



DOSSIÊ TÉCNICO

Nanotecnologia em Compostos Poliméricos

Adriana Tedesco

SENAI-RS

Centro Tecnológico de Polímeros do SENAI
CETEPO

Dezembro
2007

Sumário

1	INTRODUÇÃO	2
2	OBJETIVO	3
3	HISTÓRICO	3
4	NANOTECNOLOGIA E INOVAÇÃO	3
5	APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA	5
6	PRINCIPAIS TIPOS DE NANOCARGAS	6
7	BENEFÍCIOS DA ARGILA SOBRE CARGAS CONVENCIONAIS DE TAMANHO NANO	7
8	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	10
8.1	Interação polímero – argila	11
8.2	Síntese de nanocompósitos poliméricos com argila	11
8.2.1	Polimerização <i>in situ</i>	12
8.2.2	Síntese de nanocompósitos em emulsão	13
8.2.3	Síntese de nanocompósitos em solução	14
8.2.4	Mistura no estado fundido	15
8.3	Técnicas de caracterização de nanocompósitos	16
	Referências	18

	DOSSIÊ TÉCNICO	
---	-----------------------	---

Título

Nanotecnologia em compostos poliméricos

Assunto

Fabricação de resinas termoplásticas

Resumo

Este dossiê apresenta informações sobre a nanotecnologia em compósitos poliméricos, principais tipos de nanocargas, interação polímero-nanocarga e fatores que podem aumentar esta interação, processos de obtenção e caracterização dos nanocompósitos.

Palavras-chave

Argila; compósito; nanotecnologia; plástico; polímero

Conteúdo

1 INTRODUÇÃO

Materiais com melhores desempenhos, capazes de atender a novas aplicações e a exigências mais rígidas de operação e de uso continuam sendo requisitados pela sociedade. A forte demanda em polímeros de alta performance tem dirigido muita atenção para os compósitos poliméricos que, nas últimas duas décadas, foram bastante efetivos em busca do aumento de determinadas propriedades. Cargas reforçantes, como negro-de-fumo e sílica, são adicionadas aos compostos elastoméricos para melhorar suas propriedades mecânicas em relação à resistência e ao módulo. O principal efeito reforçante das cargas depende fortemente do tamanho médio das partículas e da estrutura dos agregados criados, além dos grupos funcionais na sua superfície.

Nos últimos anos, nanocompósitos de polímeros com argila têm sido o foco de muitos estudos e discussões, pois estes materiais mostram melhora em algumas propriedades com adição de baixa concentração da argila (até 10 % em peso) quando comparado com o polímero puro.

As interações entre a argila e a matriz polimérica são fundamentais na síntese dos nanocompósitos poliméricos. As forças eletrostáticas entre as camadas lamelares da argila mantêm esta em aglomerados de difícil dispersão na matriz polimérica. Além disso, a incompatibilidade entre a argila hidrofílica e o polímero hidrofóbico dificulta a dispersão da argila em escala nanométrica. Para obter uma boa dispersão da argila na matriz polimérica, as camadas do silicato (argila) podem ser funcionalizadas pela modificação com moléculas orgânicas como os surfactantes, para diminuir a interação entre as camadas lamelares da argila. A intercalação de moléculas orgânicas entre as camadas lamelares da argila modifica sua superfície hidrofílica para hidrofóbica, aumentando a compatibilidade entre a argila e o polímero.

Os nanocompósitos estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, como a produção de plásticos que retardam a chama, que não riscam facilmente, mais resistentes e

leves. Visores luminescentes são produtos de nanotecnologia, pois trabalham com filmes extremamente finos, de dimensões moleculares. Nanocápsulas, que aprisionam fármacos e biomoléculas, já estão sendo introduzidas no mercado, na área de medicamentos e cosméticos. A expectativa é que surjam novos produtos no setor eletrônico e eletroóptico, baseado em filmes finos, arquiteturas moleculares e nanoestruturas capazes de armazenar e processar informações.

2 OBJETIVO

O objetivo deste documento é apresentar ao leitor uma abordagem geral sobre a nanotecnologia aplicada a polímeros. A partir deste texto, apresentar as vantagens e as dificuldades provenientes do uso de nanocargas em materiais poliméricos.

3 HISTÓRICO

As cargas reforçantes são usadas em compostos elastoméricos principalmente para aumentar módulo e resistência à falha do produto final. Em 1830, T. Hancock descobriu o negro-de-fumo que começou a ser utilizado como carga na indústria de compostos elastoméricos. Mais tarde, em 1904, S. C. Mote descobriu o efeito reforçante desta carga. Somente em 1939 a primeira carga reforçante do tipo silicato (silicato de cálcio) foi introduzida, sendo que no final de 1940 foi desenvolvida a sílica precipitada, aumentando o número de produtos utilizados para reforçar compostos elastoméricos.

A partir de 1990, pesquisadores vêm trabalhando numa nova escala de reforço a ser usada principalmente no processamento de polímeros pela incorporação de uma dispersão fina de argilas na matriz polimérica para obter uma nova classe de materiais, os nanocompósitos poliméricos.

No Japão em torno de 1980, a Toyota iniciou seus estudos nesta nova classe de materiais com a poliamida 6 para o desenvolvimento de novos materiais. Desde então, muitos estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de novos compostos utilizando diversos tipos de polímeros.

4 NANOTECNOLOGIA E INOVAÇÃO

O ano de referência para o nascimento da nanociência e da nanotecnologia é o de 1959, quando o físico Richard Feynman proferiu uma palestra na reunião anual da *American Physical Society*. Embora o discurso de Feynman seja referenciado como o primeiro debate sobre nanotecnologias, este termo só veio a ser criado mais tarde. Em 1974, Norio Taniguchi, pesquisador da Universidade de Tóquio, diferenciou a engenharia nos domínios da microescala, que compreende microtecnologias, de um novo domínio em submicroescala, que denominou nanotecnologia.

Contudo, só nos anos 80 a nanotecnologia começou a encontrar condições de apoio econômico e de investimento científico e tecnológico. Microscópios de tunelamento, de força atômica e de campo próximo permitiram avanços na manufatura molecular e atômica. Em 1989, a IBM, manipulando 35 átomos de xenônio, escreveu sua marca em uma placa de níquel. Outro importante desenvolvimento consiste na litografia através de feixes de elétrons. Esse tipo de litografia utiliza um feixe de elétrons que, quando emitido através de um microscópio especial, permite gravar detalhes cujo tamanho equivale a uns poucos nanômetros.

Desde então, estudos vêm sendo realizados com regularidade e os governos de diferentes países têm incluído a nanociência e a nanotecnologia na agenda de prioridades de seus investimentos.

No Brasil, a “língua eletrônica”, que é um sensor polimérico nanoestruturado, foi desenvolvida pela EMBRAPA e encontra aplicações nas indústrias de bebidas, fármacos, de alimentos e na agroindústria em geral. Equipado com sensores de altíssima precisão, o aparelho tem uma sensibilidade mil vezes maior do que a da língua humana.

Outros projetos em nanotecnologia mostram aplicabilidade possível dos conhecimentos produzidos pela nanociência, como os nanoímãs que poderão ter um importante papel na despoluição de águas por vazamento de petróleo.

O ramo de cosméticos foi o primeiro a adotar as nanoestruturas na composição de seus produtos. Hoje, todas as grandes inovações do setor se baseiam nas propriedades dos materiais que chegam a ter 100 nm.

Algumas empresas trabalham com perspectivas de, na próxima década, estarem produzindo artefatos para os mais diversos campos de aplicação como na construção civil, de alimentos, fármacos, informática, na medicina, etc. A necessidade levou estas empresas a incorporar a nanociência como uma estratégia de inovação.

A nanotecnologia possui um grande potencial e ocupa um espaço vasto em diversas áreas estratégicas, impulsionando o desenvolvimento de diversos segmentos do mercado. Portanto, é uma área de grande interesse e com grande potencial. A exemplo de outras tecnologias que surgiram anteriormente, como a energia nuclear e a biotecnologia, ao mesmo tempo em que se apresentam oportunidades, têm-se muitos desafios em todas as áreas em que está sendo estudada. A era da nanotecnologia, já presente nas biotecnologias, nos fármacos e na armazenagem de energias e de informação, inclui desde utensílios domésticos a roupas e alimentos.

O termo nanotecnologia compreende o controle da estrutura da matéria. As nanotecnologias são um conjunto de tecnologias que permitem trabalhar em nível molecular, ou seja, átomo por átomo, para criar estruturas com uma nova organização molecular.

A palavra “nano” significa um bilionésimo, de modo que um nanômetro corresponde a um bilionésimo do metro. Materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades químicas, físicas e biológicas e fenômenos e processos aprimorados devido ao seu tamanho “nano” são objeto de interesse das nanotecnologias. Explorar as propriedades destes materiais e sistemas, através de suas estruturas em nível atômico, molecular e supramolecular, e aprender como manufaturá-los e utilizá-los, bem como manter sua estabilidade e integração em nanoestruturas, são os atuais desafios da nanotecnologia.

O controle da matéria em nanoescala vem sendo pesquisado em diversas áreas, tais como física, química, ciência de materiais, biologia, medicina, engenharia e ciência da computação. Entre os resultados das pesquisas está o desenvolvimento de nanotubos de carbono, que são mais resistentes que o aço.

As nanotecnologias são classificadas em duas áreas: *top-down* e *bottom-up*. As nanotecnologias *top-down* dedicam-se à fabricação de estruturas em nanoescala, com a utilização de equipamentos, já as *bottom-up*, dedicam-se à conformação de estruturas orgânicas e inorgânicas, átomo por átomo ou molécula por molécula. Atualmente, a maior parte dos desenvolvimentos em nanotecnologias concentra-se na área *top-down*.

As nanotecnologias podem ser classificadas ainda em três áreas de pesquisa: *wet*, *dry* e computacional. As nanotecnologias *wet* concentram-se em pesquisas com sistemas biológicos aquáticos. Nesta área, as nanoestruturas funcionais de interesses compreendem membranas, material genético, enzimas e demais componentes celulares. Seu desenvolvimento é

importante, porque parte do estudo de organismos vivos cujas formas, funções e evolução são regidas por interações de estruturas em nanoescala.

As nanotecnologias *dry* fundamentam-se na química e na física e concentram-se na fabricação de estruturas de carbono, silício e outros materiais inorgânicos. Estas nanotecnologias utilizam metais e semicondutores. Os elétrons desses materiais possuem propriedades físicas para conformar nanoestruturas de dispositivos eletrônicos, magnéticos e ópticos.

A área de nanotecnologias computacionais envolve a modelagem e simulação de nanoestruturas complexas que futuramente poderão ser utilizadas na manufatura de computadores.

5 APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA

As nanotecnologias podem ser aplicadas em diversas áreas. O confinamento de átomos em nanoescala modifica radicalmente as propriedades dos materiais, permitindo reestruturar ou fabricar inúmeros produtos.

Apesar do grande potencial das nanotecnologias, antes que seus produtos possam ser comercializados em larga escala, há muitos desafios a serem vencidos. Entre eles destaca-se a redução dos custos de manufatura. Estima-se que os custos de manufatura de produtos provenientes da nanotecnologia poderão ser reduzidos quando for possível determinar e controlar as propriedades de materiais em nanoescala.

Na área da saúde as nanotecnologias têm como principal objetivo a construção de sistemas idênticos aos que são criados pela natureza. Os biomateriais, compostos por estruturas moleculares em nanoescala, têm a capacidade de interagir com sistemas biológicos, desempenhando as mesmas funções de mecanismos naturais. Deste modo, estes materiais poderão ser utilizados na conformação de vários componentes biomédicos, como vasos sanguíneos, pele e órgãos artificiais, curativos inteligentes, dispositivos para visão e audição e sistemas de distribuição de medicamentos que podem ser implantados sob a pele.

No setor de meio ambiente, pesquisas que envolvem nanotecnologias concentram-se principalmente na produção de agentes de limpeza, descontaminação e purificação, além de nanoestruturas com a finalidade de reduzir o consumo de energia. Agentes descontaminantes, formados por materiais compatíveis com organismos e tecidos biológicos, poderão ser aplicados à remoção de poluentes, favorecendo a recuperação de solos e efluentes contaminados e reduzindo a poluição do ar. Nanoestruturas poderão ser utilizadas para aumentar a eficiência de armazenamento e produção de energia, além de reduzir seu consumo.

Materiais nanoestruturados, sendo mais leves e resistentes podem ser utilizados para melhorar o desempenho de motores e reduzir o consumo de combustíveis, beneficiando principalmente as indústrias automobilística e aeroespacial. Outras aplicações no setor automobilístico são peças em termoplástico nanoestruturado, peças de motores com materiais cerâmicos nanoestruturados e tintas que conferem maior durabilidade ao acabamento de superfícies.

Nos setores de informática e comunicações a nanoeletrônica tem importante papel nos futuros desenvolvimentos em nanoprocessadores, sistemas de comunicação baseados em nanocomponentes eletrônicos, nanodispositivos para o armazenamento de informações e nanossensores. Os nanoprocessadores consumirão menos energia e aumentarão o processamento de informações em milhões de vezes. Os sistemas de comunicação baseados em nanocomponentes eletrônicos utilizarão altas frequências do espectro óptico, aumentando a largura da banda de transmissão em cerca de dez vezes. Os nanodispositivos para o armazenamento de informações, por sua vez, terão capacidade de armazenamento cerca de

mil vezes maior do que a dos atuais dispositivos eletrônicos. Novos produtos de nanotecnologias vêm incentivando outros desenvolvimentos nesta área. No campo da eletrônica, sensores magnéticos baseados em nanoestruturas são utilizados para leitura e gravação de informações em discos rígidos de computadores, contribuindo para aumentar a capacidade de armazenamento.

Novos materiais vêm sendo utilizados na produção de diversos produtos. Por exemplo, materiais conformados por nanoestruturas resistentes à abrasão são empregados no revestimento e proteção de lentes ópticas. Nanopartículas, que apresentam maior poder de absorção de raios ultravioletas, são usadas em loções para proteção solar. Materiais com nanoporos, cujo tamanho varia entre 10 e 100 nanômetros, ajudam na limpeza de afluentes em casos de derramamentos, removendo elementos contaminantes ultrafinos.

Um dos mais importantes desenvolvimentos em nanotecnologia, ainda em fase de pesquisas, vem a ser os nanotubos de carbono, descobertos em 1991, através da vaporização de grafites de carbono. Os nanotubos de carbono vêm sendo desenvolvidos em diâmetros inferiores a 1,4 nanômetros. Com apenas alguns nanômetros de diâmetro e comprimento de até um milímetro, os nanotubos de carbono apresentam um grande potencial de utilização, como a demanda por fibras que possam ser utilizadas como condutores de eletricidade, semicondutores ou isolantes.

Os nanotubos de carbono apresentam vantagens sobre outros materiais atualmente comercializados devido a suas propriedades químicas, mecânicas e eletrônicas. Essas características vêm acelerando as pesquisas que se dedicam à aplicação dos nanotubos no desenvolvimento de diversos produtos, como, por exemplo, células para o armazenamento de hidrogênio, compósitos e conectores eletrônicos. Uma das mais recentes aplicações dos nanotubos de carbono envolve a detecção de gases tóxicos.

6 PRINCIPAIS TIPOS DE NANOCARGAS

Os nanocompósitos constituem uma nova classe de materiais possuindo dispersão da nanocarga na matriz polimérica na escala entre 1 e 100 nm. A FIG. 1 mostra os diferentes tipos de nanocargas que podem ser utilizadas em polímeros. A FIG. 1a mostra uma partícula na forma de placa, típica das argilas que possuem uma estrutura formada de várias placas (estrutura lamelar). Na FIG. 1b são mostradas as fibras ou nanotubos, como os nanotubos de carbono e na FIG. 1c, as partículas esféricas como a sílica, alumina, dióxido de titânio, etc.

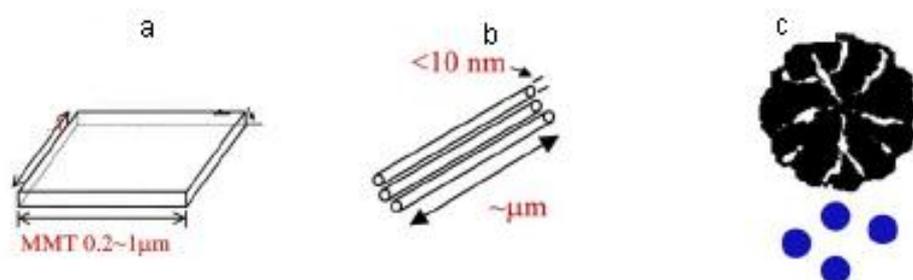


Figura 1 - Diferentes tipos de nanocargas: (a) Estrutura lamelar das argilas, (b) Fibras ou nanotubos e (c) Partículas esféricas.

Fonte: LEE, 2005.

Em geral, compósitos poliméricos com nanocarga como a montmorilonita (MMT) com fórmula molecular $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}] \cdot n H_2O$ e estrutura conforme mostra a FIG. 2, possuem melhores propriedades mecânicas, maior resistência térmica e à chama, além de propriedades de barreira a gases.

As argilas do tipo bentonita que tem como argilomineral predominante a MMT são silicatos que possuem estrutura em camadas, compostas por um octaedro de Al^{+3} ou Mg^{+2} entre duas camadas de tetraedro de sílica. As camadas de sílica possuem íons como Na^+ , Ca^{+2} ou K^+ em sua superfície. A presença de íons positivos na superfície das camadas de sílica aumenta o espaçamento entre as camadas (galerias) de 0,95 nm para 1,0 - 1,3 nm, tornando estes planos hidrofílicos e assim incompatíveis com muitos polímeros.

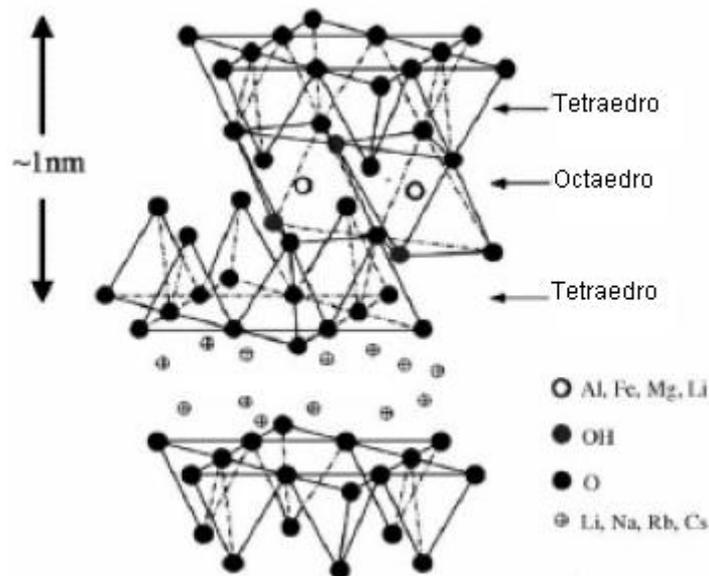


Figura 2 - Estrutura da montmorilonita (MMT).
Fonte: UNAL, 2004.

As argilas possuem uma estrutura lamelar com espessura na ordem de poucos nanômetros, como mostra a FIG. 3. O reforço nos nanocompósitos é inicialmente atribuído a grande área superficial por unidade de volume da fase dispersa, $750 \text{ m}^2/\text{g}$, por exemplo.

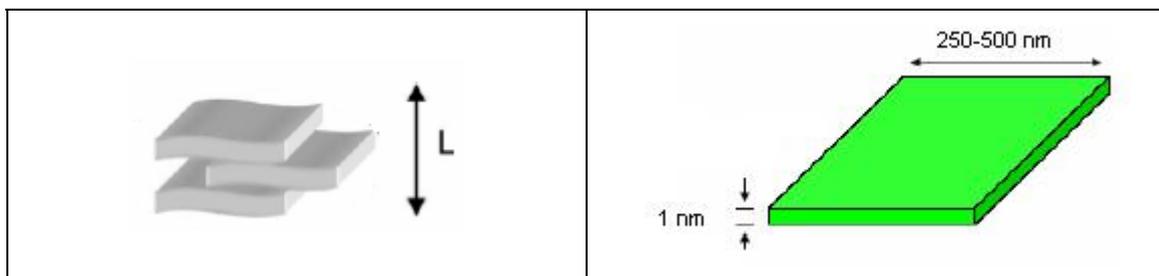


Figura 3 - Estrutura lamelar da montmorilonita (MMT).
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

7 BENEFÍCIOS DA ARGILA SOBRE CARGAS CONVENCIONAIS DE TAMANHO NANO

O reforço conferido pelas cargas é uma característica bastante importante e pode ser estimado pela razão entre a área superficial (A) e o volume (V) da partícula de carga. Segundo Bafna comparando o valor da razão A/V de uma nanofibra e de uma placa da argila, a razão na nanofibra é duas vezes maior do que na argila. Isto significa que, para uma fração volumétrica fixada da carga, as nanofibras possuem maior área superficial do que a argila e, portanto, conferem maior reforço à matriz polimérica do que a argila. Por outro lado, quando orientadas fortemente em uma direção particular no compósito, a habilidade de reforço conferido pela argila ocorre biaxialmente, que é uma vantagem em relação às nanofibras que conferem reforço apenas em uma direção.

Em aplicações onde o reforço biaxial (FIG. 4) é necessário usam-se as argilas preferencialmente. Deste modo, em propriedades como barreira a gases e resistência à chama, por exemplo, no qual o impedimento a gases ou a fluidos é necessário, são requeridas cargas com uma grande área superficial dispersas na direção normal à direção do compósito. Em compósitos com cargas altamente orientadas, esta área superficial pode ser significativamente maior em compósitos com argila do que com as nanofibras. Portanto, fatores como reforço e barreira a gases e a fluidos faz com que o uso de argilas sejam preferidos quando comparado com as nanofibras.

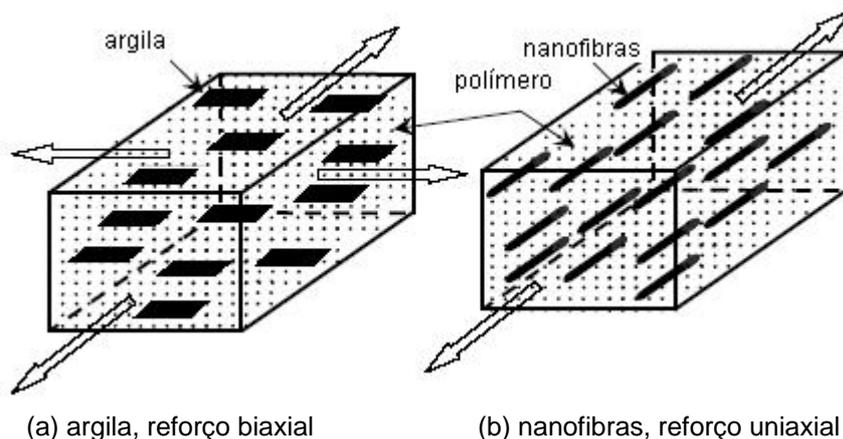


Figura 4 - Habilidade de reforço (a) das camadas da argila e (b) das nanofibras em compósitos. As setas indicam a direção do reforço.

Fonte: BAFNA, 2004.

As argilas possuem camadas na forma de aglomerados com dimensão variando entre 100 nm a alguns microns. A estrutura do aglomerado leva a uma distância regular entre as camadas lamelares da argila conhecida por galeria. A substituição isomórfica dentro das camadas, como por exemplo, o Al^{+3} nas camadas de aluminato por Mg^{+2} , gera uma camada carregada negativamente, que é balanceada por cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{+2}) que ficam dispostos entre as camadas para manter o sistema neutro.

O espaçamento entre as camadas da argila pode ser aumentado pela troca de íons por cátions orgânicos como íons de alquilamônio. Esta modificação pode resultar em duas espécies coexistentes: a argila não modificada com pequeno espaçamento entre as camadas na ordem de 1 nm e a argila modificada com espaçamento entre as camadas variando de 1 a 5 nm, dependendo do número de átomos de carbono da cadeia do íon modificador.

A MMT é originariamente hidrofílica, mas pode ser convertida à hidrofóbica ou pode possuir natureza organofílica para tornar-se mais compatível com a matriz polimérica. Normalmente, esta mudança pode ser feita por troca iônica de cátions inorgânicos por estruturas orgânicas como surfactantes e polieletrólitos. Estas reações de troca iônica dependem da capacidade de troca de cátion (CEC) da argila. Desta forma, a argila modificada pode interagir melhor com um monômero específico ou com o polímero, aumentando a adesão interfacial entre as fases orgânicas e inorgânicas dos nanocompósitos.

Nas reações de troca iônica, os cátions orgânicos que modificam a argila diminuem a energia superficial e aumentam a intercalação das camadas da argila, resultando num aumento do espaçamento entre elas, facilitando a dispersão desta na matriz polimérica (FIG. 5). Além disso, os cátions orgânicos com grupos funcionais podem reagir com um monômero ou com o polímero, aumentando a adesão interfacial entre as nanocamadas da argila e a matriz polimérica.

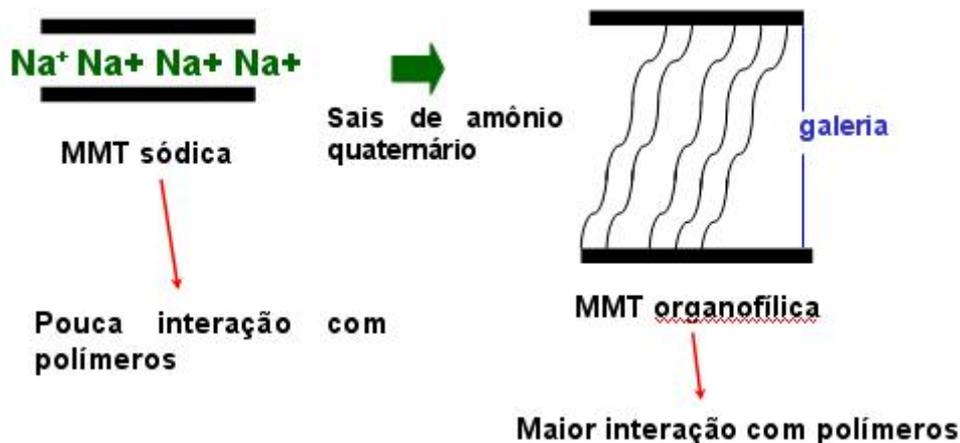


Figura 5 - Modificação da montmorilonita (MMT).

Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Muitas pesquisas têm sido realizadas para o entendimento do mecanismo de troca de íons e a adsorção de moléculas de surfactantes nas camadas da argila, pois estas são utilizadas em diversas aplicações industriais como tintas, graxas e cosméticos. A camada da argila carregada negativamente atrai, por forças eletrostáticas, os cátions orgânicos. Além disso, as forças de van der Waals atuam entre os planos de oxigênio e as espécies orgânicas localizadas entre as camadas. Com o aumento do tamanho dos cátions orgânicos adsorvidos, há um aumento na interação de van der Waals e a contribuição para o processo de adsorção é mais significativa. Devido ao aumento nas interações de van der Waals, a MMT passa a ter alta afinidade com cátions de longas cadeias orgânicas. Muitos surfactantes incluindo cátions de alquilamônio ou alquilfosfônio primário, secundário, terciário ou quaternário são solúveis em água, e muitas reações de troca de cátion são realizadas em suspensão aquosa.

A funcionalização da argila é um fator crítico na síntese de nanocompósitos poliméricos. O uso de um compatibilizante pode promover a compatibilidade da argila com o polímero e algumas vezes, mais de um método tem sido usado para obter uma boa dispersão da argila na matriz polimérica.

O anidrido maleico (AM) ou um polímero funcionalizado com anidrido maleico tem sido usado como agente compatibilizante aumentando a interação entre o polímero e a argila modificada organicamente ou não modificada. Muitos trabalhos têm sido realizados com poliolefinas funcionalizadas com AM como compatibilizante para aumentar a possibilidade de intercalação do polímero entre as camadas da argila. Wang e Wilkie prepararam nanocompósitos de poliestireno (PS) e polipropileno (PP) com argila através da mistura reativa *in situ* com argila não modificada e modificada organicamente na presença de anidrido maleico. Neste trabalho, a presença de AM aumentou a formação de nanocompósitos de PS, mas não auxiliou a formação no PP. No entanto, existem diversos trabalhos usando PP funcionalizado com AM com obtenção de nanocompósitos.

O PP é um polímero que vem sendo muito estudado nos últimos anos, pois exibe uma atrativa combinação de baixo custo, baixo peso e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicação e reciclagem. Entretanto, este polímero é apolar, não possui nenhum grupo em sua cadeia que possa interagir com as partículas polares da argila, dificultando a interação e a dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Existem diversos estudos sobre a obtenção de nanocompósitos de PP com argila, empregando PP modificado com grupos polares como agente compatibilizante entre o polímero apolar e a argila modificada com sais alquilamônio polares.

Em geral, para obter a argila organicamente modificada, faz-se uma dispersão da argila em

água destilada e adiciona-se o sal de alquilamônio, mantendo agitação por determinado tempo. Em seguida, o produto deve ser filtrado, lavado para remoção dos ânions (Cl^- ou Br^-) e seco. A etapa seguinte é a moagem da argila modificada organicamente.

Normalmente, para verificar a eficácia da modificação da argila faz-se análise de difração de raios X (DRX) que permite a determinação do espaçamento basal entre as camadas da argila (d_{001}). Através da análise de difração de raios X, o deslocamento no ângulo 2θ indica que houve intercalação das moléculas do sal entre as camadas da argila.

8 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

As argilas minerais que podem ser dispersas como nanocamadas lamelares de alta razão de aspecto são cargas potenciais para reforçar polímeros. Os nanocompósitos de polímero termoplástico e argila têm mostrado aumento em algumas propriedades como propriedades mecânicas (módulo e resistência), resistência ao calor e à chama, e propriedades de barreira a gases em relação ao polímero puro.

Os nanocompósitos poliméricos (FIG. 6) podem ser classificados de acordo com a dispersão da argila no polímero. Para a obtenção de um nanocompósito, a argila deve estar uniformemente distribuída, caso contrário, o material é melhor descrito como um microcompósito ou como um nanocompósito imiscível. Neste caso, a argila não se encontra bem dispersa e atua como uma carga convencional, formando aglomerados ou tactóides. Por outro lado, quando a argila se encontra bem dispersa, dois tipos diferentes de nanocompósitos podem ser obtidos. A estrutura intercalada é obtida quando as cadeias poliméricas são localizadas entre as camadas da argila produzindo uma estrutura com multicamadas ordenadas com camadas alternadas de polímero e argila. Entretanto, as estruturas esfoliadas compreendem as camadas de silicato desordenado dispersada na matriz polimérica.

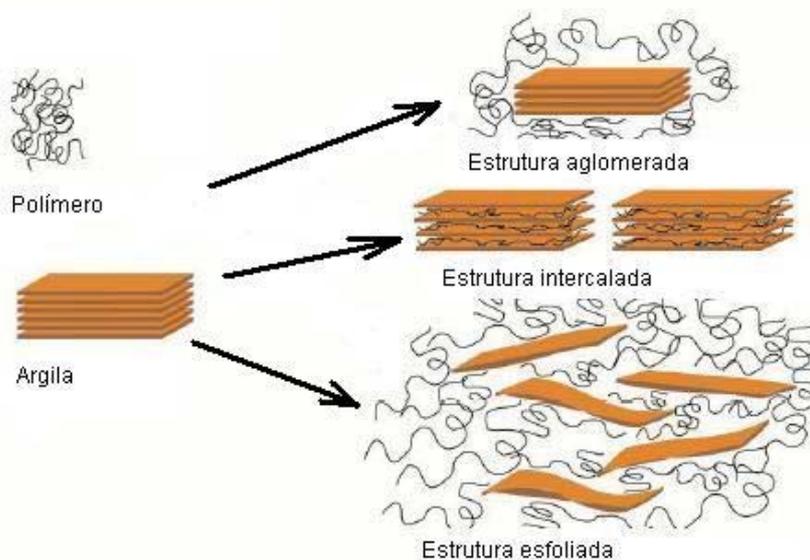


Figura 6 - Tipos de estruturas dos nanocompósitos poliméricos.
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

As argilas modificadas organicamente, devido a sua melhor atração à matriz polimérica, permitem que macromoléculas penetrem nos espaços interlamelares, gerando nanocompósitos intercalados.

A estrutura dos nanocompósitos depende do tipo da argila, do tratamento orgânico desta, da matriz polimérica e dos métodos de obtenção dos nanocompósitos. Sabe-se que a esfoliação

ou a delaminação é necessária para melhorar propriedades mecânicas e a barreira a gases, enquanto que as estruturas dos nanocompósitos intercalados ou os esfoliados não influenciam as propriedades térmicas e a resistência à chama.

8.1 Interação polímero – argila

A melhoria nas propriedades dos nanocompósitos é atribuída à dispersão de monocamadas de argila na matriz polimérica, formando um nanocompósito esfoliado. A dispersão de monocamadas de argila na matriz previne a concentração de tensões quando aplicada uma força de tensão ou de compressão. Para obter uma estrutura esfoliada o polímero deve penetrar entre as camadas da argila e isto é favorecido quando há interação entre ambos (polímero-argila). Quando o polímero e a nanocarga são incompatíveis, as camadas da argila permanecem aglomeradas, sem interagir com o polímero, formando uma dispersão não uniforme e levando a propriedades ruins do material.

Na estrutura intercalada, o polímero penetra entre as camadas da argila, aumentando esta distância, porém, parte da argila fica aglomerada. A intercalação das camadas da argila geralmente aumenta a distância das camadas em torno de 0,5 a 1,5 nm e esta mudança é evidente através de análise de difração de raios X de baixo ângulo. Na estrutura intercalada existem regiões de alta concentração de argila, além de regiões com baixa concentração, limitando a transferência de tensões pela matriz.

Os sistemas esfoliados são formados quando o polímero penetra entre as camadas da argila ocorrendo dispersão em monocamadas. Evidências da esfoliação podem ser observadas através da diminuição ou ausência de pico na difração de raio X. O aumento nas propriedades do material é obtido somente quando as camadas da argila são completamente e uniformemente dispersas ou esfoliadas na matriz polimérica.

No caso de polímeros polares, como a poliamida (PA) e o EVA, a superfície organofílica da argila pode ter interação com os grupos polares do polímero, favorecendo a formação de estruturas esfoliadas. Por outro lado, no caso de polímeros apolares, como o polietileno (PE) e o (PP), não há interação suficiente para a obtenção de nanocompósitos com boas propriedades. Neste último caso, a interação pode ser favorecida pelos seguintes métodos:

- Adição de pequena quantidade de polímero: para aumentar a interação do polímero apolar com a argila pode ser adicionada uma pequena quantidade de um outro polímero. Este deve ser compatível com a argila e o polímero que se quer dispersar a nanocarga, e em geral, usa-se um polímero polar.

Inicialmente, o polímero adicionado penetra entre as camadas da argila, aumentando a distância da galeria. Isto facilita a entrada do polímero apolar (matriz) nas camadas da argila. No caso de nanocompósitos de PP com argila, pode-se usar como agente compatibilizante o PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-AM). A parte polar do agente compatibilizante interage com a argila, aumentando o espaçamento entre as camadas, enquanto que a parte apolar, favorece a interação com o polímero apolar (PP).

- Funcionalização do polímero apolar: outra maneira de aumentar a interação do polímero apolar com a argila pode ser pela introdução de grupos polares na estrutura de um polímero apolar. Esta modificação da estrutura do polímero aumenta a interação com a argila. A obtenção do PP funcionalizado com anidrido maleico é um exemplo deste método. Após obter o agente compatibilizante (PP-AM), mistura-se diretamente com o polímero apolar e a nanocarga.

8.2 Síntese de nanocompósitos poliméricos com argila

8.2.1 Polimerização *in situ*

Neste método as camadas de argila são inchadas com um monômero líquido ou uma solução do monômero. A formação do polímero ocorre entre as camadas da argila, ocorrendo o aumento da distância entre as camadas. A polimerização pode ser iniciada através do calor, radiação ou pela difusão de um iniciador.

Em 1988, foi depositada a primeira patente para o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida com argila obtidos por polimerização *in situ*. Esta rota sintética envolve a intercalação de monômeros entre as camadas da argila, seguida da polimerização *in situ*.

Foi estudado o efeito da modificação da MMT- Na^+ utilizando ω -aminoácidos do tipo $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_{n-1} - \text{NH}_2^+$ com $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12$ e 18 , seguido do inchamento da MMT modificada pelo monômero ϵ -caprolactama a 100°C . Foi verificado que o número de átomos de carbono do ω -aminoácido tem forte efeito no inchamento da argila. Indicando que a extensão da intercalação do monômero ϵ -caprolactama é maior, quando o número de átomos de carbono no ω -aminoácido for maior. A FIG. 7 mostra de forma esquemática o comportamento do inchamento com ϵ -caprolactama da MMT modificada com diferentes ω -aminoácidos.

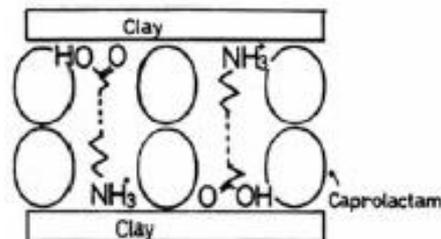


Figura 7 - Comportamento do inchamento com ϵ -caprolactama da MMT modificada pelos diferentes ω -aminoácidos.

Fonte: UNAL, 2004.

Para facilitar a reação de polimerização e a obtenção de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas, catalisadores são suportados na superfície da argila. A solução contendo o catalisador suportado na argila é introduzida no reator de polimerização, junto com o monômero e o sistema é mantido sob alta pressão e temperatura. Nanocompósitos de argila e matriz polimérica de poliamida (PA), poliestireno (PS), poli(etileno tereftalato) (PET), polietileno (PE), poli(metacrilato de metila) (PMMA), etc. têm sido sintetizados por esta rota.

A FIG 8 mostra de forma esquemática a polimerização *in situ* da ϵ -caprolactama em presença da argila tratada com ω -aminoácidos, resultando na obtenção do nanocompósito de poliamida 6-argila. Ocorre a intercalação da argila através da polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactama, levando a formação de nanocompósitos com estrutura esfoliada. Estes materiais mostraram um grande aumento no módulo elástico e na resistência à tração mesmo com baixa concentração de argila. Além disso, o aumento no módulo e na resistência não foi acompanhado pela diminuição da resistência ao impacto, que normalmente ocorre quando o polímero é carregado com sílica, carbonato de cálcio e outras partículas inorgânicas.

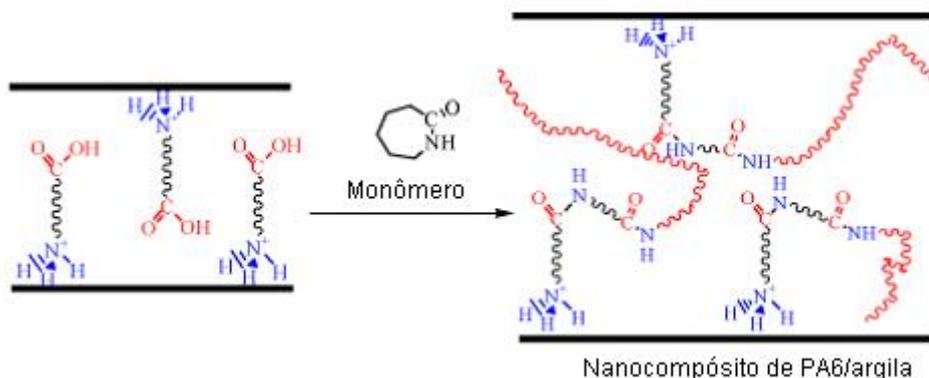


Figura 8 - Polimerização *in situ* da ϵ -caprolactama em presença da argila.
Fonte: NANOCOR, 2007.

Embora os nanocompósitos obtidos por esta rota mostrem boas propriedades, do ponto de vista industrial, a presença de aditivos, como as nanocargas, no sistema de polimerização levam a mecanismos de reação complexos. Portanto, a obtenção destes materiais é bastante complicado em reatores de grande escala utilizados nas indústrias de obtenção de polímeros.

8.2.2 Síntese de nanocompósitos em emulsão

Existem diversos estudos para obtenção de nanocompósitos a partir de látex. Sabendo que esta é uma dispersão do polímero em meio aquoso e a água é um excelente agente para inchar a argila, este método tem grande potencial para a obtenção de nanocompósitos.

Hwang, Wei e Wu estudaram a síntese de nanocompósitos em emulsão utilizando o látex de NBR e MMT- Na^+ . A superfície desta argila contém cargas negativas com forte interação de van der Waals que são balanceadas pelos cátions Na^+ adsorvidos pela superfície para compensar a carga negativa. Quando a argila é dispersa em água, ocorre o aumento da distância entre as camadas devido às interações por pontes de hidrogênio. Deste modo, permite que moléculas relativamente grandes como surfactantes, penetrem nas galerias da argila. Assim, a distância entre as camadas da argila aumenta ainda mais, permitindo que moléculas maiores penetrem neste espaço, favorecendo a intercalação das camadas da argila.

As FIG. 9 e 10 mostram de forma esquemática o método de obtenção de nanocompósitos poliméricos em emulsão. Na FIG. 9, o espaçamento entre as camadas da argila na água é expandido e esta solução tem aspecto transparente e homogêneo. Em seguida, misturando a argila inchada pela água com um emulsificante, o cisalhamento deste processo auxilia a delaminação das camadas da argila e o surfactante penetra nas galerias da nanocarga, aumentando ainda mais o espaçamento entre as camadas.

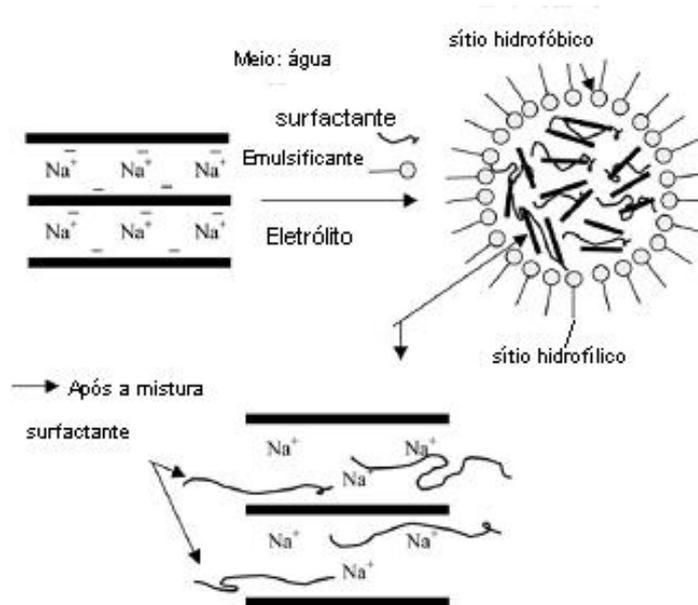


Figura 9 - Formação de estrutura esfoliada na argila.
Fonte: POLYMER, 2004.

Na FIG. 10, quando ocorre a mistura do látex de borracha com a nanocarga delaminada, as moléculas do polímero podem difundir e penetrar nas galerias da argila. Após a coagulação, nanocompósitos quase esfoliados e intercalados são obtidos.

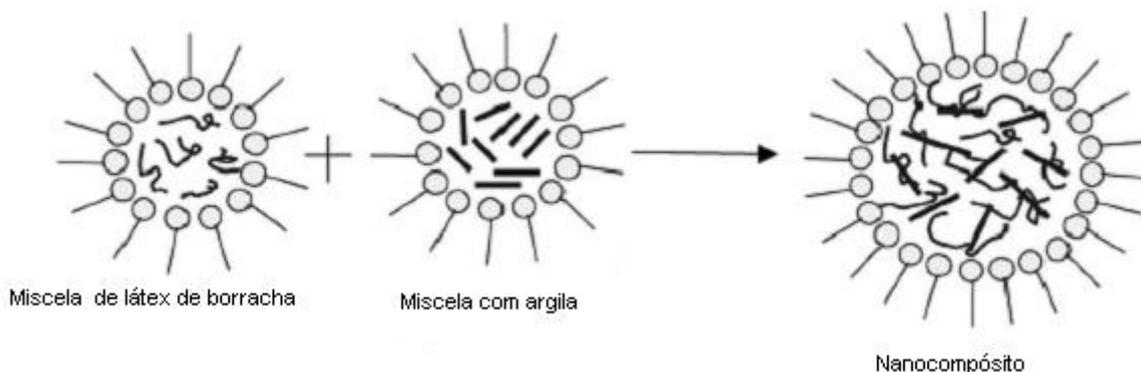


Figura 10 - Síntese de nanocompósitos em emulsão.
Fonte: POLYMER, 2004.

8.2.3 Síntese de nanocompósitos em solução

Em 1992, Aranda e Ruiz-Hitzky mostraram que nanocompósitos de PEO/argila podem ser preparados através da dissolução de poli(óxido de etileno) (PEO) em um solvente no qual tenha a propriedade de inchar a MMT. Neste método, o polímero é inicialmente dissolvido em determinado solvente e então a argila inchada é adicionada. Neste trabalho fez-se a intercalação do PEO na MMT utilizando diversos tipos de solventes polares e misturas destes solventes. Observou-se que a natureza do solvente é fundamental para facilitar a inserção do polímero entre as camadas da argila, além da polaridade do meio ser um fator determinante para a intercalação.

O mecanismo de formação do nanocompósito por esta técnica envolve duas etapas. Na primeira etapa ocorre o inchamento das camadas da argila pelo solvente. Em seguida, ocorre a intercalação das cadeias do polímero nas galerias expandidas da argila pelo deslocamento de moléculas do solvente para fora da galeria. Após o completo deslocamento das moléculas do solvente para fora da galeria da argila, o sistema é aquecido até completa evaporação do

solvente. Após a remoção do solvente, observa-se que a estrutura da argila intercalada pelas moléculas do polímero permanece intacta, e desta forma, se obtém o nanocompósito.

Neste processo em que o polímero é trocado pelas moléculas de solvente inicialmente intercaladas nas galerias da argila, é necessário que a variação da energia livre de Gibbs seja negativa. A força que rege a intercalação do polímero nas galerias da argila é o aumento da entropia resultante da desorção das moléculas de solvente, que compensam a diminuição da entropia das moléculas de polímero confinadas nas galerias da argila. Através deste método, a intercalação do polímero entre as camadas da argila somente pode ser alcançada para determinados pares de polímero/solvente.

Embora este método possa ser usado para sintetizar nanocompósitos a partir de polímeros apolares ou com baixa polaridade, do ponto de vista comercial, esta rota envolve o uso de solventes orgânicos em grande quantidade. Desta forma, é um método ambientalmente incorreto e economicamente inviável. Acredita-se que pequena quantidade do solvente permaneça no produto final, enfraquecendo a interação interfacial entre o polímero e a superfície da argila, prejudicando a performance do material.

8.2.4 Mistura no estado fundido

Em 1993, Giannelis, Krishnamoorti e Manias mostraram que nanocompósitos de polímero e argila podem ser obtidos pela mistura do polímero com uma argila modificada organicamente utilizando uma extrusora dupla rosca. Nesta rota, o polímero e a argila podem ser alimentados simultaneamente na extrusora ou pré misturados, e posteriormente, seguindo a extrusão. O calor e o cisalhamento gerados pela rotação da rosca da extrusora facilitam a intercalação / esfoliação da argila na matriz polimérica.

Desde a possibilidade de obtenção de estruturas intercaladas através de mistura no estado fundido, demonstrado por Giannelis, este método tem sido o mais explorado para obtenção de nanocompósitos. Este método tem grandes vantagens sobre a polimerização *in situ* e a polimerização em solução, além da não utilizar solventes orgânicos.

Este método é o preferido para obtenção de nanocompósitos com matriz termoplástica, já que as técnicas de processamento convencionais como extrusão e injeção, podem ser empregadas para tal finalidade. Diversos nanocompósitos com argila, usando termoplásticos como poliamidas, PET, PE, PP, etc, têm sido sintetizados por este processo.

A FIG. 11 mostra de forma esquemática a formação do nanocompósito através da mistura em estado fundido. Este método consiste na mistura do polímero e da argila modificada organicamente em temperatura acima da temperatura de amolecimento do polímero, utilizando em geral, uma extrusora dupla rosca. As cadeias poliméricas difundem da massa fundida para o interior da galeria entre as camadas da argila.

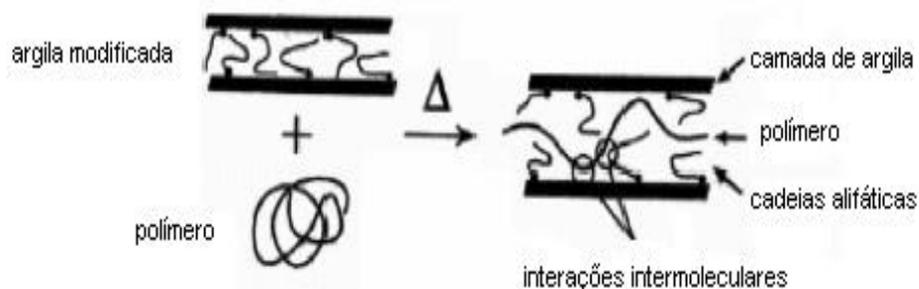


Figura 11 - Formação do nanocompósito através da mistura em estado fundido.
Fonte: UNAL, 2004.

Dependendo do grau de inserção das cadeias poliméricas nas galerias da argila modificada, pode ocorrer formação de diversos tipos de estrutura quando for utilizado este método de obtenção de nanocompósitos. Se o polímero e a nanocarga tiverem interação, aliado com condições de processamento satisfatórios, pode ocorrer a formação da estrutura intercalada e/ou esfoliada. Resultados indicam que a intercalação do polímero entre as camadas da argila depende fundamentalmente da funcionalização da argila e das interações resultantes.

O PS foi o primeiro polímero a ser utilizado na obtenção de nanocompósitos através da mistura em estado fundido. O PS foi misturado com argila modificada com cátions de alquilamônio em temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero.

O PP é um dos polímeros poliolefinicos mais utilizados no mercado. Sendo apolar, não ocorre intercalação direta das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. Normalmente, usa-se um agente compatibilizante como o PP funcionalizado com grupos polares (anidrido maleico, hidroxilas, etc.) para aumentar a interação no sistema. Assim, pode-se obter nanocompósitos de PP e argila diretamente em extrusora dupla rosca através da adição de PP, agente compatibilizante (PP funcionalizado) e a argila modificada organicamente. A FIG. 12 mostra esquematicamente o processo de dispersão da MMT modificada organicamente na matriz de PP, utilizando como agente compatibilizante o PP-AM.

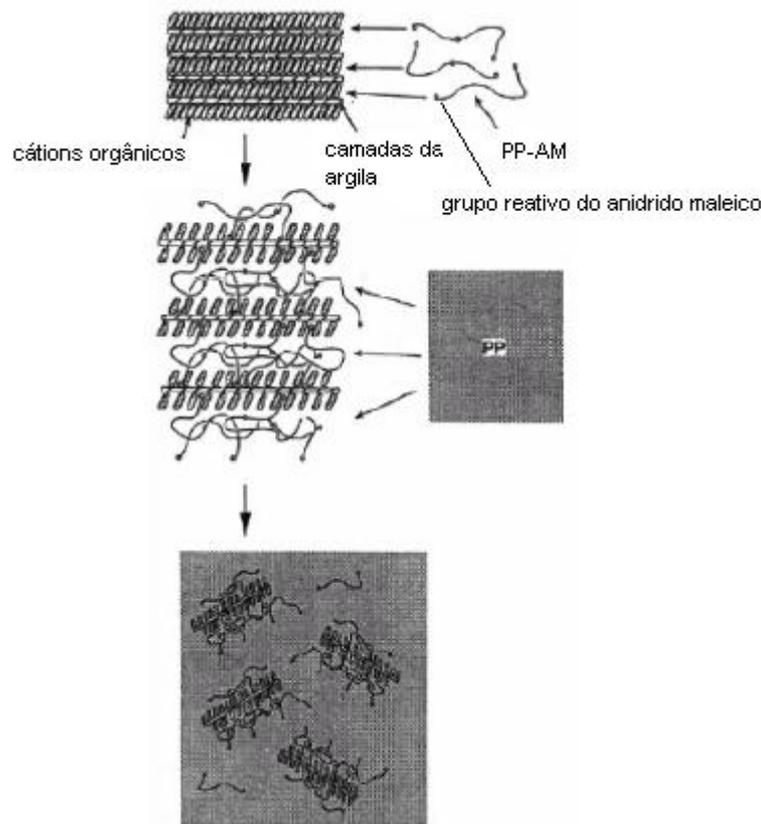


Figura 12 - Representação esquemática do processo de dispersão da MMT modificada organicamente na matriz de PP, utilizando como agente compatibilizante o PP-AM.

Fonte: UNAL, 2004.

8.3 Técnicas de caracterização de nanocompósitos

Uma das principais questões em nanotecnologia diz respeito à escala. Materiais e sistemas em nanoescala têm suas propriedades modificadas e se comportam de forma especial, isto é, seu comportamento não pode ser medido a partir do comportamento observado em materiais e sistemas em escalas maiores.

Conhece-se muito pouco sobre o comportamento de materiais e sistemas em nanoescala. As nanopartículas são muito pequenas para serem medidas diretamente e muito pouco conhecidas para serem descritas através dos atuais métodos computacionais. Uma compreensão precisa do comportamento de nanocomponentes e o desenvolvimento de métodos que possam prever esse comportamento são fundamentais para a manufatura de materiais, dispositivos e sistemas em nanoescala.

Princípios de modelagem e simulação vêm sendo aplicados no desenvolvimento de algoritmos que permitem simular objetos em nanoescala. Essas simulações têm colaborado na formulação de novas teorias sobre o comportamento de nanomateriais, e espera-se que possam contribuir para resolver questões fundamentais da nanotecnologia. Entre essas questões, encontram-se a redução do tempo necessário ao projeto de novos nanomateriais, formas de desenvolver dispositivos confiáveis a partir desses materiais e caminhos para a otimização das nanotecnologias.

Grandes desafios das nanotecnologias residem em sistemas de visualização, medida e caracterização de elementos em nanoescala. Os dispositivos atualmente empregados para visualizar nanoestruturas em três dimensões limitam-se à sua superfície ou a camadas próximas dessa superfície. Dispositivos que possibilitem visualizar imagens de camadas mais profundas, em três dimensões e com resolução espacial para nanoescala ainda não estão disponíveis. Atualmente, é possível determinar apenas algumas propriedades de nanoestruturas.

Em geral, a estrutura dos nanocompósitos tem sido bem estabelecida através de técnicas como a difração de raios X de baixo ângulo (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Devido a maior facilidade de análise e disponibilidade de equipamento a difração de raio X é a técnica mais utilizada para avaliar a estrutura dos nanocompósitos.

Através do monitoramento da posição, forma e intensidade do pico na determinação do espaçamento basal entre as camadas da argila (d_{001}) por DRX, pode-se avaliar a estrutura dos nanocompósitos. Normalmente, avalia-se o tipo de estrutura formada no nanocompósito através do deslocamento no ângulo 2θ . Deste modo, em uma mistura imiscível polímero-argila, o espaçamento d_{001} deve ser idêntico ao da argila, mas se um nanocompósito intercalado ou esfoliado é formado, o espaçamento d_{001} deve ser superior ao da argila. Mas, se nenhum pico for visualizado no difratograma de DRX isto pode indicar uma estrutura esfoliada desordenada.

Embora a técnica de difração de raios X seja um método conveniente para a determinação da distância entre as camadas da argila, este método não pode auxiliar quanto à distribuição espacial das camadas da argila na matriz polimérica. Além disso, há casos em que ocorre formação de picos alargados e diminuição da intensidade deste, que dificulta o estudo sistemático destas estruturas. Portanto, os resultados obtidos por DRX indicam apenas uma evidência das estruturas formadas nos nanocompósitos.

A microscopia eletrônica de transmissão permite o entendimento qualitativo da estrutura interna, distribuição espacial de várias fases, defeitos de estrutura, além de outras informações através de visualização direta. Entretanto, um cuidado especial deve ser tomado para garantir que a amostra analisada seja representativa, pois o tamanho da amostra a ser analisada é bastante pequeno.

Ambas as técnicas de DRX e MET são técnicas complementares que são necessárias para a avaliação da estrutura dos nanocompósitos. No entanto, a microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que requer bastante tempo de preparação de amostra e equipamentos/acessórios de alto custo, dificultando o uso desta técnica para a caracterização dos nanocompósitos. Além disso, fornece apenas informações qualitativas da amostra, por

outro lado, DRX permite determinar de forma quantitativa o espaçamento das camadas de argila na amostra.

Outra técnica que pode ser utilizada para a caracterização dos nanocompósitos é a análise termogravimétrica (TGA). O TGA pode determinar a eficiência da modificação da argila através da quantidade de surfactante existente na argila modificada que é perdido no início da análise. Além disso, o TGA determina a estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Conclusões e recomendações

Os nanocompósitos poliméricos apresentam uma série de características que os diferenciam de outros compósitos, como a capacidade de reforço de matrizes poliméricas superior à de agentes de reforço tradicionais (partículas e fibras) para baixas concentrações de material inorgânico, resistência a gases e a fluidos, etc. Entretanto, para o uso correto das nanocargas é preciso conhecer o tipo da nanocarga, o tipo de polímero, aliado a um eficiente processamento.

Muito embora as nanocargas sejam adicionadas para beneficiar o comportamento do polímero, a escolha inadequada do par polímero-nanocarga pode contribuir para a falha prematura do produto.

Referências

ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 1395-1403, 1992.

BAFNA, A. A. **Polyethylene-clay nanocomposites: processing-structure-property relationship**. Cincinnati: 2004. Tese (Doutorado em Filosofia), Department of Chemical and Materials Engineering of The College of Engineering, University of Cincinnati, USA, 2004.

CADENE, A. et al. Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 719-730, 2005.

GIANNELIS, E.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymer and polymer brushes. **Advances in Polymer Science**, v. 138, p. 107-147, 1998.

HASEGAWA, N.; USUKI, A. Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 464-470, 2004.

HWANG, W. G.; WEI, K. H.; WU, C. M. Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 5729-5734, 2004.

KIM, J.; LEE, J. S.; LEE, J. W. Structure and non-linear dynamics of polypropylene layered organoclay nanocomposite. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON RHEOLOGY, 13, 2000, Cambridge. **Proceedings Solids Rheology and Composites**, 33-35, 2000.

KOJIMA, Y. et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, p. 1185-1189, 1993.

LEE, L. J. et. al. Polymer nanocomposite foams. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2344-2363, 2005.

NAM, P. H. et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay

nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9633-9640, 2001.

NANOCOR. Disponível em: <[http:// www.nanocor.br](http://www.nanocor.br)>. Acesso em: 20 ago. 2007.

OKADA, A. et al. Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY (MRS) SYMPOSIUM, 1990, Pittsburg. **Proceedings Polymer Based Molecular Composites**, p. 45-50, 1990.

ÜNAL, M. **Preparation and characterization of SEBS-clay nanocomposites**. Istambul: 2004. Dissertação (Mestrado em Química), School of Engineering and Natural Sciences, University of Sabanci, Turquia, 2004.

WANG, D.; WILKIE, C. A. In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 171-182, 2003.

WANG, Y. et al. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 11, p. 1879-1883, 2000.

ZHENG, X.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Polystyrene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay containing maleic anhydride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 108-113, 2006.

Nome do técnico responsável

Adriana Tedesco – Técnica de Desenvolvimento

Nome da Instituição do SBRT responsável

SENAI-RS / Centro Tecnológico de Polímeros

Data de finalização

13 dez. 2007