numa diminuição na intensidade da transição.

Nos sistemas similares (mesma fração mássica de argila e diferentes concentrações de compatibilizante), a intensidade dos picos parece variar aleatoriamente sem nenhuma correlação definida com a variação na quantidade de compatibilizante adicionada. Quanto à posição do pico, houve um pequeno deslocamento para temperaturas inferiores em algumas das curvas para as misturas em relação à posição do pico do polímero puro. O deslocamento para temperaturas inferiores pode indicar maior liberdade na movimentação localizada de pequenos segmentos de cadeia que, apesar de confinadas pelas lamelas da argila, estariam menos restritas pelo emaranhamento das moléculas que as cadeias do polímero puro, uma vez que

nas galerias da argila elas assumem conformações mais estendidas [2]. Entretanto o deslocamento observado foi muito pequeno, se comparado à largura total do pico, para ser atribuído inequivocamente a essa alteração na dinâmica local das cadeias.

5.6 Propriedades mecânicas – Ensaio de tração

As Figuras 5.6.1, 5.6.2 e 5.6.3 apresentam as curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes de PET e dos nanocompósitos PET/argila organofílica contendo 1, 3 e 5% em massa de argila, respectivamente. As curvas são representativas e se encontram deslocadas no eixo x para melhor ilustrar o comportamento dos materiais.

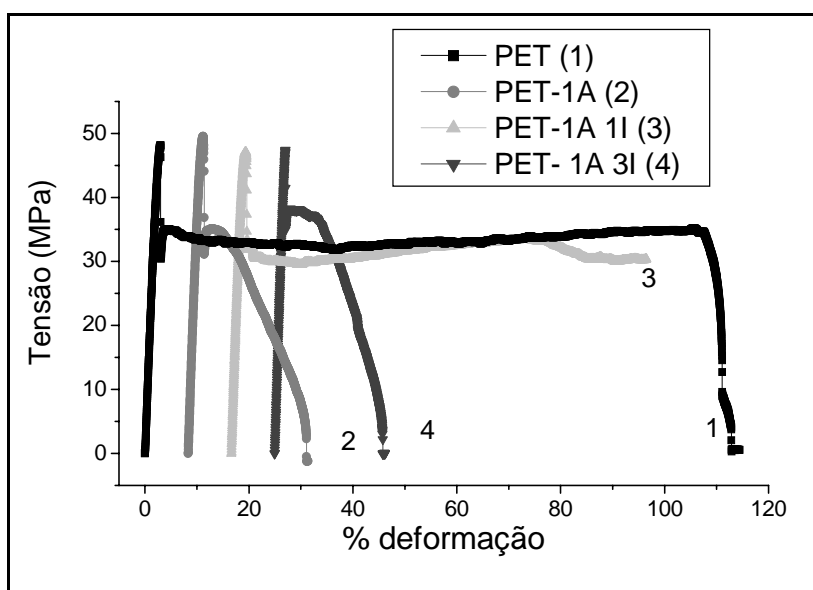


Figura 5.6.1: Curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes de PET e dos nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica. As curvas se encontram deslocadas no eixo x.

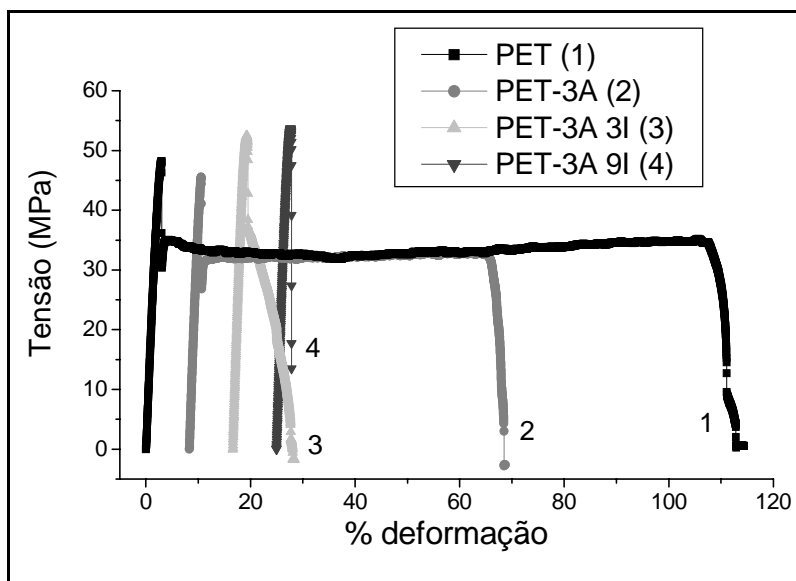


Figura 5.6.2: Curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes de PET e dos nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica. As curvas se encontram deslocadas no eixo x.

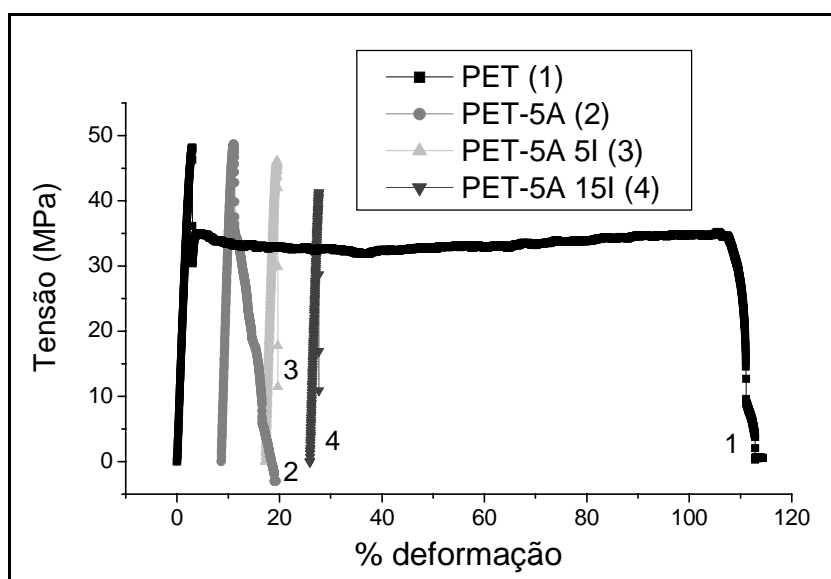


Figura 5.6.3: Curvas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes de PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica. As curvas se encontram deslocadas no eixo x.

Pode-se observar que a incorporação da argila resultou em uma menor % de deformação das amostras, ou seja, o PET puro apresentou-se mais dúctil que os nanocompósitos preparados. A perda de ductilidade com a

incorporação de argila foi observada em vários estudos [33, 55], ou seja, a presença da argila (carga rígida) resulta na diminuição da % de alongação na ruptura das amostras. Geralmente, a ductilidade diminui em sistemas onde a rigidez é aumentada pelo reforçamento da matriz, sendo coerente ao observado e discutido a seguir, através dos valores de módulo elástico dos materiais.

As amostras contendo 1% de argila organofílica e a amostra PET-3A apresentaram comportamento similar ao PET, onde as curvas de tensão deformação apresentaram ponto de escoamento, superior e inferior, e formação de empescoamento. Pode-se observar também uma perda de ductilidade das amostras PET-3A3I e 3A9I e das amostras contendo 5% de argila, que apresentaram um comportamento de fratura frágil, onde os corpos de prova romperam logo após o ponto de escoamento. Segundo observado por Paul e colaboradores [55], quanto maior o grau de esfoliação nos materiais, menos dúctil será o sistema.

Vale ressaltar que os valores de porcentagem de deformação na ruptura e tensão na ruptura apresentaram uma grande variação entre as amostras de mesma composição. A variação nesses valores pode estar relacionada às dificuldades em proceder aos testes em filmes, uma vez que a preparação das amostras pode gerar defeitos de borda nos filmes e desta maneira comprometer as medidas.

A Tabela 5.6.1 apresenta os parâmetros mecânicos do PET puro e dos nanocompósitos PET/argila organofílica obtidos das curvas de tensão x deformação. Estão apresentados os valores do módulo elástico, de deformação no escoamento e tensão no escoamento. Como descrito anteriormente, os valores de porcentagem de deformação na ruptura e tensão na ruptura apresentaram uma grande variação entre as amostras de mesma composição e portanto não serão apresentados na Tabela 5.6.1.

Tabela 5.6.1: Valores obtidos dos ensaios de tração em filme para o PET e para os nanocompósitos PET/argila organofílica.

Amostra	Módulo elástico (GPa)	Tensão escoamento (MPa)	% deformação escoamento
PET	2,18 ± 0,14	47,55 ± 1,13	2,87 ± 0,13
PET-1A	2,33 ± 0,07	48,18 ± 1,36	2,69 ± 0,13
PET-1A 1I	2,41 ± 0,08	47,05 ± 1,30	2,50 ± 0,29
PET-1A 3I	2,42 ± 0,09	46,11 ± 1,35	2,14 ± 0,27
PET-3A	2,45 ± 0,08	45,08 ± 0,48	2,41 ± 0,14
PET-3A 3I	2,60 ± 0,11	51,03 ± 1,35	2,47 ± 0,31
PET-3A 9I	2,66 ± 0,07	52,11 ± 1,53	2,42 ± 0,23
PET-5A	2,80 ± 0,09	48,07 ± 0,79	2,32 ± 0,12
PET-5A 5I	2,83 ± 0,06	44,83 ± 1,35	2,11 ± 0,18
PET-5A 15I	2,90 ± 0,07	41,78 ± 0,76	1,72 ± 0,13

Pode-se observar na Tabela 5.6.1 uma diminuição na % de deformação no escoamento tanto com a incorporação da argila quanto com a adição do compatibilizante para todas as amostras. Com relação à tensão no escoamento, observa-se que os valores apresentaram-se bem próximos nas diferentes misturas com 1% de argila em comparação ao PET puro. Para os nanocompósitos contendo 3% de argila, pode-se observar que a incorporação do compatibilizante resultou em um aumento na tensão de escoamento das misturas, podendo ser atribuído à presença de grupos polares no compatibilizante, possibilitando maiores interações entre o polímero e as camadas do argilomineral. Os maiores valores de tensão no escoamento para estas misturas podem também ser atribuído a uma melhor dispersão, intercalação e/ou esfoliação parcial da argila com a utilização do compatibilizante conforme observado por MET e WAXS. O mesmo comportamento não pode ser observado nas misturas contendo 5% de argila. Nesse caso, a incorporação do compatibilizante resultou na diminuição na tensão no escoamento nas misturas.

Por outro lado, observou-se um aumento no módulo elástico dos nanocompósitos PET/argila organofílica para todas as composições preparadas em comparação ao PET puro. Foi observado um aumento no

módulo elástico de ~10% para as amostras contendo 1% de argila, de ~20% nas amostras contendo 3% de argila e de ~30% nas amostras com 5% de argila. Em todas as composições, a presença do compatibilizante resultou em um aumento mais acentuado no módulo elástico dos materiais em comparação às misturas preparadas sem o mesmo. Tal comportamento pode ser atribuído, como descrito anteriormente, à presença de grupos polares no compatibilizante, possibilitando a formação de interações com a argila organofílica e resultando em uma melhor dispersão e maior extensão de intercalação e/ou esfoliação parcial da mesma, resultando em uma maior quantidade de cadeia poliméricas que apresentam sua mobilidade restringida pelas camadas da argila.

Quanto maior a dispersão da argila e maior o grau de intercalação e/ou esfoliação, maior será a área superficial da mesma e com isso maior o efeito de reforço da matriz pela argila. Segundo Paul e colaboradores [55], dos vários parâmetros obtidos dos ensaios mecânicos, o módulo elástico é o melhor indicador do grau de esfoliação das camadas da argila. Geralmente, a resistência ao escoamento segue o mesmo comportamento do módulo, aumentando com o aumento da rigidez dos materiais. No entanto, a resistência ao escoamento pode também refletir as mudanças na resistência interfacial entre a matriz e a argila. Ou seja, a adesão interfacial tem um forte efeito na resistência e por outro lado, o módulo elástico é menos afetado pela natureza da interface. Por este motivo, o aumento no módulo com a incorporação da argila e do compatibilizante não foi refletido em aumento nos valores de tensão de escoamento em algumas misturas. Nas amostras em que houve aumento no módulo, mas que também apresentaram diminuição na tensão no escoamento, a argila pode até ter apresentado uma boa dispersão na matriz de PET, no entanto, uma boa adesão interfacial polímero-argila pode não ter sido atingida nesses sistemas.

Um outro fator a ser analisado com relação ao aumento no módulo, além do reforçamento (imobilização) da matriz polimérica pela incorporação da argila, é a cristalinidade dos filmes. Ou seja, como observado nas curvas de DSC, a incorporação da argila resultou em um aumento na cristalinidade dos

materiais, refletindo em aumento no módulo elástico dos mesmos. Portanto, a influência da incorporação da argila nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos PET/argila organofílica é um somatório de todos os fatores acima citados.

Vale ressaltar que a possível presença de defeitos tanto na preparação dos filmes (microfuros, variação na espessura etc) quanto na preparação dos corpos de prova (efeito de borda) poderiam resultar em interpretações equivocadas do comportamento mecânico das amostras. Mesmo assim fez-se a opção por corpos de prova na forma de filmes, uma vez que os ensaios anteriores, bem como as medidas de permeação foram realizadas em filmes e a utilização de corpos de prova injetados resultaria em uma morfologia totalmente diferente daquela dos materiais analisados.

5.7 Propriedades reológicas

A medida das propriedades reológicas dos materiais poliméricos no estado fundido é de fundamental importância para se entender a processabilidade e as relações estrutura-propriedade desses materiais. Nesse sentido, foram feitos os ensaios reológicos em regime oscilatório dos materiais preparados, visando-se estabelecer quais as variações nas propriedades viscoelásticas (viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'')) da matriz com a incorporação da argila e do compatibilizante, bem como estabelecer uma relação dos parâmetros reológicos dos materiais preparados com o grau de intercalação/esfoliação da argila nos mesmos.

As Figuras 5.7.1, 5.7.2 e 5.7.3 apresentam as curvas de viscosidade complexa x frequência angular para o PET, PET ionômero e para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica.

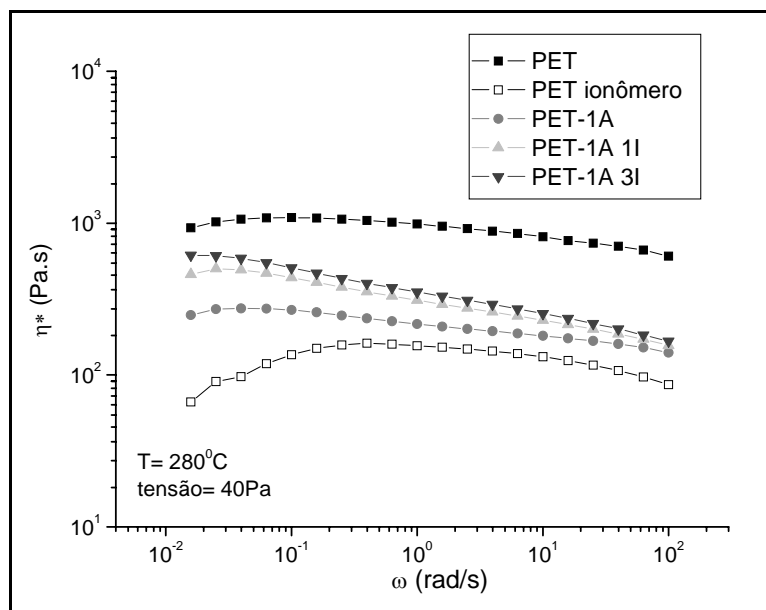


Figura 5.7.1: Curvas logarítmicas de viscosidade complexa x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica.

Pode-se observar na Figura 5.7.1 que o PET puro apresenta um comportamento Newtoniano (viscosidade complexa praticamente constante) em toda faixa de frequência analisada. Por outro lado, o PET ionômero apresenta um aumento de viscosidade complexa na faixa entre 0,01 e 0,1 rad/s, provavelmente atribuída à possíveis interações entre os íons presentes na sua estrutura (interações iônicas) ou a reações de transesterificação (aumentando a viscosidade do material), tornando-se praticamente constante em frequências mais altas (comportamento Newtoniano), além do fato de apresentar uma viscosidade complexa menor que o PET puro.

Com a incorporação de 1% de argila observa-se uma diminuição na viscosidade complexa das amostras em todas as composições. Os menores valores de viscosidade foram observados para a amostra sem compatibilizante, com posterior aumento na mesma com o aumento da concentração de compatibilizante. O aumento na viscosidade complexa provavelmente reflete o aumento da interface polímero/argila organofílica com a incorporação do compatibilizante, ou seja, nessas concentrações o compatibilizante atuou melhorando a dispersão da argila (WAXS). Pode-se observar também que o

comportamento das curvas apresentou-se similar, com uma ligeira queda na viscosidade complexa com o aumento da frequência.

Vale ressaltar que o PET analisado não passou por nenhum tipo de processamento e, portanto essa menor viscosidade das misturas pode ser um indício de uma possível degradação do PET durante o processamento e que a possível presença de umidade, tanto na argila, quanto no compatibilizante juntamente com a temperatura durante o processamento dos materiais, poderia ter intensificado essa degradação reduzindo a sua massa molar e refletindo nos menores valores de viscosidade das misturas em relação ao PET.

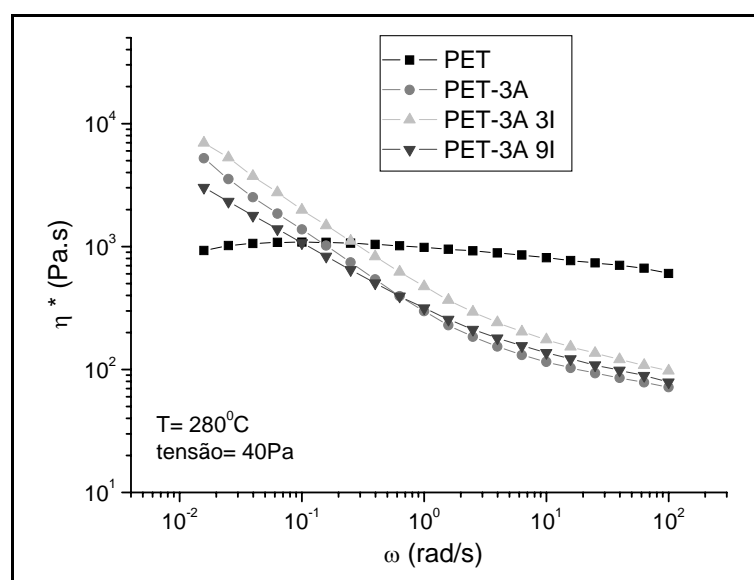


Figura 5.7.2: Curvas logarítmicas de viscosidade complexa x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica.

Pode-se observar nas Figuras 5.7.2 e 5.7.3 que com o aumento da % de argila ocorre um aumento significativo na viscosidade complexa dos materiais a baixas frequências (nanocompósitos contendo 3 e 5% em massa de argila nas diferentes composições preparadas). Com o aumento da concentração da argila, os materiais passam a apresentar um comportamento de sólido (“solid-like”), ou seja, não é mais observado o plateau Newtoniano como observado no caso do PET e sim um aumento gradual na viscosidade com a diminuição da

frequência. Essa mudança no comportamento foi observada em outros sistemas contendo polímero-argila [83, 84, 85]. O aumento na viscosidade complexa a baixas frequências pode ser comparado àquele de materiais que apresentam tensão de escoamento (“yield stress”) [86], ou seja, a presença da argila (nos nanocompósitos) levou à formação de um reticulado (rede) que necessita de uma certa tensão para que possa ser quebrado.

No caso das amostras contendo 3% de argila, maiores valores de viscosidade são obtidos para a amostra 3A3I, provavelmente devido à melhor dispersão, intercalação e/ou esfoliação parcial da argila (WAXS e MET). A mistura sem compatibilizante apresentou valores menores de viscosidade complexa em comparação com a amostra 3A3I. No caso da amostra 3A9I, apesar da boa dispersão da argila (MET), a maior quantidade de PET ionômero resultou em menores valores de viscosidade complexa em comparação com as amostras anteriores. A diminuição na viscosidade pode ser um indicativo que, nessa concentração, o compatibilizante foi utilizado em excesso e possivelmente estaria migrando para a matriz, plastificando a mesma (menor viscosidade).

Os nanocompósitos contendo 5% de argila apresentaram o mesmo comportamento descrito para as amostras com 3%. Ou seja, as amostras 5A e 5A5I apresentaram comportamento bastante similar, com maiores valores de viscosidade complexa em comparação com a amostra 5A15I. Novamente na mistura com maior concentração de compatibilizante, o mesmo passa a atuar plastificando a matriz (provavelmente se encontra em excesso), diminuindo a viscosidade da mistura 5A15I em comparação com as outras.

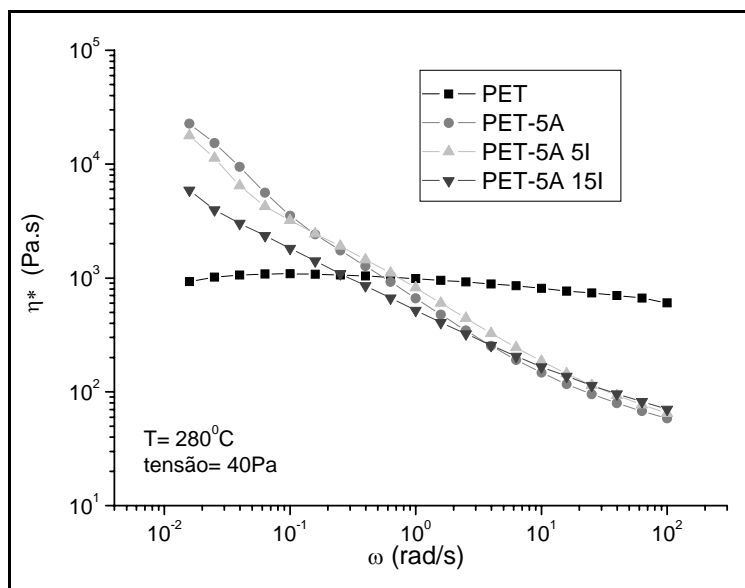


Figura 5.7.3: Curvas logarítmicas de viscosidade complexa x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.

O comportamento de sólido que as amostras passam a apresentar com a incorporação da argila pode ser melhor evidenciado pelas curvas de G' x frequência devido à grande sensibilidade de G' (módulo de armazenamento) ao estado morfológico dos materiais [33].

As Figuras 5.7.4, 5.7.5 e 5.7.6 apresentam as curvas de G' x frequência para o PET, PET ionômero e para as misturas PET/argila organofílica contendo 1, 3 e 5% em massa de argila, respectivamente.

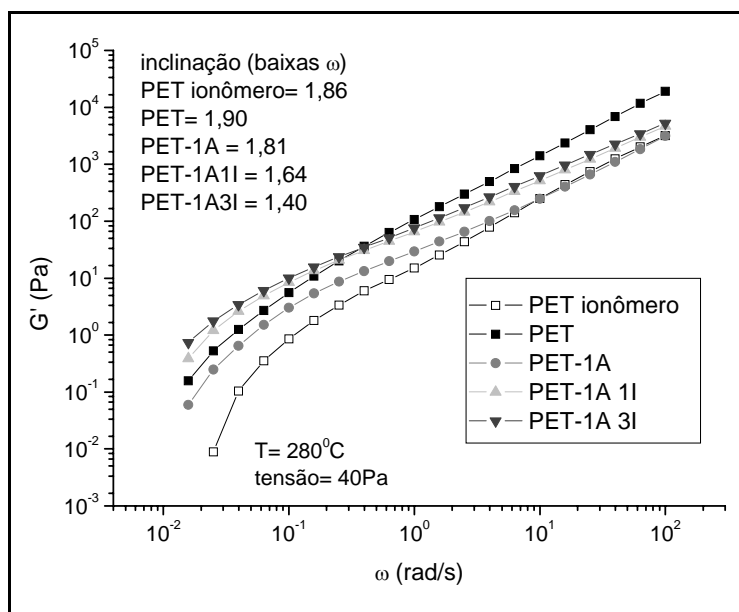


Figura 5.7.4: Curvas de G' x frequência para o PET, PET ionômero e para os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila organofílica.

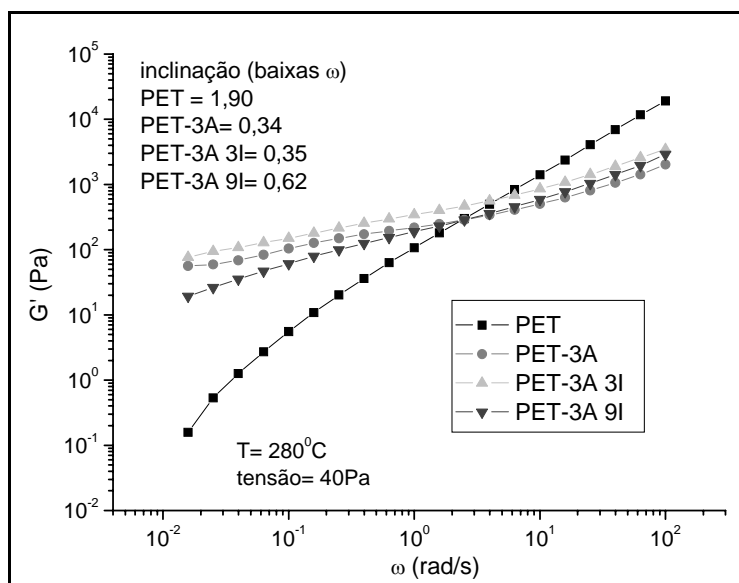


Figura 5.7.5: Curvas de G' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica.

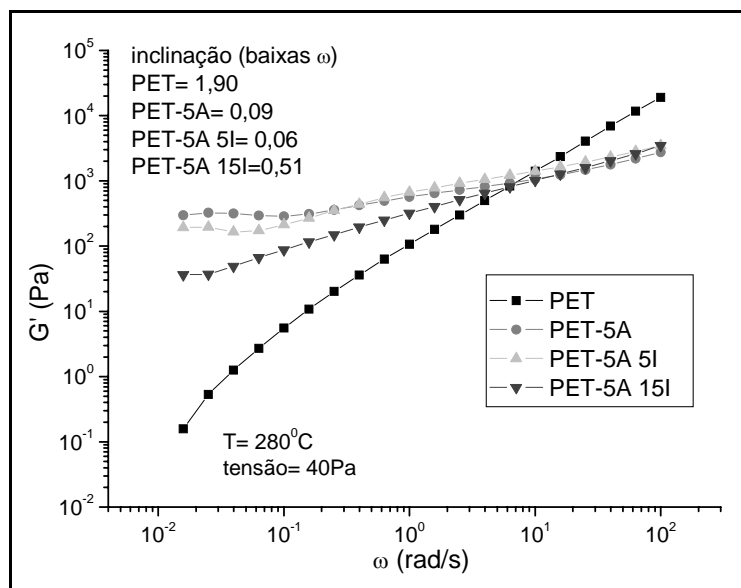


Figura 5.7.6: Curvas de G' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.

Pode-se observar nas Figuras 5.7.4, 5.7.5 e 5.7.6 que, a baixas frequências, os nanocompósitos PET/argila organofílica nas diferentes composições apresentaram maiores valores de G' em comparação ao PET puro, com exceção da amostra PET-1A. Nas amostras contendo 1% em massa de argila (Figura 5.7.4) pode-se observar que o aumento na concentração de PETi ocasiona um aumento no G' das misturas (a baixas frequências). Nesse caso, o PETi atuou melhorando a dispersão da argila, como também observado nas curvas de viscosidade complexa. Comportamento similar ao da viscosidade complexa também foi observado para o G' das amostras contendo 3 e 5% em massa de argila. Ou seja, as amostras sem compatibilizante e as amostras contendo compatibilizante/argila organofílica na proporção 1:1 apresentaram valores de G' bem próximos, com diminuição dos mesmos para as misturas preparadas na proporção 3:1 compatibilizante/argila. Essa diminuição em G' dos nanocompósitos pode ser um indício, como descrito anteriormente, da utilização em excesso do compatibilizante PETi.

Outro fator a ser considerado é a inclinação (“slope”) das curvas de G' x ω (a baixas frequências), que ilustram a mudança no comportamento viscoelástico dos materiais: de comportamento de líquido para polímeros não

carregados ($G' \propto \omega^2$ e $G'' \propto \omega^1$) para o comportamento de sólido para os nanocompósitos (G' e $G'' \propto \omega^0$) [33, 83]. Ou seja, G' e G'' tornam-se independentes da frequência na região de baixas frequências, o que é característico de materiais que apresentam o comportamento de sólido.

No caso do PET, a inclinação da curva de $G' \times \omega$ (à baixas frequências) foi de aproximadamente 1,90, valor característico de homopolímeros com estreita faixa de distribuição de massa molar (M_w) [35]. Com a incorporação de 1% em massa de argila a inclinação das curvas apresentou uma ligeira diminuição, 1,81 para a amostra sem compatibilizante, 1,64 para a amostra na proporção argila organofílica/compatibilizante 1:1 e 1,40 para a amostra na proporção 1:3.

Vários autores relacionam as variações nos parâmetros reológicos (η^* , G' , G'') dos nanocompósitos com o grau de intercalação/esfoliação da argila [33, 34, 35, 87, 88]. Segundo os autores, as diferenças nas inclinações das curvas de G' e $G'' \times \omega$ podem ser atribuídas a diferenças na extensão de intercalação e/ou esfoliação dos materiais, quanto menor a inclinação, maior o grau de intercalação e/ou esfoliação dos mesmos, resultando em um comportamento de sólido mais acentuado dos materiais, devido ao aumento no número de interações partícula-polímero. As mudanças observadas no comportamento reológico dos nanocompósitos em relação à matriz podem ser atribuídas à formação de uma estrutura percolada (rede interconectada) pelas camadas da argila [35, 87].

No caso dos nanocompósitos com 1% em massa de argila, pode-se observar que o compatibilizante provavelmente atuou aumentando a extensão de intercalação e/ou esfoliação dos materiais, fato verificado pela diminuição nos valores de inclinação de G' a baixas frequências e pelas curvas de WAXS.

No caso dos nanocompósitos com 3% de argila, observa-se uma maior variação da inclinação das curvas de $G' \times \omega$, ou seja, o material apresenta um comportamento de sólido mais acentuado. A amostra sem compatibilizante e a amostra na proporção argila organofílica/compatibilizante 1:1, apresentaram inclinações muito próximas, enquanto que a amostra preparada na proporção argila/compatibilizante 1:3 apresenta um maior valor de inclinação, sendo um

indício, novamente, que o mesmo se encontra em excesso nessa composição. O mesmo comportamento pode ser observado para os nanocompósitos contendo 5% de argila. Contudo, em ambos os casos, os baixos valores das inclinações das curvas de G' somado aos maiores valores absolutos de G' das amostras em relação ao PET puro, indicam a possível formação de uma estrutura parcialmente esfoliada, corroborando com as análises de MET, com uma maior extensão de esfoliação nos nanocompósitos preparados com compatibilizante.

As Figuras 5.7.7, 5.7.8 e 5.7.9 apresentam as curvas de G'' x frequência para o PET puro e para as misturas PET/argila organofílica contendo 1, 3 e 5% em massa de argila, respectivamente. De maneira geral as curvas de G'' refletem o comportamento observado para as curvas de viscosidade complexa.

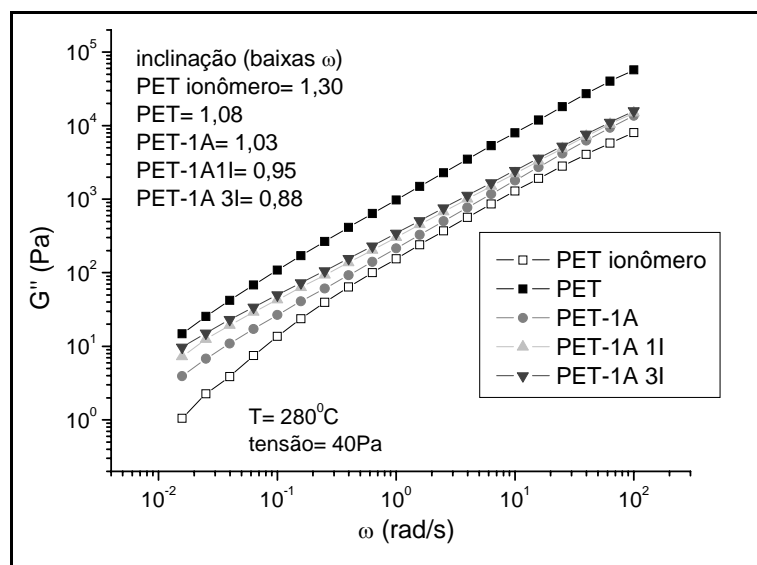


Figura 5.7.7: Curvas de G'' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos PET/argila organofílica com 1% em massa de argila.

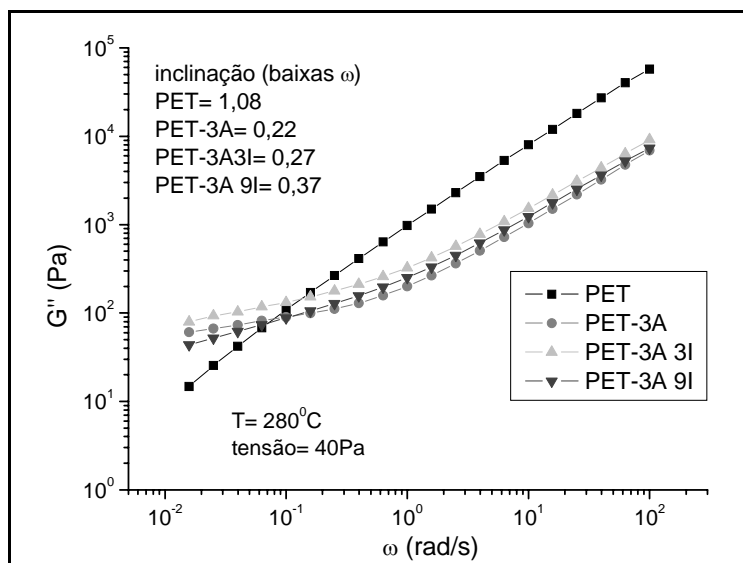


Figura 5.7.8: Curvas de G'' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos PET/argila organofílica com 3% em massa de argila.

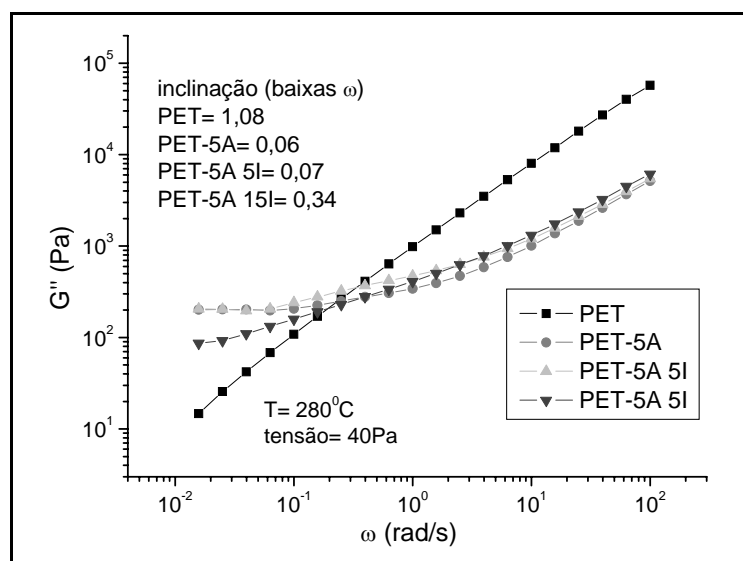


Figura 5.7.9: Curvas de G'' x frequência para o PET puro e para os nanocompósitos PET/argila organofílica com 5% em massa de argila.

Com relação à inclinação das curvas foi observado um comportamento similar das curvas de G'' ao descrito anteriormente para as curvas de G' , ou seja, diminuição na inclinação das curvas das misturas PET/argila organofílica em comparação ao PET puro. No caso do PET, a inclinação a baixas frequências apresentou-se próxima de 1, valor também característico de

homopolímeros com estreita faixa de M_w [35]. Com a incorporação da argila, os valores de G'' tornam-se independentes da frequência na região de baixas frequências, o que é característico de materiais que apresentam comportamento de sólido (diminuição na inclinação das curvas de $G'' \times \omega$). Como descrito anteriormente, diferenças nas inclinações tanto das curvas de G' quanto de G'' podem ser atribuídas a diferenças na extensão de intercalação e/ou esfoliação dos materiais. Para as amostras contendo 1% de argila foi observada uma pequena variação nos valores de inclinação, sendo mais acentuada essa variação e conseqüentemente mais pronunciado o comportamento do tipo sólido nos nanocompósitos contendo 3 e 5% em massa de argila. Os valores de G'' levam às mesmas interpretações descritas anteriormente para G' , ou seja, os baixos valores das inclinações das curvas de G'' das amostras em relação ao PET puro, podem indicar a formação de uma estrutura percolada nos nanocompósitos, ou seja, uma rede interconectada formada pelas camadas da argila e cadeias do polímero [35, 87].

A formação da estrutura percolada pode ser representada pelo modelo descrito por Shen e colaboradores (Figura 5.7.10) [35]. Segundo os autores, o sistema argila/cadeias poliméricas/argila e as interações originadas no mesmo resultam na formação da estrutura percolada. Uma vez que a raiz quadrada média do raio de giro das cadeias poliméricas é da ordem de alguns nanômetros, foi definido pelos autores que uma cadeia polimérica ocupa um cubo (1x1x1), e uma camada de argila pode ocupar aproximadamente 30 (30x1x1) ou 40 (40x1x1) cubos. Duas lamelas de argila unidas por uma cadeia polimérica podem ser consideradas como uma unidade interconectada, embora elas não o sejam diretamente. Então, nesse modelo, se as camadas de argila estão separadas por uma distância de tamanho menor ou igual a um cubo, essas duas camadas são consideradas como pertencentes a um mesmo agregado.

No modelo (Figura 5.7.10), os quadrados pretos representam as camadas de argila que fazem parte da estrutura percolada, os cinzas representam as camadas de argila que não fazem parte dessa estrutura e os símbolos "X" indicam que a rede neste ponto está ocupada por uma cadeia

polimérica que faz parte da estrutura percolada. O limite de percolação é independente do tamanho do sistema usado e diminui com o aumento do fator de forma e pode ser expresso como a fração volumétrica (área) crítica (ϕ_c). Na Figura 5.7.10 (A) temos $\phi < \phi_c$, (B) $\phi = \phi_c$ e na (C) $\phi > \phi_c$.

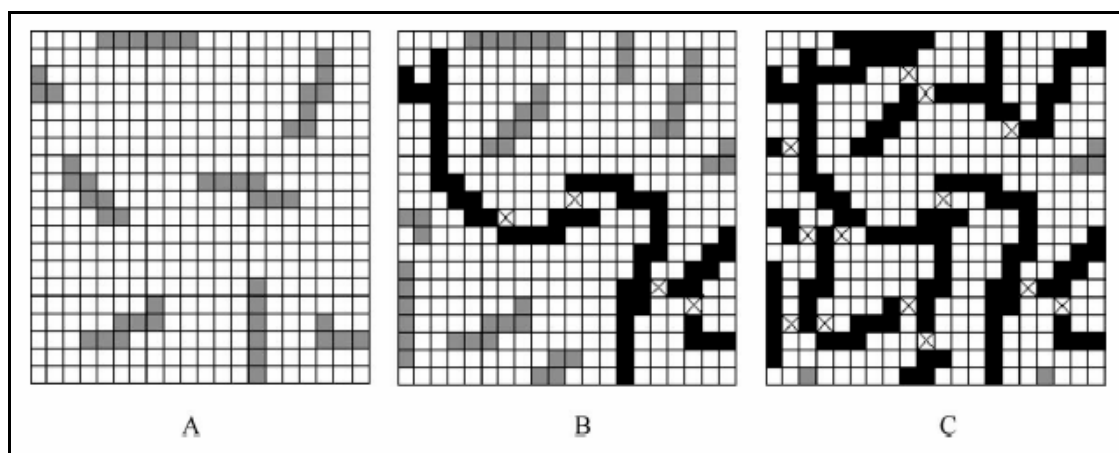


Figura 5.7.10: Modelo de formação da estrutura percolada em sistemas polímero/argila organofílica [35].

A Tabela 5.7.1 apresenta os valores da inclinação das curvas de G' e G'' a baixas frequências (0,016-0,1rad/s) para o PET e as misturas PET/argila organofílica.

Tabela 5.7.1: Valores da inclinação das curvas de G' e G'' a baixas frequências (0,016-0,1rad/s) para o PET e os nanocompósitos PET/argila organofílica.

Amostra	inclinação G' (0,016-0,1rad/s)	inclinação G'' (0,016-0,1rad/s)
PET i	1,86	1,30
PET	1,90	1,08
PET-1A	1,81	1,03
PET-1A 1I	1,64	0,95
PET-1A 3I	1,40	0,88
PET-3A	0,34	0,22
PET-3A 3I	0,35	0,27
PET-3A 9I	0,62	0,37
PET-5A	0,09	0,06
PET-5A 5I	0,06	0,07
PET-5A 15I	0,51	0,34

Pela Tabela 5.7.1 pode-se observar diferenças nas inclinações das curvas de G' e $G'' \times \omega$ para os diferentes nanocompósitos preparados, ou seja, os materiais apresentaram diferentes extensões de intercalação e/ou esfoliação da argila, sendo esta mais acentuada, de acordo com estes parâmetros, para as amostras com menores valores de inclinação tanto de G' quanto de G'' . Pelas análises de MET pode-se observar que maiores extensões de esfoliação foram obtidas para as amostras contendo compatibilizante, em concordância, em alguns casos, com as observações reológicas. No entanto, o compatibilizante pode ajudar na dispersão da argila, mas também em concentrações maiores (excesso de compatibilizante), influenciar no comportamento reológico do sistema (plastificação da matriz), resultando nos desvios observados entre os parâmetros reológicos e as análises de MET.

Zhao e colaboradores [88] propuseram um modelo que correlaciona a resposta reológica dos materiais com o nível de dispersão da argila (Figura 5.7.11). De acordo com o modelo, o polímero puro (no caso poliestireno) e a matriz com baixa concentração de argila apresentam um comportamento típico para polímeros a baixas frequências ($G' \propto \omega^2$ e $G'' \propto \omega^1$) (Figura 5.7.11a). A incorporação de uma maior quantidade de argila no polímero ocasiona mudanças no comportamento reológico dos materiais (G' e $G'' \propto \omega^1$) (Figura 5.7.11b). Com o aumento do nível de dispersão, G' e G'' passam a apresentar um comportamento de sólido mais acentuado, especialmente a baixas frequências ($G' > G''$, $G'' \propto \omega^0$) (Figura 5.7.11c). Um aumento ainda maior na dispersão da argila poderia resultar em uma resposta onde G' é maior que G'' em todas as frequências, indicando a formação de uma estrutura percolada (Figura 5.7.11d).

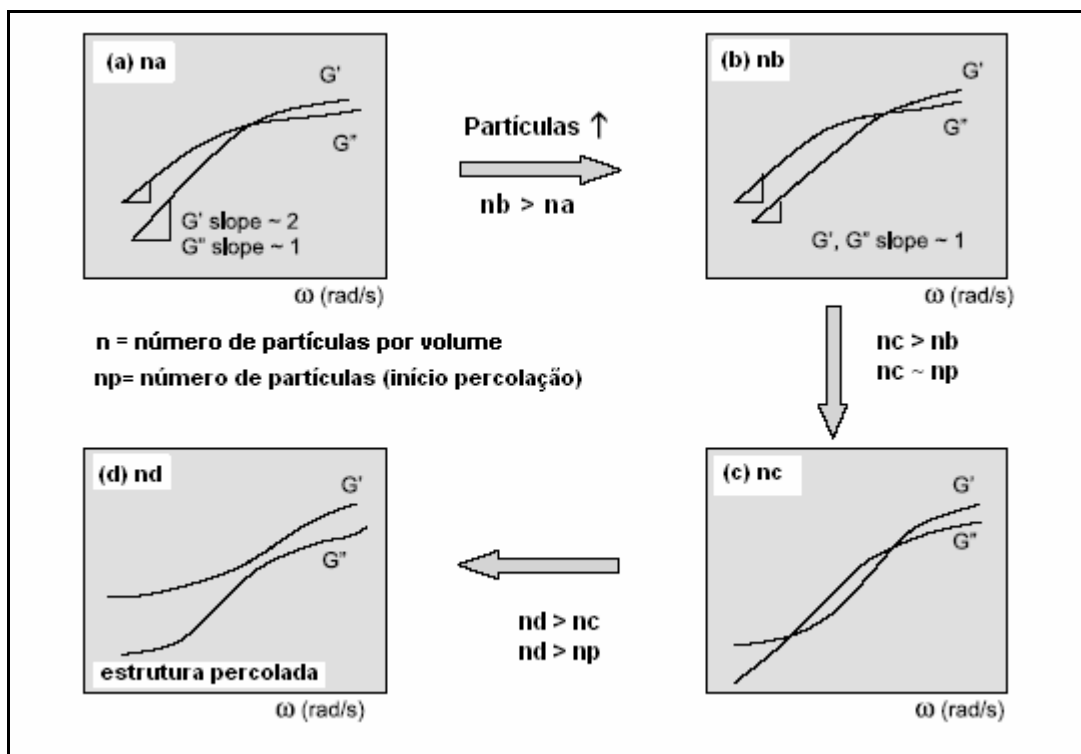


Figura 5.7.11: Representação da resposta reológica com o aumento do número de partículas por unidade de volume [88].

De acordo com o modelo proposto, pode-se observar que o PET e as misturas com 1% em massa de argila (Figura 5.7.12) apresentaram-se em concordância com a Figura 5.7.11a). As demais amostras com 1% de argila também apresentaram o mesmo comportamento.

As amostras com maior concentração de compatibilizante, PET-3A9I e PET-5A15I (Figura 5.7.13) apresentaram comportamento próximo ao descrito na Figura 5.7.11b). As amostras PET-3A e PET-3A3I (Figura 5.7.14) apresentaram comportamento similar ao da Figura 5.7.11c), ou seja, a concentração e dispersão da argila encontra-se no limite da formação da estrutura percolada como descrito pelo modelo de Shen e colaboradores [35] na Figura 5.7.10 (B). A amostra PET-5A (Figura 5.7.15) apresentou o comportamento mais próximo ao da Figura 5.7.11d), apesar do cruzamento nas curvas de G' e G'' . Pela inclinação de G' e $G'' \sim 0$, a amostra PET-5A5I (Figura 5.7.15) também apresentou comportamento mais próximo ao da Figura 5.7.11d). Portanto, de acordo com o modelo proposto, as amostras 3A, 3A3I,

5A e 5A5I, apresentaram uma melhor dispersão da argila. De acordo com o WAXS e MET, as amostras contendo o ionômero apresentaram uma melhor dispersão, no entanto, os desvios em relação ao modelo das amostras com maiores concentrações de ionômero podem ser atribuídos à influência do mesmo nas propriedades reológicas das misturas, quando presente em quantidades maiores. As amostras sem compatibilizante, apesar da argila se apresentar menos dispersas, também apresentam regiões onde a argila encontra-se intercalada e/ou parcialmente esfoliada, daí seu comportamento em relação ao modelo descrito.

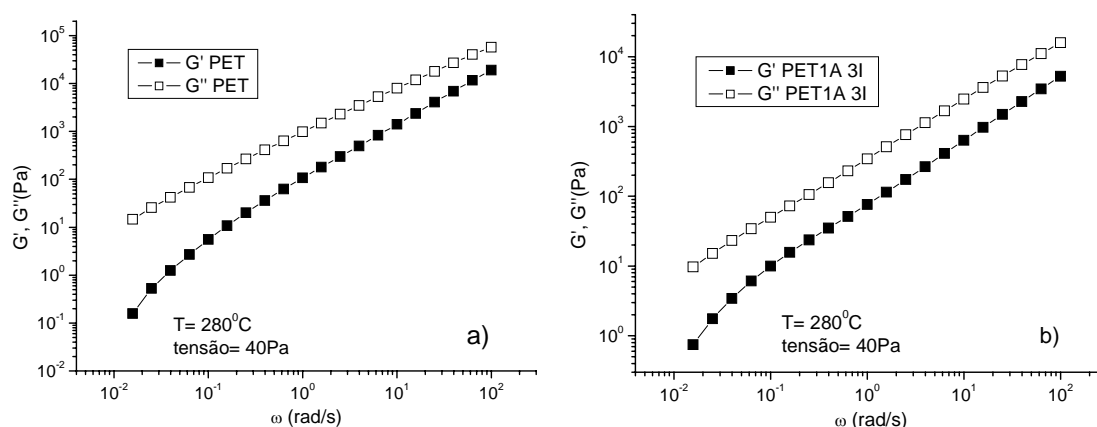


Figura 5.7.12: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para o PET e PET-1A3I.

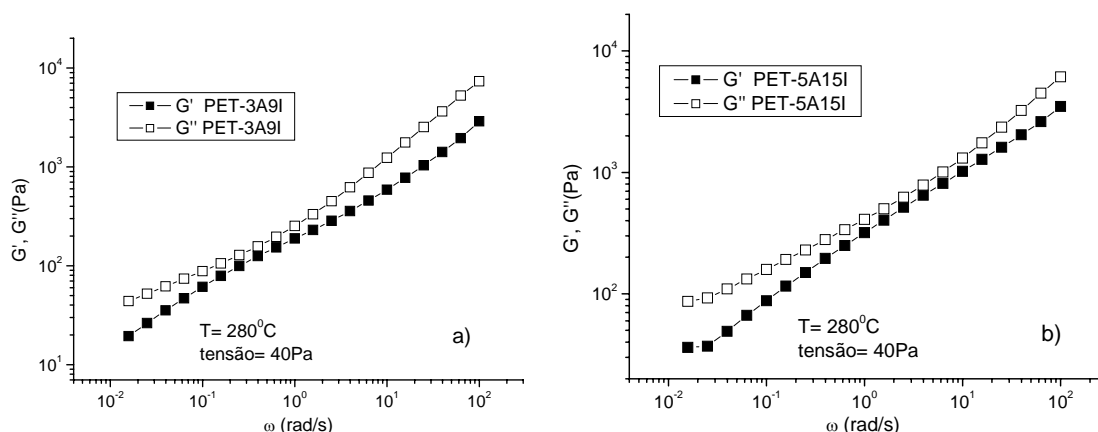


Figura 5.7.13: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para as misturas PET-3A9I e PET-5A15I.

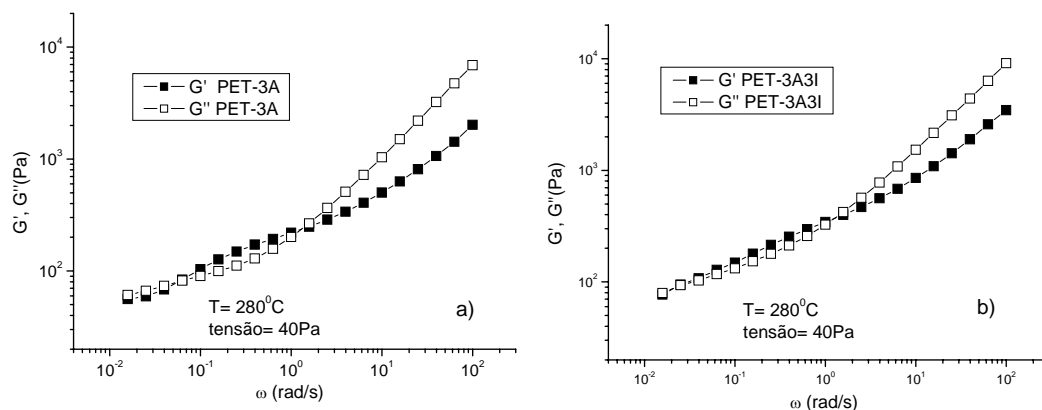


Figura 5.7.14: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para as misturas PET-3A e PET-3A3I.

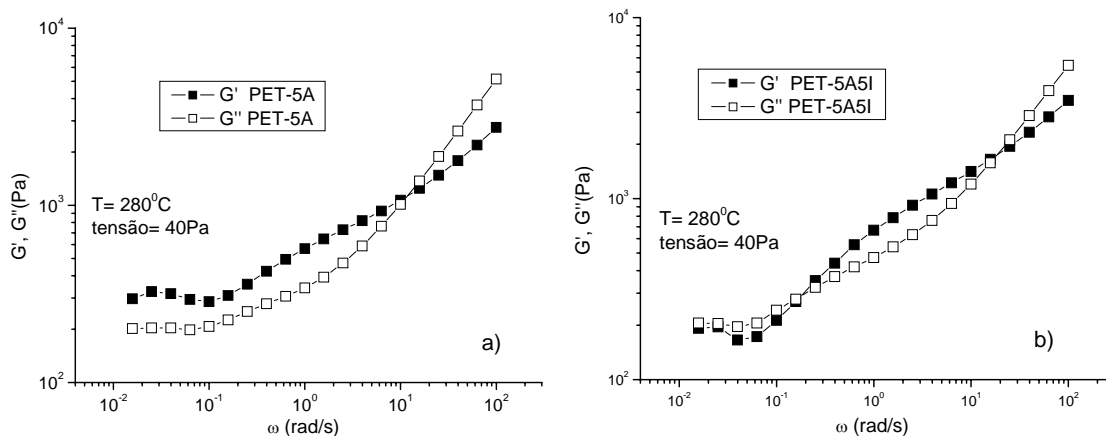


Figura 5.7.15: Curvas comparativas do comportamento de G' e G'' para as misturas PET-5A e PET-5A5I.

5.8 Sorção de dióxido de carbono (CO_2)

Como descrito na seção 4.11, os valores de sorção de equilíbrio de CO_2 são apresentados na forma de concentração de gás (cm^3) / volume de polímero (cm^3) em função da pressão aplicada, de acordo com a equação 4.11.3.

Pela equação 4.11.3, para se obter os valores de sorção de equilíbrio de CO_2 do PET e dos nanocompósitos, faz-se necessário, determinar a densidade dos filmes preparados. Os valores da densidade dos filmes, obtidos por picnometria, encontram-se na Tabela 5.8.1.

Tabela 5.8.1: Valores de densidade para os filmes de PET e dos nanocompósitos de PET/argila organofílica nas diferentes composições.

Amostra	densidade (g/cm³)
PET	1,327
PET-1A	1,332
PET-1A1I	1,331
PET-1A3I	1,342
PET-3A	1,338
PET-3A3I	1,342
PET-3A9I	1,340
PET-5A	1,339
PET-5A5I	1,348
PET-5A15I	1,349

Pode-se observar na Tabela 5.8.1 um aumento na densidade dos materiais com a incorporação da argila para todas as composições estudadas. A densidade dos filmes, nesse caso, é influenciada por vários fatores, entre eles: densidade da carga adicionada, a cristalinidade do filme, fração de volume livre etc. Como descrito anteriormente na discussão sobre os resultados de DSC, a incorporação da argila proporciona um aumento na cristalinidade dos materiais, resultando em um aumento na densidade dos filmes. Por outro lado, a incorporação do PET ionômero (material amorfo), em misturas com PET, como descrito por Galvani e Pessan [76] resulta em uma diminuição na densidade dos filmes. Portanto, esses efeitos somados e sua influência na fração de volume livre gerado nas misturas preparadas, podem estar afetando a densidade dos filmes e também as demais propriedades dos materiais, entre elas a sorção de equilíbrio de CO₂.

A Figura 5.8.1 apresenta as isotermas de sorção de equilíbrio de CO₂ para o PET puro e para os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.

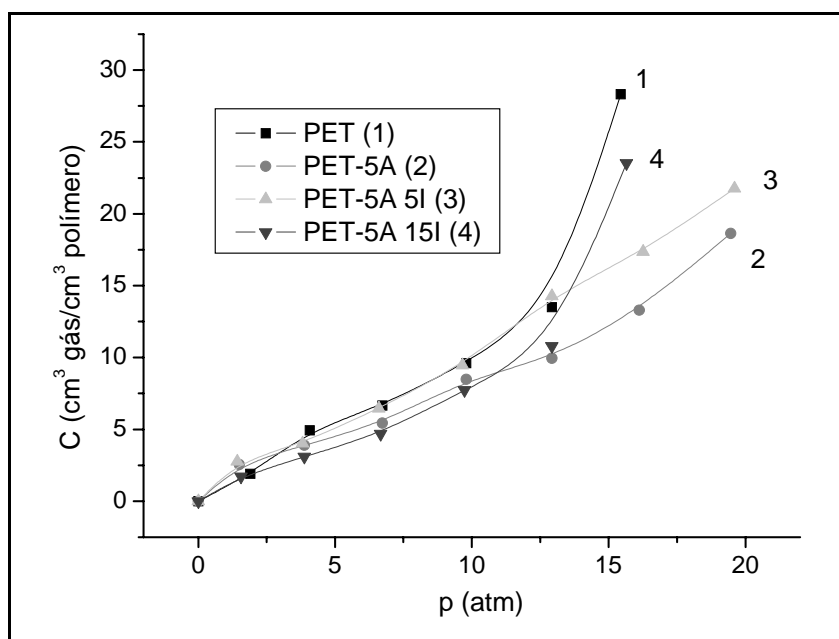


Figura 5.8.1: Isothermas de sorção CO₂ do PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica nas diferentes concentrações de compatibilizante.

Pode-se observar pela Figura 5.8.1 que as isothermas de sorção apresentam um comportamento bastante similar até pressões de aproximadamente 13atm, seguindo um comportamento de sorção linear, de acordo com a Lei de Henry. No caso das amostras PET-5A e PET-5A5l, pode-se observar que o comportamento de sorção linear continua até pressões mais altas, em torno de 20atm. Para o PET puro e para a amostra PET-5A15l pode-se observar um aumento mais acentuado na concentração de equilíbrio para pressões acima de 13atm, indicando um início de plastificação dos filmes (Tabela 5.8.2). O fenômeno de plastificação é característico de sistemas nos quais as interações polímero-penetrante são elevadas aumentando o nível de sorção.

Uma dificuldade usualmente enfrentada na determinação das propriedades de sorção no equilíbrio de CO₂ em polímeros vítreos é que o registro das pressões no sistema de medida é dependente do tempo. Desta forma, em altas pressões pode ser difícil determinar a concentração de equilíbrio exata, uma vez que um polímero exposto a altas pressões de CO₂ por

um longo tempo sofre plastificação, por menor que seja, o que pode provocar um aumento contínuo na concentração de equilíbrio [76].

As Figuras 5.8.2 e 5.8.3 apresentam as isotermas de sorção do PET, PET-5A, PET-5A5I e PET-5A15I, das quais foram obtidos os valores do coeficiente de solubilidade (S) nas pressões de 2, 5, 10 e 15atm de CO₂. Os valores foram obtidos a partir das curvas de concentração de equilíbrio x pressão, utilizando-se a relação de Henry ($S=c/p$, onde S= coeficiente de solubilidade, c = concentração de equilíbrio e p = pressão), nas pressões escolhidas. Os valores do coeficiente de solubilidade encontram-se Tabela 5.8.2.

Tabela 5.8.2: Coeficientes de solubilidade de CO₂ a 35°C do PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica.

Amostra	S (cm ³ /cm ³ .atm)	S (cm ³ /cm ³ .atm)	S (cm ³ /cm ³ .atm)	S (cm ³ /cm ³ .atm)
	2atm	5atm	10atm	15atm
PET	1,07	1,03	1,02	1,83
PET-5A	1,09	0,89	0,83	0,81
PET-5A 5I	1,15	1,08	1,06	1,05
PET-5A 15I	0,81	0,81	0,80	1,50

Pode-se observar uma pequena variação nos coeficientes de solubilidade entre as amostras nas pressões analisadas. Vários fatores podem estar atuando aumentando ou diminuindo a solubilidade do CO₂ no PET e nos nanocompósitos. As camadas do silicato, por exemplo, podem atuar como regiões em que não ocorre a sorção do gás, reduzindo a concentração de gás sorvido, por outro lado, o modificador orgânico da argila (sal de amônio) por apresentar cadeias carbônicas em sua estrutura, atua como regiões onde ocorre sorção do gás. Outro efeito que reduz a sorção do gás nos filmes é a cristalinidade, que como descrito anteriormente (DSC), aumenta com a incorporação da argila (efeito nucleante). No caso do compatibilizante utilizado (PET ionômero), a presença dos grupamentos iônicos possibilita uma maior interação com o CO₂ aumentando a solubilidade (concentração de equilíbrio) do mesmo nas misturas preparadas utilizando o PETi, como descrito por

Galvani e Pessan em sistemas envolvendo PET/PETi [76]. Se por um lado a presença do PETi aumenta a solubilidade de CO_2 nas misturas, por outro lado, sua presença possibilita uma melhor dispersão da argila (intercalação e/ou esfoliação parcial), como observado pelo WAXS e MET, aumentando a área superficial efetiva da argila e com isso, a região efetiva da amostra que tem a sorção do gás afetada pela presença da argila (partículas menores x aglomerados).

Todos os fatores somados (acima descritos), uns aumentando, outros diminuindo o coeficiente de solubilidade, contribuiram para a pouca variação no coeficiente de solubilidade do PET em comparação com as misturas PET/argila organofílica estudadas.

Vale ressaltar que foram feitos os ensaios de sorção somente para as amostras contendo 5% de argila devido ao longo tempo do ensaio e a disponibilidade do equipamento. Com base nos resultados obtidos, ou seja, pequena variação no coeficiente de solubilidade para as amostras contendo as maiores concentrações de argila organofílica e compatibilizante, supôs-se que os parâmetros de sorção pouco foram alterados nas demais misturas preparadas (os ensaios com as demais amostras continuam em andamento). O mesmo comportamento foi observado por Tortora e colaboradores [46], que descreveram uma pequena variação no coeficiente de sorção com a incorporação da argila em nanocompósitos de poliuretana.

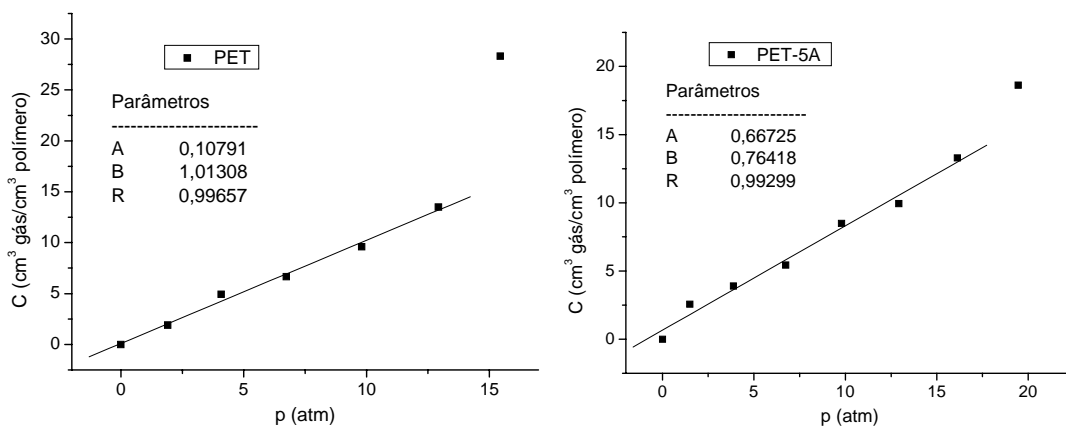


Figura 5.8.2: Isotherma de sorção de equilíbrio de CO_2 do PET e da amostra PET-5A.

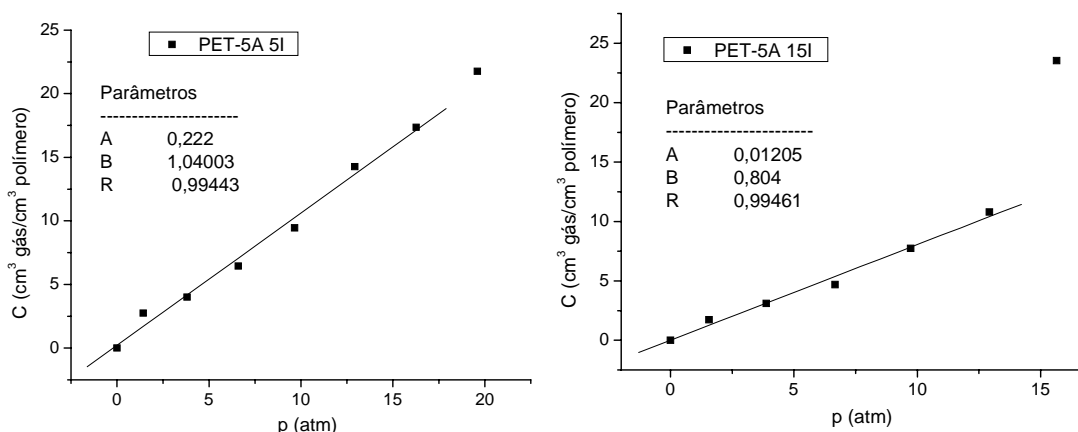


Figura 5.8.3: Isotherma de sorção de equilíbrio de CO₂ das amostras PET-5A5I e PET-5A15I.

5.9 Permeação de dióxido de carbono (CO₂)

A permeabilidade dos filmes de PET e dos nanocompósitos preparados foi avaliada em função da pressão de CO₂ (2, 5 e 10atm). A Figura 5.9.1 apresenta os valores da permeabilidade a CO₂ em função da concentração de argila organofílica nas diferentes pressões estudadas.

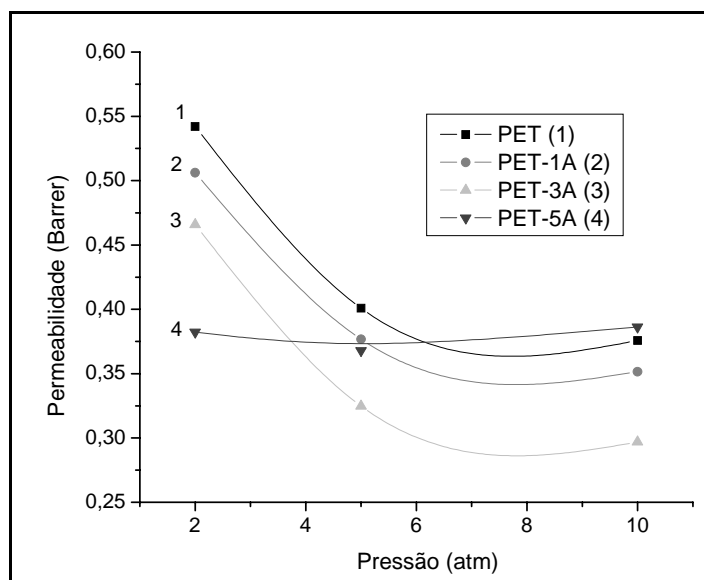


Figura 5.9.1: Curvas de permeação a CO₂ para o PET e para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica, sem compatibilizante.

Pode-se observar pela Figura 5.9.1 que a incorporação da argila resultou em uma diminuição na permeabilidade a CO_2 dos nanocompósitos em comparação ao PET puro, em todas as concentrações estudadas. O efeito da diminuição na permeabilidade com a incorporação da argila fica mais evidente na pressão de 2atm.

Pode-se visualizar também na Figura 5.9.1, que a amostra contendo 5% de argila apresentou estabilidade ou um ligeiro aumento no valor da permeabilidade com o aumento da pressão, enquanto que os demais filmes apresentaram tendência à redução na permeabilidade com o aumento da pressão. A redução na permeabilidade com o aumento da pressão, pode ser justificada pelo mecanismo de permeação em polímeros, que estabelece que na ausência de defeitos grosseiros (poros ou trincas), a permeação ocorre por solução-difusão. Em polímeros vítreos (abaixo de T_g), existem vários tipos de difusão envolvendo moléculas dissolvidas na matriz e adsorvidas em microcavidades (excesso de volume livre). Nesse mecanismo, um aumento da pressão significa um aumento da concentração do penetrante no material, que irá ocupar um maior número de microcavidades e contribuirá para a redução da difusão devido à diminuição do número de locais vazios (microcavidades) para serem realizados os saltos difusionais [16]. Sendo assim, nos casos em que não houver aumento da solubilidade, a permeabilidade é reduzida. A diminuição na permeabilidade com a pressão, pode ser também atribuída à compressão hidrostática da matriz polimérica. Já no caso onde é observado o aumento da permeabilidade com o aumento da pressão, pode estar ocorrendo a formação de canais no interior do material, dando origem a outro tipo de fluxo, que passa a reger o processo de permeação, tornando impossível a sua interpretação baseado no mecanismo de solução-difusão.

Nas misturas onde é observado o aumento na permeabilidade com o aumento da pressão do gás (PET-3A9I e PET-5A15I), a permeabilidade na interface polímero/argila organofílica pode estar se comportando de forma diferente da permeabilidade do restante da matriz, ou seja, a velocidade do penetrante nessa interface pode ser maior, resultando em um aumento na permeabilidade do material com o aumento da pressão. A permeação, nesse

caso, pode também estar sendo regida por um fluxo laminar capilar, provavelmente devido a presença de trincas ou microporos interconectados formando pequenos canais no material (capilares), nos quais quanto maior a diferença de pressão maior será o fluxo do penetrante e a permeabilidade [16]. Um outro fator que pode ser responsável por este comportamento é a plastificação da matriz tanto pelo compatibilizante (diminuição na T_g das misturas preparadas com o mesmo) quanto pelo CO_2 , uma vez que este pode interagir com os grupos iônicos presentes no compatibilizante.

As Figuras 5.9.2, 5.9.3 e 5.9.4 apresentam as curvas de permeação a CO_2 para os nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em massa de argila nas diferentes concentrações de compatibilizante, respectivamente. Para as misturas contendo 1% de argila (Figura 5.9.2), observa-se uma diminuição na permeabilidade em todas as pressões com o aumento da proporção compatibilizante/argila organofílica, ou seja, nessas misturas o ionômero atuou melhorando a barreira a CO_2 das misturas em comparação ao PET puro, provavelmente devido à melhor dispersão e intercalação e/ou esfoliação da argila com o compatibilizante (WAXS).

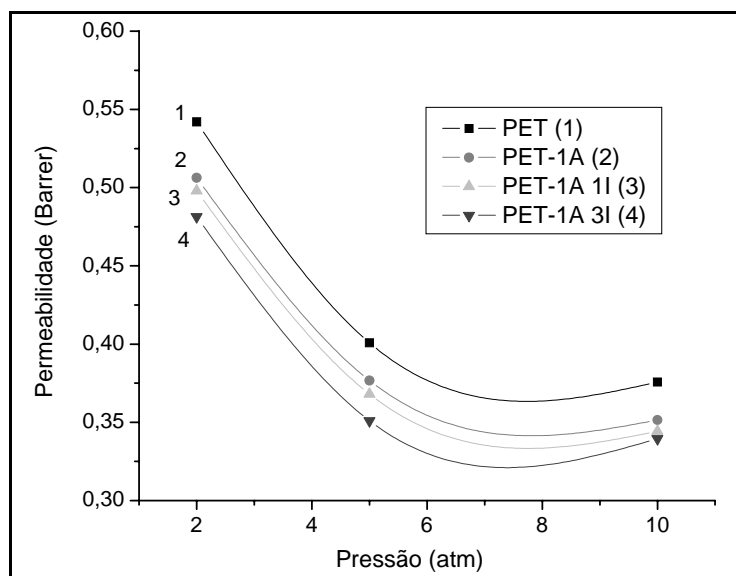


Figura 5.9.2: Curvas de permeação a CO_2 para o PET e os nanocompósitos contendo 1% em massa de argila, nas diferentes concentrações de compatibilizante.

Para as misturas contendo 3% de argila (Figura 5.9.3), o efeito do ionômero na diminuição da permeabilidade fica mais evidente na pressão de 2atm, onde foi observada uma diminuição na permeabilidade com o aumento da proporção compatibilizante/argila organofílica. Novamente essa diminuição na permeabilidade pode ser atribuída à melhor dispersão, intercalação e/ou esfoliação parcial das amostras com a incorporação do ionômero, como observado pelo WAXS e MET. Nas pressões de 5 e 10atm observa-se um menor valor de permeação para a amostra sem compatibilizante, bem como, uma inversão na diminuição na permeabilidade entre as amostras PET-3A9I e 3A3I em 10atm (menor valor para a amostra com menor concentração de ionômero). Essa variação pode ser atribuída à formação de possíveis interações penetrante-ionômero (grupos iônicos) em pressões mais altas de CO₂ (maior coeficiente de solubilidade), como também, à maior permeabilidade do PET ionômero em comparação ao PET e uma possível plastificação da matriz.

Para as amostras contendo 5% de argila (Figura 5.9.4) observa-se que as amostras 5A5I e 5A15I apresentam praticamente o mesmo valor de permeabilidade a 2atm e maiores valores de permeabilidade nas pressões de 5 e 10atm para a amostra 5A15I em comparação com a amostra 5A5I. Nesse caso, a presença do compatibilizante em maiores quantidades acentuou os efeitos acima descritos para a amostra com 3% de argila e maior concentração de compatibilizante. Todas as amostras contendo 5% de argila apresentaram estabilidade ou um ligeiro aumento no valor da permeabilidade com o aumento da pressão, esse comportamento pode ser atribuído aos fatores anteriormente citados.

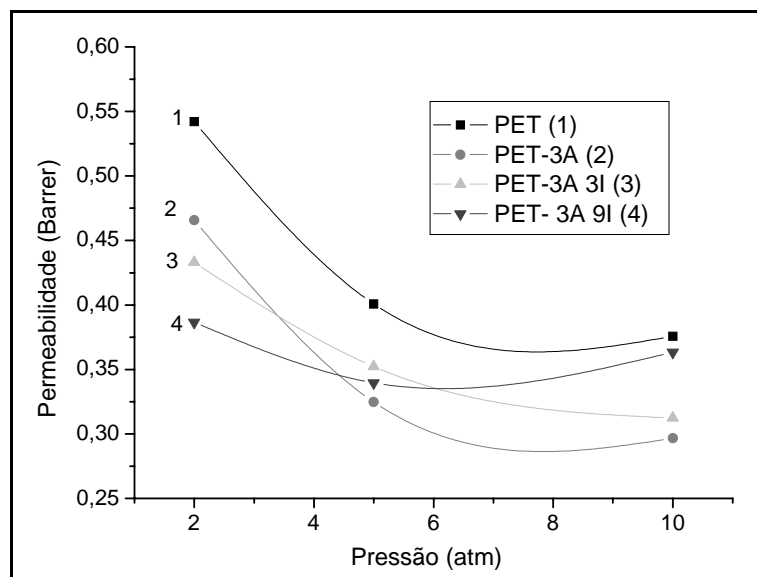


Figura 5.9.3: Curvas de permeação a CO_2 para o PET e os nanocompósitos contendo 3% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.

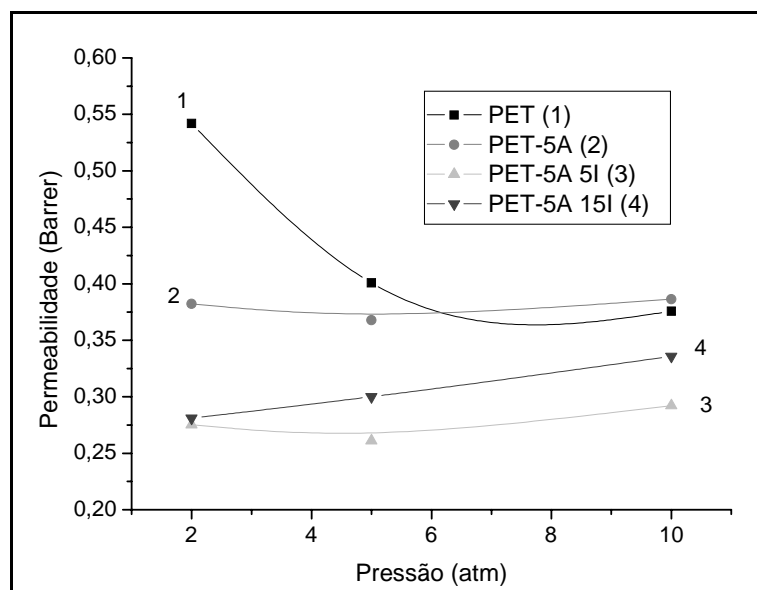


Figura 5.9.4: Curvas de permeação a CO_2 para o PET e os nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica, nas diferentes concentrações de compatibilizante.

Os nanocompósitos por se tratarem de sistemas multifásicos, apresentam um fenômeno de transporte muito complexo, devido à coexistência de fases com diferentes permeabilidades. A fase dispersa (argilomineral) pode ser considerada impermeável, enquanto que a fase polimérica (sistema bifásico cristalino/amorfo) pode ser considerada como uma região permeável (fase amorfa) e impermeável (regiões cristalinas).

No caso dos nanocompósitos preparados, vários fatores atuam simultaneamente afetando a permeabilidade a CO_2 (bem como a outros gases, vapores etc.). A argila, como descrito anteriormente, pode ser considerada como uma fase impermeável, reduzindo, portanto, a permeabilidade da matriz. Outro efeito ocasionado pela incorporação da argila é o aumento na cristalinidade dos materiais (efeito nucleante) como observado pelo DSC e como no caso anterior, os cristalitos são considerados como uma fase impermeável, reduzindo a permeabilidade. A presença dessas fases impermeáveis, na realidade, proporciona um aumento no caminho a ser percorrido pelo gás, ou seja, um aumento na tortuosidade do caminho difusional, de acordo com o modelo descrito por Nielsen [23], diminuindo o coeficiente de difusão do penetrante na matriz. A argila ocasiona também uma imobilização das cadeias poliméricas (como observado pelo aumento do módulo das misturas nas curvas de DMTA) que se encontram intercaladas entre as camadas da argila ou em regiões onde a mesma se encontra parcialmente esfoliada. Por outro lado, a argila também ocasiona alterações na intensidade e na temperatura da transição β do PET como observado nas curvas de DMTA, afetando com isso as propriedades de transporte da matriz.

O compatibilizante (PET ionômero) pode atuar de duas maneiras opostas influenciando na permeabilidade dos nanocompósitos preparados. A primeira aumentando a permeabilidade a CO_2 , como observado por Galvani e Pessan [76], onde misturas PET/PETi apresentaram maiores valores de permeabilidade em comparação com o PET puro, sendo atribuído esse aumento na permeabilidade a vários fatores, entre eles: diminuição na cristalinidade, aumento do volume livre dos filmes obtidos e também ao aumento no coeficiente de solubilidade de CO_2 devido a maior interação com

os grupos polares presentes na estrutura do ionômero. Por outro lado, no caso dos nanocompósitos, a presença do ionômero auxilia na dispersão, intercalação e na esfoliação parcial da argila (WAXS e MET), resultando num aumento do caminho difusional do penetrante na matriz polimérica (diminuição do coeficiente de difusão do penetrante), diminuindo com isso a permeabilidade dos materiais. Outro fator a ser considerado é a permeabilidade nas interfaces geradas, ou seja, interface polímero/ionômero, polímero/argila, argila/ionômero e polímero/argila/ionômero. A permeabilidade nessas interfaces pode estar se comportando de forma diferente da permeabilidade da matriz, ou seja, a velocidade do penetrante nessa interface pode ser maior (ou menor), influenciando na permeabilidade do material. Portanto, a permeabilidade nos nanocompósitos PET/argila organofílica envolve um mecanismo complexo, onde os fatores acima citados podem estar agindo simultaneamente, aumentando ou diminuindo a permeabilidade dos materiais.

De acordo com os dados de sorção para o PET e para as amostras contendo 5% em massa de argila nas diferentes misturas preparadas (seção 5.8), não foi observada diferença significativa na quantidade de CO₂ sorvida pelos filmes, e conseqüentemente, no valor do coeficiente de solubilidade (S), no mesmo intervalo de pressão dos ensaios de permeação de CO₂. Portanto, a redução na permeabilidade desses materiais pode ser atribuída à redução do coeficiente de difusão (D) do CO₂ nos nanocompósitos, de acordo com a equação 2.2.8 ($P = D \times S$). Ou seja, como descrito anteriormente, as camadas do argilomineral (fase impermeável), somada ao aumento na cristalinidade (fase impermeável) com a incorporação da argila, resultaram num aumento do caminho difusional para o penetrante, diminuindo o coeficiente de difusão do CO₂ na matriz com a incorporação da argila. Os valores do coeficiente de difusão, sorção e permeabilidade do PET e das amostras PET/argila organofílica contendo 5% em massa de argila na pressão de 2atm, obtidos pela equação 2.2.8, se encontram na Tabela 5.9.1.

Tabela 5.9.1: Os valores do coeficiente de difusão, sorção e permeabilidade do PET e dos nanocompósitos contendo 5% em massa de argila organofílica na pressão de 2atm.

Amostra	S ($\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$)	P (Barrer)	D ($10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$)
	2atm	2atm	2atm
PET	1,07	0,54	38,5
PET-5A	1,09	0,38	26,6
PET-5A 5I	1,15	0,27	18,2
PET-5A 15I	0,81	0,28	26,4

1 Barrer = $10^{-10}(\text{cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$
 para converter ($\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$) para ($\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$), divida por 76

Pode-se observar pela Tabela 5.9.1 que os valores do coeficiente de difusão (D) apresentaram uma significativa redução com a incorporação da argila. Esse comportamento vai de acordo com o observado em outros estudos [46, 51], ou seja, a permeabilidade nos nanocompósitos sofre reduções substanciais em relação ao polímero puro, devido principalmente, ao aumento na tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material ocasionado pelo elevado fator de forma (superfície interfacial) das camadas da argila e pelo aumento na cristalinidade dos filmes com a incorporação da argila. Quanto melhor a dispersão, e maior extensão de intercalação e/ou esfoliação, maior o caminho difusional do penetrante no polímero (menor D) e conseqüentemente menor será a sua permeabilidade.

Os valores de permeabilidade e de % de redução na permeabilidade a CO_2 para o PET e para os nanocompósitos de PET/argila organofílica, nas diferentes pressões de CO_2 , se encontram na Tabela 5.9.2.

Tabela 5.9.2: Valores de permeabilidade a CO₂ e % redução na permeabilidade para o PET e para nanocompósitos de PET/argila organofílica, nas diferentes pressões estudadas.

Amostra	Permeabilidade CO₂ (Barrer)	% Redução
PET (2atm)	0,542	-
PET (5atm)	0,401	-
PET (10atm)	0,376	-
PET-1A (2atm)	0,506	6,6
PET-1A (5atm)	0,377	6,0
PET-1A (10atm)	0,352	6,4
PET-1A 1I (2atm)	0,498	8,1
PET-1A 1I (5atm)	0,368	8,2
PET-1A 1I (10atm)	0,344	8,3
PET-1A 3I (2atm)	0,481	11,2
PET-1A 3I (5atm)	0,351	12,4
PET-1A 3I (10atm)	0,340	9,6
PET-3A (2atm)	0,466	14,1
PET-3A (5atm)	0,325	18,9
PET-3A (10atm)	0,297	21,0
PET-3A 3I (2atm)	0,433	20,1
PET-3A 3I (5atm)	0,352	12,1
PET-3A 3I (10atm)	0,312	16,9
PET-3A 9I (2atm)	0,387	28,7
PET-3A 9I (5atm)	0,340	15,3
PET-3A 9I (10atm)	0,363	3,3
PET-5A (2atm)	0,382	29,5
PET-5A (5atm)	0,368	8,2
PET-5A (10atm)	0,386	-2,8
PET-5A 5I (2atm)	0,275	49,2
PET-5A 5I (5atm)	0,261	34,9
PET-5A 5I (10atm)	0,292	22,2
PET-5A 15I (2atm)	0,281	48,1
PET-5A 15I (5atm)	0,300	25,1
PET-5A 15I (10atm)	0,336	10,6

Pode-se observar na Tabela 5.9.2 uma redução na permeabilidade para todos os nanocompósitos preparados em todas as pressões (menos para o PET-5A a 10atm) em comparação com o PET puro. Na pressão de 2atm, nas misturas contendo 1% em massa de argila foi observada uma diminuição de ~10% para a amostra contendo compatibilizante/argila organofílica na proporção 3:1 (PET-1A3I). Para as amostras contendo 3% de argila a maior redução foi observada para a amostra PET-3A9I (~30%). Para as amostras com 5% de argila, foi obtida uma redução de ~50% para a amostra PET-5A5I, valor bem próximo ao da amostra PET-5A15I. Nas pressões de 5 e 10atm, as maiores reduções foram também obtidas para a amostra PET-5A5I, sendo respectivamente 35% e 22%. Portanto, somado todos os fatores anteriormente citados foi observado um menor valor de permeabilidade a CO₂ da amostra PET-5A5I em todas as pressões estudadas.

5.10 Permeação de vapor de água

A Figura 5.10.1 apresenta os valores de permeabilidade a vapor de água do PET e dos nanocompósitos de PET/argila organofílica das diferentes misturas preparadas. Pode-se observar uma diminuição na permeabilidade a vapor de água para todas as misturas em comparação ao PET puro. No caso das amostras contendo 1% em massa de argila, os valores de permeabilidade apresentaram-se bastante próximos, com uma ligeira diminuição com o aumento da concentração de compatibilizante (PETi). Para as misturas com 3% de argila, foi observada uma ligeira diminuição na permeabilidade da amostra que apresenta a proporção 1:1 de compatibilizante/argila organofílica (PET-3A3I) em comparação com a amostra sem compatibilizante. Com o aumento da concentração do ionômero na mistura, 3:1 compatibilizante/argila organofílica (PET-3A9I), foi observado um aumento na permeabilidade a vapor de água em comparação com as outras duas misturas contendo 3% de argila. O mesmo comportamento foi observado com as amostras contendo 5% de argila.

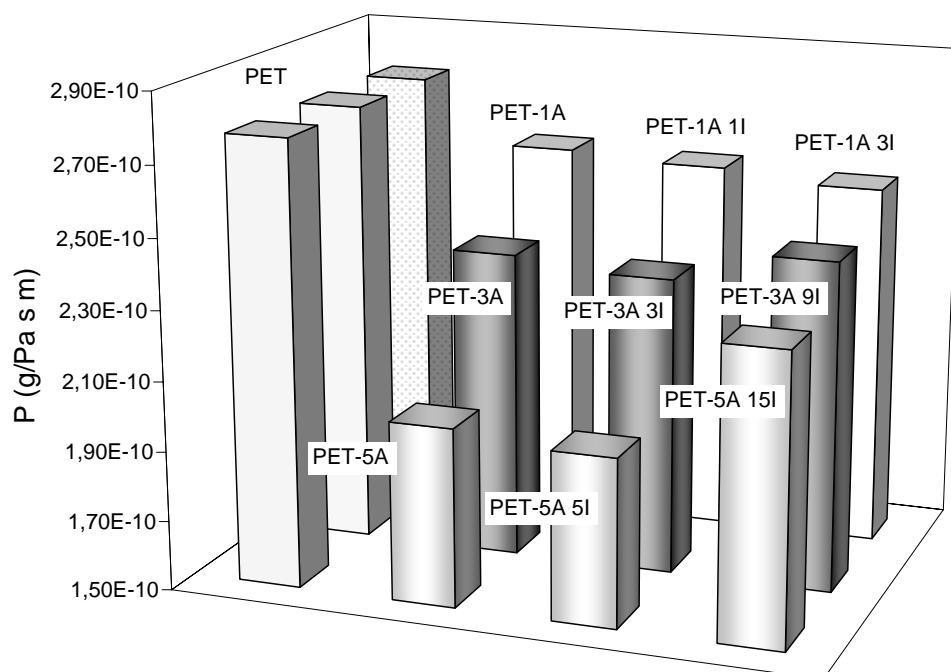


Figura 5.10.1: Valores de permeação de vapor de água para o PET e para os nanocompósitos de PET/argila organofílica.

Como descrito anteriormente, vários fatores atuam influenciando a permeação nos nanocompósitos preparados. Além dos fatores anteriormente citados, vale ressaltar que o compatibilizante utilizado, PET ionômero apresenta uma grande interação com a água (poliéster hidrodispersível), devido à presença dos grupamentos iônicos na sua estrutura. Portanto, a presença do mesmo faz com que o coeficiente de solubilidade a vapor de água nas misturas, seja maior que nos materiais preparados sem o ionômero e de acordo com a equação 2.2.8 ($P = D \times S$), ocasionam um aumento na permeabilidade ao vapor de água. Esse efeito pode ser observado nas misturas com 3 e 5% em massa de argila, onde a presença do compatibilizante na proporção 1:1 compatibilizante/argila organofílica apresentou pouca variação na permeabilidade em comparação com as misturas sem compatibilizante, apesar da melhor dispersão (intercalação e/ou esfoliação parcial) da argila nas misturas com ionômero. Com o aumento da concentração do compatibilizante (3:1 compatibilizante/argila organofílica) o efeito do

aumento do coeficiente de solubilidade pode ser mais evidenciado, ou seja, as misturas apresentaram maiores valores de permeabilidade a vapor de água.

A Tabela 5.10.1 apresenta os valores de permeabilidade a vapor de água para o PET e para as misturas PET/argila organofílica.

Tabela 5.10.1: Valores de permeabilidade a vapor de água para o PET e os nanocompósitos preparados.

Amostra	Permeabilidade (10^{-10} (g/Pa.s.m))	% Redução
PET	$2,77 \pm 0,03$	-
PET-1A	$2,59 \pm 0,02$	6,5
PET-1A 1I	$2,57 \pm 0,03$	7,2
PET-1A 3I	$2,54 \pm 0,04$	8,3
PET-3A	$2,38 \pm 0,03$	14,1
PET-3A 3I	$2,35 \pm 0,04$	15,2
PET-3A 9I	$2,44 \pm 0,05$	11,9
PET-5A	$2,01 \pm 0,02$	27,4
PET-5A 5I	$1,98 \pm 0,06$	28,5
PET-5A 15I	$2,32 \pm 0,05$	16,2

Pode-se observar, nas amostras sem compatibilizante, uma diminuição na permeabilidade a vapor de água com a incorporação de argila, chegando-se a valores de redução de aproximadamente 27% para a amostra com 5% em massa de argila (Tabela 5.10.1). Em outros estudos, Boesel e Pessan [2] observaram uma diminuição na permeabilidade a vapor de água de aproximadamente 25% para amostras contendo 7% em massa de argila. Vidotti, Pessan e colaboradores [65] chegaram a valores de aproximadamente 50% de redução em sistemas com 8% em massa de argila.

Analisando-se todas as misturas PET/argila organofílica, foi observada uma diminuição mais acentuada na permeabilidade a vapor de água para a amostra PET-5A5I, aproximadamente 29% em comparação ao PET puro. No entanto, esse valor apresentou-se bem próximo da amostra PET-5A (mesma quantidade de argila, mas sem compatibilizante). Como descrito anteriormente, apesar da melhor dispersão, intercalação e esfoliação parcial da argila das

amostras contendo compatibilizante (WAXS e MET), a similaridade nos valores de permeabilidade a vapor de água, bem como os maiores valores de permeabilidade, podem ser atribuídos, provavelmente, ao aumento no coeficiente de solubilidade das amostras contendo compatibilizante em comparação com as amostras preparadas sem o mesmo.

Portanto, no caso da permeação do vapor de água, além dos fatores anteriormente citados que influenciam na permeabilidade dos nanocompósitos, enrijecimento da matriz polimérica, cristalinidade e dispersão da argila (intercalação e/ou esfoliação) atuando no coeficiente de difusão do permeante, nas misturas com o PET ionômero, é observada uma competição entre os coeficientes de difusão e solubilidade. Se por um lado D diminui com a presença do ionômero (melhor dispersão da argila), por outro, S aumenta (forte interação entre grupos iônicos e a água), efeitos que somados determinam a permeabilidade final das amostras.

Novamente, a amostra PET-5A5I apresentou os menores valores de permeabilidade, tanto ao vapor de água, quanto a CO_2 .

6 CONCLUSÕES

As análises de espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS) mostraram um aumento no espaçamento basal da argila para todas as misturas PET/argila organofílica preparadas. As amostras preparadas com o compatibilizante (PET ionômero) apresentaram um ligeiro deslocamento para menores valores de 2θ , bem como uma diminuição na intensidade dos picos de raios-X quando comparadas àquelas preparadas sem o mesmo.

As fotomicrografias de MET mostraram que em todas as amostras houve a intercalação do polímero entre as camadas da argila corroborando com as curvas de WAXS. De maneira geral, as amostras contendo compatibilizante apresentaram regiões com maior intercalação do polímero entre as camadas de argila, bem como, regiões com maior extensão de esfoliação, sendo os mesmos refletidos no maior deslocamento e na menor intensidade nos picos de espalhamento de raios-X. Portanto, de acordo com o WAXS e MET, os nanocompósitos preparados apresentaram a formação de uma estrutura intercalada com esfoliação parcial.

Foi observado um comportamento bastante similar entre as curvas de TGA para os nanocompósitos, sendo que, nesse caso, a presença da argila não alterou significativamente a temperatura de degradação térmica (DTGA) dos nanocompósitos preparados em relação ao PET puro.

Os ensaios de DSC mostraram que a temperatura de transição vítrea apresentou um pequeno decréscimo para todos os nanocompósitos em relação ao PET puro indicando um aumento da mobilidade macromolecular nas misturas. Esse fato também foi evidenciado pela diminuição da temperatura de início de cristalização durante o aquecimento nos nanocompósitos. Foi também observado que a temperatura de fusão dos nanocompósitos preparados não foi alterada e que a argila atuou como agente nucleante, aumentando a temperatura de cristalização no resfriamento e a cristalinidade dos filmes das misturas PET/argila organofílica.

Através das análises de DMTA pode-se notar um aumento no módulo elástico dos nanocompósitos em comparação ao PET puro, podendo ser

atribuído ao reforçamento da matriz polimérica pela incorporação da argila, à restrição na mobilidade das cadeias da matriz polimérica, que se encontram confinadas entre as camadas da argila e ao aumento na cristalinidade com a incorporação da argila, como observado nas curvas de DSC. Foi observada uma pequena variação nos valores de T_g obtidos a partir do pico da curva de $\tan\delta$.

Através dos ensaios de tração foi observado que a incorporação da argila resultou em uma menor % de deformação das amostras. Os valores de tensão no escoamento com a adição de 1% em massa de argila nas diferentes misturas apresentaram-se bem próximos do valor do PET puro. Para os nanocompósitos contendo 3% de argila, foi observado que a incorporação do compatibilizante resultou em um aumento na tensão de escoamento das misturas. O mesmo comportamento não pode ser observado nos nanocompósitos contendo 5% de argila, nesse caso, a presença do compatibilizante resultou na diminuição na tensão no escoamento nas misturas. Diferenças com relação à tensão de escoamento dos nanocompósitos podem ser atribuídas aos diferentes níveis de adesão interfacial matriz/argila organofílica com e sem a presença do compatibilizante. Em todas as composições, a presença do compatibilizante resultou em um aumento mais acentuado no módulo elástico dos materiais em comparação às misturas preparadas sem o mesmo.

As análises reológicas mostraram que com a incorporação de 1% em massa de argila houve uma diminuição na viscosidade complexa das amostras em todas as composições. Os menores valores de viscosidade foram observados para a amostra sem compatibilizante, com posterior aumento na viscosidade complexa com a adição do compatibilizante. Com o aumento da % de argila foi observado um aumento significativo na viscosidade complexa dos nanocompósitos a baixas frequências e as misturas passaram a apresentar um comportamento de sólido ("solid-like"). Este aumento pode ser comparado àquele de materiais que apresentam tensão de escoamento. A baixas frequências, os nanocompósitos nas diferentes composições também apresentaram maiores valores de G' e G'' em comparação ao PET puro. A

inclinação das curvas de G' e G'' diminuiu consideravelmente para todas as composições estudadas sendo este efeito mais pronunciado para as amostras sem compatibilizante e para aquelas com quantidade igual de compatibilizante e argila organofílica. Variações nesse comportamento com o aumento da concentração de compatibilizante podem ser um indício de que o mesmo se encontra em excesso nas misturas 3A9I e 5A15I e, portanto passa a atuar plastificando a matriz de PET.

As isotermas de sorção de CO_2 apresentaram um comportamento bastante similar, seguindo a Lei de Henry praticamente em toda faixa de pressão estudada. Foi observada uma pequena variação no coeficiente de solubilidade dos nanocompósitos em comparação ao PET puro.

A incorporação da argila organofílica resultou em uma diminuição na permeabilidade ao CO_2 dos nanocompósitos em comparação ao PET puro. A presença do compatibilizante intensificou este efeito, levando a uma redução de permeabilidade em torno de 50%.

Os ensaios de permeação de vapor de água mostraram que apesar da melhor dispersão, intercalação e esfoliação parcial da argila das amostras contendo compatibilizante (WAXS e MET), a similaridade nos valores de permeabilidade a vapor de água, bem como os maiores valores de permeabilidade em comparação com as amostras sem compatibilizante, podem ser atribuídos, provavelmente, ao aumento no coeficiente de solubilidade das amostras contendo compatibilizante, devido a sua forte interação com a água. As misturas contendo compatibilizante/argila organofílica na proporção 1:1 apresentaram as maiores reduções (30%). O nanocompósito PET-5A5I apresentou os menores valores de permeabilidade tanto ao vapor de água, quanto ao CO_2 .

De maneira geral, pode-se concluir que o PETi atuou melhorando as propriedades dos nanocompósitos preparados, ou seja, o poliéster ionômero se mostrou um eficiente agente compatibilizante do sistema PET/argila organofílica. As melhores propriedades, principalmente de barreira, foram obtidas nos nanocompósitos contendo compatibilizante/argila organofílica na proporção 1:1.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a utilização do poliéster ionômero como modificador orgânico da argila.
- Estudar a utilização de argilas com diferentes modificadores orgânicos, incluindo aqueles que apresentam algum grupo polar na sua estrutura.
- Analisar as propriedades de filmes soprados ou estirados dos nanocompósitos preparados.
- Analisar a mobilidade molecular dos materiais utilizando RMN ou técnicas de relaxação dielétrica.
- Estudar as propriedades antichamas dos nanocompósitos preparados.
- Estudar a migração dos componentes constituintes do nanocompósito visando utilização na indústria de embalagens.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KOMARNENI, S. Nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 1219-1230, 1992.
- [2] BOESEL, L. F. **Nanocompósitos de poli (tereftalato de etileno) e argila**. 2001. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2001.
- [3] KE, Y.; LONG, C.; QI, Z. Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1139-1146, 1999.
- [4] KE, Y.; YANG, Z. B.; ZHU, C. F. Investigation of properties, nanostructure, and distribution in controlled polyester polymerization with layered silicate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 2677-2691, 2002.
- [5] DI LORENZO, M. L.; ERRICO, M. E.; AVELLA, M. Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 2351-2358, 2002.
- [6] LAMBERT, A. A.; MAURITZ, K. A.; SCHIRALDI, D. A. [Poly(ethylene terephthalate) ionomer]/silicate hybrid materials via polymer-in situ sol-gel reactions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 1749-1761, 2002.
- [7] BARBER, G. D.; CARTER, C. M.; MOORE, R. B. Dispersion of nanoscopic clay particles in thermoplastic polymers In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 58., 2000, New York. **Proceedings...** New York: Society of Plastics Engineerig, 2000. 1 CD.
- [8] CARTER, C. M. Crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)based ionomer nanocomposite Materials In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 59., 2001, New York. **Proceedings...** New York: Society of Plastics Engineerig, 2001. 1 CD.

-
- [9] KORNMAN, X. **Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites**: introduction. Luleå: Luleå Tekniska Universitet, 2000. Disponível em:
http://www.mb.luth.se/a_mpp/mpp_staff/Xavier.Kornmann/introduction.pdf.
Acesso em: 20 ago. 2000.
- [10] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [11] VIDOTTI, S. E. *et al.* Thermal and barrier properties of PET nanocomposites using polar compatibilizing agent. In: POLYMER PROCESSING SOCIETY – PPS Américas Regional Meeting, 2005, Quebec. **Proceedings...** Quebec, Canada: PPS, 2005. 1CD
- [12] DÍAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio “Arquad 2HT-75”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999. 1CD.
- [13] VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1017-1022, 1994.
- [14] WILLIGE van, R. W. G. **Effects of Flavour absorption on foods and their packaging materials**. PhD Thesis. Wageningen University, Netherlands, 2002.
- [15] KOROS, W. J.; MOADDEB, M. Gas barrier polymer. In: SALAMONE, J. C. **Polymeric materials encyclopedia**. New York: CRC Press, 1996. p. 2697-2717. v. 4.
- [16] KOROS, W. J.; HELLUMS, M. W. Transport properties. In: JEZL, J. L.; HONEYCUTT, E. M. **Encyclopedia of polymer science and engineering**: supplement volume. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [17] CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. New York: Oxford, 1992.

-
- [18] HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass transfer fundamentals and applications**. New Jersey: Prentice-Hall, 1985.
- [19] VIDOTTI, S. E. **Efeitos da incorporação de aditivos de baixa massa molar na mobilidade molecular e nas propriedades de transporte de polissulfonas e poliétersulfonas**. 2001. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2002.
- [20] PESSAN, L. A. **Synthesis and gas transport properties of aromatic polyester membrane materials**. PhD Thesis. University of Texas, Texas, 1993.
- [21] PRATES, A. D. **Influência do estiramento uniaxial nas propriedades de transporte de blendas de PET/LCP**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, em impressão.
- [22] COMYN, J. **Polymer permeability**. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1998.
- [23] NIELSEN, L. E. Models for the permeability of filled polymers. **Journal of Macromolecular Science**, v. 5, p. 929-942, 1967.
- [24] BEALL, G. W. Molecular modeling of nanocomposite systems. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 57., New York. **Proceedings...** New York: Society of Plastics Engineering, 1999. 1CD.
- [25] BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 9189-9192, 2001.
- [26] ES van, M. A. **Polymer-clay nanocomposites: the importance of particle dimensions**. PhD Thesis, Technische Universiteit Delft, Amsterdam, Netherlands, 2001.
- [27] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, v. 44, p. 4993-5013, 2003.

-
- [28] MORI, T.; TANAKA, K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 571-574, 1973.
- [29] ESHELBY, J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. **Proceedings of Royal Society**, v. 241, p. 376-396, 1957.
- [30] TANDON, G. P.; WENG, G. J. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. **Polymer Composites**, v. 5, p.327–333, 1984.
- [31] LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1607-1316, 2003.
- [32] SCHURACCHIO, C. H. **Blendas de poliestireno/SBR desvulcanizado por ultra-som**. 2003. 213p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2003.
- [33] FORNES, T. D. *et al.* Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
- [34] LEE, K. M.; HAN, C. D. Rheology of organoclay nanocomposites: effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the distance of organoclay. **Macromolecules**, v. 36, p. 7165-7178, 2003.
- [35] SHEN, L. *et al.* Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgide nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**, v. 46, p. 5758-5766, 2005.
- [36] BRUNO, L. E. R. **Preparação de ionômeros e estudo da influência do emprego de ionômeros na tenacificação da poliamida 6**. 1996. 136p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 1996.
- [37] GREENER, J.; GILMOR, J. R.; DALY, R. C. Melt rheology of a class of polyester ionomers. **Macromolecules**, v. 26, p. 6416-6424, 1993.

-
- [38] KANG, H. **Synthesis and characterization of novel telechelic high performance polyester ionomers**. Master in Chemistry. Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 2001.
- [39] CATÁLOGO da Rhodia-Ster sobre os filmes de PET. São Paulo, 2000.
- [40] MANUAL Técnico RHOPET, Rhodia-Ster. São Paulo, 2000.
- [41] USUKI, A. *et al.* Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. **Journal of Materials Research**, v. 8, p. 1174-1178, 1993.
- [42] USUKI, A. *et al.* Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, p. 1179-1184, 1993.
- [43] YANO, K. *et al.* Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. **Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry**, v. 31, p. 2493-2498, 1993.
- [44] YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. **Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry**, v. 35, p. 2289-2294, 1997.
- [45] LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 2144-2150, 1995.
- [46] TORTORA, M. *et al.* Structural characterization and transport properties os organocally modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 6147-6157, 2002.
- [47] VAIA, R. A. *et al.* Kinetics of polymer melt intercalation. **Macromolecules**, v. 28, p. 8080-8085, 1995.
- [48] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990-7999, 1997.
- [49] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, p. 8000-8009, 1997.

-
- [50] LIU, L.; QI, Z.; ZHU, X. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1133-1138, 1999.
- [51] GORRASI, G. *et al.* Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. **Polymer**, v. 44, p. 2271-2279, 2003.
- [52] LEPOITTEVIN, B. *et al.* Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process. **Polymer**, v. 44, p. 20033-2040, 2003.
- [53] CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**, v. 42, p. 1083-1094, 2001.
- [54] DENNIS, H. R. *et al.* Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.
- [55] FORNES, T. D. *et al.* Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, v. 43, p. 5915-5933, 2002.
- [56] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 3945-3961, 2003.
- [57] KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1781-1785, 1997.
- [58] HASEGAWA, N. *et al.* Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride polypropylene oligomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 87-92, 1998.
- [59] GARCÍA-LOPEZ, D. *et al.* Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 945-950, 2003.
- [60] LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**, v. 42, p. 10013-10019, 2001.

-
- [61] NAM, P. H. *et al.* A hierarchical structure and properties of intercalated polypropilene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9633-9640, 2001.
- [62] TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 33-37, 2001.
- [63] DAVIS, C. H. *et al.* 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, p. 2661–2666, 2002.
- [64] BOESEL, L. F.; PESSAN, L. A. Poly (ethylene terephthalate)-organoclay nanocomposites: morphological characterization. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 14, p. 89-94, 2002.
- [65] VIDOTTI, S. E. *et al.* Poly (ethylene terephthalate)-organoclay nacomposites: morphological, termal and barrier properties. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 22, p. 57-64, 2004.
- [66] GARCIA-REJON, A. *et al.* Injection/strech blow moulding of polymer/clay nanocomposites. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 59., 2001, New York. **Proceedings...** New York: Society of Plastics Engineerig, 2001. 1 CD.
- [67] BARBER, G. D.; CALHOUN, B. H.; MOORE, R. B. Poly (ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. **Polymer**, v. 46, p. 6706-6714, 2005.
- [68] BARBER, G. D. *et al.* Nanocomposites derived from sulfonated poly (butylene terephthalate). **Macromolecules**, v. 35, p. 5508-5516, 2002.
- [69] CANEVAROLO Jr., S. V. Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos - parte 1: o amortecimento ($\tan \delta$). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1, p. 36-40, 1991.
- [70] SEPE, M. P. Dynamic mechanical analysis pinpoints plastics temperature limits. **Advanced Materials & Processes**, v. 4, p. 32-41, 1992.

-
- [71] SHELLEY, J. S.; MATHER, P. T.; DeVRIES, K. L. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 5849-5858, 2001.
- [72] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-00**: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, 2001.
- [73] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-792-86**: standard test methods for specific gravity (relative density) and density of plastics by displacement, 1986.
- [74] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-96-90**: standard test methods for water vapor transmission of materials, 1990.
- [75] PERRY, R. H.; GREEN D. **Perry's chemical engineer's handbook**. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [76] GALVANI, F. **Efeitos da incorporação de ionômeros de poliéster na estrutura e nas propriedades de sorção e transporte de dióxido de carbono em PET**. 2004. 153p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2004.
- [77] MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica: termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr, S. V. (Coord.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Editora Artiber, 2004.
- [78] KASHIWAGI, R. H. *et al.* Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 881-891, 2004.
- [79] BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, p. 397-402, 2002.
- [80] ZANETTI, M. *et al.* Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. **Chemical of Materials**, v. 14, p. 189-193, 2002.
- [81] BHARADWAJ, R. K. *et al.* Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 3699-3705, 2002.

-
- [82] NG, C-W. A.; MACKNIGHT, W. J. Ionomeric blends of poly(ethyl acrylate-co-4-vinylpyridine) with zinc-neutralized sulfonated poly(ethylene terephthalate). 3. Effect of functionalization level. **Macromolecules**, v. 29, p. 2412-2420, 1996.
- [83] INCARNATO, L. *et al.* Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 3487-3496, 2004.
- [84] WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p.7513-7518, 2003.
- [85] ZHANG, B. *et al.* Fibrillation of thermotropic liquid crystalline polymer enhanced by nano-clay in nylon-6 matrix. **Polymer**, v. 46, p. 5385-5395, 2005.
- [86] LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. **Polymer**, v. 46, p.3462-3471, 2005.
- [87] LEE, J.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 6595-6600, 2004.
- [88] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641-8660, 2005.