

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(METACRILATO
DE METILA)/ARGILA PROCESSADOS POR MISTURA NO ESTADO
FUNDIDO

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANTONIO MARCOS DE MEDEIROS

ORIENTADOR: PROF. Dr. EDSON NORIYUKI ITO

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. JOSÉ DANIEL DINIZ MELO

Natal, outubro de 2010

Seção de Informação e Referência

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Medeiros, Antonio Marcos de.

Propriedades térmicas, mecânicas e morfologia de nanocompósitos de poli (metacrilato de metila)/ argila processados por mistura no estado fundido / Antonio Marcos de Medeiros. – Natal, RN, 2010.

80 f. : il.

Orientador: Edson Noriyuki Ito.

Co-orientador: José Daniel Diniz Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

1. Nanocompósitos – Dissertação. 2. Processamento – Dissertação. 3. Morfologia – Dissertação. I. Ito, Edson Noriyuki. II. Melo, José Daniel Diniz. III Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 54-3

DECLARAÇÃO

Declaramos, para os devidos fins, que o aluno **ANTONIO MARCOS DE MEDEIROS** foi aprovado(a) na DEFESA de DISSERTAÇÃO em PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS do Curso de MESTRADO, no dia 05/10/2010, no(a) Auditório do CCET, UFRN, cuja banca examinadora fora constituída pelos professores:

Doutor (a) EDSON NORIYUKI ITO
(Presidente)

JOSE DANIEL DINIZ MELO
(Interno)

Doutor (a) MARIA CAROLINA BURGOS COSTA
(Externo ao Programa)

Doutor (a) EDCLEIDE MARIA ARAÚJO
(Externo à Instituição)

A sua DISSERTAÇÃO intitulou-se:

Avaliação de propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)/argila processados por mistura no estado fundido"

Esta declaração não exclui o aluno de efetuar as mudanças sugeridas pela banca nem vale como outorga de grau de MESTRADO, de acordo com o definido na Resolução 072/2004-CONSEPE.

Natal, 15 de Outubro de 2010.


WILSON ACCHAR
COORDENADOR(A) PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha avó Rita, aos meus pais Antonia e Edmund, e aos meus irmãos Marisa, Muriele e Marcelo.

Agradecimentos

Ao Professor Edson Noriyuki Ito, meu orientador de mestrado, por sua dedicação, empenho e ensinamentos transmitidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Também pela criação da oportunidade de estágio na UFSCar.

Ao Professor Carlos Alberto Paskocimas, pela grande amizade e por sua imensa paciência, gentileza e humildade em repassar ensinamentos para a formação profissional e pessoal.

Ao Professor Elias Hage Júnior, por ter me recebido de braços abertos na UFSCar e ter aberto todas as portas possíveis para que este trabalho fosse desenvolvido.

Ao Professor José Daniel Diniz Melo, pela amizade e por sempre oferecer sábios conselhos ao longo de toda a minha vida acadêmica.

Ao Professor Cláudio Romero, pelo grande apoio, incentivo e confiança.

À Vera Lúcia pela presteza no atendimento no Departamento de Engenharia de Materiais.

À Ismael Torquato pela presteza no atendimento do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

À Professora Maria Carolina Burgos por participar da banca examinadora.

À Professora Edcleide Maria Araújo por participar da banca examinadora.

Aos amigos Álvaro e Lidiane, pelo imenso apoio durante o desenvolvimento experimental do trabalho.

À todo o pessoal do CCDM-UFSCar, pela grande ajuda nas análises.

À Embrapa CNPDIA e em especial ao Pesquisador José Manoel Marconcini e ao bolsista Talick pelas realizações das análises térmicas.

A toda minha família pelo apoio e entendimento nas vezes em que estive ausente. Especialmente minha IRMÃE Muriele, por sua dedicação e apoio em todos os momentos.

Aos amigos Rannier, João, Luiz Fernando e Flávio pela amizade sincera e companheirismo no dia a dia.

À Tharsia Costa e Erico pela ajuda nas análises de DRX

Aos meus amigos e irmãos do Aerodesign UFRN que sempre estão prontos a ajudar.

À todo o pessoal do Laboratório de Polímeros e dos outros Laboratórios que compõem a família DEMAT por incentivarem e apoiarem o desenvolvimento deste trabalho.

“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda reflexão.” Max Plank

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Poli(metacrilato de metila).....	3
2.2 Argilominerais.....	7
2.2.1 Bentonitas.....	8
2.3 Nanocompósitos.....	11
2.4 Técnicas de preparação de nanocompósitos.....	13
2.4.1 Polimerização <i>in situ</i>	14
2.4.2 Intercalação por solução.....	15
2.4.3 Intercalação no estado fundido.....	16
2.5 Métodos de preparação de nanocompósitos de metacrilatos.....	17
2.5.1 Polimerização <i>in situ</i>	17
2.5.2 Intercalação por Solução.....	21
2.5.3 Intercalação no Estado Fundido.....	24
3. OBJETIVO.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Materiais.....	32
4.2 Equipamentos.....	32
4.3 Metodologia	34
4.3.1 Caracterização dos materiais.....	34
4.3.2 Purificação da argila.....	35
4.3.3 Preparação do concentrado.....	35
4.3.4 Extrusão.....	36
4.3.5 Injeção.....	40
4.4 Caracterização da argila e dos nanocompósitos.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 DRX	45
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	57
5.5 Propriedades Térmicas	63
5.5.1 TG	63
5.5.2 DSC.....	65

5.6 Propriedades Mecânicas	67
5.6.1 Tração e Impacto Izod.....	67
5.7 Propriedades Termomecânicas (HDT e VICAT).....	69
5.8 Inflamabilidade	70
6. CONCLUSÕES.....	72
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
8. REFERÊNCIAS	75
9. APÊNDICE	79
10. ANEXOS.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reação entre acetona e ácido cianídrico	3
Figura 2: Reação de produção do sulfato de metacrilamida.....	3
Figura 3: Reação de esterificação e produção do monômero de MMA	4
Figura 4: Efeito da temperatura na resistência à tração do PMMA	6
Figura 5: DRX da argila tratada com ácido poliacrílico em diferentes temperaturas.	10
Figura 6: Posicionamento esquemático do ácido poli-acrílico entre as lamelas de argila (A) espaçamento lamelar da MMT sódica, (B) adsorção das moléculas de ácido poli-acrílico entre as lamelas de argila à temperatura ambiente, (C) adsorção das moléculas de ácido poli-acrílico entre as lamelas de argila à 60°C com aumento do espaçamento lamelar.....	10
Figura 7: Estruturas obtidas pela mistura de polímeros e argila	12
Figura 8: Fluxograma para obtenção de nanocompósitos por polimerização <i>in-situ</i>	14
Figura 9: Fluxograma para obtenção de nanocompósitos via solubilização do polímero.....	15
Figura 10: Fluxograma de obtenção de nanocompósitos via mistura no estado fundido.....	16
Figura 11: Fotomicrografias de MET do nanocompósito de PMMA contendo 3% em massa em (a) alta e (b) baixa magnificação	18
Figura 12: Micrografia de MET dos nanocompósitos de PMMA contendo 2,5% em massa de (a) AMPS e (b) DBS-Na.	18
Err	
o! Indicador não definido.	
Figura 13: Tan δ do nanocompósito com (a) 0,3% em massa de AMPS e (b) 2,5% em massa de AMPS	20
Figura 14: Fotomicrografia de MET do nanocompósito contendo 0,3% em massa de AMPS.....	21
Figura 15: Fotomicrografia de MET do nanocompósito de PMMA contendo 5% em massa de argila	22
Figura 16: Fotomicrografias de MET do (a) nanocompósito de PMMA, (b) nanocompósito de PEO, contendo 5% em massa de argila	23
Figura 17: Fotomicrografias de MET do nanocompósito da blenda de PMMA e PEO, contendo 5% em massa de argila.....	24
Figura 18: Fotomicrografias de MET do nanocompósito de PMMA /argila (a) polimerizado (b) intercalado no estado fundido contendo 20 pcr de argila (c) polimerizado (d) intercalado no estado fundido contendo 50 pcr de argila.....	26
Figura 19: Estrutura química dos modificadores quaternários de amônio: (a) 2M2HT, (b) 2MBHT, (c) 2MHTL8 e (d) MT2EtOH	27
Figura 20: Fotomicrografias de MET do nanocompósito de PMMA modificado com a argila Cloisite 25-A	27
Figura 21: Imagens de MET para os nanocompósitos contendo 2% em massa de argila (a) PMMA-C20A e (b) PMMA-C25A	29
Figura 22: Imagens de MET para os nanocompósitos contendo 10% em massa de argila (a) PMMA-C20A e (b) PMMA-C25A.....	29
Figura 23: Fluxograma de preparação dos nanocompósitos e caracterizações realizadas.	34
Figura 244: Desenho esquemático da extrusora monorosca.	37
Figura 25: Perfil de rosca da extrusora monorosca com indicação de cada zona de mistura.....	38
Figura 26: Perfil temperatura e de rosca utilizada com indicação de cada zona de mistura (a) Fusão e transporte, (b) malaxagem, (c) transporte, (d) malaxagem, (e) transporte e (f) compactação	39
Figura 27: Difratoograma de Raios-X da argila natural e do concentrado.....	45
Figura 28: Difratoograma de Raios-X do concentrado tratado termicamente.	46
Figura 29: Difratoograma de Raios-X dos nanocompósitos processados por monorosca.	47

Figura 30: Difratoograma de Raios-X dos nanocompósitos processados por dupla rosca	47
Figura 31: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PMMA/argila extrudado por dupla rosca contendo 1% de argila	49
Figura 32: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado por (a), (b) monorosca e (c), (d) dupla rosca contendo 3% de argila	50
Figura 33: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado por (a) e (b) monorosca e (c) e (d) dupla rosca, contendo 5% de argila.....	51
Figura 34: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado por (a), (b) monorosca e (c), (d) dupla rosca, contendo 8% de argila	52
Figura 35: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado contendo 3% em massa de argila, usando BSE.....	53
Figura 36: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura do PMMA puro processado por (a) monorosca e (b) dupla rosca, e injetado posteriormente.	54
Figura 37: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PMMA/argila contendo 1% em massa de argila processado por (a) e (b) dupla rosca e injetado posteriormente.....	54
Figura 38: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PMMA/argila contendo 3% em massa de argila processado por (a), (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca e injetados posteriormente.....	55
Figura 39: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 5% em massa de argila processado por (a) e (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.....	56
Figura 40: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 8% em massa de argila processado por (a) e (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.....	57
Figura 41: Fotomicrografias de MET do nanocompósito PMMA/argila contendo 1% em massa de argila processado por dupla rosca, e injetado posteriormente.....	58
Figura 42: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 3% em massa de argila processado por (a) e (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca, e injetado posteriormente.....	59
Figura 43: Fotomicrografias de MET dos nanocompósito PMMA/argila contendo 5% em massa de argila processados por (a) e (b) monorosca, e (c) e (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.....	60
Figura 44: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 8% em massa de argila processados por (a), (b) monorosca, e (c), (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.	61
Figura 45: Nanocompósito processado por dupla rosca contendo 3% em massa de argila (alta magnificação).....	62
Figura 46: Curvas de TG do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por extrusão com monorosca	64
Figura 47: Curvas de TG do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por extrusão com dupla rosca	65
Figura 48: Módulo de elasticidade do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção	67
Figura 49: Deformação na ruptura do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção	68
Figura 50: Resistência à tração do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.....	68
Figura 51: Resistência ao impacto Izod do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.....	69
Figura 52: Temperatura de distorção térmica (HDT) do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.	69

Figura 53: Temperatura de amolecimento VICAT do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.	70
Figura 54: Taxa de queima do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas de monômeros de MMA	4
Tabela 2: Concentrações dos materiais processados por extrusão com monorosca.....	38
Tabela 3: Concentrações dos materiais processados por extrusão com dupla rosca.....	39
Tabela 4: Temperatura de degradação do PMMA e dos nanocompósitos processados por extrusão com monorosca e dupla rosca com posterior injeção.....	63
Tabela 5: Tg do PMMA e dos nanocompósitos processados por extrusão com monorosca e dupla rosca com posterior injeção	66

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

TG- Termogravimetria

DSC- Calorimetria diferencial exploratória

Tg- Temperatura de transição vítrea

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

DRX- Difração de raios-X

HDT- Temperatura de deflexão térmica

VICAT- Temperatura de amolecimento VICAT

PMMA- Poli(metacrilato metila)

RESUMO

Nanocompósitos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram preparados a partir da técnica de mistura no estado fundido com argila rica em montmorilonita (MMT). A argila *in natura* foi inicialmente tratada com ácido acrílico para facilitar a dispersão na matriz polimérica. Depois, foi preparado um concentrado de PMMA e argila que foi combinado com o PMMA puro e submetido ao processo de extrusão realizado em extrusoras monorosca e dupla rosca com posterior injeção. Nanocompósitos foram processados com 1, 3, 5 e 8% em massa de argila. O efeito do cisalhamento sobre a morfologia dos nanocompósitos foi avaliado por DRX, MEV e MET. Para avaliar o efeito da adição de argila na matriz de PMMA foram investigadas propriedades térmicas e mecânicas, através de análises de TG, DSC, HDT, VICAT, tração e impacto. Ensaio de inflamabilidade foram também realizados para investigar o efeito da adição de argila sobre as propriedades de retardo de chama. As análises morfológicas mostraram a presença de aglomerados de argila distribuídos na matriz de PMMA, o que resultou na redução de propriedades como estabilidade térmica, resistência mecânica e ao impacto, e elevou a taxa de queima para os materiais processados por ambas as rotas de extrusão.

Palavras Chave: Nanocompósitos, Processamento, Morfologia.

ABSTRACT

Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites were prepared by melt mixing using a montmorillonite-rich clay (MMT). The clay *in natura* was treated with acrylic acid to facilitate the dispersion in the polymer matrix. A masterbatch of PMMA/clay was prepared and combined with the pure PMMA and then subjected to extrusion process using single-screw and twin-screw extruders followed by injection. Nanocomposites were processed with clay contents of 1, 3, 5 and 8 wt.%. The effect of shear processing on the morphology of the nanocomposites was evaluated by XRD, SEM and TEM. Thermal and mechanical properties of the nanocomposites were investigated through TGA, DSC, HDT, VICAT, tensile and impact tests, to evaluate the effect of the addition of clay to the PMMA matrix. Flammability tests were also conducted to investigate the effect of the addition of clay on the flame retardation properties. SEM images of the nanocomposites indicated the presence of clay agglomerates, which resulted in the reduction of properties such as thermal stability, mechanical strength and impact resistance, and increased the rate of burning for materials processed by both extrusion routes.

Keywords: Nanocomposites, Processing, Morphology.

1.INTRODUÇÃO

Poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero transparente amplamente utilizado na produção de artefatos em substituição ao vidro. O PMMA apresenta uma rigidez excelente e uma boa estabilidade dimensional em comparação a outros polímeros acrílicos (KROSCWITZ, 1986; BRYDSON, 1999). No entanto, um fator limitante para a aplicação do PMMA é a baixa tenacidade. Neste sentido, modificações do PMMA que possam melhorar seu desempenho mecânico sem comprometer a transparência são de grande interesse.

A tenacificação do PMMA pode ocorrer com a introdução de estruturas que possam promover a transferência de carga entre as fases existentes. A adição de copolímeros acrílicos de baixa massa molar durante a síntese do PMMA é um exemplo de modificação que melhora o desempenho mecânico. Da mesma maneira, a adição de elastômeros ao PMMA proporciona a melhoria das propriedades mecânicas. Entretanto, a claridade ótica é prejudicada com a utilização desses métodos.

Uma maneira de melhorar as propriedades do PMMA sem prejudicar a transparência, é a introdução de partículas com dimensões nanométricas. Neste caso, a transferência de carga ocorre sem concentrações de tensão, uma vez que essas estruturas na escala nanométrica apresentam uma alta razão de aspecto e uma grande área superficial. Dentre os materiais que podem ser utilizados como nanocargas destacam-se as partículas de sílica, nanotubos de carbono e argilas.

Os nanocompósitos formados pela união entre polímeros e argilominerais apresentam propriedades superiores aos polímeros puros e aos compósitos convencionais. Entretanto, para que esse ganho de propriedades seja obtido é necessário que exista uma compatibilidade entre o polímero que é hidrofóbico e a argila que tem caráter hidrofílico. Dessa maneira são realizados tratamentos superficiais na argila para promover a compatibilização.

A maneira como a nanoargila está dispersa na matriz polimérica é determinante para as propriedades do material. As estruturas morfológicas obtidas podem ser classificadas como: aglomerada, intercalada ou esfoliada, sendo esta última a mais desejada.

A etapa de preparação dos nanocompósitos pode ser realizada de três maneiras diferentes: 1) *in situ*, na qual o polímero é polimerizado em presença de argila; 2) a partir de uma solução, na qual o polímero e a argila encontram-se dissolvidos em um mesmo solvente; e, por último, 3) através da mistura no estado fundido, na qual o polímero e a argila são misturados e essa mistura é aquecida para amolecer ou fundir o polímero para que o mesmo possa penetrar entre as lamelas de argila.

No presente trabalho, nanocompósitos PMMA/argila foram produzidos via mistura no estado fundido, utilizando extrusoras monorosca e dupla rosca com posterior injeção. Propriedades térmicas e mecânicas dos materiais produzidos foram determinadas e relacionadas com a estrutura morfológica observada.

2.REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Poli(metacrilato de metila)

2.1.1 Preparação do monômero

A grande utilização do poli(metacrilato de metila) (PMMA) em aplicações comerciais foi possível devido ao processo de produção do monômero a partir da acetona, que permitiu a produção a um preço competitivo. Parte desta rota de produção do monômero é mostrada na Figura 1, na qual a acetona reage com o ácido cianídrico (HCN) formando a acetona cianohidrogenada (BRYDSON, 1999)

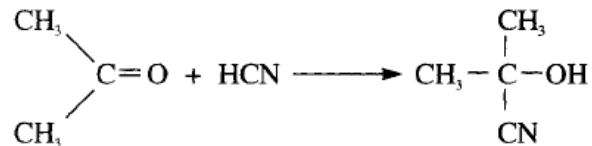


Figura 1: Reação entre acetona e ácido cianídrico

Fonte: (BRYDSON, 1999).

O produto da reação anterior é tratado com ácido sulfúrico a 98% e posteriormente coletado por hidrólise, resultando no sulfato de metacrilamida, como mostrado na Figura 2.

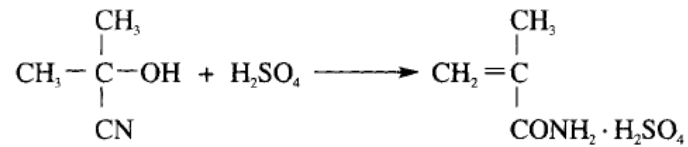


Figura 2: Reação de produção do sulfato de metacrilamida

Fonte: (BRYDSON, 1999).

Como o sulfato não pode ser isolado, passa-se a mistura por uma reação de esterificação em presença de metanol, como mostrado na Figura 3.

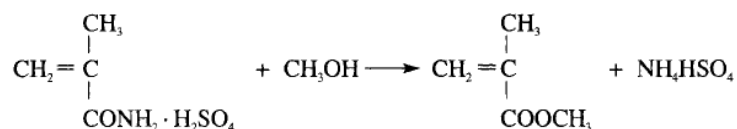


Figura 3: Reação de esterificação e produção do monômero de MMA

Fonte: (BRYDSON, 1999).

Para evitar a polimerização prematura do produto esterificado, alguns tipos de inibidores devem ser adicionados.

Por limitações do uso do ácido cianídrico (HCN), foram desenvolvidas rotas que trabalham com a oxidação de compostos que tenham 4 carbonos. Um importante processo é baseado em 2 estágios de oxidação do isobutileno ou t-butil álcool que resulta no ácido metacrílico, que é separado e esterificado.

O monômero resultante das reações se apresenta na forma líquida, com as seguintes características apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades típicas de monômeros de MMA

Ponto de ebulição (760 mmHg)	100,5°C
Densidade	0,936 – 0,940 g/cm ³
Índice de refração	1,413-1,416
Calor de polimerização	48,5 kJ/mol

Fonte: (BRYDSON, 1999)

2.1.2 Polimerização

Em geral, monômeros comerciais são fornecidos com cerca de 0,10% de inibidor, em muitos casos hidroquinona, que pode ser removido por uma lavagem com solução alcalina ou destilação à vácuo para posterior polimerização (BRYDSON, 1999).

O PMMA pode ser obtido comercialmente por diferentes rotas de polimerização: polimerização em suspensão, polimerização em massa e polimerização em emulsão. Diferentes tipos de PMMA estão disponíveis comercialmente, com massas molares variando entre 70.000 a 200.000 g/mol, os quais são produzidos de acordo com o tipo de aplicação e método de processamento (extrusão, injeção) (KROSCWITZ, 1986).

2.1.3 Processamento e aplicações

O PMMA pode ser encontrado em diferentes formas para a produção de artigos diversos. Dentre elas estão:

(1) Em forma de pó ou granulados para o processamento no estado fundido, como mistura por extrusão e moldagem por injeção.

(2) Em forma de placas, haste e tubo, para emprego na construção civil.

(3) Em forma de pasta polímero-monômero, para aplicações biomédicas.

Dentre as principais propriedades do PMMA requeridas para aplicações comerciais, destacam-se: a sua alta transmissividade e boa resistência ao intemperismo. Além disso, o PMMA é um material de boa moldabilidade, podendo ser empregado em produtos que exijam boa qualidade superficial combinada a uma boa resistência e rigidez.

2.1.4 Estrutura e Propriedades

Poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um termoplástico amorfo comercialmente transparente. (BRYDSON, 1999). Esse polímero apresenta excelentes propriedades óticas, resistência química a alguns solventes, boas propriedades mecânicas, boa moldabilidade e

proteção à radiações ultravioleta. No entanto, com o incremento da temperatura, o PMMA apresenta uma perda significativa de propriedades mecânicas, como mostra a Figura 4 (BRYDSON, 1999), o que impede a aplicação desse material em ambientes submetidos à temperatura elevada.

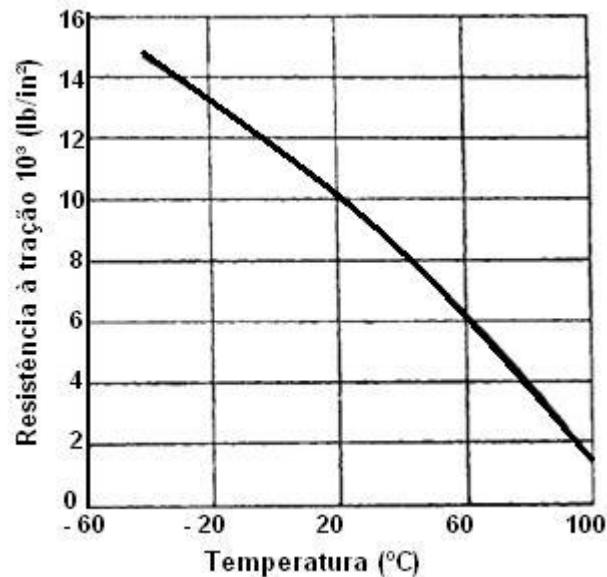


Figura 4: Efeito da temperatura na resistência à tração do PMMA (BRYDSON, 1999).

Uma das alternativas para a melhoria de propriedades, como por exemplo, estabilidade térmica, resistência à alta temperatura e inflamabilidade, é modificação do polímero através da adição de nanopartículas cerâmicas. Dentre essas nanopartículas destacam-se argilas, sílica amorfa, nanotubos de carbono (ETIENNE, et al., 2007; KASHIWAGI, et al., 2003; KASHIWAGI, et al., 2005). Com a adição dessas nanopartículas alguns autores constataram a melhora das propriedades sem a perda de transparência (OKAMOTO, et al., 2000; LEE, et al., 1996).

Kashiwagi e colaboradores estudaram o efeito da adição de nanopartículas de sílica na matriz de PMMA, e concluíram que a porcentagem de 13% em massa de nanopartículas de sílica apresentou um bom efeito de retardância à chama no nanocompósito (KASHIWAGI, et al., 2003).

Park e Jana utilizaram PMMA como agente de dispersão de nanopartículas de argila em epóxi. A argila foi dispersa na forma de tactóides com resina epóxi em um sistema PMMA-epóxi antes da cura da resina epóxi. Estes tactóides após a cura produziram partículas de argila completamente esfoliada (PARK, et al., 2003).

Dentre os tipos de argilas que podem ser empregadas como reforço de matrizes poliméricas pode-se destacar a caulinita e a montmorilonita, sendo esta última objeto de estudo do presente trabalho como reforço do PMMA.

2.2 Argilominerais

Em geral, os argilominerais são formados por elementos como: alumínio, silício, ferro, magnésio, oxigênio, potássio, sódio e cálcio. Os diferentes materiais constituintes das argilas são caracterizados não só pela composição química, mas também pelas cargas iônicas. Estes argilominerais em geral possuem propriedades plásticas e coloidais, apresentando grandes variações em suas propriedades físicas atribuídas a população de camadas octaédricas e também à variação de cátions trocáveis (SANTOS, 1992).

Os argilominerais do grupo esmectita são filossilicatos lamelares do tipo 2:1, constituídos por 2 folhas de silicato tetraédrico e 1 octaédrica, unidas por oxigênios comuns às folhas (SANTOS, 1989; SANTOS, 1992). Nos argilominerais esmectíticos, a fórmula estrutural pode ser considerada como intermediária entre as fórmulas estruturais do talco e da pirofilita.

Um dos argilominerais esmectíticos atualmente mais estudados é a montmorilonita, que é um mineral hidratado, de partículas muito finas, de formula estrutural teórica

entre várias admitidas, porém apresentando uma composição muito variável pela facilidade de troca de cátions na rede espacial, podendo conter na sua estrutura óxidos como: (PEREIRA, 2008).

2.2.1 Bentonitas

Define-se bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonitas, hectorita, beidelita, saponita, sauconita, volconscoita), não importando qual seja a sua origem de formação geológica, substituindo a definição antiga de materiais resultantes de alterações de cinzas vulcânicas ácidas (SANTOS, 1992).

O nome bentonita é dado em função do local onde foi realizada a primeira caracterização desse material, Fort Benton – Wyoming (EUA) (SANTOS, 1989).

Os tipos principais de bentonitas freqüentes são: (DIAS apud PEREIRA, 1992)

- Homocatiônica
 - Sódica (Wyoming – EUA)
 - Cálcica (Mississipi – EUA)
- Policatiônica (Boa Vista – PB)

As argilas bentonitas apresentam um grande potencial para aplicação na indústria siderúrgica, de petróleo e mineração (SANTOS, 1992). Para que as bentonitas sejam utilizadas como reforços nanométricos em aplicações que vem crescendo a cada ano é necessário compatibilizar a superfície da argila para eliminar o caráter hidrofílico, uma vez que a MMT e outros silicatos lamelares são naturalmente hidrofílicos, característica que dificulta a interação e a obtenção de uma mistura homogênea com matrizes poliméricas (LEBARON, et al., 1999).

Com a troca e substituição de íons sódio por íons orgânicos entre as lamelas de argila, esta adquire um maior caráter hidrofóbica, além de favorecer uma expansão da distância entre as camadas, facilitando a intercalação do polímero entre as camadas de argila (PARK, et al., 2002).

Dentre os tratamentos existentes para remover os cátions trocáveis das bentonitas, os principais são o tratamento ácido e a organofilização com sais de amônio (PEREIRA, 2008). O tratamento ácido oferece a troca de cátions do tipo Na^+ ou Ca^+ , pode reduzir quantidades de ferro, potássio e cálcio, e aumentar a área superficial. A organofilização consiste na adição de sais de amônio para realizar a troca com os cátions Na^+ ou Ca^+ que promovem o aumento da distância interplanar da argila.

Alguns trabalhos relataram que o tratamento de argilas com ácidos fortes podem proporcionar as seguintes modificações na argila (PEREIRA, 2008; DÍAZ, et al., 2001; COSTA, 2009):

- aumento da área superficial e da porosidade;
- diminuição do grau de cristalinidade do argilomineral;
- aumento da área superficial específica até um ponto ótimo, com diminuição com o prolongamento do tratamento;

No trabalho desenvolvido por Tran e colaboradores, foi realizado um estudo do efeito do tratamento com ácido poli-acrílico sobre a montmorilonita (TRAN, et al., 2005). Os autores adicionaram argila a uma solução contendo 5% de ácido poli-acrílico, realizando a mistura em três diferentes temperaturas. O efeito da temperatura sobre o espaçamento interlamelar da argila foi avaliado por DRX, como mostra a Figura 5. Os autores relataram que à medida que aumenta a temperatura ocorre o deslocamento para a esquerda do pico de DRX que caracteriza a argila, indicando que houve um aumento no espaçamento interlamelar, como mostrado na Figura 5. Esse aumento no espaçamento das lamelas, causado pelo ácido poli-acrílico, é mostrado esquematicamente na Figura 6. Com o aumento da temperatura de reação observa-se a substituição do Na pelo ácido poliacrílico. Este tratamento apresentou uma vantagem, pois, possui grupos carboxílicos que podem ser usados em reação de copolimerização com outros polímeros para a produção de nanocompósitos.

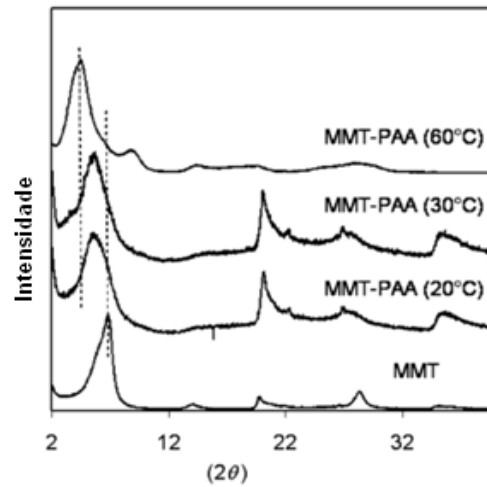


Figura 5: DRX da argila tratada com ácido poliacrílico em diferentes temperaturas
Fonte: (TRAN, et al., 2005).

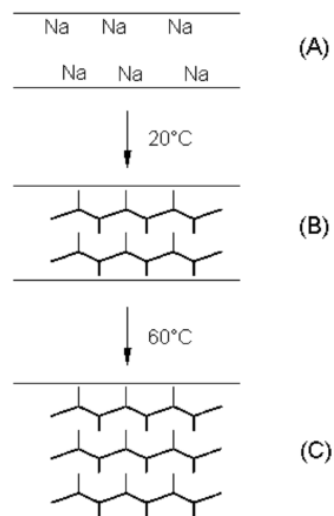


Figura 6: Posicionamento esquemático do ácido poli-acrílico entre as lamelas de argila
 (A) espaçamento lamelar da MMT sódica, (B) adsorção das moléculas de ácido poli-acrílico entre as lamelas de argila à temperatura ambiente, (C) adsorção das moléculas de ácido poli-acrílico entre as lamelas de argila à 60°C com aumento do espaçamento lamelar

Fonte: (TRAN, et al., 2005).

2.3 Nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos são materiais formados pela união entre uma matriz polimérica e um reforço nanoestruturado. Dentre esta classe de materiais destacam-se os nanocompósitos reforçados com nanopartículas de argila montmorilonita, que nos dias atuais tem ganhado bastante enfoque para estudo (KUMAR, et al., 2003; TIWARI, et al., 2007; BARBOSA, et al., 2007; BARBOSA, et al., 2006; LEITE, et al., 2006).

Essa classe de materiais apresenta propriedades superiores quando comparadas às dos compósitos poliméricos convencionais e polímeros puros. Esse ganho de propriedades é justificado pela elevada razão de aspecto das nanopartículas, que possuem pelo menos uma das dimensões na escala nanométrica, e uma área superficial grande. A adição de pequenas quantidades de nanopartículas em polímeros pode melhorar as propriedades desses materiais como, a tenacidade e a resistência mecânica, pois essas nanopartículas facilitam a transferência de carga (GIANNELIS, et al., 1999; KATO, et al., 2000; SILVA, 2007).

Os nanocompósitos se diferenciam dos compósitos convencionais sob vários aspectos. Um desses aspectos é a quantidade de reforço necessário para produzir mudanças importantes no polímero. Em nanocompósitos, alguns autores relataram ganhos substanciais de propriedades com porcentagens entre 1 e 10% de nanopartículas. Já em compósitos convencionais se utilizam concentrações de fase dispersa entre 10 e 60% (NETO, et al., 2006).

Um dos pontos principais para a obtenção de boas propriedades em nanocompósitos é o grau de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Dessa maneira, a rota de processamento é um ponto chave e um passo difícil que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores (MELO, et al., 2008; YASMIN, et al., 2006)

Assim os compósitos desenvolvidos através da mistura entre polímero-argila podem ser classificados em:

- Microcompósitos (NETO, et al., 2006)
- Nanocompósitos intercalados (YASMIN, et al., 2006; MELO, et al., 2008)
- Nanocompósitos esfoliados (LEBARON, et al., 1999; ALEXANDRE, et al., 2000)

Na Figura 7 é mostrada cada uma das estruturas que podem ser obtidas por diferentes maneiras de processamento.

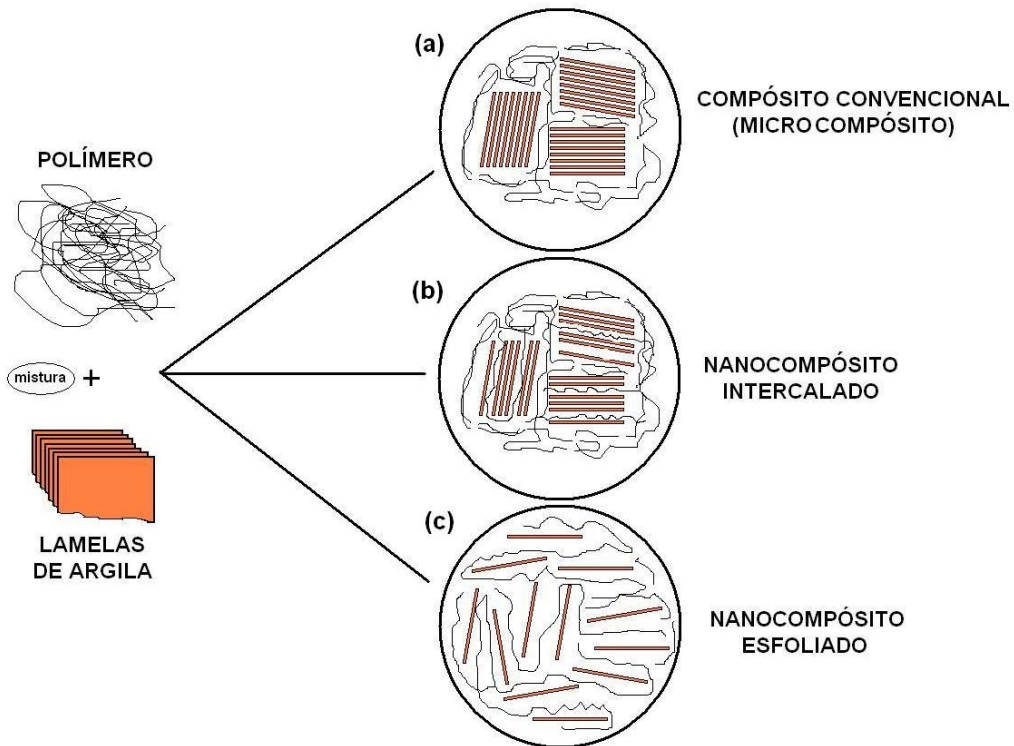


Figura 7: Estruturas obtidas pela mistura de polímeros e argila

Fonte: (ALEXANDRE, et al., 2000).

Na primeira imagem, Figura 7 (a), é mostrado o microcompósito com separação de fases. Nesse material, o polímero não foi capaz de intercalar entre as lamelas de argila, apresentando uma estrutura semelhante a de compósitos reforçados com partículas micrométricas, funcionando muitas vezes como uma carga convencional que não ocasiona nenhuma melhora nas propriedades do material.

Na imagem apresentada pela Figura 7 (b), algumas cadeias do polímero se intercalam entre as lamelas de argila, aumentando o espaçamento entre as plaquetas de argila, sem

destruir o empilhamento natural, que é mantido por forças de Van der Waals fracas. Esse tipo de estrutura recebe o nome de nanocompósito intercalado.

A Figura 7 (c) - apresenta a estrutura do nanocompósito esfoliado ou delaminado, na qual as cadeias poliméricas preenchem os espaçamentos entre a lamelas de argila, aumentando o espaçamento interlamelar ao ponto de anular as forças atrativas entre as plaquetas. A estrutura esfoliada é a mais desejada pois, a interação entre polímero e argila é maior, o que ocasiona um ganho de propriedades termo-mecânicas e físico-químicas do polímero.

Pesquisas teóricas e experimentais têm sido conduzidas para o desenvolvimento de nanocompósitos com estrutura esfoliada. Diversas matrizes poliméricas têm sido empregadas nesses estudos, com destaque para: poliimida, epóxi, poliamidas, borrachas, poliéster, polipropileno, polietileno (LEBARON, et al., 1999; BARBOSA, et al., 2007).

2.4 Técnicas de preparação de nanocompósitos

Dentre os métodos existentes para a produção de nanocompósitos intercalados e esfoliados destacam-se três rotas, são elas:

- polimerização *in situ*;
- intercalação do polímero a partir de uma solução;
- intercalação do polímero a partir do estado fundido.

Dessa maneira, tanto o monômero quanto o polímero podem ser introduzidos nas galerias das lamelas de argila, resultando nas principais estruturas dos nanocompósitos, intercalada ou esfoliada (MOHOMED, et al., 2005).

2.4.1 Polimerização *in situ*

Na polimerização *in situ*, a primeira etapa é o inchamento da argila pelo monômero. Essa etapa depende do caráter polar das moléculas do monômero e da característica da superfície da partícula. Muitas vezes a argila sofre um tratamento superficial para facilitar o inchamento (BARBOSA, et al., 2007; COSTA, 2009). A Figura 9 ilustra o fluxograma normalmente empregado para polimerização *in situ*.

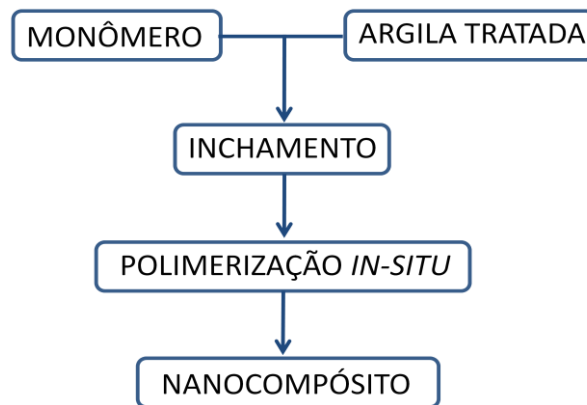


Figura 8: Fluxograma para obtenção de nanocompósitos por polimerização *in-situ*
Fonte: (KORNMANN, 1999).

A velocidade da polimerização *in situ* está relacionada com a polaridade do monômero e sua inserção na argila. A elevada energia superficial da argila atrai o monômero de tal forma que este se difunde entre as lamelas. No equilíbrio, cessa a difusão e a argila está inchada com a molécula de monômero intercalada. Com a adição do iniciador ou do agente de cura, a reação de polimerização se inicia. Então, a polaridade das moléculas intercaladas diminui, deslocando o equilíbrio termodinâmico e provocando a difusão de outras moléculas de monômero para as galerias, sendo assim possível esfoliar as camadas do argilomineral (Kornmann, 1999).

2.4.2 Intercalação por solução

O primeiro passo da intercalação em solução é muito semelhante à polimerização *in-situ*. Inicialmente, a argila é dispersada em solvente polar, como por exemplo: água, clorofórmio ou tolueno. Ocorre a expansão da argila no solvente formando uma estrutura em forma de gel. Em seguida, o polímero dissolvido no mesmo solvente é adicionado ao gel, quando acontece a intercalação entre as lamelas.

Assim, o próximo passo é realizar a evaporação do solvente, normalmente a vácuo. A Figura 10 mostra esquematicamente as etapas da intercalação em solução. O grau de intercalação entre as lamelas depende do ganho de entropia de desorção das moléculas do solvente, sendo equilibrado pela diminuição entrópica conformacional das cadeias poliméricas intercaladas. É necessário que um grande número de moléculas do solvente seja dissolvido na argila, para acomodar o polímero que está sendo intercalado nas lamelas.

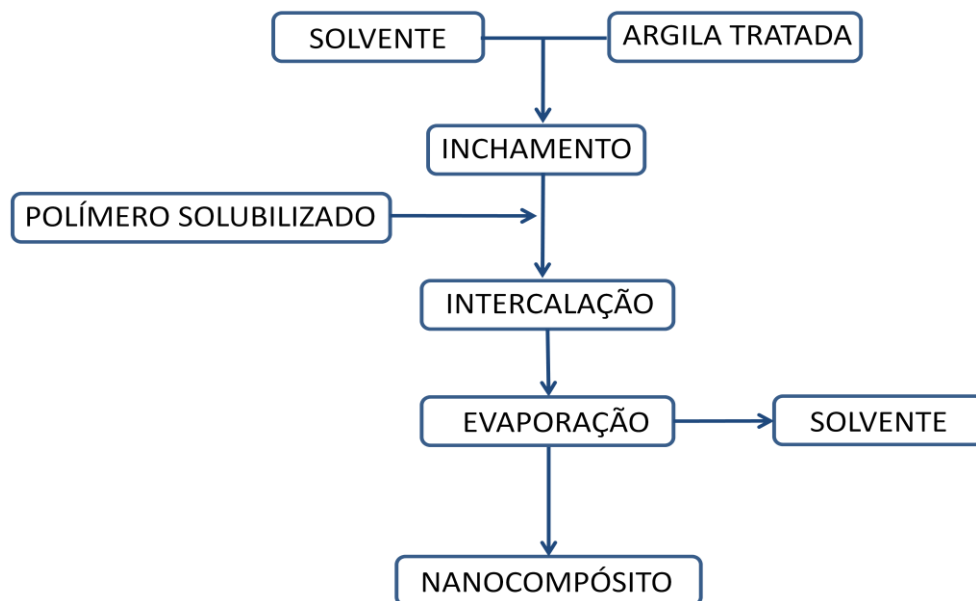


Figura 9: Fluxograma para obtenção de nanocompósitos via solubilização do polímero.
Fonte: (KORNMAN, 1999)

A intercalação por solução é uma técnica viável na obtenção de nanocompósitos a partir de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade, mas paralelamente apresenta a

desvantagem de utilizar quantidades elevadas de solvente, o que é interessante do ponto de vista ambiental.

2.4.3 Intercalação no estado fundido

A intercalação no estado fundido tem como primeira etapa a mistura do polímero com a argila. Em seguida, esta mistura é aquecida a uma temperatura acima da temperatura de fusão ou amolecimento do polímero. Nesse processo, o polímero no estado fundido é misturado com a argila de forma a permitir a intercalação das cadeias do mesmo entre as lamelas da argila. As tensões cisalhantes promovem a destruição dos aglomerados de argila e o acesso das cadeias poliméricas às partículas primárias da argila, auxiliando no processo de intercalação, permitindo sua ocorrência em sistemas com cinética lenta ou com argila de difícil dispersão. Na Figura 11 é mostrado um esquema simples de processamento no estado fundido.

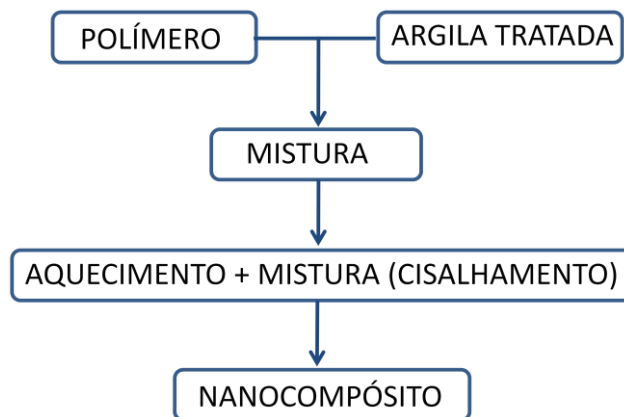


Figura 10: Fluxograma de obtenção de nanocompósitos via mistura no estado fundido
Fonte: (KORNMANN, 1999).

Esse processo apresenta um grande potencial para aplicação industrial, pois nesse caso, são utilizados equipamentos convencionais dentro da rota de processamento no estado

fundido, como por exemplo, processamento por extrusão para a produção dos nanocompósitos

2.5 Métodos de preparação de nanocompósitos de metacrilatos

Na produção de nanocompósitos muitas vezes é observada uma mistura de estruturas entre as morfologias intercalada e esfoliada. A intercalação das camadas do silicato-aluminoso pode ser obtida pelo tratamento da argila com um surfactante, que em sua maioria é constituído de cátions alquilamônio ou alquilfosfônio, ou um ácido. Esses cátions introduzem grupos funcionais que podem interagir com a matriz polimérica e, em alguns casos, atuar como iniciador da reação de polimerização do monômero, aumentando a resistência da interface polímero-silicato, ou ainda facilitando a entrada de cadeias poliméricas entre as galerias da argila (Silva, 2007). Os nanocompósitos de polímeros metacrilatos podem ser obtidos pelos três métodos a seguir:

2.5.1 Polimerização *in situ*

A polimerização do monômero de metacrilato de metila no interior das lamelas de argila pode ser considerada uma técnica eficaz para a obtenção de nanocompósito com alto grau de esfoliação. Essa técnica envolve o inchamento prévio da argila com alguns componentes do sistema de polimerização, que pode ser o monômero. A utilização do monômero como agente intercalante requer a prévia modificação da argila para torná-la organofílica e, portanto, compatível com o monômero de metacrilato de metila.

No trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores, polimerizou-se metacrilato de metila (MMA) via radical livre utilizando peróxido de benzoíla como iniciador. Foi realizada a troca de cátions Na^+ da argila para torná-la compatível com o monômero, utilizando o sal alquilfosfônio (brometo de [2-(dimetilamino)etil]trifenilfosfônio). A polimerização foi feita

em solução utilizando o tolueno como solvente. A caracterização do nanocompósito por difração de raios-X (DRX) apresentou a existência de picos de difração que caracterizam a MMT. Esse resultado indica que uma pequena quantidade de argila não foi esfoliada pelo PMMA o que pode indicar a existência de estruturas intercaladas e esfoliadas. A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirma a formação das estruturas indicadas pelo DRX. Na Figura 12 é mostrada a mistura das estruturas morfológicas presentes nos nanocompósitos, nas quais algumas lamelas individuais de argila foram esfoliadas na matriz de PMMA e outras foram intercaladas (WANG, et al., 2005).

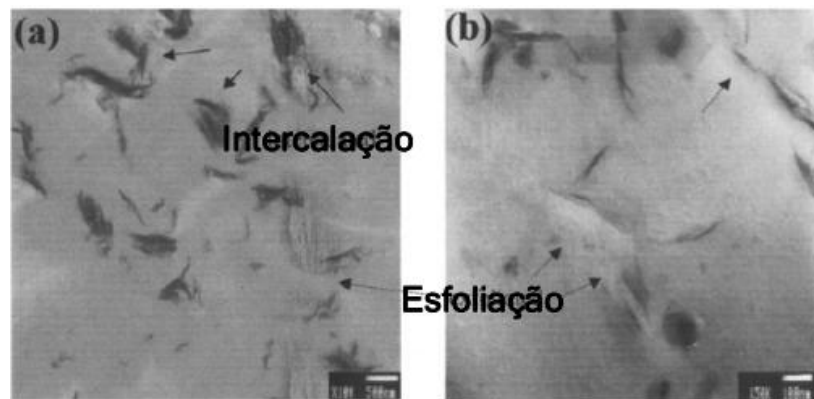


Figura 11: Fotomicrografias de MET do nanocompósito de PMMA contendo 3% em massa em (a) alta e (b) baixa magnificação

Fonte: (WANG, et al., 2005)

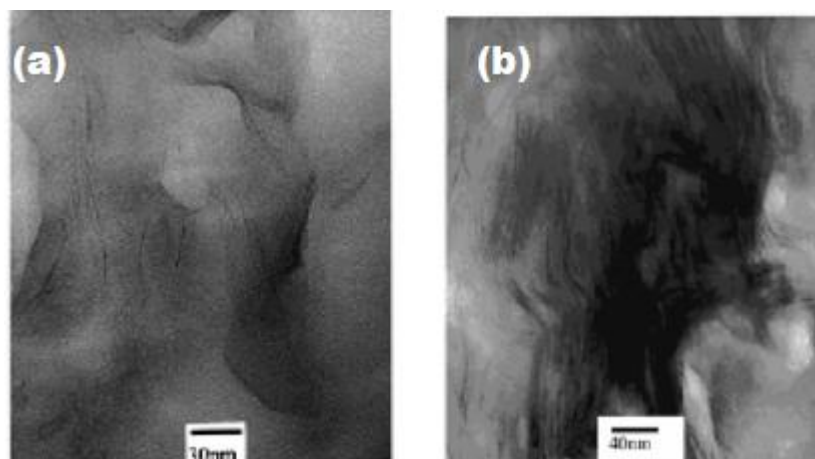
A microestrutura resultante, a qual apresenta uma significativa existência de nanoargila esfoliada, resultou na melhora da estabilidade térmica do nanocompósito, com aumento da temperatura de transição vítrea (T_g).

Através da técnica de polimerização em emulsão o monômero de metacrilato de metila é facilmente polimerizado. Essa técnica utiliza o agente de intercalação como surfactante com o objetivo de estabilizar a gotícula de monômero na fase aquosa (SILVA, 2007). Dessa maneira, a argila é previamente intercalada com o surfactante em meio aquoso e depois

utilizada na polimerização em emulsão. Uma vantagem desta técnica é a redução do número de etapas do processo, uma vez que, pode ser utilizada uma argila não modificada. Além disso, o processo pode ser conduzido a uma menor temperatura o que diminui o problema de degradação do polímero, comum no processamento no estado fundido.

No trabalho de Choi e colaboradores o MMA foi polimerizado em emulsão, utilizando dois surfactantes alquilssufônicos, o ácido 2-acrilamido-2-metil 1-propanosulfônico (AMPS) e o sal dodecilssulfonato de sódio (DBS-Na). Esses surfactantes foram intercalados no interior das camadas da MMT-Na dispersada em água antes da polimerização (CHOI, et al., 2001). O nanocompósito preparado a partir da argila modificada com o surfactante AMPS obteve propriedades superiores em relação ao nanocompósito resultante da intercalação da argila com o DBS-Na. Esse aumento de propriedades mecânicas e térmicas está relacionado com o grau de esfoliação.

Observa-se na Figura 12 que o nanocompósito com o agente DBS-Na apresentou estrutura intercalada, como confirmado pela presença de picos no difratograma de raios-X. Verificou-se também a presença de uma estrutura esfoliada no nanocompósito AMPS (Figura 12 a).



Os autores relataram que mesmo com a melhora na estabilidade térmica e aumento do módulo de elasticidade, houve uma redução na temperatura de transição vítrea (T_g),

caracterizado pelo pico do Tan Delta (Figura 14) com o aumento da concentração do agente de intercalação (AMPS). Esta redução é atribuída ao efeito plastificante dos agentes de intercalação.

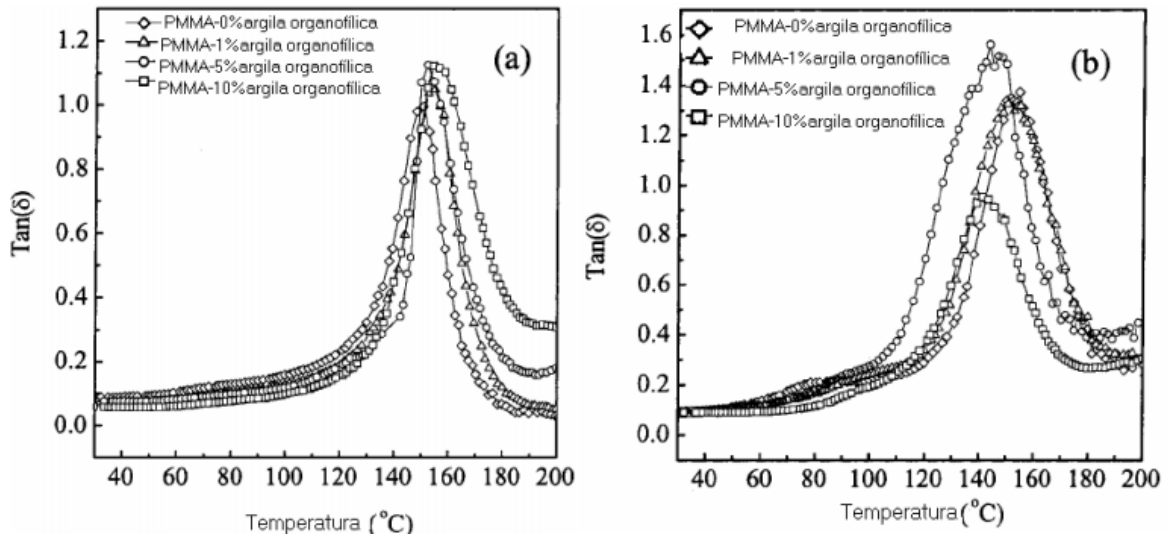


Figura 12: Tan δ do nanocompósito com (a) 0,3% em massa de AMPS e (b) 2,5% em massa de AMPS

Fonte: (CHOI, et al., 2001)

Em sequência, o trabalho desenvolvido por Xu (XU, et al., 2003) utilizou o mesmo agente AMPS de intercalação na copolimerização do estireno/MMA. A argila foi dispersa de forma eficiente o que promoveu a expansão das galerias da argila e a intercalação do comonômero. Os difratogramas de Raios-X, indicaram que o nanocompósito foi esfoliado. Essa nanoestrutura pode ser verificada por microscopia eletrônica de transmissão, como mostra a Figura 14. Esse nanocompósito apresentou um aumento de módulo, da estabilidade térmica e da viscosidade complexa. Porém, a Tg dos nanocompósitos novamente apresentou uma diminuição, como mostrado no trabalho anterior.

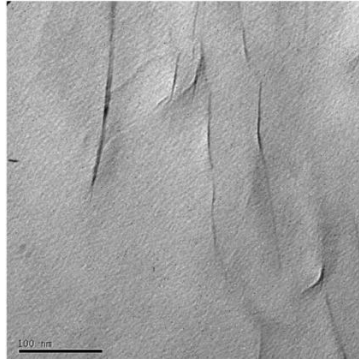


Figura 13: Fotomicrografia de MET do nanocompósito contendo 0,3% em massa de AMPS

Fonte: (XU, et al., 2003).

No trabalho desenvolvido por Meneghetti e colaboradores, foi utilizada também a técnica de polimerização em emulsão e *in situ*, porém o surfactante usado foi o zwitteriônico octadecil-dimetil-betaína (C18DMB). O nanocompósito obtido através da polimerização *in situ* apresentou um ganho de estabilidade térmica e maior módulo de armazenamento, quando comparado com o polímero puro e o nanocompósito obtido por emulsão. Porém, a estrutura predominante desse nanocompósito foi a do tipo intercalada (MENEGHETTI, et al., 2006). Já o nanocompósito obtido por emulsão apresentou uma maior Tg e a estrutura do tipo esfoliada. Neste caso a composição de surfactante não prejudicou as propriedades como referido nos trabalhos anteriores de Choi e Xu (CHOI, et al., 2001; XU, et al., 2003).

2.5.2 Intercalação por Solução

A técnica de polimerização *in situ* mostra-se uma técnica eficiente para obter uma estrutura de PMMA com um certo grau de nanopartículas de argila esfoliadas. Contudo, também pode-se utilizar a técnica de intercalação em solução para se obter estruturas semelhantes.

Na intercalação por solução o solvente deve ter afinidade com a argila e com o polímero que será solubilizado. A etapa inicial consiste na dispersão da argila em um solvente e, em seguida, o polímero é adicionado e solubilizado no mesmo solvente, com uma seqüente mistura. Após a finalização da etapa de mistura, o solvente é retirado por evaporação.

No trabalho realizado por Hwu e colaboradores, foi preparado um nanocompósito de PMMA com MMT organofilizada. Inicialmente a argila foi tratada com cloreto de esteariltrimetil amônio (SAC). Após o tratamento, dispersou-se a argila e o PMMA em acetona e a intercalação em solução foi realizada. O tratamento realizado na argila resultou em um aumento da distância interlamelar determinada a partir de análises de DRX. Esse aumento do espaçamento interlamelar facilitou a penetração das cadeias de PMMA entre as lamelas como mostra a Figura 15. Mesmo não obtendo uma estrutura morfológica esfoliada, a estrutura intercalada causou um aumento na Tg. Esse nanocompósito apresentou melhor estabilidade térmica e maior módulo de armazenamento que o PMMA puro (HWU, et al., 2002).

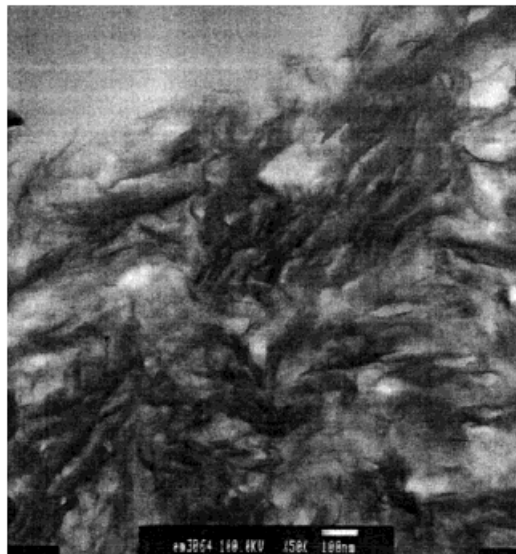


Figura 14: Fotomicrografia de MET do nanocompósito de PMMA contendo 5% em massa de argila

Fonte: (HWU, et al., 2002).

Kim e colaboradores, também utilizaram a técnica de intercalação em solução, utilizando o solvente apolar diclorometano. Para a modificação da argila foi utilizado o cloreto de N, metil-N- di-etil dodecil amônio. Além do nanocompósito de PMMA-MMT foi estudado nesse trabalho o nanocompósito de poli(óxido de etileno) PEO-MMT e o nanocompósito da blenda PMMA-PEO-MMT. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão. Através dos difratogramas de raios-X, foi observado que a estrutura dos nanocompósitos é mais influenciada pela intercalação das cadeias de PMMA, do que pelas cadeias do PEO. Essa maior interação da argila com o PMMA pode ser observada em virtude da proximidade dos picos de difração dos outros nanocompósitos (blenda PMMA-PEO) estarem mais próximos do pico de difração do nanocompósitos de PMMA-MMT. A afinidade entre o PMMA e a MMT pode ser verificada nas imagens obtidas por MET, como mostra a Figura 16, nas quais observa-se uma melhor dispersão da argila na matriz de PMMA em comparação com a matriz de PEO (KIM, et al., 2005)..

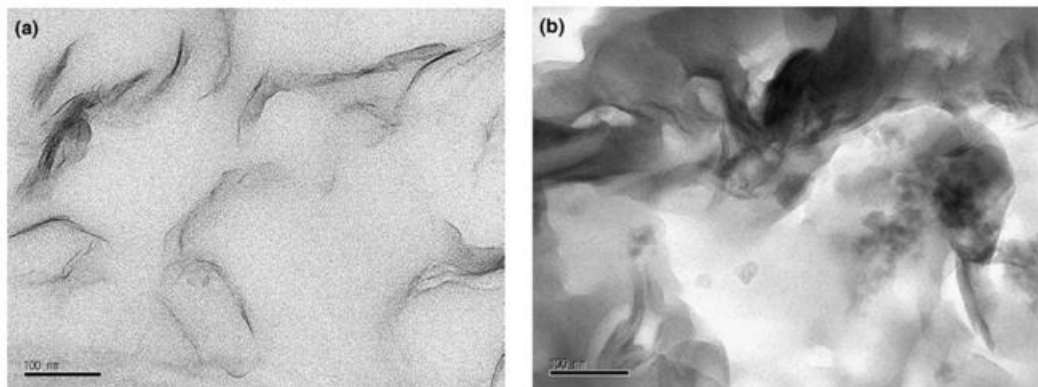


Figura 15: Fotomicrografias de MET do (a) nanocompósito de PMMA, (b) nanocompósito de PEO, contendo 5% em massa de argila

Fonte: (KIM, et al., 2005).

Esse efeito de interação entre o PMMA e a argila pode ser também observado na Figura 17 na qual verifica-se a existência de nanoestruturas intercaladas, esfoliadas e aglomerados.

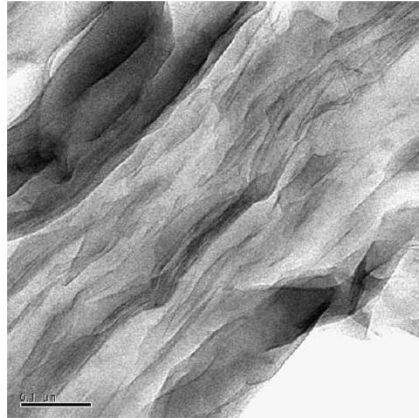


Figura 16: Fotomicrografias de MET do nanocompósito da blenda de PMMA e PEO, contendo 5% em massa de argila

Fonte: (KIM, et al., 2005).

2.5.3 Intercalação no Estado Fundido

O PMMA apresenta uma versatilidade em relação às técnicas de processamento que podem ser utilizadas para a produção de nanocompósitos. Nos dois itens anteriores foram descritos os processos de polimerização *in situ* e intercalação em solução. Esses dois métodos permitem a obtenção de estruturas intercaladas e esfoliadas. Outra alternativa para a produção do nanocompósito PMMA-MMT é a intercalação no estado fundido.

Com a utilização do processamento de nanocompósitos por fusão, pode-se fazer uso de equipamentos do tipo: extrusora monorosca ou dupla rosca, misturadores internos (reômetros), injetoras. Esses equipamentos já fazem parte de setores da indústria. Com isso, não se faz necessário a compra de novas máquinas para o processamento desses materiais. Outra vantagem desse método é que o mesmo pode dispensar a utilização de solventes, que são utilizados nos processos descritos nos itens anteriores.

Por outro lado, na intercalação no estado fundido, a argila deve sofrer um tratamento para facilitar a mistura com o polímero, pois Medeiros e colaboradores verificaram que a mistura de argila sem tratamento com PMMA resulta na formação de aglomerados (tactóides) e na queda de propriedades do PMMA (MEDEIROS, et al., 2009).

No trabalho realizado por Tabtiang, foi preparado um nanocompósito a partir da fusão de Bentonita e PMMA. A argila foi tratada superficialmente com cloreto de dodecilamônio. Foram utilizadas duas rotas de intercalação no estado fundido para preparar o nanocompósito: direta e indireta. Na rota indireta, o nanocompósito foi obtido a partir da polimerização do MMA em solução de hexano e na presença da argila tratada superficialmente. Em seguida, o material foi submetido a fusão no processo de moldagem por compressão para a caracterização (TABTIANG, et al., 2000). Na rota direta foi realizada a mistura da argila tratada com o PMMA utilizando acoplado a um Haake Rheocord 90, a uma velocidade de 50 rpm por 10 min e, em seguida, o nanocompósito foi moldado por compressão para a caracterização. Baseado nos dados de DRX pode-se observar que para ambos os nanocompósitos (direto e indireto) houve aumento do espaçamento interlamelar provocado pela intercalação do polímero entre as lamelas de argila. Na Figura 18, estão mostradas as estruturas morfológicas dos nanocompósitos obtidos.

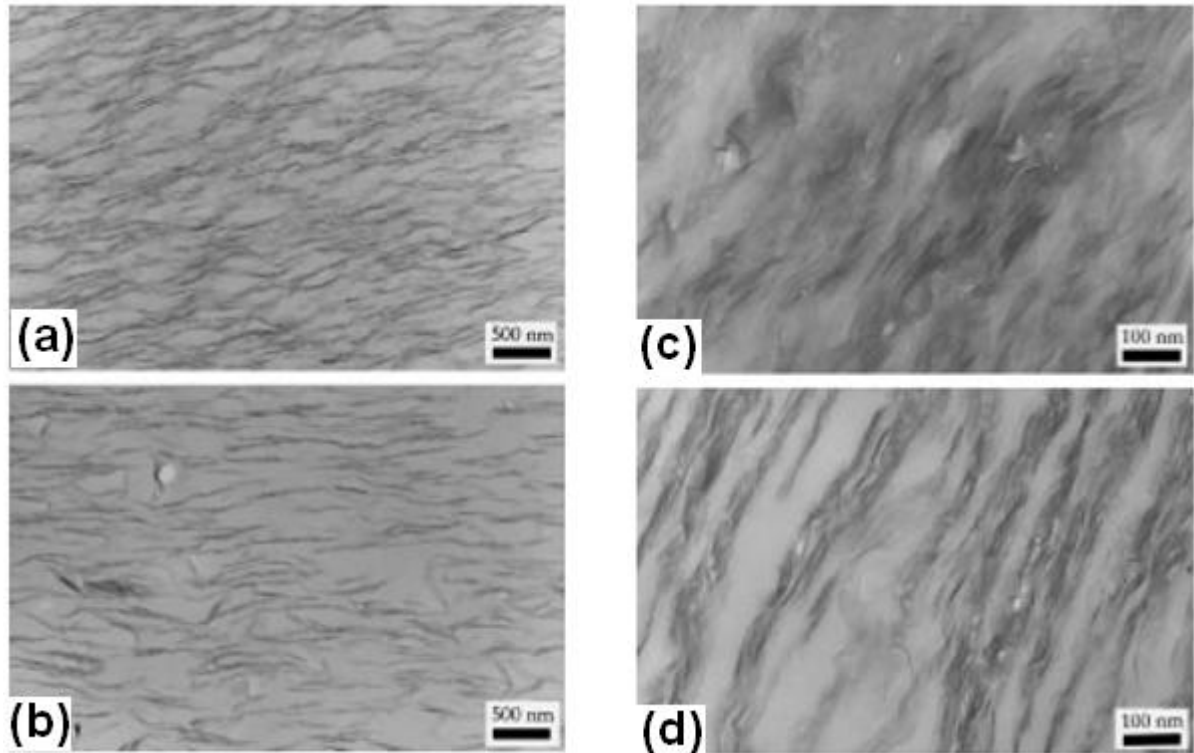


Figura 17: Fotomicrografias de MET do nanocompósito de PMMA /argila (a) polimerizado (b) intercalado no estado fundido contendo 20 pcr de argila (c) polimerizado (d) intercalado no estado fundido contendo 50 pcr de argila

Fonte: (TABTIANG, et al., 2000).

A diferença observada nas estruturas mostradas na Figura 18 está relacionada com as condições de obtenção dos nanocompósitos. No processo indireto (polimerização), a massa molecular aumenta provocando a separação fixa entre as lamelas da argila. Na rota direta (intercalação no estado fundido), as cadeias do polímero vão para o interior das lamelas de argila e os aglomerados de argila são termodinamicamente favorecidos a se arranjamem. Por isso, observa se uma maior orientação nos agregados da argila na rota direta.

Em um outro trabalho, nanocompósitos PMMA-MMT foram produzidos usando a rota de intercalação no estado fundido (KUMAR, et al., 2003). Nesse trabalho, a argila foi tratada com diferentes reagentes: dimetil-benzil amônio (Cloisite 10A-2MBHT), dimetil amônio (Cloisite 20A-2M2HT), metil-di-etanol amônio (Cloisite 25A-MT2EtOH) e dimetil-

2-etilhexil amônio (Cloisite 30B-MHTL8). A Figura 19 mostra a estrutura química desses modificadores quaternários de amônio.

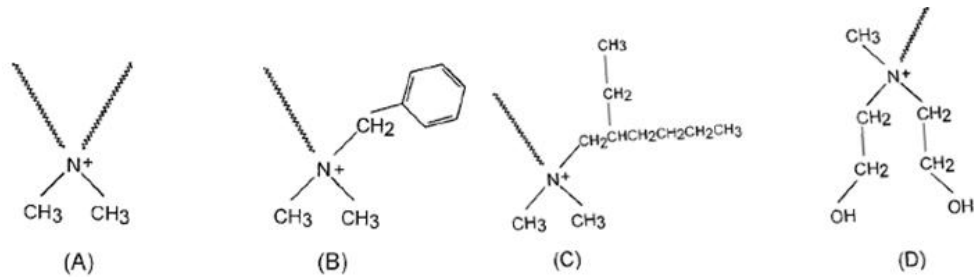


Figura 18: Estrutura química dos modificadores quaternários de amônio: (a) 2M2HT, (b) 2MBHT, (c) 2MHTL8 e (d) MT2EtOH

Fonte: (KUMAR, et al., 2003)

O processamento no estado fundido foi realizado em um misturador interno à 175°C por 30 min. Como resultado, os autores relataram que os íons alquilamônio com relativa polaridade provocaram uma maior extensão de intercalação, com um aumento do espaçamento da ordem de 7-14 Å. Observa-se na fotomicrografia de MET (Figura 20) as camadas empilhadas da argila dispersada na matriz de PMMA.

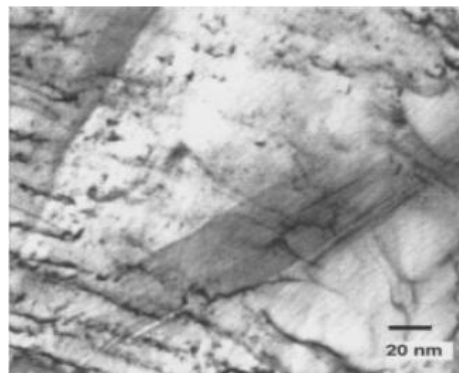


Figura 19: Fotomicrografias de MET do nanocompósito de PMMA modificado com a argila Cloisite 25-A

Fonte: (KUMAR, et al., 2003).

Mesmo considerando que a estrutura morfológica é predominantemente intercalada, a incorporação da argila resultou no aumento da temperatura de degradação do material. No entanto, a Tg dos nanocompósitos reduziu 10°C em relação ao PMMA puro.

No trabalho desenvolvido por Liaw e colaboradores, os autores utilizaram três tipos de PMMA com diferentes valores de massa molar, classificados como baixo, médio e alto. Para facilitar a delaminação das lamelas e promover a entrada de cadeias poliméricas entre essas camadas, foi realizado um tratamento superficial na argila a base de um sal quaternário de amônio, tornando essa argila organofílica (LIAW, et al., 2007).

Para cada polímero, foram utilizados três valores de temperatura de processamento nos elementos de mistura da extrusora dupla rosca (195, 205 e 220°C), com uma velocidade de processamento igual a 200 rpm. Os autores relataram que o nanocompósito produzido com PMMA de mais baixa massa molar, processado a temperaturas menores (195°C e 205°C), obteve um maior espaçamento entre as lamelas e um módulo de armazenamento maior. No entanto, o nanocompósito processado a 205°C obteve melhor estabilidade térmica. Assim, os outros materiais foram processados a 205°C. Com a temperatura definida, os autores produziram os nanocompósitos com os três tipos de PMMA e identificaram que com a adição de argila o módulo de elasticidade aumentou (em tração), mas a resistência mecânica e ao impacto reduziram. Também relataram que a incorporação de argila no PMMA não modificou o comportamento térmico com relação a Tg (determinada por DMA), exceto para o caso do PMMA de menor massa molar. Esse fato foi atribuído à grande formação de estruturas intercaladas causadas pela difusividade da cadeia polimérica.

Outro trabalho que trata do desenvolvimento de nanocompósitos de PMMA/MMT processados por intercalação no estado fundido foi realizado em 2007 por Tiwari e Natarajan. Nesse trabalho, a argila foi tratada com dimetil amônio (Cloisite 20A-2M2HT) e dimetil-2-etilhexil amônio (Cloisite 25A-2MHTL8). O processamento foi realizado em um misturador

interno do tipo HAAKE a 180°C, 60 rpm e 15 min de mistura. Os autores descreveram que houve um aumento no espaçamento entre as lamelas de argila, caracterizado pelo deslocamento dos picos de DRX. Esse resultado pode ser confirmado pela morfologia estrutural identificada nas imagens de MET (Figura 21 e 22) (TIWARI, et al., 2007).

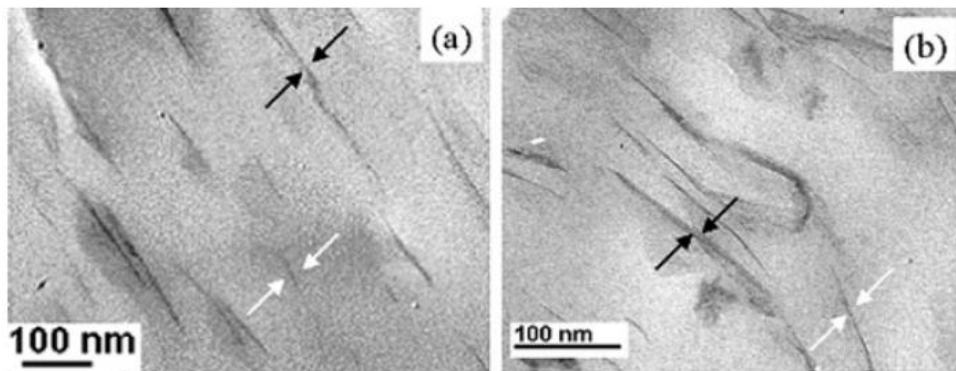


Figura 20: Imagens de MET para os nanocompósitos contendo 2% em massa de argila (a) PMMA-C20A e (b) PMMA-C25A

Fonte: (TIWARI, et al., 2007).

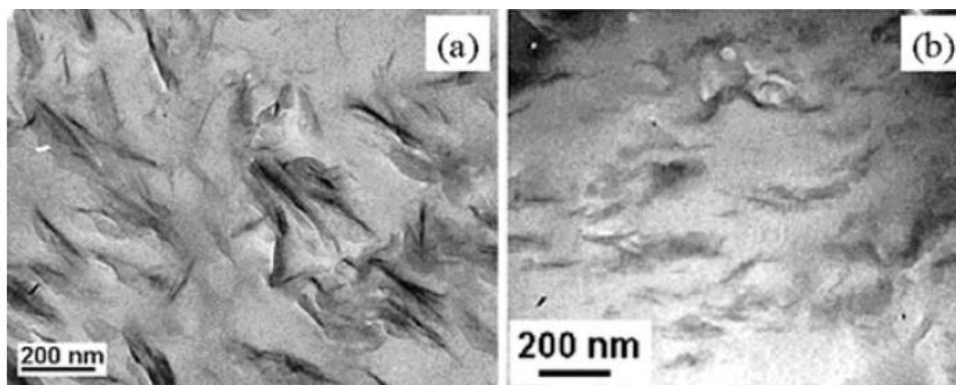


Figura 21: Imagens de MET para os nanocompósitos contendo 10% em massa de argila (a) PMMA-C20A e (b) PMMA-C25A

Fonte: (TIWARI, et al., 2007).

Nas imagens é possível perceber espaçamento entre as lamelas de argila confirmando ser uma estrutura intercalada. Os autores ainda descrevem que a inserção de argila melhora de maneira global a estabilidade térmica, com a Tg dos nanocompósitos sendo apenas ligeiramente maior que a Tg do PMMA puro. Com o aumento da concentração de

nanopartículas de argila, o módulo de elasticidade obtido em tração tende a aumentar. No entanto, a resistência mecânica à tração é prejudicada, exceto para o caso do nanocompósito com 4% em massa PMMA-C20A, que apresentou um pequeno ganho. O ganho em propriedades térmicas e módulo foi mais significativo para o nanocompósito tratado com o amônio quaternário alifático, que é um modificador orgânico com hidrofobicidade relativamente mais baixa.

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento térmico e mecânico e a morfologia de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)/argila tratada com ácido acrílico, obtidos por diferentes rotas de processamento de mistura no estado fundido.

Para isso, foram definidas as seguintes etapas:

- 1) Coleta da argila *in natura* e tratamento de compatibilização com o polímero;
- 2) Processamento dos nanocompósitos em extrusoras monorosca e dupla rosca para avaliar o efeito do processamento na estrutura e propriedades dos materiais;
- 3) Avaliação da estrutura dos materiais por meio de DRX, MET e MEV;
- 4) Caracterização térmica e mecânica dos materiais processados;
- 5) Estudo da relação processamento – estrutura – propriedades dos materiais processados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Argila – comercialmente conhecida como Bofe, fornecida na forma *in natural* (retirada da jazida sem processamento), pela empresa BENTONISA, localizada na cidade de Boa Vista/PB;
- Peróxido de hidrogênio, 30 %, marca VETEC;
- Hidróxido de Amônia P.A. marca VETEC;
- Ácido Acrílico P.A., marca VETEC;
- Álcool Etílico P.A., marca VETEC;
- Acetona P.A., marca VETEC;
- PMMA – Comercialmente chamado de ACRIGEL, foi doado pela UNIGEL Plásticos S/A. O material possui código de referência DH-ECL, lote 8811028, na forma de pó, foi recolhido e enviado após a etapa de polimerização em emulsão, sem a adição de estabilizantes.

4.2 Equipamentos

Para a caracterização experimental do material estudado, nas diversas concentrações, foram utilizados os seguintes equipamentos.

- Difratorômetro de Raios-X;
- Analisador Termogravimétrico;
- Calorímetro Diferencial Exploratório;
- Microscópio Eletrônico de Varredura;
- Microscópio Eletrônico de Transmissão;
- Máquina Universal de Ensaio;
- Máquina de Impacto

- Máquina de HDT e VICAT

4.3 Metodologia

A etapa de desenvolvimento do trabalho seguiu-se como apresentado no fluxograma mostrado na Figura 23.

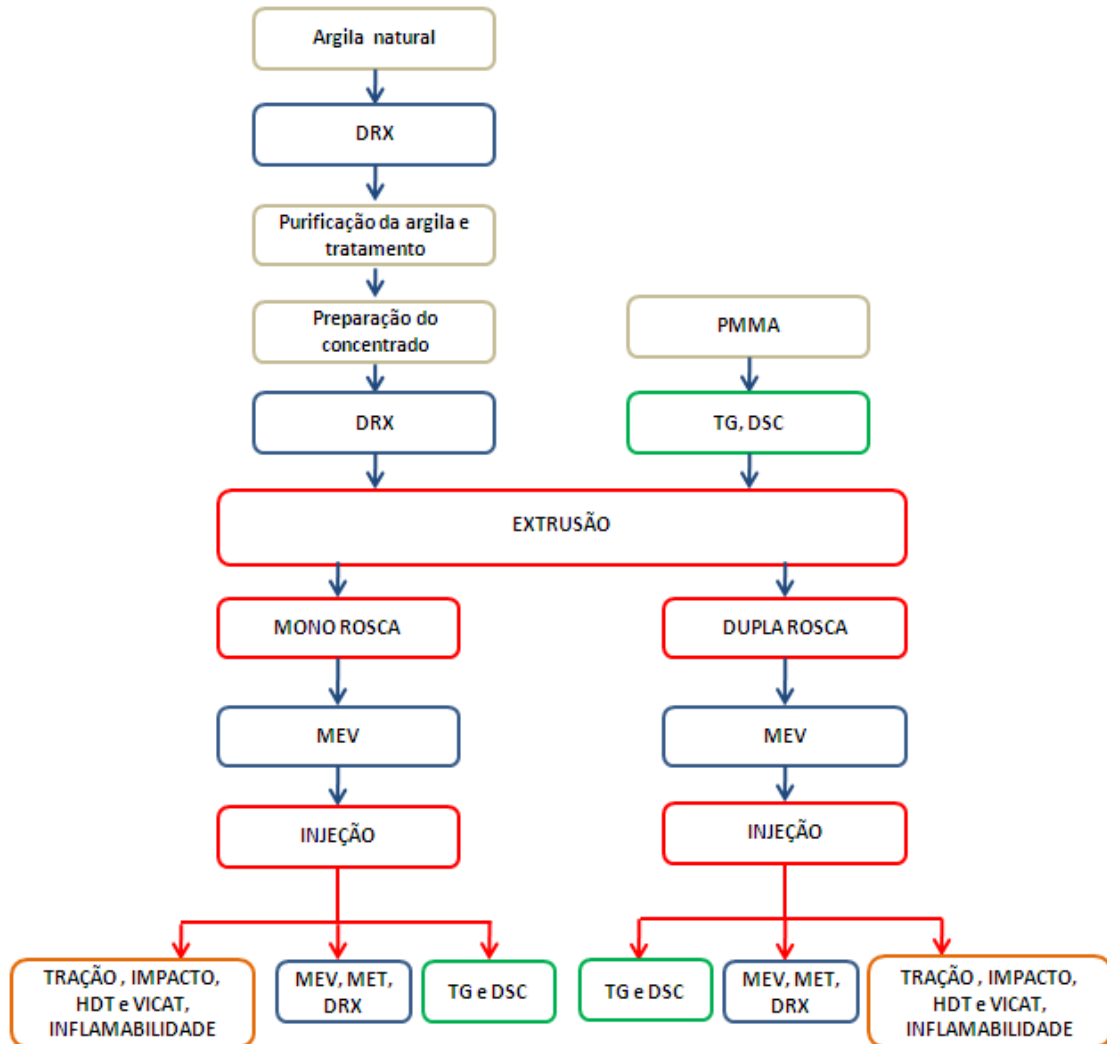


Figura 22: Fluxograma de preparação dos nanocompósitos e caracterizações realizadas.

4.3.1 Caracterização dos materiais

Inicialmente foi realizada a caracterização por difração de raios-X na argila natural para identificar a distância interlamelar antes do tratamento. Análises por termogravimetria

(TG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram também realizadas no polímero puro para identificar a temperatura de processamento.

4.3.2 Purificação da argila

Na etapa para a limpeza da argila montmorilonita (MMT), foram dispersados em um recipiente um total de 2 kg de argila (*in natura*) à uma concentração de 50 g/L de água destilada, misturado inicialmente em pequenas porções de 1,5 L em um liquidificador por 1 min. Em seguida, a mistura foi agitada por 24 h com uma bomba submersa. Depois foi adicionado 1 L de peróxido de hidrogênio à 30% para a oxidação da matéria orgânica e a mistura foi agitada por mais 120 h. Após as 120 h, foi acrescentado o hidróxido de amônia a uma concentração de 0,10 mol/L e agitado por 48 h, para a deflocular a argila melhorando a dispersão da mesma resultando em um pH 10. Para compatibilizar a argila com o polímero, foi adicionado o ácido acrílico, à uma concentração de 0,10 mol/L e agitado por 48 h.

Passadas as 48 h de agitação, a solução foi filtrada para a retirada do excesso de água. Para retirar o excesso de água da argila mesmo após a filtração, a massa resultante foi batida com 15 L de Álcool Etilico em um liquidificador e deixada por 24 horas, para posterior filtração. Depois da segunda filtração, a massa foi novamente batida com a mesma quantidade de álcool e, após 24 h foi filtrada, resultando em uma massa com uma concentração de 20% de argila, que foi separada em um recipiente com tampa.

4.3.3 Preparação do concentrado

Inicialmente, foi preparado um concentrado contendo 50% de argila, por meio da solubilização do PMMA em acetona. Em um recipiente de vidro (cor âmbar) foi colocado 350 ml de Acetona P.A. e acrescentado 25 g de PMMA. Após 72 h ocorreu a completa solubilização do PMMA. Em seguida, foi adicionado em um misturador de alta velocidade

MARCONI MA147 - 500 W e 27.000 rpm - a solução de PMMA junto com 125 g da massa de argila (20% de argila e 80% álcool), sendo realizada a mistura em dois tempos de 5 min na velocidade máxima, com um intervalo de 10 min entre os tempos de mistura, resultando em um líquido viscoso. Após a mistura por 10 min, a solução (PMMA dissolvido e misturado com a argila) foi colocada em uma placa de vidro para a secagem em uma estufa com circulação de ar TECNAL TE 394/I à 60°C, por 12 horas. Após a evaporação do solvente o concentrado foi retirado da placa, moído em um liquidificador e passado em uma peneira de 100 mesh, para facilitar a mistura antes da extrusão.

4.3.4 Extrusão

Antes da extrusão o concentrado PMMA/MMT (50/50) e o PMMA puro passaram por uma etapa de secagem em uma estufa a vácuo por 24 h a 70°C.

O processamento dos nanocompósitos foi realizado por meio duas de rotas: extrusão monorosca e extrusão dupla rosca. Para realizar a caracterização dos nanocompósitos e do PMMA puro foi realizada a injeção de todos os materiais após a etapa de extrusão.

Antes do início da etapa de processamento por extrusão foram realizadas análises por TG e DSC do PMMA puro como recebido da indústria. As análises forneceram os dados de temperatura de transição vítrea (T_g) determinada por DSC e temperatura de *onset* determinada por TG, respectivamente de 110°C e 309°C. Esses parâmetros fornecem dados para a determinação da temperatura de processamento que deve estar acima da transição vítrea e abaixo da temperatura de *onset*. Para polímeros amorfos, a temperatura de crítica de fluxo equivale à temperatura de mudança de forma, que é definida por (LEE, et al., 1999):

Assim, a faixa de temperatura selecionada para o processamento foi entre 220°C e 240°C, que oferece uma viscosidade razoável para promover a mistura e está 60°C abaixo da temperatura de *onset*.

Durante a etapa de processamento na extrusora monorosca, observou-se que em virtude do PMMA utilizado não apresentar características de possuir propriedades anti-elasticidade estática, o processamento se deu com um fluxo não estável em virtude da extrusora monorosca sempre trabalhar com o barril cheio. Dessa forma, como o material fica sempre em contato com a rosca (Figura 24 – região circulada), a eletricidade estática dificultava o movimento para as zonas subseqüentes.

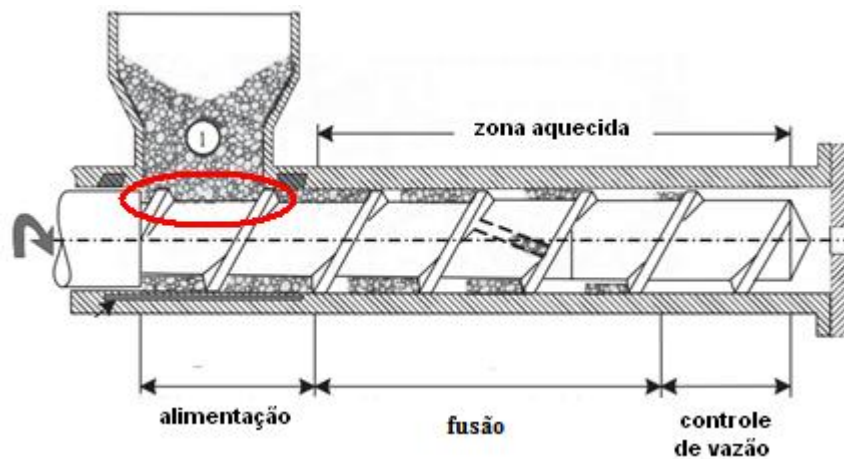


Figura 234: Desenho esquemático da extrusora monorosca.

A adição de mais de 3% de argila permitiu que o fluxo fosse estabilizado e o processamento dos nanocompósitos ocorreu sem problemas. Por esse motivo, não foi realizado o processamento com 1% de argila.

Para o caso dos nanocompósitos processados na dupla rosca, não ocorreram problemas de dosagem do material e fluxo.

4.3.4.1 Extrusora Monorosca

Utilizando uma micro extrusora monorosca simples AX PLÁSTICOS AX 16LD26, com diâmetro do barril 16 mm L/d de 26, com 3 zonas de aquecimento, foram extrudadas as formulações de PMMA puro e com 3%, 5% e 8% em massa de argila. O perfil de temperatura utilizado foi de 210 °C na zona de alimentação e 220 °C nas zonas de compressão, dosagem e na matriz. A velocidade de rotação da rosca foi de 60 rpm. A configuração do perfil da rosca apresenta um elemento de cisalhamento e mistura do tipo maddock, que proporciona uma eficiência de mistura, como mostra a Figura 25.

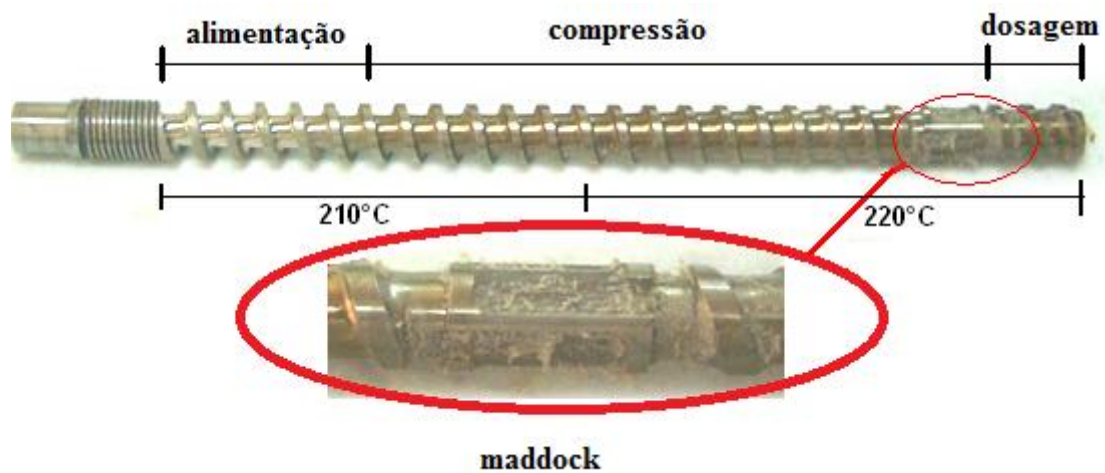


Figura 24: Perfil de rosca da extrusora monorosca com indicação de cada zona de mistura.

A Tabela 2 apresenta as concentrações dos materiais processados por extrusão com monorosca.

Tabela 2: Concentrações dos materiais processados por extrusão com monorosca.

Material	Concentração(%)	Código
PMMA puro	100	M-P
PMMA/Argila	97/3	M-3
PMMA/Argila	95/5	M-5
PMMA/Argila	92/8	M-8

4.3.4.2 Extrusora Dupla Rosca

As formulações dos nanocompósitos com 1, 3, 5 e 8% em massa de argila e o PMMA puro foram processadas em uma extrusora de dupla rosca co-rotacional ($d = 19 \text{ mm}$ e $L/D = 25$) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC, usando um perfil de temperatura de 180°C na zona de alimentação e $200/210/220^\circ\text{C}$ nas zonas subsequentes e 210°C , com uma velocidade de 140 rpm (rosca) e taxa de alimentação de 1 kg/h, com o torque permanecendo entre 65 e 80%. A Figura 26 apresenta o perfil de temperatura e de rosca utilizado para o processamento.

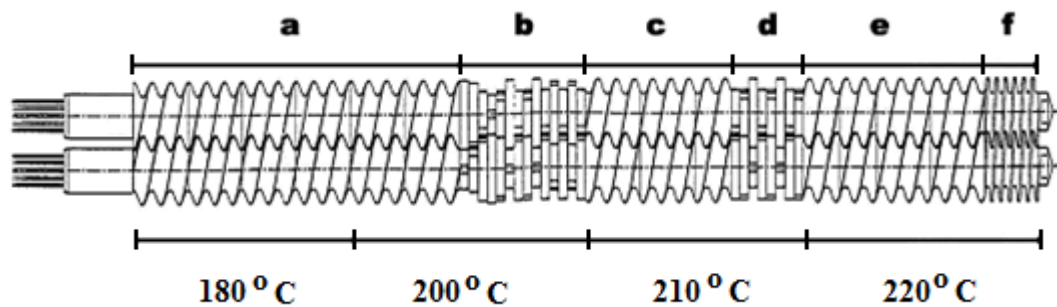


Figura 25: Perfil temperatura e de rosca utilizada com indicação de cada zona de mistura (a) Fusão e transporte, (b) malaxagem, (c) transporte, (d) malaxagem, (e) transporte e (f) compactação

A Tabela 3 apresenta as concentrações dos materiais processados por extrusão com dupla rosca.

Tabela 3: Concentrações dos materiais processados por extrusão com dupla rosca.

Material	Concentração(%)	Código
PMMA puro	100	D-P
PMMA/Argila	100/1	D-1
PMMA/Argila	97/3	D-3
PMMA/Argila	95/5	D-5
PMMA/Argila	92/8	D-8

4.3.5 Injeção

Para a caracterização dos nanocompósitos e do polímero puro, os materiais foram moldados por injeção utilizando uma injetora Battenfeld modelo 35T, com perfil de temperatura de 210°C na zona de alimentação, 220°C e 230°C nas zonas subsequentes. A temperatura do molde foi de 50°C.

4.4 Caracterização da argila e dos nanocompósitos

Difração de Raios-X – DRX

As análises no difratômetro de Raios-X foram realizadas com um equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, operando a 30kV, 30 mA a uma velocidade de 0,5°/min. A varredura do ângulo 2θ se deu a partir de 3° até 40° na temperatura ambiente, utilizando a radiação de Cu ($K\alpha$) como fonte de Raios-X, com comprimento de onda de 0,15418nm. A difração de Raios-X é a técnica mais empregada para avaliar o espaçamento entre as lamelas de argila em virtude da facilidade de preparação da amostra, o baixo custo de preparação, e o tempo reduzido de análise.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após o processamento por extrusão, amostras dos nanocompósitos de todas as concentrações foram retiradas, resfriadas em nitrogênio líquido e, posteriormente crio-fraturadas. As amostras foram posicionadas no porta amostras do MEV e em seguida metalizadas com ouro. As morfologias dos nanocompósitos foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30FEG. Foi utilizado uma tensão no feixe de 5 kV e uma distância de trabalho (WD) entre 10 e 15. O tipo de detector utilizado foi o SE, pois este proporciona imagens com excelente qualidade e é possível de se utilizar com uma tensão no feixe baixa, o que não causa degradação na amostra.

Foi realizada a análise por BSE, com uma tensão de 25 kV. Essa análise fornece um contraste químico dos materiais e possibilita detectar a existência de contaminação. Porém, devido a alta tensão, a matriz polimérica se degrada com a permanência do feixe durante a varredura. Assim, essa análise foi realizada apenas para a composição de 3% do processado na dupla rosca.

Para a análise dois materiais após a injeção foram utilizados os mesmos procedimentos (amostra fraturada, detector SE, WD entre 10 e 15), no entanto, foram analisadas as superfícies de fratura do polímero puro e dos nanocompósitos.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização dos nanocompósitos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada após o processamento por injeção. Dessa maneira, as amostras para MET foram retiradas de corpos-de-prova de flexão do tipo ASTM.

No centro do corpo-de-prova de flexão foi retirada a amostra para desbaste e redução da área. Esse processo de desbaste é conhecido como *trimming*. Após o *trimming*, realizado em um micrótomo, as amostras ficaram com uma ponta trapezoidal para facilitar a distribuição de tensão durante a etapa seguinte, que é o corte de amostras com espessura de 30 nm. Esse processo é denominado de ultramicrotomia. O mesmo foi realizado em um ultramicrotomo Leica, modelo Reichert Ultra S, usando uma faca de diamante com ângulo de 45° da marca Diatome. Os cortes foram realizados à temperatura ambiente, com velocidade de corte de 0,2 mm/s e espessura de corte de 30 nm.

As análises de MET das amostras ultramicrotomadas foram realizadas em um equipamento Philips, modelo CM 120, com uma tensão de 120 kV, obedecendo os mesmos aumentos para todas as amostras de nanocompósitos.

Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A técnica de DSC foi utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea do PMMA puro e dos nanocompósitos. Em virtude do PMMA ser um polímero amorfo, o mesmo não apresenta outras transições.

As amostras dos nanocompósitos foram retiradas do centro de um corpo-de-prova de flexão após a injeção e, em seguida, encapsuladas e seladas. A amostra foi inserida na câmara calorimétrica e aquecida a uma razão de temperatura de 10°C/min de 25°C até 200°C, sob fluxo constante de nitrogênio. Foi utilizado um equipamento da marca TA modelo DSC Q100.

Termogravimetria (TG)

A técnica de termogravimetria (TG) foi realizada para determinar a temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos e do PMMA. A análise foi realizada em um equipamento da marca TA modelo TGA Q500, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, partindo-se da temperatura ambiente de aproximadamente 25°C até 600°C sob atmosfera de ar sintético. As amostras dos nanocompósitos e polímero puro foram retiradas do centro de um corpo de prova de tração após a injeção.

Tração

Para avaliar o efeito da adição da argila nas propriedades mecânicas do nanocompósito, foram realizados ensaios de tração em uma máquina universal de tração modelo Instron 5569 equipada com uma célula de carga de 5 kN. Os ensaios foram realizados utilizando a Norma ASTM D638-09, com a velocidade de deslocamento e aplicação da carga de 5mm/min, e utilizando o modelo de corpo-de-prova do tipo I. Para o cálculo do módulo de elasticidade e deformação máxima foi utilizado um extensômetro ótico.

Impacto Izod

Para avaliar o efeito das nanopartículas de argila sobre a matriz de PMMA com relação a um ganho ou redução da tenacidade sob impacto, foi realizado o ensaio de impacto Izod, utilizando um equipamento da marca CEAST modelo RESIL seguindo a norma ASTM D256-08 . Foi realizado um entalhe com 45° e aproximadamente 2,5mm de profundidade conforme a norma. O pêndulo utilizado foi de 2 Joules.

HDT e VICAT

O ensaio de HDT foi realizado para determinar a temperatura de distorção térmica do material. Utilizando a Norma ASTM D648-07, a técnica permite que possam ser aplicados dois valores de tensão (0,455 MPa ou 1,82 MPa) para uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

Para a determinação da temperatura de distorção térmica foi utilizada uma tensão de 1,82 MPa e uma razão de aquecimento de 2°C/min. A amostra foi posicionada entre os apoios de 100 mm na forma recomendada pela norma.

A temperatura de amolecimento VICAT foi efetuada para determinar a temperatura na qual uma ponta circular de seção plana igual a 1 mm² penetra no material por 1 mm. A Norma ASTM D1525-09 permite que o teste possa ser realizado aplicando-se uma razão de temperatura de 50°C/h ou 120°C/h com uma carga de 50 N ou 10N da agulha sobre a amostra.

Para a determinação da temperatura de amolecimento VICAT foi utilizado uma taxa de aquecimento de 50°C/min e uma carga de 50 N.

Os ensaios de HDT e VICAT foram realizados usando-se um equipamento da marca CEAST modelo HDT6VICAT P/N 6911.000.

Inflamabilidade

Baseado na Norma ASTM D-635 foram utilizados 5 corpos-de-prova com as seguintes dimensões nominais: 125mm de comprimento, 13mm de largura e espessura de 3,0mm.

Foram realizadas duas marcações na amostra consistindo de duas linhas perpendiculares ao eixo longitudinal do corpo-de-prova: uma a 25 mm e outra a 100 mm medidos da extremidade a ser queimada.

A chama foi aplicada durante 30 s. Após este tempo a chama foi removida. O tempo em que a chama atingiu a marca de 75 mm foi anotado. Assim, considerando o comprimento de queima igual a 75 mm, a taxa de queima linear “V”, em milímetros por minuto, para cada corpo de prova foi calculada, através da seguinte equação:

$$V = 60 L/t$$

Onde: V= Taxa de queima linear em mm/minuto; L = comprimento danificado no corpo de prova (75mm); t = tempo em segundos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são descritos os resultados obtidos com as técnicas utilizadas para avaliar as propriedades e morfologia dos nanocompósitos e do PMMA puro.

5.1 DRX

A avaliação do grau de intercalação das lamelas da argila pelas cadeias do PMMA foi realizada através de DRX. A Figura 28 apresenta as curvas de difração de raios X da argila natural, e do concentrado preparado na concentração 50/50 (PMMA/argila).

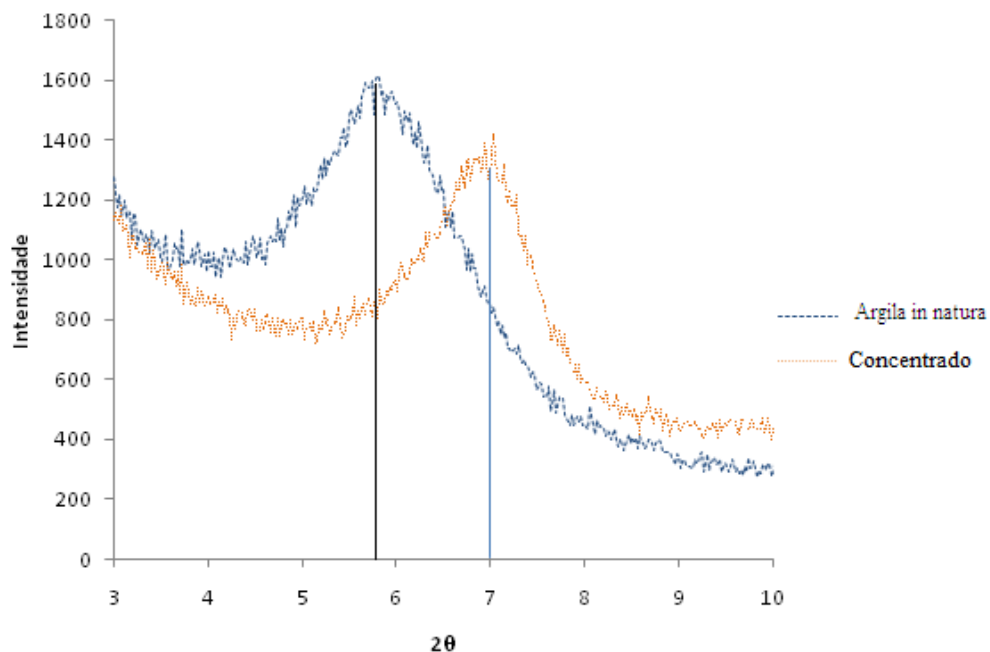


Figura 26: Difratograma de Raios-X da argila natural e do concentrado

Avaliando o resultado de DRX da argila e do concentrado, percebe-se que houve uma aproximação das lamelas no concentrado, pois o pico de DRX foi deslocado para a direita. Os valores da distância interlamelar obtidos pela equação de que descreve a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), são de 7,62 Å para a argila pura e 6,31 Å para o concentrado. Esse deslocamento do pico pode ser atribuído à influência do baixo valor de concentração do tratamento ácido, que deslocou os íons trocáveis e aumentou a interação entre as lamelas de argila.

O efeito da temperatura de processamento sobre o concentrado PMMA/argila foi avaliado por DRX, como mostra a Figura 28. O concentrado foi tratado termicamente a 240°C por 5 min em um forno e em seguida foi realizado o DRX. Na Figura 28 observa-se que não ocorreu o deslocamento do pico, que permanece próximo de 7°. Esse fato mostra que a temperatura de extrusão não causou aumento e nem diminuição da distância interlamelar no concentrado.

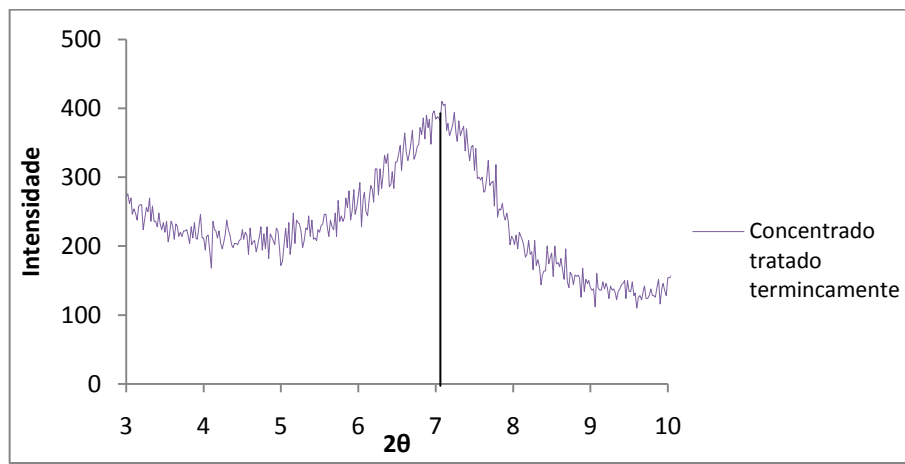


Figura 27: Difratograma de Raios-X do concentrado tratado termicamente.

Nas Figuras 29 e 30 são mostrados os DRX dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção. Avaliando os gráficos é possível perceber que houve um deslocamento dos picos para um ângulo 2θ próximo de 7,2°, o que indica que o aquecimento gerado pelo processamento (extrusão e injeção) causou uma pequena diminuição no espaçamento interlamelar.

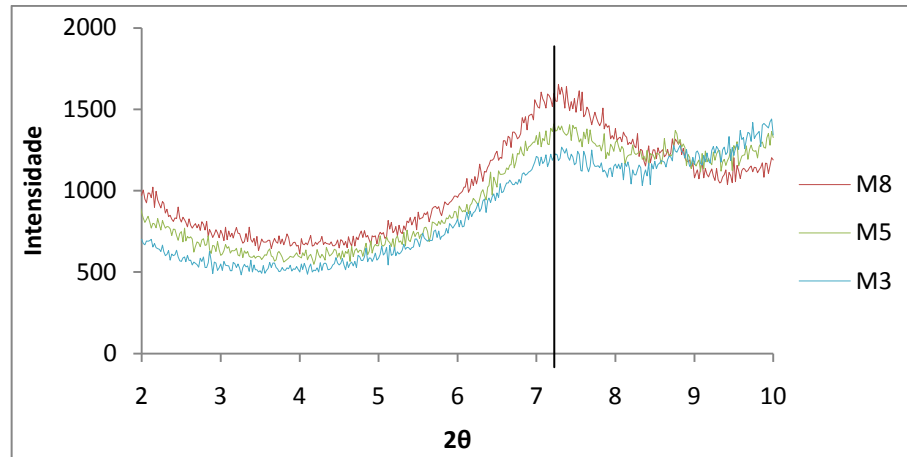


Figura 28: Difratograma de Raios-X dos nanocompósitos processados por monorosca.

Na Figura 29 observa-se a presença dos picos com intensidades próximas, para as três concentrações (M3, M5, M8), indicando que a variação da concentração oferece um pequeno efeito na intensidade do pico de DRX. A intensidade pode ser influenciada pela densidade de aglomerados.

Na Figura 30 observa-se os difratogramas de raios-X para os nanocompósitos processados por dupla rosca.

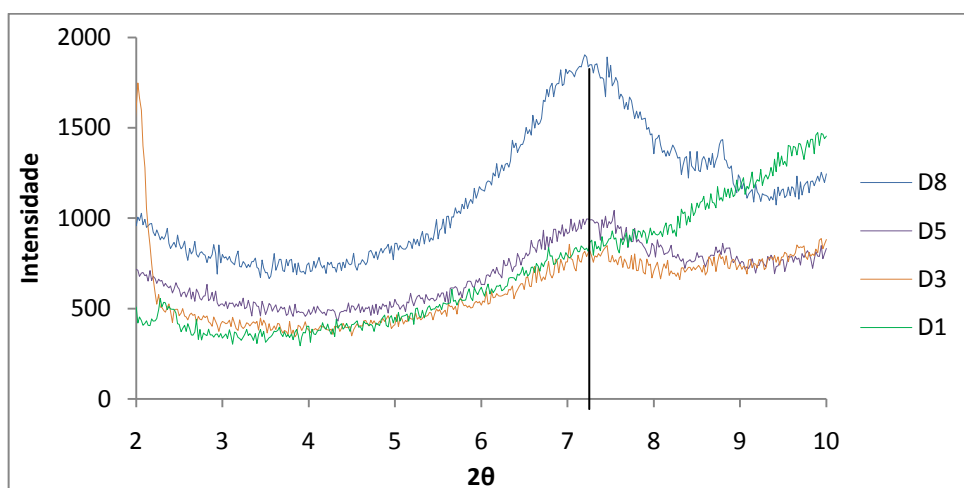


Figura 29: Difratograma de Raios-X dos nanocompósitos processados por dupla rosca

Comparando-se os DRX dos nanocompósitos processados por monorosca para as concentrações 3% e 5% com os nanocompósitos processados por dupla rosca para as mesmas concentrações, observa-se que a intensidade dos picos de DRX para os materiais processados por dupla rosca apresentam valores menores. Esse fato pode ser explicado em função da mistura por dupla rosca ter sido mais eficiente que por mono rosca, uma vez que a mesma proporciona um maior cisalhamento. Esse cisalhamento pode ter reduzido a presença de aglomerados maiores homogeneizando o material. Para a concentração de 1% em massa de argila (D1), o pico desaparece completamente, devido a baixa quantidade de argila e provavelmente sua maior dispersão na matriz.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar o efeito de mistura gerado pela extrusão, foram realizadas análises de MEV nos nanocompósitos obtidos pela técnica de intercalação no estado fundido. Dessa maneira, após a extrusão dos materiais, amostras foram retiradas, como descrito no procedimento experimental.

As imagens mostradas na Figura 31 apresentam a superfície de fratura do nanocompósito extrudado em dupla rosca na concentração de 1% em massa de argila. A partir da análise das imagens observa-se a presença de aglomerados (região circulada). Outro ponto observado foi a presença de minerais acessórios (quartzo) na argila, como mostra a seta indicada na Figura 31(a) e (b).

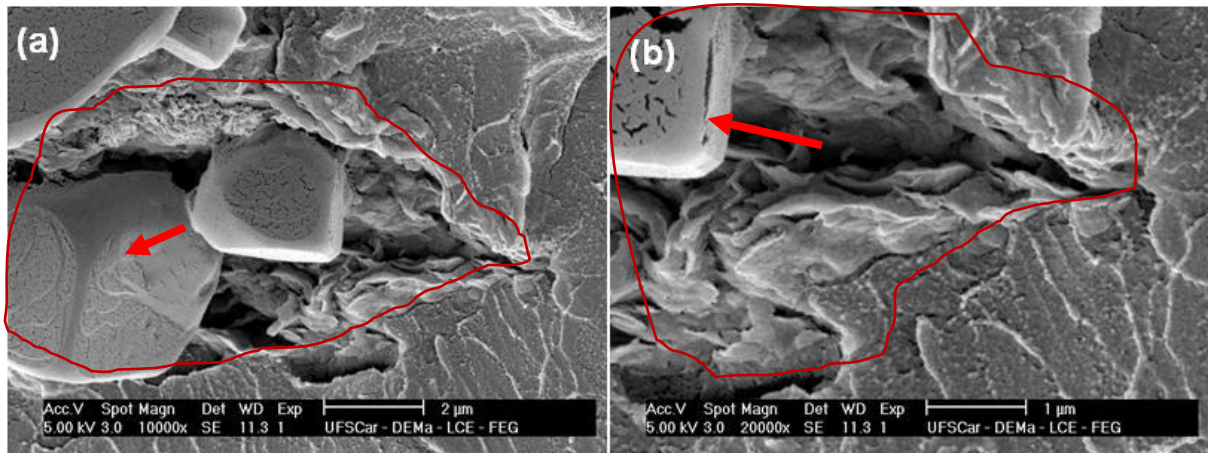


Figura 30: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PMMA/argila extrudado por dupla rosca contendo 1% de argila

Nas imagens mostradas na Figura 32, são apresentadas as superfícies de fratura dos nanocompósitos obtidos por extrusão com monorosca e dupla rosca para a concentração de 3% em massa de argila. Avaliando-se as imagens, identifica-se a presença de aglomerados e indícios de contaminação, como mostrado para o nanocompósito contendo 1% de argila processado por dupla rosca. Comparando-se as imagens do nanocompósito processado por monorosca Figura 32 (a) e (b) com o nanocompósito por processado por dupla rosca Figura 32 (c) e (d), observa-se a presença de minerais acessórios (seta) para o material processado por monorosca, e uma maior presença de vazios nos aglomerados de argila do material processado por dupla rosca.

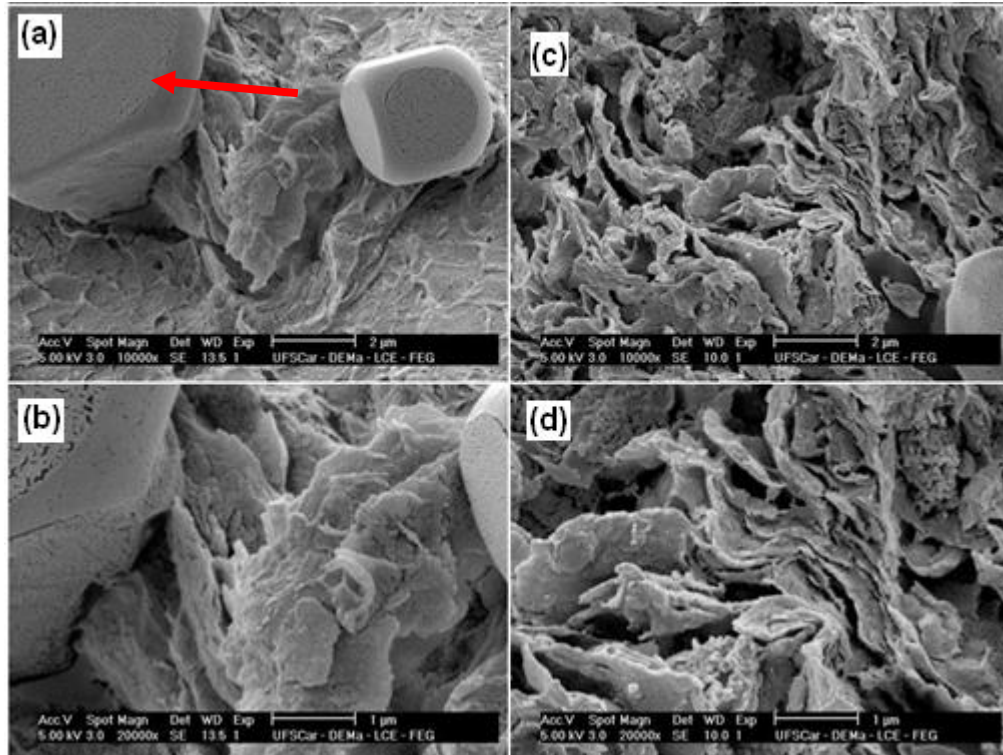


Figura 31: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado por (a), (b) monorosca e (c), (d) dupla rosca contendo 3% de argila

Na Figura 33 são mostradas as imagens das superfícies de fratura dos nanocompósitos obtido por extrusão com monorosca (Figura 33 a, b) e dupla rosca (Figura 33 c, d) para a concentração de 5% em massa de argila. Analisando-se as imagens, identifica-se a presença de aglomerados e indícios de contaminação por minerais acessórios (indicado nas setas), como mostrado nas concentrações de 1% e 3%.

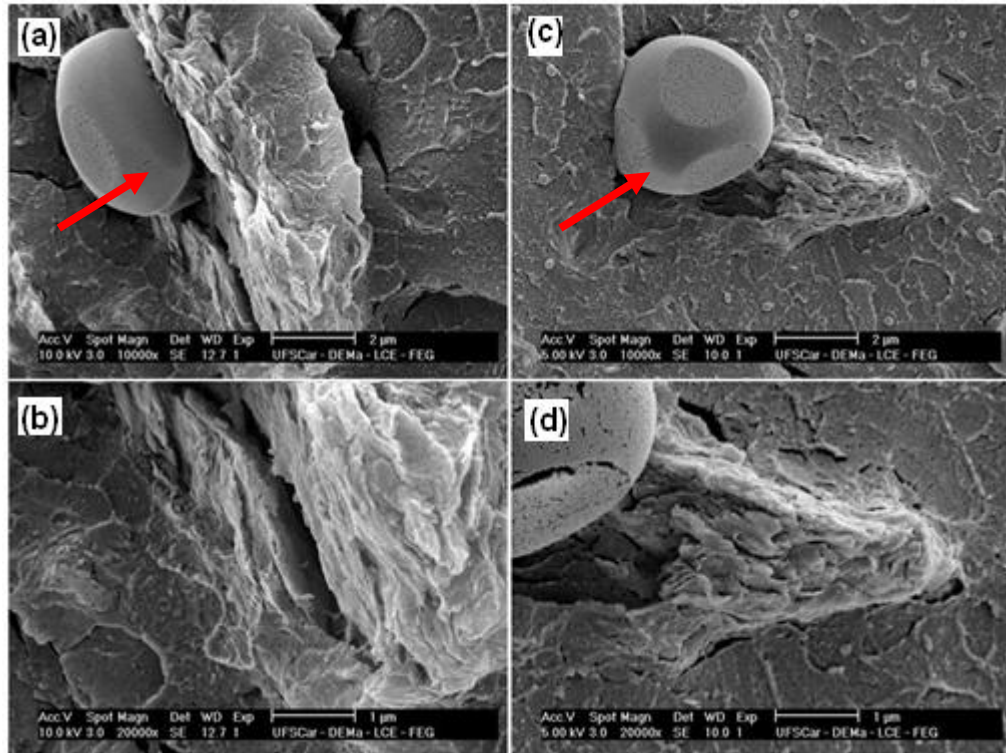


Figura 32: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado por (a) e (b) monorosca e (c) e (d) dupla rosca, contendo 5% de argila.

As imagens apresentadas na Figura 34 mostram as superfícies de fratura dos nanocompósitos obtidos por extrusão com monorosca (Figura 34 (a) e (b)) e dupla rosca (Figura 34 (c) e (d)) para a concentração de 8% em massa de argila. Avaliando-se as imagens, identifica-se a presença aglomerados e de indícios de contaminação (indicado nas setas) como para os casos dos nanocompósitos de 1%, 3% e 5% mostrados nas figuras anteriores.

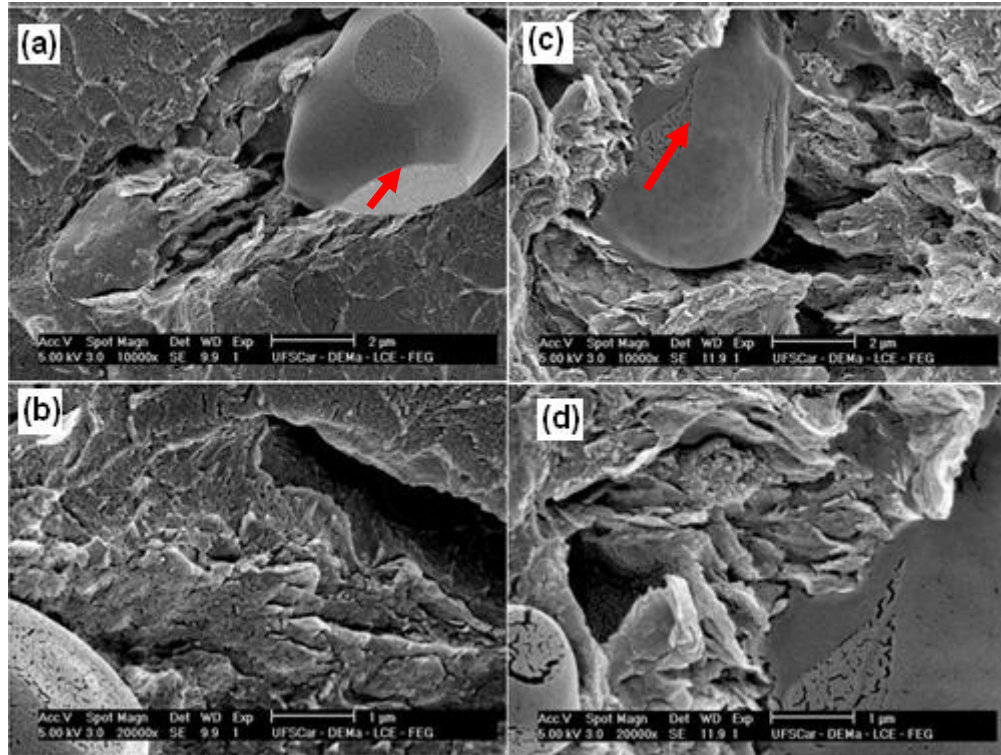


Figura 33: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado por (a), (b) monorosca e (c), (d) dupla rosca, contendo 8% de argila

Foi ainda realizada uma análise por BSE, que fornece uma diferença no contraste químico entre materiais com peso atômico diferente. Na Figura 35 é mostrada a superfície de fratura do nanocompósito obtido por extrusão com monorosca e 3% em massa de argila. Avaliando-se a imagem, pode-se verificar a existência de contaminação, que pela geometria fornece indícios de que seja quartzo, um mineral acessório contido em algumas argilas.

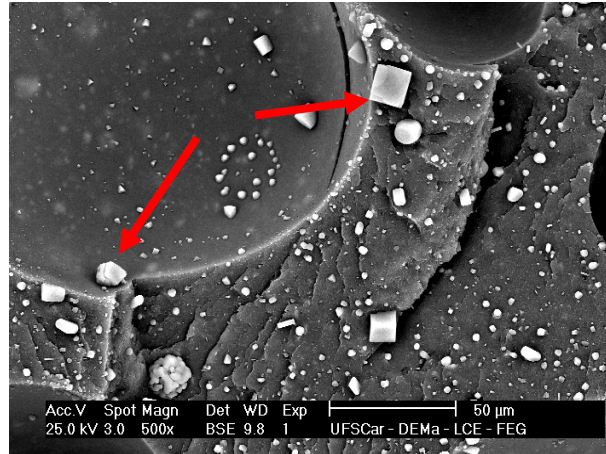


Figura 34: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila extrudado contendo 3% em massa de argila, usando BSE

Após a análise da estrutura morfológica do material extrudado por monorosca e dupla rosca, foi feita uma análise da estrutura do material injetado. Uma vez que esse material passou por mais uma etapa de cisalhamento, essa análise foi realizada para verificar a contribuição da etapa de injeção para redução dos aglomerados e melhor distribuição das lamelas de argila.

Como etapa inicial da caracterização do material injetado, foi analisada a superfície de fratura do material puro, processado por monorosca e por dupla rosca, com posterior injeção. Na Figura 36 observa-se a superfície de fratura desses materiais. Nessas imagens, observa-se a presença de contaminantes (indicado nas setas) que foram absorvidos durante a etapa de processamento por injeção. Isso ocorre devido à presença de contaminantes no equipamento, uma vez que o mesmo é utilizado para o processamento de compósitos com cargas do tipo talco. No entanto, a limpeza por completa do equipamento exige a retirada da rosca e limpeza total do barril. Para isso, seria necessário desmontar o equipamento a cada etapa processamento.

Um fato que reforça a hipótese de que houve contaminação do polímero durante a injeção é que, antes da extrusão do PMMA puro na monorosca a mesma foi desmontada e limpa.

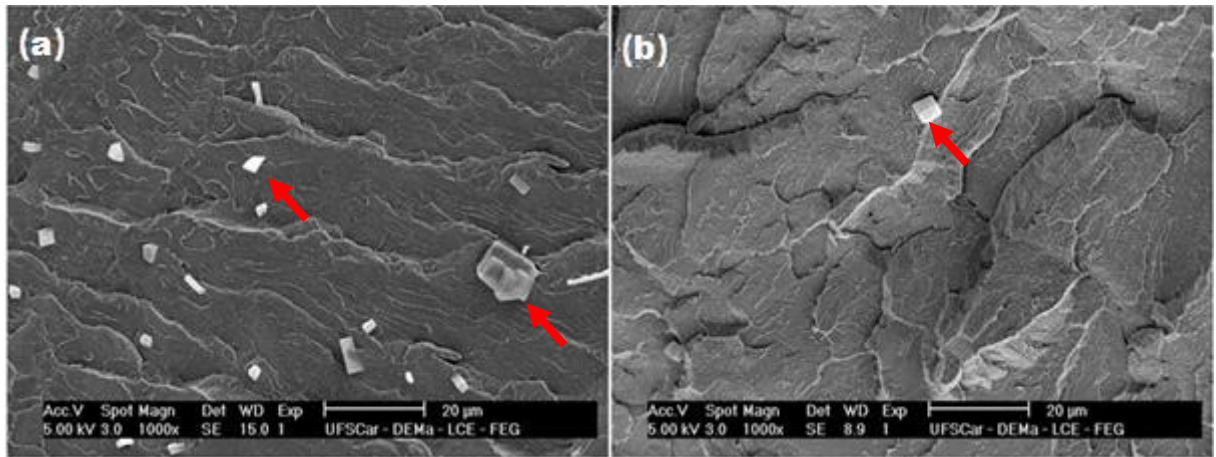


Figura 35: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura do PMMA puro processado por (a) monorosca e (b) dupla rosca, e injetado posteriormente.

Nas imagens mostradas na Figura 37 observa-se a superfície de fratura do nanocompósito PMMA/argila com 1% em massa de argila, processado por extrusão com dupla rosca (Figura 37 (a) e (b)) e com posterior injeção.

Analisando-se as imagens, verifica-se a presença de contaminantes (indicados pelas setas) como mostrado nas imagens dos nanocompósitos obtidas após extrusão (Figuras 31 à 35) e também de aglomerados (região circulada). No entanto os aglomerados apresentam tamanho reduzido, uma vez que o material passou por mais uma etapa de processamento.

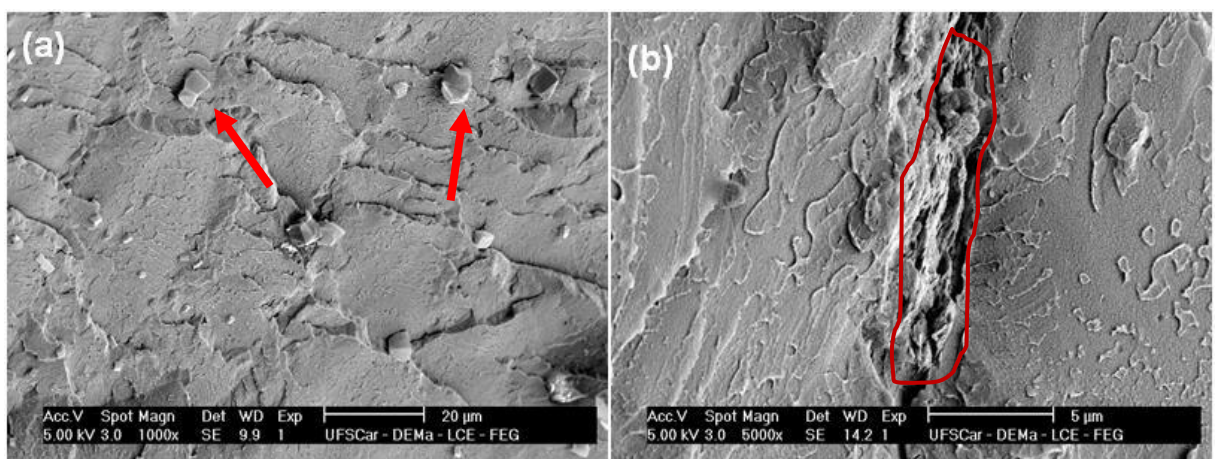


Figura 36: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PMMA/argila contendo 1% em massa de argila processado por (a) e (b) dupla rosca e injetado posteriormente.

As morfologias dos nanocompósitos contendo 3% de argila, processados por extrusão com monorosca (Figura 38 (a) e (b)) e com dupla rosca (Figura 38 (c) e (d)), com posterior injeção são, mostradas a seguir pela Figura 38. Nessas imagens observa-se a presença de prováveis contaminantes, que são minerais acessórios, pontos indicados pelas setas, e também a presença de aglomerados (região circulada). Em virtude dos nanocompósitos terem passado por mais uma etapa de cisalhamento (injeção) houve uma diminuição de tamanho desses aglomerados.

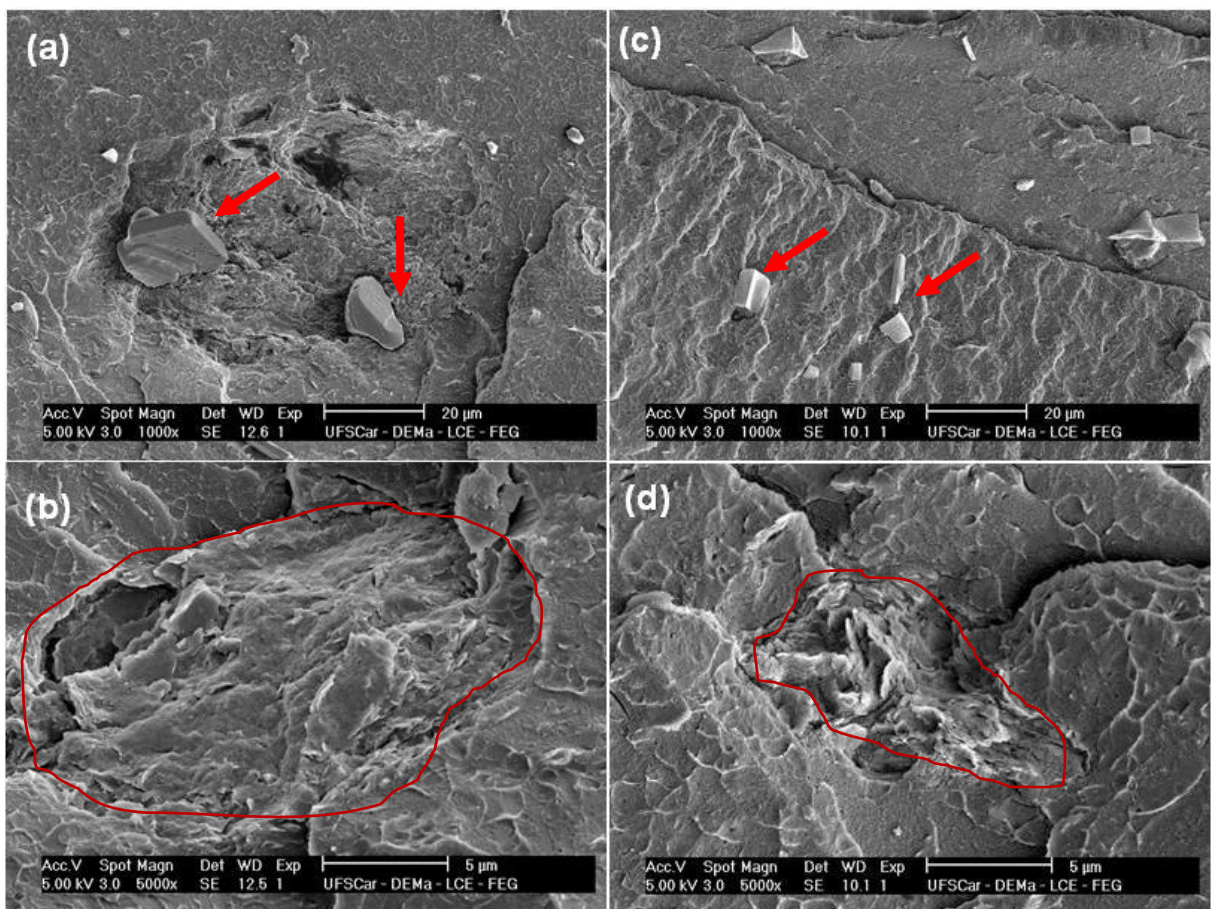


Figura 37: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura do nanocompósito PMMA/argila contendo 3% em massa de argila processado por (a), (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca e injetados posteriormente.

Para os nanocompósitos contendo 5% e 8% em massa de argila, as superfícies de fratura são mostradas pelas Figuras 39 e 40. Nestas figuras, a estrutura do nanocompósito processado por monorosca é mostrada nas imagens (a) e (b), e para o nanocompósito

processado por dupla rosca é mostrada pelas imagens (c) e (d). Obedecendo mesmo padrão das imagens dos nanocompósitos contendo 1% e 3% em massa de argila, as imagens apresentam aglomerados menores e uma provável contaminação por quartzo como indicado na região circulada e pelas setas respectivamente.

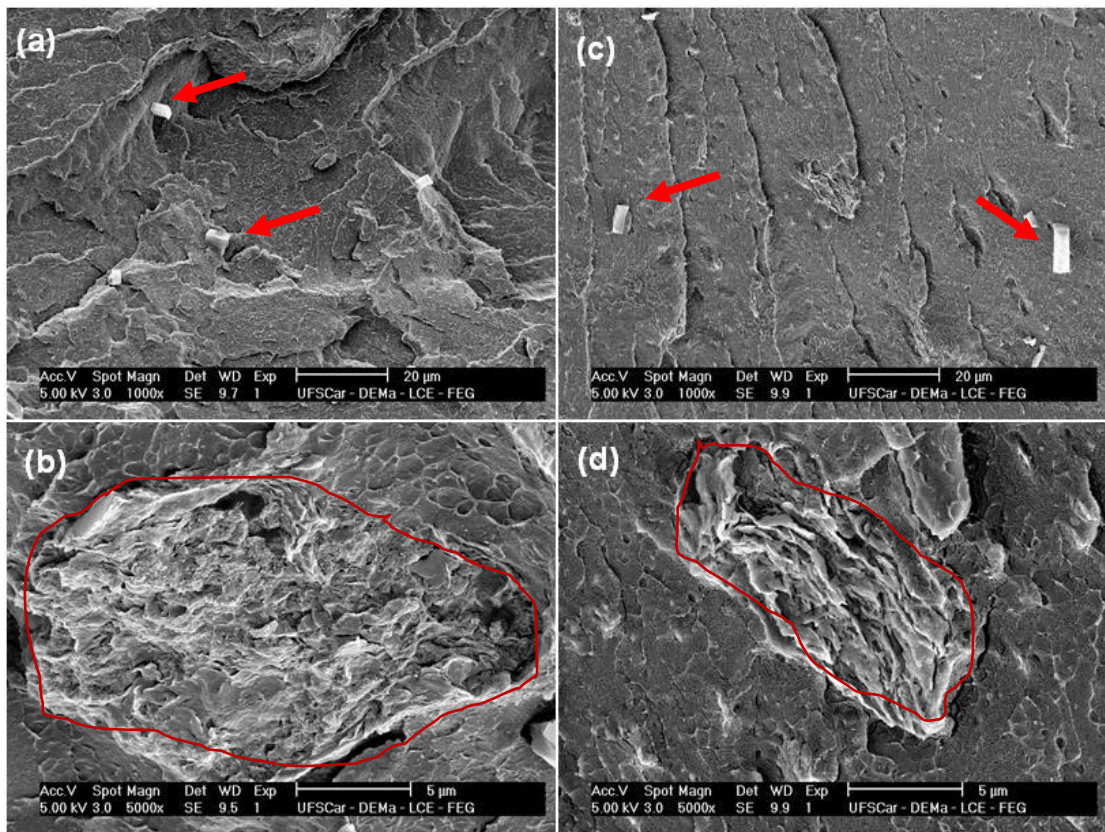


Figura 38: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 5% em massa de argila processado por (a) e (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.

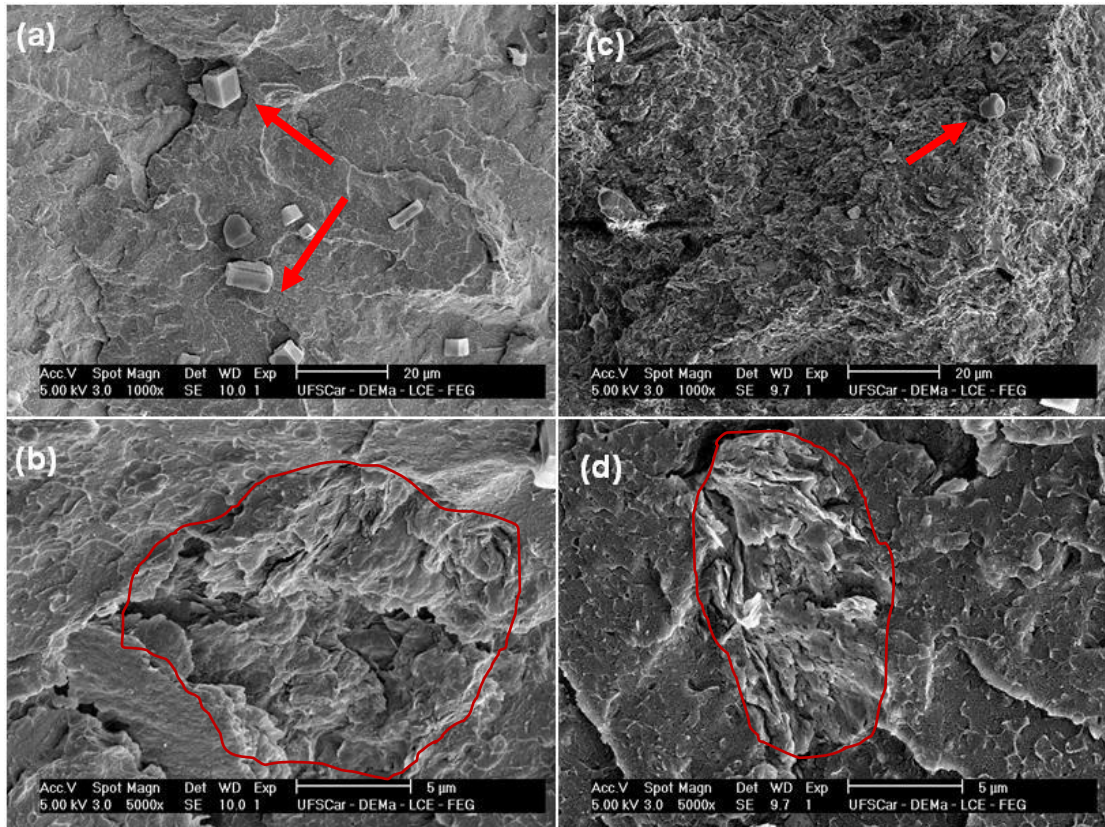


Figura 39: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 8% em massa de argila processado por (a) e (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.

Avaliando as imagens de MEV dos nanocompósitos e do polímero puro, extrudados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção, observa-se que a etapa de injeção contribuiu para a contaminação do material puro e mesmo após os nanocompósitos passarem por uma etapa a mais de cisalhamento, não houve uma dispersão completa da argila na matriz polimérica, pois foi detectada a presença de aglomerados.

5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens mostradas na Figura 41 apresentam a morfologia do nanocompósito contendo 1% de argila, processado por extrusão com dupla rosca com posterior injeção. Avaliando-se as imagens é possível observar que a morfologia do nanocompósito apresenta

aglomerados micrométricos que iniciaram a delaminação e dispersaram na matriz lamelas de argila na escala nano como indicados pelas setas.

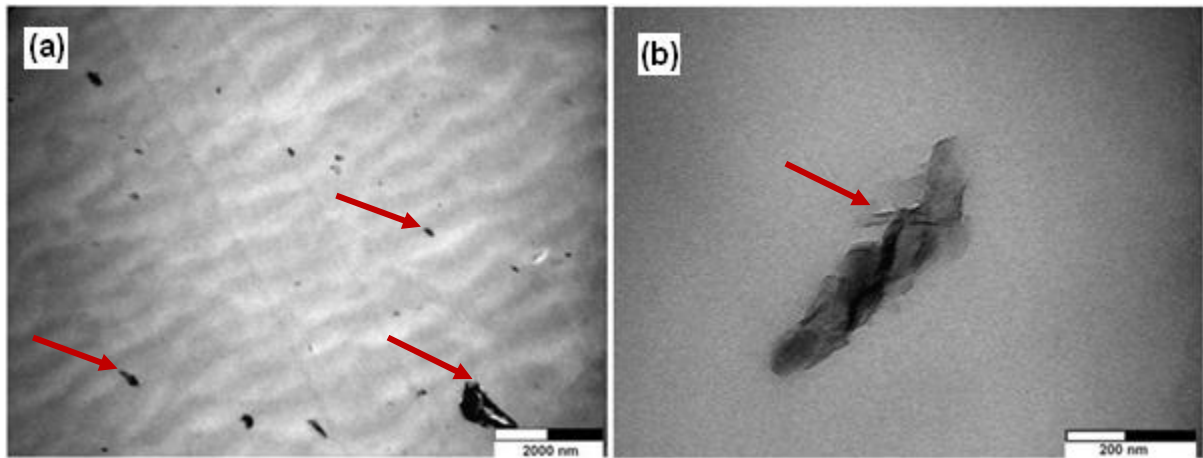


Figura 40: Fotomicrografias de MET do nanocompósito PMMA/argila contendo 1% em massa de argila processado por dupla rosca, e injetado posteriormente.

As morfologias dos nanocompósitos contendo 3% em massa de argila, processado por extrusão com posterior injeção são mostradas na Figura 42 (a) e (b) para monorosca, e na Figura 42 (c) e (d) para dupla rosca. Avaliando-se as imagens, observa-se que a morfologia do nanocompósito apresenta aglomerados micrométricos que iniciaram a delaminação e dispersaram na matriz lamelas de argila na escala nano, como indicado pelas setas, repetindo o comportamento da composição de 1% em massa de argila. No entanto, a Figura 42 (d) mostra que o nanocompósito de 3% processado em dupla rosca (composição 3D) apresenta uma maior presença de lamelas delaminadas, provavelmente devido ao maior cisalhamento gerado pela extrusora dupla rosca.

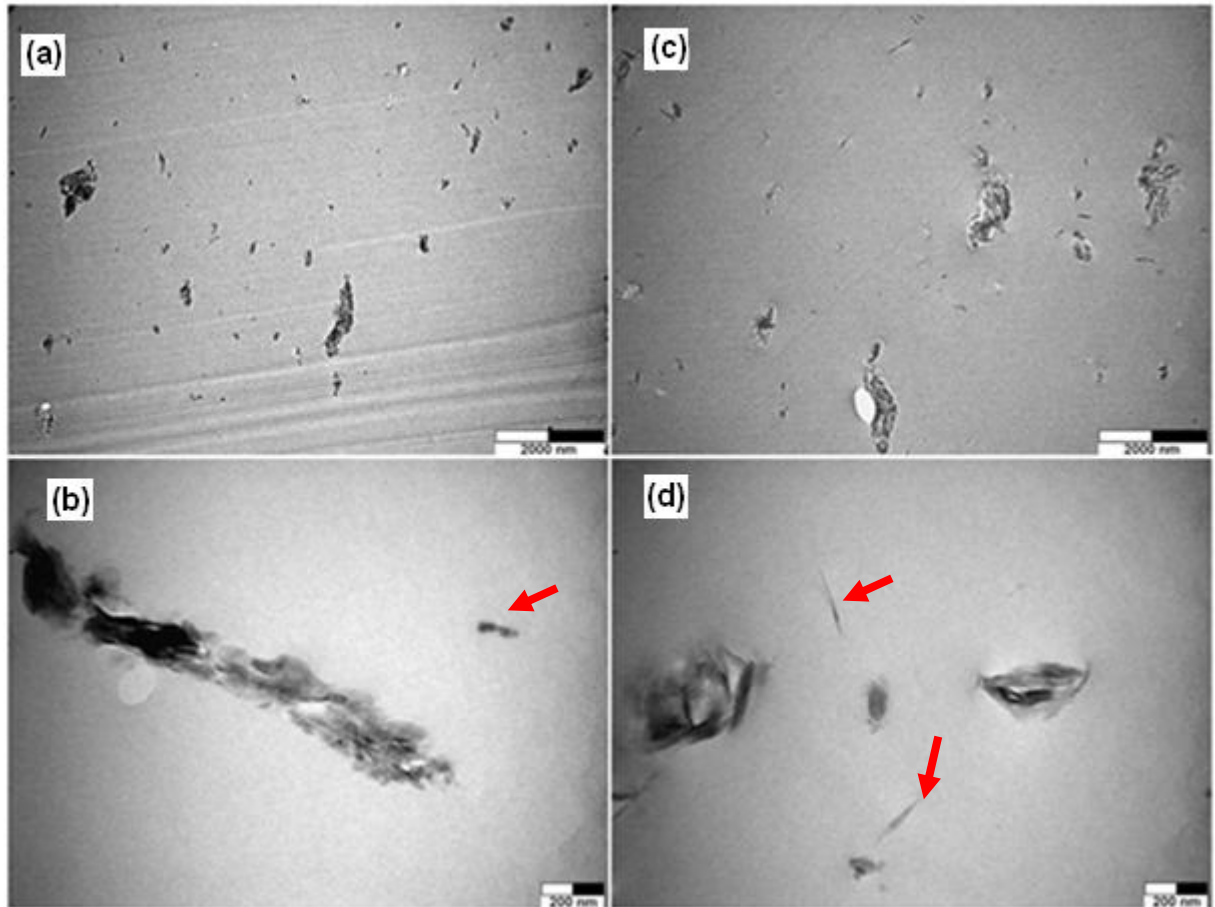


Figura 41: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 3% em massa de argila processado por (a) e (b) monorosca, (c) e (d) dupla rosca, e injetado posteriormente.

Analisando-se as Figuras 43 e 44, observa-se que as morfologias dos nanocompósitos contendo 5% e 8% em massa de argila, respectivamente, processados por extrusão com monorosca e com dupla rosca, apresentam uma morfologia semelhante aos nanocompósitos contendo 1% e 3% de argila, com a presença de aglomerados micrométricos que iniciaram a delaminação e dispersaram na matriz polimérica lamelas de argila na escala nanométrica, como indicado pelas setas. As Figuras 43 (d) e 44 (d) representam os nanocompósitos processados por dupla rosca e mostram uma maior presença de início de delaminação. Esse fato é provavelmente devido ao maior cisalhamento gerado pela extrusora dupla rosca.

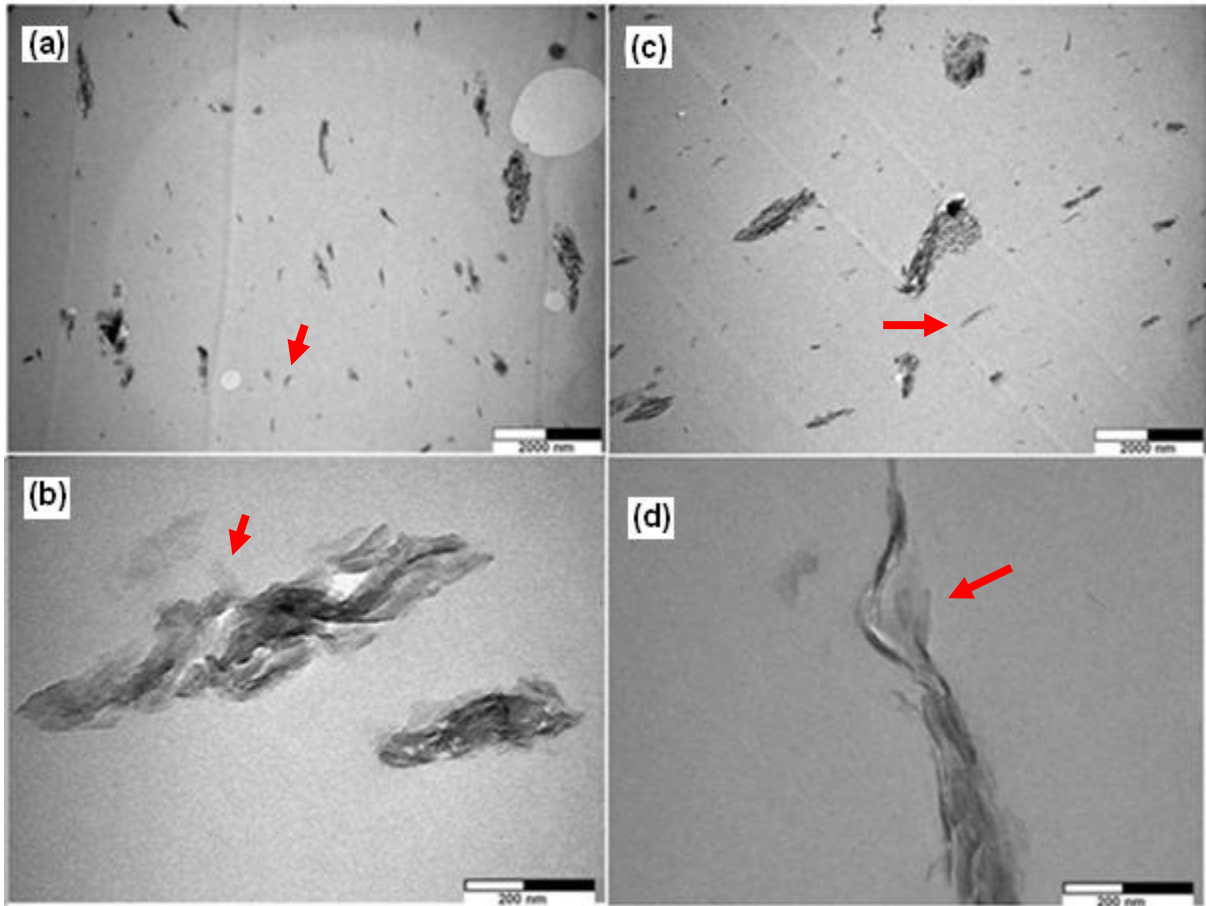


Figura 42: Fotomicrografias de MET dos nanocompósito PMMA/argila contendo 5% em massa de argila processados por (a) e (b) monorosca, e (c) e (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.

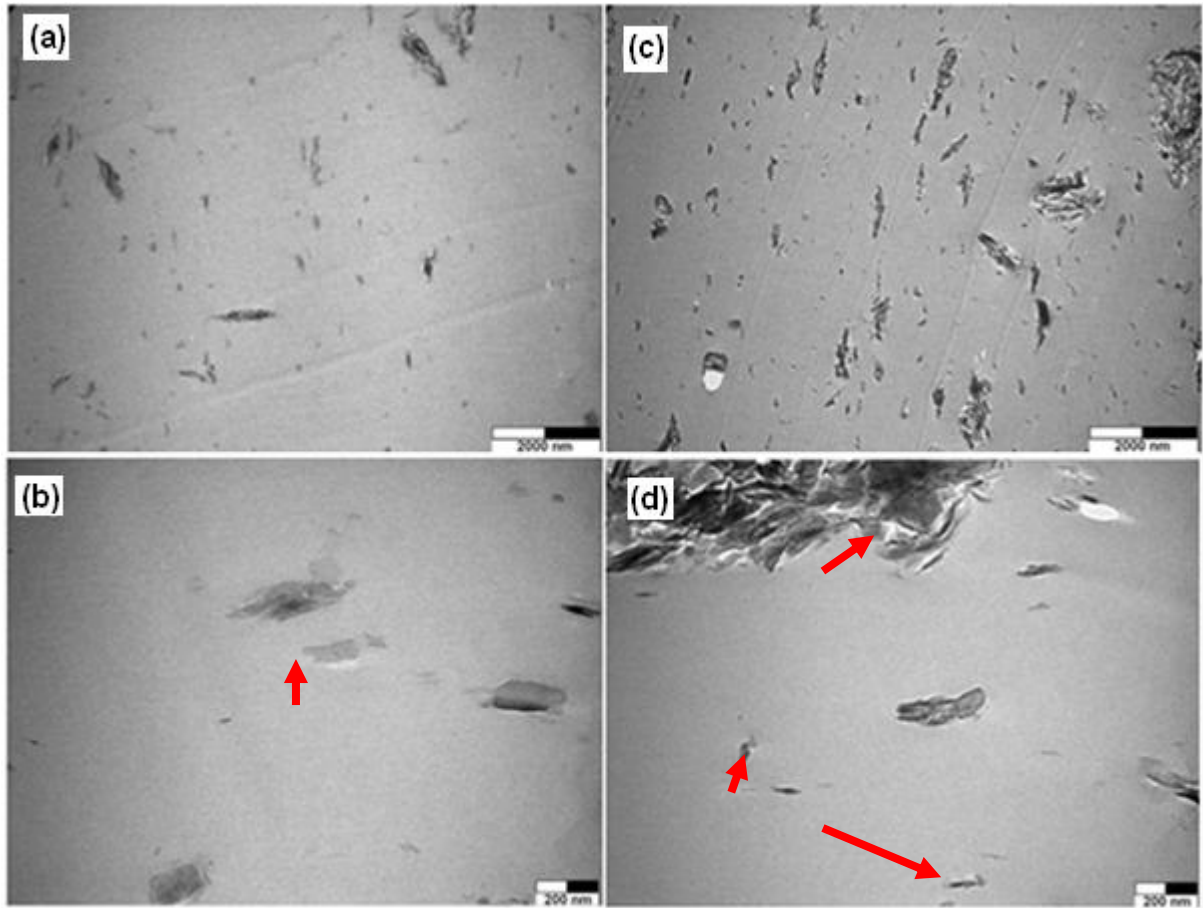


Figura 43: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos PMMA/argila contendo 8% em massa de argila processados por (a), (b) monorosca, e (c), (d) dupla rosca, e injetados posteriormente.

A Figura 45 mostra uma imagem com alta magnificação do nanocompósito processado por dupla rosca com concentração de 3% em massa de argila, a qual mostra o início da delaminação da argila.

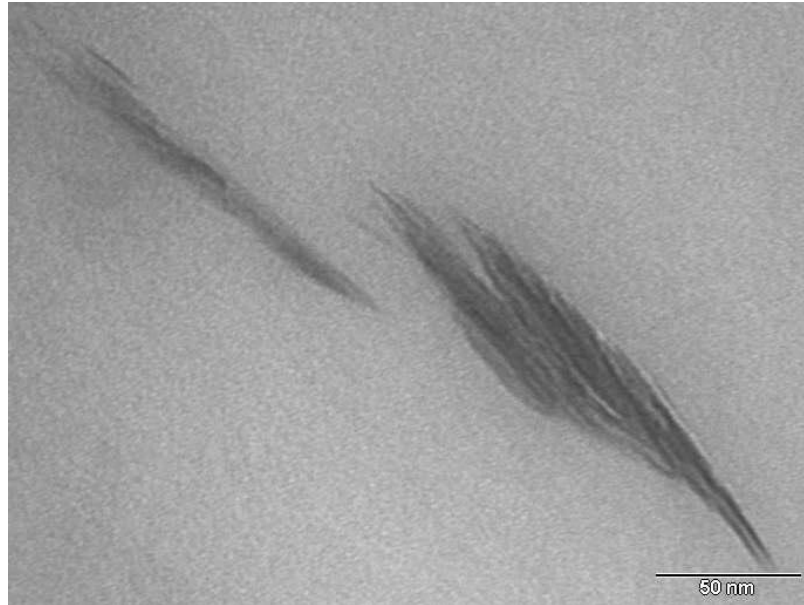


Figura 44: Nanocompósito processado por dupla rosca contendo 3% em massa de argila (alta magnificação)

Avaliando-se as imagens de MET mostradas nas Figuras 41 à 44, observa-se que para ambas as rotas de processamento (monorosca ou dupla rosca) ocorreu a formação de aglomerados com o início da delaminação dos mesmos, fornecendo indícios de que o tratamento na superfície da argila não proporcionou bons resultados e que as taxas de cisalhamento foram baixas, não proporcionando dessa maneira, a formação de uma estrutura intercalada ou esfoliada, como relataram os trabalhos desenvolvidos por (Tabtiang, 2000; Kumar, 2003; Tiwari, 2007).

5.5 Propriedades Térmicas

5.5.1 TG

A estabilidade térmica do PMMA e dos nanocompósitos processados por mistura mecânica no estado fundido foi avaliada através da análise termogravimétrica (TG). A análise de TG dos nanocompósitos tem como objetivo avaliar a proteção contra degradação do polímero fornecida pelas lamelas da argila.

Assim, com a presença da argila, o processo de degradação do polímero pode ser retardado. A Tabela 4 mostra a temperatura *onset* (início de degradação) do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca (M) e por dupla rosca (D) com posterior injeção, em função da concentração de argila. A temperatura de *onset* do PMMA virgem (P), como recebido pela indústria, também está mostrada na Tabela 4.

A técnica de TG foi também utilizada para a confirmação da porcentagem de argila nos nanocompósitos extrudados e posteriormente injetados. Na temperatura de 600 °C, o resíduo foi medido em todas as amostras como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Temperatura de degradação do PMMA e dos nanocompósitos processados por extrusão com monorosca e dupla rosca com posterior injeção

Amostra	Concentração de argila (%)	Temperatura de <i>onset</i> (°C)
P	-	309,89
M-P	-	299,95
M-3	3,95	286,74
M-5	4,08	284,31
M-8	7,44	288,08
D-P	-	299,2
D-1	1,01	294,87
D-3	3,06	294,07
D-5	4,77	291,75
D-8	8,03	297,72

Os nanocompósitos e o polímero puro processados por extrusão e injeção apresentaram valores de temperatura de *onset* menores que o polímero virgem. Esse fato poder ser devido à uma provável degradação do polímero virgem. Além disso, esse comportamento também pode indicar fraca interação entre a argila e o PMMA, causada por uma provável formação de aglomerados e pela não existência de estruturas intercaladas ou esfoliadas, conforme foi visto nas figuras de DRX e nas figuras de microscopia.

Os valores das concentrações de argila apresentados na Tabela 4 estão coerentes com os respectivos percentuais de argila. As composições M3 e M5 apresentaram valores próximos de 4% de argila. Esse fato pode ser atribuído à existência de regiões de aglomerados com concentrações locais diferentes (confirmando as imagens de MEV) e a pequena massa da amostra.

O perfil das curvas de degradação dos nanocompósitos e do polímero puro, pode ser visualizados nas Figuras 46 e 47, que mostram a região de determinação da temperatura de *onset* e o ponto de medição dos resíduos a 600 °C.

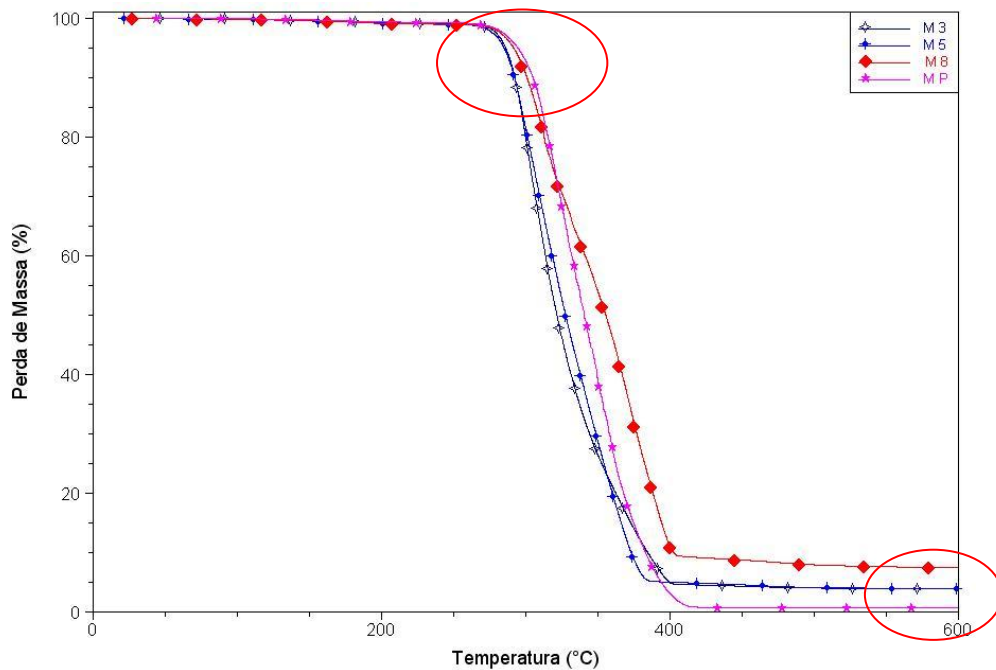


Figura 45: Curvas de TG do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por extrusão com monorosca

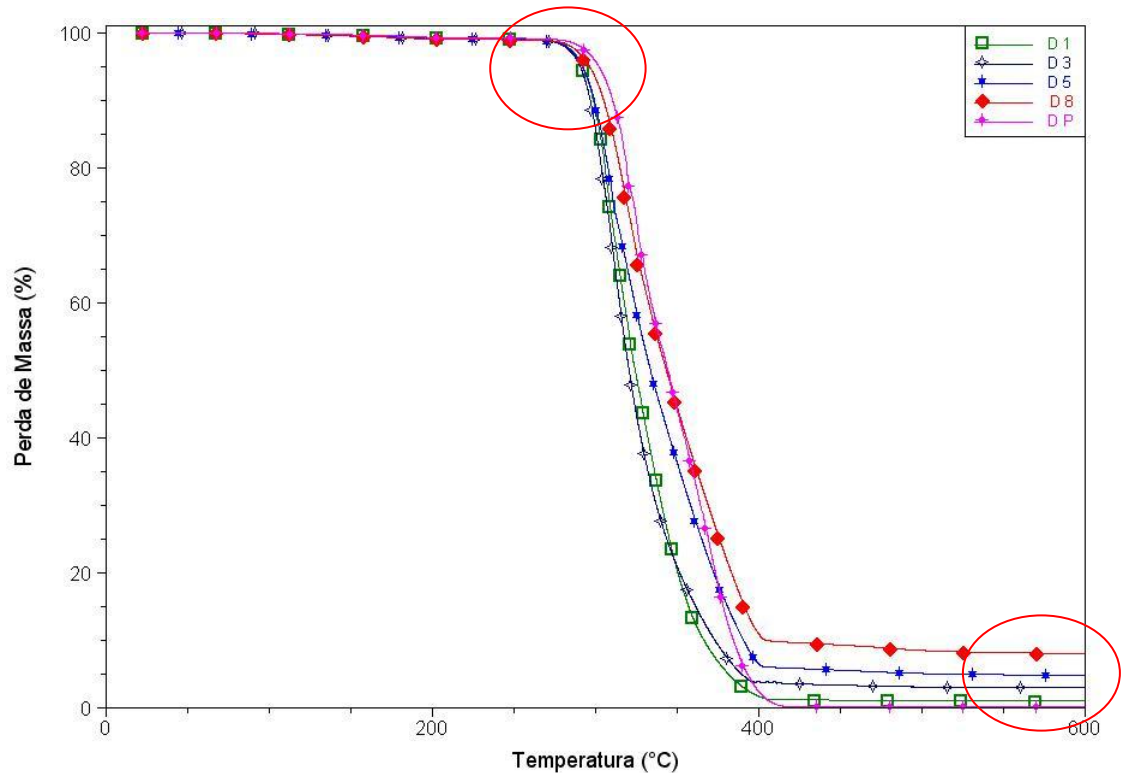


Figura 46: Curvas de TG do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por extrusão com dupla rosca

Considerando-se a exatidão do equipamento, os valores dos resíduos a 600°C condizem com a quantidade de argila inicialmente adicionada.

5.5.2 DSC

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA e dos nanocompósitos obtidos por mistura mecânica foi realizada através de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

O PMMA é um polímero amorfo, e sendo assim, não apresenta temperatura de fusão cristalina (T_m). Portanto, através da técnica de DSC, somente a T_g dos materiais foi determinada. Na Tabela 5 são mostrados os valores da T_g do PMMA e dos nanocompósitos em função da concentração de argila. O valor da T_g dos materiais foi determinado pela meia altura dos prolongamentos. A meia altura diz respeito ao prolongamento das linhas tangentes

antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos, a qual é cortada ao meio pela curva de DSC (ASTM E 1356).

Tabela 5: Tg do PMMA e dos nanocompósitos processados por extrusão com monorosca e dupla rosca com posterior injeção

Amostra	Concentração de argila (%)	Tg (°C)
P	-	114,27
M-P	-	107,44
M-3	3,95	110,60
M-5	4,08	110,71
M-8	7,44	110,85
D-P	-	110,21
D-1	1,01	108,36
D-3	3,06	109,83
D-5	4,77	110,98
D-8	8,03	110,90

Os valores apresentados na Tabela 5 indicam, assim como os dados de TG, que pode ter ocorrido uma possível degradação do PMMA, uma vez que houve uma redução da temperatura de transição vítrea do material. O valor mais significativo obtido foi para o PMMA puro processado por monorosca, que pode ter se degradado mais em função da não estabilidade do fluxo e de um maior tempo de residência na extrusora.

Outro ponto importante que indica uma possível degradação foi a coloração amarelada dos corpos de prova observada após a injeção da amostra M-P.

Dessa forma, devido à presença de aglomerados, a adição de argila não ofereceu ganhos aos valores de Tg. As rotas de processamentos por monorosca e dupla rosca não promoveram diferenças significativas nos valores de Tg.

5.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos e do polímero puro foram avaliadas através de ensaios de resistência à tração e impacto.

5.6.1 Tração e Impacto Izod

Por meio do ensaio de tração foi possível determinar o módulo de elasticidade, a deformação máxima na ruptura e a resistência à tração do PMMA puro e dos nanocompósitos, avaliando o efeito da concentração de argila sobre essas propriedades dos nanocompósitos. As Figuras 48 a 51, apresentam os dados das propriedades mecânicas.

Na Figura 48, observa-se que o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da concentração de argila. Esse comportamento é explicado pelo fato da argila apresentar um módulo de elasticidade maior que o do polímero.

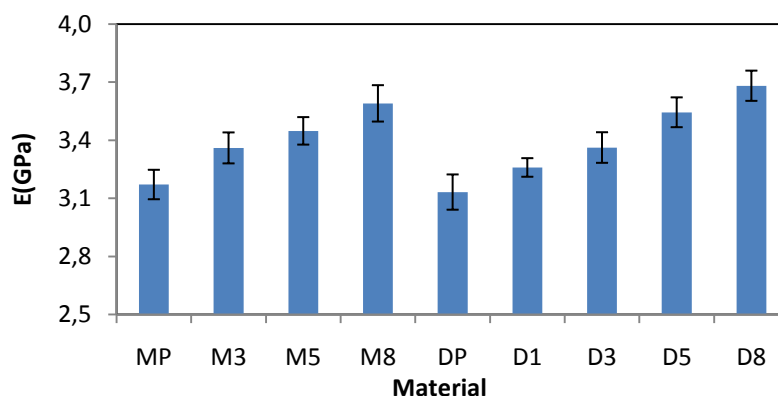


Figura 47: Módulo de elasticidade do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção

Nas Figuras 49 e 50 são apresentados os dados de deformação na ruptura e resistência à tração do polímero puro e dos nanocompósitos. Analisando-se os dados, observa-se que a resistência à tração e a deformação na ruptura diminuem com o aumento da concentração de argila. Esse fato é explicado pela presença de aglomerados (tactóides), como mostrado na análise morfológica por MEV e MET, que crescem a medida que a concentração de argila aumenta. Esses aglomerados funcionam como defeitos. Desse modo, a argila ao invés de

contribuir para a melhora da resistência mecânica, causa um decréscimo nessa propriedade, reduzindo também a deformação na ruptura. Como mencionado no trabalho de Tiwari e colaboradores em que apenas houve aumento de módulo de elasticidade e diminuição da resistência a tração.

Outro fator importante a ser considerado é a presença de contaminantes como quartzo, que age como concentrador de tensão, pois alguns cristais apresentam arestas agudas, o que prejudica as propriedades de resistência mecânica sob tração e impacto.

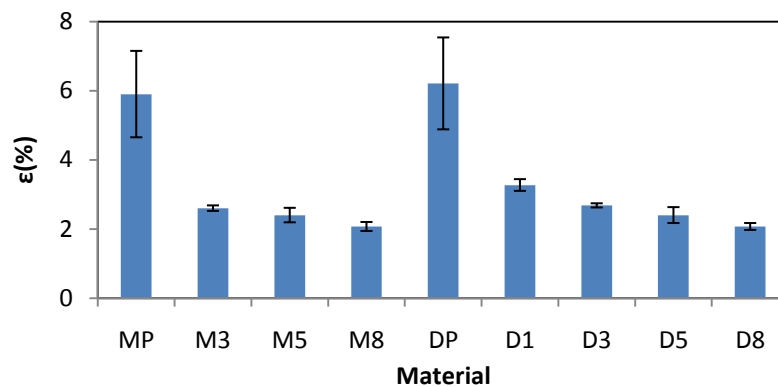


Figura 48: Deformação na ruptura do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção

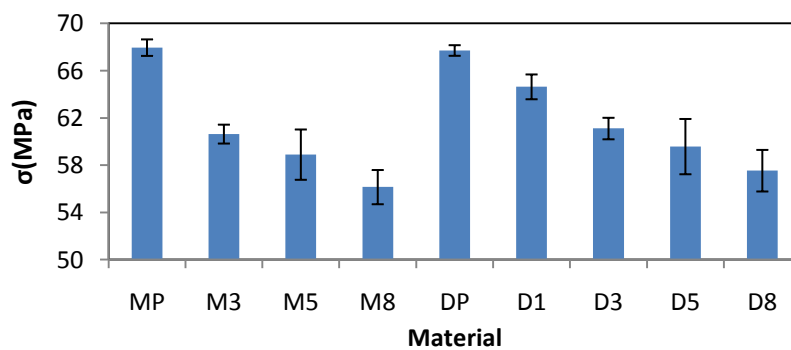


Figura 49: Resistência à tração do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.

Na Figura 51 são mostrados os dados de resistência ao impacto izod. Avaliando-se os resultados observa-se que a adição de argila nos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca não alterou praticamente os valores de resistência ao impacto, uma vez que

existe a presença dos aglomerados, visualizados pelas imagens de MEV e MET, os quais induzem a falha. No caso do PMMA puro processado por monorosca, o aumento da energia de impacto pode ser atribuído a degradação do material, confirmando os dados de TG e DSC.

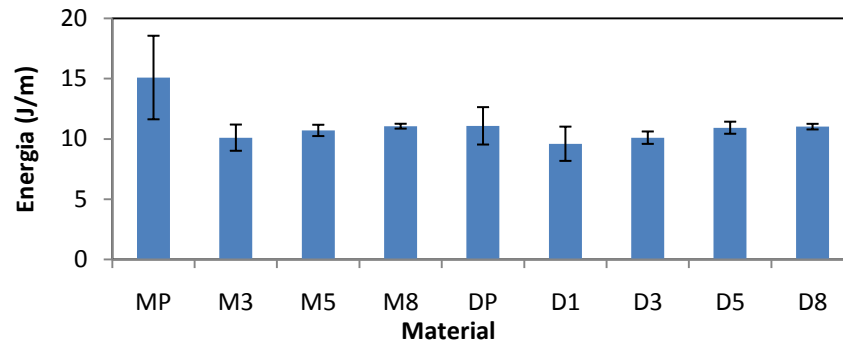


Figura 50: Resistência ao impacto Izod do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.

5.7 Propriedades Termomecânicas (HDT e VICAT)

As temperaturas de distorção térmica HDT do PMMA puro e dos nanocompósitos foi determinada para avaliar o efeito da concentração de argila nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos. Na Figura 52 são apresentados os valores de HDT.

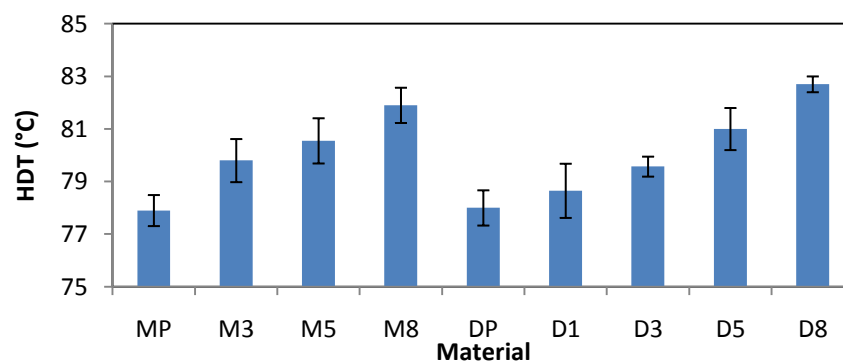


Figura 51: Temperatura de distorção térmica (HDT) do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.

De acordo com os dados apresentados na Figura 52, a temperatura HDT aumenta à medida que a concentração de argila aumenta. Esse fato pode ser explicado pelo aumento do módulo de elasticidade do material com adição de argila.

A temperatura de amolecimento VICAT, também foi avaliada para o PMMA e para os nanocompósitos. Na Figura 53 são apresentados os dados de VICAT, que indicam aumento da temperatura de amolecimento VICAT com o aumento da concentração de argila. Esse comportamento pode também ser explicado pelo aumento do módulo de elasticidade do material com a adição de argila. Comparando os valores de VICAT dos materiais puros MP e DP, observa-se uma diferença. Esse fato pode ser explicado por uma provável degradação do material processado em monorosca, confirmando os dados de TG, DSC e resistência ao impacto izod. Além disso, a maior dispersão das partículas de argila, favorecida pelo maior cisalhamento da extrusora dupla rosca, pode ter gerado melhores valores para essa propriedade em relação aos materiais processados por monorosca.

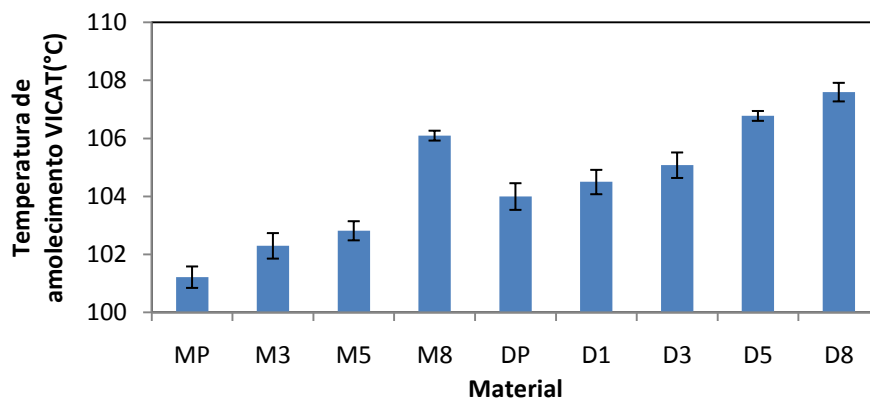


Figura 52: Temperatura de amolecimento VICAT do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.

5.8 Inflamabilidade

Os valores da taxa de queima determinados pelo ensaio de inflamabilidade estão apresentados na Figura 54. Observando os valores das taxas de queima e correlacionando com as morfologias obtidas por MEV e MET, o aumento da taxa de queima dos nanocompósitos

pode ser atribuído à grande quantidade de aglomerados e indícios de contaminação por quartzo. Como a argila não interagiu muito bem com a matriz de PMMA, a mesma pode ter funcionado apenas como um enchimento, o que indica que com o aumento da concentração a taxa de queima tende a aumentar, pois existe menos polímero para ser consumido durante a combustão.

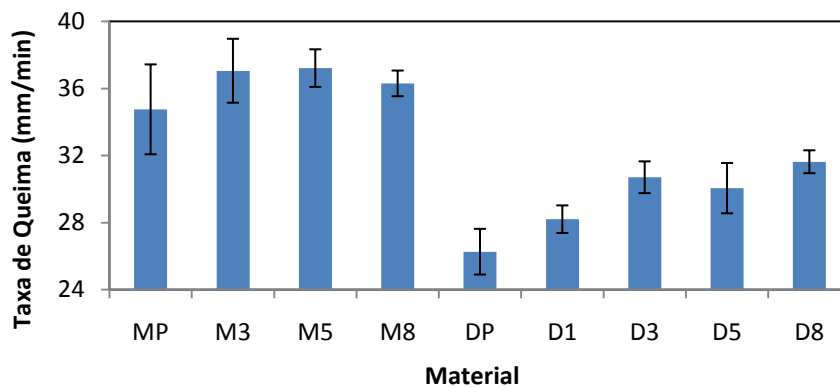


Figura 53: Taxa de queima do PMMA puro e dos nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca com posterior injeção.

A diferença entre os dados de monorosca e dupla rosca podem ser atribuídos a degradação do PMMA durante a extrusão com monorosca, uma vez que o material puro apresentou menor Tg, maior resistência ao impacto e uma coloração amarelada, que mostram indícios de degradação. Sendo assim o material apresenta uma massa molar menor e uma maior facilidade de queima.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento térmico e mecânico de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila) PMMA/argila processados por mistura no estado fundido, utilizando extrusoras monorosca e dupla rosca com posterior injeção. O efeito da mistura gerado por ambas extrusoras foi avaliado, observando as morfologias dos nanocompósitos por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e correlacionando com as propriedades térmicas e mecânicas dos respectivos materiais.

As análises de DRX mostraram que houve um deslocamento do pico que caracteriza a argila para a direita, ou seja, ângulos 2θ maiores, o que indica que o tratamento da argila não foi satisfatório para promover a intercalação ou esfoliação das lamelas de argila na matriz polimérica.

Pelas análises morfológicas foi possível observar que os nanocompósitos processados por monorosca e dupla rosca, com posterior injeção, apresentaram uma estrutura com predominância de tactóides (aglomerados), com início de delaminação das partículas. Nas imagens obtidas por MEV foi possível observar indícios de contaminação por minerais acessórios, como por exemplo, quartzo, mostrando que o tratamento na argila não foi satisfatório para a retirada destes elementos. Ainda foi possível observar que o processamento não ofereceu cisalhamento suficiente para promover a delaminação completa das lamelas de argila.

As análises térmicas indicaram que a adição da argila reduziu a temperatura de degradação dos materiais processados por extrusão (monorosca e dupla rosca) e injeção, porém afetou com mais intensidade os nanocompósitos processados por extrusora monorosca. Ainda pela análise térmica por DSC, foi verificado que a adição de argila não modificou a transição vítrea dos nanocompósitos, uma vez que o processamento não proporcionou uma estrutura intercalada ou esfoliada.

As caracterizações mecânicas mostraram que a incorporação de argila na forma de aglomerados não proporciona ganhos de resistência mecânica, apenas aumento de módulo de elasticidade. Dessa maneira as temperaturas de HDT e VICAT aumentaram, uma vez que estão diretamente correlacionadas com o módulo de elasticidade do material. Outro ponto importante, é a presença das contaminações, que pode ter contribuído para a redução da resistência mecânica a tração e ao impacto, funcionando como pontos de concentração de tensão distribuídos ao longo do material.

Por fim, os valores das taxas de queima medidos em teste de inflamabilidade, mostraram que, como a argila permaneceu na matriz polimérica em forma de aglomerados houve um aumento da taxa de queima, propriedade inversa ao que se obtém com estruturas intercalas ou esfoliadas, em que a argila proporciona propriedade de barreira.

As análises de DSC, TG, impacto izod e inflamabilidade, fornecem dados que sugerem uma degradação no material puro processado por monorosca.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para que seja dada a continuidade no estudo e desenvolvimento de nanocompósitos de PMMA/argila, por mistura no estado fundido sugerem-se os seguintes pontos:

- Realizar um estudo da concentração do ácido acrílico, tempo e temperatura no tratamento da argila;
- Estudar variações nas condições de processamento nas extrusoras para se obter maior dispersão da argila na matriz
- Avaliar o efeito da temperatura de processamento nas características da argila como espaçamento lamelar, área superficial e inchamento.
- Estudar a porcentagem ideal PMMA/argila para a preparação do concentrado
- Realizar o estudo do tratamento da argila com outros ácidos orgânicos.

8. REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, M., DUBIOS, P.**, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. - 2000. - Vol. 28. - pp. 1-63.
- BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., MAIA, L. F., PEREIRA, O. D., MELO, T. A., ITO, E. N.**, Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. - 2006. - Vol. 16. - pp. 246-251.
- BARBOSA R., ARAÚJO, E. M., MELO, T. A., ITO, E. N.**, Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. - 2007. - Vol. 17. - pp. 104-112.
- BRYDSON, J.**, *Plastics Materials*. Oxford : BH, 1999. - Vol. Único.
- CANEVAROLO, JR. S. V.**, *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo-SP : Artliber Editora, 2003.
- CHOI, Y. S., CHOI, M. H., WANG, K. H., KIM, S. O., KIM, Y. K., CHUNG, I. J.** Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization. *Macromolecules* 2001, 34, 8978-8985. - 2001. - Vol. 34. - pp. 8978-8985.
- COSTA. T. C. C.**, *Obtenção e Caracterização de Nanopartículas de Argilominerais*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.
- DÍAZ. F. R. V., SANTOS, P. S.**, Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays *Química Nova*. - 2001. - Vol. 3. - pp. 345-353.
- ETIENNE, S., BECKER, C., GRIGNARD, B., CARTIGNY, G., DETREMBLEUR, C., CALBERG, C., JEROME, R.**, Effects of incorporation of modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of PMMA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.. - 2007. - Vol. 87. - pp. 101-104.
- GIANNELIS E. P., KRISHNAMOORTI, R., MANIAS E.**, Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science*. - 1999. - Vol. 138. - pp. 107-147.
- HWU J. M. HWU, J. M., JIANG, G. J., GAO, Z. M., XIE, W., PAN, W. P.**, The Characterization of Organic Modified Clay and Clay-Filled PMMA Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*. - 2002. - Vol. 83. - pp. 1702-1710.
- KASHIWAGI, T., MORGAN, A. B., ANTONUCCI, J. M., VANLANDINGHAM, M. R., RICHARD H. H. JR., AWAD, W. H., SHIELDS., J. R.**, Thermal and Flammability Properties of a Silica-Poly(methylmethacrylate) Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*. - 2003. - Vol. 89. - pp. 2072-2078.

KASHIWAGI, T., DU, F., DOUGLAS, J. F., WINEY, K. I., RICHARD H. H. JR., JOHN, R. S., Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nature Materials*. - 2005. - Vol. 4. - pp. 928-933.

KATO, M., USUKI, A., Polymer-clay nanocomposites [Seção do Livro] // Polymer-clay nanocomposites / A. do livro Pinnavaia T. J. and Beall, G. W.. - [s.l.] : John Wiley & Sons Ltd, 2000.

KIM, H. B., CHOI, J. S., LEE, C. H., LIM, S. T., JHON, M. S., CHOI, H. J., Polymer blend/organoclay nanocomposite with poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate). *European Polymer Journal*. - 2005. - Vol. 41. - pp. 679–685.

KORNMAN, X., LINDBERG, H., BERGLUND, L. A., Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*. - 2001. - Vol. 42. - pp. 1303–1310.

KORNMANN, X., Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites. Luleå University of Technology. - Sweden , 1999.

KROSCWITZ J. I. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York : John Wiley & Sons, 1986. - 2ª : Vol. 6 : p. 322.

KUMAR, S., JOG, J. P., NATARAJAN, U., Preparation and Characterization of Poly(methyl methacrylate)–Clay Nanocomposites via Melt Intercalation: The Effect of Organoclay on the Structure and Thermal Properties. *Journal of Applied Polymer Science*. - 2003. - Vol. 89. - pp. 1186–1194.

LEBARON, P. C., WANG, Z., PINNAVAIA, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*. - 1999. - Vol. 15. - pp. 11-29.

LEE, D. C., JANG, L. W. P., Preparation and characterization of PMMA-Clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Journal Applied Polymer Science*. - 1996. - Vol. 61. - p. 1117.

LEE, J. K., HAN, C. D., Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. *Polymer*. - 1999. - Vol. 40. - pp. 6277-6296.

LEITE, I. F., RAPOSO, C. M. O., CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L., Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita. *Revista Materia*. - 2006. - Vol. 11. - pp. 206-266.

LIAW, J. H., HSUEH, T. Y., TAN, T., WANG, Y., CHIAO, S., Twin-screw compounding of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites: effects of compounding temperature and matrix molecular weight. *Polymer International*. - 2007. - Vol. 56. - pp. 1045–1052.

MEDEIROS, A. M., SANTOS, C. J. C.; PASKOCIMAS, C. A., MELO, J. D. D., ITO, E. N., ARAÚJO, E. M., JR, E. H., Estudo preliminar no desenvolvimento de

nanocompósitos poli(metacrilato de metila) (pmma) e argila montmorilonita (mmt) brasileira. Anais do 10 Congresso Brasileiro de Polímeros. - Foz do Iguaçu- PR : [s.n.], 2009.

MELO, J. D. D., ALMEIDA, C. R. R., PASKOCIMAS, C. A., MENDONÇA, R. M., MEDEIROS, A. M., High Energy Mill Processing of Polymer Based Nanocomposites. Journal of Composite Materials. - 2008. - Vol. 42. - pp. 2363-2375.

MENEGHETTI, P., QUTUBUDDIN, S., Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. Thermochimica Acta 442. - 2006. - Vol. 442. - pp. 74-77.

MOHOMED, K., GERASIMOV, T.G., ABOURAHMA, H., ZAWOROTKO, M. J., HARMON, J. P., Nanostructure matrix interactions in methacrylate composites. Materials Science and Engineering A. - 2005. - Vol. 409. - pp. 227-233.

NETO, F. L., PARDINI, L. C., Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia [Livro]. - São Paulo : Edgar Blücher, 2006.

OKAMOTO, M., MORITA, S., TAGUCHI, H., KIM, Y. H., KOTAKA, T., TATEYAMA, H., Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. Polymer. - 2000. - Vol. 41. - pp. 3887-3890.

PARK, S. J., SEO, D., LEE, J. R., Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites. Journal of Colloid and Interface Science. - 2002. - Vol. 251. - pp. 160-165.

PARK, J. H., JANA, S. C., Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites. Macromolecules . - 2003. - Vol. 36. - pp. 2758-2768.

PEREIRA, K. R. O., Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2008.

SANTOS, P. S., Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo-SP : Edgar Blücher Ltda, 1989. - Vol. 1.

SANTOS, P. S., Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo-SP : Edgar Blücher, 1992. - Vol. 2.

SANTOS, P. S., Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo-SP : Edgar Blücher, 1992. - Vol. 3.

SILVA, A. A., Nanocompósitos à base de poli(metacrilato de metila). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

TABTIANG, A., LUMLONG, S., VENABLES, R. A., The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites. European Polymer Journal . - 2000. - Vol. 36. - pp. 2559-2568.

TIWARI, R. R., NATARAJAN, U., Influence of Organic Modification on Mechanical Properties of Melt Processed Intercalated Poly(methyl methacrylate)–Organoclay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. - 2007. - Vol. 105. - pp. 2433-2443.

TRAN, N. H., DENNIS, G. R., MILEV, A. S., KANNANGARA, G. S. K., WILSON, M. A., LAMB, R. N., Interactions of sodium montmorillonite with poly(acrylic acid). *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2005. - Vol. 290. - pp. 392-396.

WANG, H. W., SHIEH, C. F., CHANG, K. C., CHU, H. C., Synthesis and Dielectric Properties of Poly(methyl methacrylate)–Clay Nanocomposite Materials. *Journal of Applied Polymer Science*. - 2005. - Vol. 97. - pp. 2175–2181.

XU, M., CHOI, Y. S., KIM, Y. K., WANG, K. H., CHUNG, I. J., Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS. *Polymer* . - 2003. - Vol. 44. - pp. 6387–6395.

YASMIN, A., LUO, J. J., ABOT, J. L., DANIEL, I. M., Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*. - 2006. - Vol. 66. - pp. 2415-2422.

9. APÊNDICE

Tabela 1: Propriedades Mecânicas: Resistência à tração, Módulo de elasticidade, Deformação e Impacto Izod

	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação	Energia (J/m)
MP	3,17 ± 0,08	68,0 ± 0,7	5,9 ± 1,2	15,1 ± 3,5
M3	3,36 ± 0,08	60,6 ± 0,8	2,6 ± 0,1	10,1 ± 1,1
M5	3,45 ± 0,07	58,9 ± 2,1	2,4 ± 0,2	10,7 ± 0,5
M8	3,60 ± 0,09	56,1 ± 1,4	2,1 ± 0,1	11,0 ± 0,2
DP	3,13 ± 0,09	67,7 ± 0,4	6,2 ± 1,3	11,1 ± 1,5
D1	3,26 ± 0,05	64,6 ± 1,0	3,3 ± 0,2	9,6 ± 1,4
D3	3,36 ± 0,08	61,1 ± 0,9	2,7 ± 0,1	10,1 ± 0,5
D5	3,54 ± 0,08	59,6 ± 2,3	2,4 ± 0,2	10,9 ± 0,5
D8	3,68 ± 0,08	57,5 ± 1,8	2,1 ± 0,1	11,0 ± 0,2

Tabela 2: HDT, VICAT e Inflamabilidade.

	HDT (°C)	VICAT (°C)	Taxa de Queima (mm/min)
MP	77,9 ± 0,6	101,2 ± 0,4	34,7 ± 2,7
M3	79,8 ± 0,8	102,3 ± 0,4	37,1 ± 1,9
M5	80,5 ± 0,9	102,8 ± 0,3	37,2 ± 1,1
M8	81,9 ± 0,7	106,1 ± 0,2	36,3 ± 0,8
DP	78,0 ± 0,7	104,0 ± 0,5	26,3 ± 1,4
D1	78,6 ± 1,0	104,5 ± 0,4	28,2 ± 0,8
D3	79,6 ± 0,4	105,1 ± 0,4	30,7 ± 0,9
D5	81,0 ± 0,8	106,8 ± 0,2	30,1 ± 1,5
D8	82,7 ± 0,8	107,6 ± 0,3	31,6 ± 0,7

10. ANEXOS

Configuração do perfil de rosca da extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional (L/D = 25) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC

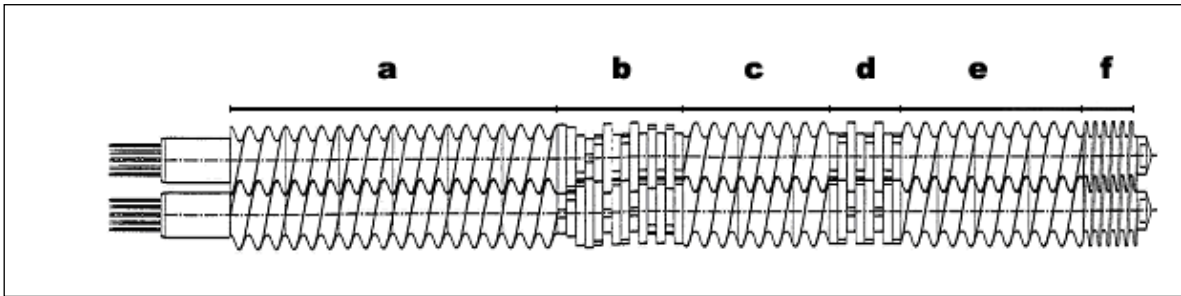


Figura Anexo.1 – Figura esquemática da seqüência dos elementos de rosca da extrusora utilizada.

onde:

- a) Fusão e transporte (4 CB de 28,5 mm + 1 CB de 19 mm);
- b) Malaxagem (4 Kb de 30° + 2 KB de 60° + 12 KB de 90°);
- c) Transporte (4 Cb de 19 mm);
- d) Malaxagem (8 KB de 60°);
- e) Transporte (4 CB de 28,5 mm);
- f) Compactação (1 CB de 28,5 mm de passo reduzido).