

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

MARCÉO AULER MILANI

**Síntese de nanocompósitos de polipropileno e
copolímeros poli(propileno-1-octeno) com nanolâminas
de grafite através da polimerização *in situ***

Orientador: Professora Dra. Griselda Barrera Galland

Coorientador: Professor Dr. Raúl Quijada

Porto Alegre, dezembro/2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCEO AULER MILANI

**Síntese de nanocompósitos de polipropileno e copolímeros
poli(propileno-1-octeno) com nanolâminas de grafite através da
polimerização *in situ***

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Professora Dra. Griselda Barrera Galland
Orientadora

Professor Dr. Raúl Quijada
Coorientador

Porto Alegre, dezembro/2013.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (abril/2010) e (dezembro/2013), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Griselda Barrera Galland e Coorientação do Professor Doutor Juan Raúl Quijada Abarca. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dra. Adriane Gomes Simanke
Braskem

Profa. Dra. Daniela Bianchini
UFPel

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
PPGE3M - UFRGS

Profa. Dra. Sônia Marlí Nachtigall
PPGQ - UFRGS

Profa. Dra. Griselda Barrera Galland
PPGQ - UFRGS

Prof. Dr. Juan Raúl Quijada Abarca
Universidad de Chile

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.
Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?”

Isaac Newton

*Esta tese é dedicada àquela que sempre esteve
ao meu lado com seu amor e apoio incondicionais:
minha mãe Sonimari Gralha Auler.*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Sonimari, por sempre mostrar a importância dos estudos, além de servir de exemplo tanto pelo lado pessoal quanto pelo profissional.

À minha família, pela compreensão em todos os momentos que estive ausente.

À minha madrinha Nara, por ser sempre tão prestativa desde meu primeiro dia em Porto Alegre.

À Mariana, por estar presente em todos os momentos prestando seu apoio e ajuda com amor e dedicação, obviamente sem esquecer todos os ótimos momentos que estivemos juntos no lazer.

Aos Professores Dra. Griselda Barrera Galland e Dr. Raúl Quijada, pela excelente forma de orientação, por tudo que me ensinaram, pelas oportunidades que me ofereceram, mas principalmente, pela amizade e confiança no meu trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por proporcionar uma formação de alto nível.

Aos professores do Instituto de Química, pelo ensino de excelente qualidade.

À Professora Dra. Rosario Benavente, por me receber muito bem no Instituto de Ciencia e Tecnología de Polímeros de Madrid (ICTP-CSIC), estando sempre à disposição para esclarecer dúvidas.

Ao Professor Patricio Toro (Universidade de Chile), pela ajuda na utilização da Brabender e na execução dos ensaios de tração.

À Professora Denise Azambuja (PPGQ-UFRGS), pela ajuda nas interpretações das medidas de impedância.

À Professora Nara Basso (PUCRS), pelo auxílio no tratamento da grafite Aldrich.

À Professora Sônia Nachtigall (PPGQ-UFRGS) e à Dra. Adriane Simanke (Braskem), pela participação nas bancas tanto do Exame de Qualificação quanto da Defesa de Tese.

Aos Professores Dra. Daniela Bianchini (UFPel) e Dr. Carlos Bergmann (PPGE3M-UFRGS), pela participação na Banca Examinadora.

Aos colegas do K-106 que permanecem e aos que partiram (Diego, Willian, Arthur, Rodrigo, Grasiela, Fabiana, Angélica, Cristiane, Yolice, Giovani, William Leonardo, Luis, Cícero, Larissa, César, Letícia, Felipe, Conrado, Gabriel e Ícaro), pela amizade, ajuda, convívio agradável e pelas risadas (principalmente no intervalo de almoço).

Aos colegas do Laboratorio de Polímeros da Universidad de Chile, por fazerem mais divertidos todos os dias de trabalho árduo, especialmente Darío, Juanito, Diego e Omar.

A todos do ICTP-CSIC, pela ótima acolhida, especialmente Dra. Maria L. Cerrada, Dr. Javier, Alberto, Enrique e Oscar.

Aos amigos feitos no K-110 durante o mestrado (Eliaana, Mignoni, Fernanda, Marcela, Enéderson, Daniel e Camila), com os quais a amizade continua fortalecida, mesmo que alguns estejam longe.

A todos demais amigos do IQ, pelas conversas e discussões, mesmo que sejam rápidas pelos corredores, especialmente aos do K-202 e K-208B.

Aos grandes amigos Raoní, Rubens, Edson, Cristiano Casca e Adão, os quais desde os primeiros semestres da faculdade estão sempre dispostos a boas conversas, discussões e risadas, sejam na UFRGS, no carro na volta do Vale ou em uma mesa de bar assistindo aos jogos do Grêmio.

Aos órgãos financiadores de bolsas e projetos CNPq, CAPES, CYTED (Espanha), Fondecyt (Chile) e Navy Grant (Estados Unidos).

A todas as demais pessoas e amigos que me acompanharam durante este período apoiando e contribuindo de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

TRABALHOS PUBLICADOS:

- Milani, M.A.; Quijada, R.; Basso, N.R.S.; Graebin, A.P.; Galland, G.B.; Influence of the Graphite Type on the Synthesis of Polypropylene/Graphene Nanocomposites; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 3598.
- Milani, M.A.; González, D.; Quijada, R.; Basso, N.R.S.; Cerrada, M.L.; Azambuja, D.S.; Galland, G.B.; Polypropylene/graphene nanosheets nanocomposites by *in situ* polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composites Science and Technology* **2013**, *84*, 1.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

- Milani, M.A.; Quijada, R.; Basso, N.R.S.; Galland, G.B.; Nanocompósitos polipropileno/grafite via polimerização *in situ*; *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros* **2011**, Campos do Jordão, São Paulo – Brasil.
- Galland, G.B.; Basso, N.R.S.; Quijada, R.; Milani, M.A.; Fim, F.C.; Silva, S.P.; Forest, T.; Radaelli, G.; Polyolefin Nanocomposites by *In Situ* Polymerization; *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros* **2011**, Campos do Jordão, São Paulo – Brasil.
- Milani, M.A.; Galland, G.B.; Basso, N.R.S.; González, D.; Quijada, R.; Nanocomposites polypropylene/graphene nanosheets obtained by *in situ* polymerization.; *Anais da 7th International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites* **2012**, Praga, República Tcheca.
- Milani, M.A.; Quijada, R.; Basso, N.R.S.; Galland, G.B.; Study of the Thermal, Mechanical And Electrical Properties of the PP/Graphene Nanocomposites Obtained by *In Situ* Polymerization; *Anais do World Polymer Congress-MACRO* **2012**, Blacksburg, Virgínia – Estados Unidos da América.
- Milani, M.A.; Quijada, R.; Basso, N.R.S.; Maraschin, T.; Galland, G.B.; Síntese de nanocompósitos polipropileno/grafeno através da polimerização *in situ* utilizando dois tipos de grafites. *Anais do XIII Simpósio Latinoamericano de Polímeros-SLAP* **2012**, Bogotá, Colômbia.

- Milani, M.A.; González, D.; Quijada, R.; Galland, G.B; Study of the thermal and mechanical properties of the PP-1-octene/graphene nanosheets nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. *Anais do 3rd International Symposium Frontiers in Polymer Science 2013*, Barcelona, Espanha.
- Milani, M.A.; González, D.; Quijada, R.; Galland, G.B; Síntese de nanocompósitos de poli(propileno-1-octeno) com nanolâminas de grafite através da polimerização *in situ*. *Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Polímeros 2013*, Florianópolis, Santa Catarina – Brasil.
- Milani, M.A.; Galland, G.B.; Quijada, R.; Pérez, E.; Cerrada, M.L.; Benavente, R.; The effect of graphene nanosheets as a nucleating agent in the *in situ* polymerization of PP and PP/C8. *Anais do European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes-Euromat 2013*, Sevilha, Espanha.

SUMÁRIO

DECLARAÇÃO DE AUTORIA.....	III
DEDICATÓRIA.....	IV
AGRADECIMENTOS.....	V
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	VII
SUMÁRIO.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XX
LISTA DE ABREVIACÕES.....	XXI
RESUMO... ..	XXII
ABSTRACT	XXIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Polipropileno (PP)	3
2.1.1 Definição, tipos e aplicações	3
2.1.2 Síntese do polipropileno.....	4
2.1.3 Copolímeros de PP	15
2.2 Grafite e grafeno.....	17
2.2.1 Definições, estruturas e propriedades.....	17
2.2.2 Obtenção de Grafeno.....	18
2.3 Nanocompósitos polímero/grafite	23
2.3.1 Nanocompósitos	23
2.3.2 Métodos de obtenção.....	24
2.3.3 Nanocompósitos de polipropileno com grafite e derivados	32
3 OBJETIVOS.....	35
3.1 Objetivo Geral	35

3.2	Objetivos Específicos.....	35
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	36
4.1	Materiais	36
4.2	Preparação das nanolâminas de grafite	36
4.2.1	Grafite Aldrich (GA).....	36
4.2.2	Grafite Nacional (GN).....	37
4.2.3	Caracterização das nanolâminas de grafite	37
4.3	Testes de polimerização	38
4.3.1	Otimização dos parâmetros reacionais	38
4.3.2	Síntese dos nanocompósitos PP/GNS	39
4.3.3	Síntese de copolímeros PPC8 e dos nanocompósitos PPC8/GNS	40
4.4	Preparação dos nanocompósitos através da mistura no estado fundido.....	41
4.5	Equipamentos e condições de análises.....	41
4.5.1	Preparação dos filmes poliméricos.....	41
4.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	41
4.5.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	42
4.5.4	Difração de raios X a altos ângulos (WAXD).....	42
4.5.5	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).....	43
4.5.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	44
4.5.7	Espectroscopia Raman	45
4.5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	45
4.5.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	45
4.5.10	Microscopia Ótica	46
4.5.11	Ensaio de Tração.....	46
4.5.12	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	46
4.5.13	Ensaio de Microdureza (MH)	46
4.5.14	Condutividade Elétrica	47
4.5.15	Determinação da Densidade.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Caracterização das nanolâminas de grafite	48
5.1.1	Difração de raios X a altos ângulos.....	48

5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	49
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	50
5.2	Estudo do catalisador	50
5.3	Escolha da grafite	52
5.3.1	Reações de polimerização	53
5.3.2	Propriedades térmicas	54
5.3.3	Estudo da dispersão por: WAXD, SEM e TEM.....	55
5.4	Síntese dos nanocompósitos PP/GNS.....	59
5.4.1	Reações de Polimerização	59
5.4.2	Propriedades térmicas	61
5.4.3	Difração de raios X a altos ângulos.....	63
5.4.4	Espectroscopia Raman	67
5.4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	69
5.4.6	Ensaio de Tração.....	70
5.4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	72
5.4.8	Análises Térmicas Dinâmico-Mecânicas	73
5.4.9	Microdureza	76
5.4.10	Condutividade Elétrica	77
5.5	Síntese de copolímeros poli(propileno-1-octeno) (PPC8)	80
5.5.1	Reações de copolimerização	80
5.5.2	Determinação do teor de comonômero e razões de reatividade.....	81
5.5.3	Propriedades térmicas e estruturais dos copolímeros.....	85
5.5.4	Espectroscopia Raman	88
5.5.5	Ensaio de Tração e Microdureza	89
5.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	90
5.5.7	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	91
5.6	Síntese de nanocompósitos PPC8/GNS	94
5.6.1	Síntese e propriedades térmicas e cristalinas dos nanocompósitos PPC8/GNS.....	94
5.6.2	Propriedades Mecânicas	97
5.6.3	Microscopias SEM e TEM.....	102
5.6.4	Condutividade Elétrica.....	104
5.7	Estudo da cristalização dos polímeros e nanocompósitos.....	107

5.7.1	Homopolímero e nanocompósitos.....	107
5.7.2	Homopolímero e copolímeros.....	113
5.7.3	Copolímeros e nanocompósitos	119
5.8	Estudos paralelos à síntese por polimerização <i>in situ</i> - preparação de nanocompósitos através da mistura no estado fundido	127
5.8.1	PP/GNS	127
5.8.2	PPC8/GNS.....	131
6	CONCLUSÃO	140
7	PERSPECTIVAS	142
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de polipropileno em função da posição da metila.	3
Figura 2. Mecanismo de iniciação na reação de polimerização de uma α -olefina.....	5
Figura 3. Mecanismo de propagação Cossee-Arlman na reação de polimerização de uma α -olefina, onde R é alquil e P é polímero, adaptado de Castonguay e Rappé.....	5
Figura 4. Mecanismos de terminações na reação de polimerização de uma α -olefina, adaptado de Huang e Rempel.	6
Figura 5. Estrutura do cristal $TiCl_3$, adaptado de Busico.	7
Figura 6. Ação de um doador de elétrons em um catalisador suportado, adaptado de Soga e Shiono.....	8
Figura 7. Estrutura básica de um catalisador metalocênico, adaptado de Santos.	9
Figura 8. Estruturas propostas para o MAO: 1) linear; 2 e 3) cíclicas e 4) gaiola, adaptado de Chen	10
Figura 9. Mecanismo de iniciação de polimerização com um catalisador metalocênico.	11
Figura 10. Estrutura dos complexos utilizados por Ewen para síntese de iPP nas formas meso e racêmico.	11
Figura 11. Mecanismo de reação para a produção de iPP através de metalocenos, adaptado Castonguay e Rappé.....	12
Figura 12. Possíveis inserções encontradas na síntese de PP com metalocenos, adaptado Castonguay e Rappé.....	13
Figura 13. Tipos de metalocenos e microestruturas dos polímeros formados por eles.....	14
Figura 14. Esquema genérico de uma reação de copolimerização de α -olefinas.....	15
Figura 15. Representação esquemática da estrutura lamelar da grafite, adaptado de Pagé.	17
Figura 16. Esfoliação mecânica da grafite utilizando uma fita adesiva.....	19
Figura 17. Etapas do procedimento para obtenção de GNS, adaptado de Chen.....	20
Figura 18. Micrografias obtidas nas subseqüentes etapas de produção de GNS, adaptado de Galland.	20
Figura 19. Grupos funcionais encontrados na estrutura do óxido de grafite, adaptado de Ajayan	21
Figura 20. Diferentes tipos de compósitos obtidos a partir de cargas lamelares, adaptado de Dubois	24

Figura 21. Método para obtenção de um nanocompósito PP/argila através da mistura em solução, adaptado de Zapata.....	25
Figura 22. Representação esquemática de nanocompósitos com grafite não tratada (a) e tratada (b), adaptado de Wong.....	25
Figura 23. Funcionalização do GO através de uma reação de esterificação com PVA, adaptado de Sun.....	26
Figura 24. Método para obtenção de um nanocompósito PP/argila através da mistura no estado fundido, adaptado de Zapata.....	27
Figura 25. Comparação entre distintas cargas nas propriedades elétricas (a) e mecânicas (b), adaptado de Yu e Mülhaupt, respectivamente.....	28
Figura 26. Método para obtenção de um nanocompósito PP/argila através de catalisador suportado, adaptado de Zapata.....	29
Figura 27. Polimerização <i>in situ</i> do estireno nas galerias do composto de grafite intercalado, adaptado de Kaner.....	30
Figura 28. Síntese completa de nanocompósitos PS/GO via polimerização <i>in situ</i> através da polimerização radicalar ATRP, adaptado de Lu.....	30
Figura 29. Obtenção de nanocompósitos PU/GO através de distintas rotas de sínteses, adaptado de Macosko.....	31
Figura 30. Esquema de síntese do nanocompósitos PP/PP látex-GO e corpos de prova antes e depois dos ensaios de tração, adaptado de Fang.....	32
Figura 31. Síntese de nanocompósitos PP/GO através da polimerização <i>in situ</i> , adaptado de Dong.....	33
Figura 32. Reator Parr utilizado para as reações de otimização.....	39
Figura 33. Reator Büchi utilizado nas reações para obtenção de polímeros em maiores escalas.....	40
Figura 34. Ajuste e subtração do halo amorfo em um difratograma de polipropileno.....	43
Figura 35. Pêntades possíveis de serem encontradas em PP isotático (a) e PP sindiotático (b), adaptado de Galland.....	44
Figura 36. Difratogramas WAXD das nanolâminas de grafite Nacional (GN) e Aldrich (GA).....	48
Figura 37. Imagens SEM da Grafite Nacional (a) e da Grafite Aldrich (b) na escala de 5 μm	50
Figura 38. Imagens TEM da grafite Nacional (a) e da grafite Aldrich (b) na escala de 10 nm.....	50

Figura 39. Estruturas dos catalisadores <i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (I) e <i>rac</i> -Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ (II).....	51
Figura 40. Difratoformas de raios X do: a) PP puro, GA e nanocompósitos PP/GA; b) PP puro, GN e nanocompósitos PP/GN.....	56
Figura 41. Micrografias SEM (5 μm) do PP puro (a,b), PP/GN 2,3% (c,d) and PP/GA 2,4% (e,f).....	58
Figura 42. Imagens de TEM do nanocompósito PP/GN 5,6% em diferentes escalas (0,2 μm e 50 nm).	59
Figura 43. Curvas de DSC obtidas para o PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS na região de cristalização.	62
Figura 44. Curvas de TGA obtidas para o PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS.....	62
Figura 45. Difratoformas de WAXD de GNS, PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS.	64
Figura 46. Difratoformas de WAXD de GNS e dos filmes de PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS.	65
Figura 47. Difratoformas de WAXD do PP puro, PP/GNS 2,8% e PP/GNS 12,3% analisados nas formas de pó (linha preta) e filme (linha vermelha).	65
Figura 48. Esquerda- espectros Raman de grafite e grafeno, adaptado de Shen. Direita- espectros Raman da grafite em flocos e das nanolâminas de grafite (GNS).....	68
Figura 49. Espectros Raman para o PP (linha preta) e GNS (linha vermelha).	68
Figura 50. Espectros Raman para GNS, PP e PP/GNS.....	69
Figura 51. Imagens de TEM obtidas para amostras do nanocompósito contendo 12,3 % de GNS preparada por solução (a, b) ou por corte criogênico (c, d).	70
Figura 52. Variação do módulo de elasticidade com aumento do teor de GNS nos nanocompósitos PP/GNS.	71
Figura 53. Variação da tensão máxima com aumento do teor de GNS nos nanocompósitos PP/GNS.	72
Figura 54. Variação da deformação na ruptura com aumento do teor de GNS nos nanocompósitos PP/GNS.	72
Figura 55. Imagens de MEV (20 μm) obtidas das amostras após a ruptura: a) PP puro, b) PP/GNS 0,9%, c) PP/GNS 2,0%, d) PP/GNS 4,8%, PP/GNS 7,6% e f) PP/GNS 12,3%.....	73
Figura 56. Variação do módulo de armazenamento para o PP puro e seus diferentes nanocompósitos.....	74
Figura 57. Comparação entre os módulos de armazenamento encontrados em distintas temperaturas.	74
Figura 58. Variação da tan δ para o PP e seus nanocompósitos.	75

Figura 59. Estabilidade dimensional do PP e seus nanocompósitos PP/GNS.	76
Figura 60. Relação da microdureza (MH) com os módulos de elasticidade (○) e de armazenamento (●) para os polímeros com diferentes teores de GNS.	77
Figura 61. Condutividade dos nanocompósitos PP/GNS em função da frequência	78
Figura 62. Condutividade elétrica para o PP puro e seus nanocompósitos em função do teor de GNS em massa (esquerda) e em volume (direita).	79
Figura 63. Estrutura hipotética para o poli(propileno-1-octeno).	81
Figura 64. Espectros obtidos para o PP e seus copolímeros PPC8-10ml e PPC8-20mL.	82
Figura 65. Curvas de DSC do PP e copolímeros nas regiões de cristalização (a) e fusão (b).	86
Figura 66. Difrátogramas de PP e seus copolímeros: normalizados (a) e parte cristalina (b).	87
Figura 67. Curvas de TGA do PP e copolímeros (a) e unidades estruturais das ramificações encontradas nestes polímeros (b).	87
Figura 68. Espectros Raman do PP e copolímeros PPC8.	88
Figura 69. Curvas obtidas nos ensaios de tração do PP e dos copolímeros PPC8.	89
Figura 70. Micrografias nas escalas de 10 e 50 μm das fraturas após os ensaios tensão-deformação de: a/b) PP, c/d) PPC ₈ -0,9 e e/f) PPC ₈ -2,9.	91
Figura 71. Tan δ em função da temperatura para o PP e seus copolímeros.	92
Figura 72. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para o PP e seus copolímeros.	92
Figura 73. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP e seus copolímeros.	93
Figura 74. Curvas de DSC na região do processo de cristalização (a) e de TGA (b): PPC8-1,5 (1), PPC8-2,4 (2) e PPC8-2,9 (3) e seus respectivos nanocompósitos.	96
Figura 75. Difrátogramas dos filmes de PPC8-1,5 e PPC8-1,5/GNS (a) e PPC8-2,9 e PPC8-2,9/GNS (b).	97
Figura 76. Curvas obtidas nos ensaios de tração dos nanocompósitos PPC8-1,5/GNS (a) e PPC8-2,9/GNS (b).	99
Figura 77. Variação do módulo de armazenamento para os nanocompósitos PPC8-1,5/GNS, PPC8-2,4/GNS e PPC8-2,9/GNS.	100
Figura 78. Variação da tan δ para os nanocompósitos PPC8-1,5/GNS (a), PPC8-2,4/GNS (b) e PPC8-2,9/GNS (c).	101
Figura 79. Variação da estabilidade dimensional para os nanocompósitos PPC8-1,5/GNS (a), PPC8-2,4/GNS (b) e PPC8-2,9/GNS (c).	102
Figura 80. Micrografias SEM do PPC8-1,5 (a) e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 (a) e nanocompósitos (direita) com teores em torno de 5 % (b), 11 % (c) e 18% (d) de GNS.	103

Figura 81. Imagens TEM do nanocompósito PPC8-1,5_1,6% em diferentes escalas (1 μm e 100 nm).	104
Figura 82. Condutividade dos nanocompósitos PPC8/GNS em função da frequência.....	105
Figura 83. Variação da condutividade a 1 Hz dos nanocompósitos de PP e PPC8 em função do teor de GNS.....	106
Figura 84. Figura esquemática ilustrando a formação da rede condutora com cristais maiores (a) e menores (b) de PP/GNS.	106
Figura 85. Difratomogramas de raios X do PP, PP/GNS 2,0% e PP/GNS 12,3% cristalizados nas velocidades indicadas.....	108
Figura 86. Cristalinidade global (cinza), conteúdo da forma α (verde) e da forma γ (vermelho) do PP e seus nanocompósitos a distintas velocidades de cristalização.....	109
Figura 87. Curvas de cristalização a partir do estado fundido nas velocidades indicadas do PP e nanocompósitos.	110
Figura 88. Curvas de fusão do PP e nanocompósitos após suas cristalizações nas velocidades indicadas.....	111
Figura 89. Dependência da T_c (parte superior) e das T_m s α e γ (parte inferior) com a velocidade de cristalização para o PP e nanocompósitos.	112
Figura 90. Cristalinidade global obtida mediante DSC e WAXD de todas as amostras.....	113
Figura 91. Esquerda- Difratomogramas de raios X para PP, PPC8-1,5 e PPC8-2,9. Direita- Cristalinidade global, conteúdo da forma α e da forma γ para os três polímeros.	114
Figura 92. Curvas de cristalização e de fusão dos polímeros PP, PPC8-1,5 e PPC8-2,9 cristalizados nas velocidades indicadas.....	115
Figura 93. Dependência da T_c (parte superior) e das T_m s α e γ (parte inferior) com a velocidade de cristalização do PP e copolímeros.....	116
Figura 94. Cristalinidade global obtida mediante DSC e WAXD das amostras PP, PPC8-1,5 e PPC8-2,9.	116
Figura 95. Micrografias das esferulitas com estrutura cristalina α e γ e imagem esquemática de uma esferulita, adaptado de Majada.	117
Figura 96. Micrografia óticas do PP e PPC8-2,9 nos aumentos de 25x (largura total da fotografia 432 μm) e 50x (largura total da fotografia 216 μm).....	118
Figura 97. Difratomogramas de raios X obtidos para PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e para PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) cristalizados a distintas velocidades.....	120

Figura 98. Cristalinidade global (cinza) e conteúdos das formas α (verde) e γ (vermelho) do PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) a distintas velocidades de cristalização.	121
Figura 99. Curvas de cristalização do PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) a distintas velocidades.	122
Figura 100. Curvas de fusão do PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) depois de cristalizados em distintas velocidades.	122
Figura 101. Dependência da T_c (parte superior) e das T_{ms} α e γ (parte inferior) com a velocidade de cristalização para o PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita).	123
Figura 102. Cristalinidade global obtida mediante DSC e WAXD dos polímeros PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita).	124
Figura 103. Termogramas dos polímeros PPC8-1,5 e PPC8-1,5_4,4%.	124
Figura 104. Imagens obtidas do PPC8-1,5 e do PPC8-1,5_4,4% durante a cristalização isotérmica.	125
Figura 105. Curvas de fusão em distintas velocidades de cristalização do PP, PP/GNS 4,8% e BrPP/GNS 5,2%.	128
Figura 106. Comparação entre os difratogramas dos nanocompósitos de PP e BrPP.	129
Figura 107. Valores do módulo de elasticidade (preto) e da microdureza (verde) encontrados para os nanocompósitos PP/GNS (\square) e BrPP/GNS (\blacksquare) em função do teor de GNS.	129
Figura 108. Variação da condutividade em função da frequência para os nanocompósitos PP/GNS e BrPP/GNS.	130
Figura 109. Variação da condutividade em função do teor de GNS para os nanocompósitos PP/GNS e BrPP/GNS na frequência de 1 Hz.	131
Figura 110. Curvas de DSC na região de cristalização (esquerda) e fusão (direita) para alguns nanocompósitos PPC8/GNS e BrPPC8/GNS.	133
Figura 111. Curvas de fusão obtidas na velocidade de cristalização de 1 °C/min para os nanocompósitos PPC8-2,9_10,7% e BrPPC8-2,9_9,5%.	133
Figura 112. Difratogramas obtidos para os nanocompósitos PPC8-1,5, BrPPC8-1,5, PPC8-2,9 e BrPPC8-2,9.	134
Figura 113. Valores de módulo de elasticidade e microdureza encontrados para os nanocompósitos PPC8 e BrPPC8 em função do teor de GNS.	135

Figura 114. Micrografias dos nanocompósitos: a) PPC8-2,9_10% (5.000x); b) BrPPC8-2,9_10% (5.000x); c) PPC8-2,9_17% (20.000x); d) BrPPC8-2,9_17% (20.000x); e) PPC8-2,9_17% (100.000x); f) BrPPC8-2,9_17% (100.000x).....	136
Figura 115. Medidas de condutividade em função da frequência para os nanocompósitos PPC8-2,9 e BrPPC8-2,9.	137
Figura 116. Valores de condutividades a 1 Hz em função do teor de GNS dos nanocompósitos de PP e PPC8 obtidos pelos dois métodos.	138
Figura 117. Micrografias SEM (superior) e imagens computadorizadas (inferior) dos nanocompósitos PE/grafite 50% obtidos via polimerização <i>in situ</i> (a/c) e mistura no estado fundido (b/d), adaptado de Jerome.....	139

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Distância entre as monolâminas e o tamanho do cristal das nanolâminas GN e GA.....	49
Tabela 2. Resultado das reações com os catalisadores I e II.....	51
Tabela 3. Resultado das reações com o catalisador II em diferentes temperaturas reacionais.....	52
Tabela 4. Resultados das reações de polimerização <i>in situ</i> na síntese dos nanocompósitos PP/GA e PP/GN.....	53
Tabela 5. Propriedades térmicas do polipropileno e seus nanocompósitos.....	55
Tabela 6. Parâmetros obtidos através do WAXD para os nanocompósitos PP/GA e PP/GN.....	57
Tabela 7. Resultados das reações de polimerização <i>in situ</i> na síntese dos nanocompósitos PP/GNS.....	60
Tabela 8. Propriedades térmicas do PP e seus nanocompósitos PP/GNS obtidas pelas análises de DSC e TGA.....	61
Tabela 9. Dados obtidos através do WAXD para GNS e nanocompósitos PP/GNS.....	66
Tabela 10. Condutividade elétrica para o PP puro e seus nanocompósitos.....	78
Tabela 11. Resultados das reações de síntese de copolímeros PPC8.....	80
Tabela 12. Atribuições dos carbonos, suas respectivas tríades e deslocamentos químicos teóricos e experimentais.....	82
Tabela 13. Resultados dos teores de incorporação e taticidade encontrados para PP e PPC8.....	84
Tabela 14. Resultados das propriedades térmicas encontrados para os copolímeros.....	86
Tabela 15. Resultado dos ensaios de tração e microdureza do PP e dos copolímeros PPC8.....	90
Tabela 16. Resultados das relaxações α e β extraídos das curvas de DMTA.....	93
Tabela 17. Resultados de DSC, TGA e WAXD dos nanocompósitos PPC8/GNS.....	95
Tabela 18. Resultado das propriedades mecânicas dos nanocompósitos PPC8/GNS.....	98
Tabela 19. Propriedades térmicas e estruturais dos nanocompósitos de PP e BrPP.....	128
Tabela 20. Propriedades térmicas e estruturais dos nanocompósitos de PPC8 e BrPPC8.....	132

LISTA DE ABREVIÇÕES

PP: Polipropileno

GNS: Nanolâminas de grafite

GA: Nanolâminas de grafite provenientes da grafite adquirida da Sigma Aldrich

GN: Nanolâminas de grafite provenientes da grafite fornecida pela Nacional de Grafite

GIC: Composto de Grafite Intercalados

EG: Grafite Expandida

GO: Óxido de Grafite

PP/GNS: Nanocompósitos de polipropileno com nanolâminas de grafite

PP/GNS x%: Nanocompósito de PP com “x” % de GNS

1-C₈: 1-octeno

PPC8: Copolímero poli(propileno-1-octeno)

PPC8/GNS: Nanocompósitos de poli(propileno-1-octeno) com nanolâminas de grafite

PPC8-x_y%: Nanocompósito de PPC8 com “x” mol% de 1-C₈ e “y” % de GNS

T_m: Temperatura de fusão cristalina

T_c: Temperatura de cristalização

T_g: Temperatura de transição vítrea

X_c: Grau de cristalinidade

M_w: Massa molar do polímero

MAO: Cocatalisador metilaluminoxano

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA: Análise Termogravimétrica

SEC: Cromatografia de Exclusão por Tamanho

WAXD: Difração de raios X a altos ângulos

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

SEM: Microscopia Eletrônica de Varredura

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

DMTA: Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

MH: Ensaio de Microdureza

M.E.: Módulo de Elasticidade

RESUMO

No presente estudo, investigou-se a síntese de nanocompósitos de polipropileno e poli(propileno-1-octeno) com nanolâminas de grafite (GNS) através da polimerização *in situ* utilizando catalisador metalocênico. Primeiramente, foram realizadas polimerizações com os catalisadores *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ e *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ a fim de determinar qual produz PP com melhores taticidade, cristalinidade e massa molar. Em seguida, nanolâminas de grafite provenientes de distintas fontes (Aldrich e Nacional de Grafite) foram investigadas para avaliar qual delas fornece nanocompósitos com melhores dispersões. Estes materiais foram estudados por SEM, TEM e WAXD. Tais análises mostraram que as nanolâminas provenientes da Nacional de Grafite apresentam menor tamanho de cristal e diâmetro, além de dispersarem-se melhor na matriz de PP, sendo este tipo de nanolâminas escolhidas para as sínteses posteriores. Também foi estudada a síntese de poli(propileno-1-octeno) (PPC8) com distintas incorporações de 1-octeno, as quais foram devidamente caracterizadas por RMN ¹³C. As caracterizações mecânicas confirmaram a maior ductibilidade que estes copolímeros apresentam quando comparados ao polipropileno. Nanocompósitos de PP e PPC8 com porcentagens variadas de GNS foram obtidos. Dispersões homogêneas das nanolâminas na matriz polimérica foram observadas por SEM, TEM e WAXD. As características moleculares dos polímeros, tais como massa molar, polidispersidade e taticidade, não foram afetadas pela presença das nanopartículas. As análises de TGA provaram que as nanolâminas de grafite aumentam a estabilidade térmica dos polímeros. Estudos de cristalização mostraram que as nanopartículas atuam como agentes nucleantes nos polímeros, aumentando significativamente a temperatura de cristalização. Além disso, tais estudos também mostraram que as nanocargas induzem a formação de cristais da forma ortorrômbica γ . Do ponto de vista mecânico, as nanopartículas aumentaram significativamente o módulo de elasticidade dos polímeros, sendo que este aumento de rigidez foi responsável pela redução do alongamento. O efeito de reforço causado pela incorporação de GNS foi confirmado pelo aumento do módulo de armazenamento e microdureza. Uma melhoria da estabilidade dimensional também foi detectada nos nanocompósitos em relação aos polímeros puros. Os valores encontrados para condutividade mostraram que os polímeros passaram de materiais isolantes a semicondutores. Finalmente, um estudo comparando a preparação de nanocompósitos PP/GNS e PPC8/GNS por polimerização *in situ* com o método de mistura no estado fundido mostrou que os nanocompósitos obtidos pela última metodologia foram mais condutores.

ABSTRACT

In this work the synthesis of polypropylene and poly(propylene-1-octene) nanocomposites with graphite nanosheets (GNS) by *in situ* polymerization using metallocene catalysts was studied. Initial reactions were performed using *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ catalysts in order to select the best one to obtain good tacticity, crystallinity and molecular weight. Subsequently, graphite nanosheets from different sources (Aldrich and *Nacional de Grafite*) were investigated to evaluate which one provides nanocomposites with improved dispersions. The graphite nanosheets and nanocomposites were studied by SEM, TEM and XRD. This characterization showed that GNS from *Nacional de Grafite* had lower crystal size and diameter and dispersed better in the PP matrix than the one obtained from Aldrich, being such nanosheet chosen for the subsequent synthesis. The synthesis of poly(propylene-1-octene) (PPC8) with different incorporation of the 1-octene was also studied, and duly characterized by ¹³C NMR. The mechanical characterization confirmed the higher ductility of these copolymers compared to polypropylene. PP and PPC8 nanocomposites with different loadings of GNS were obtained. Homogeneous nanosheet dispersions within the polymeric matrix were observed by SEM, TEM and WAXD. The molecular characteristics of iPP, such as molecular weight, polydispersity and tacticity, were not affected by the presence of nanoparticles. The TGA results proved that graphite nanosheets increase the thermal stability of polymers. Crystallization studies showed that nanoparticles act as nucleating agents in the polymer, increasing significantly the crystallization temperature. In addition, these studies also showed that the nanofiller induces the formation of crystals in the orthorhombic γ form. From a mechanical perspective, the nanoparticles significantly increased the Young's modulus of the polymers, being that this increase in stiffness was responsible for the reduction in the elongation at break. The reinforcing effect of GNS incorporation was confirmed by the increase of the storage modulus and microhardness. An enhancement of dimensional stability was also detected in the nanocomposites compared with the neat polymers. The conductivity values found showed that the polymers were transformed from isolating materials to semiconductors. Finally, a comparison between the *in situ* polymerization and melt mixing method in the preparation of PP/GNS and PPC8/GNS nanocomposites showed that the nanocomposites obtained by latter methodology were more conductors.

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno isotático apresenta boas propriedades térmicas, mecânicas e físicas quando utilizado a temperatura ambiente. Porém, a sua faixa de aplicabilidade e as suas propriedades podem ser ainda aumentadas quando combinado com outros materiais, na forma de nanocompósito.¹ Nanocompósitos poliméricos são materiais de grande interesse científico e tecnológico, obtidos a partir de polímeros e cargas inorgânicas ou orgânicas, onde pelo menos uma dimensão destas partículas apresenta-se na escala nanométrica.^{2,3} O polipropileno, quando reforçado com micro ou nanopartículas, origina materiais com alta rigidez e resistência, tornando-o um dos materiais mais utilizados, por exemplo, na indústria automobilística e aeronáutica.^{4,5}

A preparação de nanocompósitos tem sido realizada principalmente pela mistura do polímero no estado fundido com a nanocarga.^{6,7} Este procedimento tem, em geral, apresentado dificuldades na dispersão da carga devido às distintas viscosidades dos polímeros, mesmo no estado fundido. Recentemente, a polimerização *in situ*, isto é, a polimerização do monômero na presença da nanocarga no reator, está mostrando resultados promissores com respeito à dispersão da nanopartícula na matriz polimérica^{8,9}. Uma boa distribuição da nanocarga no polímero é de fundamental importância para as propriedades do produto final.

A utilização de catalisadores metallocênicos na síntese via polimerização *in situ* de poliolefinas é interessante pelo fato que estes possuem propriedades catalíticas únicas, tais como alta atividade, controle da massa molar e de sua polidispersão, além de perfeito controle da microestrutura do polímero, fatos não observáveis em sistemas catalíticos tradicionais¹⁰.

A grafite se encontra na natureza sob a forma de flocos ou em pó de diferentes tamanhos de partículas. No entanto, mudanças em sua estrutura através de modificações químicas ou físicas podem originar derivados de grafite com espessuras nanométricas, como as nanolâminas de grafite – GNS (~10-40 nm) e o grafeno (~0,1nm)¹¹. Devido às excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas apresentadas pelo grafeno ou pelas nanolâminas de grafite, quando bem dispersos no polímero, estas nanocargas podem torná-lo condutor de eletricidade, além de fornecer uma maior rigidez e resistência ao calor^{12,13,14}. Portanto, uma enorme variedade de aplicações destas cargas parece possível, incluindo a criação de novos materiais e a fabricação de produtos eletrônicos inovadores¹⁵.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos relacionados com a síntese de nanocompósitos de polímero/grafite por meio do processo de polimerização *in situ*. Entre os monômeros mais utilizados, citam-se a ϵ -caprolactama¹⁶, o metacrilato de metila¹⁷, a anilina¹⁸ e o estireno¹⁹, porém, poucos trabalhos com o propileno ou outras α -olefinas são encontrados.

Assim, a presente tese propõe o desenvolvimento de uma metodologia que permita a síntese de nanocompósitos de polipropileno com nanolâminas de grafite por meio da polimerização *in situ* utilizando sistemas catalíticos baseados em complexos metalocênicos.

A seguir, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre polímeros, grafite e nanocompósitos com particular destaque para a síntese de polímeros/grafite. Na sequência, são apresentados os objetivos desta pesquisa, seguidos por uma descrição da parte experimental. Todos estes elementos servem para a interpretação dos resultados e para a discussão dos mesmos. Este manuscrito, na sua parte final, apresenta as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros oriundos da pesquisa realizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIPROPILENO (PP)

2.1.1 Definição, tipos e aplicações

O polipropileno é um termoplástico flexível, proveniente da junção de sucessivos monômeros de propeno através de uma reação química denominada reação de polimerização. As suas ótimas propriedades como fácil processabilidade através de tecnologias convencionais, baixo custo, baixa densidade e reciclabilidade, fazem deste polímero um dos mais comercializados no mundo.^{20,21}

Dependendo da forma como o PP é sintetizado, ele geralmente apresenta três tipos de estereoisômeros, os quais diferem em relação à posição da metila, como pode ser evidenciado na Figura 1.²² Quando se compara duas unidades poliméricas adjacentes, suas metilas podem estar situadas no mesmo plano espacial (mesomérico) ou no plano oposto (racêmico).

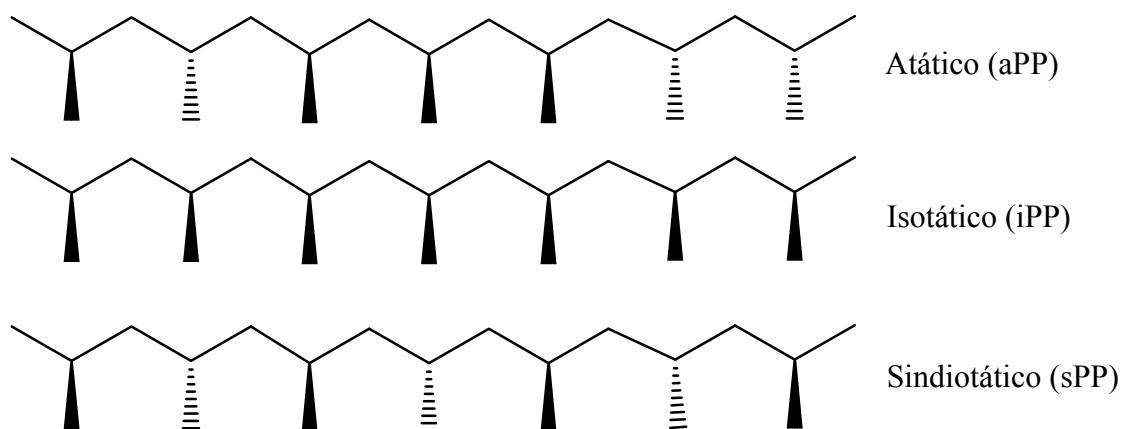


Figura 1. Tipos de polipropileno em função da posição da metila.

- Atático: A posição da metila é aleatória, tornando o polímero amorfo. Desta forma, este polímero é mole e pegajoso, sendo utilizado em adesivos e impermeabilizantes.
- Isotático: Todas as metilas estão no mesmo plano espacial. Assim, este polímero é capaz de se rearranjar e cristalizar. O iPP tem ótimas propriedades mecânicas como tenacidade, rigidez e resistência ao impacto, além de uma grande estabilidade térmica.

- Sindiotático: As metilas alternam a posição de ambos os lados da cadeia principal. Isto torna este polímero menos cristalino que o iPP. Desta maneira, o sPP tem menor rigidez e estabilidade térmica, porém, maior transparência e flexibilidade.

A estrutura do polipropileno é o fator determinante para suas aplicações, uma vez que a taticidade interfere diretamente nas propriedades finais do polímero. O iPP, por apresentar as características citadas acima, além de boa resistência química, facilidade de transformação, baixa densidade ($\sim 0,9 \text{ g/cm}^3$) e elevado ponto de fusão ($\sim 165 \text{ }^\circ\text{C}$), tornou-se há muito anos uma *commodity*. Todas estas propriedades fazem com que ele seja principalmente utilizado como filme para embalagens, artigos moldados mediante sopro e injeção (garrafas, cadeiras, baldes), fibras e tecidos.^{23,24} As indústrias automotivas e aeronáuticas apresentam bastante interesse pelo iPP, uma vez que a substituição do metal pelo plástico acarreta numa maior leveza e, conseqüentemente, menor consumo de combustível. Além disso, o plástico proporciona melhor resistência ao impacto e suas peças não correm os riscos de sofrerem corrosões.

2.1.2 Síntese do polipropileno

Para sintetizar o polipropileno existe a necessidade da utilização de um sistema catalítico que seja capaz de formar esta macromolécula a partir do monômero propeno. Na ordem cronológica, primeiramente surgiram os catalisadores Ziegler-Natta, seguidos dos catalisadores metalocênicos e, mais recentemente, catalisadores pós-metalocênicos. As características e propriedades do polipropileno foram melhoradas com o passar dos anos justamente com o aperfeiçoamento das tecnologias destes sistemas catalíticos. Atualmente, as tecnologias empregadas são à base dos primeiros dois tipos de catalisadores, por isso, estes serão os abordados na presente tese.

2.1.2.1 Catalisadores Ziegler-Natta

Um catalisador do tipo Ziegler-Natta pode ser definido como um complexo de metal de transição que apresenta uma ligação metal-carbono por onde será permitido inserir uma série de monômeros para formar o polímero final. Este complexo é originado através da reação de um sal de metal de transição (catalisador) com um organometálico (cocatalisador). Os metais de transição geralmente utilizados são Co, Cr, Fe, Ni, Ti, V e Zr, enquanto que para os compostos organometálicos são Al, B, Li, Mg e Zn.^{25,26}

Os primeiros avanços nesta área surgiram na década de 50 com Karl Ziegler e colaboradores, quando descobriram acidentalmente que haletos de metal de transição, como

TiCl₄, eram capazes de polimerizar eteno quando associados a compostos organometálicos do tipo AlR₃.²⁷

O mecanismo da reação de polimerização de α -olefinas é composto por três etapas: iniciação, propagação e terminação.^{28,29} Na primeira, o cocatalisador se complexa com o catalisador e então doa uma de suas alquilas ao mesmo tempo em que abstrai um cloro do catalisador, formando assim a espécie ativa, a qual apresenta uma ligação M-C por onde ocorrerá o crescimento da cadeia polimérica. A Figura 2 ilustra esta primeira etapa.

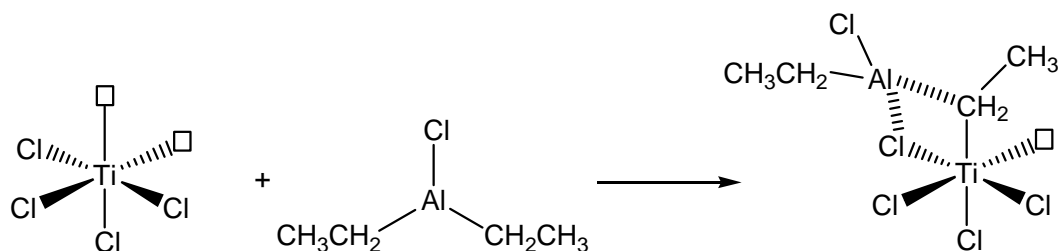


Figura 2. Mecanismo de iniciação na reação de polimerização de uma α -olefina.

A etapa de propagação está ilustrada na Figura 3. Primeiramente, ocorre a coordenação da α -olefina ao metal através de um sítio vacante. Após, há uma inserção da molécula de monômero na ligação M-C, e a formação de um novo sítio vacante. Sucessivas coordenações da α -olefina e inserções desta na ligação M-C proporcionarão o crescimento da cadeia polimérica.

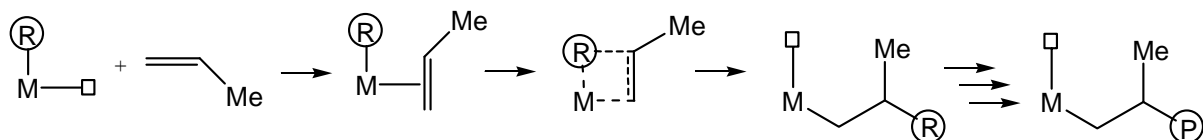
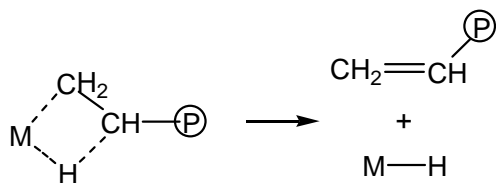


Figura 3. Mecanismo de propagação Cossee-Arlman na reação de polimerização de uma α -olefina, onde R é alquil e P é polímero, adaptado de Castonguay e Rappé.³⁰

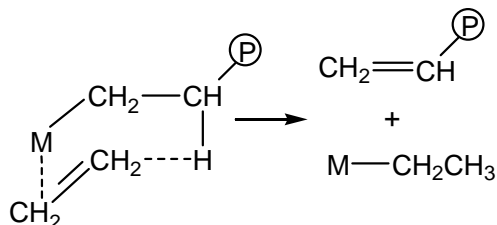
A última etapa é o término do crescimento da cadeia polimérica, podendo ocorrer de várias formas, conforme ilustra a Figura 4. As terminações do tipo (a) e (b) podem ocorrer devido à eliminação do hidrogênio do carbono β da cadeia polimérica em crescimento para o metal ou monômero, respectivamente. Em ambos os casos, a cadeia polimérica ficará com uma insaturação na ponta. Na terminação do tipo (c), o cocatalisador se complexa ao metal, porém, desta vez ao ceder um grupo alquil, abstrai a cadeia polimérica em crescimento. A terminação do tipo (d) só ocorrerá por forças externas, ou seja, deve-se adicionar hidrogênio ao sistema. Vale ressaltar que em todos os casos o centro metálico continuará ativo para

polimerização, com a diferença de que agora a primeira inserção da α -olefina poderá ser nas ligações M-H ou M-C, formando assim o chamado ciclo catalítico.

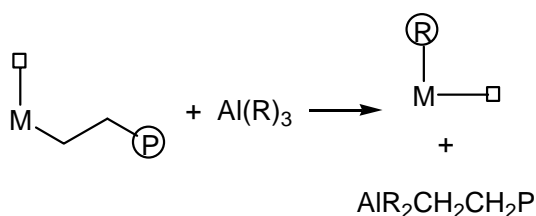
a) β -eliminação para o metal de transição



b) β -eliminação para o monômero



c) Reação com catalisador



d) Adição de Hidrogênio (hidrogenação)

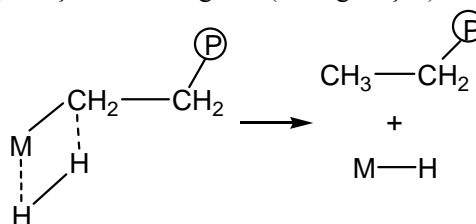


Figura 4. Mecanismos de terminações na reação de polimerização de uma α -olefina, adaptado de Huang e Rempel.³¹

Os trabalhos de Karl Ziegler, Giulio Natta e colaboradores mostraram que estes mesmos catalisadores também eram capazes de polimerizar α -olefinas quando associados à cocatalisadores do tipo AlR_2Cl .^{32,33,34} Natta também provou que o titânio com menor número de oxidação (TiCl_3) era capaz de produzir polipropileno com maiores atividades, devido ao fato dos átomos de Ti estarem mais expostos para as reações de polimerização, e maior isotaticidade, uma vez que o cristal direciona a entrada do monômero sempre da mesma forma.

Neste contexto, surgem os processos industriais para produção de polipropileno isotático. O grande avanço destes processos até os dias recentes deve-se ao aperfeiçoamento das diferentes gerações de catalisadores Ziegler-Natta, as quais serão brevemente descritas abaixo.^{35,36,37,38,39,40}

Na *primeira geração* para produção industrial de polipropileno, o TiCl_4 era reduzido para gerar o complexo TiCl_3 (mostrado na Figura 5). Este complexo, quando associado ao cocatalisador AlEt_2Cl , era capaz de produzir PP com 90-92 % de isotaticidade, existindo assim, a necessidade de extrair a fração atática. Além disso, por não apresentar atividades muito altas, também era necessária a remoção do resíduo catalítico.

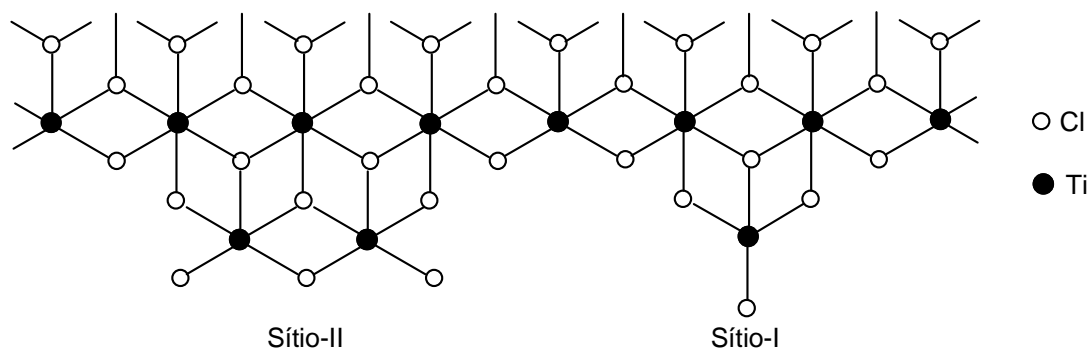


Figura 5. Estrutura do cristal TiCl_3 , adaptado de Busico.⁴¹

Conforme evidenciado na Figura 5, no interior do cristal o Ti está rodeado por 6 átomos de Cl, entretanto, na superfície geralmente está rodeado por 4 ou 5 átomos de Cl, apresentando, desta forma, sítios vacantes. A presença dos sítios vacantes facilita a aproximação do cocatalisador, que extrai um átomo de Cl e transfere uma etila para o metal (iniciação). No mesmo sítio ou em outro, nos casos onde se tem dois sítios, o propeno irá coordenar-se e depois inserir-se na ligação M-C sucessivas vezes (propagação). Também pode ser evidenciado, conforme descrito anteriormente, que o cristal tem o poder de direcionar o monômero a entrar sempre pelo mesmo lado, aumentando assim a taticidade.

No final dos anos 60, a *segunda geração* foi marcada por esforços visando o aumento da atividade e da estereoespecificidade dos polímeros. A maior área superficial destes catalisadores aumentou, conseqüentemente, o número de sítios ativos, tornando possível o aumento da produtividade. Os átomos de titânio que apresentam dois sítios vacantes na superfície acabam não apresentando uma estereoespecificidade satisfatória. Assim, surgiu a ideia de bloquear um destes sítios, para ter apenas um sítio capaz de inserir o monômero. A saída encontrada na época foi a adição de doadores de elétrons como cetonas, éteres e ésteres, o que proporcionou um aumento de isotaticidade para 95-96 %.

Como já se havia constatado, o grande cristal formado pela estrutura de TiCl_3 atuava como suporte para os sítios ativos do titânio, além disso, também sabia-se que a maioria destes sítios permanecia inacessível no interior do cristal. Desta forma, resolveu-se fixar os catalisadores em suportes como alumina (Al_2O_3), cloreto de magnésio (MgCl_2) e sílica (SiO_2), visando aumentar as áreas de contato destes catalisadores.

Na década de 70, surge a *terceira geração de catalisadores*, a qual ficou marcada pelo uso de catalisadores suportados. O catalisador TiCl_4 foi suportado em MgCl_2 , apresentando um grande aumento na atividade devido à maior exposição dos átomos de Ti. Além disso, o suporte permitiu obter polímeros com morfologia controlada por réplica da estrutura do

suporte. Nesta geração ésteres foram utilizados como doadores de elétrons para bloquear a formação de sítios atáticos. A Figura 6 ilustra um catalisador típico desta geração já depois de ter sofrido a ativação com trietilalumínio (AlEt_3). Percebe-se a exposição do átomo de Ti na superfície do suporte MgCl_2 e também a inserção de um doador de elétron para bloquear um sítio vacante. É importante ressaltar que a base de Lewis vai se coordenar preferencialmente a um sítio mais ácido, ou seja, que tenha mais vacâncias. Como ao longo da superfície do catalisador existem átomos de Ti com uma ou duas vacâncias e o objetivo é obter sítios com apenas uma vacância, deve-se ter um bom controle da quantidade de base a ser adicionada, pois, com o excesso desta, poderão ser bloqueadas as duas vacâncias ou ainda os sítios que possuem apenas uma vacância. As principais características desta geração foram a obtenção de partículas regulares de polipropileno, uma vez que o suporte permitiu controlar a morfologia do polímero, e também que o aumento significativo na produtividade eliminou a necessidade de remoção do resíduo catalítico.

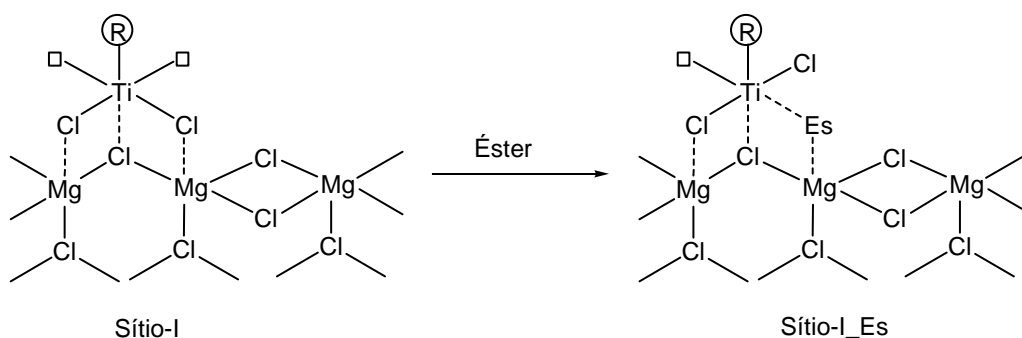


Figura 6. Ação de um doador de elétrons em um catalisador suportado, adaptado de Soga e Shiono.³⁵

A utilização de ftalatos e succinatos como doadores de elétrons internos (adição durante a preparação dos catalisadores) e alcoxisilanos como externos (adição durante o processo de polimerização) foi o diferencial da *quarta geração*. Estes modificadores foram marcantes na década de 80 para que o sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ aumentasse ainda mais sua produtividade e isoespecificidade (98 %). A partir deste momento, descartou-se de vez a necessidade de remoção do resíduo catalítico e extração da fração atática.

Em 1988, surge a *quinta geração*, na qual o sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ é utilizado juntamente com o doador de elétrons interno do tipo diéter. Ele proporcionou aumentos tanto na produtividade quanto na isotaticidade sem a necessidade de um segundo doador de elétron externo.

2.1.2.2 Síntese através de catalisadores Metalocênicos

Apesar de todos os avanços dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta, seus centros ativos não estão distribuídos de forma uniforme ao longo do suporte, apresentando assim, reatividades e comportamentos distintos. Este fato acarreta na produção de polímeros com larga distribuição de massas molares ($M_w/M_n \approx 3-10$), além de uma distribuição não uniforme de comonômeros no caso de uma copolimerização.

Neste contexto, objetivando resolver estes problemas, ainda na década de 80 surgem catalisadores homogêneos denominados metalocênicos, os quais apresentam um único centro ativo para reação de polimerização. Este único centro permite um total controle da microestrutura dos polímeros, formando produtos com estreita distribuição de massas molares ($M_w/M_n \approx 2$) e distribuição uniforme de comonômeros.⁴²

A estrutura básica de um catalisador metalocênico pode ser evidenciada na Figura 7. Percebe-se que ele é composto por um metal de transição M (geralmente Zr, Hf ou Ti) ligado a dois anéis aromáticos (geralmente ciclopentadienila - Cp, indenila - Ind ou fluorenila - Flu) na forma de sanduíche. Os anéis aromáticos podem estar ligados ou não por uma ponte B com certo ângulo α (*ansa-metalocenos*). Substituições iguais ou diferentes em determinadas posições (L e R) podem ocorrer, alterando significativamente as características do complexo. Os ligantes X e Y geralmente são cloros, podendo também ser metilas.⁴³

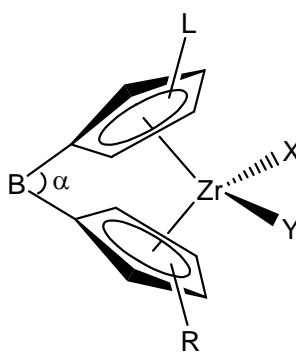


Figura 7. Estrutura básica de um catalisador metalocênico, adaptado de Santos.⁴⁴

Wilkinson e Fischer apresentaram, em 1952, pela primeira vez a síntese de um metaloceno através do complexo ferroceno.⁴⁵

Em 1957, Natta⁴⁶ e Breslow⁴⁷ foram pioneiros na utilização de um complexo metalocênico em reação de polimerização. O metaloceno Cp_2TiCl_2 foi utilizado juntamente com os cocatalisadores $AlEt_3$ e $AlEt_2Cl$, apresentando baixíssimas atividades para a síntese de PE, além de não polimerizar α -olefinas maiores. Já na década de 70, Sinn e colaboradores

testaram o zirconoceno Cp_2ZrCl_2 na polimerização de eteno. Entretanto, este sistema também não apresentou resultados satisfatórios na atividade catalítica.⁴⁸

Estes problemas começaram a ser superados com o surgimento de um novo alquilalumínio denominado metilaluminoxano (MAO). O MAO é um oligômero proveniente da hidrólise parcial controlada do trimetilalumínio (TMA).⁴⁹ Tanto a estrutura quanto a composição do MAO ainda permanecem incertas, a Figura 8 apresenta possíveis estruturas para este alquilalumínio.

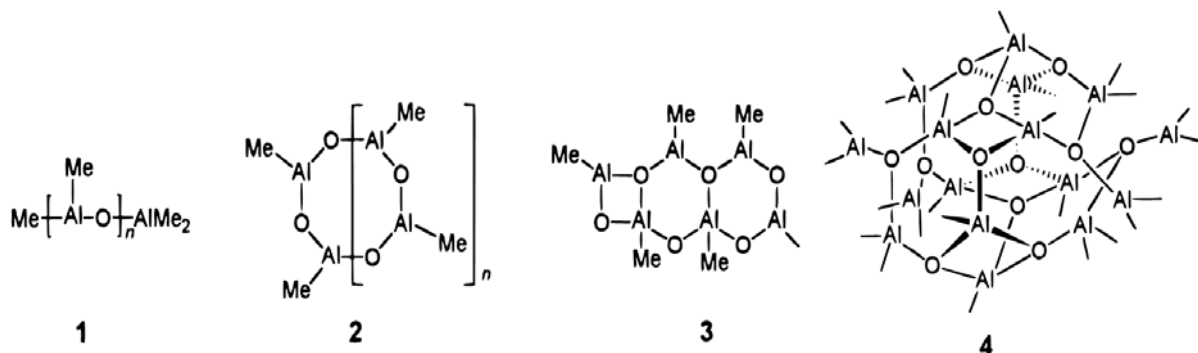


Figura 8. Estruturas propostas para o MAO: 1) linear; 2 e 3) cíclicas e 4) gaiola, adaptado de Chen.⁴⁹

Sinn e Kaminsky voltaram a testar o zirconoceno, mas desta vez utilizando o MAO como cocatalisador. Este novo sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO apresentou uma produtividade muito maior do que outros sistemas utilizados.^{50,51}

Quanto ao mecanismo da reação, sabe-se há algum tempo que o MAO abstrai os dois cloros e doa uma metila para o complexo, formando assim, o centro ativo $L_2MCH_3^+$.^{49,52} Entretanto, estudos posteriores mostraram que o TMA livre no MAO faz o papel já conhecido para os catalisadores Ziegler-Natta, ou seja, abstrai um cloro e faz a alquilação do complexo. O MAO é responsável pela retirada do segundo cloro e formação do sítio vacante.^{53,54} O mecanismo de iniciação na reação de polimerização de uma α -olefina utilizando um catalisador metalocênico está ilustrado na Figura 9. Acredita-se que a grande estabilidade do par iônico formado pelo cátion metalocênico e contra íon Cl-MAO-TMA é o fator principal da grande atividade apresentada por estes complexos. Após a formação do par iônico, sucessivas vezes a α -olefina se coordena ao sítio vacante do cátion metalocênico e se insere na ligação M-C, crescendo desta forma a cadeia polimérica (mecanismo de propagação da Figura 3). As possíveis reações de terminação também são consideradas as mesmas dos complexos Ziegler-Natta (Figura 4). Vale ressaltar, que no caso de um complexo tipo $L_2M(CH_3)_2$, o qual já possui uma ligação do tipo M-C, é necessária apenas uma pequena

quantidade do cocatalisador MAO para que uma metila seja abstraída e o cátion metalocênico formado.⁵⁴

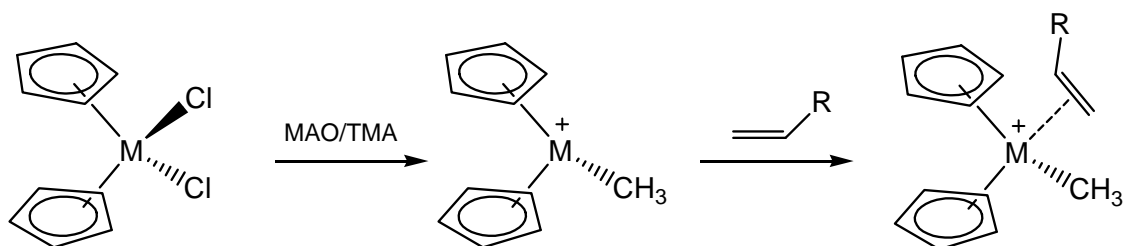


Figura 9. Mecanismo de iniciação de polimerização com um catalisador metalocênico.

Apesar do sucesso na síntese do polietileno através de metalocenos, um novo desafio surgiu em relação a esta nova classe de catalisadores: o polipropileno era obtido apenas na forma atática. Fato este que começou a ser superado em 1984 quando Ewen e colaboradores apresentaram pela primeira vez um PP com certa isotaticidade sintetizado através de um catalisador metalocênico.⁵⁵ A saída encontrada por eles foi utilizar uma ponte etila entre os anéis aromáticos com o intuito de direcionar a entrada no propeno. O sistema catalítico era composto por uma mistura dos isômeros meso e racêmico do complexo $C_2H_4(Ind)_2TiCl_2$ (Figura 10) juntamente com o MAO. No ano seguinte, o grupo de Kaminsky provou que complexos como os utilizados pelo grupo Ewen, porém puramente na forma racêmica, eram capazes de produzir iPP devido ao controle da estereoespecificidade.⁵⁶

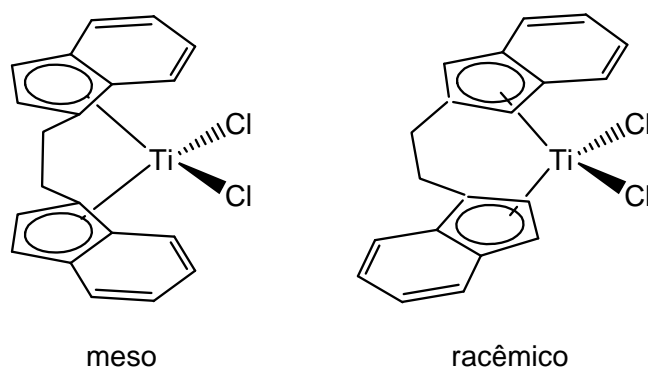


Figura 10. Estrutura dos complexos utilizados por Ewen para síntese de iPP nas formas meso e racêmica.

A Figura 11 ilustra o mecanismo proposto para obtenção de iPP através de catalisadores metalocênicos contendo ponte entre os anéis, indenilas ou maiores, na forma racêmica. Como este catalisador apresenta ligantes idênticos em ambos os planos, percebe-se que a α -olefina se coordena ao centro metálico ajustando-se na posição que tenha o menor impedimento estéreo possível, ou seja, o monômero irá se coordenar sempre de forma que a

metila fique contrária a este ligante volumoso. Isto faz com que a metila da nova molécula de propeno inserida fique sempre na forma *cis* em relação às outras metilas da cadeia polimérica em crescimento. Estes fatos são responsáveis pela produção do polipropileno isotático.

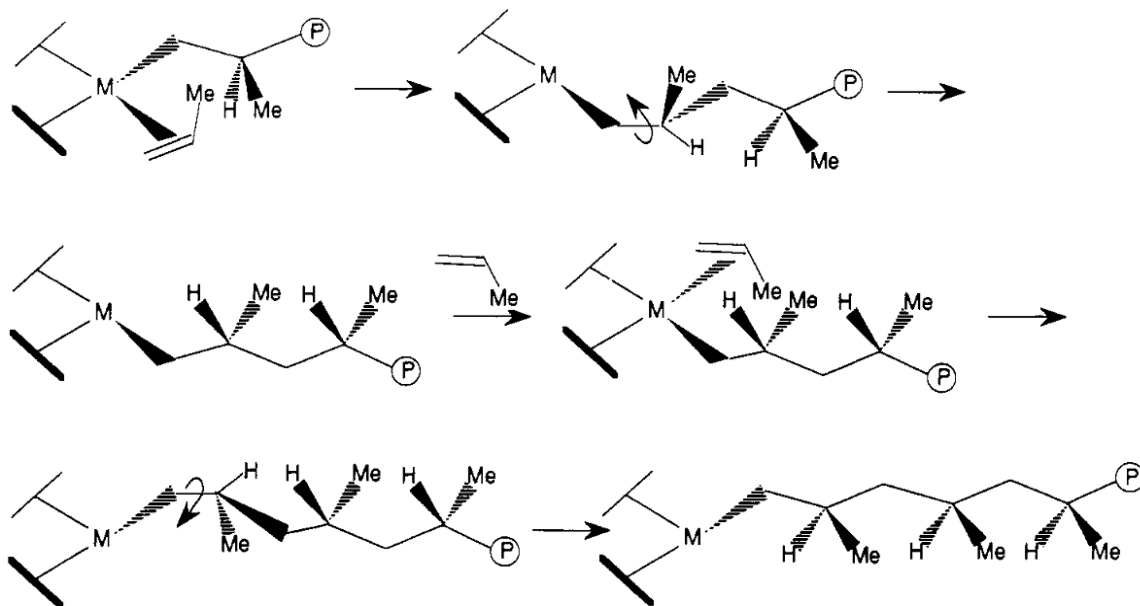


Figura 11. Mecanismo de reação para a produção de iPP através de metalocenos, adaptado Castonguay e Rappé.³⁰

Posteriormente, mais um problema encontrado na síntese de polipropileno através de metalocenos foi a observação de erros na cadeia polimérica, os quais estavam voltados para regiorregularidade dos polímeros.⁵⁷ A Figura 12 mostra as possíveis inserções da α -olefina e alguns erros que estas podem originar na cadeia do polipropileno. A coordenação do monômero propeno ao metal pode se dar de três formas: a) coordenação normal do tipo 1,2; b) coordenação invertida do tipo 1,2; c/d) coordenação do tipo 2,1. As inserções (a) e (b) refletirão na estereoespecificidade do PP, enquanto que a (c) na regiorregularidade. A inserção (d) é a mais rara, ela provém de uma inserção 2,1 seguida de uma β -eliminação e uma reinserção, este tipo de inserção 3,1 refletirá na regiorregularidade dos polímeros.

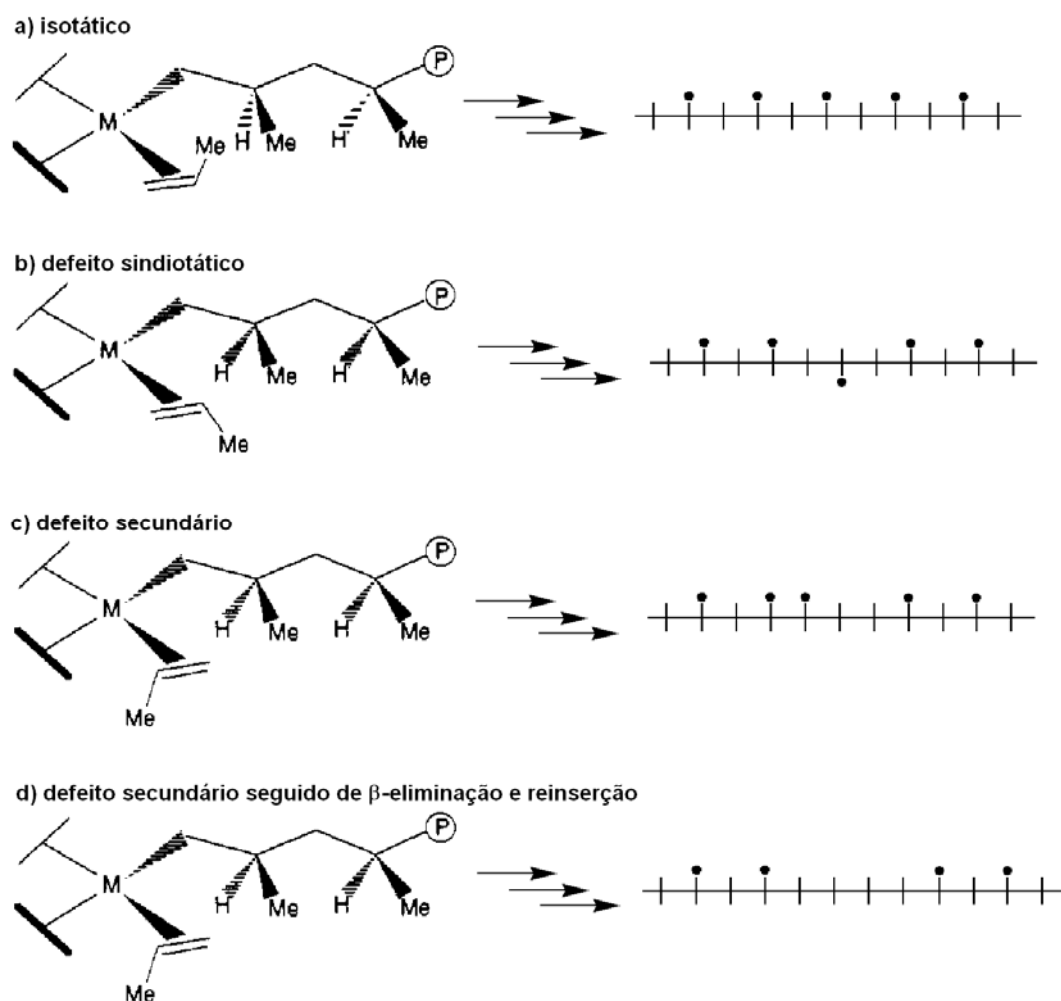


Figura 12. Possíveis inserções encontradas na síntese de PP com metallocenos, adaptado Castonguay e Rappé.³⁰

Tais fatores, juntamente com a versatilidade apresentada pelos catalisadores metallocênicos, incentivaram posteriores estudos e novas descobertas em relação à síntese de polipropileno. Alterações nos tipos de pontes utilizadas acarretaram em uma mudança na rigidez e ângulo de abertura dos anéis, fatores estes que influirão diretamente na atividade, massa molar e taticidade.⁵⁸ A relação efeito eletrônico versus estereo através de substituintes iguais ou diferentes nos anéis aromáticos influi diretamente nas quantidades de erros encontrados nos produtos finais e também na massa molar e taticidade.

A Figura 13 apresenta alguns exemplos de PP capazes de serem sintetizados apenas variando a simetria dos catalisadores metallocênicos através de mudanças nas pontes e substituintes. Vale destacar na figura a síntese de polipropileno sindiotático (sPP), o qual pode ser perfeitamente sintetizado através do uso de catalisadores metallocênicos com simetria do

tipo Cs. Os mecanismos para formação de todos estes diferentes tipos de PP não serão apresentados nesta revisão, mas podem ser encontrados na literatura.^{26,29,30,57,58}

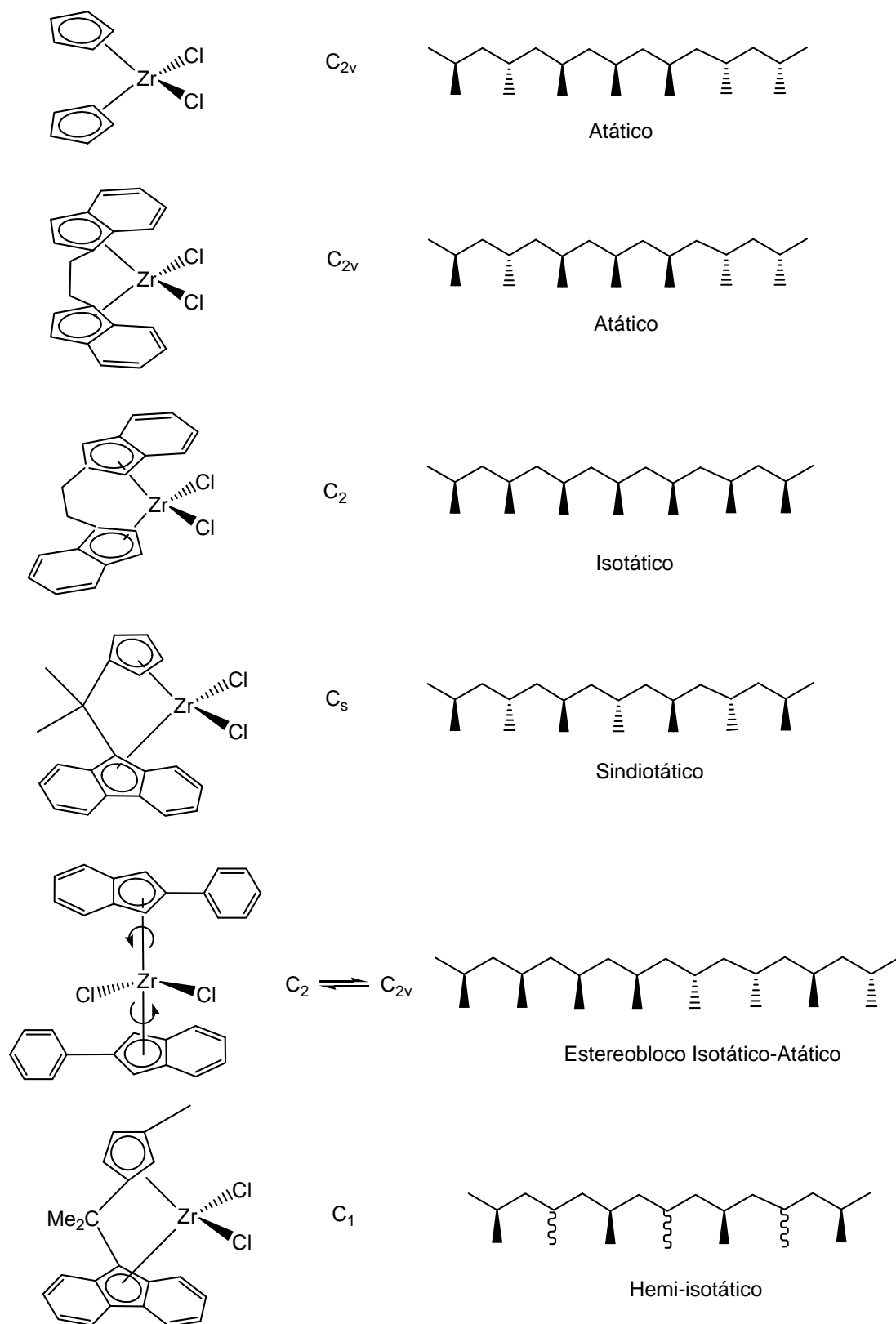


Figura 13. Tipos de metalocenos e microestruturas dos polímeros formados por eles.

2.1.3 Copolímeros de PP

A composição molecular de um homopolímero pode ser alterada pela introdução de um segundo monômero na cadeia polimérica em crescimento. Esta alteração se dá através de uma reação de copolimerização, onde geralmente têm-se um monômero principal e um comonômero em escala menor ou até mesmo igual. Dependendo do sistema catalítico utilizado, este comonômero pode ser distribuído de forma aleatória ou regular, conseqüentemente, o copolímero poderá apresentar domínio de certo tipo de comonômero ou ser perfeitamente alternado. A Figura 14 apresenta um esquema genérico para obtenção de um copolímero através de catalisadores.

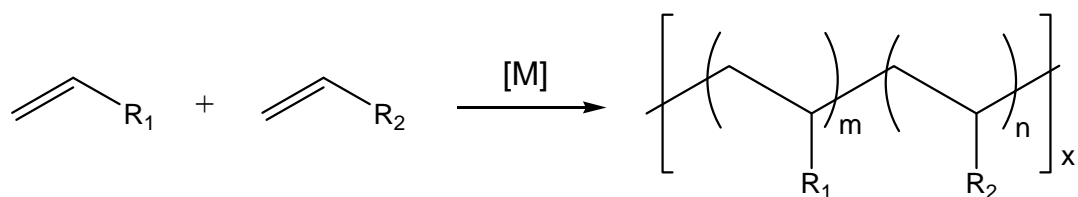


Figura 14. Esquema genérico de uma reação de copolimerização de α -olefinas.

O objetivo de uma reação de copolimerização é modificar as propriedades do polímero através de alterações em sua cristalinidade.^{59,60} Um comonômero age como defeito na estrutura do polímero, diminuindo assim, sua capacidade de cristalizar. A principal consequência da presença destas irregularidades é a produção de um polímero menos cristalino e com menor temperatura de fusão, porém com maiores transparência e flexibilidade.

Em relação aos homopolímeros de PP, a forma mais comum de melhorar sua resistência ao impacto é aumentando seu conteúdo de fase amorfa, a qual possui maior capacidade de absorver energia^{61,62} O aumento da resistência ao impacto até mesmo sob baixas temperaturas desperta interesse em muitas indústrias, como a automotiva por exemplo. Foi para suprir estas necessidades que surgiram os chamados copolímeros de impacto de polipropileno, os quais são obtidos através de uma blenda entre o homopolímero de PP e copolímeros elastoméricos^{63,64,65} Os copolímeros mais utilizados são borrachas eteno-propeno (EPR), eteno-buteno (EBR) e eteno-propeno-dieno (EPDM), sendo um deles o componente em menor quantidade nas blends com PP. Assim, tem-se uma matriz homopolimérica com domínios de uma fase amorfa elastomérica, a qual tem a função de absorver e redistribuir a energia.

Os copolímeros citados acima são obtidos comercialmente através de catalisadores Ziegler-Natta. Porém, os múltiplos sítios ativos destes catalisadores levam a uma distribuição

heterogênea de comonômeros e a distintas porcentagens de incorporações para cada tamanho de cadeia.⁶⁶

Desta forma, ainda na década de 80 alguns pesquisadores voltaram os olhos para os promissores catalisadores metallocênicos, que por terem um único sítio ativo poderiam permitir um total controle da microestrutura do polímero, ou seja, uma distribuição uniforme de comonômeros. Os primeiros estudos utilizando o catalisador $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ mostraram atividade na copolimerização, entretanto não apresentaram grandes incorporações.⁶⁷ Com o surgimento dos catalisadores estereorrígidos (com pontes) veio à tona a ideia de testá-los nas reações de copolimerização, uma vez que a ponte proporcionava uma maior abertura entre os anéis podendo facilitar a entrada do comonômero. No início da década de 90, vários grupos de pesquisadores tiveram muito sucesso na síntese de copolímeros utilizando as mais variadas combinações de monômeros, tais como, etileno/propileno⁶⁸, etileno/1-hexeno⁶⁹, etileno/1-octeno⁷⁰, etileno/norborneno⁷¹ e propileno/1-hexeno⁷². A partir destas descobertas iniciais, a evolução na síntese de copolímeros utilizando catalisadores metallocênicos tem apresentado contínuos avanços, principalmente com monômeros de cadeias longas, monômeros cíclicos e terpolímeros (três monômeros).^{42,73,74}

2.2 GRAFITE E GRAFENO

2.2.1 Definições, estruturas e propriedades

A grafite é um polimorfo do carbono que possui estrutura formada por diversas lâminas, sendo ela encontrada na natureza sob a forma de flocos. Cada camada dos flocos é dividida em agregados de lâminas com cerca de 1-2 nm de espessura. O espaçamento dos agregados varia entre 7-16 Å e das folhas é 3,35 Å, como mostrado na Figura 15.^{16,75,76}

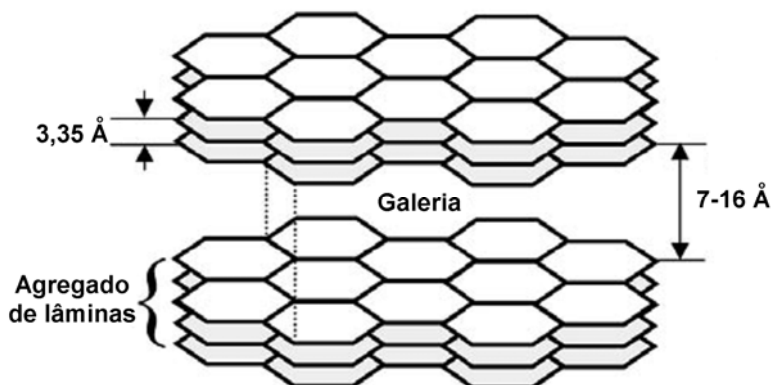


Figura 15. Representação esquemática da estrutura lamelar da grafite, adaptado de Pagé.⁷⁶

Na grafite, os elétrons dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ formam o orbital hibridizado sp^2 . Desta forma, dos quatro elétrons da camada de valência do carbono, três estão distribuídos no orbital sp^2 para formação das ligações σ covalentes entre os átomos que se rearranjam em uma estrutura hexagonal em cada lâmina.^{77,78,79} O quarto elétron está no orbital $2p_z$ e é responsável pela formação da ligação π entre os átomos de carbonos. Todos estes elétrons deslocalizados são responsáveis pela excelente condutividade elétrica que a grafite apresenta na direção paralela aos planos.

As lâminas são mantidas juntas através de interações do tipo de van der Waals. Estas fracas interações permitem o deslizamento de alguns agregados de lâminas sobre os outros conferindo à grafite ótima propriedade lubrificante. Outras propriedades notadas neste material são: excelente condutividade térmica, boa estabilidade química e resistência a altas temperaturas.⁸⁰ O Brasil é o terceiro maior produtor de grafite, precedido pela China e pela Índia, tendo grandes reservas naturais. Seus principais empregos são como eletrodos, materiais refratários, isolantes térmicos, lubrificantes e fabricação de lápis.⁸¹

O interesse industrial na grafite como carga tem aumentado enormemente nos últimos anos, isto deve-se ao fato dela ser composta de lâminas de grafeno. Quando uma lâmina com espessura de um único átomo, composta de átomos de carbono com hibridização sp^2 dispostos

no plano em anéis de seis membros, pode ser sintetizada ou isolada, ela é denominada grafeno. Os professores Andre Geim e Konstantin Novoselov, trabalhando na Universidade de Manchester, foram recentemente agraciados com o Prêmio Nobel de Física 2010 por suas experiências inovadoras em relação a este material. O grafeno, com apenas um átomo de espessura, é o material mais forte conhecido.^{82,83} Entre as propriedades relevantes que este material apresenta estão: enorme módulo de elasticidade (~ 1 TPa), altas condutividades elétrica (~ 6000 S/cm) e térmica (~ 5000 W/m.K) e elevadíssima área superficial (~ 2630 m²/g).⁸⁴ Existindo assim, a possibilidade da fabricação de produtos eletrônicos com propriedades únicas.

2.2.2 Obtenção de Grafeno

Existem na literatura alguns métodos capazes de sintetizar grafeno como deposição química de vapor (CVD), crescimento epitaxial em SiC e redução de CO.^{15,85,86} Estes métodos produzem grafenos livres de defeitos, porém apresentam como desvantagens a obtenção em pequeníssima escala, além da complexidade da síntese e dificuldade de purificação. Desta forma, a alternativa mais buscada é a obtenção de grafeno a partir da *commodity* grafite, seja por sua esfoliação ou por tratamentos do seu óxido.

2.2.2.1 Esfoliação direta da grafite

Este método, que também é conhecido por esfoliação mecânica, consiste em “arrancar” uma lâmina da grafite. A metodologia mais empregada consiste nas descobertas de Geim e Novoselov.^{87,88} Nesta metodologia, as lâminas da grafite pirolítica altamente orientada (HOPG) são descamadas com uma fita adesiva, conforme pode ser evidenciado na Figura 16. As monocamadas presas são lavadas em acetona e capturadas através de uma pastilha de silício. A grande vantagem deste método foi a obtenção de uma monolâmina de grafeno, possibilitando um estudo detalhado de suas propriedades. Entretanto, obviamente este método é limitado pelo baixo rendimento, não sendo adequando, até o momento, para obtenção em larga escala.

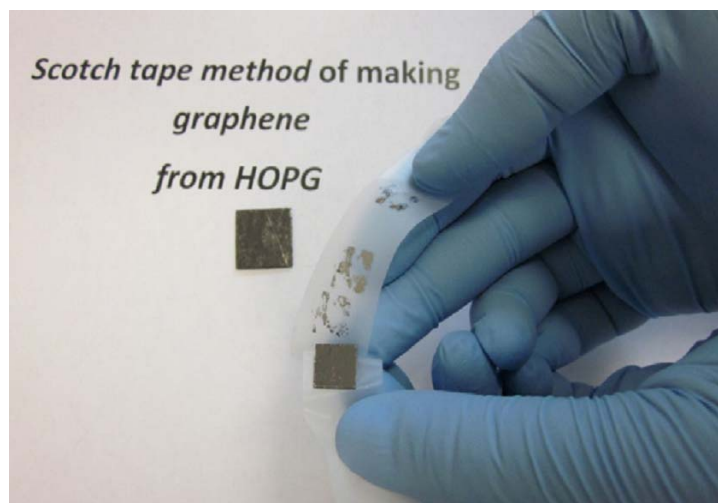


Figura 16. Esfoliação mecânica da grafite utilizando uma fita adesiva.¹⁵

2.2.2.2 Esfoliação da grafite tratada

Este método consiste na obtenção de algumas camadas de grafeno utilizando processos químicos e físicos. Geralmente deriva do tratamento do composto de grafite intercalado (GIC). As fracas interações do tipo van der Waals permitem a intercalação de espécies químicas apropriadas formando o chamado GIC.^{17,77} Um dos procedimentos mais utilizados para formação do GIC é a mistura da grafite em flocos com os ácidos sulfúrico e nítrico.^{16,89}

Quando este composto é exposto a um rápido tratamento térmico em elevadas temperaturas (600-1000 °C) ocorre a decomposição da maioria dos agentes intercalantes e a formação de gases, os quais expandem as diversas lâminas da grafite formando a grafite expandida (EG). A EG mantém as estruturas laminares similares ao floco natural de grafite, porém a distância entre as galerias é aumentada em centenas de vezes.

Finalmente, a dispersão da EG em um banho de ultrassom permite uma separação maior ou total entre os conjuntos de nanolâminas obtendo-se as nanolâminas de grafite (GNS ou GNP).⁹⁰ Vale ressaltar que por este método é praticamente impossível obter uma monolamina isolada de grafeno, mas sim pequenos agregados de monolâminas de tamanho nanométrico. A Figura 17 ilustra um esquema de todas as etapas citadas acima para preparação de GNS, enquanto que Figura 18 apresenta as micrografias obtidas pelo nosso grupo de pesquisa em cada etapa.

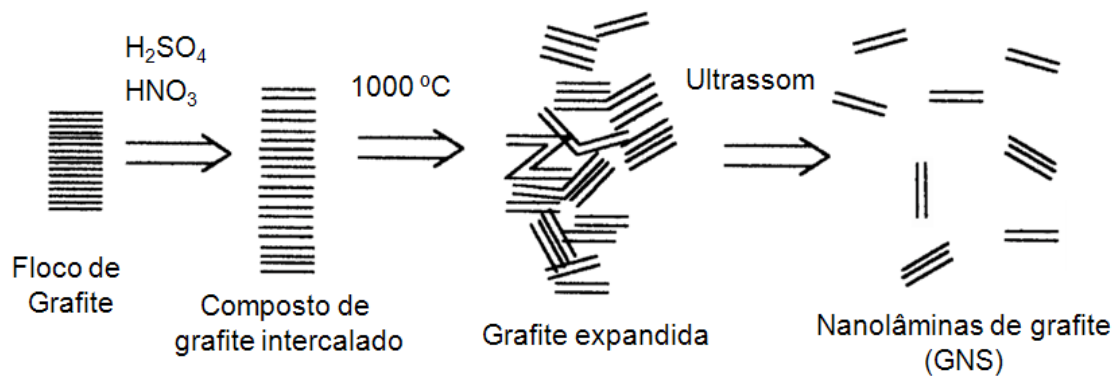


Figura 17. Etapas do procedimento para obtenção de GNS, adaptado de Chen.⁹¹

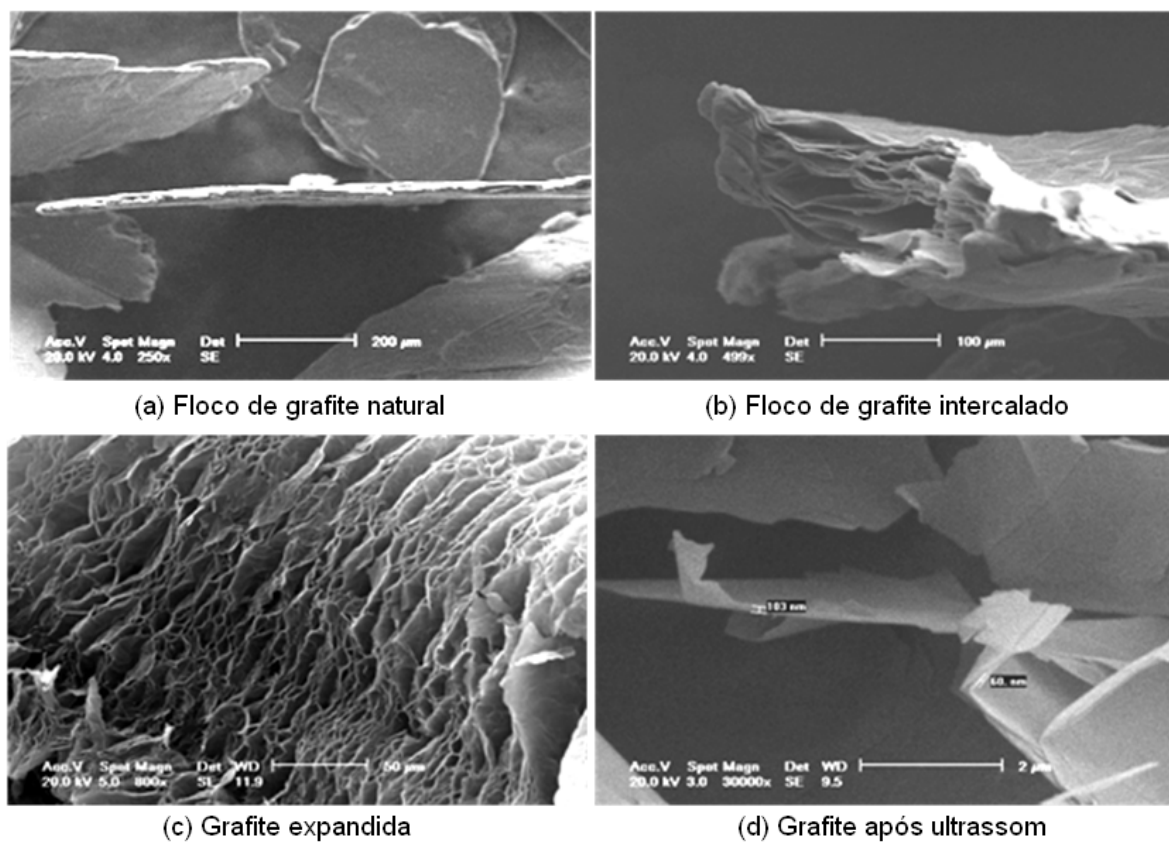


Figura 18. Micrografias obtidas nas subsequentes etapas de produção de GNS, adaptado de Galland.⁹

2.2.2.3 Tratamento do óxido de grafite

Este método baseia-se na esfoliação e redução do óxido de grafite, sendo ele promissor para produção em larga escala de grafeno. Geralmente o óxido de grafite (GO) é produzido através do tratamento da grafite com ácidos fortes e agentes oxidantes, baseando-se nos métodos de Brodie⁹², Staudenmaier⁹³ e Hummers⁹⁴. Os quais comumente utilizam H_2SO_4 e HNO_3 como ácidos, e $KMnO_4$, $NaClO_3$, $KClO_3$ e $NaNO_2$ como oxidantes.

A estrutura do óxido de grafite é muito similar a da grafite, porém, ao invés de ser composto por nanolâminas de grafeno espaçadas em 3,35 Å, é composto por nanolâminas de óxido de grafeno espaçadas entre 6-12 Å dependendo da metodologia empregada.⁹⁵ Entretanto, as características das nanofolhas sofrem alterações drásticas devido à mudança de composição química onde agora se tem uma razão C:O de 2:1. As primeiras estruturas para GO propostas por Lerf e Klinowski apresentavam grupos funcionais do tipo epóxi, ácido carboxílico e álcoois⁹⁶, porém, estudos mais recentes provaram também a presença de cetonas, álcoois terciários em maiores quantidades, lactonas e lactol.⁹⁷ A Figura 19 ilustra esta última proposta de estrutura para o óxido de grafeno com os grupos funcionais em destaque.

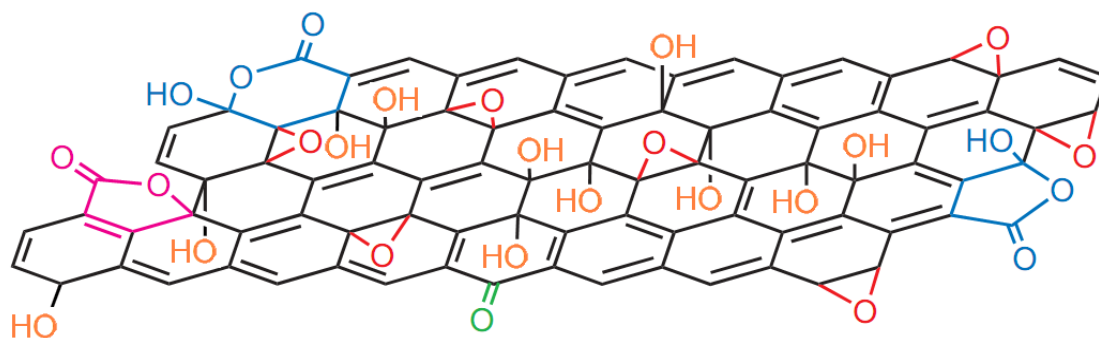


Figura 19. Grupos funcionais encontrados na estrutura do óxido de grafite, adaptado de Ajayan.⁹⁷

O óxido de grafite não é condutor, uma vez que antes a superfície apresentava um “mar” de elétrons e agora apenas algumas “ilhas” aromáticas separadas entre regiões alifáticas ou com substituintes. Assim, após a preparação do GO ainda tem-se a necessidade de fazer a esfoliação e redução deste óxido com objetivo de obter nanolâminas e recuperar a característica condutora do grafeno.

A metodologia mais utilizada é a esfoliação e redução térmica do óxido de grafite (TRGO), onde é realizado um choque térmico no GO em elevadas temperaturas por curto tempo. O rápido aquecimento proporciona a formação e volatilização de espécies como H₂O, CO e CO₂. A pressão formada supera as interações de van der Waals ocasionando a separação em nanolâminas isoladas ou em pequenos aglomerados.^{98,99} Este processo também causa uma redução das espécies que voltam a apresentar certa condutividade (~20 S/cm) e a razão C:O pode até passar de 2:1 para 10:1.^{100,101}

Outra metodologia é a esfoliação em solvente seguida de uma redução química do grafeno (CRG). A primeira etapa consiste em isolar uma ou mais lâminas de óxido de grafite através da dispersão de uma solução aquosa de GO em um banho ultrassônico ou por agitação

mecânica.^{102,103} Através da redução química é possível recuperar um pouco da condutividade destas nanolâminas esfoliadas por solvente, além de poder melhorar aquela das nanolâminas obtidas através do processo térmico. Aqui as espécies são reduzidas quimicamente através de agentes redutores como hidrazinas (N_2H_4) ou boroidreto de sódio ($NaBH_4$). Como vantagens, tem-se os aumentos da condutividade para até ~ 46 S/cm e da razão C:O até 29:1.¹⁰⁴ Entretanto, o custo e a periculosidade das reações estão entre as desvantagens.

2.3 NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/GRAFITE

2.3.1 Nanocompósitos

Com o passar dos anos, pesquisadores e indústrias encontraram outra forma para melhorar as propriedades dos polímeros além de alterações nas suas formas de síntese. Uma das saídas encontradas foi “preencher” os polímeros com partículas resistentes com intuito de melhorar propriedades como dureza, rigidez, resistência ao fogo e propriedades de barreira.^{6,105} As melhorias encontradas nos compósitos derivam da interação entre a carga e o polímero, combinando as propriedades de ambos componentes em um único material.

Neste contexto, surgem os nanocompósitos, nos quais cargas que contenham ao menos uma dimensão nanométrica (geralmente considera-se menor que 100 nm) estão dispersas na matriz polimérica, apresentando assim uma maior superfície de contato.² As cargas podem apresentar as três dimensões nanométricas, como nanoesferas de sílica¹⁰⁶ e nanoclusters¹⁰⁷. Também podem apresentar duas dimensões nanométricas, como nanotubos de carbono¹⁰⁸ e *whiskers* de celulose¹⁰⁹. O último tipo de nanocarga apresenta apenas uma dimensão nanométrica, como argilas¹¹⁰ e grafite, as quais têm suas estruturas compostas por lamelas de espessura nanométrica. Nesta última classe de nanocarga, o polímero pode se distribuir na matriz de três maneiras distintas: a) o polímero não se intercala entre as lâminas, apresentando pequenos agregados da nanocarga; b) o polímero intercala-se entre as lâminas, porém mantendo a ordem estrutural; c) após intercalar-se entre as lâminas, o polímero é capaz de romper a ordem de estrutura, esfoliando as nanocargas.¹¹¹ A Figura 20 ilustra estas três maneiras de distribuição das nanocargas lamelares.

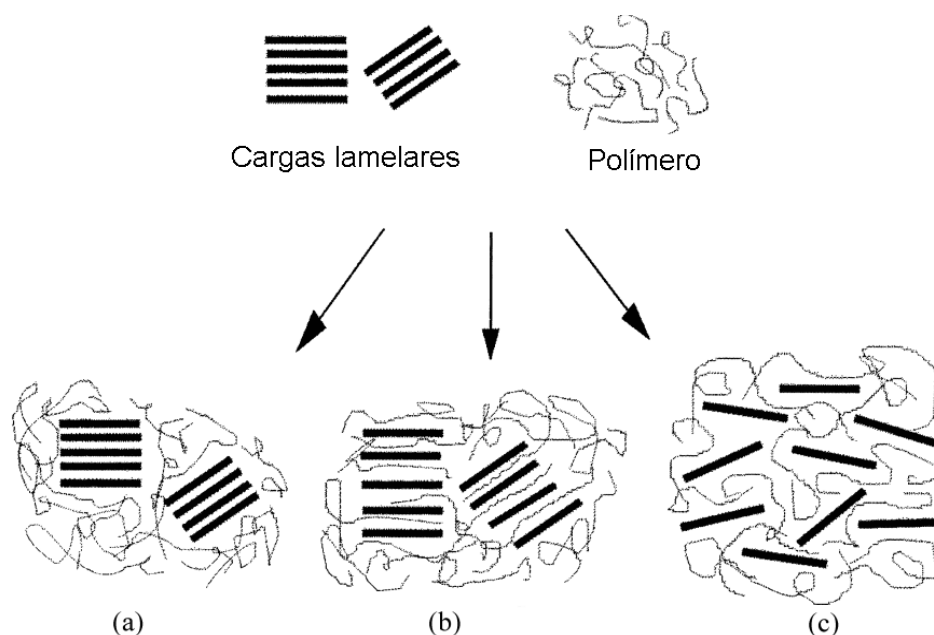


Figura 20. Diferentes tipos de compósitos obtidos a partir de cargas lamelares, adaptado de Dubois.²

Devido à maior área de contato, na escala nanométrica as cargas aumentam drasticamente as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros até mesmo quando pequenas quantidades (5-10 m.%) são incorporadas. Este ganho é ainda mais significativo quando estes materiais são comparados aos tradicionais microcompósitos, os quais necessitam maiores teores de cargas (30-40 m.%) para alcançarem propriedades similares.^{4,112,113}

O interesse em nanocompósitos de polímero/grafite vem de suas potenciais aplicações devido às propriedades diferenciadas da grafite: excelente condutividade, ação lubrificante, antiestática, resistência química, retardante de chama, propriedade de barreira, além de ser ambientalmente amigável e de baixo custo.¹² Ainda mais interessante é a obtenção de nanocompósitos polímeros/grafeno, uma vez que as propriedades do grafeno são superiores às da grafite. Seu reforço pode oferecer propriedades extraordinárias nos polímeros e, conseqüentemente, eventuais aplicações nos campos da eletrônica, aeroespacial e automotiva.^{13,114,115} Estudos recentes também mostram a biocompatibilidade da grafite com células humanas, tornando-se também um atrativo na área médica para construção de biomateriais.^{116,117}

2.3.2 Métodos de obtenção

Os métodos mais comuns para preparar nanocompósitos são através de mistura em solução, mistura mecânica no estado fundido e polimerização *in situ*.

2.3.2.1 Mistura em solução

Esta técnica consiste em solubilizar os polímeros em um solvente adequado, na temperatura ambiente ou sob aquecimento, e então adicionar as nanocargas. Após a mistura completa, o solvente é evaporado e o nanocompósito resultante precipitado.⁸ Neste método, a natureza do solvente e, conseqüentemente, a polaridade do meio são fatores determinantes para uma boa dispersão. A Figura 21 representa um esquema para preparação de um nanocompósito PP/argila através de mistura em solução.

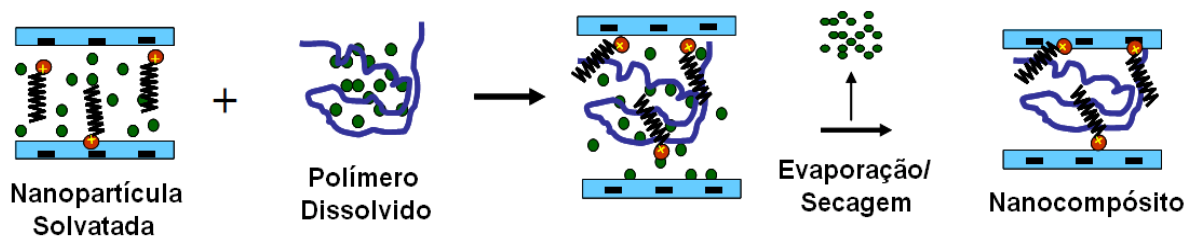


Figura 21. Método para obtenção de um nanocompósito PP/argila através da mistura em solução, adaptado de Zapata.¹¹⁸

Algumas sínteses de nanocompósitos polímero/grafite têm sido realizadas utilizando solventes orgânicos e grafite na forma expandida ou seu óxido, nos mais diversos tipos de polímeros, tais como, PS¹², PVC¹¹⁹, PU¹²⁰, PE¹²¹ e PMMA¹²². Wong e colaboradores, sintetizando nanocompósitos com PMMA, provaram que uma maior superfície de contato entre o polímero e as nanocargas torna o produto final mais condutor.¹²³ A utilização de quantidades iguais de grafite não tratada, nanolâminas de grafite e negro de fumo, mostrou que a grafite tratada (nanolâminas) apresenta o menor grau de percolação. A Figura 22 ilustra uma suposta melhor rede condutora (*conductive network*) encontrada nos nanocompósitos com grafite tratada.

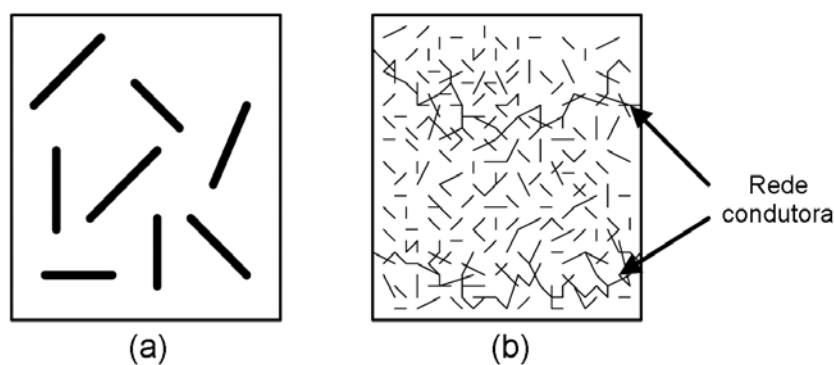


Figura 22. Representação esquemática de nanocompósitos com grafite não tratada (a) e tratada (b), adaptado de Wong.¹²³

O óxido de grafite normal ou funcionalizado quando em contato com a água apresenta boas interação e dispersão, principalmente quando estão em um banho ultrassônico. Assim, polímeros solúveis em água como o PEO e PVA são capazes de fornecer nanocompósitos PEO/GO¹²⁴ e PVA/GO^{125,126} com distribuições satisfatórias de nanocarga.

Através de solução, até mesmo nanocompósitos de elastômeros com GNS têm sido preparados. Destacam-se os elastômeros NBR¹²⁷ e SR¹²⁸, os quais foram solubilizados e colocados em contato com GNS através de agitação mecânica ou sonificação. Os autores relatam que tais nanocompósitos também apresentaram dispersões satisfatórias.

Recentemente, reações do tipo “*click chemistry*” também foram utilizadas para obtenção de nanocompósitos de PS e PVA com óxido de grafite.^{129,130} Em ambos os trabalhos, os autores se aproveitaram dos grupos carboxílicos presentes na estrutura do GO para enxertar os polímeros através de uma reação de esterificação. A Figura 23 apresenta a síntese do nanocompósito PVA/GO.

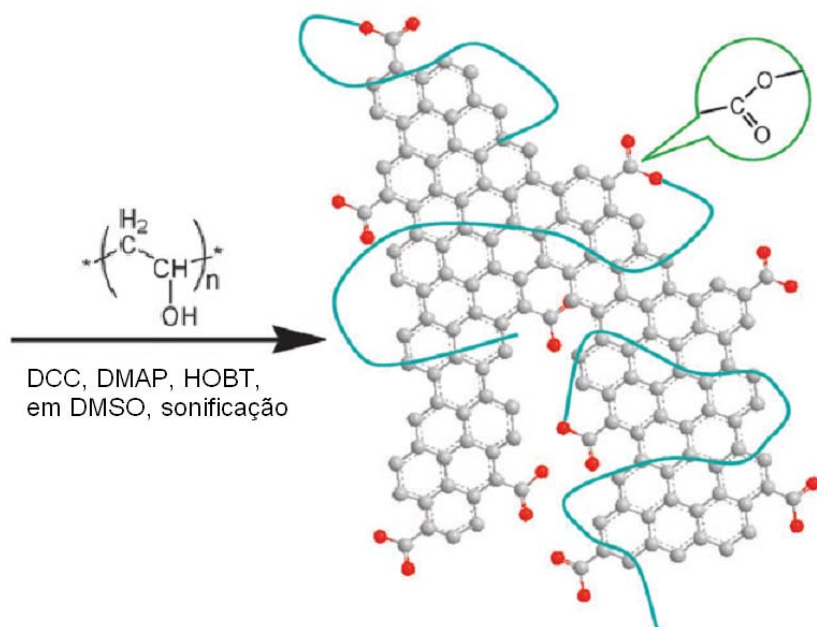


Figura 23. Funcionalização do GO através de uma reação de esterificação com PVA, adaptado de Sun.¹³⁰

Entre as limitações do processo de mistura em solução encontra-se a complexidade dos sistemas polímero/carga/solvente, sendo que para determinado polímero deve-se encontrar o tipo ideal de carga e o solvente apropriado. Caso contrário, ao se retirar o solvente o polímero final apresentará más distribuições das cargas e conseqüentes aglomerações. Outra

grande desvantagem é a utilização de grandes quantidades de solventes e elevadas temperaturas.

2.3.2.2 Mistura mecânica no estado fundido

Por ser a mais compatível com os processos industriais, esta metodologia é a mais empregada para a síntese de nanocompósitos em larga escala.⁸ As partículas são misturadas com o polímero no estado fundido através de forças de cisalhamento. Na maioria das vezes é adicionado um compatibilizante para melhorar a interação polímero/carga, mas isso depende da composição química da carga e/ou do polímero. A Figura 24 apresenta um esquema genérico para a preparação de um nanocompósito PP/argila através desta metodologia.

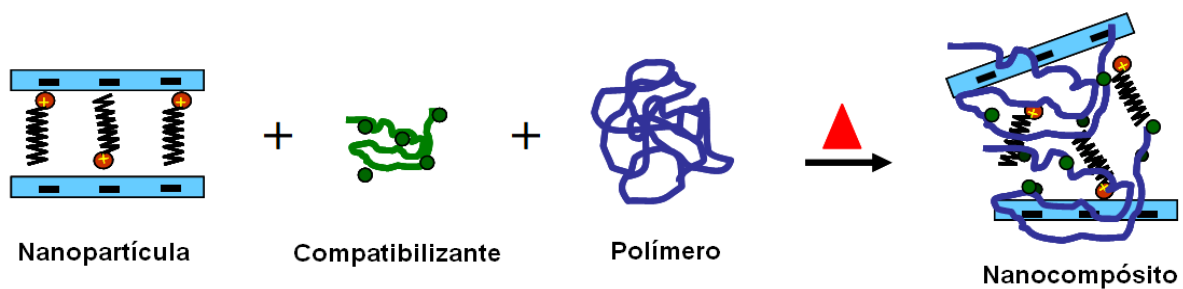


Figura 24. Método para obtenção de um nanocompósito PP/argila através da mistura no estado fundido, adaptado de Zapata.¹¹⁸

Entre os nanocompósitos polímero/grafite sintetizados através deste método, o polietileno vem ganhando destaque. Os primeiros estudos utilizando grafite não tratada e expandida já apresentaram bons resultados para propriedades mecânicas e elétricas.^{131,132,133} Em seguida, surgiram os trabalhos com nanolâminas de grafite utilizando polietileno de alta densidade (PEAD)^{134,135}, linear de baixa densidade (PELBD)⁹⁰ e blenda PEAD/EVA¹³⁶. Kim e colaboradores mostraram que a mistura em solução apresentava resultados mais satisfatórios que a extrusão na síntese de nanocompósitos PELBD/GNS.¹²¹

Macosko e colaboradores mostraram que a funcionalização do PE com grupos amino proporciona uma maior esfoliação do óxido de grafite.¹³⁷ Estes mesmos autores mostraram uma comparação entre grafite natural e óxido de grafite tratado termicamente (TRGO) na síntese de nanocompósitos de poliéster e policarbonato.^{138,139} A condutividade apresentada pelo PC/TRGO 3% é maior até mesmo que a do PC/grafite 15%, e a permeabilidade Poliéster/TRGO 4% é menor que a do Poliéster/grafite 10%.

Comparações entre TRGO e grafite natural como carga também foram realizadas nas sínteses de nanocompósitos de PET¹⁴⁰ e PLA¹⁴¹, em ambos a grafite tratada apresentou resultados muito superiores nas propriedades térmicas e elétricas (Figura 25a).

Mülhaupt e demais pesquisadores¹⁰¹ sintetizaram nanocompósitos no estado fundido utilizando distintos polímeros, como poliamida, policarbonato e PS-acrilonitrila, e com distintas cargas, como TRGO, nanotubos de carbono (MWCNT) e negro de fumo (CB). Para praticamente todos os polímeros a inserção de TRGO apresentou resultados significativamente melhores na condutividade e no reforço do material (Figura 25b).

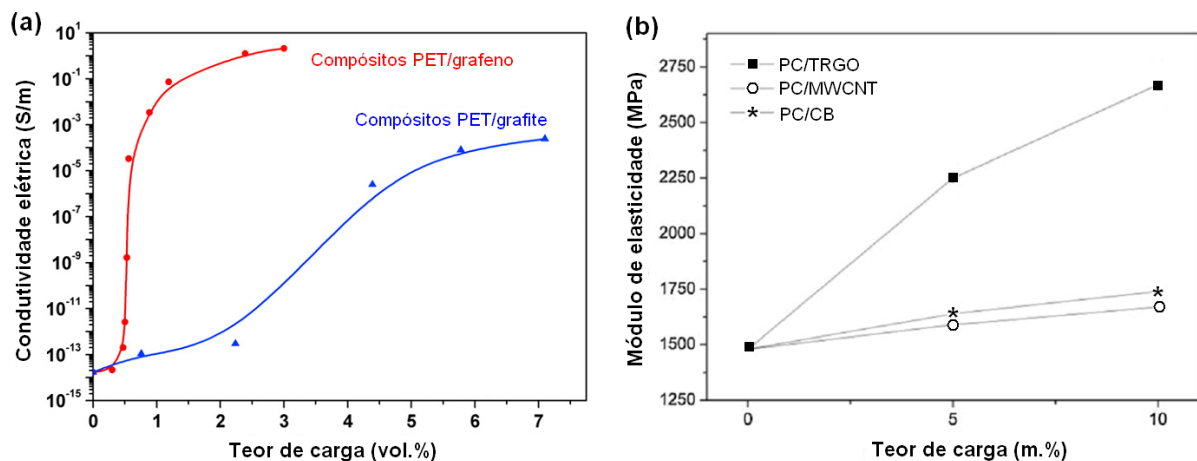


Figura 25. Comparação entre distintas cargas nas propriedades elétricas (a) e mecânicas (b), adaptados de Yu¹⁴⁰ e Mülhaupt¹⁰¹, respectivamente.

Yang e colaboradores mostraram que a mistura em solução de NBR com EG levou a um material mais reforçado do que quando a síntese foi realizada pela metodologia de mistura no estado fundido.^{127,142} Além disso, através de mistura mecânica utilizando quatro tipos distintos de grafite, observaram que aquela que continha a menor espessura reforçou mais o elastômero.

Entre as desvantagens deste processo estão o elevado custo energético e, dependendo da interação polímero/carga, a necessidade de utilizar compatibilizantes em algumas sínteses.

2.3.2.3 Polimerização *in situ*

Este método consiste na polimerização do monômero na presença das nanocargas, sendo sua grande vantagem a obtenção de nanocompósitos em uma única etapa.^{8,143} Quando se utiliza nanocargas do tipo lamelar, o iniciador ou monômero pode intercalar-se entre as lamelas, melhorando a compatibilidade polímero/carga e, conseqüentemente, podendo fornecer um material com melhor dispersão das partículas.

A interação do iniciador ou monômero com as lamelas pode apresentar-se de duas formas: a) apenas intercalado entre as lamelas através de interações intermoleculares; ou b) com uma ligação covalente entre eles e a carga.¹¹ Igualmente, nas sínteses em que utiliza-se catalisadores Ziegler-Natta ou metallocênicos, pode-se apenas fazer um pré-contato MAO/nanocarga seguido da polimerização, ou os catalisadores podem estar suportados covalentemente.^{144,145} A Figura 26 apresenta um esquema para a síntese de nanocompósitos PP/argila através de catalisadores metallocênicos suportados na própria argila.

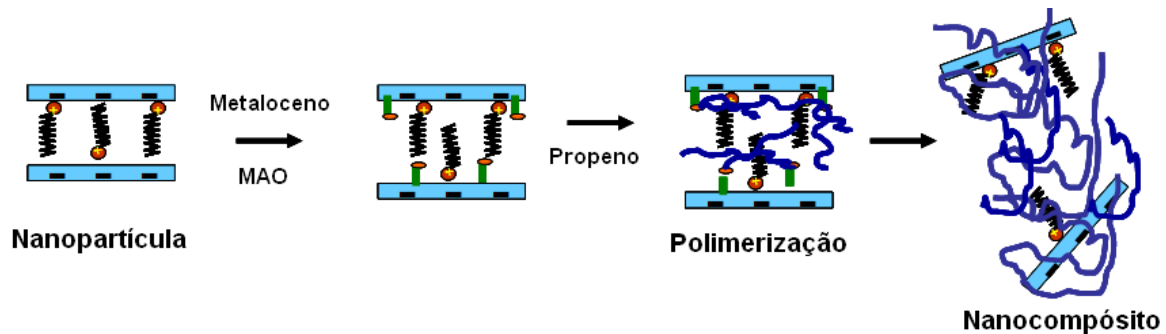


Figura 26. Método para obtenção de um nanocompósito PP/argila através de catalisador suportado, adaptado de Zapata.¹¹⁸

A presença de grafite e óxido de grafeno tornou a polianilina, que já é um polímero semicondutor, ainda mais condutora, além de fornecer um grande reforço ao material.^{18,146} Entre outros nanocompósitos sintetizados através desta metodologia encontram-se os que contêm os polímeros nylon¹⁶, polimetilmetacrilato^{17,147} e polivinilacetato¹⁴⁸. Todos estes realizados através de um pré-contato dos seus monômeros com as nanopartículas de grafite expandida, nanolâminas de grafite e óxido de grafite, respectivamente.

Outro polímero bastante utilizado na síntese de nanocompósitos com grafite e seus derivados é o poliestireno. Estes nanocompósitos podem ser sintetizados através da polimerização aniônica utilizando potássio como cátion.^{19,149,150} Primeiramente, o composto de potássio é intercalado entre as lamelas da grafite expandida (EG). Em seguida, o estireno é adicionado e inicia-se a polimerização dentro das galerias do composto EG/KC₈. A Figura 27 apresenta o esquema desta síntese.

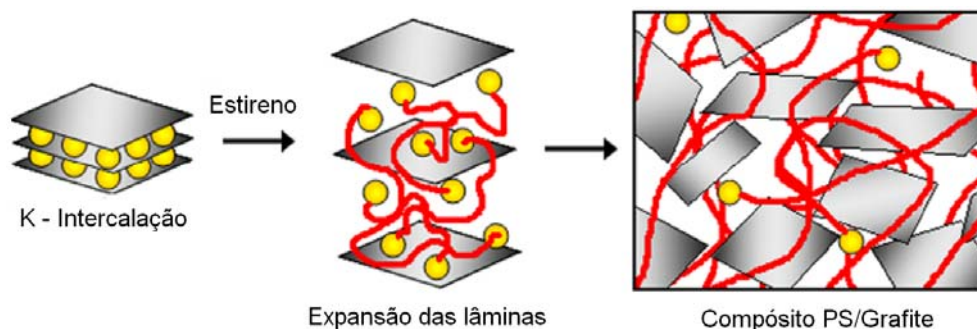


Figura 27. Polimerização *in situ* do estireno nas galerias do composto de grafite intercalado, adaptado de Kaner.¹⁴⁹

A polimerização radicalar também é utilizada para sintetizar este tipo de nanocompósitos de homo e copolímeros de PS, tais como PS/EG¹⁵¹, PS-acrilonitrila/EG^{152,153} e PS-PMMA/EG¹⁵⁴. Lu e colaboradores, utilizando a polimerização radicalar controlada ATRP, sintetizaram nanocompósitos PS/GO de uma forma muito interessante.¹⁵⁵ Primeiramente, eles sintetizaram o óxido de grafite quimicamente reduzido, o qual foi funcionalizado e, só então, foi realizada a polimerização. Neste nanocompósito o grafeno e o polímero ficaram ligados covalentemente. A Figura 28 ilustra a síntese desenvolvida pelo grupo.

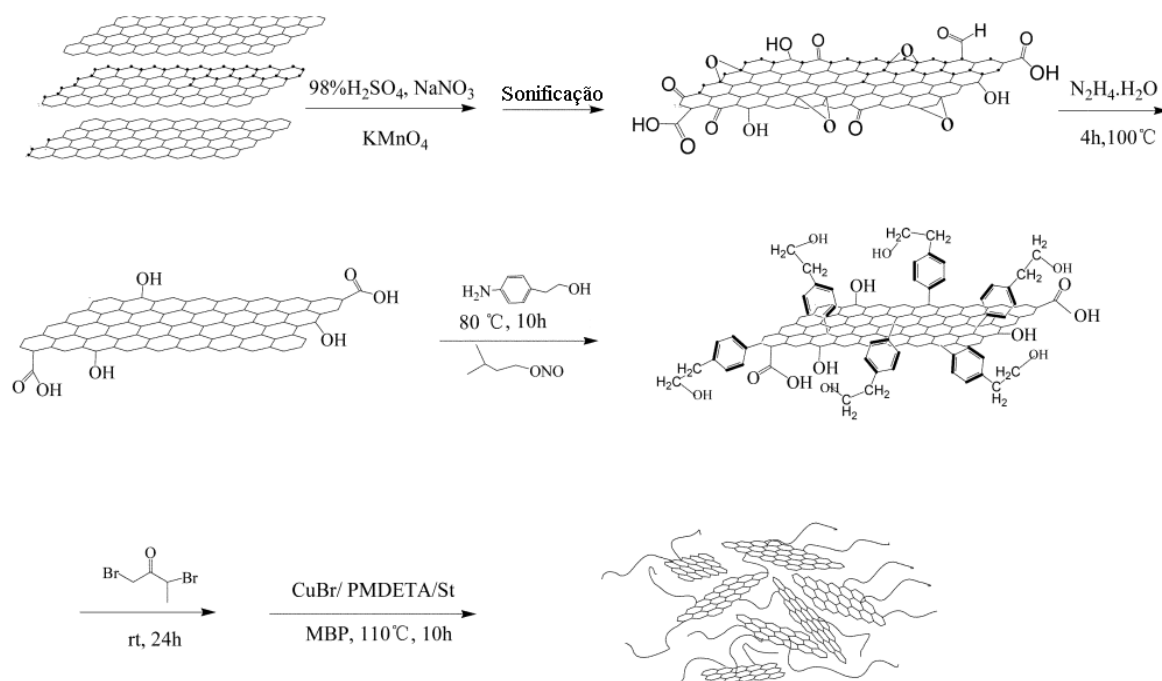


Figura 28. Síntese completa de nanocompósitos PS/GO via polimerização *in situ* através da polimerização radicalar ATRP, adaptado de Lu.¹⁵⁵

Macosko e colaboradores apresentaram uma comparação entre as três metodologias para obtenção de nanocompósitos (solução, mistura no estado fundido e polimerização *in situ*) na síntese de PU/GO ligados covalentemente através de várias rotas (Figura 29).¹²⁰ Os nanocompósitos sintetizados via mistura em solução apresentaram maiores módulos de elasticidade e foram mais condutores.

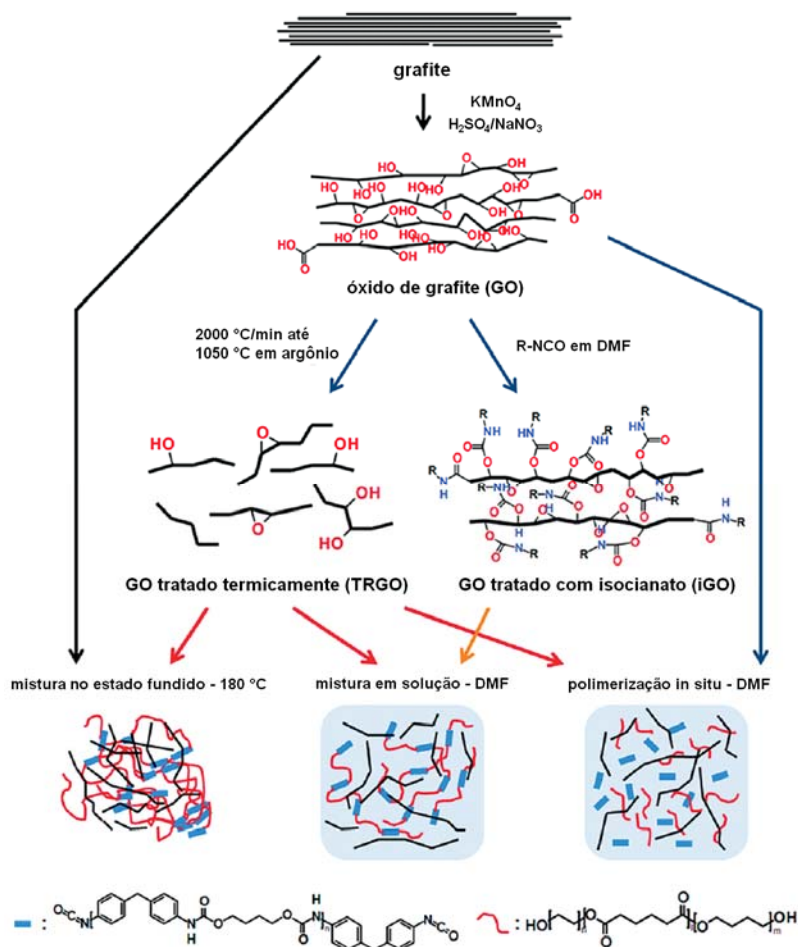


Figura 29. Obtenção de nanocompósitos PU/GO através de distintas rotas de sínteses, adaptado de Macosko.¹²⁰

Jerome e colaboradores foram os primeiros a apresentar a síntese de PE com grafite através da polimerização *in situ*, obtendo sucesso através dos dois métodos (pré-contato e catalisador suportado).^{156,157} Além disso, também relataram uma melhor dispersão nestes compósitos em comparação aos sintetizados via mistura no estado fundido. Mais recentemente, nosso grupo de pesquisa publicou dois artigos que relatam a obtenção de GNS e a posterior utilização destas como cargas na síntese de PE/GNS via polimerização *in situ* através de pré-contato utilizando catalisador metallocênico.^{9,158}

2.3.3 Nanocompósitos de polipropileno com grafite e derivados

Sínteses de nanocompósitos de polipropileno com grafite e seus derivados também vêm sendo estudadas pelos três métodos de síntese. A seguir, algumas sínteses mais relevantes serão relatadas.

Através da mistura no estado fundido, Gopakumar e Pagé apresentaram uma comparação entre os nanocompósitos PP/grafite e PP/GO.⁷⁶ Ambos apresentaram aumentos nas temperaturas de cristalização e degradação. Entretanto, para aqueles que continham óxido de grafite, os aumentos foram mais acentuados. Mühlaupt e colaboradores observaram melhores propriedades mecânicas para os nanocompósitos PP/TRGO quando comparados com PP/nanotubos de carbono e PP/negro de fumo.¹⁰¹ Ainda através desta metodologia, Kalaitzidou e colaboradores investigaram a síntese de nanocompósitos de PP com nanolâminas de grafite. Os autores observaram grandes melhorias nas propriedades mecânicas¹⁵⁹, de barreira¹⁶⁰, elétricas e térmicas¹⁶¹. Além disso, observaram o efeito de nucleação fornecido pelas nanolâminas de grafite, as quais foram responsáveis pelo aumento da velocidade de cristalização, aumentando assim a temperatura de cristalização. Alterações na temperatura de fusão e cristalinidade não foram observadas.

Utilizando a metodologia de mistura em solução, Shen e colaboradores observaram que os nanocompósitos PP/EG apresentaram uma condutividade maior e um limiar de percolação inferior aos nanocompósitos PP/EG obtidos via mistura no estado fundido.¹⁶² Fang e colaboradores relataram a grande dificuldade de misturar PP e grafite, assim optaram por oxidar a grafite e misturar com PP látex em solução.¹⁶³ Em seguida, foi preparada uma blenda entre PP e o composto PP látex/GO. Os autores relatam que a blenda apresenta uma melhor dispersão, entretanto, as propriedades mecânicas foram afetadas devido à presença do látex. A Figura 30 apresenta esta síntese desenvolvida.

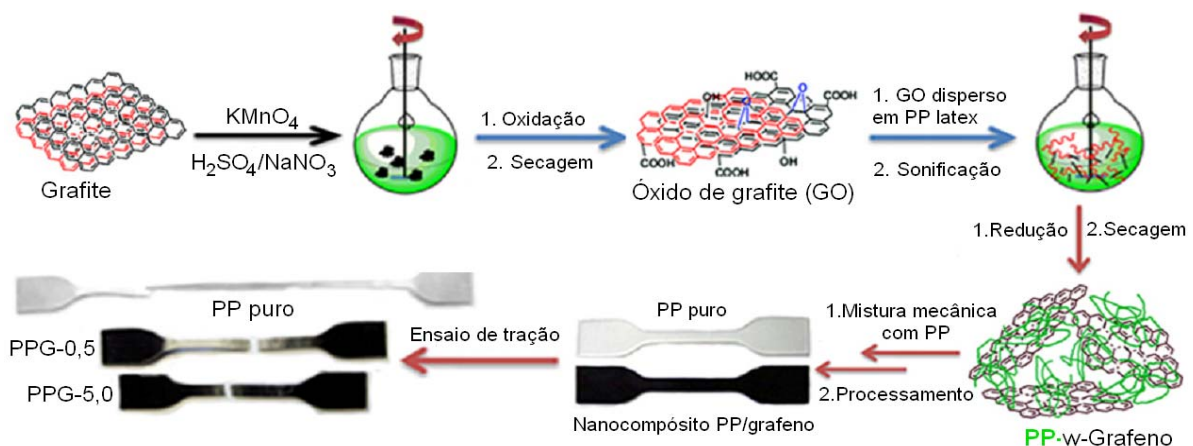


Figura 30. Esquema de síntese do nanocompósitos PP/PP látex-GO e corpos de prova antes e depois dos ensaios de tração, adaptado de Fang.¹⁶³

Torkelson e colaboradores utilizaram uma nova metodologia para síntese de PP/grafite através do estado sólido de pulverização de cisalhamento (SSSP).^{164,165} Ao contrário de uma mistura no estado fundido convencional, no SSSP o processo ocorre dentro de câmaras arrefecidas abaixo da temperatura ambiente, assim peletes de polipropileno e quantidades variadas de partículas de grafite são misturados a seco. Os autores observaram um aumento de 100 % para o módulo de elasticidade, enquanto os nanocompósitos convencionais apresentaram aumento de 45 %. Também detectaram um aumento na condutividade elétrica e nas temperaturas de cristalização e degradação, porém sem alterar a temperatura de fusão e cristalinidade.

Recentemente, Dong e colaboradores descreveram a síntese de nanocompósitos PP/GO através de uma elegante estratégia via polimerização *in situ*.^{166,167} Primeiramente, através de uma reação de Grignard, o cloreto de magnésio ligou-se ao óxido de grafeno. Após, o catalisador TiCl_4 foi suportado, conforme catalisadores industriais, no cloreto de magnésio. Por último, deu-se início à reação de polimerização do propeno. Os autores apenas relatam que os nanocompósitos apresentam uma alta condutividade elétrica e um limiar de percolação muito baixo. A Figura 31 apresenta o esquema da síntese de nanocompósitos PP/GO através de polimerização *in situ* utilizando o catalisador Ziegler-Natta TiCl_4 , onde também é possível perceber que os óxidos de grafeno e algumas cadeias de PP ficam ligados covalentemente no polímero final.

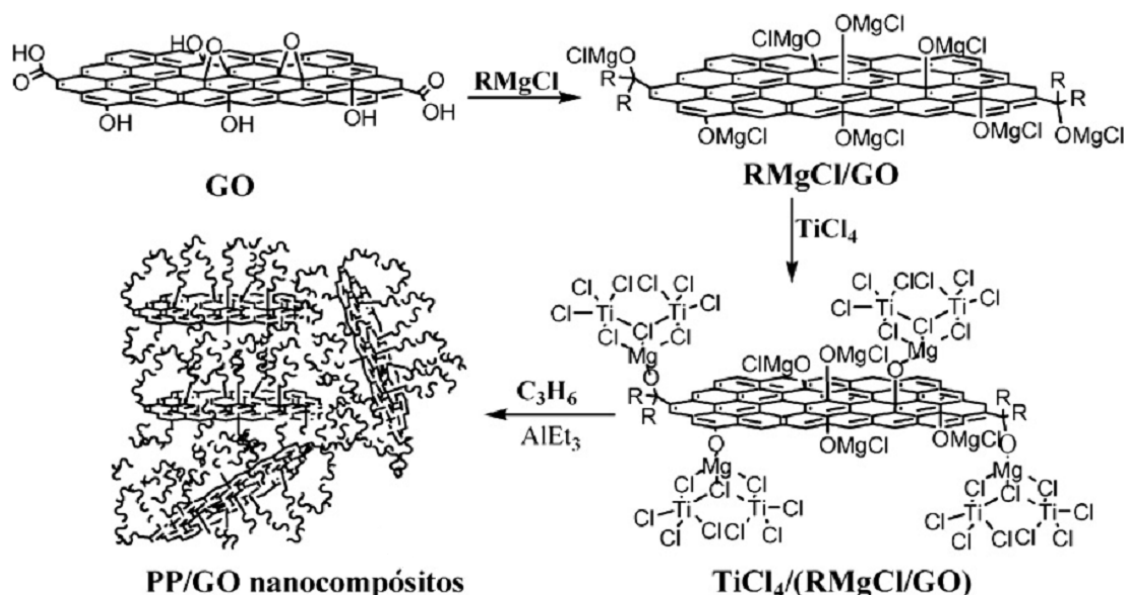


Figura 31. Síntese de nanocompósitos PP/GO através da polimerização *in situ*, adaptado de Dong.¹⁶⁷

Enquanto os primeiros artigos desta tese estavam em fase de conclusão, os quais seriam os primeiros artigos a relatarem a síntese de nanocompósitos PP/GNS via polimerização *in situ* utilizando catalisadores metallocênicos^{168,169}, Shevchenko e colaboradores publicaram um trabalho relatando a síntese destes nanocompósitos utilizando o catalisador *rac*-Me₂Si(2-Me-4PhInd)₂ZrCl₂¹⁷⁰. Os autores relataram uma boa dispersão e observaram excelente condutividade elétrica. No entanto, suas atividades catalíticas foram muito baixas mesmo utilizando altas pressões e altas relações Al/Zr, além disso, as propriedades dos nanocompósitos não foram investigadas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é sintetizar e avaliar as potencialidades de novos materiais nanocompósitos de polipropileno com nanolâminas de grafite através da polimerização *in situ* utilizando catalisador do tipo metallocênico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tratar a grafite com a finalidade de obter nanopartículas e, posteriormente, caracterizá-las;
- Avaliar as diferenças entre os polipropilenos obtidos através dos catalisadores *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ e *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂;
- Sintetizar copolímeros de polipropileno com quantidades variadas de 1-octeno;
- Sintetizar os nanocompósitos de polipropileno e copolímero poli(propileno-1-octeno) com diferentes percentuais de nanocargas através da polimerização *in situ*;
- Preparar os nanocompósitos de polipropileno e copolímero poli(propileno-1-octeno) com diferentes percentuais de nanocargas através de mistura no estado fundido, buscando verificar se existem diferenças nas suas propriedades;
- Caracterizar os polímeros obtidos com intuito de realizar um estudo comparativo das propriedades dos diferentes nanocompósitos com diferentes teores de nanocargas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Quando necessário os reagentes foram manuseados sob atmosfera inerte utilizando a técnica de tubos schlenk.

Os gases argônio (99,99 % de pureza, fornecido pela Air Liquide) e propeno (Petrochim S.A.) foram purificados através da passagem por duas colunas, uma para secagem contendo peneira molecular (Merck, 4 Å) e outra para remoção de oxigênio e enxofre (catalisadores BASF R3-11 e R3-12).

O comonômero 1-octeno (Aldrich) e o solvente utilizado para as reações de polimerização (tolueno) foram destilados com sódio metálico e benzofenona e armazenados sob atmosfera inerte.

Os catalisadores metalocênicos (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂) e (*rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂) foram adquiridos das empresas Sigma Aldrich e Chemtura, respectivamente, e utilizados como recebidos. O metilaluminoxano - MAO - (concentração 10% m/m de Al em tolueno, massa molar 900 g/mol e densidade 0,9 g/mL) foi adquirido da Chemtura e usado conforme fornecido.

O agente antioxidante utilizado foi o Irganox B-215 (Ciba), o qual é uma mistura de dois antioxidantes Irganox 1010 (fenólico) e Irgafos 168 (fosfito) na proporção de 1:2, respectivamente.

Neste trabalho, utilizaram-se dois tipos de grafites provenientes de diferentes fontes, as quais serão denominadas GA e GN. A grafite GA foi adquirida da Sigma Aldrich (332461) na forma de flocos, enquanto que a grafite GN foi fornecida pela Nacional de Grafite- Brasil na forma expandida (Micrograf HC11).

4.2 PREPARAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFITE

4.2.1 Grafite Aldrich (GA)

A grafite em flocos foi tratada conforme a literatura.¹⁷ Primeiramente, realizou-se a sua intercalação com ácidos para formar o composto de grafite intercalado, que foi

transformado então, em grafite expandida e esta última foi sonificada com o objetivo de dispersar as nanolâminas, obtendo-se assim, nanolâminas de grafite.

4.2.1.1 Obtenção dos compostos de grafite intercalados (GIC)

Em um béquer de 100 mL uma solução 4:1 (v/v) de ácidos sulfúrico e nítrico concentrados foram misturados com 5 g de grafite em flocos sob temperatura ambiente. Após, deixou-se sob agitação magnética durante 20 horas. Ao término deste período, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até obtenção do pH 7. Para remoção do excesso de água, a grafite foi colocada em uma estufa a 100 °C durante 5 horas.

4.2.1.2 Obtenção da grafite expandida (EG)

A grafite resultante do processo anterior foi colocada em uma mufla pré-aquecida na temperatura de 1000 °C durante 30 segundos.

4.2.1.3 Obtenção das nanolâminas de grafite (GNS)

Em um béquer a grafite expandida foi imersa em uma solução de etanol 70 % e deixada em um banho de ultrassom durante 8 horas. Ao término, o sólido foi filtrado e seco em estufa a 120 °C durante 24 horas para obtenção das nanolâminas de grafite (GNS).

4.2.2 Grafite Nacional (GN)

Pelo fato da grafite Nacional já ser fornecida na forma expandida, realizou-se somente o processo da dispersão das lâminas no banho de ultrassom com o objetivo de se obter nanolâminas de grafite (item 4.2.1.3).

4.2.3 Caracterização das nanolâminas de grafite

As nanolâminas de grafite obtidas através das diferentes fontes de grafite foram caracterizadas por difração de raios X a altos ângulos (WAXD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

4.3 TESTES DE POLIMERIZAÇÃO

4.3.1 Otimização dos parâmetros reacionais

Antes de partir para a síntese dos nanocompósitos algumas reações foram executadas a fim de se obter o polipropileno com maior massa molar possível, assim como, estudar qual tipo de grafite fornece melhores nanocompósitos.

4.3.1.1 Escolha do catalisador e temperatura reacional

As reações de polimerização foram realizadas em temperatura controlada utilizando um reator de aço inoxidável da marca Parr com capacidade de 100 mL, conectado a um agitador mecânico e um sistema de aquecimento. As reações sempre foram efetuadas na mesma ordem de procedimento. Primeiramente, adicionou-se ao reator o solvente tolueno e o metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador ($Al/Zr = 1000$), então o sistema foi deixado em agitação por 15 minutos. Em seguida, o reator foi saturado com propeno a pressão atmosférica e, então, adicionou-se uma solução dos catalisadores *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ ou *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (2 μmol). Após, manteve-se o reator continuamente alimentado com pressão de 3 bar durante 30 minutos. A temperatura foi rigorosamente controlada, permitindo uma variação máxima de ± 3 °C. Ao término das reações, despressurizou-se o reator e adicionou-se uma solução de etanol acidificado. Então, o polímero resultante foi filtrado, lavado com água e seco até peso constante.

Os polímeros obtidos com os diferentes catalisadores foram devidamente caracterizados por DSC, SEC e RMN ¹³C. Após estas caracterizações, optou-se pelo catalisador que produziu o polímero com resultados superiores em todos os parâmetros estudados, mas principalmente, na massa molar. Em seguida, foram realizadas reações de polimerização com o catalisador escolhido visando estudar como a temperatura reacional interfere nas propriedades finais dos polímeros produzidos.



Figura 32. Reator Parr utilizado para as reações de otimização.

4.3.1.2 Escolha do tipo de Grafite

Realizou-se um estudo da influência do tipo de grafite na síntese dos nanocompósitos. Para tanto, avaliou-se qual das grafites GA ou GN seria capaz de produzir nanocompósitos com melhor dispersão das cargas.

Em um schlenk, o percentual pré-definido de nanolâminas de grafite foi suspenso em 10 mL tolueno e logo agregou-se uma quantidade de MAO equivalente a 15 % em massa de GNS. A suspensão foi agitada por 30 minutos e adicionada ao reator, o qual já continha tolueno e MAO. O volume total de tolueno sempre foi de 50 mL. Os demais passos foram executados conforme descrito anteriormente.

Os nanocompósitos foram caracterizados por DSC, TGA, WAXD, GPC, RMN ^{13}C , SEM e TEM.

4.3.2 Síntese dos nanocompósitos PP/GNS

As reações que tinham como objetivo escolher a melhor grafite para a síntese de nanocompósitos PP/GNS foram realizadas no mesmo reator Parr descrito anteriormente. Após escolhido qual o tipo de grafite é o adequado, optou-se por realizar as reações em um reator maior, pois necessitava-se de grandes quantidades para realizar todas as devidas caracterizações e estudo de propriedades. Desta forma, utilizou-se um reator de vidro da marca Büchi com capacidade de 1000 mL, também conectado a um agitador mecânico e um sistema de aquecimento. Ao reator adicionou-se tolueno, MAO (Al/Zr 1000) e as nanolâminas de grafite (percentuais variados) suspensas em tolueno, então o sistema foi deixado em agitação por 15 minutos. Após, o reator foi pressurizado com propeno e, então, adicionou-se o catalisador (5 μmol), sempre respeitando o volume total de tolueno de 500 mL. O reator foi

alimentado continuamente com propeno na pressão de 3 bar durante 30 minutos. Admitiu-se uma variação máxima de ± 3 °C na temperatura reacional. Ao término das reações, despressurizou-se o reator e adicionou-se uma solução de etanol acidificado. Então, o polímero resultante foi filtrado, lavado com água e seco até peso constante.

Todas as reações de polimerização deste trabalho foram repetidas até apresentar repetibilidade satisfatória na atividade catalítica para três reações, com um desvio de no máximo ± 10 %.



Figura 33. Reator Büchi utilizado nas reações para obtenção de polímeros em maiores escalas.

4.3.3 Síntese de copolímeros PPC8 e dos nanocompósitos PPC8/GNS

Primeiramente, no reator Büchi foram realizados estudos prévios para síntese de copolímeros poli(propileno-1-octeno) (PPC8), adicionando diferentes quantidades do comonômero 1-octeno. Este foi adicionado juntamente com o tolueno e o MAO, deixando as três espécies em agitação por 15 minutos. O volume total de 500 mL foi sempre mantido.

Para as sínteses dos nanocompósitos, o comonômero foi adicionado ao reator juntamente com o tolueno, MAO e as nanolâminas de grafite. Então, o sistema foi deixado em agitação por 15 minutos e os seguintes passos do processo de polimerização foram efetuados normalmente.

4.4 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS ATRAVÉS DA MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Os nanocompósitos foram obtidos através da mistura por forças de cisalhamento no estado fundido em uma Brabender Plasticorder operando por 10 minutos a 75 rpm e em uma temperatura de 30 °C acima da T_m dos polímeros. Aproximadamente 35 g foram produzidas por mistura, contendo polímero (PP ou PPC8) sintetizado no reator Büchi, porcentagens variáveis de GNS e uma espátula de antioxidante. Sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se primeiramente o polímero e o antioxidante e, após a fusão da matriz, inseriu-se na câmara as nanolâminas de grafite.

4.5 EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES

4.5.1 Preparação dos filmes poliméricos

Filmes dos materiais foram moldados em teflon por compressão em uma prensa hidráulica da marca Collin entre placas quentes (cerca de 30 °C acima da T_m) durante 5 minutos a uma pressão de 25 bar. As amostras foram cristalizadas rapidamente (taxa de 80 °C/min) por arrefecimento em água fria após a fusão. Os filmes obtidos apresentaram espessura em torno de 350 μm e foram utilizados em diversas caracterizações.

4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas no equipamento para análise térmica DSC Q20 (TA Instruments). O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de 25 °C a 180 °C, mantendo-as nestas temperaturas durante 5 minutos e, em seguida, resfriá-las até -20 °C, sendo novamente aquecidas a 180 °C. Utilizou-se uma taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min e as análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min). A temperatura de cristalização foi obtida no resfriamento, enquanto que a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade foram determinados a partir dos dados do segundo aquecimento. A T_m atribuída a cada amostra corresponde ao pico máximo de temperatura da curva endotérmica observado no respectivo termograma. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da relação:

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100$$

Onde, X_c representa o grau de cristalinidade, ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f^0 é a entalpia de fusão de um padrão de polipropileno considerado 100 % cristalino (209 J/g).¹⁷¹ Para as análises dos nanocompósitos o teor mássico de grafite foi descontado.

Na parte do estudo da cristalização dos polímeros, após os polímeros serem fundidos na temperatura de 180 °C, utilizou-se sete taxas de resfriamento (1, 3, 5, 10, 20, 30 e 40 °C/min), porém, após cristalizados, todos polímeros foram fundidos na taxa de aquecimento de 20 °C/min.

4.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico SDT Q600 (TA Instruments). A rampa de aquecimento utilizada foi de 20 °C/min com a temperatura variando entre 25 e 700 °C. As amostras foram analisadas na forma de pó e filme, sendo a análise realizada sob atmosfera de nitrogênio (100 mL/min). Esta análise permitiu a determinação das temperaturas iniciais e de máxima perda de massa, além do resíduo de GNS presente nos nanocompósitos.

4.5.4 Difração de raios X a altos ângulos (WAXD)

As análises de difração de raios X a altos ângulos foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance contendo um detector PSD Vantec, operando a 40 kV e 40 mA, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm). *Scans* foram coletados durante um período de 20 minutos na faixa de 2θ de 3° a 43°, utilizando a frequência de 1 Hz. As amostras foram analisadas sob a forma de pó e filme à temperatura ambiente.

Para algumas amostras analisadas na forma de filme, foram calculados os graus de cristalinidade também por esta técnica. Para isto, primeiramente, os difratogramas do polímero e do halo amorfo foram normalizados a área 1 entre os valores de 2θ de 5° a 35°. Em seguida, o halo amorfo foi ajustado até se “encaixar” perfeitamente abaixo do difratograma do polímero. Finalmente, a subtração do halo amorfo permitiu a separação das contribuições cristalina e amorfa da amostra, assim, a integral deste último difratograma fornecerá a cristalinidade determinada correspondente apenas à contribuição cristalina.^{172,173} A Figura 34 ilustra esta sequência de operações descritas acima. O halo amorfo utilizado foi de um polipropileno atático totalmente amorfo sintetizado e caracterizado pelo grupo do CSIC-Madrid.¹⁷³

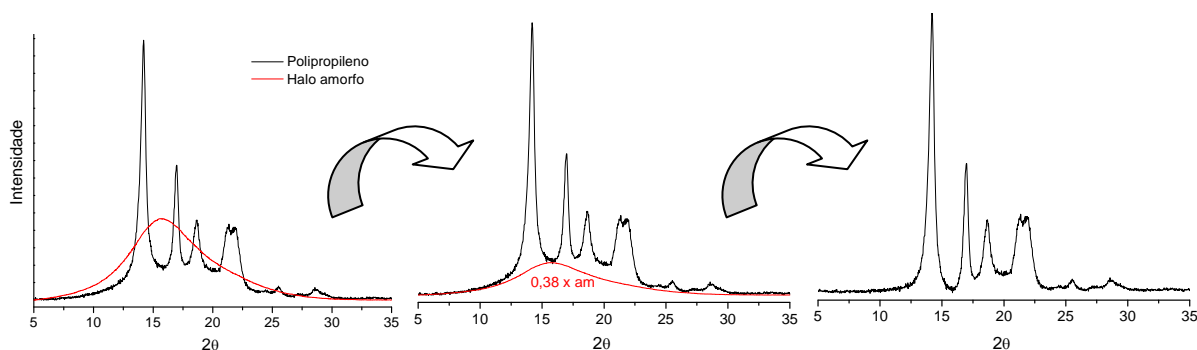


Figura 34. Ajuste e subtração do halo amorfo em um difratograma de polipropileno.

Quando determinou-se a cristalinidade em amostras que continham nanolâminas de grafite, no momento da normalização não levou-se em consideração a área destas (pico único centrado em $2\theta \approx 26,5^\circ$). Assim, a área do último difratograma refere-se exclusivamente a cristalinidade do polímero, uma vez que o halo amorfo e GNS foram descontados.

A distância interlamelar (d_{002}) da grafite foi calculada utilizando a Lei de Bragg¹⁷⁴:

$$d = \lambda / (2 \sin\theta)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,1542 nm) e θ é o ângulo referente ao pico. O tamanho do cristal (C) formado pelas nanolâminas de grafite foi determinado através da Equação de Scherrer:

$$C = (0,9 \lambda) / (\beta \cos\theta)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,1542 nm), β é a largura do pico na meia altura em nanômetros e θ é o ângulo referente ao pico.

Quando se realizou o estudo da cristalização dos polímeros, analisou-se por WAXD amostras cristalizadas nas taxas de resfriamento de 1, 5, 20 e 40 °C/mim. A preparação destas amostras foi realizada no equipamento de DSC. Para tanto, elas foram fundidas a 180 °C e cristalizadas nas velocidades desejadas.

4.5.5 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A massas molar média ponderal (M_w) e sua distribuição (M_w/M_n) para os polímeros foram determinadas em um cromatógrafo de permeação em gel modelo Waters Alliance GPC 2000, com detector de índice de refração acoplado e equipado com três tipos de colunas Styragel (HT3, HT5 e HT6E). A fase móvel utilizada foi 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) filtrado e destilado, ao qual foi adicionado 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) como antioxidante (0,025 %). As análises foram realizadas a um fluxo de 1 mL/min a 140 °C. As colunas foram

calibradas com padrões de poliestireno de distribuição de massa molar estreita. O intervalo de detecção de massas molares para estas condições é entre 500 e 1×10^7 g/mol.

4.5.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As microestruturas dos polímeros e nanocompósitos foram investigadas por espectroscopia de RMN ^{13}C . Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian Inova 300, operando a 75 MHz e na temperatura de 130 °C. Soluções de amostras poliméricas foram preparadas em *o*-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20 % v/v) em tubos de 5 mm. Os espectros foram obtidos com um ângulo de pulso de 74°, em um tempo de aquisição de 1,5 segundos e um tempo entre pulsos de 4,0 segundos. A taticidade é determinada a partir das metilas que aparecem na região entre 19 e 22 ppm, indicando as configurações meso (m) e racêmico (r) para sequências de até 5 carbonos terciários consecutivos, conforme ilustra a Figura 35.¹⁷⁵

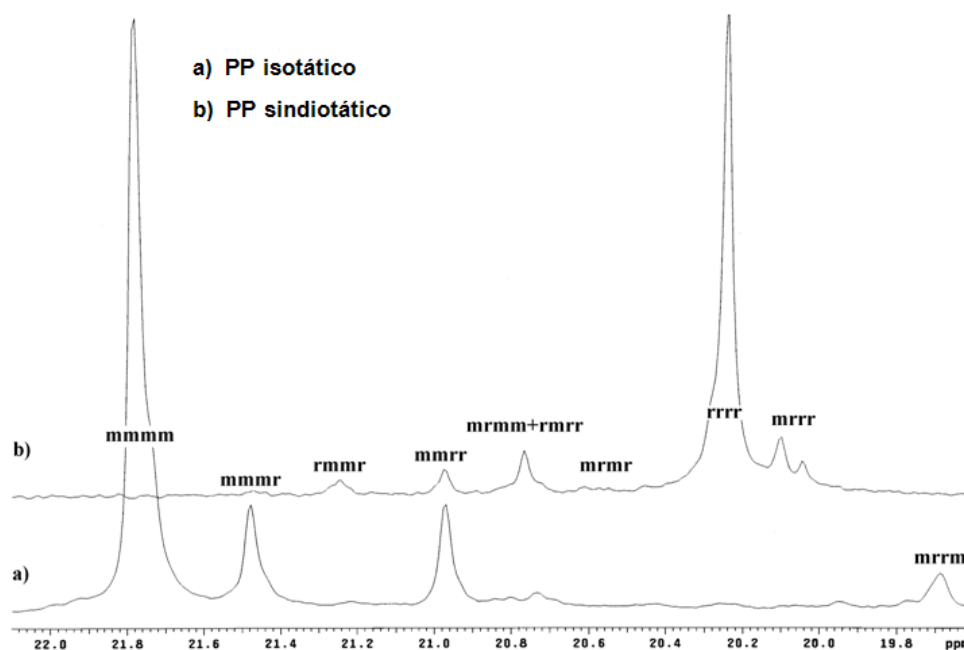


Figura 35. Pêntades possíveis de serem encontradas em PP isotático (a) e PP sindiotático (b), adaptado de Galland.¹⁷⁶

Assim, para obter o valor da taticidade primeiramente somam-se integrais dos picos de cada tríade (sequência de 3 carbonos terciários) centradas em mm, mr e rr:

[mm]: mmmm + mmmr + rmmr

[mr]: mrrm + rrrr + mmrr + mrrm

[rr]: rrrr + rrrm + mrrm

Em seguida, fazendo-se as médias de cada díade mesomérica ou racêmica, os valores de taticidade em fração molar são obtidos:

$$[m] = [mm] + 1/2[mr] / [mm] + [mr] + [rr]$$

$$[r] = [rr] + 1/2[mr] / [mm] + [mr] + [rr]$$

Nos copolímeros analisados, os picos referentes à ramificação não aparecem na região entre 19 e 22 ppm, permitindo assim, a determinação da taticidade sem maiores complicações. Os teores de comonômero também foram quantificados por RMN ^{13}C , entretanto optou-se de explicar esta quantificação em cima dos resultados obtidos (item 5.5.2).

4.5.7 Espectroscopia Raman

As análises de Raman foram realizadas na temperatura ambiente em um Microscópio Olympus acoplado a um espectrômetro Jobin Yvon IH320 e detector do tipo CCD refrigerado com nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi laser Ar^+ (514 nm) e o tempo de aquisição das medidas foi de 20 segundos.

4.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Phillips, modelo XL30, operando a 20 kV. Cada amostra foi fixada numa fita dupla face de carbono presente na base do *stub* de alumínio, como o material analisado não é condutor, ele foi recoberto por uma fina camada de ouro por eletrovaporização (processo de metalização). Foram obtidas imagens das nanolâminas de grafite, dos polímeros puros e dos nanocompósitos. Alguns polímeros foram analisados na forma de pó, enquanto que para outros, as imagens foram obtidas da fratura dos corpos de prova após o teste de tensão-deformação ou da fratura criogênica.

4.5.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo 1200 ExII operando a 100 kV. As amostras de grafite foram suspensas em acetona destilada e dispersas em ultrassom por 10 minutos, então, foram depositadas sobre um *grid*. As amostras do polímero e de seus nanocompósitos foram dissolvidas em decalina a 160 °C, após, a solução foi gotejada sobre o *grid*. Amostras de nanocompósito também foram analisadas na forma de filme ultra-fino (~70 nm), para isso, ela foi cortada em condições criogênicas em um micrótomo Ultracut Leica UCT a -80 °C e depositada sobre o *grid*. O *grid* de cobre de 300 *mesh* é coberto com carbono amorfo.

4.5.10 Microscopia Ótica

A morfologia dos polímeros foi investigada utilizando um microscópio ótico Amplival modelo Carl Zeiss Jena. As amostras foram colocadas entre lâminas de vidro, as quais foram aquecidas acima do ponto de fusão, resfriadas na taxa de 1 °C/min e, em seguida, a estrutura foi examinada à temperatura ambiente. O tratamento térmico foi realizado utilizando um aparelho Linkam TMS 92 conectado a uma Platina Linkam THMS600 onde a amostra foi aquecida. As fotografias das texturas foram obtidas utilizando as objetivas com 25x e 50x de ampliação, adaptadas a uma câmara de vídeo Sony CCD-Íris.

4.5.11 Ensaio de Tração

Os filmes foram cortados com um molde em forma de halteres com comprimento de 15 mm e largura de 1,9 mm. Deixaram-se os corpos de prova repousar por 24 horas em condições controladas, e então, os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios Instron Universal calibrada de acordo com os procedimentos padrão. As amostras foram testadas a uma velocidade de 10 mm/min a temperatura ambiente. Os diferentes parâmetros mecânicos foram calculados a partir da curva de tensão-deformação. Pelo menos quatro amostras foram testadas para cada um dos materiais, e os valores médios foram relatados.

4.5.12 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Propriedades viscoelásticas dos filmes poliméricos foram medidas em um analisador térmico dinâmico-mecânico Polymer Laboratories MK II trabalhando no modo de tração. Os módulos de armazenamento e perda, $\tan \delta$ e deformação para cada amostra foram determinados em 1, 3, 10 e 30 Hz, na faixa de temperaturas entre -140 e 150 ° C e a uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min. Os corpos de prova tinham 15 mm de comprimento e 3,5 mm de largura, sendo obtidos através do corte dos filmes com um molde retangular.

4.5.13 Ensaio de Microdureza (MH)

Ensaio de microdureza foram realizados em um microdurômetro Leitz Miniload 2 acoplado com microscópio e calculadora, utilizando um penetrador Vickers (pirâmide de diamante de base quadrada regular). A MH é definida pela expressão:

$$MH = 2 \text{ sen}68^\circ P / d^2$$

onde, P é a carga aplicada, d é a diagonal medida da deformação do filme e $2 \text{ sen}68^\circ$ é uma constante que depende da geometria do penetrador. Para cada material as medições foram

realizadas cinco vezes, à temperatura de 25 °C, sob uma carga de 0,981 N e um tempo de aplicação da carga de 25 segundos.

4.5.14 Condutividade Elétrica

As propriedades elétricas foram medidas com um sistema BDS Novocontrol composto por um analisador de resposta de frequência (Solartron Schlumberger FRA 1260) e um conversor de dielétrico de banda larga.¹⁷⁷ Eletrodos de disco de ouro (20 mm de diâmetro) foram utilizados nas medições dielétricas realizadas a 25 °C em uma janela de frequência entre 10^7 e 10^{-2} Hz. O equipamento foi ajustado com padrão de calibração e a temperatura foi controlada com nitrogênio durante cada varredura na frequência medida. Assim, a condutividade elétrica do filme polimérico pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\delta = 1/R_b \times (d/S)$$

onde, δ é a condutividade elétrica, d é a espessura do filme, S é a área de eletrodos em contato com a película polimérica e R_b a resistência *bulk*.

4.5.15 Determinação da Densidade

A densidade do polipropileno e das nanolâminas de grafite foi obtida com auxílio de um picnômetro. Segundo a NBR 11936, este método baseia-se na determinação da massa e do volume do material utilizando um líquido conhecido de densidade menor. Assim, dividindo-se a massa pelo volume, obtém-se a densidade. A temperatura padrão utilizada foi 30 °C e o líquido foi o álcool etílico ($d = 0,810$ g/mL). Para a determinação da densidade das amostras, pesou-se 0,05 g de cada material. Para cada amostra foram feitas 3 medidas de densidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFITE

Neste estudo foram utilizados dois tipos de grafite provenientes de diferentes fontes, uma na forma de flocos (Aldrich), que foi convertida em nanolâminas de grafite como descrito na parte experimental, e outra de uma empresa brasileira (Nacional de Grafite) que produz grafite expandida, a qual foi apenas tratada com ultrassom para obter as nanolâminas. As nanolâminas de grafite obtidas a partir da grafite Aldrich serão denominadas GA enquanto que as oriundas da Nacional de Grafite serão chamadas de GN. Para fazer referência às nanolâminas de grafite de uma forma geral, será utilizada a sigla GNS. Antes de iniciar a síntese dos nanocompósitos, foi realizada a caracterização das nanolâminas de grafite por WAXD, SEM e TEM.

5.1.1 Difração de raios X a altos ângulos

A técnica de WAXD permitiu investigar a estrutura do cristal formado pelas nanolâminas. A Figura 36 apresenta os difratogramas obtidos para as duas grafites, em ambos percebe-se um pico intenso em $2\theta \approx 26,5^\circ$, o qual é característico do espaçamento entre as monolâminas de grafeno, correspondendo ao plano 002.⁷⁶

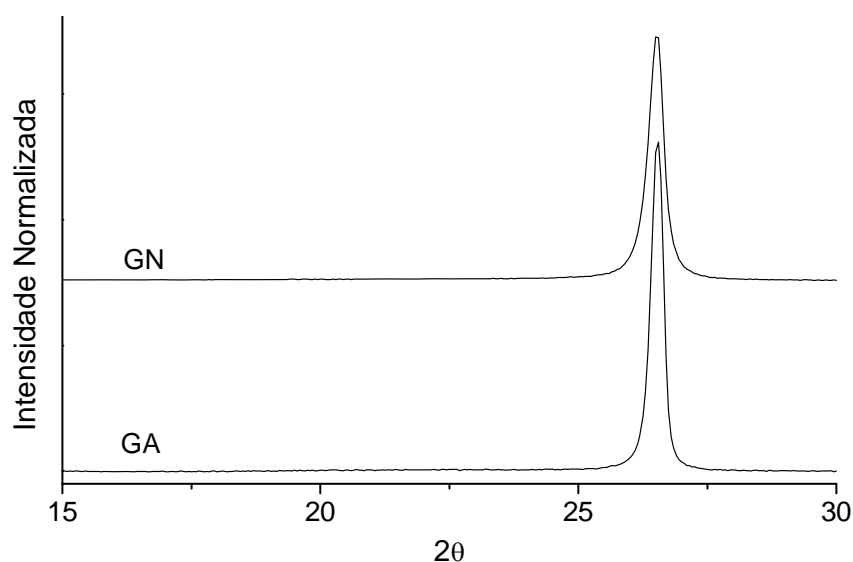


Figura 36. Difratogramas WAXD das nanolâminas de grafite Nacional (GN) e Aldrich (GA).

Observa-se que o difratograma da GN apresenta um pico menos intenso e mais largo, o que é característico quando materiais são mais esfoliados ou apresentam menores aglomerados.¹⁷⁴ Utilizando a Lei de Bragg e a equação de Scherrer, esta técnica também permite determinar a distância entre cada monolâmina que compõe a grafite (d_{002}), além do tamanho do cristal (C) formado por elas. A Tabela 1 apresenta estes dados obtidos a partir do WAXD.

Tabela 1. Distância entre as monolâminas e o tamanho do cristal das nanolâminas GN e GA.

Amostras	d_{002} (nm)	C (nm)
GN	0,3359	28
GA	0,3356	33

Percebe-se que as nanolâminas provenientes de ambas as grafites apresentaram uma distância entre cada monolâmina em torno de 0,336 nm ou 3,36 Å, resultado coerente com a literatura.⁷⁶ Por outro lado, o valor do tamanho do cristal encontrado foi diferente entre as duas grafites, conforme já tinha-se suposto ao observar os picos dos difratogramas. Assim, a grafite Nacional tem menor tamanho de cristal, indicando ter um menor empilhamento de grafenos do que a grafite Aldrich. Desta forma, provavelmente, seja mais difícil de separar as nanolâminas da grafite proveniente da Aldrich.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 37 mostra as micrografias de SEM das nanolâminas de grafite obtidas após o tratamento em banho de ultrassom. As imagens de SEM mostram que foi possível obter lâminas de grafite com espessura nanométrica. Entretanto, pode ser vista uma diferença em suas morfologias, a grafite Nacional (Figura 37a) apresenta menor diâmetro, além de suas nanolâminas estarem mais dispersas em comparação com a grafite Aldrich (Figura 37b).

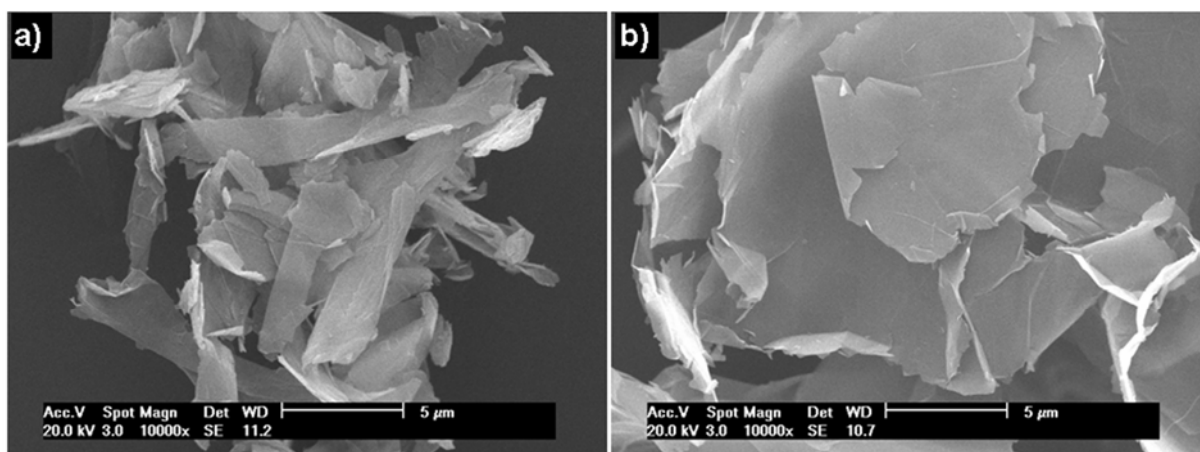


Figura 37. Imagens SEM da Grafite Nacional (a) e da Grafite Aldrich (b) na escala de 5 μm .

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 38 apresenta as imagens de TEM obtidas para os dois tipos de nanolâminas em pontos onde era possível observar o menor número de lâminas isoladas. Evidencia-se que ambas são formadas por um grande número de lâminas. Porém, a grafite Nacional tem menor número de grafenos em cada agregado, confirmando o resultado da análise de WAXD.

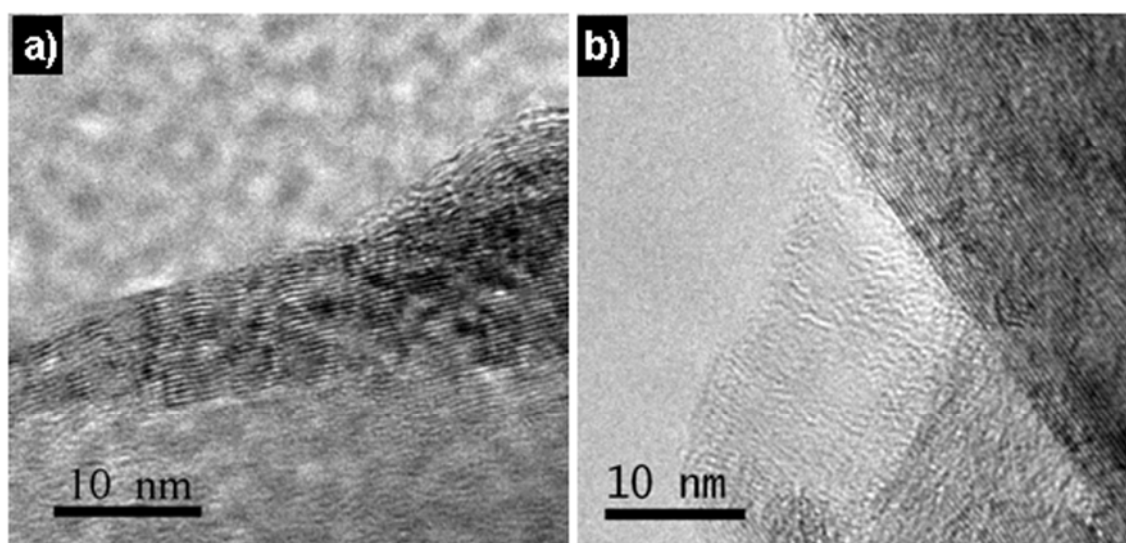


Figura 38. Imagens TEM da grafite Nacional (a) e da grafite Aldrich (b) na escala de 10 nm.

5.2 ESTUDO DO CATALISADOR

Primeiramente, foi necessário escolher o sistema catalítico mais adequado para produzir um polipropileno com cristalinidade e massa molar razoáveis, o que poderia ser útil

para estudos posteriores na síntese dos nanocompósitos. Estas características são necessárias para ter um polímero com boas propriedades mecânicas, químicas e térmicas. Assim, os estudos de atividade catalítica, massa molar, propriedades térmicas e taticidade foram feitos utilizando catalisadores metallocênicos que apresentam diferentes estruturas. Foram escolhidos catalisadores que possuem simetria C_2 e que contêm ponte entre os ligantes indenil, o que assegura a formação de polímeros com elevado grau de isotaticidade.^{178,179} Os catalisadores utilizados foram *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (I) e *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (II), ambos associados ao cocatalisador MAO. Suas estruturas estão expostas na Figura 39.

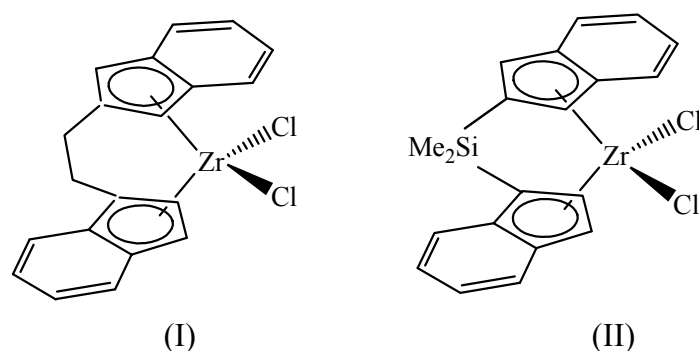


Figura 39. Estruturas dos catalisadores *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (I) e *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (II).

Percebe-se na Tabela 2, que o catalisador II apresentou resultados superiores em todos os parâmetros estudados. A T_m dos polímeros obtidos por este catalisador foi superior, mostrou-se mais cristalino, apresentou uma taticidade bastante superior e, principalmente, apresentou quase o dobro da massa molar. Isso deve-se a maior rigidez que a ponte silil fornece, dificultando uma geometria favorável para ocorrer uma β -eliminação e evitando alterações da simetria C_2 . A ponte etila que o catalisador I apresenta não é tão rígida, uma vez que a ligação C-C é bastante flexível, apresentando uma baixa barreira torcional, fazendo com que mais β -eliminações e stereoerros ocorram.^{43,58}

Tabela 2. Resultado das reações com os catalisadores I e II.

Reação	Catalisador	T_m (°C)	X_c (%)	M_w (g/mol)	Taticidade ^a m (mol %)	Atividade (kg PP/n _{Zr} .bar.h)
1	<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	105	22	13200	84,7	4100
2	<i>rac</i> -Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	126	39	23700	92,2	4070

Condições reacionais: P= 3 bar, T= 70°C, [Zr]= 2 μ mol, Al/Zr= 1000, t= 30 min. V_{tol}= 50 mL.

^aPercenual de diade m.

Baseando-se nos resultados obtidos na Tabela 2, o catalisador II (*rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂) foi adotado para realizar as reações de polimerização deste trabalho. Como a massa molar é um dos parâmetros mais importantes que influenciam as propriedades mecânicas, foi necessário estudar as condições experimentais que podem aumentá-la, tal como a temperatura reacional.

Tabela 3. Resultado das reações com o catalisador II em diferentes temperaturas reacionais.

Reação	T (°C)	T _m (°C)	X _c (%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Taticidade m (mol %)	Atividade (kg PP/n _{Zr} .bar.h)
2	70	126	39	23700	1,3	92,2	4070
3	60	134	42	28800	1,4	93,0	3870
4	50	138	46	38500	1,4	94,9	3510
5	45	141	46	42700	1,4	95,6	2640
6	40	144	49	67300	1,3	96,9	1810

Condições reacionais: P= 3 bar, [Zr]= 2 μmol, Al/Zr= 1000, t= 30 min. V_{tot}= 50 mL.

A Tabela 3 mostra que quanto menor a temperatura reacional utilizada, maiores foram os valores de T_m, X_c, M_w e taticidade obtidos. O aumento de temperatura proporciona uma maior flexibilidade do complexo, o que vai acarretar em duas características importantes nestas reações: menores massas molares e taticidades^{178,180,181}. Em altas temperaturas, maior é a probabilidade de ocorrerem inserções não específicas do tipo 2,1 ou 3,1, tais estereorros também afetam diretamente a cristalinidade e, conseqüentemente, a temperatura de fusão. O aumento da temperatura também favorece as reações de transferência de cadeia em relação às de propagação, isto acarreta numa maior atividade, porém, com massa molar significativamente menor. Mesmo que a atividade tenha apresentado um decréscimo significativo na menor temperatura, considerou-se que os valores são aceitáveis para os estudos destinados. Assim, optou-se por utilizar a temperatura reacional de 40 °C para a síntese dos nanocompósitos.

5.3 ESCOLHA DA GRAFITE

Ao ser estabelecido qual catalisador seria utilizado e em que condições reacionais, estudou-se qual dos dois tipos de grafite seria capaz produzir nanocompósitos com

características mais satisfatórias. Para realizar este estudo prévio, sintetizou-se nanocompósitos de polipropileno com GA e GN em diferentes percentuais. Após, caracterizou-se os polímeros visando avaliar em qual dos dois tipos de nanocompósitos as nanolâminas de grafite estavam melhor dispersas.

5.3.1 Reações de polimerização

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nas reações de polimerização *in situ* na síntese dos nanocompósitos com diferentes quantidades de nanolâminas de grafite, mostrando os valores da atividade catalítica e a caracterização dos nanocompósitos.

Tabela 4. Resultados das reações de polimerização *in situ* na síntese dos nanocompósitos PP/GA e PP/GN.

Reação	GNS ^a (%)	GNS- TGA ^b (%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	Taticidade ^c (m mol%)	Atividade (kg PP/n _{Zr} .bar.h)
PP	-	-	67300	1,4	96,9	1810
PP/GA-1	1,0	0,9	65800	1,3	97,2	1600
PP/GA-2	1,3	1,8	67100	1,4	n.d.	1430
PP/GA-3	2,2	2,4	64100	1,3	n.d.	1770
PP/GA-4	5,0	5,2	66000	1,3	n.d.	1150
PP/GA-5	13,0	11,6	69300	1,4	n.d.	1100
PP/GN-1	1,0	0,9	71500	1,4	96,4	1830
PP/GN-2	2,2	2,3	72200	1,3	96,7	1670
PP/GN-3	3,5	3,8	68400	1,4	96,1	1520
PP/GN-4	5,3	5,6	69500	1,4	96,6	1220
PP/GN-5	8,3	7,6	67900	1,3	96,6	1120

Condições reacionais: P= 3 bar, T= 40°C; [Zr]= 2 µmol, Al/Zr= 1000, t= 30 min. V_{tot}= 50 mL.

^aPercentual de GNS calculado a partir do rendimento da reação. ^bPercentual de GNS obtido pelo resíduo do TGA. ^cPercentual de diáde m.

A quantidade de nanolâminas de grafite nos nanocompósitos foi determinada de duas formas: rendimento da reação (massa de GNS adicionada x 100/massa de polímero sintetizado) e resíduo obtido na análise termogravimétrica. Pode ser visto que ambos os resultados são muito semelhantes, isto é uma indicação da homogeneidade das amostras. Ao longo do texto será utilizada a porcentagem obtida através do TGA, a qual foi considerada como teor real. Também é possível observar que não ocorreu nenhuma alteração significativa

nas propriedades de massa molar, polidispersidade e taticidade dos nanocompósitos em comparação com o polímero puro. A atividade catalítica da polimerização tende a diminuir com o aumento do teor de GNS, provavelmente devido à presença de grupos polares na superfície dos grafenos, os quais desativam o catalisador metalocênico. Estes grupos polares são remanescentes da oxidação da grafite no tratamento com ácido e permanecem mesmo após a expansão das camadas. Todos estes resultados apresentaram o mesmo comportamento para GA e GN.

Quando se realizou a determinação da taticidade por RMN ^{13}C , um comportamento interessante foi notado para estes dois tipos de nanocompósitos sintetizados. Para os nanocompósitos PP/GA, foi possível realizar a análise somente da amostra contendo 0,9 % de GA. Não foi possível analisar os nanocompósitos com percentuais mais elevados devido à dificuldade de estabilizar o campo magnético, o que é característico quando partículas sólidas de tamanho microscópico estão presentes. No entanto, para os nanocompósitos PP/GN, a análise pôde ser realizada até mesmo para amostra que continha 7,6 % de GN. Esta é uma indicação de que as nanolâminas de grafite estão dispersas de maneira diferente nestes nanocompósitos. Provavelmente, os nanocompósitos PP/GA apresentam algumas aglomerações quando são utilizados maiores teores de GNS.

5.3.2 Propriedades térmicas

Na Tabela 5 estão expostos os resultados das propriedades térmicas dos polímeros sintetizados. Percebe-se um ligeiro aumento da temperatura de fusão, porém, não há uma mudança significativa no grau de cristalinidade. O resultado mais importante desta tabela foi o aumento na temperatura de cristalização com o aumento do percentual das nanolâminas de grafite, indicando que estas estão atuando como agentes nucleantes para os nanocompósitos. Pagé⁷⁶ e Fang¹⁶³ observaram comportamento semelhante quando compósitos PP/grafite foram sintetizados por extrusão.

Tabela 5. Propriedades térmicas do polipropileno e seus nanocompósitos.

Reação	GNS (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
PP	-	144	108	49
PP/GA-1	0,9	145	112	47
PP/GA-2	1,8	145	112	48
PP/GA-3	2,4	145	114	46
PP/GA-4	5,2	146	117	45
PP/GA-5	11,6	146	118	46
PP/GN-1	0,9	145	115	50
PP/GN-2	2,3	146	115	45
PP/GN-3	3,8	146	116	46
PP/GN-4	5,6	146	117	49
PP/GN-5	7,6	147	118	47

5.3.3 Estudo da dispersão por: WAXD, SEM e TEM

Na Figura 40 estão expostos os difratogramas obtidos do polipropileno puro, das nanolâminas de grafite e dos nanocompósitos. O difratograma do PP puro apresenta os picos esperados para este polímero em 2θ : 14,1; 16,9; 18,5; 21,1; 21,8 e 25,8.¹⁶¹ Estes picos da rede cristalina estão relacionados com a sua forma α monoclinica, correspondendo aos planos (110), (040), (130), (111), (041) e (060), respectivamente. Conforme esperado, neste difratograma não está presente o pico $2\theta \approx 26,5$ onde aparece a difração dos planos dos grafenos. No entanto, este pico é observado em alguns difratogramas dos nanocompósitos.

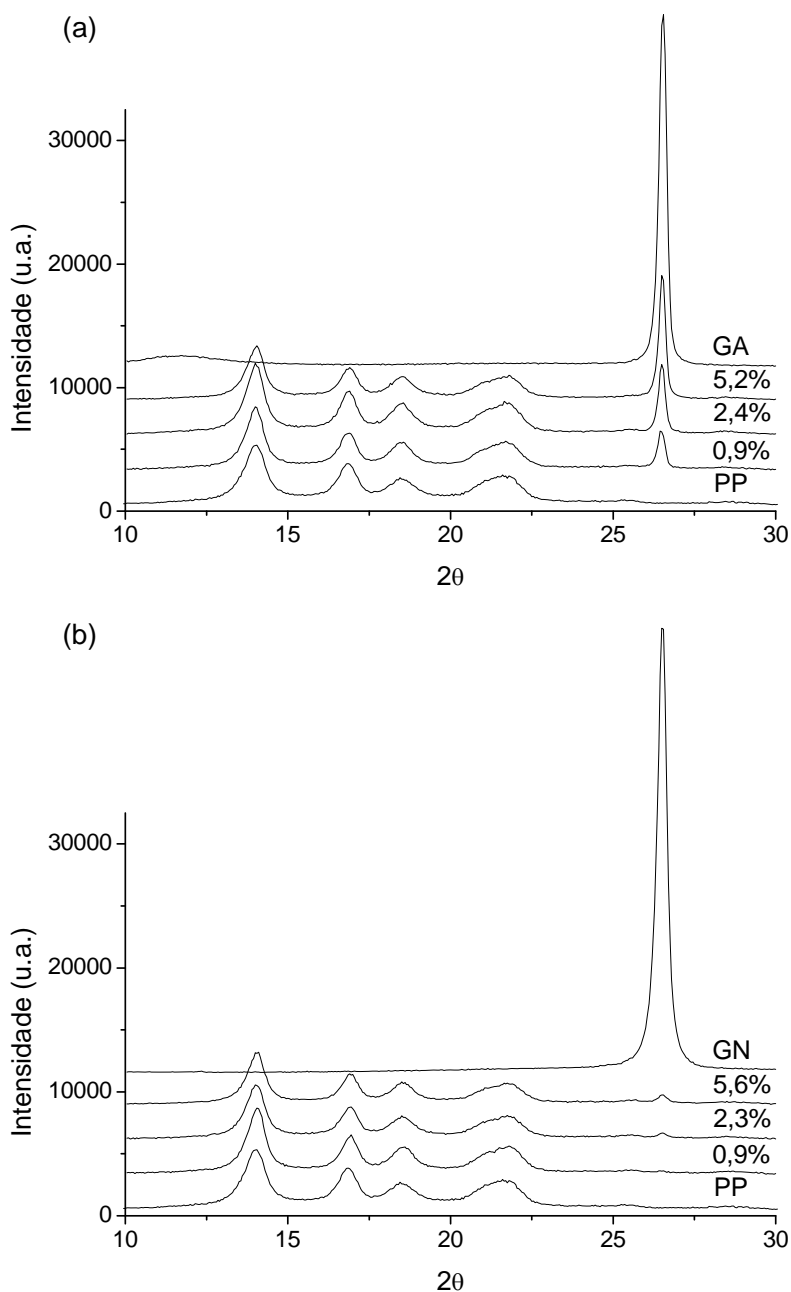


Figura 40. Difratoogramas de raios X do: a) PP puro, GA e nanocompósitos PP/GA; b) PP puro, GN e nanocompósitos PP/GN.

Observa-se que para os nanocompósitos PP/GA (Figura 40a), o pico característico das GNS é intenso e presente em todos os difratogramas. Por outro lado, para os nanocompósitos PP/GN (Figura 40b), evidenciam-se duas diferenças significativas: a) o pico das nanolâminas de grafite aparece apenas quando 2,3 % de GN ou maiores quantidades são adicionadas; b) estes picos são menores em comparação com os apresentados pelos nanocompósitos PP/GA. Estes dois fatores indicam que as nanolâminas de grafite devem estar mais dispersas nos nanocompósitos de PP/GN.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos difratogramas. Percebe-se um aumento significativo no tamanho do cristal de GNS nos nanocompósitos PP/GA, indicando que algumas folhas estão aglomerando durante a formação destes nanocompósitos. Por outro lado, os resultados obtidos para os nanocompósitos de PP/GN reforçam a evidência de uma melhor dispersão das cargas na matriz polimérica, uma vez que o aumento do tamanho do cristal não foi tão significativo como nos nanocompósitos PP/GA.

Tabela 6. Parâmetros obtidos através do WAXD para os nanocompósitos PP/GA e PP/GN.

Reação	GNS (%)	d_{002} (nm)	C (nm)
GA	0	0,3356	33
PP/GA-1	0,9	0,3362	37
PP/GA-3	2,3	0,3360	38
PP/GA-4	5,2	0,3358	39
GN	0	0,3359	28
PP/GN-1	0,9	-	-
PP/GN-2	2,3	0,3359	28
PP/GN-4	5,6	0,3359	30

A Figura 41 apresenta as micrografias do PP puro e dos nanocompósitos PP/GN e PP/GA com percentuais similares de GNS, todos analisados na forma de pó. Pode-se observar que não há mudança significativa na morfologia no PP/GN 2,3% (c/d) em comparação com o polipropileno puro (a/b). No entanto, para o nanocompósito PP/GA 2,4%, pode ser observada a presença de alguns aglomerados de nanolâminas de grafite (e/f).

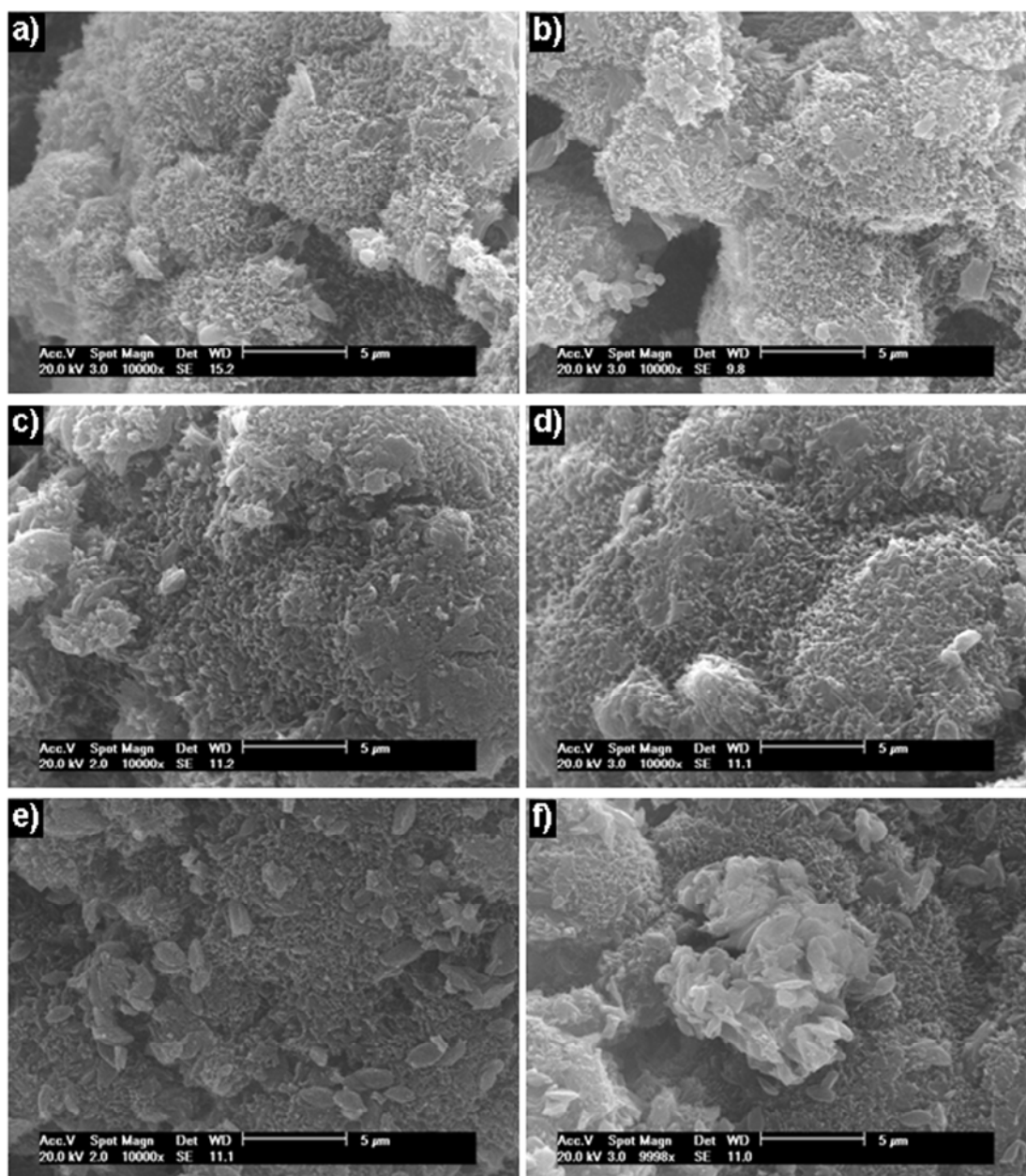


Figura 41. Micrografias SEM (5 µm) do PP puro (a,b), PP/GN 2,3% (c,d) and PP/GA 2,4% (e,f).

Ao preparar as amostras por solução para realizar a microscopia eletrônica de transmissão, não foi possível preparar aquelas dos nanocompósitos PP/GA, pois, quando o polímero fundia era possível verificar que as nanolâminas de grafite se aglomeravam, separando-se do polímero. Desta forma, realizou-se esta análise apenas do nanocompósito PP/GN.

A Figura 42 apresenta as micrografias TEM obtidas para o nanocompósito PP/GN com 5,6 % de GNS. Observa-se que as nanolâminas de grafite (linhas pretas) estão dispersas na matriz polimérica, de acordo com os resultados comentados anteriormente.

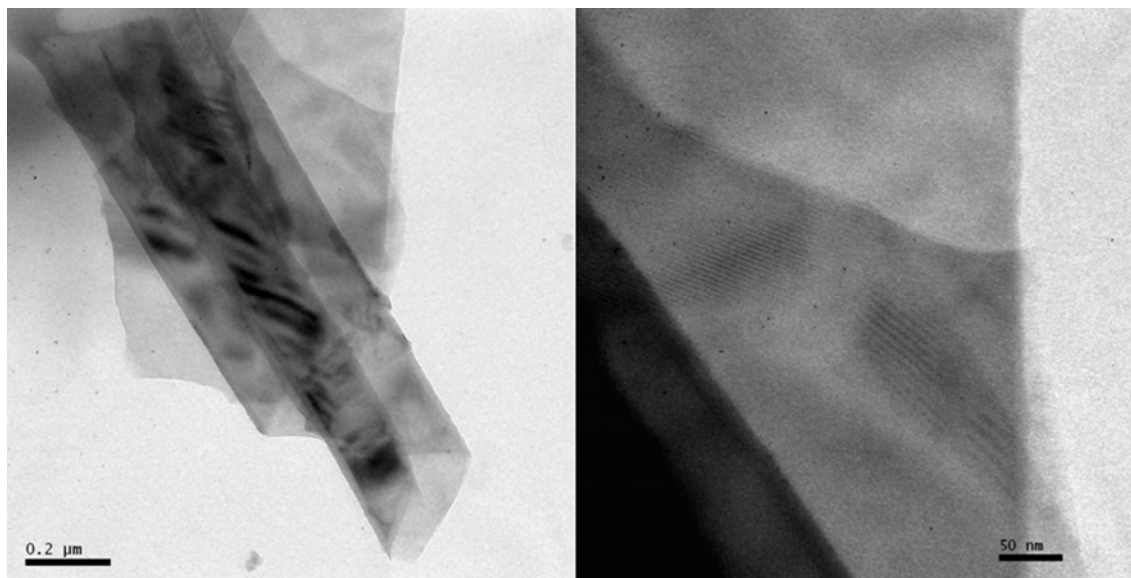


Figura 42. Imagens de TEM do nanocompósito PP/GN 5,6% em diferentes escalas (0,2 μm e 50 nm).

5.4 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PP/GNS

Os resultados de WAXD demonstraram que as nanolâminas de grafite provenientes da Nacional de Grafite estão mais bem dispersas na matriz polimérica. As micrografias SEM e TEM corroboraram estes resultados. Conclui-se, desta forma, que a grafite Nacional é a melhor opção para realizar a síntese de nanocompósitos, sendo ela a escolhida para realizar um amplo estudo da caracterização de nanocompósitos PP/GNS obtidos via polimerização *in situ*.

5.4.1 Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas utilizando o catalisador metallocênico *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ e nanolâminas de grafite (GNS) provenientes da grafite Nacional. As nanolâminas de grafite (GNS) foram deixadas em pré-contato durante alguns minutos com o solvente tolueno e o cocatalisador MAO para eliminar as impurezas e bloquear os grupos funcionais que podem permanecer após o processo de oxidação da grafite. A Tabela 7 lista a

série de reações de polimerização realizadas com diferentes quantidades de GNS, apresentando os resultados de atividade catalítica, massa molar, polidispersidade e taticidade.

Tabela 7. Resultados das reações de polimerização *in situ* na síntese dos nanocompósitos PP/GNS.

Reação	GNS ^a (%)	GNS- TGA ^b (%)	Polímero (g)	Atividade (kg PP/bar·h·mol)	M _w (g/mol)	M _w / M _n	Taticidade m (mol%)
1	-	-	68,7	9810	74600	1,4	96,1
2	0,5	0,5	64,8	9260	n.d.	n.d.	96,4
3	1,1	0,9	60,4	8630	75300	1,4	96,7
4	2,5	2,0	54,3	7760	75900	1,4	95,4
5	3,4	2,8	51,8	7400	n.d.	n.d.	n.d.
6	4,8	4,8	41,3	5900	n.d.	n.d.	97,1
7	8,2	7,6	36,7	5240	n.d.	n.d.	n.d.
8	13,2	12,3	26,4	3770	75700	1,5	96,4
9	15,3	13,6	22,8	3260	n.d.	n.d.	n.d.
10	20,2	17,4	20,9	2990	n.d.	n.d.	n.d.

Condições reacionais : P= 3 bar, T= 40°C, [Zr]= 5 μmol, Al/Zr= 1000, t= 30 min. V_{tol}= 500 mL.
^aPorcentagem de GNS calculada a partir do rendimento da reação. ^bPorcentagem de GNS obtida pelo resíduo do TGA.

Mais uma vez evidenciou-se a homogeneidade dos nanocompósitos, uma vez que as porcentagens de GNS, determinadas utilizando o rendimento da reação ou a partir do resíduo obtido por TGA, apresentaram resultados semelhantes. Assim como constatado anteriormente, a atividade catalítica das polimerizações tende a diminuir com o aumento da quantidade de GNS, mostrando que ainda existem alguns grupos funcionais polares remanescentes que desativam o catalisador. No entanto, a quantidade de MAO foi mantida constante, mesmo nas polimerizações usando elevados teores de GNS, uma vez que a quantidade de nanocompósitos obtidos foi suficiente para o estudo de propriedades. As massas molares, polidispersidades e taticidades observadas para os nanocompósitos também não apresentaram alterações significativas quando comparados com o polímero puro. As diferenças observadas nos valores de atividade em relação aos relatados na Tabela 4 devem-se à mudança do sistema reacional utilizado para as sínteses.

5.4.2 Propriedades térmicas

A Tabela 8 mostra as propriedades térmicas, obtidas pelas análises de DSC e TGA, do PP puro e seus nanocompósitos.

Novamente, os valores de temperatura de fusão apresentaram uma tendência a aumentar, enquanto que o grau de cristalinidade não exibiu uma alteração significativa quando se variou a quantidade de GNS. Por outro lado, mais uma vez um aumento importante (superior a 10 °C) da temperatura de cristalização foi encontrado, reforçando que nanolâminas de grafite estão atuando como agente de nucleação nos nanocompósitos. Este aumento da T_c é desejável do ponto de vista industrial, pois permite uma redução do ciclo do processamento aumentando, por consequência, a taxa de produção.⁵ O aumento pode ser melhor evidenciado observando as curvas de DSC obtidas para o PP puro e seus nanocompósitos na Figura 43.

Tabela 8. Propriedades térmicas do PP e seus nanocompósitos PP/GNS obtidas pelas análises de DSC e TGA.

Reação	GNS (%)	T_m^a (°C)	T_c^a (°C)	X_c^a (%)	T_{onset}^b (°C)	T_{max}^b (°C)
1	-	142	109	48	443	466
2	0,5	144	113	43	451	475
3	0,9	144	114	47	452	476
4	2,0	145	115	45	452	477
5	2,8	145	116	48	453	477
6	4,8	145	117	47	454	479
7	7,6	145	119	46	460	483
8	12,3	145	119	48	466	487
9	13,6	145	120	46	467	489
10	17,4	145	121	47	470	491

^aAnálise de DSC. ^bAnálise de TGA.

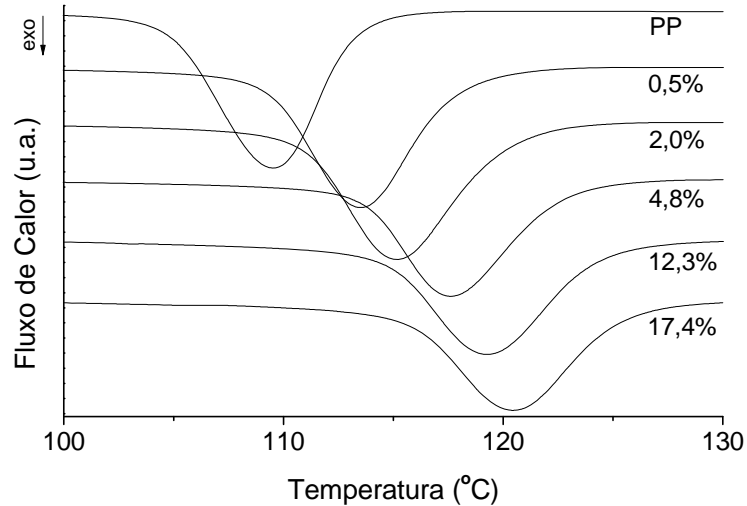


Figura 43. Curvas de DSC obtidas para o PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS na região de cristalização.

O aumento da quantidade de GNS nos nanocompósitos também levou a um aumento das temperaturas de degradação inicial (T_{onset}) e de perda máxima de massa (T_{max}), comparando com aquelas encontradas para o PP puro. Um ganho de cerca de 10 °C para ambas as temperaturas é observada utilizando apenas 2,0 % de GNS, enquanto que este aumento é maior do que 20 °C quando passou-se para 12,3 % a quantidade de GNS. Estes aumentos podem ser evidenciados tanto na Tabela 8 quanto nas curvas de TGA obtidas para estes dois nanocompósitos (Figura 44). Estas características são um forte indício de que a grafite fornece uma melhoria significativa da estabilidade térmica do polipropileno.

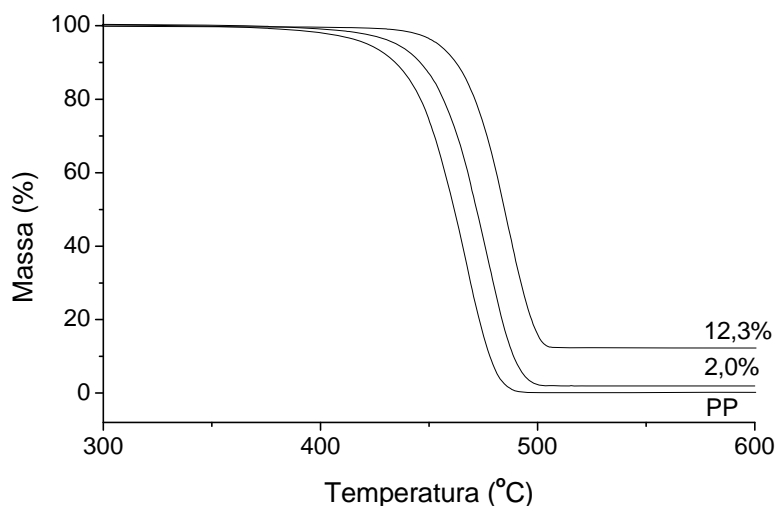


Figura 44. Curvas de TGA obtidas para o PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS.

Estudos de Pagé⁷⁶ e Fang¹⁶³, utilizando mistura no estado fundido, e Torkelson¹⁶⁴, utilizando método de estado sólido de pulverização de cisalhamento, também apresentaram um aumento significativo na temperatura de cristalização e nas temperaturas de degradação quando sintetizaram nanocompósitos de PP com grafite. No entanto, no presente trabalho os valores absolutos de temperaturas de degradação foram significativamente superiores. Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que o PP aqui analisado é obtido usando um catalisador metalocênico que permite a preparação de poliolefinas com uma polidispersidade muito estreita ($M_w / M_n < 2$), como relatado na Tabela 7. Todos os trabalhos já publicados sobre este tipo de nanocompósito utilizam PP obtido por catalisadores Ziegler-Natta, que são conhecidos por fornecerem polímeros com elevada polidispersidade. Espera-se que as cadeias curtas presentes nestes polímeros comecem a degradar em temperaturas mais baixas do que as cadeias mais longas. Metalocenos permitem a síntese de materiais muito homogêneos que podem ser usados como modelo para um estudo de propriedades.

5.4.3 Difração de raios X a altos ângulos

A Figura 45 mostra os difratogramas de raios X obtidos para o PP puro, nanolâminas de grafite e nanocompósitos PP/GNS, todos na forma de pó. O pico em $2\theta \approx 26,5^\circ$, característico do espaçamento entre grafenos, apareceu nos difratogramas de GNS e de alguns nanocompósitos. Nos nanocompósitos PP/GNS, o pico característico de GNS apareceu somente quando se utilizou quantidades de GNS superiores a 4,8 %, fato que pode indicar uma esfoliação e boa dispersão das nanolâminas de grafite nos nanocompósitos com menores teores de GNS.

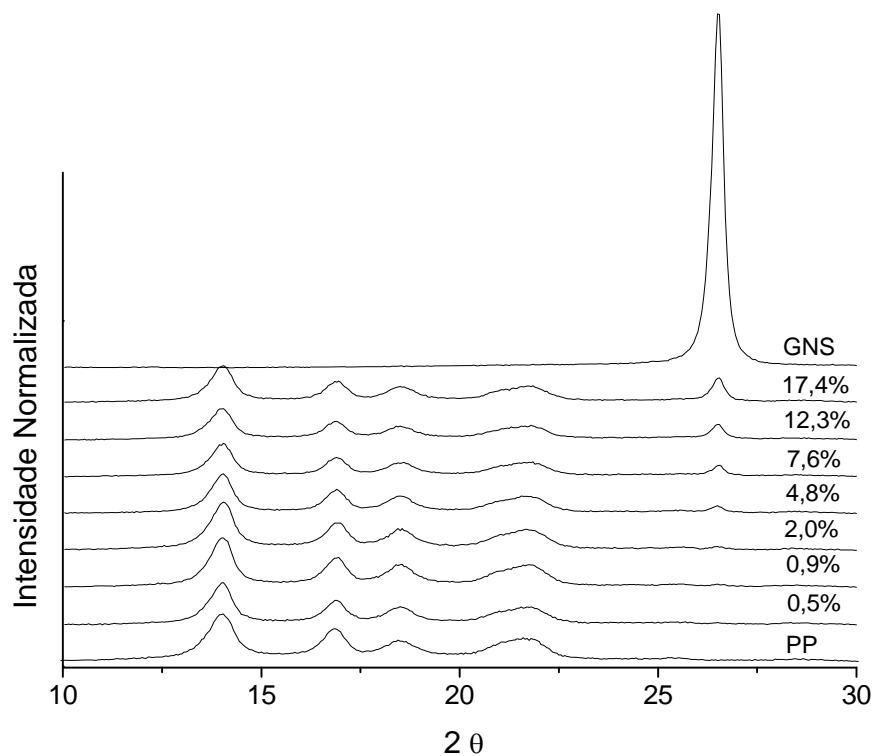


Figura 45. Difratoogramas de WAXD de GNS, PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS.

Entretanto, ao realizar-se a análise de WAXD dos polímeros na forma de filmes, mesmo no nanocompósito que contém 0,9 % de GNS já é possível observar o pico referente à carga (Figura 46). Acredita-se que no momento da confecção dos filmes, quando os polímeros estão fundidos e permanecem sob pressão, possa existir uma orientação ou formação de agregados das nanolâminas de grafite, tornando possível assim, sua visualização mesmo com baixos teores. Além disso, sabe-se que cristais difratam significativamente mais do que materiais semicristalinos, assim, em um filme plano, os cristais de GNS podem ser capazes de refletir melhor. Alguns trabalhos na literatura, que apresentam WAXD de filmes de nanocompósitos, apresentam picos intensos na região de $2\theta \approx 26,5^\circ$ mesmo quando baixas quantidades de GNS ou grafite são adicionadas.^{76,161} Apesar disso, como houve dúvida com relação a qual das análises está mais correta, optou-se por apresentar os resultados de ambas.

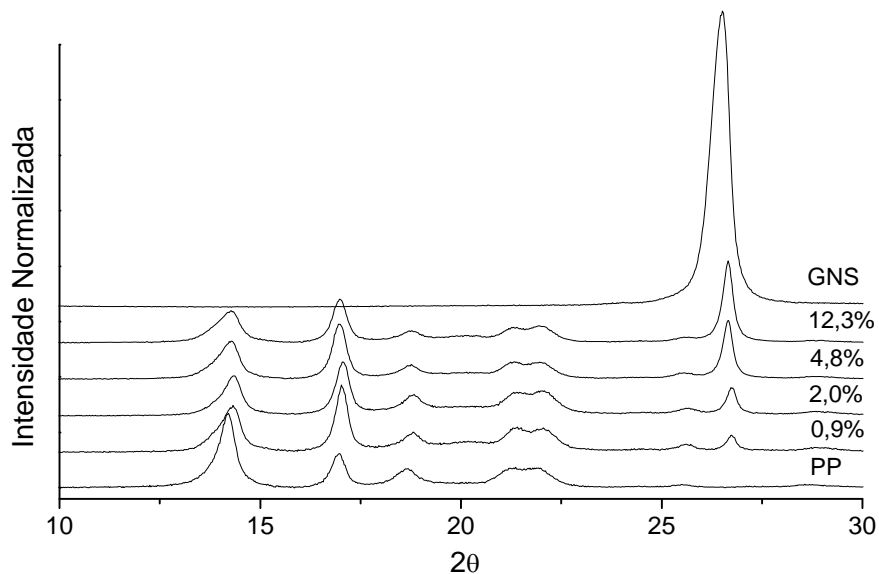


Figura 46. Difratoogramas de WAXD de GNS e dos filmes de PP puro e seus nanocompósitos PP/GNS.

Apenas para comprovar que as diferenças observadas não eram devido a diferentes escalas, plotou-se um gráfico contendo o homopolímero e dois nanocompósitos com distintos teores de GNS. Percebe-se claramente na Figura 47 que as intensidades do pico referente à GNS são significativamente mais acentuadas nos nanocompósitos analisados na forma de filme. Além disso, também é possível notar um leve deslocamento de todos os picos para ângulos ligeiramente maiores nos difratoogramas dos filmes. A Tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir das análises de WAXD.

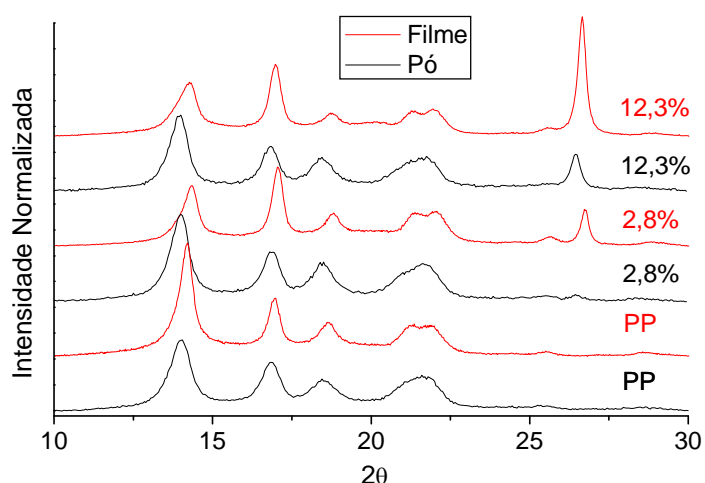


Figura 47. Difratoogramas de WAXD do PP puro, PP/GNS 2,8% e PP/GNS 12,3% analisados nas formas de pó (linha preta) e filme (linha vermelha).

Tabela 9. Dados obtidos através do WAXD para GNS e nanocompósitos PP/GNS.

Amostras	GNS (%)	d_{002} -pó (nm)	$C_{pó}$ (nm)	d_{002} -filme (nm)	C_{filme} (nm)	$X_{c(209)}$ (%)	$X_{c(165)}$ (%)	$X_{c(WAXD)}$ (%)
GNS	-	0,336	28	0,336	28	-	-	-
1	-	-	-	n.d.	n.d.	48	60	62
2	0,5	-	-	n.d.	n.d.	43	55	n.d.
3	0,9	-	-	0,333	33	47	59	66
4	2,0	-	-	0,333	32	48	61	67
6	4,8	0,336	29	0,334	31	47	59	61
7	7,6	0,336	28	n.d.	n.d.	46	58	n.d.
8	12,3	0,336	27	0,334	29	48	61	61
10	17,4	0,336	25	n.d.	n.d.	47	59	n.d.

Em relação às amostras analisadas sob a forma de pó, o espaçamento (d_{002}) entre os grafenos na GNS e nos nanocompósitos com quantidades superiores a 4,8% foi em torno de 3,36 Å, semelhante ao relatado na literatura. Quanto ao tamanho do cristal, percebe-se que aumentou ligeiramente quando se adicionaram pequenos teores de GNS, porém, passou a diminuir conforme se aumentaram estes teores, dando indícios de uma melhor dispersão. Este comportamento já havia sido observado na síntese de nanocompósitos PE/GNS.⁹ Os resultados aqui diferem um pouco dos encontrados na parte da escolha da grafite (Tabela 6), onde não existiu esta diminuição do tamanho de cristal. Porém, acredita-se que isto deve-se à mudança do sistema reacional, sendo o reator de maior escala capaz de dispersar melhor as nanolâminas. Fazendo uma comparação entre os difratogramas obtidos do pó para as mesmas cargas (proveniente da Nacional de Grafite), enquanto no reator menor (Figura 40) os picos já eram bem visualizados com teores acima de 2,3 %, no reator maior (Figura 45) mesmo o nanocompósito com 4,8 % apresenta um pico bastante pequeno. Entretanto, vale ressaltar que a Equação de Scherrer serve apenas para ter uma ideia do comportamento do cristal, uma vez que os valores encontrados apresentam um erro grande devido ao fato que ela foi proposta para materiais com tamanho de cristalitos em escala micrométrica.

Já os nanocompósitos que foram analisados na forma de filme apresentaram uma distância lamelar ligeiramente menor e um tamanho de cristal maior para porcentagens semelhantes. Provavelmente, durante a preparação do filme esteja ocorrendo a orientação das nanolâminas que de certa forma se aglomeram um pouco mais, acarretando em menor d_{002} e maior C . Além disso, o tamanho do cristal para estas amostras também apresentou uma

tendência de diminuição. Devido à melhor difração dos filmes, também foi determinada a cristalinidade dos polímeros a partir da análise de WAXD. Para tanto, a parte amorfa e as GNS foram descontadas. Percebe-se que os valores de cristalinidade determinados por esta técnica são superiores aos obtidos através do DSC (PP 100% com $\Delta H = 209$ J/g), porém bastante próximo quando o PP cristalino é considerado ter entalpia de fusão de 165 J/g.^{182,183} Entretanto, como praticamente todos os trabalhos da literatura utilizam o valor de 209 J/g, neste trabalho optou-se por utilizá-lo também.

5.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um dos métodos mais utilizados para estudar as características estruturais da grafite ou de materiais oriundos dela. Geralmente, para estes materiais podem aparecer três picos referentes às bandas D, G e 2D ou G'. A banda D (~ 1350 cm^{-1}) é originada pelos defeitos estruturais e vibração dos átomos de carbonos sp^3 , a banda G (~ 1580 cm^{-1}) provém da vibração dos carbonos sp^2 , e a banda 2D ou G' (~ 2670 cm^{-1}) indica a ordem de empilhamento de planos.^{184,185} Ao estudar a esfoliação da grafite, o pico mais importante é aquele que refere-se a ordem de empilhamento (banda 2D). A grafite apresenta este pico com um ombro bem nítido, entretanto, quando existe uma única lâmina (grafeno) este pico é agudo e simétrico. Caso o grafeno não esteja bem isolado ou exista um número pequeno de empilhamento, a banda 2D continua apresentando um único pico simétrico, porém, com uma maior largura.¹⁸⁶ A Figura 48-esquerda apresenta os espectros obtidos por Shen e colaboradores¹⁸⁴ para grafite e grafeno, enquanto os espectros obtidos para grafite em flocos e GNS neste trabalho estão expostos na Figura 48-direita. Percebe-se que o pico da grafite apresenta o ombro típico, o qual não é mais observado no espectro de GNS.

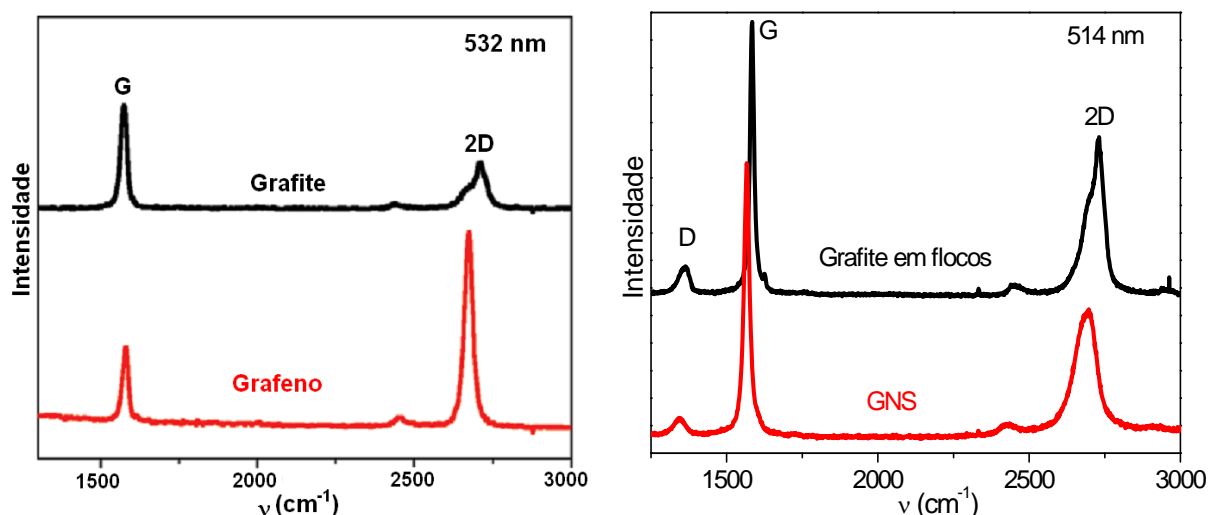


Figura 48. Esquerda- espectros Raman de grafite e grafeno, adaptado de Shen.¹⁸⁴ Direita- espectros Raman da grafite em flocos e das nanolâminas de grafite (GNS).

Uma vez que alterações no número de lâminas podem ser facilmente constatadas através da espectroscopia Raman, pensou-se em realizar a caracterização dos nanocompósitos através desta técnica. Como nos resultados de WAXD os tamanhos de cristais apresentaram uma ligeira tendência de menor empilhamento, tal técnica poderia comprovar ou não este fato. Porém, ao comparar os espectros obtidos para o polipropileno puro e para GNS (Figura 49), de imediato foi possível constatar que dois dos três picos coincidem, entre eles o mais importante referente à banda 2D ($\sim 2670 \text{ cm}^{-1}$).

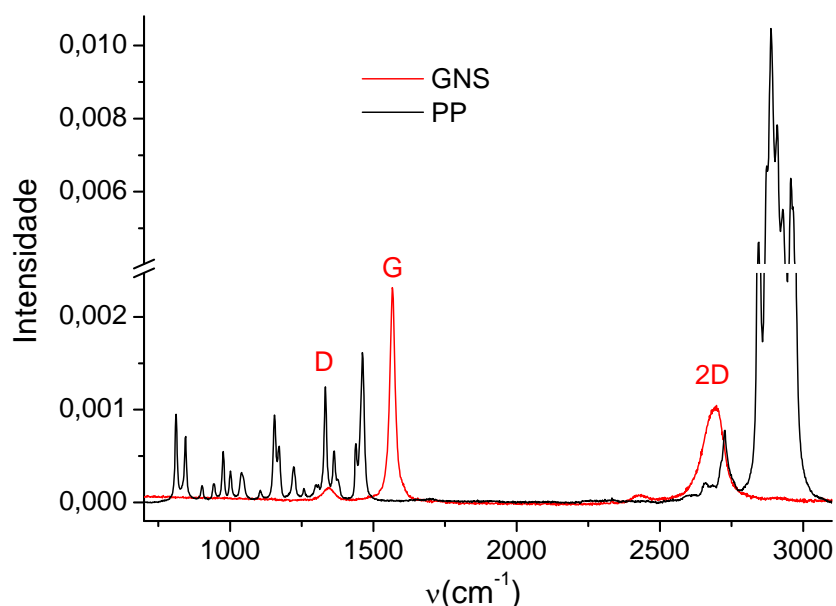


Figura 49. Espectros Raman para o PP (linha preta) e GNS (linha vermelha).

Conseqüentemente, os espectros dos nanocompósitos (Figura 50) não puderam fornecer muitas informações sobre este empilhamento. Os picos referentes às bandas D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2670\text{ cm}^{-1}$) de GNS ficaram sobrepostos aos picos originados pela cadeia polimérica, causando o alargamento dos mesmos, enquanto que o pico da banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) apresentou-se isolado dos picos do PP. Os picos das bandas G e 2D apresentaram maiores intensidades conforme aumentou-se o teor de GNS.

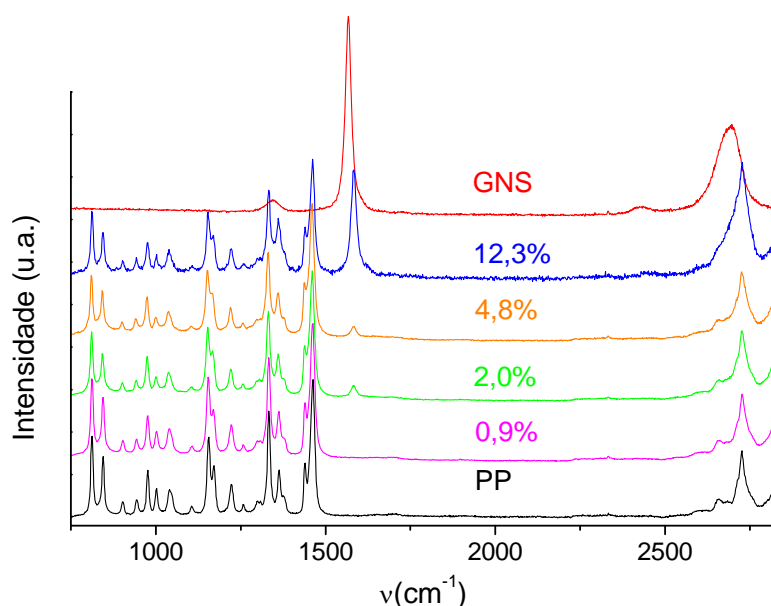


Figura 50. Espectros Raman para GNS, PP e PP/GNS.

5.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 51 mostra imagens de TEM obtidas para o nanocompósito PP/GNS 12,3%. As nanolâminas de grafite (linhas pretas) podem ser facilmente observadas nas micrografias das amostras preparadas por deposição de uma gota de solução (Figura 51a/b) ou a partir de um filme ultrafino (Figura 51c/d). Estas nanolâminas de grafite são difíceis de serem vistas nos nanocompósitos com menores teores de GNS, provavelmente devido à sua pequena quantidade, bem como a sua esfoliação, uma vez que notou-se a ausência dos picos característicos do espaçamento dos grafenos na análise de WAXD, conforme comentado anteriormente.

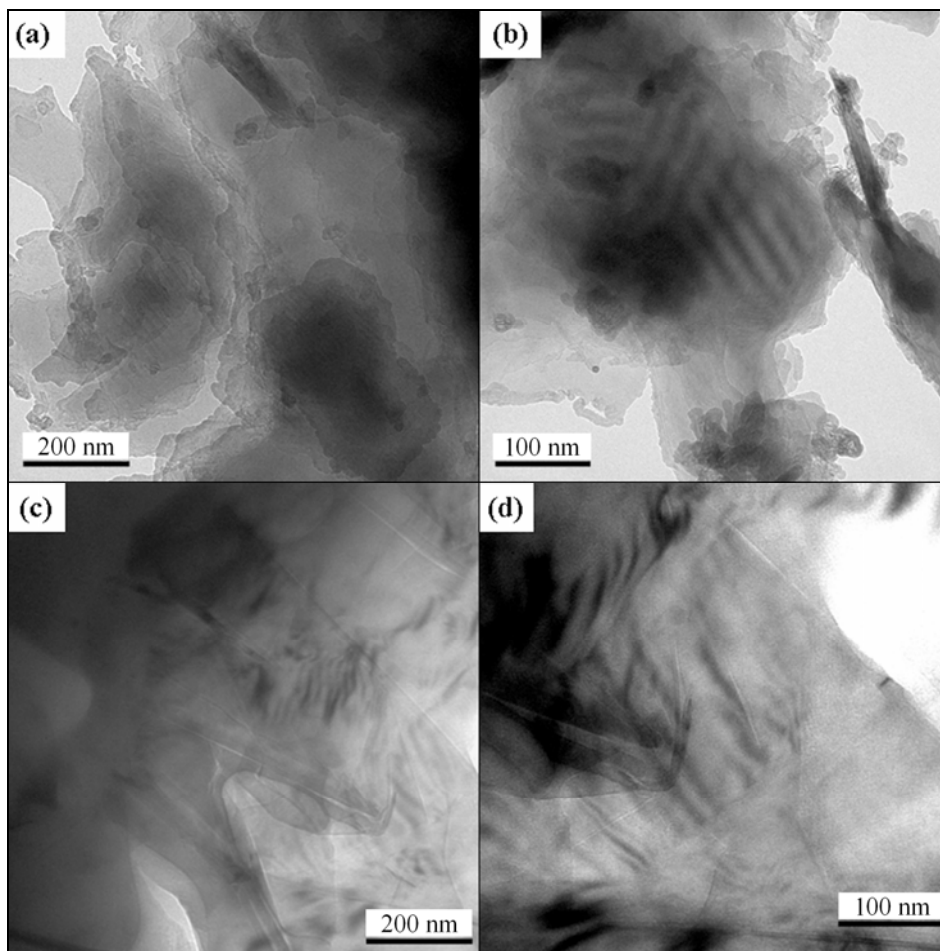


Figura 51. Imagens de TEM obtidas para amostras do nanocompósito contendo 12,3 % de GNS preparada por solução (a, b) ou por corte criogênico (c, d).

5.4.6 Ensaio de Tração

A Figura 52 mostra claramente uma mudança considerável nos valores do módulo de elasticidade, indicando que as nanolâminas de grafite estão sendo incorporadas na matriz polimérica. Um aumento significativo é observado para os nanocompósitos quando comparados ao PP puro (1280 MPa). Por exemplo, o nanocompósito PP/GNS com o maior teor de GNS (17,4 %) apresentou um valor de 1920 MPa, representando um aumento em torno de 50 % na rigidez da matriz polimérica.

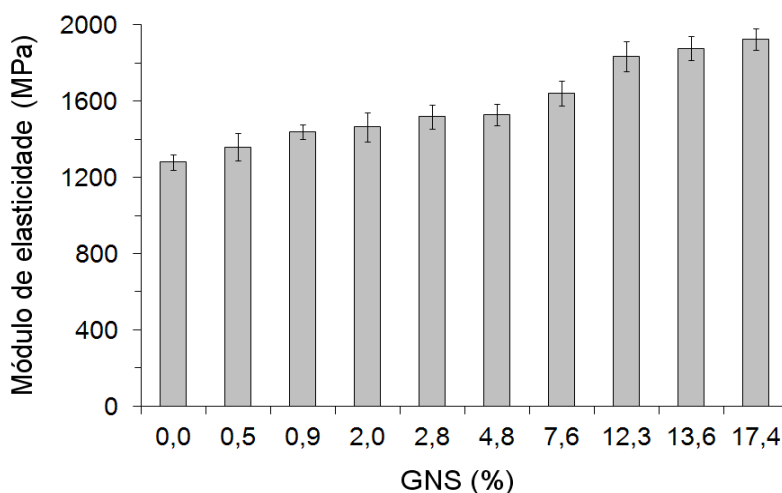


Figura 52. Variação do módulo de elasticidade com aumento do teor de GNS nos nanocompósitos PP/GNS.

Torkelson e colaboradores¹⁶⁴, utilizando material pulverizado por cisalhamento no estado sólido, e Fang e colaboradores¹⁶³, usando mistura no estado fundido, também observaram nos seus estudos um aumento no módulo de elasticidade, utilizando quantidade de grafite de 2,7 % e 1 %, respectivamente, e uma posterior diminuição com teores mais elevados de grafite. Este comportamento difere dos resultados obtidos neste trabalho, onde os nanocompósitos preparados apresentaram um aumento contínuo do módulo com o aumento do teor de GNS, dentro do intervalo analisado. Esta é uma diferença importante destes nanocompósitos sintetizados através da metodologia de polimerização *in situ*, quando comparados com os obtidos por outros métodos que não apresentam boa dispersão com elevadas quantidades de grafite. A boa dispersão atingida e o tamanho dos aglomerados suficientemente pequenos foram essenciais para o grande aumento na rigidez dos nanocompósitos, mesmo em uma quantidade tão elevada de nanocargas.

A Figura 53 mostra que a incorporação de GNS também leva a um aumento dos valores de tensão máxima até atingir um limite, seguido posteriormente por uma pequena queda. O valor máximo atingido foi de 27,6 MPa para o nanocompósito com um teor de 4,8 % de GNS, aumentando cerca de 25 % em comparação com o PP puro. Provavelmente a presença de aglomerados de GNS para nanocompósitos com valores superiores a 4,8 % de GNS, conforme evidenciado nas medidas de WAXD, não contribui para um aumento adicional da tensão na ruptura, uma vez que estes valores diminuem até atingir resultados semelhantes ao obtido para o PP puro (~22 MPa).

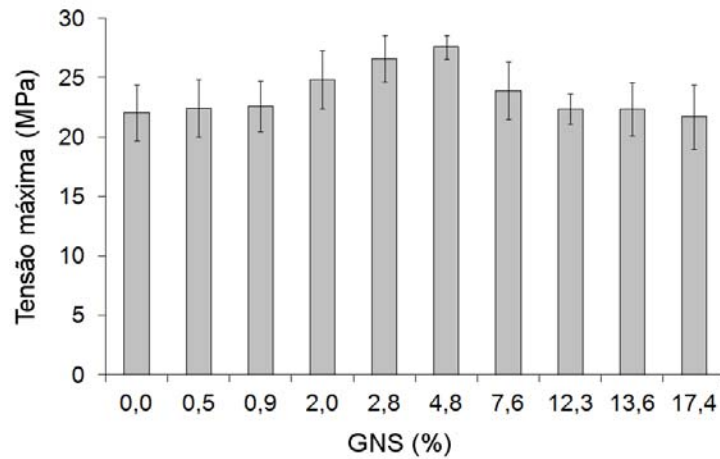


Figura 53. Variação da tensão máxima com aumento do teor de GNS nos nanocompósitos PP/GNS.

Além disso, foi notada uma pequena diminuição nos valores de deformação elástica (ver Figura 54) exibidos pelos nanocompósitos quando comparados com PP puro. A redução é de cerca de 12 % para os nanocompósitos com as menores quantidades de GNS e cerca de 30 % para as amostras contendo maiores teores. A formação de aglomerados de nanolâminas de grafite parece mais uma vez desempenhar um papel significativo, uma vez que o decréscimo foi mais acentuado a partir dos nanocompósitos com 4,8 % de GNS. Vale ressaltar que o PP e seus nanocompósitos apresentaram somente zona elástica.

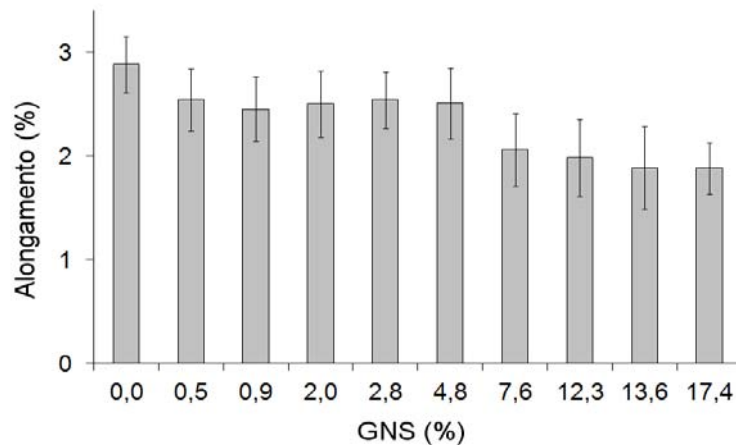


Figura 54. Variação da deformação na ruptura com aumento do teor de GNS nos nanocompósitos PP/GNS.

5.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 55 mostra as micrografias SEM obtidas das superfícies de fratura após os ensaios de tração. As diferenças na morfologia foram evidentes entre o PP puro (a) e os seus

nanocompósitos (b-f). O PP puro exibe uma superfície mais lisa e em camadas, ao passo que os nanocompósitos mostram uma estrutura mais rugosa e quebradiça devido à presença das nanolâminas de grafite, as quais parecem estar bem cobertas pela matriz polimérica.

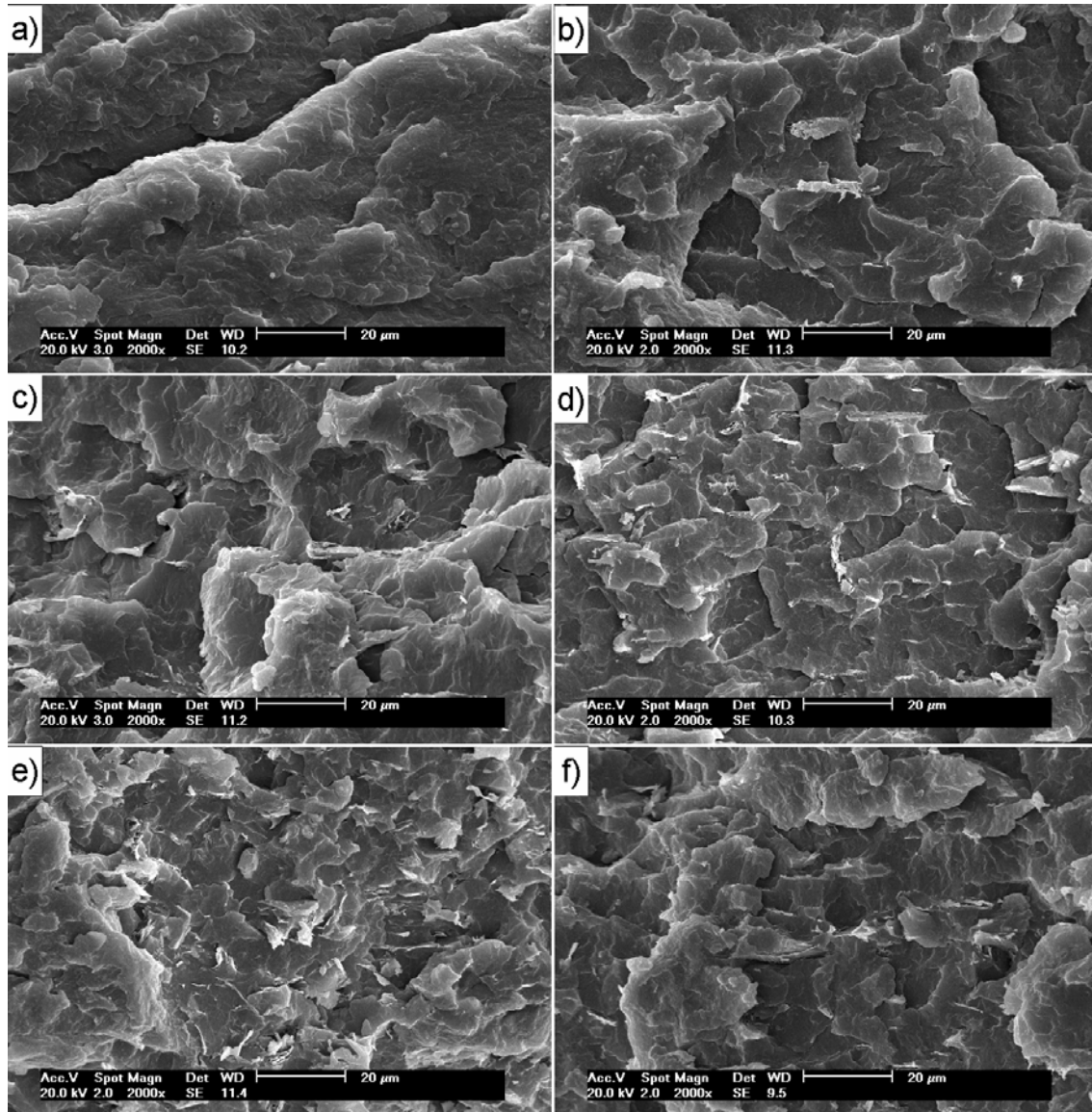


Figura 55. Imagens de MEV (20 mm) obtidas das amostras após a ruptura: a) PP puro, b) PP/GNS 0,9%, c) PP/GNS 2,0%, d) PP/GNS 4,8%, e) PP/GNS 7,6% e f) PP/GNS 12,3%.

5.4.8 Análises Térmicas Dinâmico-Mecânicas

A Figura 56 mostra a variação do módulo de armazenamento (E') para os diferentes polímeros sintetizados. Um aumento do módulo de armazenamento é notavelmente observado para os nanocompósitos em relação ao PP puro. Como consequência, a rigidez é aumentada e este ganho pode ser atribuído a um efeito de reforço do grafeno, o qual é um dos materiais

mais rígidos na natureza. Este fato é bastante interessante do ponto de vista prático, uma vez que estes materiais irão mostrar um melhor desempenho mecânico em comparação com o PP puro.

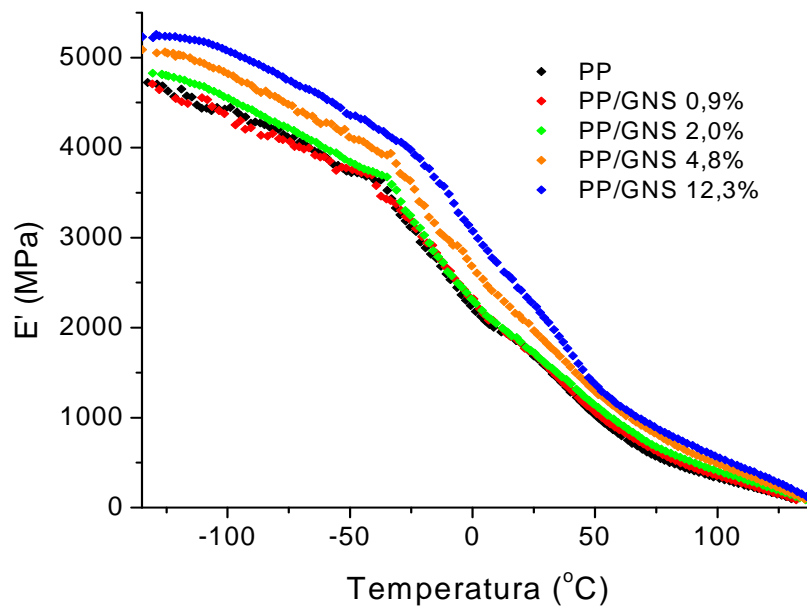


Figura 56. Variação do módulo de armazenamento para o PP puro e seus diferentes nanocompósitos.

O efeito de reforço é superior nestes nanocompósitos de PP preparados por polimerização *in situ* quando comparado ao descrito para os nanocompósitos obtidos por mistura em solução.¹⁸⁷ A Figura 57 evidencia o maior módulo de armazenamento dos nanocompósitos em relação ao PP puro em todas as temperaturas.

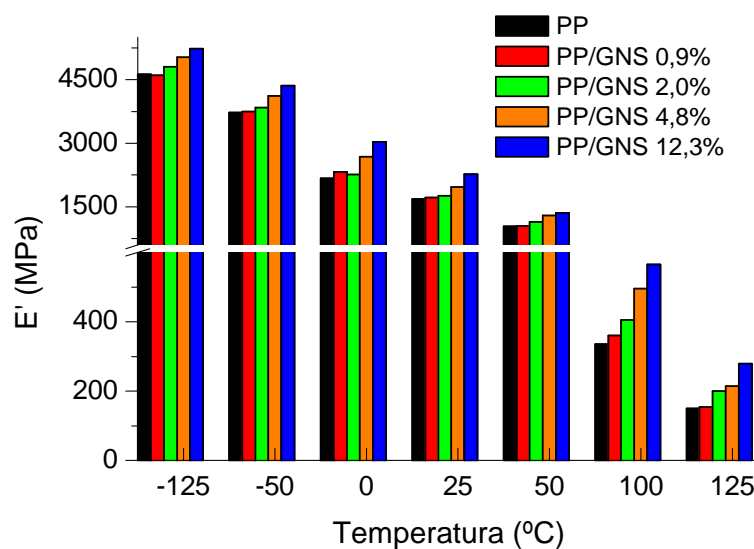


Figura 57. Comparação entre os módulos de armazenamento encontrados em distintas temperaturas.

Em relação aos processos de relaxação, as representações do comportamento da $\tan \delta$ na Figura 58 mostram a existência de três principais processos, chamados de γ , β e α , na sequência de temperaturas crescentes.¹⁸⁸ O mecanismo γ tem sido atribuído a movimentos locais na fase amorfa do PP. O relaxamento β está associado com o movimento generalizado que ocorre nas regiões amorfas durante a transição vítrea, enquanto que o α aparece em temperaturas mais elevadas sendo atribuído à mobilidade dentro dos domínios cristalinos. A rigidez introduzida pela presença das nanolâminas de grafite modificou ligeiramente as regiões amorfas e, desta forma, pequenas diferenças são vistas na localização e intensidade do processo β . Portanto, a relaxação β alterou para temperaturas ligeiramente mais elevadas (10,0; 11,0; 11,5; 12,0 e 13,5 °C para PP puro, PP/GNS 0,9%; PP/GNS 2,0%, PP/GNS 4,8% e PP/GNS 12,3%, respectivamente). No entanto, as alterações na mobilidade no interior dos domínios cristalinos parecem ser mais importantes e, por consequência, este mecanismo α é deslocado para temperaturas superiores (75,5; 81,0; 79,0; 82,0 e 82,0 °C para PP puro, PP/GNS 0,9%; PP/GNS 2,0%, PP/GNS 4,8% e PP/GNS 12,3%, respectivamente), sendo que suas intensidades foram reduzidas nos nanocompósitos quando comparados com o homopolímero.

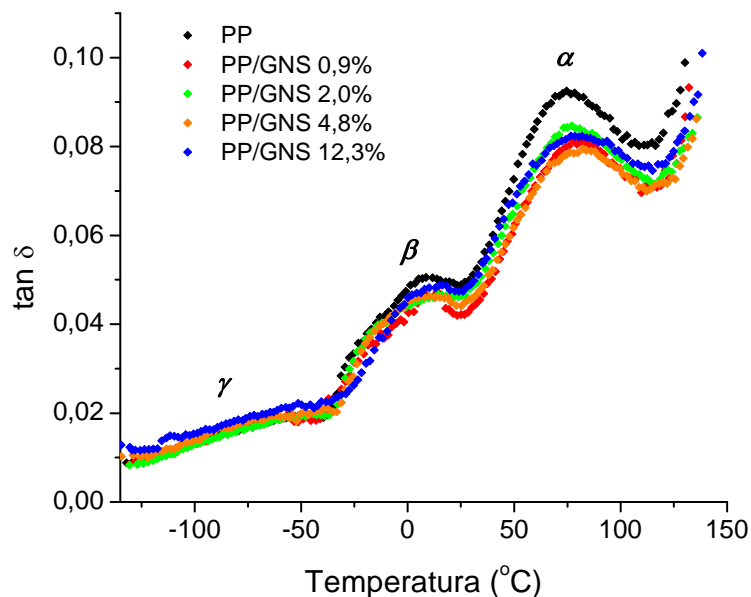


Figura 58. Variação da $\tan \delta$ para o PP e seus nanocompósitos.

Medidas dinâmico-mecânicas permitiram também obter informações sobre a estabilidade dimensional para as diferentes amostras em estudo a partir da variação de deslocamento com a temperatura. A Figura 59 mostra que a deformação do PP puro é visivelmente muito mais elevada do que a do nanocompósito com 12,3% de GNS, o qual é

mais rígido. As demais amostras apresentaram valores intermediários dependendo do conteúdo de GNS. Percebe-se que as diferenças entre os materiais são mais significativas nas temperaturas superiores a de transição vítrea.

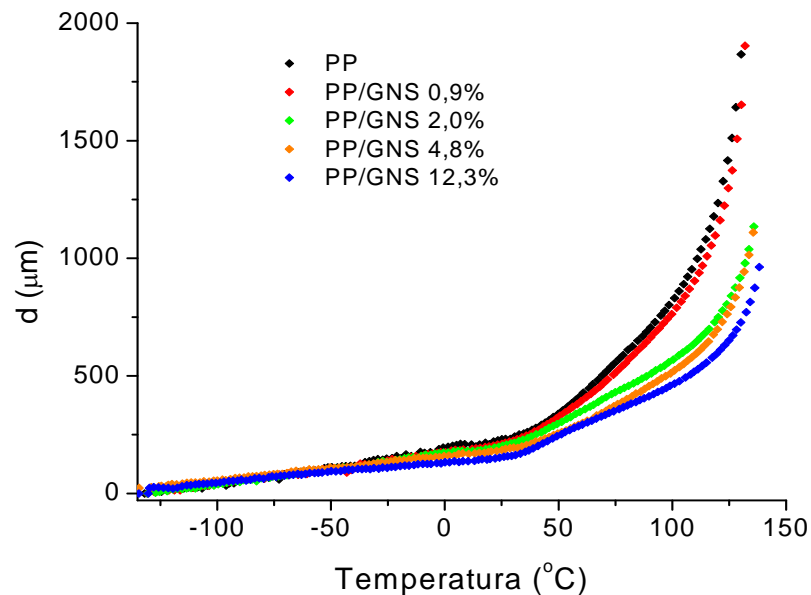


Figura 59. Estabilidade dimensional do PP e seus nanocompósitos PP/GNS.

5.4.9 Microdureza

A Microdureza (MH) é definida como a resistência local de um material ao sofrer uma deformação permanente depois da aplicação de uma carga. A deformação de um polímero, sob a ação do penetrador, é basicamente governada pelos componentes viscoelástico e plástico, os quais também regulam as propriedades mecânicas do material.¹⁸⁹ Desta forma, normalmente existe uma relação direta entre as propriedades mecânicas e a microdureza, sendo que até mesmo uma equação empírica foi proposta para indicar a correlação entre parâmetros mecânicos:

$$MH = aE^b$$

onde, E pode ser módulo de elasticidade ou de armazenamento, e *a* e *b* são constantes ajustáveis para cada caso^{66,190}

A Figura 60 apresenta a relação da microdureza com módulo de elasticidade e módulo de armazenamento (25 °C) dos polímeros PP, PP/GNS 0,9%; PP/GNS 2,0%, PP/GNS 4,8% e PP/GNS 12,3%. Percebe-se claramente que o acréscimo na rigidez fornecido pelas nanolâminas de grafite acarreta em um contínuo aumento nos valores de microdureza. Além disso, também nota-se esta relação praticamente linear da microdureza com os módulos de elasticidade e de armazenamento.

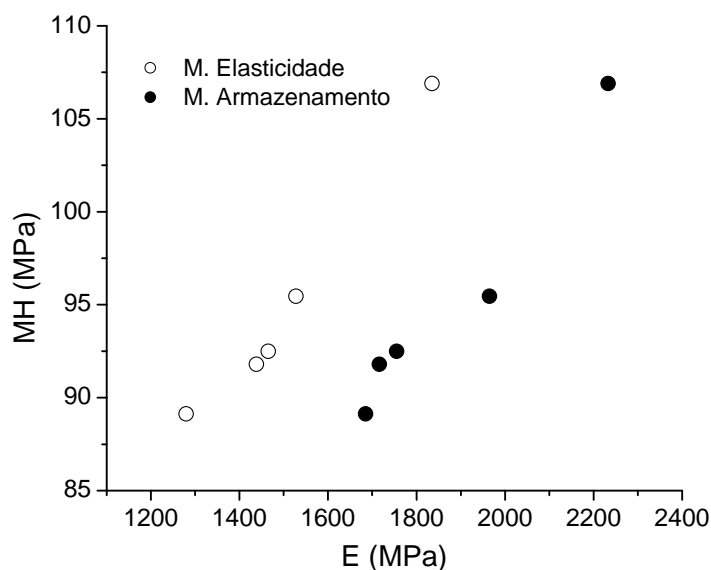


Figura 60. Relação da microdureza (MH) com os módulos de elasticidade (○) e de armazenamento (●) para os polímeros com diferentes teores de GNS.

5.4.10 Condutividade Elétrica

Após, as propriedades elétricas dos nanocompósitos sintetizados foram investigadas. A Figura 61 apresenta os gráficos obtidos dos valores da condutividade através de uma varredura em diversas frequências. Em altas frequências, praticamente todos os materiais são capazes de apresentar certa condutividade, entretanto, uma vez que esta não é condição usual em que se trabalha na indústria eletrônica, consideram-se materiais semicondutores e condutores aqueles que apresentam altos valores de condutividade mesmo a baixas frequências. Além do mais, materiais perfeitamente condutores não devem apresentar alterações nos valores de suas condutividades quando se altera a frequência medida.¹⁹¹ No gráfico a seguir, percebe-se um comportamento típico de material isolante para o PP (curva preta), uma vez que quando se diminui a frequência medida, o valor da condutividade diminui bruscamente até atingir valores bastante baixos. Quando se adicionou pequenas quantidades de GNS, como 0,9 e 2,8 %, os comportamentos das curvas obtidas foram praticamente iguais ao do PP. Ao aumentar-se ainda mais os teores de GNS para 4,8 e 7,6 %, a condutividade começou a sofrer pequenas alterações, entretanto, o perfil da curva continuou sendo de material isolante. Somente quando se analisou o nanocompósito PP/GNS 12,3% é que se observou uma alteração muito significativa na curva, onde mesmo em baixas frequências a condutividade não se alterou. Assim, neste teor de GNS o material passou a ser um semicondutor. O nanocompósito PP/GNS 17,4% apresentou uma condutividade bastante elevada e a curva de um semicondutor perfeito.

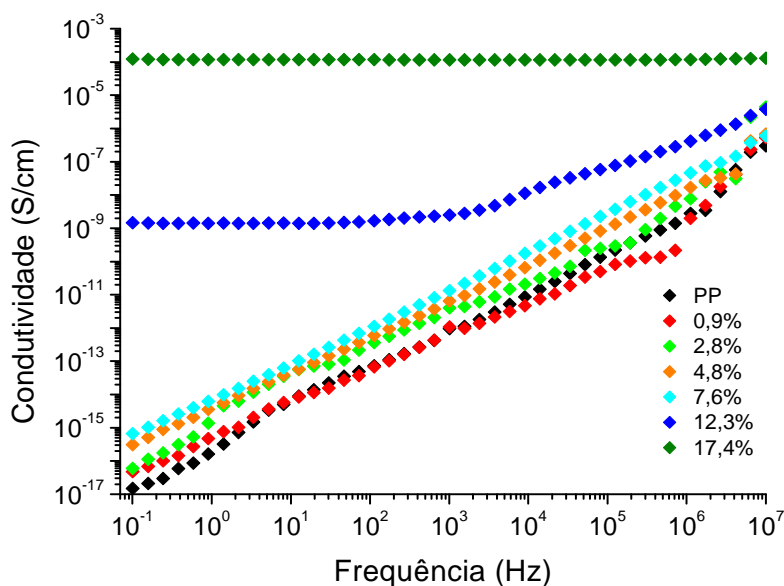


Figura 61. Condutividade dos nanocompósitos PP/GNS em função da frequência

Como medições de condutividade em valores extremamente baixos de frequência podem apresentar algumas oscilações, costuma-se adotar a frequência de 1 Hz para extrair este valor. A Tabela 3 apresenta os valores de condutividade determinados na frequência de 1 Hz e as porcentagens de GNS em massa e volume. A porcentagem volumétrica será utilizada apenas nesta parte de condutividade para poder comparar-se com dados existentes na literatura. Ela foi estimada a partir de medições de densidade utilizando um picnômetro e etanol como solvente. Os valores encontrados para o PP e GNS foram 0,88 e 2,25 g/cm³, respectivamente. As demais frações volumétricas foram calculadas utilizando estes valores e as frações mássicas.

Tabela 10. Condutividade elétrica para o PP puro e seus nanocompósitos.

Sample	GNS (m.%)	GNS (vol.%)	σ (S/cm)
1	0	0	$1,4 \times 10^{-16}$
3	0,9	0,3	$4,7 \times 10^{-16}$
4	2,8	1,1	$1,4 \times 10^{-15}$
6	4,8	1,9	$3,6 \times 10^{-15}$
7	7,6	3,1	$6,2 \times 10^{-15}$
8	12,3	5,2	$1,4 \times 10^{-9}$
10	17,4	7,6	$1,2 \times 10^{-4}$

A condutividade do PP puro, conforme esperado, é praticamente nula ($1,4 \times 10^{-16}$ S/cm), este comportamento confirma a sua natureza isolante. O aumento do teor de GNS nos nanocompósitos proporcionou um acréscimo muito acentuado na condutividade dos polímeros, sendo o nanocompósito com 17,4 m.% ou 7,6 vol.% de GNS 10^{12} vezes mais condutor que PP puro. O limiar de percolação é estimado em cerca de 8 a 10 m.% ou 3 a 4 vol.% de GNS. Acima do limiar de percolação, pequenos aumentos do teor de nanocargas levam a um grande aumento na condutividade⁷⁹, como observado nos nanocompósitos com quantidades de GNS superiores a estes valores. Isto pode ser mais bem evidenciado na Figura 62.

Este limiar de percolação não é tão baixo como os relatados em outros trabalhos^{165,192} (~1 vol.%). Deve-se saber que um alto grau de dispersão pode não levar necessariamente para um valor inferior de percolação.¹⁹³ As micrografias SEM demonstraram que as nanolâminas de grafite estão muito bem “encapsuladas” dentro do polímero, este revestimento impede o contato direto das partículas e altera a percolação para maiores valores.¹¹

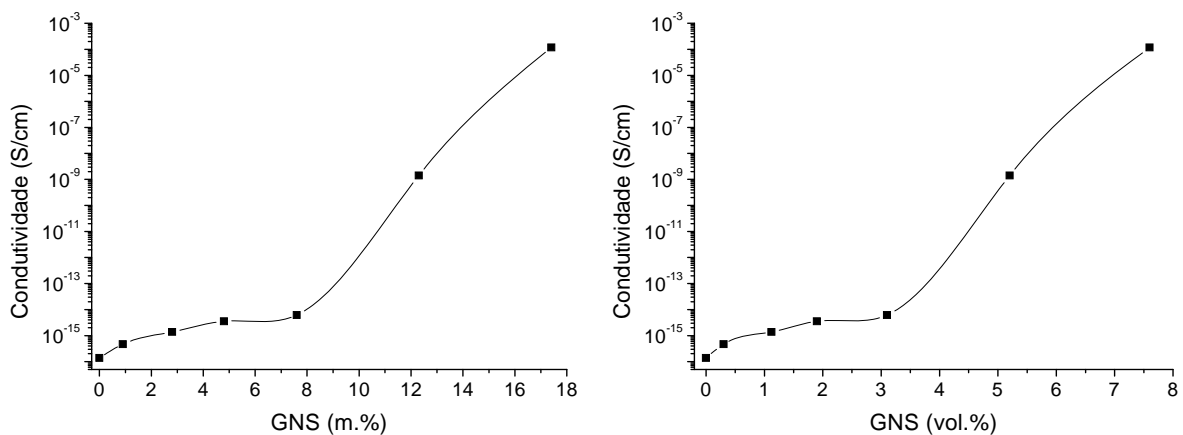


Figura 62. Condutividade elétrica para o PP puro e seus nanocompósitos em função do teor de GNS em massa (esquerda) e em volume (direita).

5.5 SÍNTESE DE COPOLÍMEROS POLI(PROPILENO-1-OCTENO) (PPC8)

A rigidez que as nanolâminas de grafite forneceram à matriz polimérica tornou os polímeros sintetizados bastante frágeis. Desta forma, optou-se por sintetizar copolímeros, os quais sabe-se que são mais flexíveis e poderiam, mesmo com a presença das nanocargas, não serem tão quebradiços quanto os nanocompósitos de homopolímero.

5.5.1 Reações de copolimerização

As reações foram executadas conforme descrito na parte experimental. O comonômero utilizado para estas reações foi o 1-octeno (1-C₈), o qual foi deixado em pré-contato durante alguns minutos com o solvente tolueno e o cocatalisador MAO, antes de iniciar a reação. A Tabela 11 apresenta as reações de copolimerização realizadas com diferentes quantidades do monômero 1-octeno.

Tabela 11. Resultados das reações de síntese de copolímeros PPC8.

Reação	1-C ₈ (mL)	1-C ₈ (mol/L)	Atividade (kg PP/n _{Zr} .bar.h)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
1	-	-	18640	77400	1,6
2	5,0	0,064	19800	69600	1,7
3	10,0	0,127	19950	66200	1,7
4	12,5	0,159	18410	62900	1,8
5	15,0	0,191	17640	60300	1,8
6	20,0	0,255	15800	41190	1,8

Condições reacionais : P= 3 bar, T= 40 °C, [Zr]= 5 µmol, Al/Zr= 1000, t= 30 min. V_{tol}= 500 mL.

A atividade catalítica teve um ligeiro aumento quando se utilizou pequenas quantidades de 1-C₈, provavelmente devido ao efeito do comonômero, seja por melhor difusão do propeno no meio ou por ativação dos sítios dormentes.^{194,195} Uma alteração importante notada foi que os copolímeros apresentaram uma diminuição significativa de massa molar em relação ao homopolímero, provavelmente devido à menor velocidade de propagação do 1-octeno com respeito ao propeno e também às reações de transferência para o comonômero. Acredita-se que a diferença observada na atividade catalítica entre os homopolímeros (Tabela 7 e Tabela 11) ocorreu devido à utilização de catalisador e MAO novos, os quais se mostraram mais ativos nas reações de polimerização.

5.5.2 Determinação do teor de comonômero e razões de reatividade

O teor de comonômero inserido na cadeia polimérica foi quantificado através da análise de RMN ^{13}C , levando-se em consideração as diferenças entre os ambientes químicos encontrados para as distintas ramificações metila (incorporação do propeno) e hexila (incorporação do 1-octeno). A Figura 63 ilustra uma estrutura hipotética de um copolímero poli(propileno-1-octeno) com os carbonos já identificados conforme nomenclatura de Usami-Takayama.¹⁹⁶

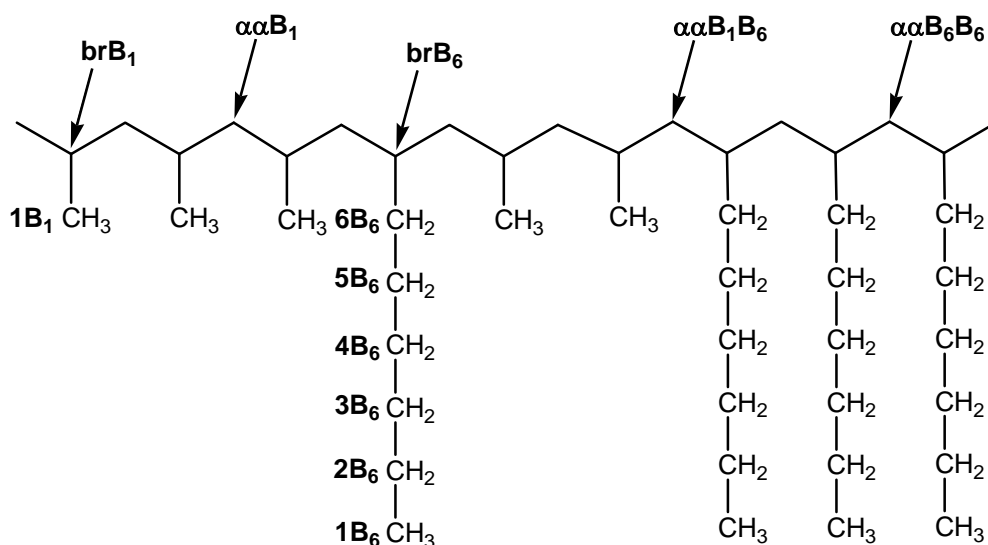


Figura 63. Estrutura hipotética para o poli(propileno-1-octeno).

Através da posição das ramificações referentes ao propeno (P) e 1-octeno (O) identificam-se as seguintes tríades: PPP, PPO+OPP, OPO, OOO, OOP+POO e POP. Utilizando as constantes de deslocamento químico de Lindeman-Adams pode-se calcular teoricamente a posição dos picos referentes a cada carbono e, conseqüentemente, correlacionar com sua tríade.¹⁹⁷ Também torna possível saber a quais carbonos referem-se os picos obtidos nos espectros. A Tabela 12 apresenta as tríades que contêm cada carbono, além dos valores de deslocamentos químicos teóricos e experimentais (Figura 64) para copolímeros PPC8.

Tabela 12. Atribuições dos carbonos, suas respectivas tríades e deslocamentos químicos teóricos e experimentais.

Sinal	Carbono	Triade	δ Teórico (ppm)	δ Experimental (ppm)
1	1B ₆	OOO + (POO+OOP) + POP	13,86	14,11
2	1B ₁	PPP + (PPO+OPP) + OPO	20,61	21,82
3	2B ₆	OOO + (POO+OOP) + POP	22,65	22,93
4	5B ₆	OOO + (POO+OOP) + POP	27,52	27,11
5	brB ₁	PPP + (PPO+OPP) + OPO	28,38	28,80
6	4B ₆	OOO + (POO+OOP) + POP	29,96	30,13
7	3B ₆	OOO + (POO+OOP) + POP	32,40	32,23
8	brB ₆	OOO + (POO+OOP) + POP	32,91	33,79
9	6B ₆	OOO + (POO+OOP) + POP	34,97	36,11
10	$\alpha\alpha$ B ₆ B ₆	OOO + 1/2(POO+OOP)	39,48	-
11	$\alpha\alpha$ B ₁ B ₆	POP + 1/2(POO+OOP)+ OPO + 1/2(PPO+OPP)	41,92	43,87
12	$\alpha\alpha$ B ₁	PPP + 1/2(PPO+OPP)	44,36	46,42

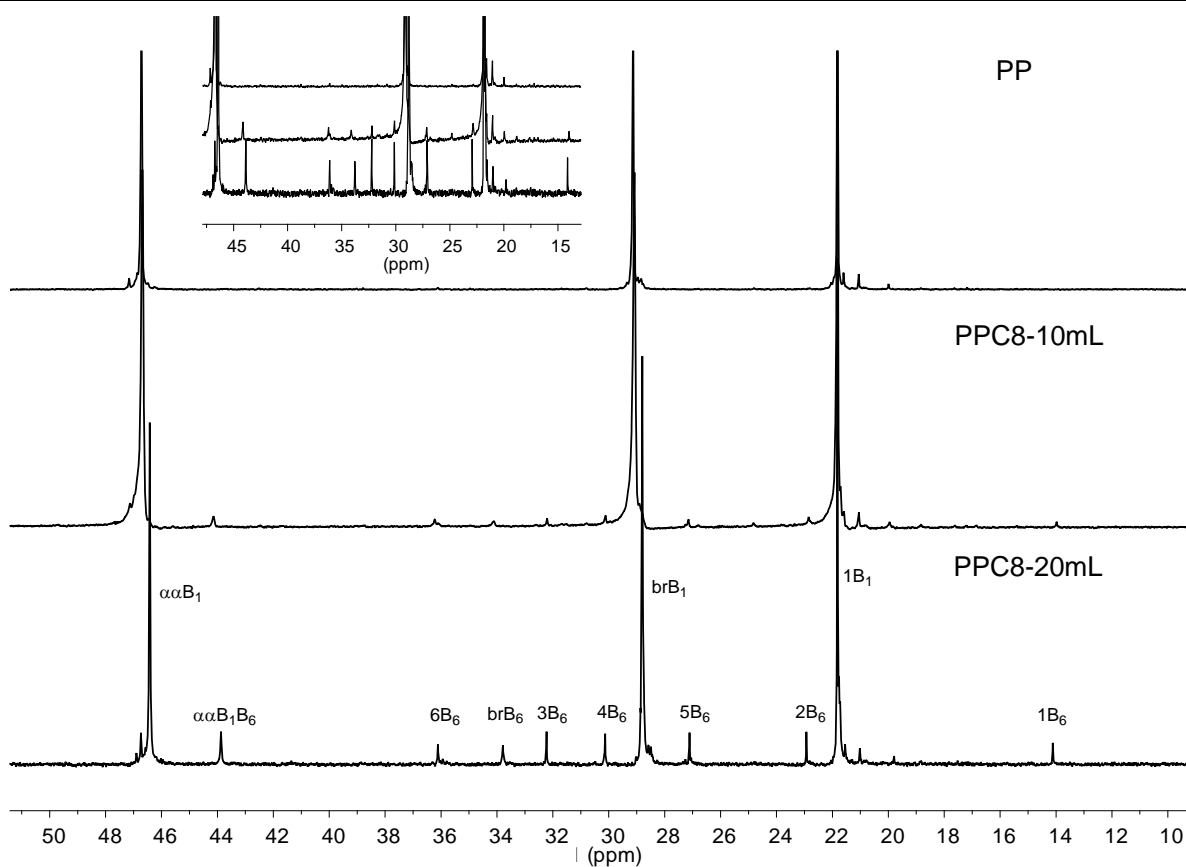


Figura 64. Espectros obtidos para o PP e seus copolímeros PPC8-10ml e PPC8-20mL.

Através da Figura 64, observa-se que o espectro do PP apresenta apenas os picos referentes à cadeia principal deste polímero e sua ramificação metila, enquanto que os copolímeros PPC8 passaram a apresentar picos em deslocamentos químicos referentes a ramificações maiores do que um carbono. Os três espectros foram normalizados da mesma forma (pico 1B₁ como 100%) para poder realizar uma comparação real. Percebe-se que, quanto maior o teor de 1-octeno, mais intensos foram os picos referente à ramificação hexila (nB₆). A ampliação permite uma confirmação mais clara deste aumento, além de ressaltar a inexistência destes picos no espectro do PP. A proximidade dos valores encontrados com os teóricos permitiu correlacionar facilmente cada pico com seu carbono.

A Tabela 12 demonstra que vários carbonos podem estar em diversas tríades, assim, é necessária uma relação mais complexa entre as integrais e as tríades para realizar os cálculos de incorporação. Para obter o valor referente a cada tríade, deve-se manipular as equações referentes a elas, podendo chegar aos resultados de muitas maneiras. Nesta etapa, foram levados em consideração dois fatores: a) carbonos nas pontas de ramificações apresentam tempos de relaxação mais longos, apresentando incertezas em suas quantificações, assim, comumente determina-se os teores de incorporações dando uma atenção aos carbonos brB_n e nB_n¹⁹⁸; b) quando foi possível utilizar vários picos optou-se pelos mais intensos.

Os espectros dos copolímeros não apresentaram um pico centralizado em torno de 39,48 ppm referente a sequência de 1-octeno. Assim, presume-se que OOO = 0 e (POO + OOP) = 0. Se existissem sequências de 1-octeno, deveria haver em algum momento uma pêntade OOPOO, logo, a tríade OPO também foi considerada nula (OPO = 0). As tríades restantes foram calculadas através das áreas das integrais dos seguintes picos:

$$POP = (I_8 + I_9)/2$$

$$(PPO + OPP) = 2 (I_5 - I_{12})$$

$$PPP = 2 I_{12} - I_5$$

Sabendo-se que para calcular as frações molares de cada componente é necessário determinar a razão das integrais das tríades centradas em tal componente pela soma de todas as tríades¹⁹⁹, as equações utilizadas foram:

$$[P]: PPP + (OPP + PPO) / POP + PPP + (OPP + PPO)$$

$$[O]: POP / POP + PPP + (OPP + PPO)$$

Os resultados encontrados para os valores de incorporações estão expostos na Tabela 13. Sendo a tendência clara de que quanto maior a quantidade de 1-octeno inserido no reator, maior o conteúdo de incorporação deste comonômero na matriz polimérica.

Tabela 13. Resultados dos teores de incorporação e taticidade encontrados para PP e PPC8.

Reação	1-C ₈ (mL)	1-C ₈ (mol/L)	Incorporação (mol %)	Incorporação (massa %)	r _P ^a	r _O ^a	n _P ^b	n _O ^b	Taticidade m (mol%)
1	-	-	-	-	-	-	-	-	96,7
2	5,0	0,064	0,9	2,4	13,37	0	107	1	97,1
3	10,0	0,127	1,5	3,9	15,10	0	86	1	94,9
4	12,5	0,159	2,4	6,2	16,38	0	74	1	96,3
5	15,0	0,191	2,9	7,4	14,40	0	55	1	94,4
6	20,0	0,255	4,0	10,0	8,14	0	24	1	94,3

^aRazões de reatividades dos monômeros P e O. ^bNúmero médio de unidades consecutivas de P e O.

Esta técnica também permite calcular as razões de reatividades dos monômeros através de manipulações nas seguintes fórmulas:

$$r_P = k_{PP}/k_{PO} \text{ e } r_O = k_{OO}/k_{OP}$$

onde para r_P, k_{PP} é a constante de velocidade da inserção do monômero propeno em uma cadeia terminada no monômero propeno e k_{PO} é a constante de velocidade da inserção do monômero 1-octeno em uma cadeia terminada no monômero propeno. Sendo a mesma ideia para equação de r_O. Conhecendo a razão das concentrações dos monômeros P e O na alimentação (C) é possível de obter as razões de reatividades diretamente a partir das tríades do espectro pelas seguintes relações:

$$r_P = 2[PP]/[PO] \times C \text{ e } r_O = 2[OO] \times C/[PO]$$

onde:

$$[PP]: [PPP] + 1/2[PPO+OPP]$$

$$[PO]: [POP] + 1/2[OPP+PPO]+[OPO]+1/2[POO+OOP];$$

$$[OO]: [OOO] + 1/2[POO+OOP]$$

$$[C]: \text{razão das concentrações em mol/L } ([C_P/C_O])$$

C_P: foi calculada através da equação: $[C_P] = P_{\text{propeno}} (\text{atm}) \times 7,67 \times 10^{-6} \exp(3452,3/T(K))^{200}$

C_O: foi calculada através da quantidade 1-octeno adicionado ao reator.

Baseando-se nas equações anteriores, valores entre 0 e 1 indicam que a tendência do monômero é copolimerizar, enquanto valores maiores que 1 apontam a preferência do monômero pela homopolimerização. Assim, ao observar os valores encontrados na Tabela 13, constata-se que as razões de reatividade do 1-octeno, nas concentrações utilizadas, indicam que este monômero apenas copolimeriza, enquanto, que os valores de r_P mostram a preferência do monômero propeno pela homopolimerização ao invés da copolimerização.

Apesar de que quanto maior a quantidade de 1-octeno adicionada, maior é o valor encontrado para a tríade [PO], denominador da equação, os valores de r_P não apresentaram uma queda acentuada, uma vez que este aumento da concentração do comonômero também é levado em consideração na fórmula. Apenas a r_P da reação PPC8-20mL apresentou maior resposta a este aumento de [1-C₈].

Por último, a análise de RMN ¹³C ainda torna possível a obtenção do número médio de unidades consecutivas (n_P e n_O) pelas seguintes equações:

$$n_P = [P]/[N] \text{ e } n_O = [O]/[N]$$

onde:

[P]: soma porcentual das tríades centradas em P (PPP + (PPO+OPP) + OPO)

[O]: soma porcentual das tríades centradas em O (OOO + (OOP+POO) + POP)

[N]: $1/2[PO] = 1/2[POP] + 1/4[OPP+PPO] + 1/2 [OPO] + 1/4[POO+OOP]$

O valor encontrado de n_O foi 1 para todas as reações, resultado já esperado uma vez que os espectros não apresentaram picos referentes às tríades [OOO] e [POO+OOP], além disso, este resultado corrobora com o valor de r_O ($r_O = 0$) encontrado para estas reações. Consequentemente, os valores de n_P demonstram quantos monômeros de propeno (em média) são inseridos consecutivamente na cadeia polimérica até a inserção de um monômero 1-octeno. Por exemplo, na reação PPC8-5mL, 1 O é inserido a cada 107 P, enquanto que na PPC8-20mL, 1 O é inserido a cada 24 P.

Apesar de uma ligeira diminuição na taticidade com o teor de 1-octeno, acredita-se que estas alterações estejam dentro do erro experimental da técnica. A nomenclatura dos copolímeros utilizada no decorrer da tese será “PPC8-x”, onde “x” refere-se ao teor de incorporação de comonômero encontrado em mol%.

5.5.3 Propriedades térmicas e estruturais dos copolímeros

Na Tabela 14 é possível observar como a quantidade de comonômero inserida no polipropileno altera as propriedades térmicas obtidas por DSC e TGA. As ramificações favorecem a formação de cristais menores e com mais imperfeições, os quais demoram mais para se formar, acarretando numa menor temperatura de cristalização (Figura 65a). Porém, estes cristais menores acabam fundindo mais rapidamente, e uma diminuição na temperatura de fusão também ocorre (Figura 65b).

Tabela 14. Resultados das propriedades térmicas encontrados para os copolímeros.

Reação	T_c^a (°C)	T_m^a (°C)	$X_{c(209)}^a$ (%)	$X_{c(WAXD)}^a$ (%)	T_{onset}^b	T_{max}^b
PP	108	144	49	62	440	465
PPC8-0,9	93	134	37	55	438	465
PPC8-1,5	88	128	35	51	431	460
PPC8-2,4	83	124	31	49	426	458
PPC8-2,9	81	123	30	48	425	457
PPC8-4,0	68	109	17	41	398	441

^aAnálise de DSC. ^bAnálise de TGA.

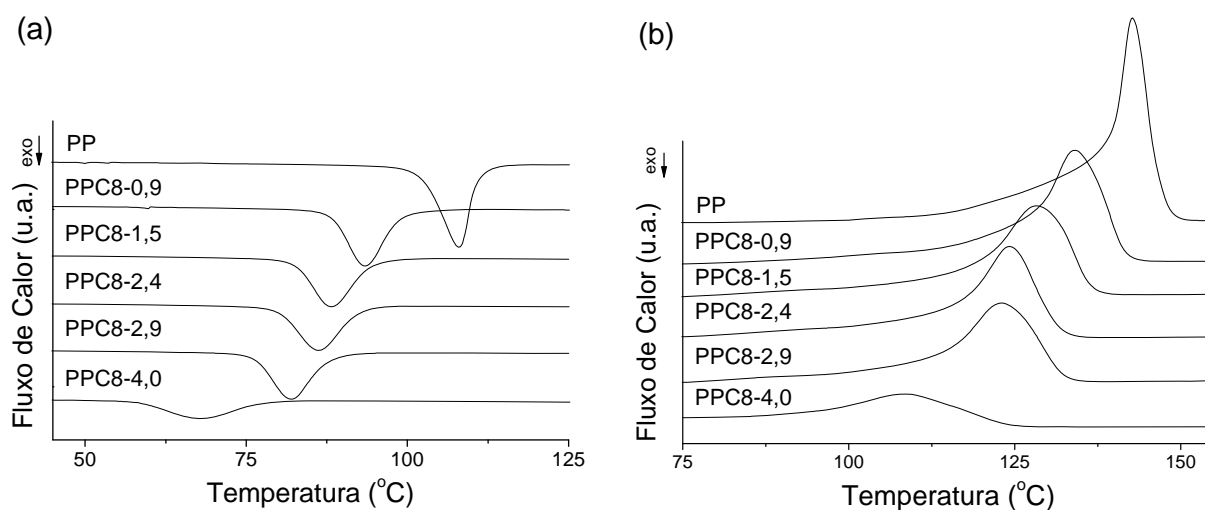


Figura 65. Curvas de DSC do PP e copolímeros nas regiões de cristalização (a) e fusão (b).

Estas mesmas ramificações também aumentam a fase amorfa da matriz, uma vez que a formação de cristais é dificultada, fornecendo ao polímero um menor grau de cristalinidade. Através da Figura 66a, percebe-se claramente que conforme aumenta-se a quantidade de 1-C₈ na síntese, maior é a área do halo amorfo apresentada pelos polímeros obtidos. Na Figura 66b, na qual o halo amorfo dos polímeros foi subtraídos para uma melhor visualização da parte cristalina, evidencia-se mais claramente a diminuição da cristalinidade à medida que aumentou-se a quantidade de 1-octeno nas reações. A determinação da cristalinidade dos copolímeros por WAXD apresenta erros, uma vez que foi muito difícil ajustar o halo amorfo de PP nestes difratogramas, principalmente para o PPC8-4,0.

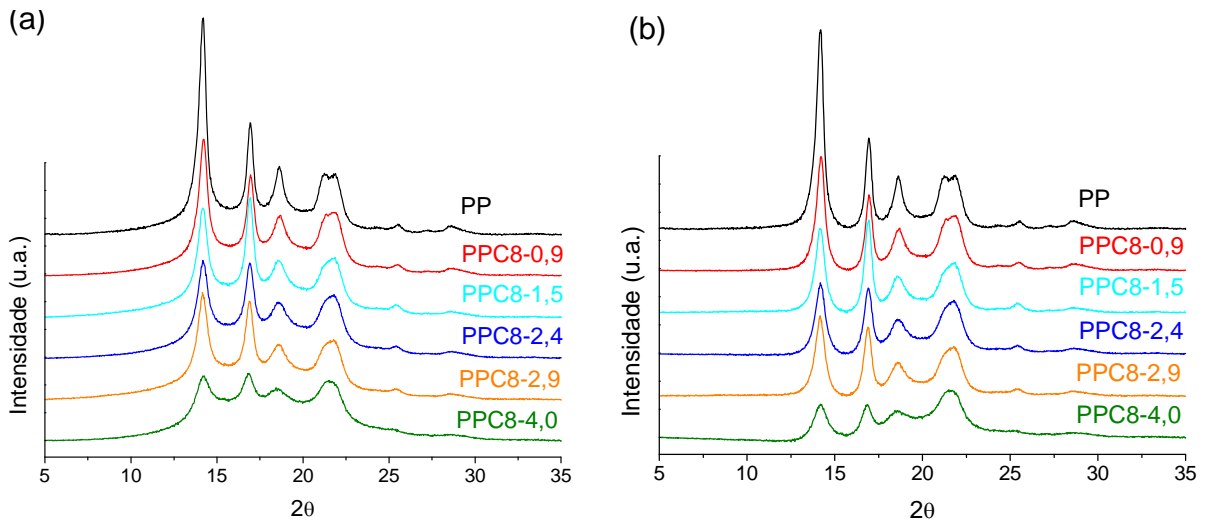


Figura 66. Difratomogramas de PP e seus copolímeros: normalizados (a) e parte cristalina (b).

Com relação às análises termogravimétricas, o que se percebe é que quanto maior a quantidade de comonômero, menores são as temperaturas iniciais e de máxima perda de massa (Figura 67a). Esta diminuição nas temperaturas de degradação é esperada, uma vez que as regiões amorfas degradam mais facilmente que as regiões cristalinas. Outro fator está relacionado com as energias das ligações. Para uma melhor compreensão, na Figura 67b estão apresentadas as ramificações metila (I), encontradas no homopolímero e nos copolímeros, e hexila (II), encontrada somente nos copolímeros. A energia de ligação C_3-C_4 é menor do que a energia de ligação C_1-C_2 , sendo, desta forma, mais fácil a ligação ser quebrada e, conseqüentemente, o polímero degradar-se.²⁰¹

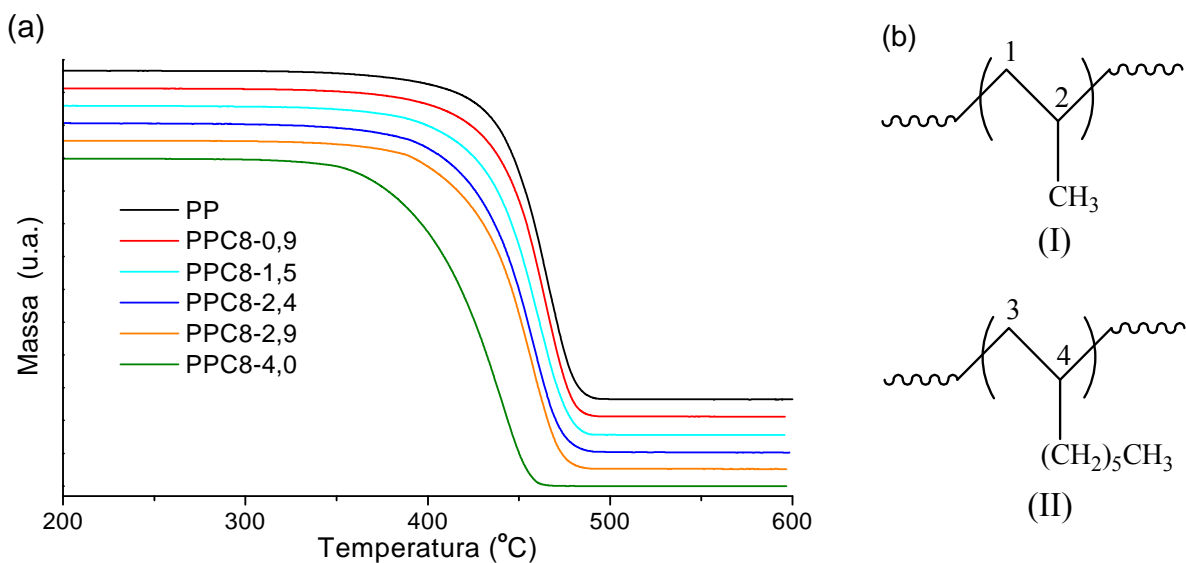


Figura 67. Curvas de TGA do PP e copolímeros (a) e unidades estruturais das ramificações encontradas nestes polímeros (b).

5.5.4 Espectroscopia Raman

Quando o polipropileno cristalino é analisado através da espectroscopia Raman é possível a visualização de um grande número de picos, os quais estão associados aos cristais ou às conformações da cadeia.^{202,203} Caso este polímero se encontre no estado totalmente amorfo, desaparecem as bandas de vibração associadas à célula de cristal ou às conformações de cadeia helicoidais. Assim, apenas quatro picos referentes a bandas estruturais são observados. Neste polímero amorfo, os picos em 808 e 841 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-C e à deformação angular do tipo *rocking* do CH_2 da cadeia helicoidal do PP, são inexistentes, surgindo um pico em 830 cm^{-1} que indica a vibração não helicoidal de um polímero totalmente amorfo. Os outros três picos 972 cm^{-1} (estiramento C-C e deformação angular do tipo *rocking* do CH_3), 1151 cm^{-1} (estiramento C-C e deformação angular C-H) e 1435 cm^{-1} (deformação angular do CH_2) são encontrados em ambos PP cristalino e amorfo, entretanto, o aumento da desordem na cadeia polimérica proporciona a ampliação e alargamento destes sinais.²⁰⁴

A Figura 68 apresenta os espectros obtidos para o PP e seus copolímeros, destacando os picos mencionados anteriormente. Como nenhum dos polímeros é totalmente amorfo, não foi observado o pico em 830 cm^{-1} nos espectros, entretanto, é perceptível a alteração dos picos referentes aos cristais (808 e 841 cm^{-1}) conforme aumentou-se o conteúdo do comonômero 1-octeno. Em relação às bandas referentes à estrutura do polímero, o pico em 972 cm^{-1} não apresentou alterações, porém, os picos em 1151 e 1435 cm^{-1} aumentaram suas intensidades, além de sofrerem distorções.

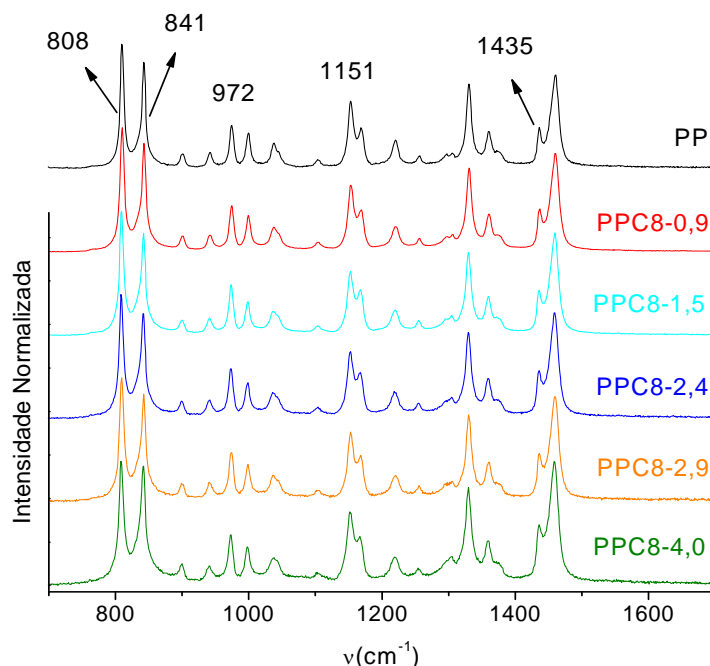


Figura 68. Espectros Raman do PP e copolímeros PPC8.

5.5.5 Ensaios de Tração e Microdureza

Para evidenciar as melhores propriedades elásticas que os comonômeros são capazes de fornecer à matriz polimérica, ensaios de tração foram realizados para as amostras descritas acima. Na Figura 69, que apresenta os gráficos obtidos nesta análise, percebe-se claramente que, quanto maior a quantidade de comonômero inserida na matriz polimérica, maior foi o alongamento apresentado pelo material. Este fato é esperado quando se compara polímeros com diferentes cristalinidades e quantidades de comonômeros. Em relação à tensão na ruptura, primeiramente os valores diminuem e depois passam a aumentar. Isto se deve à mudança da morfologia do corpo de prova, uma vez que a deformação plástica é bastante grande, em certo ponto ela passa a gerar reordenamentos nas cadeias poliméricas, sendo necessário um maior esforço para deformá-las (*strain hardening*).^{5,6}

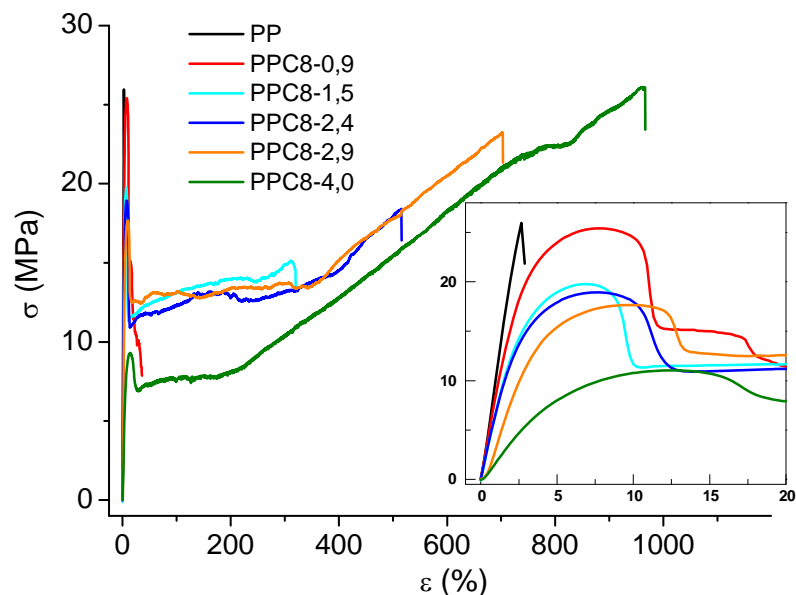


Figura 69. Curvas obtidas nos ensaios de tração do PP e dos copolímeros PPC8.

Por outro lado, uma diminuição na rigidez destes materiais é esperada, fato este confirmado com a diminuição do módulo de elasticidade à medida que se aumenta a quantidade de 1-octeno. Em relação às curvas, a diferença mais significativa entre o homopolímero e os copolímeros é a mudança de ruptura frágil para uma ruptura dúctil, desta forma, enquanto que o PP apresenta somente zona elástica, os copolímeros apresentam também zona plástica. Assim, o PP sintetizado neste trabalho não apresenta escoamento, enquanto os copolímeros apresentaram uma tensão cada vez menor conforme a quantidade de 1-octeno. Todos estes fatos podem ser observados na Tabela 15 e na ampliação das curvas na região do escoamento (Figura 69).

Tabela 15. Resultado dos ensaios de tração e microdureza do PP e dos copolímeros PPC8.

Reação	Módulo de elasticidade ^a (MPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento (%)	Microdureza (MPa)
PP	1023±109	-	25,0±1,3	2,9±0,3	89,1±2,2
PPC8-0,9	811±86	24,7±0,7	24,7±0,7	50±8	69,9±4,2
PPC8-1,5	738±19	19,8±1,8	19,8±1,8	322±44	55,4±1,6
PPC8-2,4	658±57	18,9±0,7	18,9±0,7	515±33	45,6±2,7
PPC8-2,9	532±41	17,9±1,4	23,3±3,5	732±50	41,7±0,9
PPC8-4,0	190±32	10,3±1,2	22,5±2,6	874±88	23,6±0,6

^aDeterminado a partir da inclinação na parte elástica da curva tensão-deformação.

A variação da microdureza com a concentração do comonômero também é detalhada na Tabela 15. Este parâmetro é sensível ao teor de cristalinidade e tamanho de cristais, desta forma, é uma boa medida da rigidez do sistema. Percebe-se que a microdureza diminui significativamente com o aumento do teor de 1-octeno, seguindo o mesmo comportamento observado para o módulo de elasticidade.

5.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 70 apresenta as micrografias obtidas na superfície da fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios tração. No homopolímero (Figura 70 a/b) evidenciava-se uma ruptura frágil, característica do polímero que é bastante quebradiço. As micrografias na Figura 70 c/d correspondem ao copolímero PPC8-0,9, o qual tem pouca quantidade de comonômero inserida, porém, já é possível observar uma alteração em sua morfologia, pois, como mencionado anteriormente, este copolímero já apresenta certa flexibilidade. Já no copolímero PPC8-2,9, que teve grande deformação, é possível observar que sua morfologia apresenta espécies de fibras após o rompimento do corpo de prova durante o ensaio de tração (Figura 70 e/f).

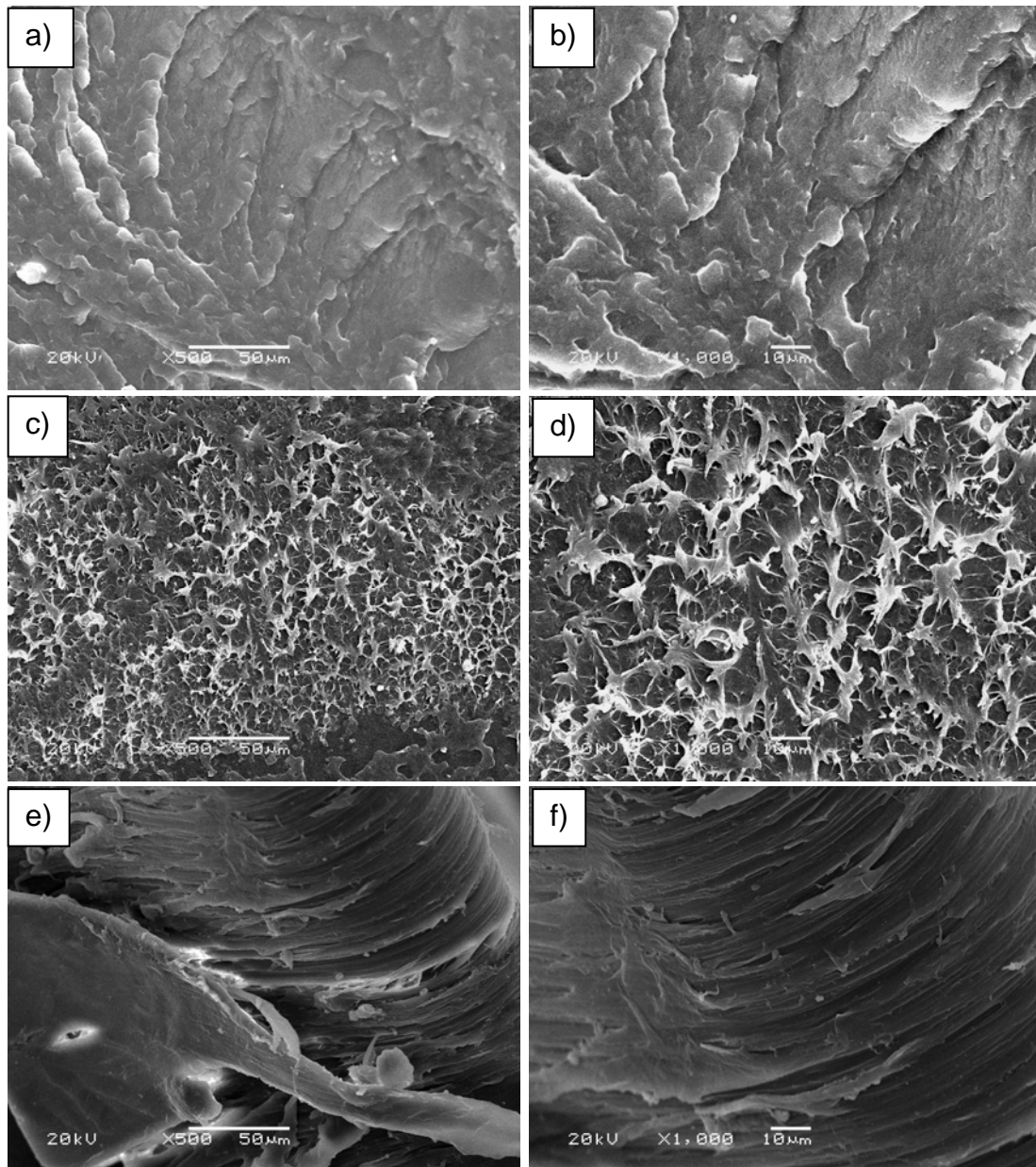


Figura 70. Micrografias nas escalas de 10 e 50 μm das fraturas após os ensaios tensão-deformação de: a/b) PP, c/d) PPC_{8-0,9} e e/f) PPC_{8-2,9}.

5.5.7 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica permitiu estudar o comportamento viscoelástico dos copolímeros. Conforme descrito anteriormente, o polipropileno apresenta três relaxações viscoelásticas: α , β e γ . A relaxação α aparece em torno de 50 °C e refere-se aos movimentos entre cristais. O aumento de unidades de comonômero causa uma diminuição da cristalinidade, assim, a relaxação α apresenta menor temperatura, uma vez que o movimento se torna mais fácil (Figura 71 e Tabela 16).

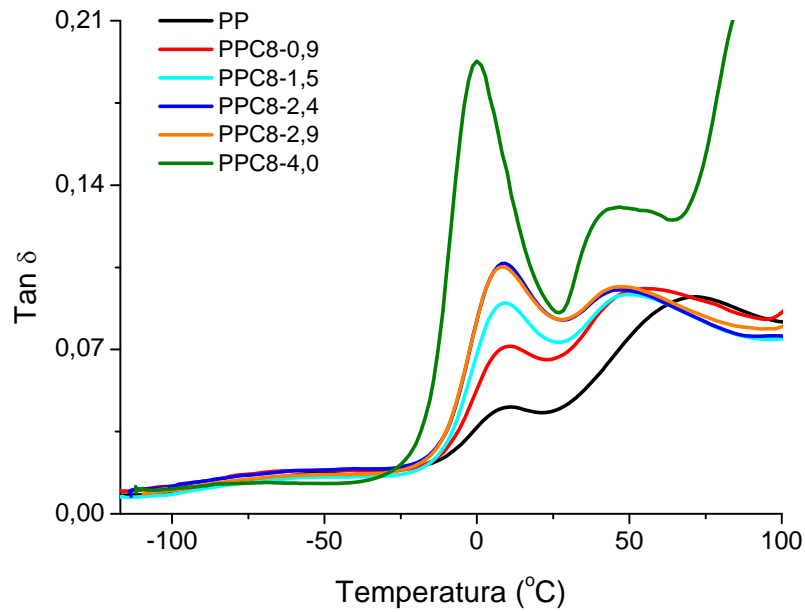


Figura 71. Tan δ em função da temperatura para o PP e seus copolímeros

A principal relaxação observada nas curvas da tan δ (Figura 71) e do módulo de perda (Figura 72) se refere a β , a qual está correlacionada com movimentos de segmentos da região amorfa e, conseqüentemente, pode-se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros. Quanto maior o número de ramificações, maior é a intensidade apresentada por esta relaxação, fato este que pode ser perfeitamente observado em ambos os gráficos. Além disso, uma vez que um polímero apresenta maior quantidade de fase amorfa, menor será a dificuldade de efetuar movimentos em suas cadeias, assim, menor será sua temperatura de transição vítrea. A Tabela 16 mostra que o decréscimo no valor da T_g também pôde ser observado pelo módulo de perda e pela tan δ .

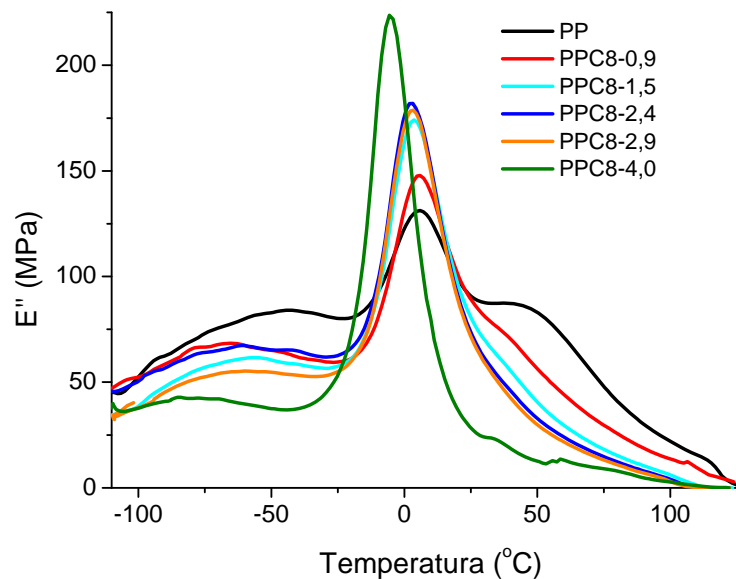


Figura 72. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para o PP e seus copolímeros.

Tabela 16. Resultados das relaxações α e β extraídos das curvas de DMTA.

Reação	Tg – E'' ^a (°C)	Tg – Tan δ ^b (°C)	α ^b (°C)
PP	6,0	10,5	73,6
PPC8-0,9	5,4	10,3	59,5
PPC8-1,5	3,7	9,6	51,3
PPC8-2,4	2,7	9,1	47,8
PPC8-2,9	2,5	8,7	46,7
PPC8-4,0	-5,2	0,3	45,5

^a Determinada a partir das curvas do módulo de perda. ^b Determinada a partir das curvas da tan δ .

Através da Figura 73, pode-se ver claramente a menor rigidez dos copolímeros quando comparados ao polipropileno. Percebe-se nas curvas do módulo de armazenamento que todos os copolímeros apresentam menores valores que o polipropileno em todas as temperaturas.

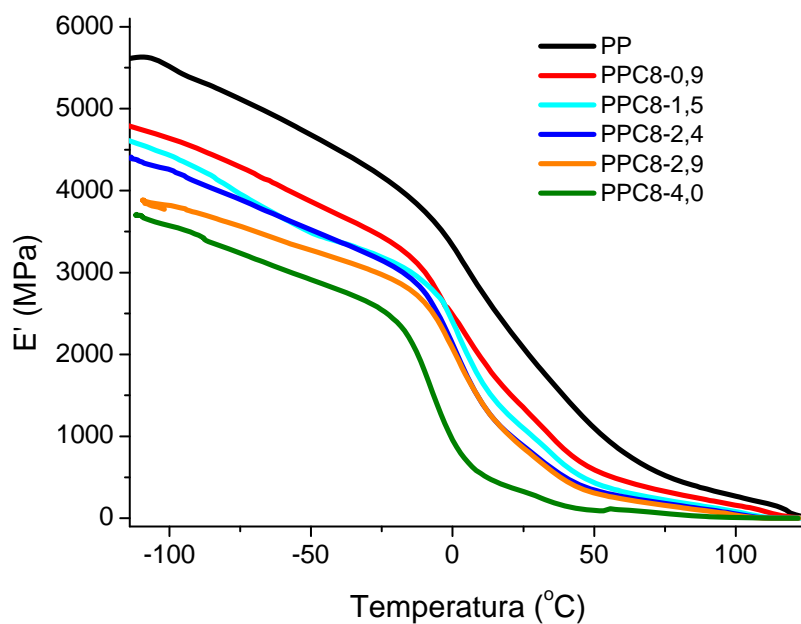


Figura 73. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP e seus copolímeros.

5.6 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS PPC8/GNS

Uma vez que o objetivo de copolimerizar era tornar o polipropileno menos frágil, mas sem prejudicar muito suas propriedades anteriormente estudadas, optou-se por não utilizar o PPC8-0,9, que apresentou baixo valor de alongamento, nem o PPC8-4,0, que apresentou massa molar e módulo de elasticidade bastante baixos. Assim, partiu-se para as sínteses dos nanocompósitos de copolímeros de polipropileno com GNS. Para cada copolímero, realizou-se diversas reações com o intuito de obter nanocompósitos com porcentagens parecidas com as obtidas para a série de homopolímero, uma vez que pôde-se acompanhar bem o acréscimo de propriedades que as nanolâminas de grafite forneceram a estes polímeros.

5.6.1 Síntese e propriedades térmicas e cristalinas dos nanocompósitos PPC8/GNS

A Tabela 17 apresenta os resultados destas reações e suas propriedades térmicas. Todos os nanocompósitos apresentam os teores reais de GNS, determinados através do resíduo nas curvas de TGA, muito próximos aos valores esperados. As nanolâminas de grafite também diminuíram a atividade catalítica nas reações de copolimerização. Em relação às propriedades térmicas, o comportamento dos nanocompósitos de copolímeros também foi muito similar aos nanocompósitos PP/GNS. Enquanto a T_m e a X_c não apresentaram tendências, o poder de nucleação da GNS acarretou em um aumento de até 10 °C na T_c .

Na Figura 74a, além do nítido deslocamento da T_c , também se percebe que, apesar da cristalinidade não ser alterada significativamente, as curvas se tornam cada vez mais largas à medida que se aumenta a quantidade de GNS, isto deve-se ao fato de serem formados diferentes pontos de nucleação, os quais aumentam a faixa de cristalização. A melhoria na estabilidade térmica também foi observada (Figura 74b) à medida que as temperaturas de degradação inicial (T_{onset}) e de perda máxima de massa (T_{max}) aumentaram até cerca de 30 °C e 20 °C, respectivamente.

Tabela 17. Resultados de DSC, TGA e WAXD dos nanocompósitos PPC8/GNS.

Samples	GNS ^a (%)	GNS _{TGA} ^b (%)	Ativ. ^c	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	d ₀₀₂ (nm)	C (nm)	X _c (WAXD) (%)
PPC8-1,5	-	-	19950	88	128	35	431	460	-	-	51
PPC8-1,5	1,5	1,6	16250	90	126	36	435	462	0,333	30	55
PPC8-1,5	3,1	2,9	13030	91	127	33	444	467	n.d.	n.d.	n.d.
PPC8-1,5	4,6	4,4	12570	93	126	34	443	468	0,334	29	55
PPC8-1,5	9,8	10,7	8460	95	128	35	452	476	0,334	28	55
PPC8-1,5	12,0	11,9	8160	95	128	30	459	479	0,333	27	54
PPC8-1,5	18,7	18,8	6170	97	127	32	460	479	0,333	21	55
PPC8-2,4	-	-	18410	83	124	30	426	458	-	-	49
PPC8-2,4	1,1	1,0	14070	86	125	31	433	462	0,334	31	51
PPC8-2,4	3,0	3,4	13310	87	124	33	440	466	n.d.	n.d.	n.d.
PPC8-2,4	5,0	4,7	12120	88	123	34	443	467	0,334	28	50
PPC8-2,4	11,2	11,2	6910	88	123	31	445	472	0,333	27	55
PPC8-2,4	12,9	12,8	5440	88	123	30	452	473	0,333	27	54
PPC8-2,4	16,4	17,3	3140	93	124	31	457	475	0,334	23	54
PPC8-2,9	-	-	17640	81	123	32	425	457	-	-	48
PPC8-2,9	1,4	1,4	13310	83	124	28	432	461	0,334	31	48
PPC8-2,9	4,9	4,4	8240	87	123	29	441	469	0,334	29	53
PPC8-2,9	8,3	8,9	7920	87	122	28	442	468	0,334	28	52
PPC8-2,9	10,1	10,7	7370	89	122	29	448	475	0,333	27	55
PPC8-2,9	12,6	12,6	6140	90	123	27	454	477	0,333	23	55
PPC8-2,9	17,2	17,5	3980	91	121	30	456	476	0,334	23	55

Condições reacionais : P= 3 bar, T= 40°C, [Zr]= 5 µmol, Al/Zr= 1000, t= 30 min. V_{tot}= 500 mL.

^aPercentual de GNS calculado a partir do rendimento da reação. ^bPercentual de GNS obtido pelo resíduo do TGA. ^cAtividade da reação de polimerização= (kg PP/n_{Zr}.bar.h).

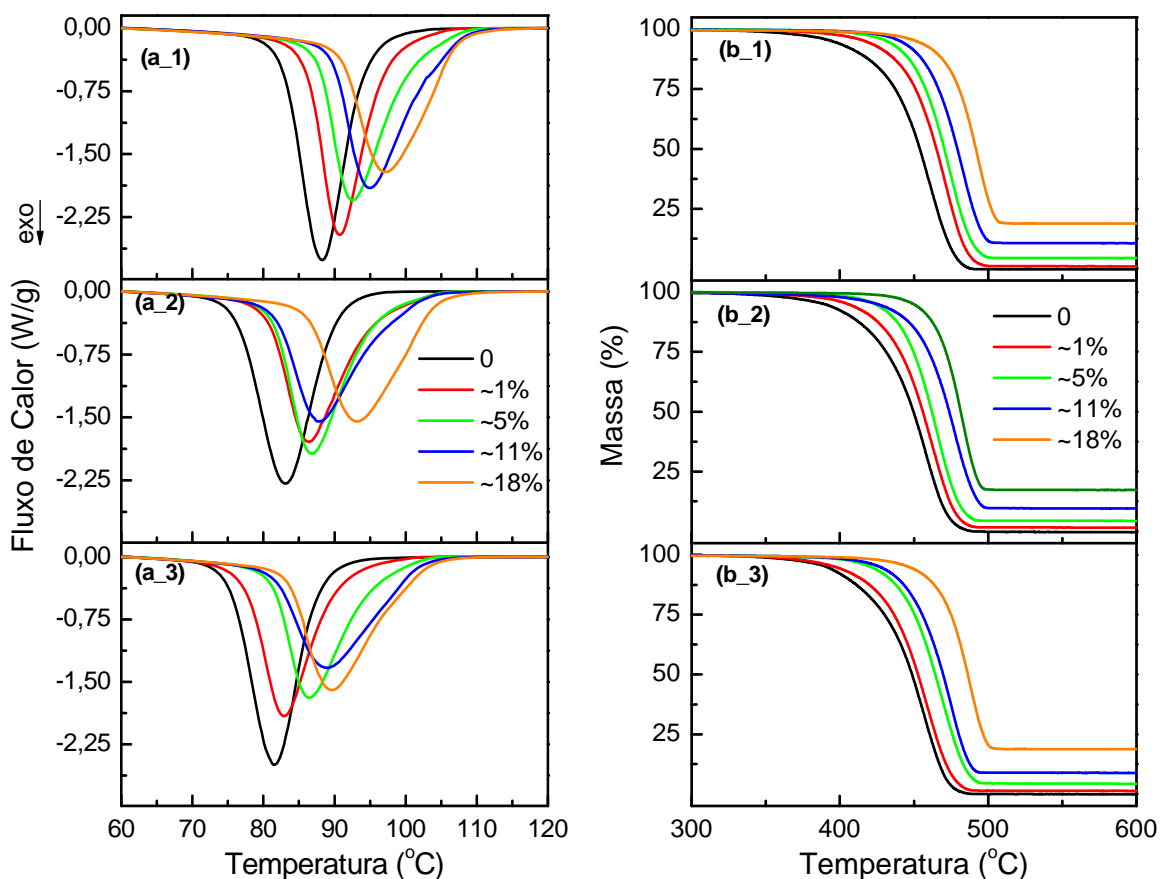


Figura 74. Curvas de DSC na região do processo de cristalização (a) e de TGA (b): PPC8-1,5 (1), PPC8-2,4 (2) e PPC8-2,9 (3) e seus respectivos nanocompósitos.

A Tabela 17 também apresenta os resultados dos parâmetros cristalinos obtidos através da análise de WAXD. Vale ressaltar que estas análises foram realizadas a partir dos filmes destes polímeros, uma vez que eles apresentam-se como grumos, impossibilitando a realização das medidas na forma de pó. Conforme já observado para os filmes PP/GNS, a distância interlamelar encontrada é um pouco menor que aquela das nanolâminas (0,336 nm), além disso, o tamanho do cristal também diminui com o incremento de GNS. Ao observar os valores de cristalinidade, percebe-se uma pequena tendência do aumento desta ao passo que aumenta-se a quantidade de GNS adicionada, diferentemente das obtidas pelo DSC, as quais não apresentaram tendências. A Figura 75 apresenta os difratogramas obtidos para alguns nanocompósitos de copolímeros.

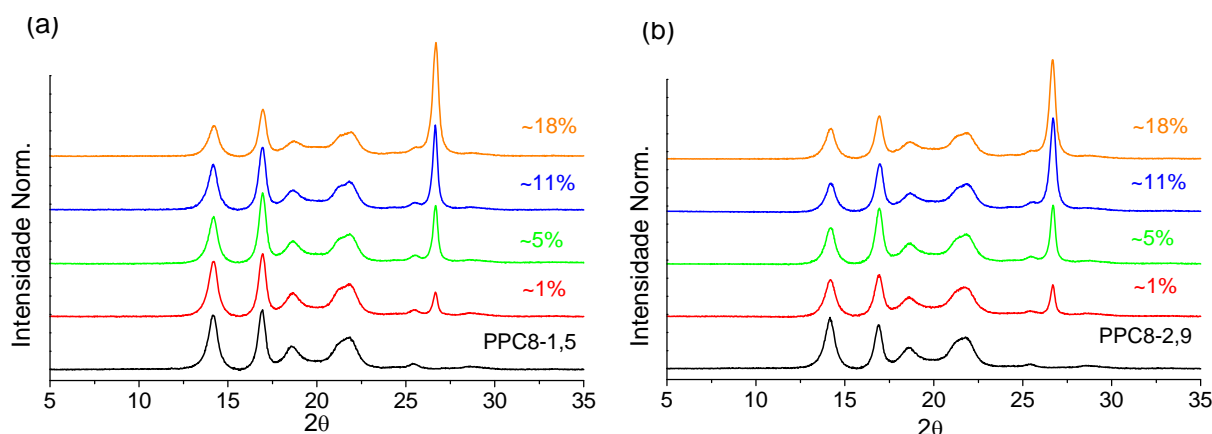


Figura 75. Difratomogramas dos filmes de PPC8-1,5 e PPC8-1,5/GNS (a) e PPC8-2,9 e PPC8-2,9/GNS (b).

5.6.2 Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas foi realizado para observar o comportamento destes novos nanocompósitos sintetizados. Na Tabela 18 estão expostos os resultados encontrados para os nanocompósitos PPC8/GNS referente aos ensaios de tração, microdureza e análise térmica dinâmico-mecânica. A seguir, serão discutidos estes resultados juntamente com a interpretação dos gráficos de cada análise.

Igualmente observado para os polímeros PP/GNS, o aumento da quantidade de GNS forneceu uma alteração significativa na rigidez dos nanocompósitos sintetizados. Os nanocompósitos dos copolímeros PPC8-1,5 e PPC8-2,4 apresentaram um comportamento muito semelhante, uma vez que apresentaram um aumento no módulo de elasticidade de até 50 % e uma alteração de ruptura dúctil para frágil para valores acima de 4,4 e 4,7 % de GNS, respectivamente. A diferença que os nanocompósitos de PPC8-2,9 apresentaram em relação aos nanocompósitos dos outros copolímeros, foi o aumento em torno de 100 % para o módulo de elasticidade e mudança de ruptura com 8,9 % de GNS, entretanto, como não tem este teor para os demais copolímeros, a comparação torna-se inviável. Após esta alteração na ruptura, os nanocompósitos deixam de apresentar a região de escoamento, além de apresentarem uma queda brusca no alongamento. Percebe-se que enquanto os nanocompósitos apresentam escoamento, o aumento do teor de GNS propicia uma maior tensão nesta região. A Figura 76 apresenta os ensaios de tração detalhadamente.

Tabela 18. Resultado das propriedades mecânicas dos nanocompósitos PPC8/GNS.

Amostras	GNS (%)	M.E. ^a (MPa)	T. Escoamento ^b (MPa)	T. Máxima ^c (MPa)	ϵ^d (%)	MH ^e (MPa)	T _g ^f (°C)	T _{α} ^g (°C)
PPC8-1,5	-	738±19	19,8±1,8	19,8±1,8	322±44	55,4±1,6	7,5	51,8
PPC8-1,5	1,6	801±17	20,5±1,4	20,5±1,4	234±31	55,8±1,0	12,2	51,8
PPC8-1,5	2,9	823±18	20,3±1,6	20,3±1,6	109±15	57,9±2,1	-	-
PPC8-1,5	4,4	832±36	21,1±0,3	21,1±0,3	42±8	57,8±2,8	12,1	54,0
PPC8-1,5	10,7	968±44	-	18,1±1,5	5,5±0,9	59,7±3,8	12,0	55,4
PPC8-1,5	11,9	1094±67	-	19,5±2,4	4,7±1,1	60,8±1,9	-	-
PPC8-1,5	18,8	1113±18	-	22,3±2,7	3,8±1,6	70,9±2,5	-	-
PPC8-2,4	-	658±57	18,9±0,7	18,9±0,7	515±44	45,6±2,7	5,8	51,5
PPC8-2,4	1,0	733±21	19,9±0,8	19,9±0,8	491±33	48,1±1,7	5,7	51,1
PPC8-2,4	3,4	739±43	21,5±1,3	21,5±1,3	95±5	48,1±0,8	-	-
PPC8-2,4	4,7	773±33	22,6±1,2	22,6±1,2	59±4	51,7±1,9	6,6	52,4
PPC8-2,4	11,2	889±41	-	18,6±0,5	8,6±0,1	54,1±4,7	7,3	52,8
PPC8-2,4	12,8	947±24	-	19,2±0,5	7,1±0,2	53,1±0,7	-	-
PPC8-2,4	17,3	1034±74	-	19,2±1,0	4,3±1,7	56,9±1,8	-	-
PPC8-2,9	-	532±41	17,9±1,4	23,3±3,5	732±50	41,7±1,0	5,3	51,2
PPC8-2,9	1,4	571±11	19,7±1,3	24,5±2,5	620±29	43,7±2,8	6,5	52,1
PPC8-2,9	4,4	710±33	21,1±2,9	21,1±3,0	400±45	47,6±1,4	-	-
PPC8-2,9	8,9	738±37	21,1±0,6	21,3±0,6	12±2	46,3±0,9	5,7	51,4
PPC8-2,9	10,7	811±49	-	18,9±1,4	6,1±0,5	48,3±2,1	5,8	52,3
PPC8-2,9	12,6	894±44	-	24,5±2,8	6,4±0,8	49,0±0,7	-	-
PPC8-2,9	17,5	1002±26	-	24,9±1,6	6,5±1,8	51,2±3,7	-	-

^aMódulo de elasticidade. ^bTensão no escoamento. ^cTensão Máxima. ^dAlongamento. ^eMicrodureza.

^fTemperatura de transição vítrea obtida por DMTA. ^gTemperatura da relaxação α obtida por DMTA.

Os valores encontrados nos ensaios de tração são mais complexos. Os copolímeros PPC8-1,5 e PPC8-2,4 apresentaram um máximo de resistência à tensão na região do escoamento, rompendo a seguir. Já o PPC8-2,9, por ser mais dúctil, apresentou o máximo de resistência à tensão no ponto de ruptura, indicando o processo de endurecimento sob tensão (*strain hardening*). Porém, o aumento de GNS faz diminuir o alongamento e o valor de tensão máxima encontrado passa também a ser na região do escoamento para os nanocompósitos do PPC8-2,9. Vale ressaltar que enquanto os polímeros apresentam comportamentos iguais, seja

na zona plástica (moderadas ou grandes alongamentos) ou na zona elástica (pequeno alongamento), claramente observamos uma tendência do aumento de tensão ao passo que se aumenta o conteúdo de GNS.

A rigidez das nanolâminas de grafite também resultou no aumento da microdureza dos polímeros sintetizados. É importante salientar que o aumento de comonômero e de GNS dificulta a medida exata desta análise, podendo apresentar erros significativos nos valores, entretanto, suas tendências estão claras.

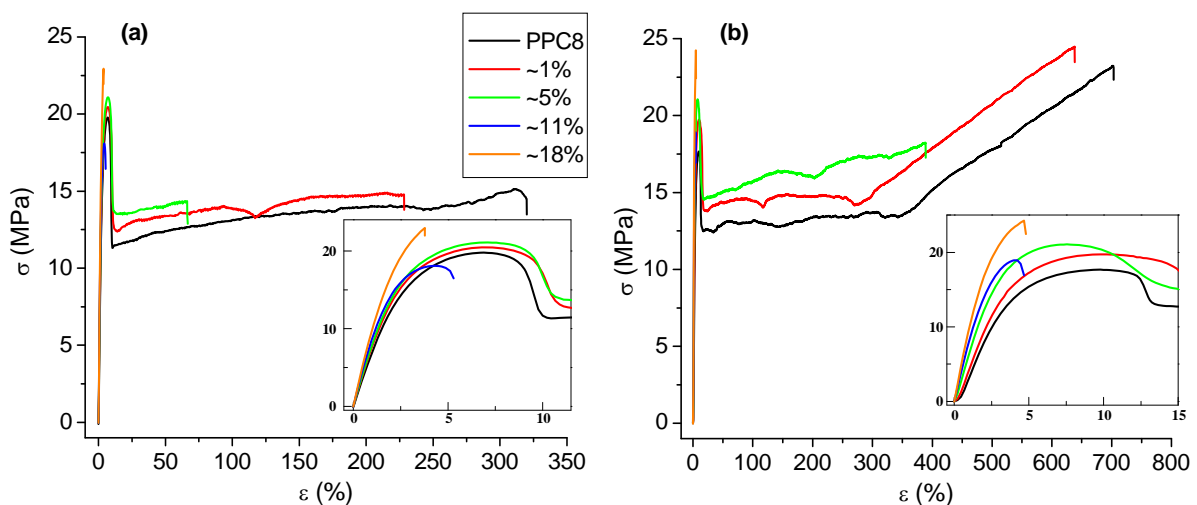


Figura 76. Curvas obtidas nos ensaios de tração dos nanocompósitos PPC8-1,5/GNS (a) e PPC8-2,9/GNS (b).

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para alguns nanocompósitos PPC8/GNS pode ser vista através da Figura 77. O efeito de reforço fornecido pela GNS, observado através do aumento do módulo de elasticidade e da microdureza, é igualmente percebido aqui, uma vez que a adição de GNS aumentou significativamente o módulo de armazenamento dos nanocompósitos. Percebe-se claramente que, ao longo de toda a faixa de temperatura do experimento, os nanocompósitos apresentaram uma rigidez maior do que o polímero puro, fato já esperado e observado para os nanocompósitos PP/GNS.

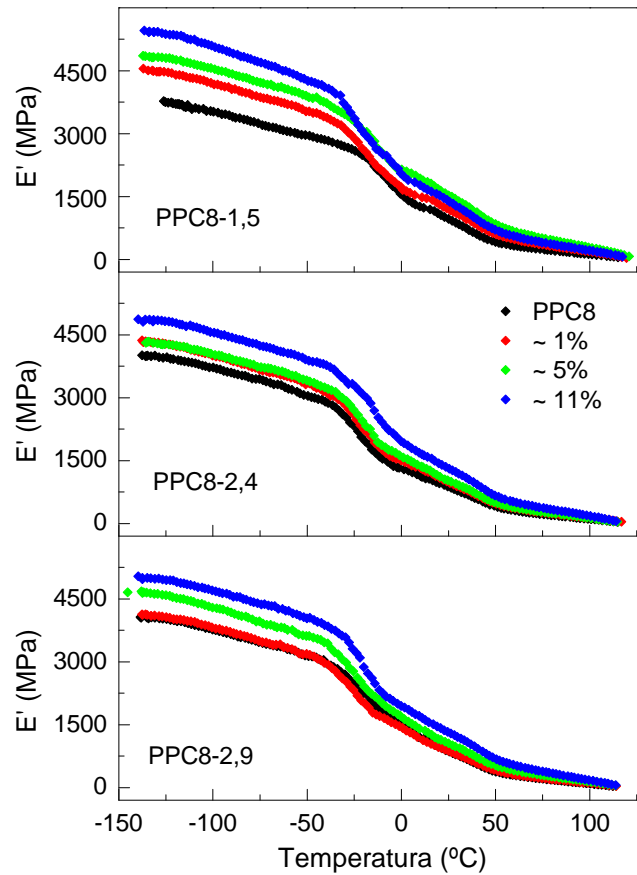


Figura 77. Variação do módulo de armazenamento para os nanocompósitos PPC8-1,5/GNS, PPC8-2,4/GNS e PPC8-2,9/GNS.

Os resultados visualizados e extraídos dos gráficos da $\tan \delta$ (Figura 78) corroboram o que foi mencionado acima. Devido à maior dificuldade de mobilidade imposta pela adição da carga, os processos de relaxação α e β apresentam intensidades menores para os nanocompósitos. Além disso, através da relaxação β pode-se constatar que as temperaturas de transição vítrea foram levemente aumentadas, assim como as temperaturas relativas aos movimentos no interior dos cristais (α) também foram elevadas.

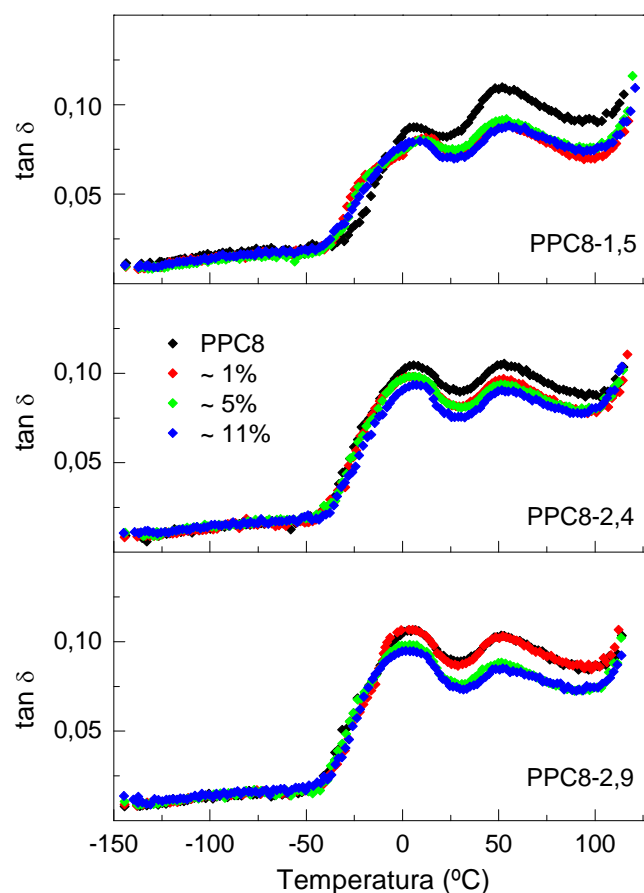


Figura 78. Variação da $\tan \delta$ para os nanocompósitos PPC8-1,5/GNS (a), PPC8-2,4/GNS (b) e PPC8-2,9/GNS (c).

Em relação à deformação apresentada pelos polímeros, o aumento da quantidade de carga mais uma vez proporcionou um aumento na estabilidade dimensional destes. Na Figura 79, percebe-se que acima da T_g visivelmente os nanocompósitos necessitam de uma maior temperatura para apresentarem a mesma deformação do copolímero puro.

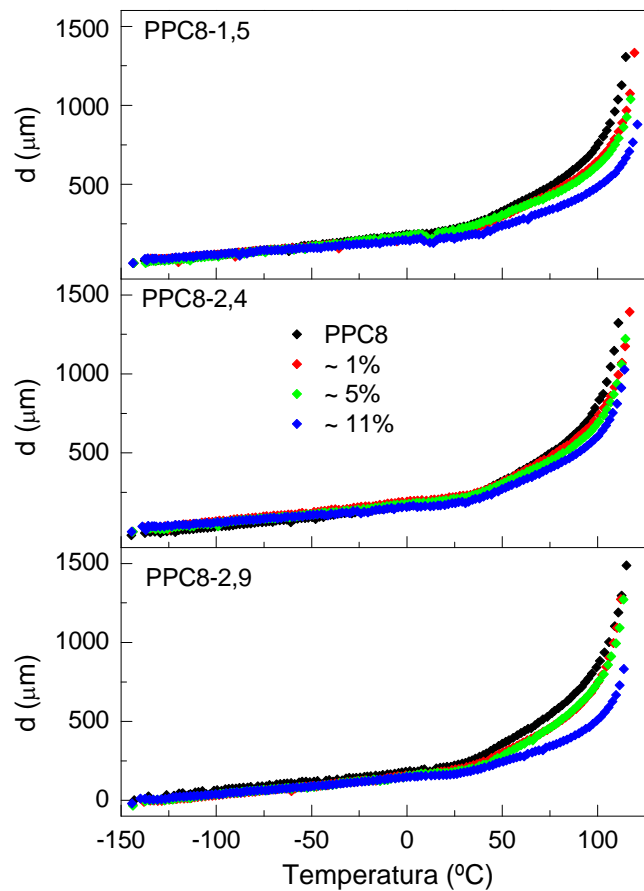


Figura 79. Variação da estabilidade dimensional para os nanocompósitos PPC8-1,5/GNS (a), PPC8-2,4/GNS (b) e PPC8-2,9/GNS (c).

5.6.3 Microscopias SEM e TEM

A Figura 80 apresenta as micrografias SEM obtidas através da fratura criogênica dos nanocompósitos dos copolímeros PPC8-1,5 (esquerda) e PPC8-2,9 (direita). As imagens apresentaram a mesma alteração observada no PP e PP/GNS (Figura 55), ou seja, os polímeros sem carga apresentam uma superfície mais lisa, porém à medida que se aumenta o conteúdo de GNS esta superfície passa a ser mais rugosa.

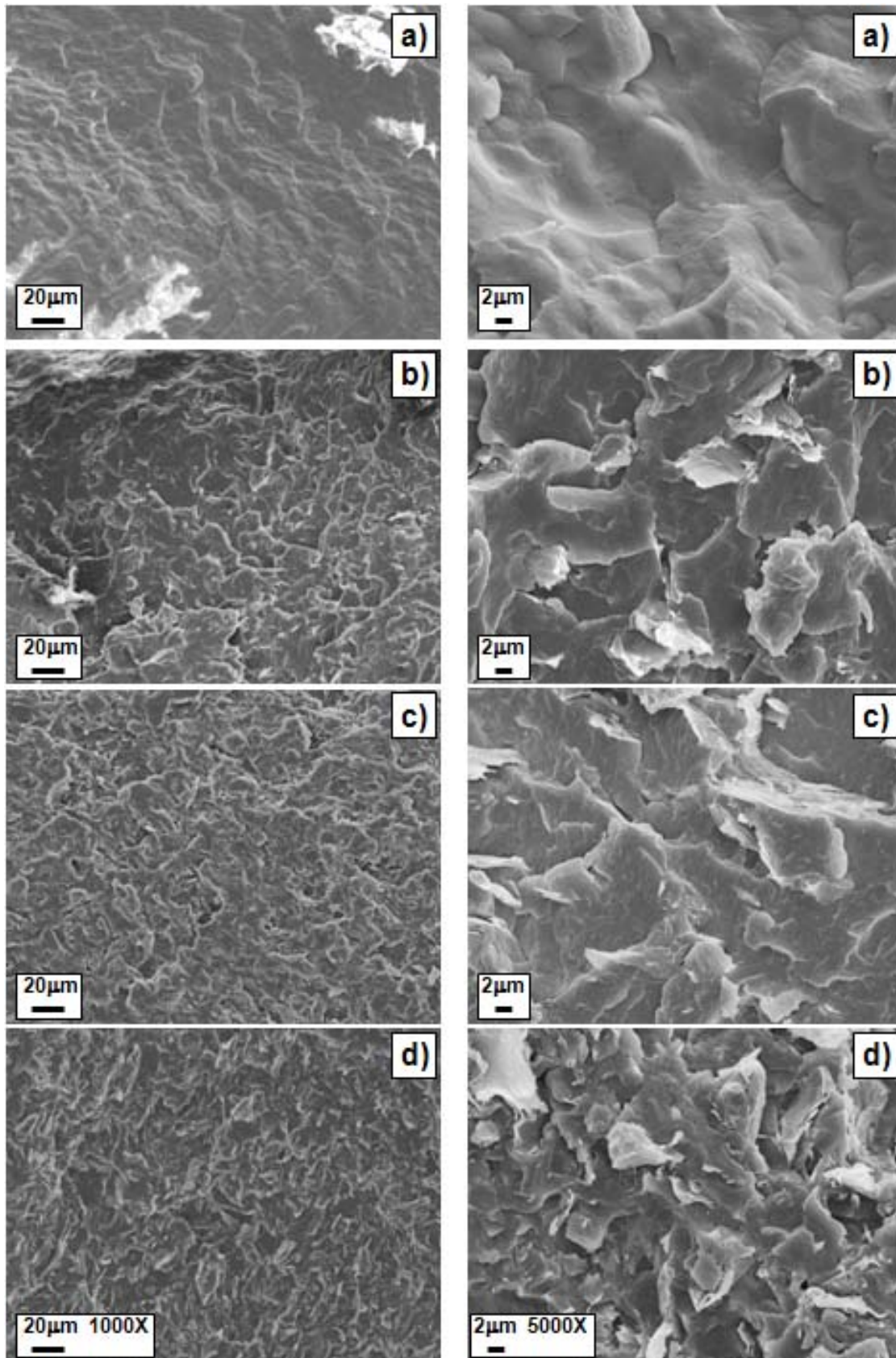


Figura 80. Micrografias SEM do PPC8-1,5 (a) e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 (a) e nanocompósitos (direita) com teores em torno de 5 % (b), 11 % (c) e 18% (d) de GNS.

Na Figura 81a, pode-se evidenciar que as nanolâminas de grafite estão bem distribuídas no nanocompósito PPC8-1,5_1,6%, enquanto que a Figura 81b procura mostrar estas nanolâminas de uma forma mais aproximada.

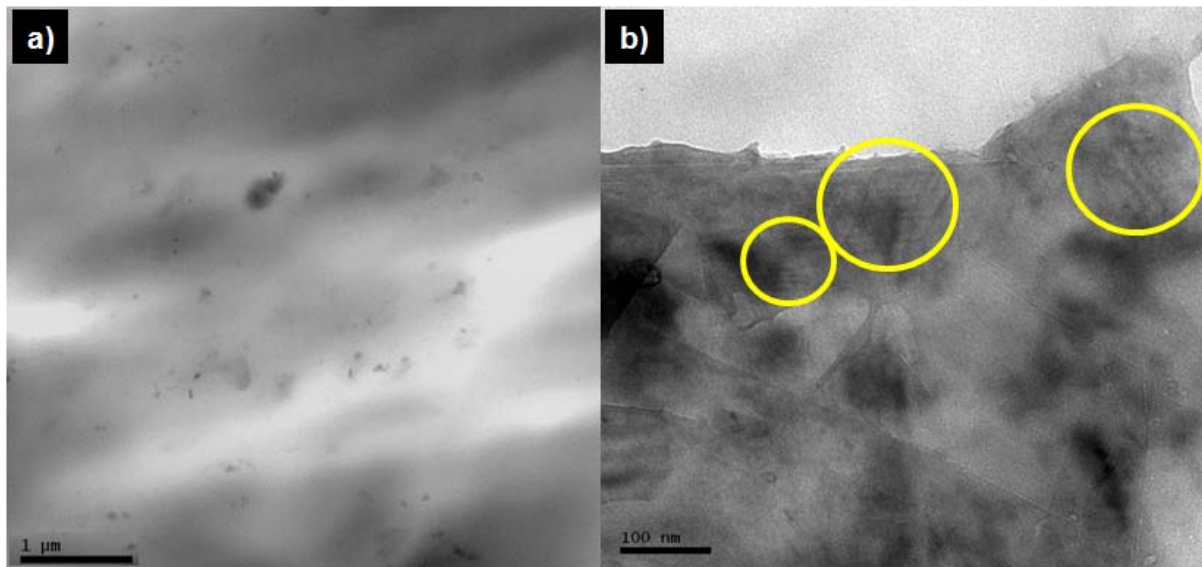


Figura 81. Imagens TEM do nanocompósito PPC8-1,5_1,6% em diferentes escalas (1 μm e 100 nm).

5.6.4 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica dos copolímeros e nanocompósitos com teores de carga até aproximadamente 5 % é praticamente nula a baixas frequências (Figura 82). À medida que se aumenta este teor para 10 a 13 %, apesar da condutividade continuar praticamente inexistente, já pode-se observar uma pequena alteração nas curvas, principalmente para os nanocompósitos com menores teores de 1-octeno. Entretanto, os copolímeros só apresentaram o comportamento de semiconductor quando a porcentagem adicionada de GNS foi cerca de 17 a 18 %. Percebe-se que nestas porcentagens a variação da condutividade com a mudança da frequência é bastante baixa, um comportamento típico de materiais condutores ou semicondutores ideais. Algumas anomalias nas extremidades das curvas (baixas e altas frequências) são típicas de amostras com pouca condutividade, isto ocorre devido à dificuldade da estabilização do equipamento no momento da medida.

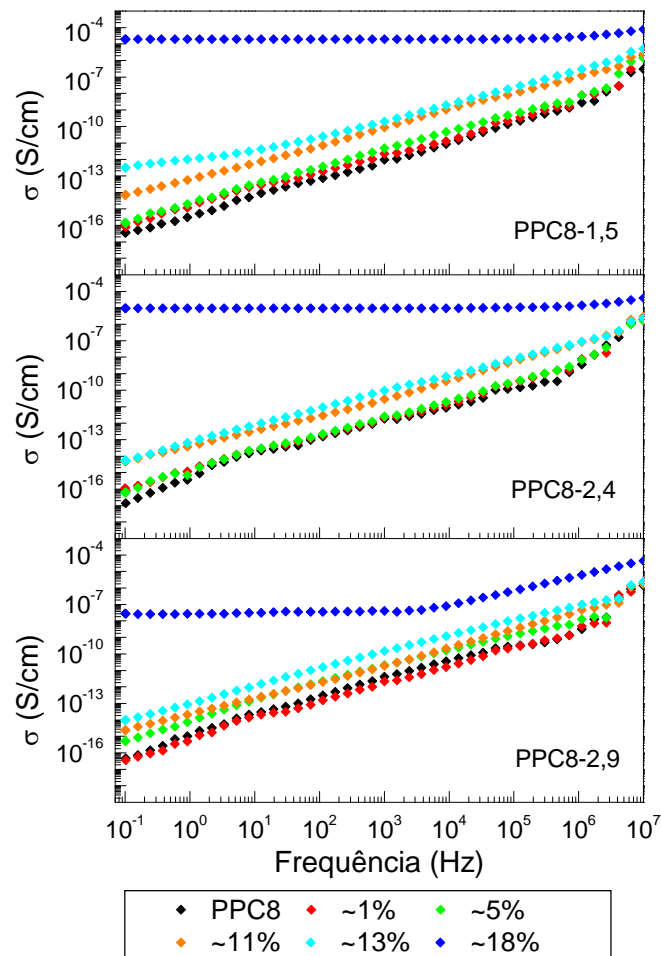


Figura 82. Condutividade dos nanocompósitos PPC8/GNS em função da frequência.

Para melhor visualização do papel das nanolâminas de grafite nos distintos nanocompósitos, plotou-se gráficos (Figura 83) dos valores de condutividade na frequência de 1 Hz dos nanocompósitos de polipropileno e de copolímeros poli(propileno-1-octeno). A principal diferença notada é que os nanocompósitos do homopolímero apresentaram-se mais condutores, uma vez que com um teor de 12,3 % já tornaram-se semicondutores ($1,4 \times 10^{-9}$ S/cm), enquanto que a condutividade dos copolímeros em torno desta porcentagem era entre $3,8 \times 10^{-14}$ e $5,6 \times 10^{-13}$ S/cm.

Acredita-se que a maior fase amorfa nos nanocompósitos de copolímeros e a heterogeneidade dos cristais possam dificultar o pré-contato das nanolâminas de grafite, ou seja, a formação da rede condutora, prejudicando, assim, a condutividade. Através das curvas dos valores de condutividade extraídos a 1 Hz (Figura 83), percebe-se uma ligeira tendência de aumento do limiar de percolação nas amostras à medida que adicionou-se e, posteriormente, aumentou-se a quantidade de 1-octeno. Tomando-se os valores máximos de condutividade, o aumento desta para os nanocompósitos PP/GNS, PPC8-1,5/GNS, PPC8-

2,4/GNS e PPC8-2,9/GNS foi de 10^{12} , 10^{11} , 10^{10} e 10^7 vezes, respectivamente. Os nanocompósitos PP/GNS apresentaram um provável limiar de percolação entre 8 e 10 % de GNS, enquanto que o valor estimado para PPC8-1,5/GNS é em torno de 12 a 14 %, já para PPC8-2,4/GNS e PPC8-2,9/GNS acredita-se entre 13 e 15 %.

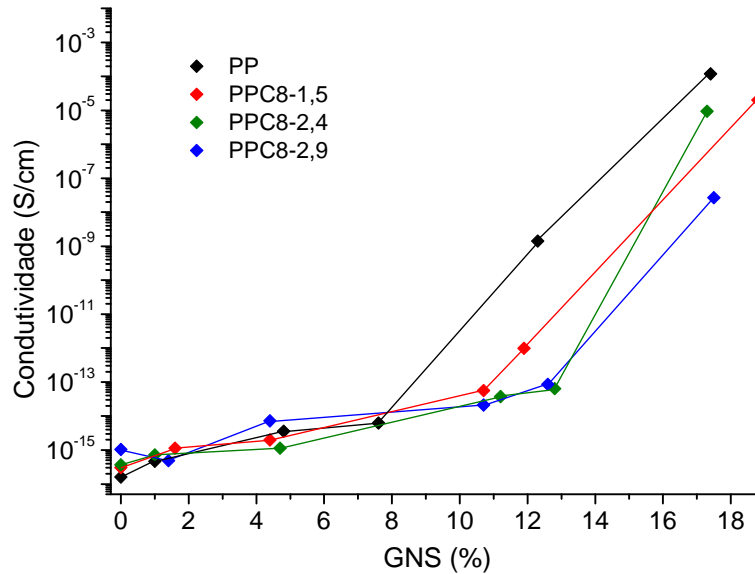


Figura 83. Variação da condutividade a 1 Hz dos nanocompósitos de PP e PPC8 em função do teor de GNS.

Kalaitzidou e colaboradores utilizaram distintas taxas de cristalização para confecção dos filmes dos nanocompósitos PP/GNS, obtidos por mistura no estado fundido.¹⁶¹ Assim, cristais maiores e mais perfeitos foram obtidos na cristalização lenta e cristais heterogêneos durante a cristalização rápida. As medidas de impedância mostraram que os filmes produzidos com taxa de cristalização lenta foram mais condutores. Os autores propuseram uma figura esquemática que apresenta uma maior dificuldade que cristais heterogêneos devem apresentar para formação de uma rede condutora (Figura 84).

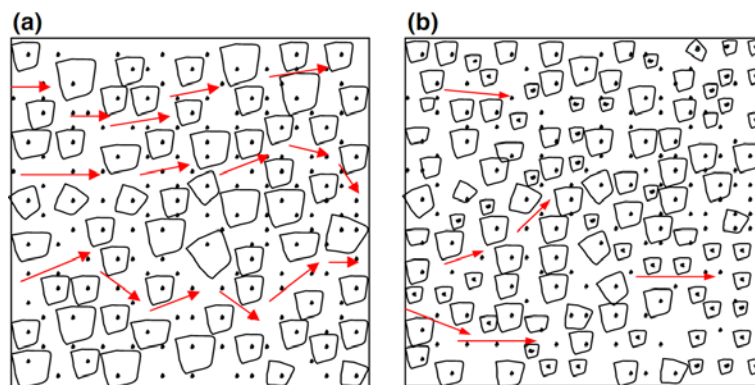


Figura 84. Figura esquemática ilustrando a formação da rede condutora com cristais maiores (a) e menores (b) de PP/GNS.¹⁶¹

5.7 ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E NANOCOMPÓSITOS

Nesta etapa do trabalho, resolveu-se fazer algumas investigações em relação à forma cristalina do homopolímero, dos copolímeros e dos seus respectivos nanocompósitos. Os estudos foram realizados mediante análises de WAXD e DSC e serão expostos na mesma ordem cronológica que suas sínteses foram apresentadas. Nas análises por calorimetria exploratória diferencial, os polímeros foram cristalizados em sete velocidades distintas (1, 3, 5, 10, 20, 30 e 40 °C/min) e fundidos todos na mesma taxa (20 °C/min). Enquanto que a análise de difração de raios X a altos ângulos foi realizada com polímeros cristalizados em quatro destas mesmas velocidades (1, 5, 20 e 40 °C/min).

5.7.1 Homopolímero e nanocompósitos

Foram investigados o homopolímero (PP) e dois nanocompósitos com distintos teores de nanolâminas de grafite (PP/GNS 2,0% e PP/GNS 12,3%).

5.7.1.1 Difração de raios X a altos ângulos

A Figura 85 apresenta os difratogramas de WAXD para o PP, PP/GNS 2,0% e PP/GNS 12,3% a diferentes velocidades de cristalização, após serem normalizados em relação à grafite e terem o halo amorfo subtraído. Observando as curvas de difração, nota-se que o PP parece cristalizar na forma monoclinica α (ângulos de difração a 14,1°; 16,9°; 18,5°; 21,1°; 21,8° e 25,8°), a mais estável cineticamente. Porém, a 20,1° também é possível observar um pico adicional correspondente à modificação ortorrômbica γ (plano 117), a qual é mais estável termodinamicamente.¹⁸³ Na verdade, o polimorfo γ apresenta ainda os picos a 13,84° (111); 15,0° (113); 16,8° (008); 21,2° (202) e 21,9° (026), porém, a proximidade destes com os relatados anteriormente impossibilita a visualização de forma clara. Dependendo das condições de cristalização, massa molar e conteúdo de defeitos estruturais (estereo e regioerros), esta modificação habitualmente pode aparecer em polipropileno produzido através de catalisadores metallocênicos.²⁰⁵ Taxas rápidas de cristalização favorecem o polimorfo α , enquanto que o polimorfo γ é favorecido em taxas lentas. Nos difratogramas anteriores, este pico não foi observado pelo fato de que a velocidade de esfriamento utilizada para confecção dos filmes foi de 80 °C/min, favorecendo, assim, a formação dos cristais cineticamente mais estáveis (cristais α). Na Figura 85 observa-se que a intensidade do pico a 20,1° aumenta a baixas velocidades de cristalização, pois cristais γ necessitam de um maior tempo para se formarem. Em relação aos difratogramas dos nanocompósitos, percebe-se o

mesmo comportamento, porém, com a grande diferença deste pico tornar-se mais intenso que o obtido para o homopolímero. O pico a $26,5^\circ$ refere-se às nanolâminas de grafite, conforme mencionado anteriormente.

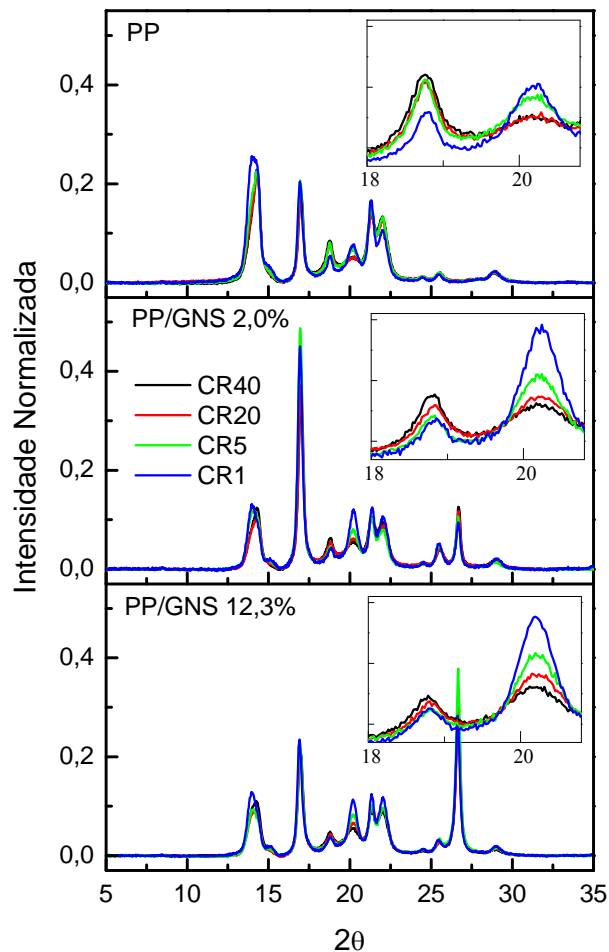


Figura 85. Difratoграмas de raios X do PP, PP/GNS 2,0% e PP/GNS 12,3% cristalizados nas velocidades indicadas.

Apesar de ambos polimorfos apresentarem picos praticamente na mesma região, para cada uma das formas existe um pico característico: $18,5^\circ$ para cristais α e $20,1^\circ$ para cristais γ . Calculando-se a relação entre eles e multiplicando pela cristalinidade total, tem-se o teor de cada fase cristalina no material.¹⁷³ Os valores da cristalinidade total e dos conteúdos nas diferentes formas cristalinas estão representados na Figura 86. Claramente, percebe-se a variação das formas cristalinas α e γ conforme a velocidade de resfriamento é alterada. Os nanocompósitos não alteram a cristalinidade global ($\alpha + \gamma$) nas velocidades de cristalização aqui empregadas, no entanto, o aumento da porcentagem da forma γ é muito maior do que no

homopolímero em todas as velocidades cristalização. Provando-se, assim, que as nanolâminas de grafite auxiliam a formação dos cristais γ .

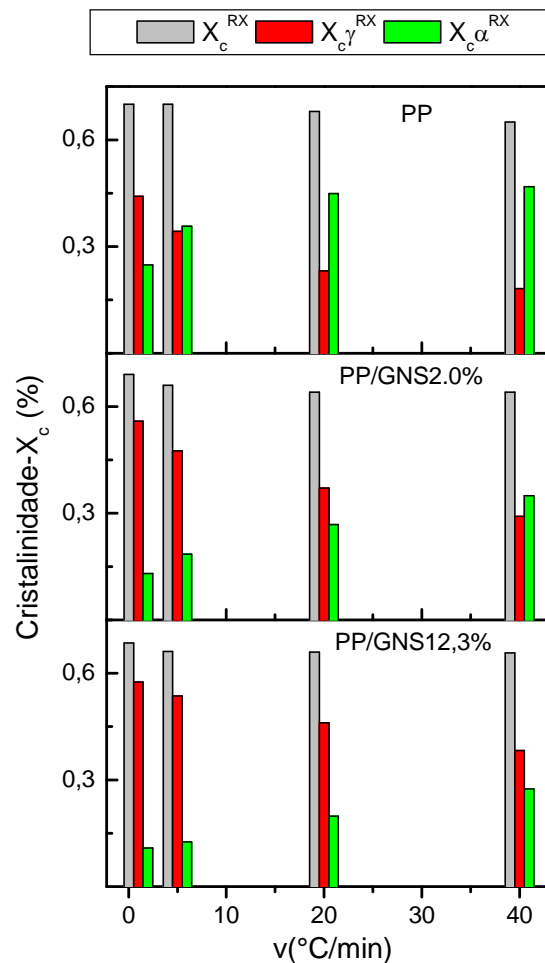


Figura 86. Cristalinidade global (cinza), conteúdo da forma α (verde) e da forma γ (vermelho) do PP e seus nanocompósitos a distintas velocidades de cristalização.

5.7.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

Primeiramente, analisou-se as curvas de cristalização dos polímeros citados acima, as quais encontram-se na Figura 87. Devido ao menor tempo para a formação dos cristais, de imediato é possível notar a diminuição da temperatura de cristalização à medida que se aumenta a velocidade de resfriamento. Também se observa o poder de nucleação de GNS através do aumento da T_c , conforme mencionado anteriormente (item 5.4.2). Vale ressaltar que o tamanho do pico não se refere a um polímero menos ou mais cristalino, pois se deve levar em consideração que as análises foram realizadas a distintas velocidades e, uma vez que $W = J/s$, isto acarretará diretamente no tamanho do pico.

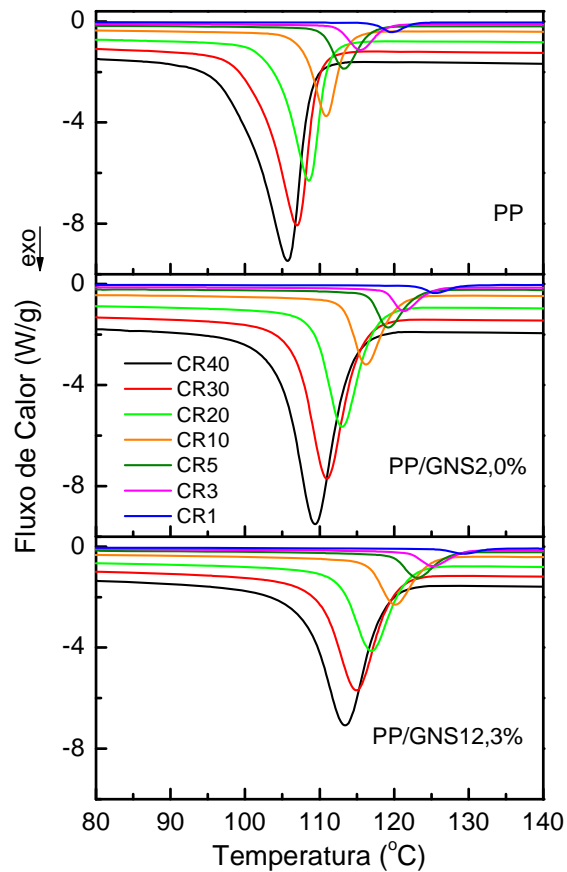


Figura 87. Curvas de cristalização a partir do estado fundido nas velocidades indicadas do PP e nanocompósitos.

Finalmente, estudou-se o comportamento destes polímeros durante a fusão dos cristais formados a diferentes velocidades. É importante salientar que a taxa de aquecimento sempre foi mantida a 20 °C/min para todos os polímeros, a fim de realizar uma melhor comparação. Uma vez que menores velocidades de resfriamento deslocaram a T_c para maiores temperaturas, durante a fusão será necessária uma maior temperatura para fundir os cristais, aumentando também a T_m . Para velocidades lentas de cristalização, aparece na curva de fusão um ombro na zona de menor temperatura, o qual corresponde aos cristais γ , identificados anteriormente mediante WAXD. O pico que aparece à mais alta temperatura corresponde aos cristais monoclinicos α . A largura deste pico é maior a velocidades altas devido a uma maior heterogeneidade de tamanhos de cristais, além da presença encoberta de forma γ . Por outro lado, em velocidades lentas o pico de fusão se estreita como consequência de uma maior homogeneidade e perfeição dos cristais α , por terem tido maior tempo de cristalizar, assim, os cristais γ passam a ser observados. Devido ao fato dos cristais γ serem termodinamicamente mais estáveis, acabam levando mais tempo para cristalizar (T_c menor) e, conseqüentemente,

durante o aquecimento irão fundir antes (T_m menor). Conforme já evidenciado na análise de WAXD, o incremento de GNS favorece nitidamente a formação dos cristais γ , uma vez que, conforme se aumenta o teor das nanolâminas, o pico referente à $T_m \gamma$ (temperatura menor) fica cada vez mais definido e mais intenso.

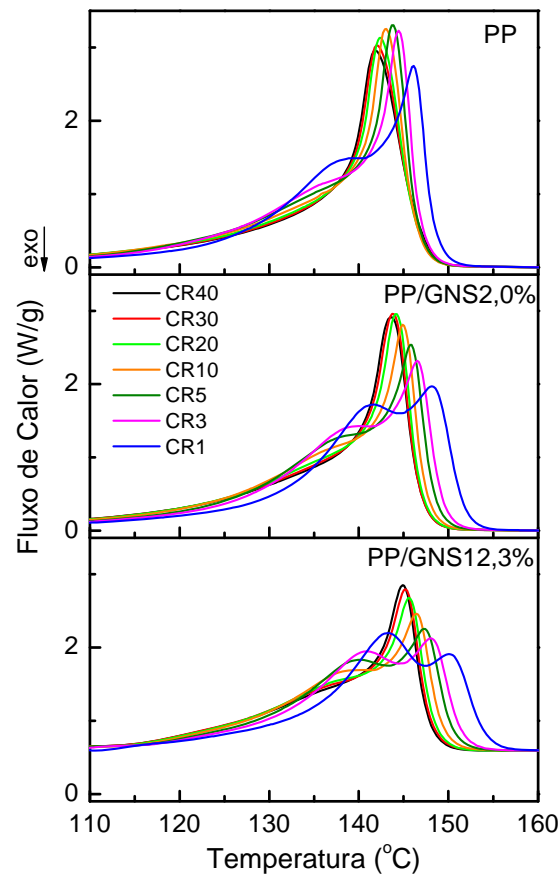


Figura 88. Curvas de fusão do PP e nanocompósitos após suas cristalizações nas velocidades indicadas.

A dependência das temperaturas de cristalização e fusão com a velocidade de cristalização está mais bem ilustrada na Figura 89. Na parte superior desta, a comparação entre o PP e os nanocompósitos mostra nitidamente que a adição de GNS favorece uma cristalização de forma mais rápida, ou seja, em temperaturas mais elevadas. Evidencia-se também que as T_c s diminuem com maiores velocidades de resfriamento. Na parte inferior da figura, apresenta-se os valores de $T_m \alpha$ e a $T_m \gamma$. Em baixas velocidades de cristalização detecta-se facilmente as temperaturas de fusão de cada uma das formas cristalinas. Tanto a $T_m \alpha$ quanto a $T_m \gamma$ dos nanocompósitos aumentam em todas as velocidades.

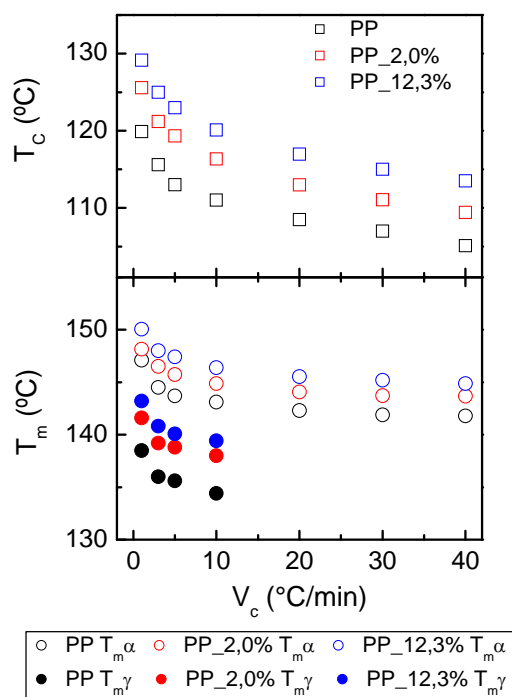


Figura 89. Dependência da T_c (parte superior) e das T_m s α e γ (parte inferior) com a velocidade de cristalização para o PP e nanocompósitos.

Na Figura 90, compara-se os resultados obtidos para cristalinidade global mediante DSC e WAXD para todas as amostras descritas anteriormente. No DSC, a cristalinidade é calculada através da determinação da área abaixo da curva de fusão. Os valores assim determinados refletem o conteúdo total de cristalinidade, sendo muito difícil determinar separadamente o conteúdo de cada forma. Em velocidades lentas, os cristais se formam mais perfeitamente, e então, a cristalinidade tem um pequeno aumento. Ao observar a X_c dos nanocompósitos, parece existir uma diminuição desta com o conteúdo de GNS. Porém, acredita-se que este fato foi isolado para estas amostras, uma vez que na Tabela 8, onde são relatados valores de X_c para polímeros com diversos teores de GNS, percebe-se que não existem alterações significativas destes valores. Quando a X_c foi obtida pelo WAXD, não foi constatado esta tendência. Além disso, com esta técnica observa-se claramente que os resultados de cristalinidade são maiores em relação aos obtidos pelo DSC. De certa forma é esperado que a cristalinidade determinada por raios X seja mais elevada, uma vez que estas amostras estiveram por certo tempo (mais de dois dias) em repouso. Este processo pode favorecer a formação de pequenos cristais que contribuem com a cristalinidade, os quais não têm tempo de se organizarem quando a velocidade de cristalização é rápida e a determinação da X_c é instantânea, como é o caso do DSC.

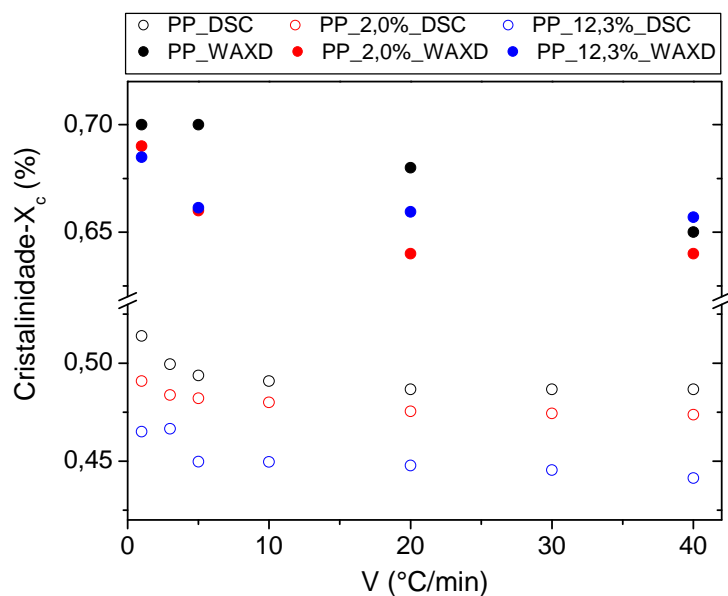


Figura 90. Cristalinidade global obtida mediante DSC e WAXD de todas as amostras.

5.7.2 Homopolímero e copolímeros

Nesta etapa, foram investigados os comportamentos do homopolímero (PP) e dois copolímeros com distintos teores de 1-octeno (PPC8-1,5 e PPC8-2,9).

5.7.2.1 Difração de raios X a altos ângulos

A Figura 91 apresenta os resultados de WAXD, difratogramas e cristalinidades, obtidos para o PP e seus copolímeros PPC8-1,5 e PPC8-2,9. Como observado nos difratogramas do homopolímero, os copolímeros também apresentam ambas as formas cristalinas α e γ , uma vez que os picos em $18,5^\circ$ e $20,1^\circ$ podem ser facilmente observados. A dependência da velocidade é a esperada, ou seja, a forma γ é favorecida a velocidades lentas de cristalização. A modificação que o comonômero 1-octeno causa no polímero pode ser facilmente notada através da diminuição da cristalinidade global. Além disso, o aumento de 1-octeno também diminui o conteúdo da fase cristalina γ em todas as velocidades.

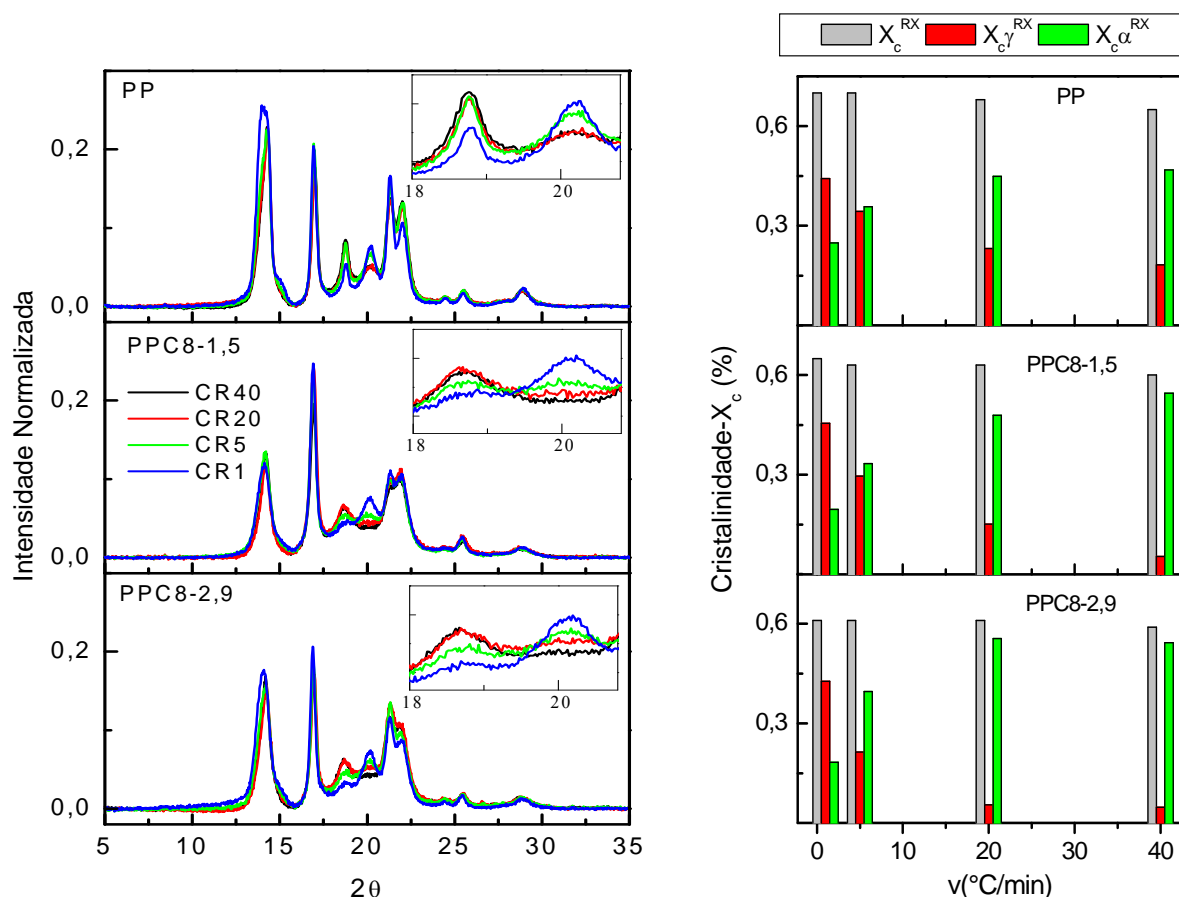


Figura 91. Esquerda- Difrátogramas de raios X para PP, PPC8-1,5 e PPC8-2,9. Direita- Cristalinidade global, conteúdo da forma α e da forma γ para os três polímeros.

5.7.2.2 Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de cristalização e fusão obtidas a distintas velocidades estão expostas na Figura 92. Nas curvas de cristalização, percebe-se o deslocamento típico para maiores valores de T_c à medida que a velocidade de resfriamento é diminuída, uma vez que isto favorece a formação de cristais maiores e mais perfeitos. Também se evidencia a diminuição da T_c dos copolímeros em relação ao PP. Já nas curvas de fusão, pode-se observar que enquanto o PP apresenta o ombro típico de cristais γ em todas as velocidades, os copolímeros só apresentam este ombro mais definido nas velocidades de resfriamento de 1 e 3 °C/min. Fato este que corrobora os resultados obtidos no WAXD, os quais mostraram que os copolímeros apresentam menores conteúdos da fase cristalina γ .

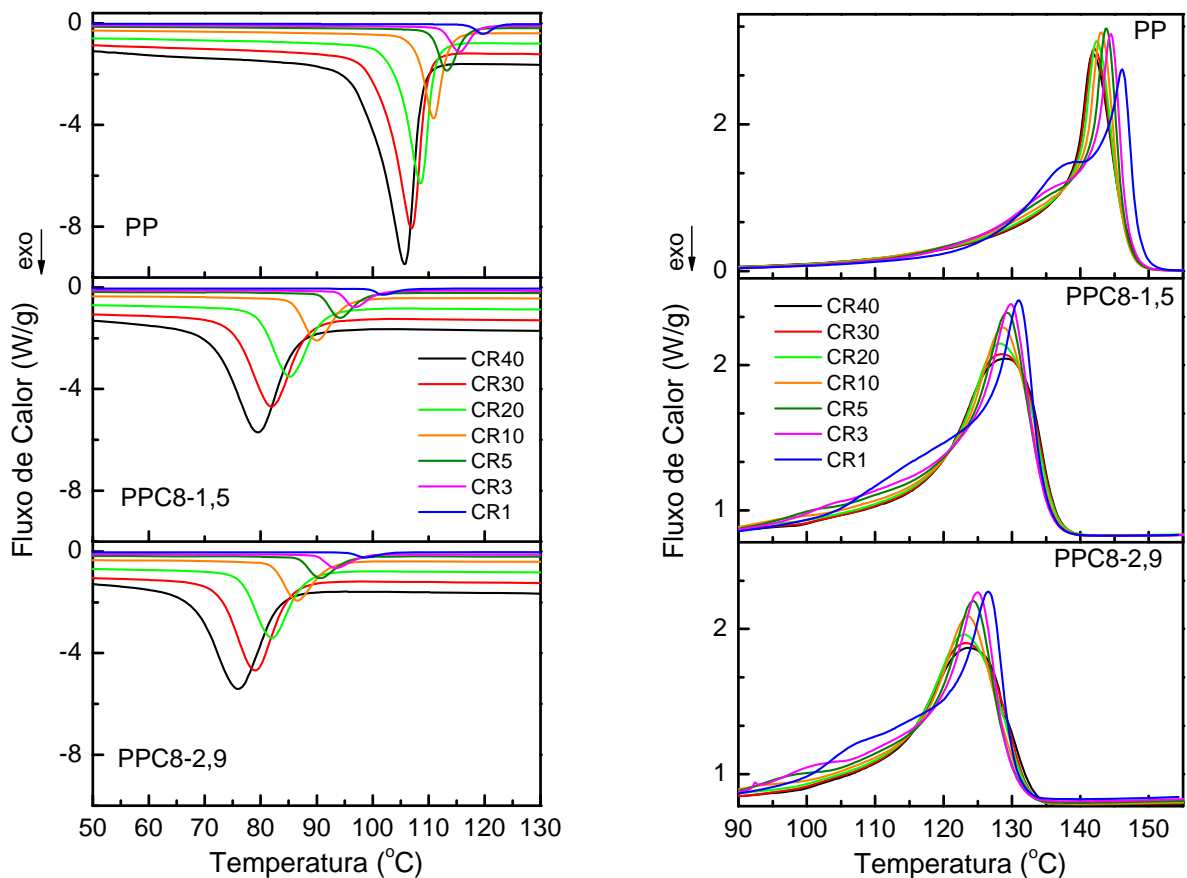


Figura 92. Curvas de cristalização e de fusão dos polímeros PP, PPC8-1,5 e PPC8-2,9 cristalizados nas velocidades indicadas.

Na parte superior da Figura 93, evidencia-se a diminuição da temperatura de cristalização nos copolímeros. Já na sua parte inferior, a Figura 92 mostra que os copolímeros apresentam temperaturas de fusão para ambas as formas cristalinas inferiores às do PP, sendo as diferenças entre as T_{ms} γ mais acentuadas. A Figura 94 mostra que em todas as velocidades a cristalinidade global diminui com o conteúdo de comonômero nas duas análises em que ela foi determinada (DSC e WAXD).

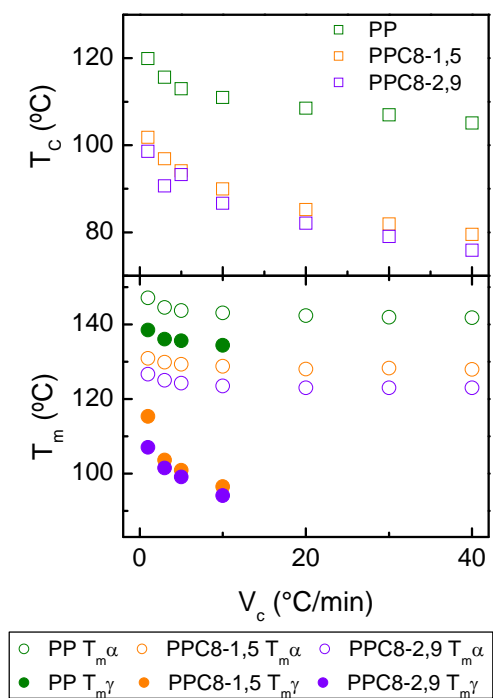


Figura 93. Dependência da T_c (parte superior) e das $T_{m\alpha}$ e $T_{m\gamma}$ (parte inferior) com a velocidade de cristalização do PP e copolímeros.

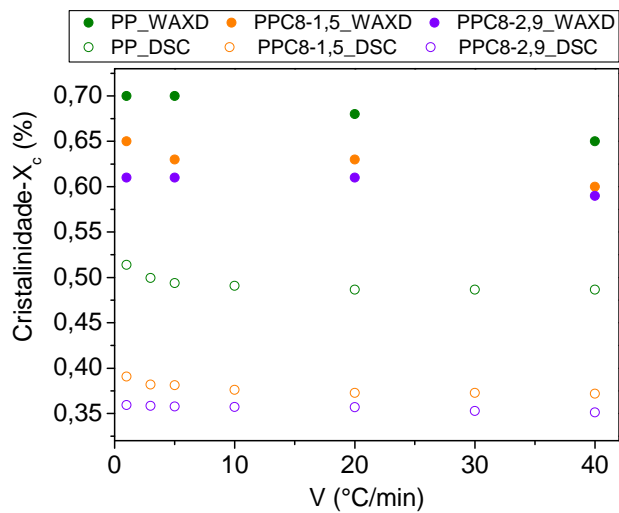


Figura 94. Cristalinidade global obtida mediante DSC e WAXD das amostras PP, PPC8-1,5 e PPC8-2,9.

5.7.2.3 Microscopia Ótica

Quando a cristalização de poliolefinas ocorre a partir do estado fundido, as esferulitas são as organizações cristalinas mais comumente observadas. Estas esferulitas são estruturas cujo diâmetro varia entre 0,5 a 100 μm , dependendo da estrutura do polímero^{206,207}. São formadas por múltiplas lamelas que começam a crescer a partir de um ponto central (núcleo) e ramificam-se ao longo de seu crescimento. Geralmente, quando analisadas com microscópio ótico, a presença de uma cruz de Malta pode ser visualizada no centro das esferulitas. O espaço entre as lamelas é preenchido por cadeias interligadas e pelas fases amorfas dos polímeros. Utilizando a microscopia ótica com luz polarizada é possível visualizar as esferulitas.

Dependendo das condições de cristalização (tempo e pressão), composição molecular, massa molar e presença de agentes nucleantes, para o PP destacam-se as estruturas cristalinas monoclinica α , hexagonal β e ortorrômbica γ .^{5,208} A estabilidade destas estruturas vai depender de suas energias livres e, conseqüentemente, a mais estável será aquela que apresentar a menor energia. Os fatores termodinâmicos e cinéticos regulam a ocorrência de uma ou outra estrutura, sendo a forma monoclinica α a mais estável cineticamente, aparecendo comumente nos homopolímeros sob as condições habituais de processamento. Conforme já descrito anteriormente, a estrutura cristalina ortorrômbica γ pode ser mais facilmente evidenciada em PP sintetizados com catalisadores metalocênicos. Já a estrutura hexagonal β pode ser observada quando se adiciona agentes nucleantes em PP produzidos através de catalisadores Ziegler-Natta²⁰⁹.

A Figura 95 apresenta fotografias típicas dos dois tipos de fase cristalina encontrados neste trabalho (α e γ) e também a imagem esquemática de uma esferulita. Percebe-se que no cristal do tipo α a morfologia apresenta-se mais lisa e homogênea, enquanto que os cristais γ possuem uma estrutura mais ramificada.

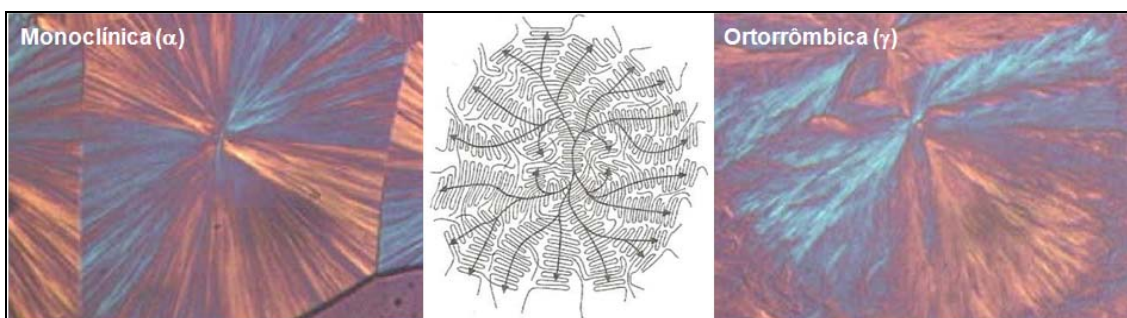


Figura 95. Micrografias das esferulitas com estrutura cristalina α e γ e imagem esquemática de uma esferulita, adaptado de Majada.²¹⁰

A Figura 96 apresenta as imagens obtidas através da microscopia ótica para o PP e PPC8-2,9 cristalizadas na velocidade de 1 °C/min.

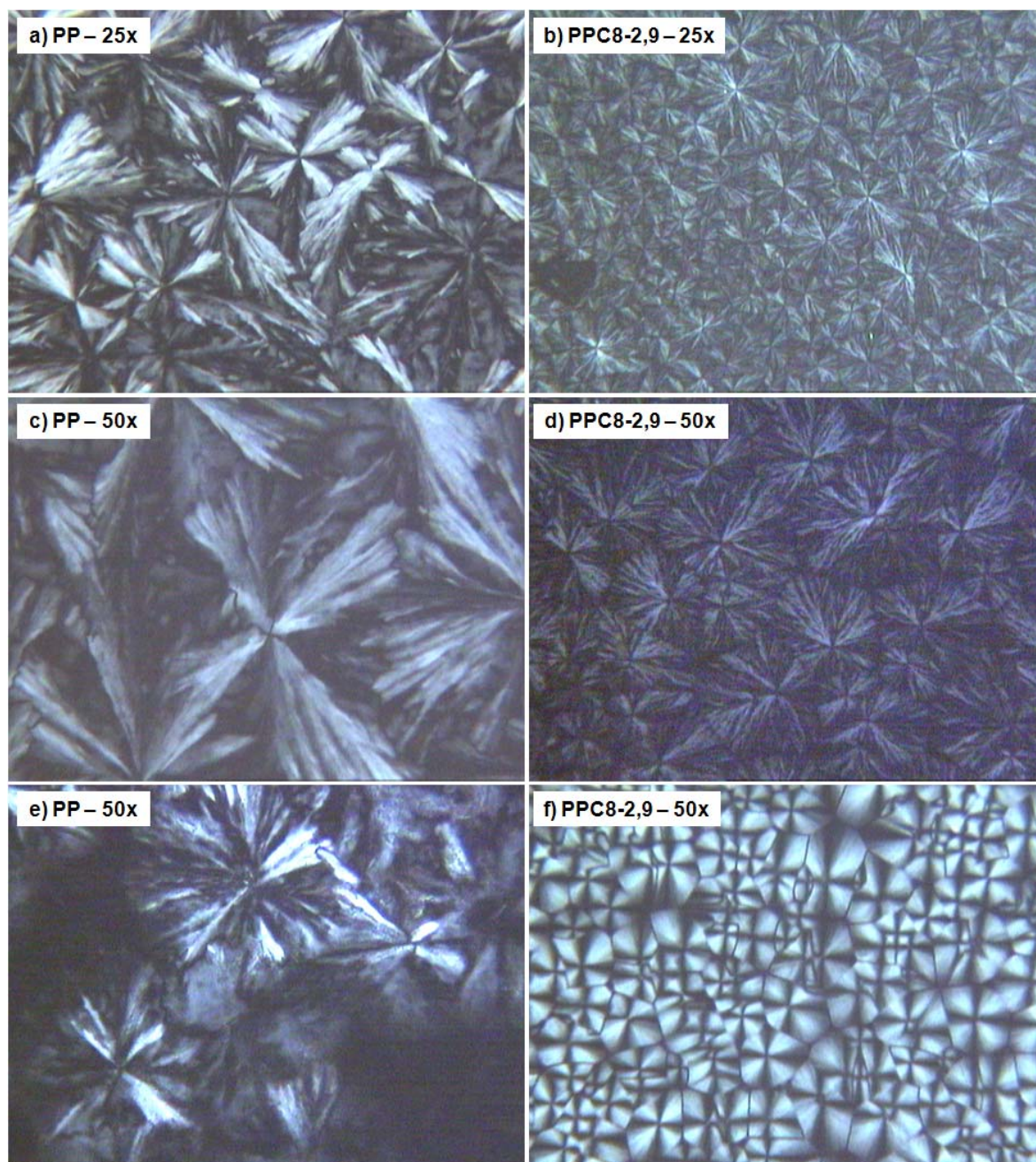


Figura 96. Micrografia ótica do PP e PPC8-2,9 nos aumentos de 25x (largura total da fotografia 432 μm) e 50x (largura total da fotografia 216 μm).

Nesta taxa de cristalização, primeiramente formam-se os cristais α e, em seguida, ocorre o aparecimento dos cristais γ , os quais se formam até mesmo sobre a estrutura cristalina α . Assim, a maioria das esferulitas observadas é do tipo γ , as quais são ramificadas e mais abertas, conforme observa-se nas micrografias da Figura 96a-d. Além disso, fica evidente que o copolímero apresenta esferulitas menores do que o homopolímero. Apesar da grande maioria dos cristais serem do tipo ortorrômbico γ , também foi possível encontrar alguns cristais do tipo monoclinico α . A Figura 96e apresenta a micrografia de uma esferulita do tipo α encontrada no PP, a qual é radial e mais fechada. Já no copolímero pode-se encontrar uma região cristalina puramente monoclinica α (Figura 96f), a qual apresenta esferulitas com morfologia mais lisa. Os cristais do tipo α também são significativamente menores para o copolímero. Em todas as micrografias, é possível observar o núcleo de onde começam a crescer as lamelas e a cruz de Malta, especialmente na fase cristalina α do PPC8-2,9.

5.7.3 Copolímeros e nanocompósitos

As amostras estudadas foram PPC8-1,5, PPC8-1,5_1,6%, PPC8-1,5_11,9%, PPC8-2,9, PPC8-2,9_1,4% e PPC8-2,9_12,6%.

5.7.3.1 Difração de raios X a altos ângulos

A Figura 97 apresenta os difratogramas obtidos para os copolímeros e seus nanocompósitos em diferentes velocidades de cristalização. Mesmo que os copolímeros contenham menor conteúdo de fase cristalina γ , o comportamento observado foi igual ao do PP, ou seja, os nanocompósitos apresentaram um aumento significativo no teor de cristais γ (pico 20,1°) em todas as velocidades.

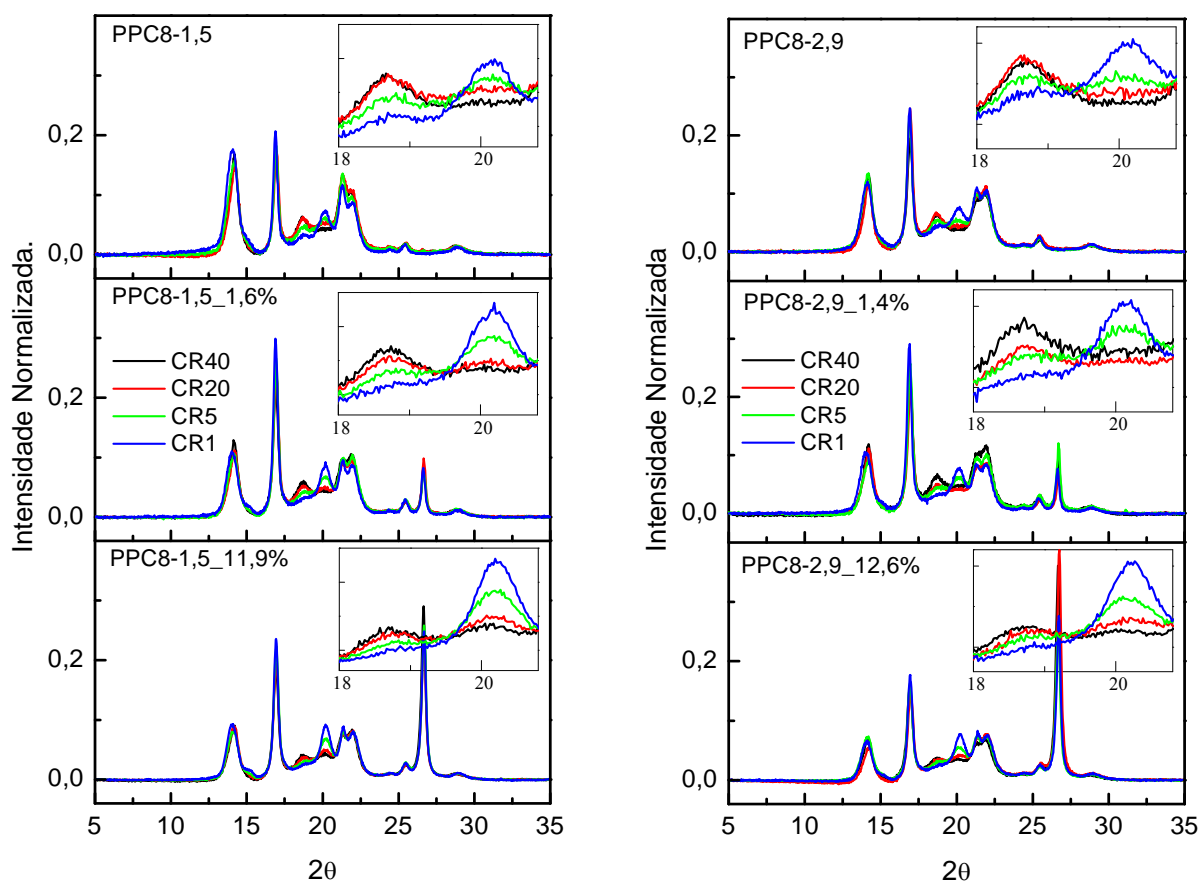


Figura 97. Difratomogramas de raios X obtidos para PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e para PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) cristalizados a distintas velocidades.

O aumento deste conteúdo de cristais γ em relação à adição de GNS ou à velocidade de cristalização pode ser visualizado na Figura 98, a qual apresenta os valores da cristalinidade total e de cada conteúdo de fase cristalina. Apesar das variações na cristalinidade total não serem muito significativas, é interessante observar que os nanocompósitos do polímero menos amorfo (PPC8-1,5) apresentaram maiores quantidades de cristais γ em todas as velocidades. Além disso, ao comparar-se os resultados obtidos com PP e PP/GNS (Figura 86), percebe-se que na velocidade de cristalização de 20 °C/min todos estes polímeros já apresentavam maiores conteúdos de cristais γ , enquanto que para os copolímeros apenas o PPC8-1,5_11,9% apresentou este comportamento nesta velocidade. Estes fatos mostram que, mesmo que o GNS favoreça a formação da fase cristalina ortorrômbica γ , a microestrutura do polímero continua regendo estas alterações.

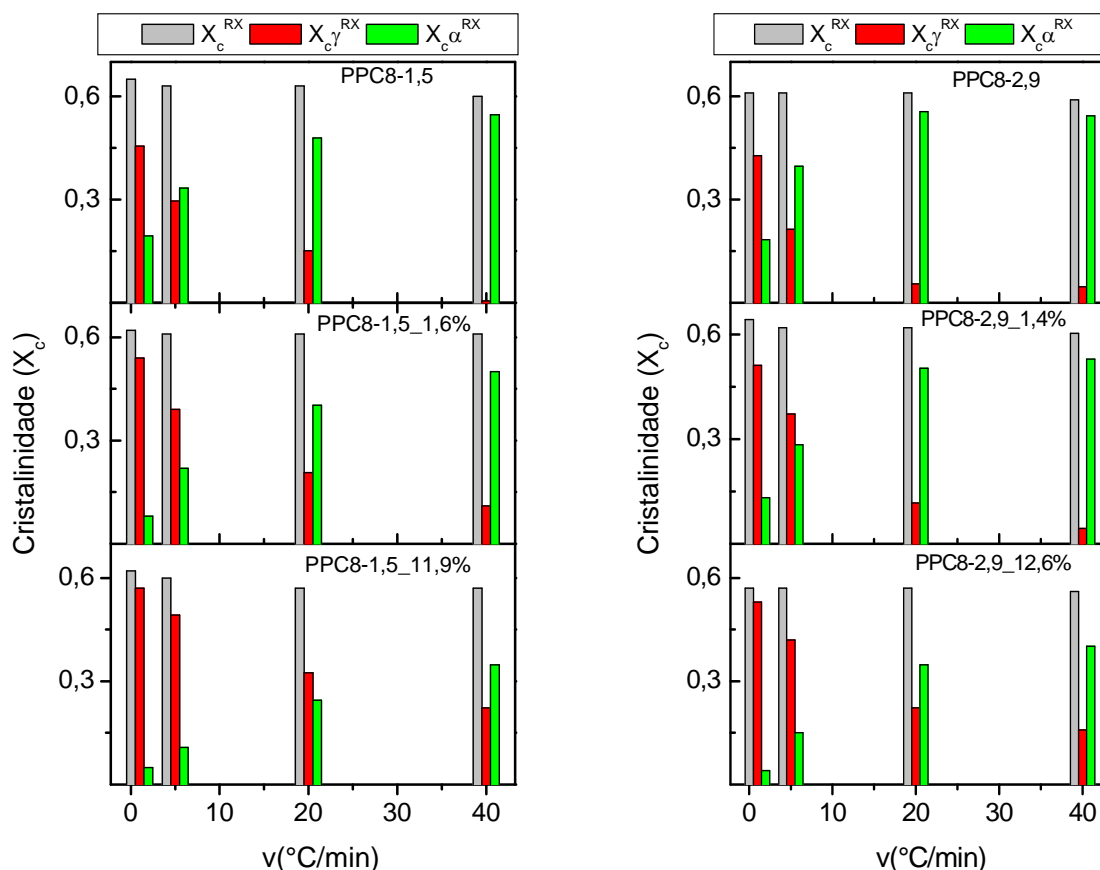


Figura 98. Cristalinidade global (cinza) e conteúdos das formas α (verde) e γ (vermelho) do PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) a distintas velocidades de cristalização.

5.7.3.2 Calorimetria exploratória diferencial

As Figura 99 e Figura 100 apresentam, respectivamente, as curvas de cristalização e fusão para os copolímeros e nanocompósitos. O poder de nucleação que a GNS fornece à matriz polimérica pode ser facilmente evidenciado através do aumento da T_c em todas as velocidades de cristalização, enquanto que nas curvas de fusão, a adição de GNS permite uma melhor visualização das duas fases cristalinas contidas nos polímeros. Vale ressaltar que, apesar das curvas dos nanocompósitos de PPC8-2,9 mostrarem com mais definição a fase cristalina γ (pico de menor temperatura), já foi constatado anteriormente que estes polímeros contêm menor conteúdo destes cristais.

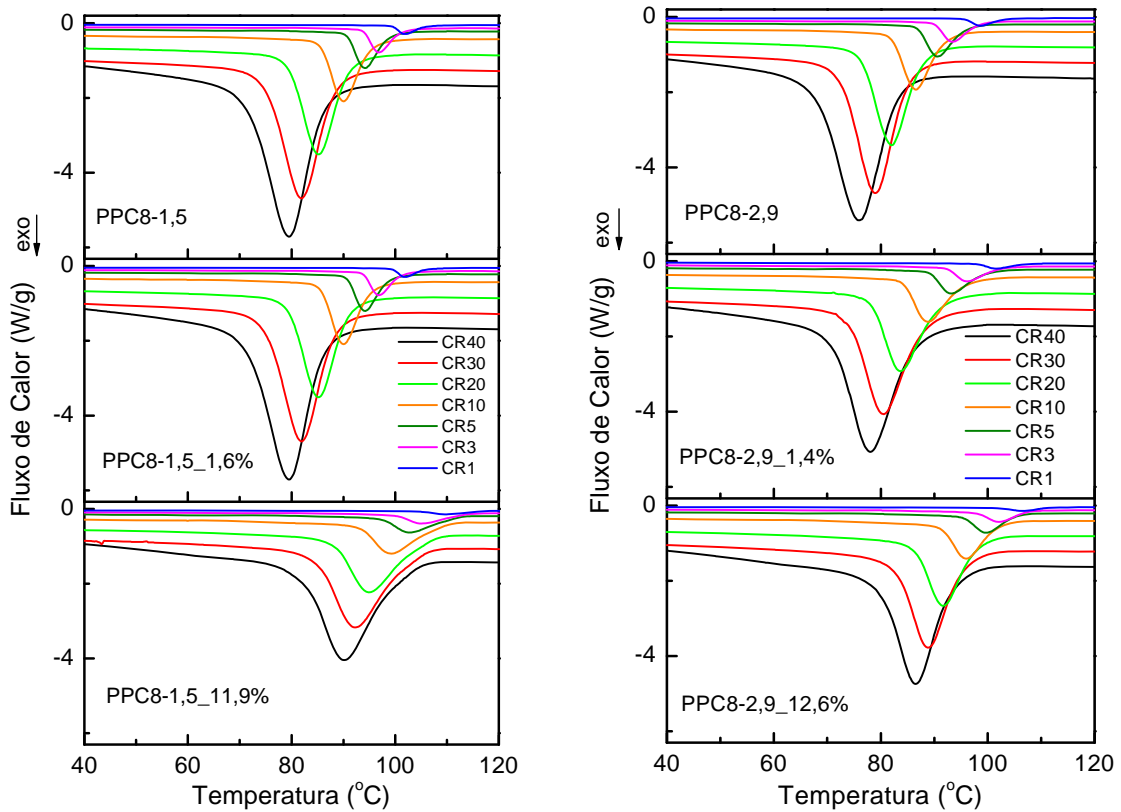


Figura 99. Curvas de cristalização do PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) a distintas velocidades.

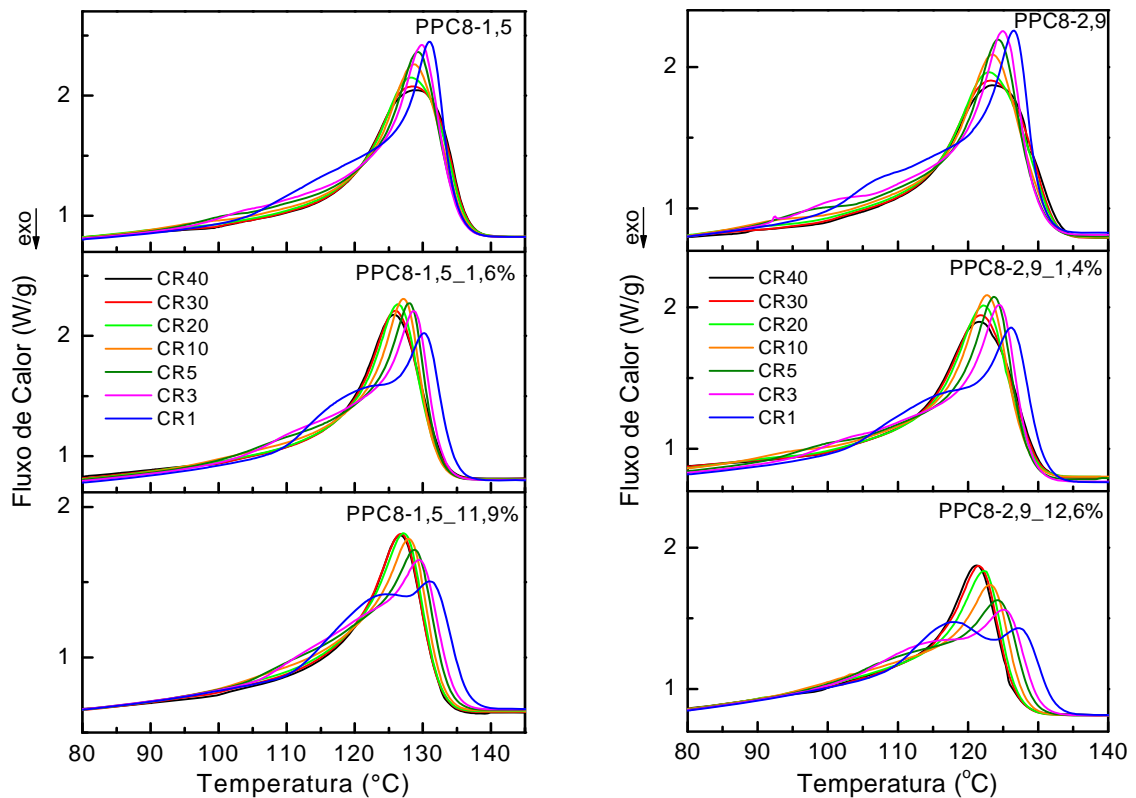


Figura 100. Curvas de fusão do PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita) depois de cristalizados em distintas velocidades.

Na Figura 101 estão expostos os valores de T_c , $T_m \alpha$ e $T_m \gamma$ destes polímeros. Para ambas as matrizes, a T_c aumenta em menores velocidades e com maiores porcentagens de GNS. Em relação às temperaturas de fusão, podem-se separar dois comportamentos distintos para cada fase cristalina. Primeiramente, a $T_m \alpha$ não apresentou tendências notáveis com a adição de GNS e aumentou a menores velocidades de resfriamento. Por outro lado, a $T_m \gamma$ apresentou aumentos significativos com a adição de GNS, além de uma resposta mais evidente quando as velocidades foram alteradas.

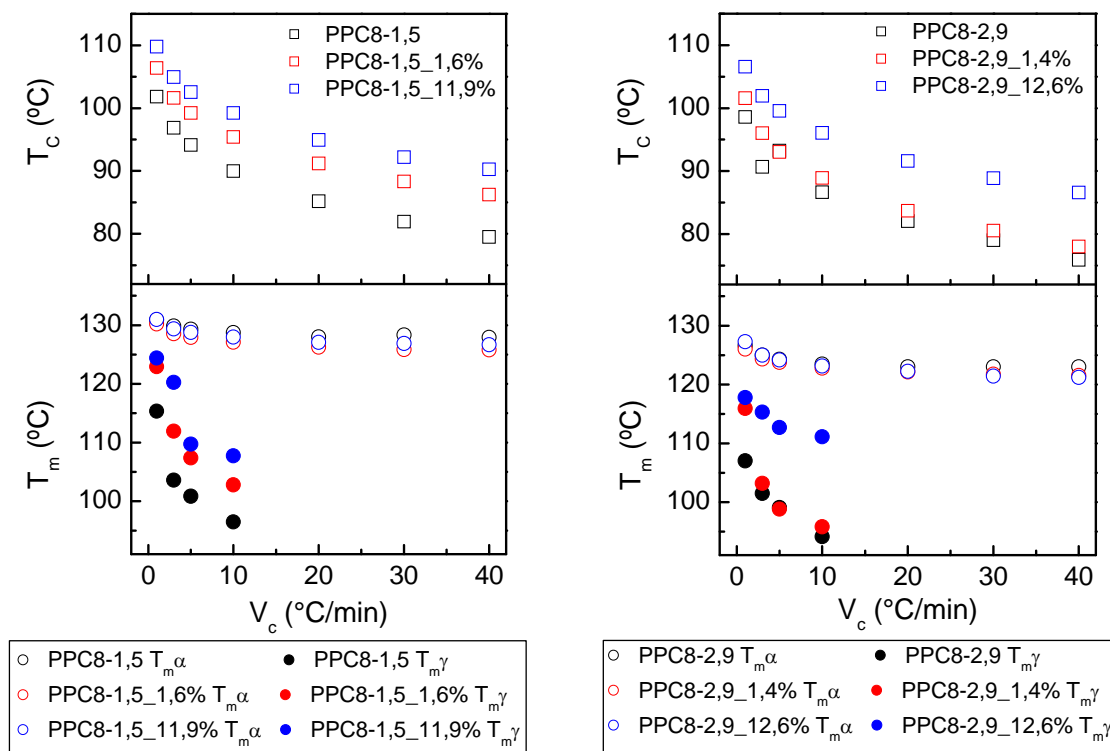


Figura 101. Dependência da T_c (parte superior) e das T_m s α e γ (parte inferior) com a velocidade de cristalização para o PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita).

As cristalinidades obtidas por WAXD e DSC (Figura 102) podem dar indícios de que a adição de GNS diminui ligeiramente a cristalinidade global dos polímeros. Entretanto, esta afirmação não pode ser totalmente assegurada, uma vez que em várias partes do gráfico parece não existir uma tendência clara, fato que já havia sido constatado na seção da síntese e caracterização destes materiais (item 5.6.1).

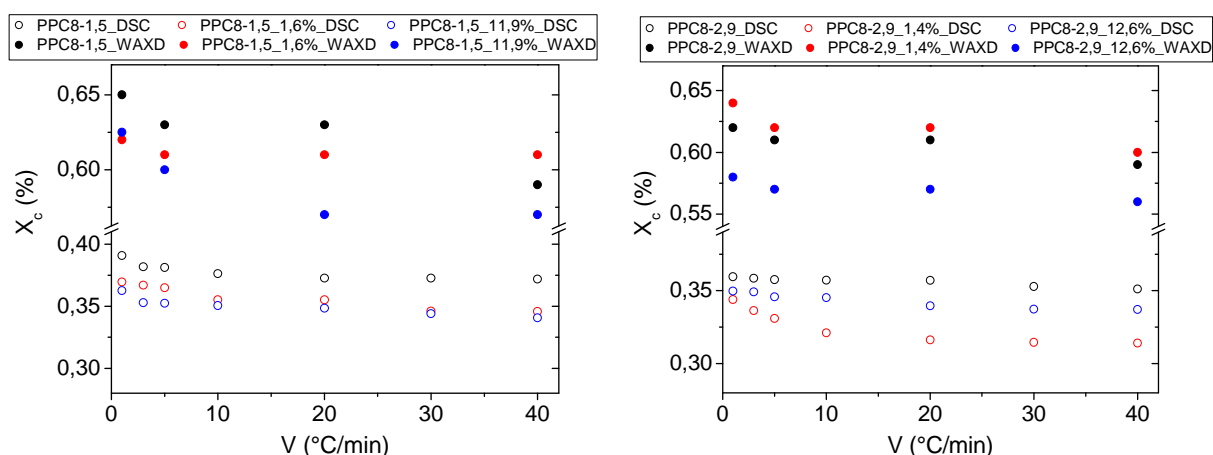


Figura 102. Cristalinidade global obtida mediante DSC e WAXD dos polímeros PPC8-1,5 e nanocompósitos (esquerda) e PPC8-2,9 e nanocompósitos (direita).

5.7.3.3 Microscopia ótica durante a cristalização isotérmica

Utilizando a microscopia ótica investigou-se como o copolímero PPC8-1,5 e o seu nanocompósito PPC8-1,5_4,4% cristalizam com o passar do tempo. Adotou-se um copolímero por apresentar menos cristais γ que o PP. E entre os copolímeros, optou-se por aquele que tinha a menor quantidade de 1-octeno, apresentando, assim, cristais maiores que poderiam facilitar sua visualização. A metodologia empregada foi a cristalização isotérmica, a qual consiste em deixar as amostras em uma temperatura em que elas sejam capazes de cristalizar, ou seja, uma temperatura entre a T_c e a T_m . Na Figura 103, que apresenta os termogramas dos polímeros mencionados, percebe-se que na temperatura de 112 °C ambos os polímeros estão totalmente fundidos. Assim, optou-se por deixar os polímeros nesta temperatura e obter micrografias a cada 2 minutos, conforme mostra a Figura 104.

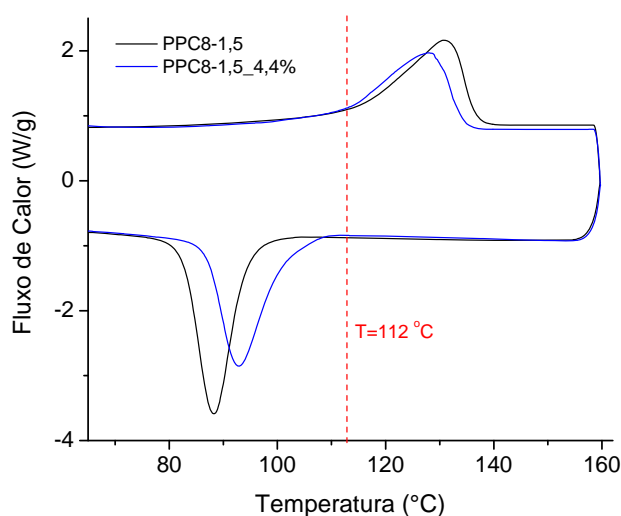


Figura 103. Termogramas dos polímeros PPC8-1,5 e PPC8-1,5_4,4%.

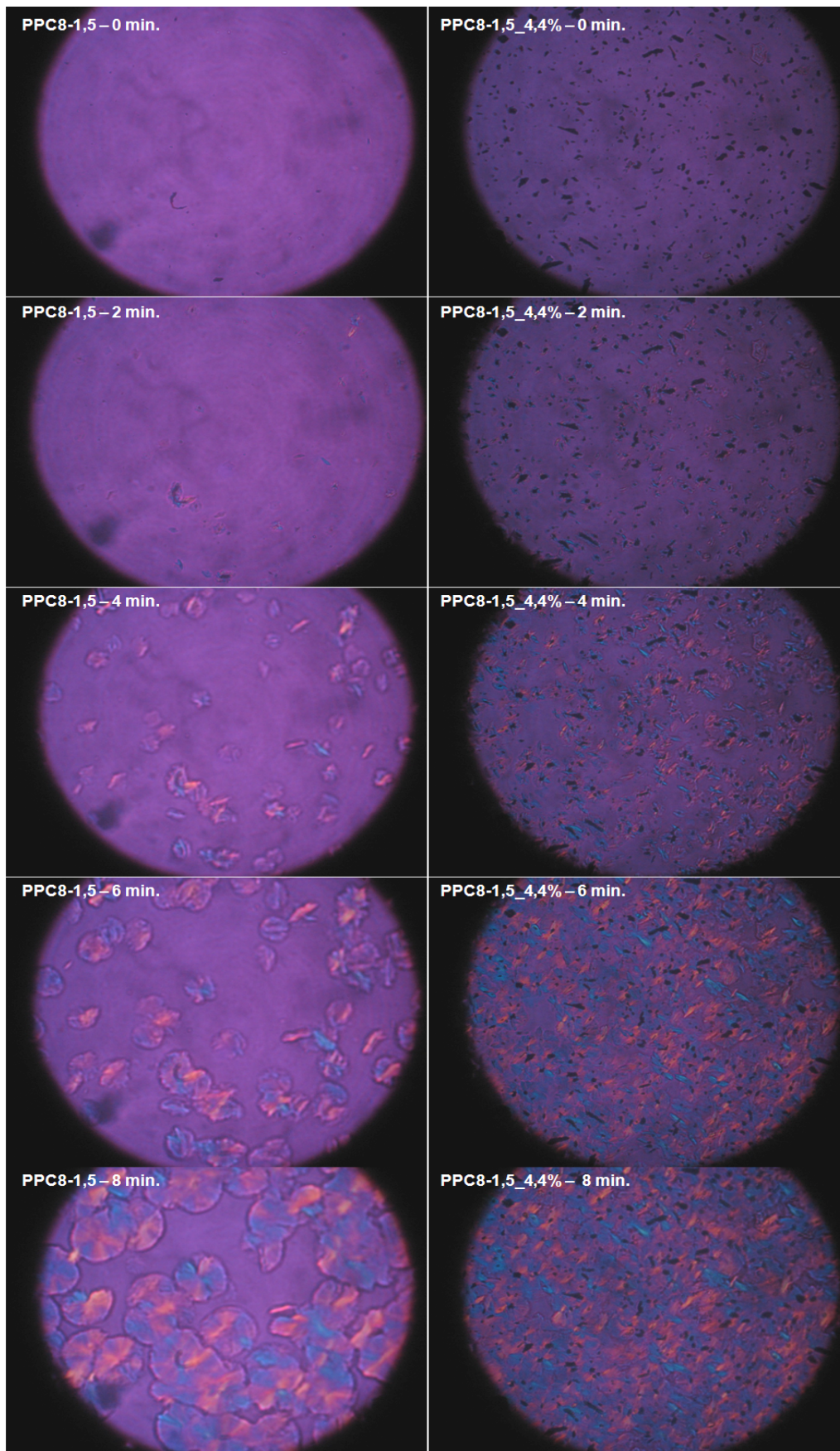


Figura 104. Imagens obtidas do PPC8-1,5 e do PPC8-1,5_4,4% durante a cristalização isotérmica.

No $t=0$, evidencia-se que os polímeros estão totalmente fundidos, sendo possível observar apenas alguns aglomerados de GNS no nanocompósito. Quanto maior foi o tempo que os nanocompósitos ficaram fundidos, maior foi o número de aglomerados visualizados.

Nos 2 minutos iniciais, formam-se os primeiros centros de nucleação para ambos os polímeros, sendo que o nanocompósito apresenta um número maior destes.

Com 4 minutos, surgem mais alguns pontos de nucleação para o PP, enquanto que o nanocompósito já cristaliza por todas as partes. Vale destacar que no nanocompósito os cristais não crescem somente ao redor dos grandes aglomerados, mas sim em vários pontos, indicando que existem centros nucleantes bem menores.

Aos 6 minutos, não surgem mais novos núcleos, aparentando que os cristais formados nos primeiros 4 minutos começam a crescer em todas as direções. Sendo o crescimento das esferulitas do PP típico de cristais do tipo α .

Ao final de 8 minutos, o nanocompósito já não apresenta muitos espaços para o crescimento dos cristais, assim, estes passam a crescer uns por cima dos outros, enquanto que as esferulitas do PP ainda encontram consideráveis espaços para crescerem.

A cristalização para ambos deve continuar até o aparecimento da fase cristalina ortorrômbica γ , como já mencionado nas análises de DSC e WAXD.

No nanocompósito, os pontos de nucleação proporcionam a formação de cristais menores, sendo que apenas algumas poucas esferulitas podem ser observadas. Para uma melhor visualização destas necessita-se de uma análise mais detalhada através de microscópios com maiores ampliações.

Entretanto, o objetivo desta análise foi cumprido, uma vez que era provar que as nanolâminas de grafite agem como agentes de nucleação para os polímeros, facilitando, assim, a formação dos cristais.

5.8 ESTUDOS PARALELOS À SÍNTESE POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* - PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ATRAVÉS DA MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Nesta etapa do trabalho, alguns nanocompósitos foram preparados através da mistura mecânica no estado fundido objetivando fazer uma pequena correlação entre os dois métodos de preparação. Vale ressaltar que as matrizes poliméricas utilizadas como base nas misturas são os polímeros sintetizados previamente no reator, sendo assim, o método de preparação a única diferença entre eles. Os procedimentos para a confecção de filmes dos materiais e a caracterização destes são os mesmos descritos na parte experimental (seção 4.5). Suas nomenclaturas serão as mesmas dadas anteriormente, apenas acrescidas de “Br” na frente.

5.8.1 PP/GNS

A Tabela 19 apresenta os resultados comparativos das propriedades térmicas e estruturais encontradas para alguns nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* (PP e PP/GNS) e por mistura no estado fundido (BrPP e BrPP/GNS). Um homopolímero foi processado na Brabender nas mesmas condições de preparação dos nanocompósitos objetivando saber se este poderia degradar-se, o que causaria uma diminuição da massa molar e, conseqüentemente, dos valores de T_c e T_m . Os resultados obtidos para tais parâmetros indicam que não ocorre degradação. Os aumentos encontrados nas temperaturas de cristalização, fusão e degradação foram praticamente os mesmos para ambas as formas de preparação. Inclusive a adição de GNS também favoreceu a formação de cristais γ , conforme ilustra a Figura 105.

Tabela 19. Propriedades térmicas e estruturais dos nanocompósitos de PP e BrPP.

Amostras ^a	M _w -PD (g/mol)	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	d ₀₀₂ (nm)	C (nm)	χ _c (WAXD) (%)
PP	77400-1,6	108	142	48	435	463	-	-	62
PP/GNS 0,9%	n.d.	112	145	43	437	465	0,333	32	66
PP/GNS 4,8%	n.d.	115	145	47	444	468	0,334	31	61
PP/GNS 12,3%	n.d.	117	145	48	449	473	0,334	29	61
BrPP	77400-1,6	107	141	48	n.d.	n.d.	-	-	n.d.
BrPP/GNS 1,1%	n.d.	112	144	43	437	464	0,333	32	60
BrPP/GNS 5,2%	n.d.	115	145	49	443	469	0,334	31	60
BrPP/GNS 12,1%	n.d.	117	145	43	449	472	0,334	28	62

^a A porcentagem após o nome é aquela determinada pelo resíduo do TGA.

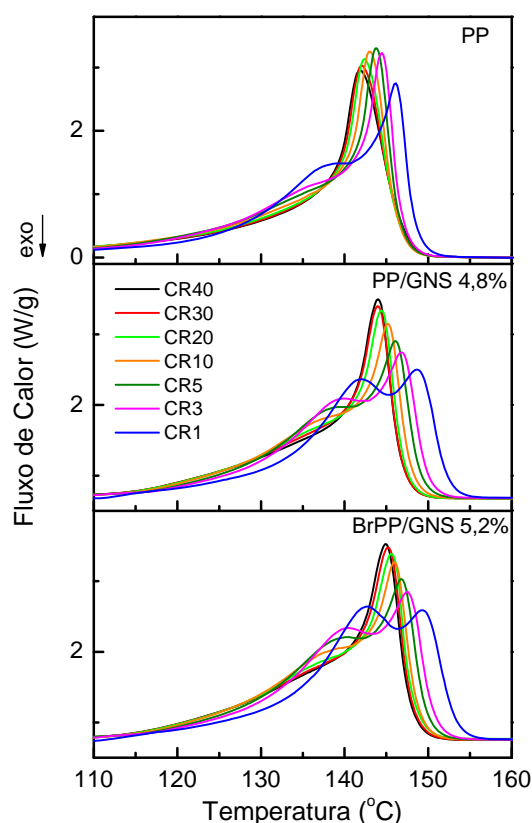


Figura 105. Curvas de fusão em distintas velocidades de cristalização do PP, PP/GNS 4,8% e BrPP/GNS 5,2%.

Em termos de cristalinidade obtida por DSC, não foi encontrada nenhuma tendência, da mesma forma que nos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ*. Já em relação à

análise de WAXD, apesar dos difratogramas (Figura 106) mostrarem um pico de GNS levemente mais intenso para os nanocompósitos obtidos no reator, os valores extraídos referentes à distância interlamelar, tamanho de cristal de GNS e cristalinidade do polímero foram muito similares.

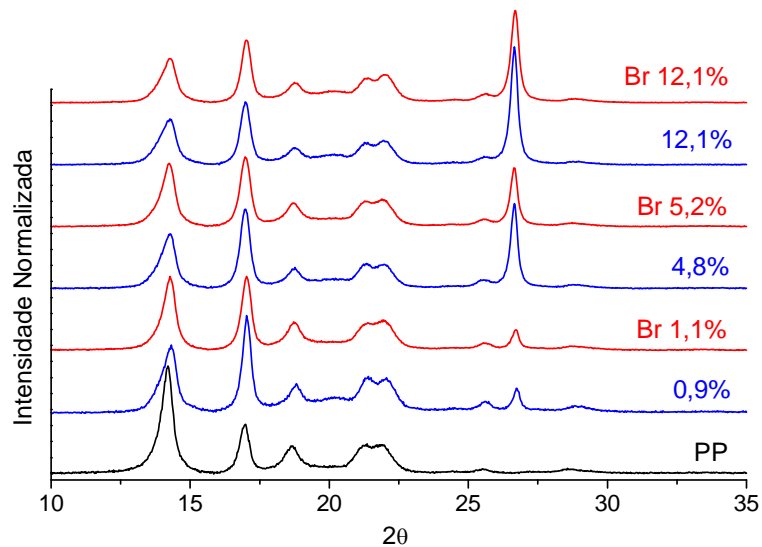


Figura 106. Comparação entre os difratogramas dos nanocompósitos de PP e BrPP.

Os valores do módulo de elasticidade e da microdureza dos materiais também não apresentaram grandes alterações entre os dois métodos de preparação, como pode ser observado na Figura 107. Ainda nesta mesma figura é possível notar como o módulo e a microdureza variam na mesma tendência para os dois tipos de nanocompósitos.

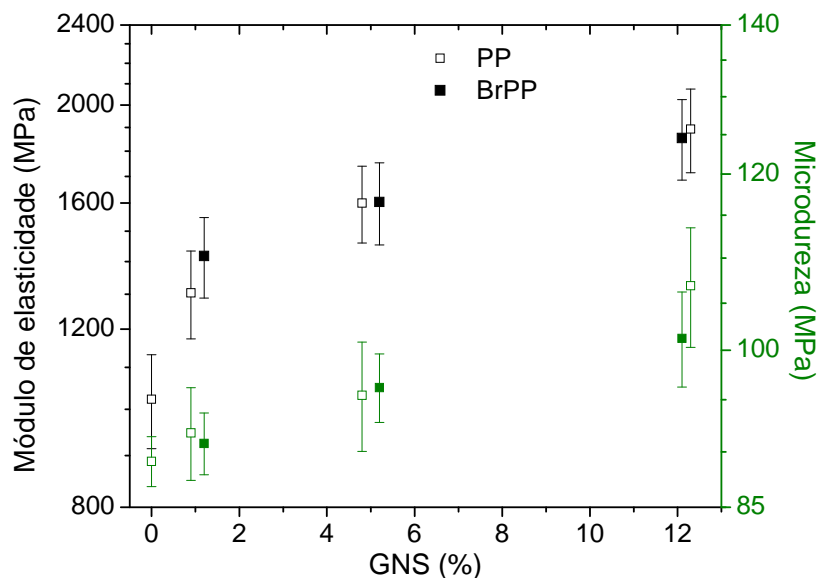


Figura 107. Valores do módulo de elasticidade (preto) e da microdureza (verde) encontrados para os nanocompósitos PP/GNS (□) e BrPP/GNS (■) em função do teor de GNS.

Apesar de todas as análises anteriores não mostrarem diferenças significativas nas propriedades dos nanocompósitos preparados por métodos diferentes, quando se realizaram as medidas de condutividade destes materiais mudanças notáveis foram observadas. Na Figura 108, que apresenta a variação da condutividade em distintas frequências, percebemos que na faixa de GNS utilizada (0 a 12,3 %), dois polímeros obtidos por mistura no fundido (Brabender) já apresentaram comportamento de semicondutor, enquanto apenas um obtido por polimerização *in situ* teve tal comportamento. Ainda pode-se observar que o PP/GNS 12,3% apresenta comportamento idêntico ao BrPP/GNS 7,8%, o qual possui uma quantidade significativamente menor de nanocarga.

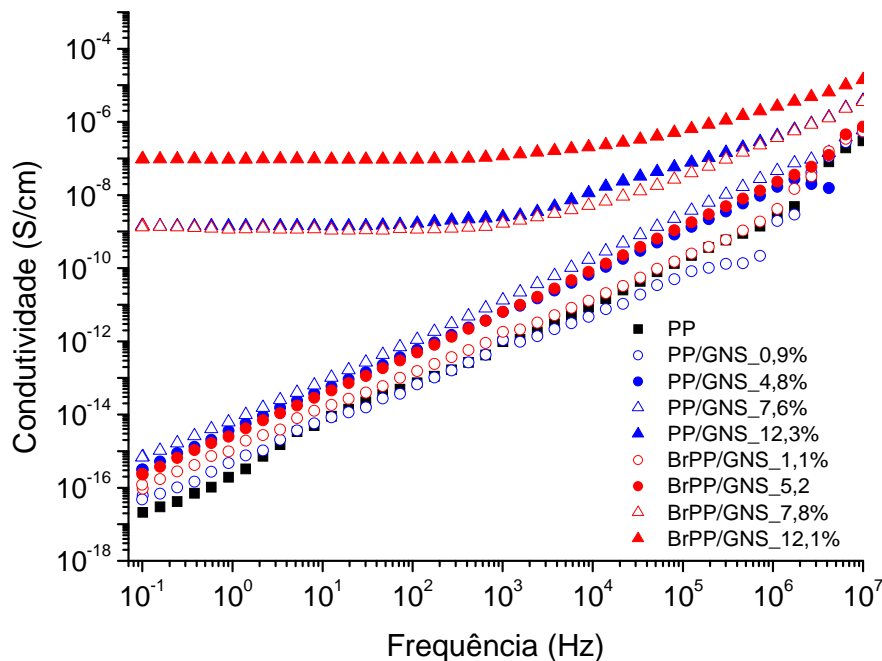


Figura 108. Variação da condutividade em função da frequência para os nanocompósitos PP/GNS e BrPP/GNS.

Quando plota-se o gráfico da condutividade versus percentual de GNS (Figura 109), esta tendência de maior condutividade para os nanocompósitos obtidos através de mistura no estado fundido fica ainda mais clara. Percebe-se que, enquanto os nanocompósitos PP/GNS apresentam um limiar de percolação acima de 8 %, nesta mesma porcentagem os nanocompósitos BrPP/GNS já apresentam comportamento semicondutor.

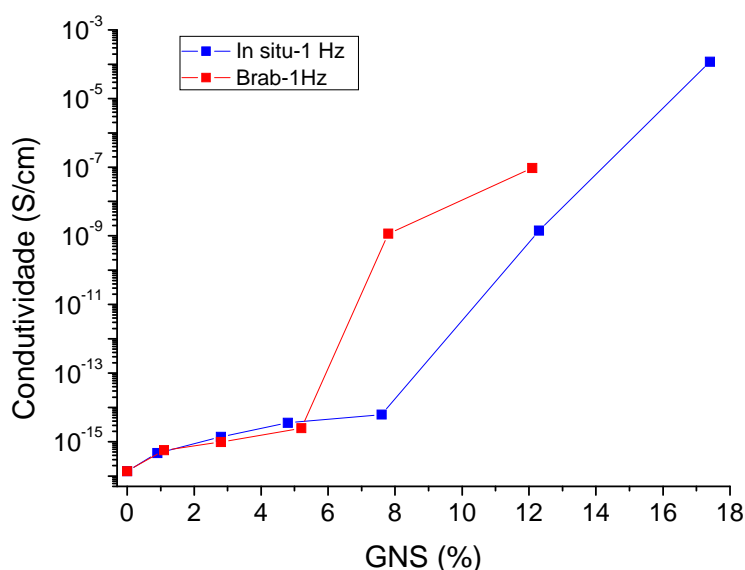


Figura 109. Variação da condutividade em função do teor de GNS para os nanocompósitos PP/GNS e BrPP/GNS na frequência de 1 Hz.

5.8.2 PPC8/GNS

A comparação entre as propriedades térmicas e estruturais de alguns nanompósitos de copolímeros pode ser interpretada através dos resultados expostos na Tabela 20. De imediato, mais uma vez constata-se indícios de que os polímeros não se degradam ao “passarem” pela Brabender, uma vez que massa molar, polidispersidade, T_m e T_c praticamente não apresentam alterações. Diferentemente do homopolímero, os resultados obtidos através do DSC dos copolímeros apresentam diferenças entre os dois métodos de preparação. Em porcentagens similares, a T_c dos nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido apresentou uma maior resposta em relação à adição das nanolâminas de grafite, apresentando aumentos significativamente maiores como demonstram a Tabela 20 e Figura 110-esquerda. Enquanto que a T_m , que não apresentava tendências para os nanocompósitos obtidos via reator, passou a apresentar um ligeiro aumento conforme a adição de GNS nos nanocompósitos BrPPC8 (Figura 110-direita). A Figura 111 mostra que este método também apresenta a formação da fase cristalina γ e que inclusive a $T_m \gamma$ também é deslocada para maiores temperaturas. Já os aumentos encontrados nas temperaturas de degradação, com o incremento de GNS, foram praticamente os mesmos para ambas as formas de preparação.

Tabela 20. Propriedades térmicas e estruturais dos nanocompósitos de PPC8 e BrPPC8.

Amostras ^a	Mw-PD (g/mol)	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	d ₀₀₂ (nm)	C (nm)	X _c (WAXD) (%)
PPC8-1,5	66200-1,6	88	128	35	431	460	-	-	51
PPC8-1,5_1,6%	n.d.	90	126	36	435	462	0,333	30	53
PPC8-1,5_4,4%	n.d.	93	126	34	443	468	0,334	29	54
PPC8-1,5_10,7%	n.d.	95	128	35	452	476	0,334	28	53
BrPPC8-1,5	66200-1,6	87	127	35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BrPPC8-1,5_1,8%	n.d.	93	128	35	438	467	0,334	31	53
BrPPC8-1,5_4,3%	n.d.	96	129	34	444	468	0,334	29	55
BrPPC8-1,5_10,3%	n.d.	100	129	34	449	472	0,334	29	55
PPC8-2,4	62900-1,7	83	124	30	426	458	-	-	49
PPC8-2,4_1,0%	n.d.	87	125	31	433	462	0,334	31	51
PPC8-2,4_4,7%	n.d.	88	123	34	443	467	0,334	28	50
PPC8-2,4_11,2%	n.d.	88	123	31	445	472	0,333	27	54
BrPPC8-2,4	62900-1,8	82	123	31	n.d.	n.d.	-	-	n.d.
BrPPC8-2,4_1,7%	n.d.	90	126	34	441	465	0,334	30	52
BrPPC8-2,4_4,8%	n.d.	94	127	33	442	467	0,334	29	53
BrPPC8-2,4_10,4%	n.d.	97	128	32	454	477	0,334	28	57
PPC8-2,9	60300-1,8	82	123	32	425	457	-	-	48
PPC8-2,9_1,4%	n.d.	83	124	28	432	461	0,334	31	48
PPC8-2,9_4,4%	n.d.	87	123	29	441	469	0,334	29	53
PPC8-2,9_10,7%	n.d.	89	122	29	448	475	0,333	27	55
PPC8-2,9_17,5%	n.d.	91	121	30	456	476	0,334	23	55
BrPPC8-2,9	60500-1,9	81	123	32	n.d.	n.d.	-	-	n.d.
BrPPC8-2,9_2,1%	n.d.	89	125	32	442	464	0,334	31	51
BrPPC8-2,9_4,7%	n.d.	92	126	33	443	468	0,333	31	54
BrPPC8-2,9_9,5%	n.d.	95	126	32	446	471	0,334	28	55
BrPPC8-2,9_16,1%	n.d.	95	126	30	458	478	0,334	24	57

^aTeor de GNS obtido pelo residuo das curvas de TGA.

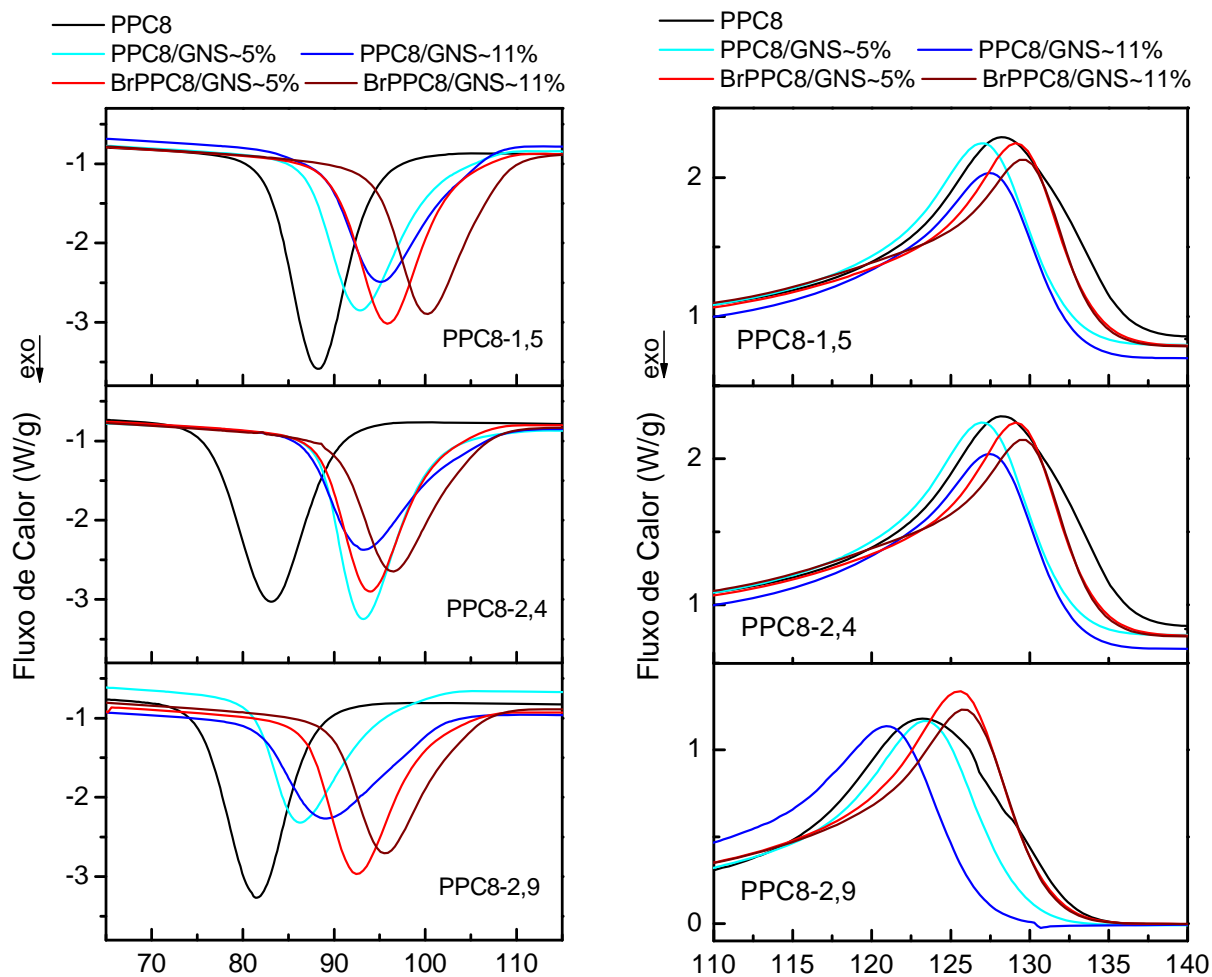


Figura 110. Curvas de DSC na região de cristalização (esquerda) e fusão (direita) para alguns nanocompósitos PPC8/GNS e BrPPC8/GNS.

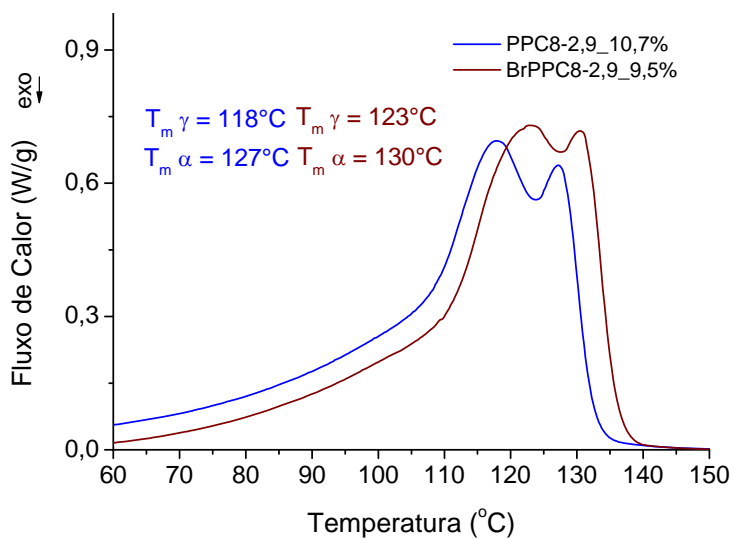


Figura 111. Curvas de fusão obtidas na velocidade de cristalização de 1 °C/min para os nanocompósitos PPC8-2,9_10,7% e BrPPC8-2,9_9,5%.

Em relação à cristalinidade encontrada por DSC ou WAXD, ambos os métodos de preparação não apresentaram tendências. Nos difratogramas expostos na Figura 112, constata-se mais uma vez que os polímeros obtidos por polimerização *in situ* apresentam o pico referente à GNS mais intenso. Entretanto, estas diferenças nas intensidades devem referir-se à superfície da amostra analisada, uma vez que os valores encontrados para tamanho de cristal de GNS mostram que, independentemente das intensidades, os cristais dos polímeros obtidos via mistura no estado fundido tendem ligeiramente a aumentar. Embora as diferenças possam estar dentro do erro da técnica, é possível observar claramente esta tendência de menor tamanho de cristal para os nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* quando comparadas as porcentagens semelhantes. A distância entre os planos de GNS não apresentou diferenças.

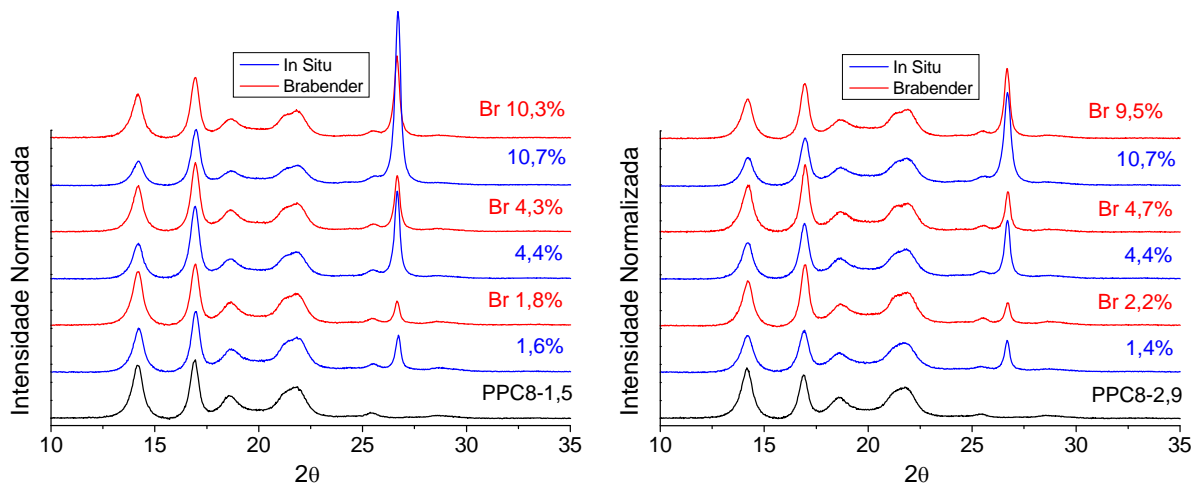


Figura 112. Difratogramas obtidos para os nanocompósitos PPC8-1,5, BrPPC8-1,5, PPC8-2,9 e BrPPC8-2,9.

Os resultados das propriedades mecânicas representados na Figura 113, em termos de módulo de elasticidade e microdureza, apresentam tendência de uma melhor resposta ao incremento de GNS para os nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido. Ou seja, os nanocompósitos BrPPC8 parecem ter sido ligeiramente mais reforçados que os PPC8. Entretanto, como praticamente todos os valores encontram-se dentro do erro experimental, não é possível afirmar com certeza tal tendência.

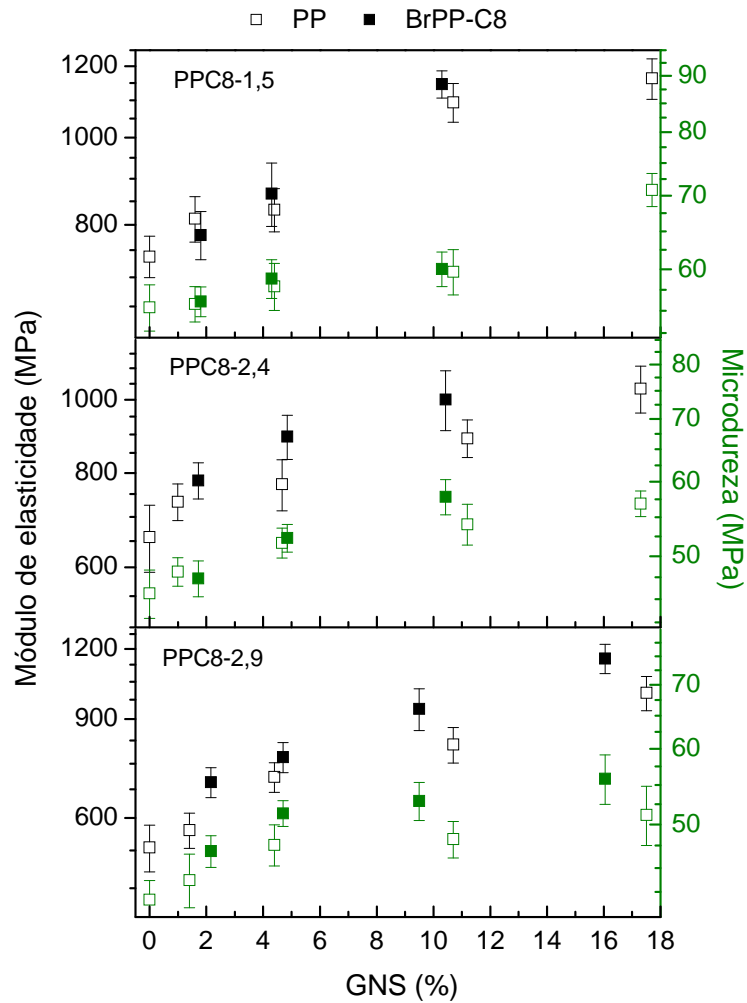


Figura 113. Valores de módulo de elasticidade e microdureza encontrados para os nanocompósitos PPC8 e BrPPC8 em função do teor de GNS.

Nas micrografias da Figura 114 referentes à fratura criogênica dos nanocompósitos PPC8-2,9 e BrPPC8-2,9, já é possível observar a presença de GNS nas amostras com grandes teores destas. No geral, a morfologia parece semelhante para os dois métodos, apesar de aglomerados serem encontrados também existem algumas GNS isoladas.

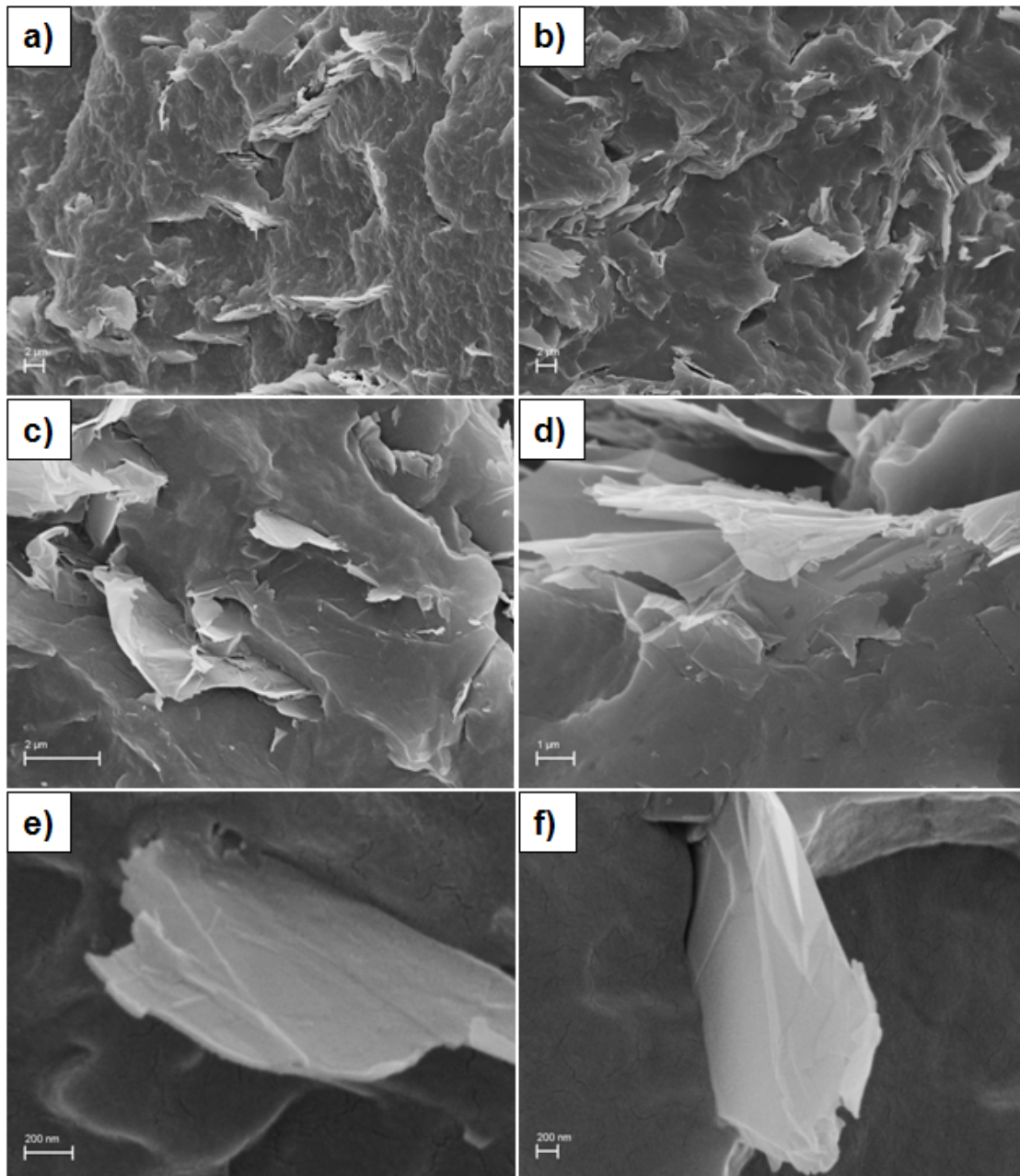


Figura 114. Micrografias dos nanocompósitos: a) PPC8-2,9_10% (5.000x); b) BrPPC8-2,9_10% (5.000x); c) PPC8-2,9_17% (20.000x); d) BrPPC8-2,9_17% (20.000x); e) PPC8-2,9_17% (100.000x); f) BrPPC8-2,9_17% (100.000x).

As curvas comparativas de condutividade em função da frequência para os nanocompósitos PPC8-2,9 e BrPPC8-2,9 podem ser visualizadas na Figura 115. Nota-se que os nanocompósitos obtidos via mistura apresentaram-se mais condutores que os obtidos via reator, fato este já observado na comparação PP versus BrPP. Por exemplo, quando compara-se BrPPC8-2,9_9,5% com PPC8-15_17,5%, o primeiro já apresenta-se mais condutor mesmo com uma quantidade consideravelmente menor de GNS.

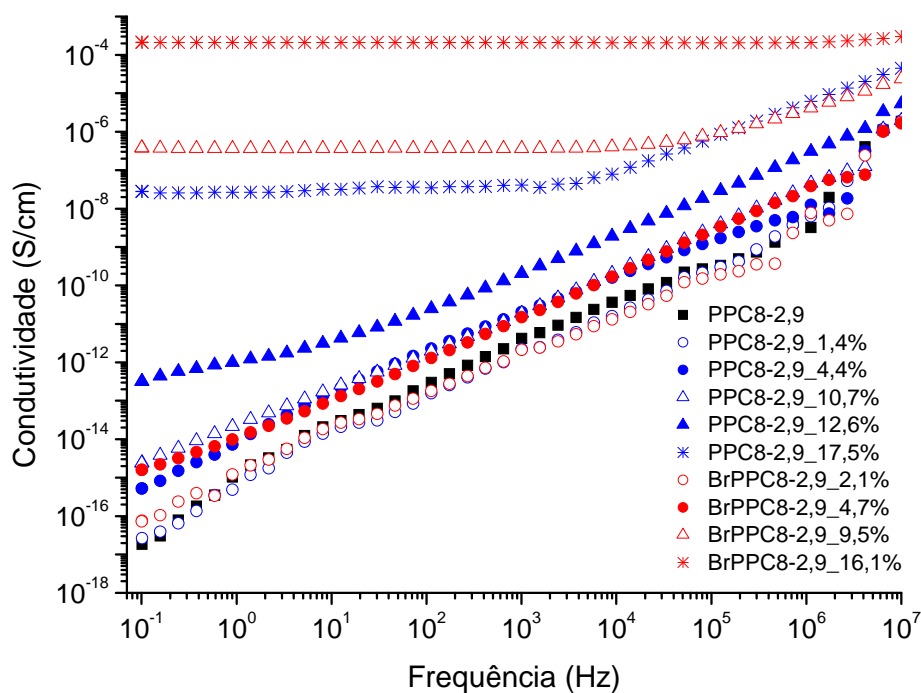


Figura 115. Medidas de condutividade em função da frequência para os nanocompósitos PPC8-2,9 e BrPPC8-2,9.

A fim de comparar os valores de condutividade de todos os nanocompósitos obtidos nesta tese, plotou-se o gráfico da Figura 116, o qual apresenta os valores de condutividade extraídos a 1 Hz. Os nanocompósitos obtidos por mistura no estado fundido não apresentaram diferenças entre os valores encontrados para homopolímeros e copolímeros. Este comportamento difere dos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ*, onde nota-se que o homopolímero foi mais condutor. Entretanto, a principal diferença está na significativa diminuição do limiar de percolação para os polímeros obtidos através da Brabender, anteriormente já observado na comparação PP versus BrPP. Enquanto os nanocompósitos PPC8 obtidos via reator apresentam um limiar superior a 12% de GNS, os nanocompósitos BrPPC8 já são semicondutores em porcentagens significativamente menores.

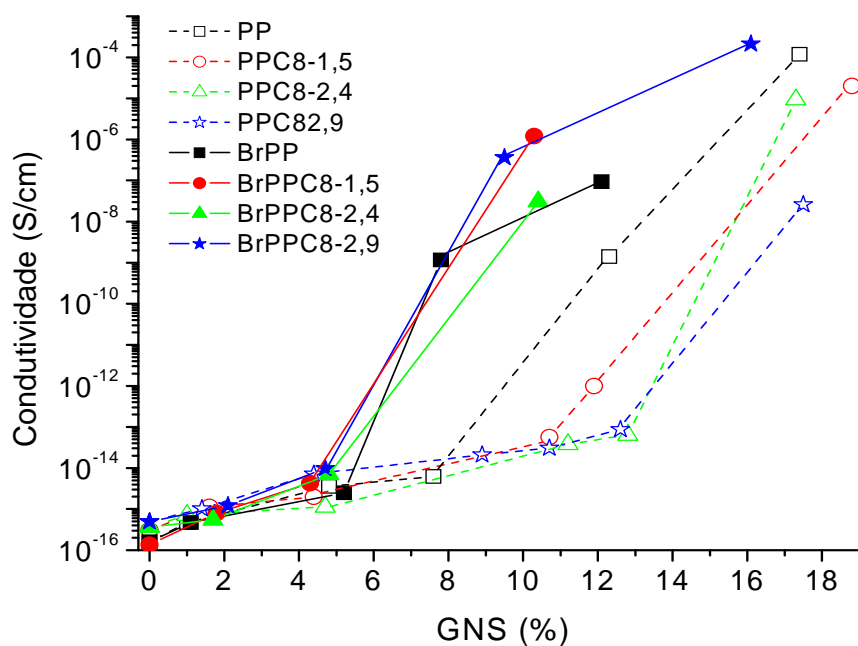


Figura 116. Valores de condutividades a 1 Hz em função do teor de GNS dos nanocompósitos de PP e PPC8 obtidos pelos dois métodos.

Wong e colaboradores mostraram que não basta uma boa dispersão das nanocargas na matriz polimérica, é necessário também que estas apresentem certa orientação para formar-se um caminho condutor (*conductive network*).¹²³ Kim e demais membros demonstraram que nanocompósitos PELBD/GNS obtidos por mistura em estado fundido apresentam certa orientação.¹²¹ Jerome e pesquisadores produziram nanocompósitos PE/grafite através da polimerização *in situ* e por mistura em estado fundido¹⁵⁷. Os autores não encontraram diferenças significativas nas propriedades térmicas, porém, a condutividade foi alterada conforme a metodologia utilizada. As micrografias da fratura dos nanocompósitos com um teor de grafite de 50 % apresentaram grande diferença conforme pode ser observado da Figura 117a/b. O grupo obteve imagens computadorizadas nestas mesmas regiões com um software que torna possível apenas a visualização da grafite (Figura 117 c/d). Nestas imagens confirmou-se a hipótese de que os nanocompósitos originados por forças de cisalhamento são capazes de orientar as lâminas.

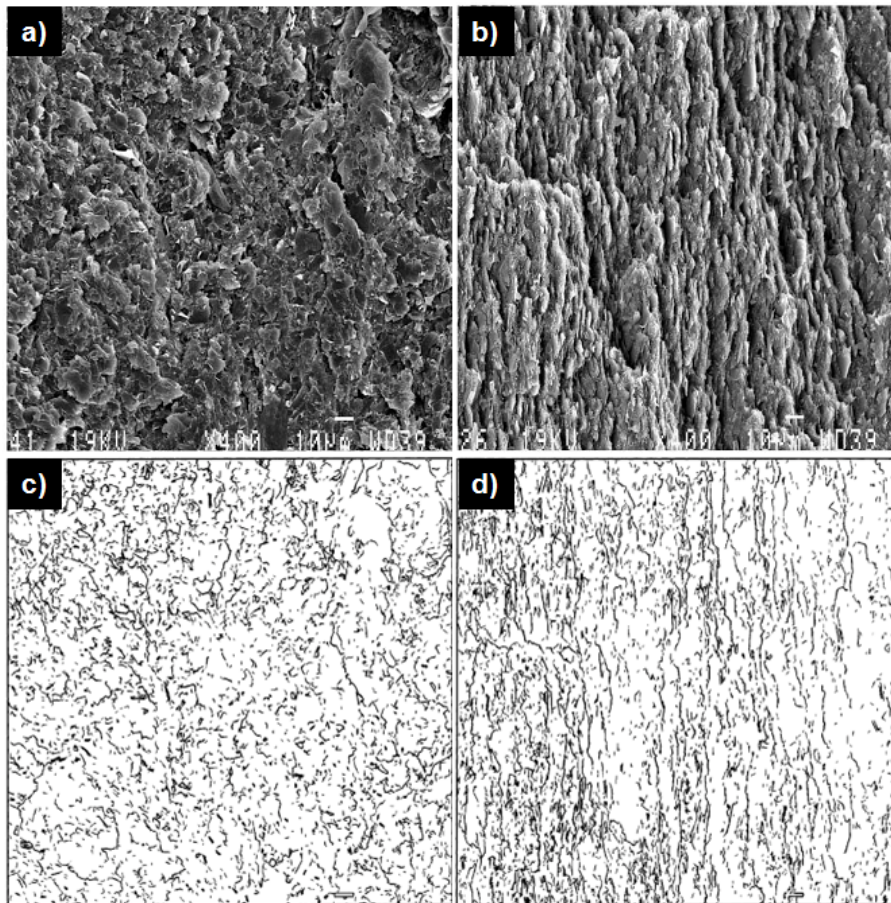


Figura 117. Micrografias SEM (superior) e imagens computadorizadas (inferior) dos nanocompósitos PE/grafite 50% obtidos via polimerização *in situ* (a/c) e mistura no estado fundido (b/d), adaptado de Jerome.¹⁵⁷

Baseando-se nos relatos citados acima, acredita-se que seja justamente este o fato dos nanocompósitos obtidos através da Brabender apresentarem maior condutividade que os obtidos via reator. Enquanto nos nanocompósitos PP/GNS e PPC8/GNS ocorre uma orientação das nanocargas no momento da confecção dos filmes, para os nanocompósitos BrPP/GNS e BrPPC8/GNS de certa forma existem dois processos de orientação: síntese por cisalhamento e preparação de filmes. Esta “dupla orientação” também poderia acarretar em um tamanho de cristal ligeiramente maior, como observado nas análises de WAXD. Além disso, esta melhor orientação também proporcionou ligeiros aumentos nos resultados obtidos das propriedades térmicas e mecânicas. Entretanto, vale ressaltar que todas estas alterações encontraram-se dentro dos erros experimentais, sendo que apenas para a condutividade se tem uma certeza definitiva de que os nanocompósitos preparados via mistura mecânica no estado fundido apresentaram melhores resultados.

6 CONCLUSÃO

Polipropileno com valores satisfatórios de taticidade, temperatura de fusão e massa molar foi sintetizado utilizando o catalisador metalocênico *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, a uma temperatura de polimerização de 40 °C.

Copolímeros de poli(propileno-1-octeno) com incorporações entre 0,9 e 4,0 mol % de comonômero foram sintetizados.

Análises térmicas mostraram a diminuição da cristalinidade e das temperaturas de cristalização, fusão e degradação conforme se aumenta a quantidade de comonômero na matriz polimérica.

Ensaio de tensão-deformação mostraram que os copolímeros apresentam menor módulo de elasticidade, porém, uma maior deformação plástica.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram mudanças na morfologia dos polímeros à medida que se aumenta a quantidade de comonômero.

Análises dinâmico-mecânicas mostraram que as relaxações observadas no polipropileno foram deslocadas para temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, os copolímeros apresentaram menores valores de temperatura de transição vítrea.

Análises de WAXD, SEM e TEM mostraram que as nanolâminas de grafite obtidas a partir de flocos da grafite Aldrich (GA) apresentaram maior tamanho de cristal e diâmetro do que as obtidas a partir da grafite da Nacional de Grafite (GN).

Nos nanocompósitos de polipropileno com estas cargas, observou-se que aglomerados foram formados durante a síntese do nanocompósitos PP/GA, enquanto que os nanocompósitos de PP/GN apresentaram uma boa dispersão. A incapacidade de realizar análise de RMN nos nanocompósitos PP/GA sustenta, também, esta hipótese. Assim, concluiu-se que as nanolâminas GN deveriam ser as utilizadas para os estudos posteriores.

Nanocompósitos de polipropileno e poli(propileno-1-octeno) com teores de nanolâminas de grafite entre 0,5 e 18,8 % em massa foram obtidos através da polimerização *in situ*.

Os nanocompósitos formados não mostraram significativas alterações nas propriedades de massa molar, polidispersidade e cristalinidade, em comparação com seus polímeros puros obtidos utilizando as mesmas condições. Por outro lado, observou-se um aumento significativo na temperatura de cristalização dos nanocompósitos (cerca de 10 °C), indicando que GNS pode atuar como agente de nucleação. Além disso, os nanocompósitos ainda apresentaram uma melhoria na estabilidade térmica, apresentando um aumento superior a 20 °C na temperatura de degradação.

Análises de WAXD e micrografias TEM mostraram uma boa dispersão das partículas nos nanocompósitos mesmo com teores elevados de GNS.

Estudos a respeito da cristalização mostraram que as nanolâminas de grafite favorecem a formação de cristais da forma ortorrômbica (cristais γ).

Os nanocompósitos apresentaram um aumento contínuo no módulo de elasticidade, um aumento de resistência à tração e uma redução no alongamento na ruptura com o aumento do teor de GNS. Ensaio de microdureza mostraram variação conforme se aumentou o teor de GNS. Propriedades dinâmico-mecânicas corroboram o efeito de reforço que às GNS conferem ao polipropileno, principalmente aumentando o módulo de armazenamento e alterando as temperaturas de transição vítrea para todos os nanocompósitos. Os nanocompósitos também exibiram uma estabilidade dimensional superior à do polímero puro.

Medidas de impedância provaram que a condutividade dos nanocompósitos aumenta até 10^{12} vezes em relação aos polímeros puros, transformando o PP e PPC8 de polímeros isolantes a materiais semicondutores. O limiar de percolação estipulado para o PP ficou em torno de 8 a 10 % de GNS, enquanto que os valores estimados para os distintos copolímeros ficaram entre 12 e 15 %.

A comparação entre as propriedades encontradas para nanocompósitos PP/GNS e PPC8/GNS preparados por polimerização *in situ* e por mistura mecânica no estado fundido mostrou que a última metodologia apresentou um aumento significativo nos valores de condutividade. Acredita-se que tal aumento é devido ao fato de que forças de cisalhamento são capazes de fornecer uma maior orientação das nanolâminas de grafite

7 PERSPECTIVAS

- Finalizar a redação dos demais artigos a serem extraídos desta tese;
- Sintetizar nanocompósitos utilizando catalisador metallocênico capaz de produzir polipropileno com alta massa molar, para observar como tal propriedade interfere nos polímeros finais;
- Preparar nanocompósitos através da mistura no estado fundido utilizando dois polímeros obtidos via catalisadores Ziegler-Natta com massas distintas;
- Fazer uma correlação entre as propriedades dos nanocompósitos com diferentes matrizes (PP- metalloceno e PP- Ziegler-Natta de massas molares semelhantes) preparados através da mistura no estado fundido;
- Heterogeneização parcial ou total do catalisador nas nanolâminas de grafite visando a similaridade com os processos atuais empregados nas indústrias.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Mazrouaa, A. M. In *Polypropylene*; Dogan, F. (Edt.); InTech: Rijeka, 2012, p 265.
 - ² Alexandre, M.; Dubois, P. *Mat. Sci. Eng.* **2000**, 28, 1.
 - ³ Schaefer, D. W.; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 8501.
 - ⁴ Garcés, B. J. M.; Moll, D. J.; Bicerano, J.; Fibiger, R.; Mcleod, D. G. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1835.
 - ⁵ Karian, H. G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Plastics Engineering Vol. 51*; Marcel Dekker: Nova Iorque, 2003.
 - ⁶ Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Ruan, W. H. In *Nano- and Micromechanics of Polymer Blends and Composites*; Kocsis, J. K.; Fakirov, S. (Edts.); Hanser: Munique, 2009, p 93.
 - ⁷ Moniruzzaman, M.; Winey, K.I. *Macromolecules* **2006**, 39, 5194.
 - ⁸ Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
 - ⁹ Fim, F. D. C.; Guterres, J. M.; Basso, N. R. S.; Galland, G. B. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, 48, 692.
 - ¹⁰ Scheirs, J.; Kaminsky, W.; *Metallocene-Based Polyolefins*; Jonh Willey & Sons: West Sussex, 2000.
 - ¹¹ Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Polymer* **2011**, 52, 5.
 - ¹² Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, 442, 282.
 - ¹³ Thostenson, E.; Li, C.; Chou, T. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 491.
 - ¹⁴ Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2010**, 43, 6515.
 - ¹⁵ Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, 56, 1178.
 - ¹⁶ Pan, Y. X.; Yu, Z. Z.; Ou, Y. C.; Hu, G. H. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, 38, 1626.
 - ¹⁷ Chen, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 2329.
 - ¹⁸ Du, X.S.; Xiao, M.; Meng, Y.Z. *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 1489.
 - ¹⁹ Xiao, M.; Sun, L.; Liu, J.; Li, Y.; Gong, K. *Polymer* **2002**, 43, 2245.
 - ²⁰ Kaminsky, W.; Wiemann, K. *Compos. Interfaces* **2006**, 13, 365.
 - ²¹ Chung, T. C. M. *Macromolecules* **2013**, 46, 6671.
 - ²² Odian, G. *Principles of Polymerization*. Hoboken: John Wiley e Sons, 2004.
 - ²³ Allahvaisi, S. In *Polypropylene*; Dogan, F. (Edt.); InTech: Rijeka, 2012, p 3.

-
- ²⁴ Braskem- catálogo de produtos, aplicações e propriedades. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/catalogo2013outubro/>>. Acessado em outubro de 2013.
- ²⁵ Hamielec, A. E.; Soares, J. B. P. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 651.
- ²⁶ Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443.
- ²⁷ Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- ²⁸ Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *38*, 80.
- ²⁹ Kissin, Y. V.; Rishina, L. A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1353.
- ³⁰ Castonguay, L. A. ; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832.
- ³¹ Huang, J.; Rempel, G. L. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.
- ³² Natta, G. *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143.
- ³³ Natta, G., Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- ³⁴ Natta, G.; Pino, P.; Manzanti, G.; Giannini, U.; Mantica, E.; Peraldo, M. *J. Polym. Sci.* **1957**, *26*, 120.
- ³⁵ Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
- ³⁶ Chadwick, J. C.; Morini, G.; Balbontin, G.; Camurati, I.; Heere, J. J. R.; Mingozi, I.; Testoni, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1995.
- ³⁷ Chadwick, J. C. *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 21.
- ³⁸ Cecchin, G.; Morini, G.; Pellicini, A. *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 195.
- ³⁹ Mülhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289.
- ⁴⁰ Song, B. G.; Choi, Y. H.; Ihm, S. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *on-line*, DOI: 10.1002/APP.39244
- ⁴¹ Busico, V.; Corradini, P.; De Martino, L.; Proto, A.; Albizzati, E. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1115.
- ⁴² Kaminsky, W.; Laban, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *222*, 47.
- ⁴³ Möhring, P. C.; Coville, N. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.
- ⁴⁴ Dos Santos, J. H. Z.; Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1199.
- ⁴⁵ Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; *Inorganic Chemistry*; University Press: Oxford, 1999.
- ⁴⁶ Natta, G.; Pino, P.; Manzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- ⁴⁷ Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- ⁴⁸ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Heins, E. *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 443.
- ⁴⁹ Chen, E. Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

-
- ⁵⁰ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, *19*, 390.
- ⁵¹ Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- ⁵² Gupta, V. K.; Satashi, S.; Bhardwaj, I. S.; *Rev. Macromol Chem Phys* **1994**, *34*, 439.
- ⁵³ Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.
- ⁵⁴ Pédeutour, J. N.; Cramail, H.; Deffieux, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *176*, 87.
- ⁵⁵ Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- ⁵⁶ Kaminsky, B. W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- ⁵⁷ Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- ⁵⁸ Coates, G.W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- ⁵⁹ Ruiz-Orta, C.; Alamo, R. G. *Polymer* **2012**, *53*, 810.
- ⁶⁰ Tian, Z.; Gu, X. P.; Feng, L. F.; Fan, Z.; Hu, G. H. *AIChE Journal* **2013**, on-line, DOI:10.1002/aic.14248
- ⁶¹ Arranz-Andrés, J.; Benavente, R.; Peña, B.; Pérez, E.; Cerrada, M. L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40*, 1869.
- ⁶² López-Majada, J. M.; Palza, H.; Guevara, J. L.; Quijada, R.; Martínez, M. C.; Benavente, R.; Pereña, J. M.; Pérez, E.; Cerrada, M. L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44*, 1253.
- ⁶³ Starke, J. U.; Michler, G. H.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Gahleitner, M.; Fiebig, J.; Nezbedova, E. *Polymer* **1998**, *39*, 75.
- ⁶⁴ Nitta, K.; Kawada, T.; Yamahiro, M.; Mori, H.; Terano, M. *Polymer* **2000**, *41*, 6765.
- ⁶⁵ Shang-Guan, Y.; Chen, F.; Zheng, Q. *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 698.
- ⁶⁶ Palza, H.; López-Majada, J. M.; Quijada, R.; Benavente, R.; Pérez, E.; Cerrada, M. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1221.
- ⁶⁷ Kaminsky, W.; Miri, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2151.
- ⁶⁸ Chien, J. C. W.; He, D. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1585.
- ⁶⁹ Chien, J. C. W.; Nozaki, T. *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 227.
- ⁷⁰ Quijada, R.; Dupont, J.; Miranda, M. S. L.; Scipioni, R. B.; Galland, G. B. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3991.
- ⁷¹ Herfert, N.; Montag, P.; Fink, G. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3167.
N. Herfert; Peter Montag; Gerhard Fink; *Makromol. Chem.*, 194, 3167, (1993);
- ⁷² Uozumi, T.; Soga, K. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 823.

-
- ⁷³ Simanke, A. G.; Mauler, R. S.; Galland, G. B. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 471.
- ⁷⁴ Silva, M. A.; Galland, G. B. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 947.
- ⁷⁵ Kotov N. A.; Dékány, I.; Fendler, J. H. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 637.
- ⁷⁶ Gopakumar, T. G.; Pagé, D. J. Y. S. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1162.
- ⁷⁷ Chung, D. D. L. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475.
- ⁷⁸ Li, J.; Sham, M. L.; Kim, J. K.; Marom, G. *Comp. Sci. Techn.* **2006**, *67*, 296.
- ⁷⁹ Chen, G.; Zhao, W.; In *Nano- and biocomposites*; Lau, A.K.T.; Hussain, F.; Lafdi, K. (Edts.); CRC Press: Boca Raton, 2010, p 79.
- ⁸⁰ Callister Jr., W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. Hoboken: John Wiley e Sons, 2010.
- ⁸¹ Disponível em: <http://www.mme.gov.br/portalmme/opencms/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT41_Perfil_da_Grafita.pdf>. Acessado em abril de 2012.
- ⁸² Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- ⁸³ Ranjbartoreh, A. R.; Wang, B.; Shen, X.; Wang, G. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 014306.
- ⁸⁴ Sawangphruk, M.; Srimuk, P.; Chiochan, P.; Sangsri, T.; Siwayaprahm, P. *Carbon* **2012**, *50*, 5156
- ⁸⁵ Rodríguez-Pérez, L.; Herranz, M. Á.; Martín, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3721.
- ⁸⁶ Swager, T. M. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 3.
- ⁸⁷ Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- ⁸⁸ Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530.
- ⁸⁹ Chen, G.; Wu, C.; Weng, W.; Wu, D.; Yan, W. *Polymer* **2003**, *44*, 1781.
- ⁹⁰ Kim, S.; Do, I.; Drzal, L. T. *Polym. Compos.* **2010**, *31*, 755.
- ⁹¹ Chen, G. H.; Wu, D. J.; Weng, W. G.; He, B.; Yan, W. L. *Polym. Int.* **2001**, *50*, 980.
- ⁹² Brodie, B. C. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249.
- ⁹³ Staudenmaier, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.
- ⁹⁴ Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- ⁹⁵ Park, S.; Ruoff, R. S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217.
- ⁹⁶ Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477.
- ⁹⁷ Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. *Nature Chem.* **2009**, *1*, 403.
- ⁹⁸ He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53.

-
- ⁹⁹ McAllister, M. J.; Li, J. L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396.
- ¹⁰⁰ Schniepp, H. C.; Li, J. L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535.
- ¹⁰¹ Steurer, P.; Wissert, R.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 316.
- ¹⁰² Mao, S.; Pu, H.; Chen, J. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2643.
- ¹⁰³ Song, M.; Cai, D. In *Polymer-Graphene Nanocomposites*. Mittal, V. (Ed.); RCS-Publishing: Cambridge, 2002, p 1.
- ¹⁰⁴ Dreyer, D. R.; Murali, S.; Zhu, Y.; Ruoff, R. S.; Bielawski, C. W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3443.
- ¹⁰⁵ Mittal, V. *Advances in Polyolefin Nanocomposites*. CRC Press: Boca Raton, 2011.
- ¹⁰⁶ Bracho, D.; Dougnac, V. N.; Palza, H.; Quijada, R. *J. Nanomat.* **2012**, *263915*, 1.
- ¹⁰⁷ Ferraris, M.; Balagna, C.; Perero, S.; Miola, M.; Ferraris, S.; Baino, F.; Battiato, A.; Manfredotti, C.; Vittone, E.; Vernè, E. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2012**, *40*, 012037.
- ¹⁰⁸ Papageorgiou, G. Z.; Nerantzaki, M.; Grigoriadou, I.; Papageorgiou, D. G.; Chrissafi, K.; Bikiaris, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2415.
- ¹⁰⁹ Bahar, E.; Ucar, N.; Onen, A.; Wang, Y.; Oksüz, M.; Ayaz, O.; Ucar, M.; Demir, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 2882.
- ¹¹⁰ Deka, B. K.; Maji, T. K. *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 403.
- ¹¹¹ Ciardelli, F.; Coiai, S.; Passaglia, E.; Pucci, A.; Ruggeri, G. *Polym. Int.* **2008**, *57*, 805.
- ¹¹² Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Karauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1185.
- ¹¹³ Meneghetti, P.; Qutubuddin, S. *Thermochim. Acta* **2006**, *442*, 74.
- ¹¹⁴ Rosato, D.V. *SpecialChem.* **2011**, *Jun(28)*, 1.
- ¹¹⁵ Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.; Kudo, T.; Honma, I. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2277
- ¹¹⁶ Zhang, H.; Grüner, G.; Zhao, Y. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 2542.
- ¹¹⁷ Tjong, S. C. *Express Polym. Lett.* **2012**, *6*, 437.
- ¹¹⁸ Zapata, P. *Polimerización in situ de polietileno y polipropileno usando nanopartículas de silicato. Evaluación de las propiedades del nanocomposito final*. Santiago-Chile, 2009. Tese de Doutorado – Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas - Universidad de Chile.

-
- ¹¹⁹ Vadukumpully, S.; Paul, J.; Mahanta, N.; Valiyaveetil, S. *Carbon* **2011**, *49*, 198.
- ¹²⁰ Kim, H.; Miura, Y.; Macosko, C. W. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3441.
- ¹²¹ Kim, S.; Do, I.; Drzal, L. T. *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 196.
- ¹²² Das, B.; Prasad, K. E.; Ramamurty, U.; Rao, C. N. R. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 125705.
- ¹²³ Zheng, W.; Wong, S. C.; Sue, H. J. *Polymer* **2002**, *73*, 6767.
- ¹²⁴ Matsuo, Y.; Tahara, K.; Sugie, Y. *Carbon* **1997**, *35*, 113.
- ¹²⁵ Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.; Ohba, M. *Carbon* **2004**, *42*, 2929.
- ¹²⁶ Jiang, L.; Shen, X. P.; Wu, J. L.; Shen, K. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 275.
- ¹²⁷ Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q. X.; Shi, J. H.; Zhang, L. Q.; Lim, S. H.; Yu, Z. Z.; Mai, Y. W. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 6372.
- ¹²⁸ Chen, L.; Chen, G. H.; Lu, L. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 898.
- ¹²⁹ Sun, S.; Cao, Y.; Feng, J.; Wu, P. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5605.
- ¹³⁰ Veca, L. M.; Lu, F.; Mezziani, M. J.; Cao, L.; Zhang, P.; Qi, G.; Qu, L.; Shrestha, M.; Sun, Y. P. *Chem. Commun.* **2009**, 2565.
- ¹³¹ Zheng, W.; Lu, X.; Wong, S. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *91*, 2781.
- ¹³² Shen, J. W.; Huang, W. Y.; Zuo, S. W.; Hou, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 51.
- ¹³³ Thongruang, W.; Spontak, R. J.; Balik, C. M. *Polymer* **2002**, *43*, 2279.
- ¹³⁴ Wang, L.; Chen, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2029.
- ¹³⁵ Chen, G.; Chen, X.; Wang, H.; Wu, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 3470.
- ¹³⁶ Chen, G.; Lu, J.; Wu, D. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 240.
- ¹³⁷ Kim, H.; Kobayashi, S.; Abdurrahim, M. A.; Zhang, M. J.; Khusainova, A.; Hillmyer, M. A.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. *Polymer* **2011**, *52*, 1837.
- ¹³⁸ Kim, H.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3317.
- ¹³⁹ Kim, H.; Macosko, C. W. *Polymer* **2009**, *50*, 3797.
- ¹⁴⁰ Zhang, H. B.; Zheng, W. G.; Yan, Q.; Yang, Y.; Wang, J. W.; Lu, Z. H.; Ji, G. Y.; Yu, Z. *Polymer* **2010**, *51*, 1191.
- ¹⁴¹ Kim, I. H.; Jeong, Y. G. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 850.
- ¹⁴² Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q. X.; Zhang, L. Q.; Li, X. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4007.
- ¹⁴³ Ray, S. S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
- ¹⁴⁴ Scharlach, K.; Kaminsky, W. *Macromol. Symp.* **2008**, *261*, 10.
- ¹⁴⁵ Zapata, P.; Quijada, R. *J. Nanomater.* **2012**, *194543*, 1.
- ¹⁴⁶ Wang, H.; Hao, Q.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1158.

-
- ¹⁴⁷ Jang, J. Y.; Kim, M. S.; Jeong, H. M.; Shin, C. M. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 186.
- ¹⁴⁸ Liu, P.; Gong, K.; Xiao, P.; Xiao, M. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 933.
- ¹⁴⁹ Kim, H.; Hahn, H. T.; Viculis, L. M.; Gilje, S.; Kaner, R. B. *Carbon* **2007**, *45*, 1578.
- ¹⁵⁰ Uhl, F. M.; Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 111.
- ¹⁵¹ Xiao, P.; Xiao, M.; Gong, K. *Polymer* **2001**, *42*, 4813.
- ¹⁵² Zheng, G.; Wu, J.; Wang, W.; Pan, C. *Carbon* **2004**, *42*, 2839.
- ¹⁵³ Wang, W. P.; Pan, C. Y.; Wu, J. S. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1695.
- ¹⁵⁴ Chen, G. H.; Wu, D. J.; Weng, W. G.; Yan, W. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2506.
- ¹⁵⁵ Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yang, Y.; Nutt, S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098.
- ¹⁵⁶ Alexandre, M.; Pluta, M.; Dubois, P.; Jérôme, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2239.
- ¹⁵⁷ Pluta, M.; Alexandre, M.; Blacher, S.; Dubois, P.; Jerome, R. *Polymer* **2001**, *42*, 9293.
- ¹⁵⁸ Fim, F. C.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 2630.
- ¹⁵⁹ Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. *Compos. Part A* **2007**, *38*, 1675.
- ¹⁶⁰ Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. *Carbon* **2007**, *45*, 1446.
- ¹⁶¹ Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Askeland, P.; Drzal, L. T. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 2895.
- ¹⁶² Shen, J. W.; Chen, X. M.; Huang, W. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1864.
- ¹⁶³ Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. *Polymer* **2011**, *52*, 4001.
- ¹⁶⁴ Wakabayashi, K.; Pierre, C.; Dikin, D. A.; Ruoff, R. S.; Ramanathan, T.; Brinson, L. C.; Torkelson, J. M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1905.
- ¹⁶⁵ Wakabayashi, K.; Brunner, P. J.; Masuda, J.; Hewlett, S. A.; Torkelson, J. M. *Polymer* **2010**, *51*, 5525.
- ¹⁶⁶ Huang, Y.; Qin, Y.; Zhou, Y.; Niu, H.; Yu, Z. Z.; Dong, J. Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4096.
- ¹⁶⁷ Huang, Y.; Qin, Y.; Wang, N.; Zhou, Y.; Niu, H.; Dong, J. Y.; Hu, J.; Wang, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 720.
- ¹⁶⁸ Milani, M. A.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Graebin, A. P.; Galland, G. B. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3598.
- ¹⁶⁹ Milani, M. A.; González, D.; Quijada, R.; Basso, N. R. S.; Cerrada, M. L.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *84*, 1.
- ¹⁷⁰ Polschikov, S. V.; Nedorezova, P. M.; Klyamkina, A. N.; Kovalchuk, A. A.; Aladyshev, A. M.; Shchegolikhin, A. N.; Shevchenko, V. G.; Muradyan, V. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 904.

-
- ¹⁷¹ Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*. Academic Press: Nova Iorque, 1973.
- ¹⁷² Mansel, S.; Pérez, E.; Benavente, R.; Pereña, J. M.; Bello, A.; Röhl, W.; Kirsten, R.; Beck, S.; Brintzinger, H. H. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1292.
- ¹⁷³ Pérez, E.; Zucchi, D.; Sacchi, M. C.; Forlini, F.; Bello, A. *Polymer* **1999**, *40*, 675.
- ¹⁷⁴ Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. Prentice-Hall: Upper Saddle River, 2001.
- ¹⁷⁵ Cheng, H.N.; Lee, G.H. *Polym. Bull.* **1985**, *13*, 549.
- ¹⁷⁶ Galland, G. B.; Tavares, M. I. In *Ciência dos Polímeros*; Canevarolo Jr., S.V. (Ed.); Artliber: São Paulo, 2002, p 72.
- ¹⁷⁷ WinDETA 5.69 Owner's Manual, disponível em: <<http://www.novocontrol.de>>. Acessado em outubro de 2013.
- ¹⁷⁸ Guevara, J. L.; Quijada, R.; Saavedra, P.; Palza, H.; Galland, G. B. *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, *47*, 081.
- ¹⁷⁹ Guo, D.; Yang, X.; Yang, L.; Li, Y.; Liu, T.; Hong, H.; Hu, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2232.
- ¹⁸⁰ Wester, T.S.; Johnsen, H.; Kittilsen, P.; Rytter, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1989.
- ¹⁸¹ Marques, M. D. F. V; Poloponsky, M.; Chaves, É. G. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, *12*, 48.
- ¹⁸² Pérez, E.; Cerrada, M. L.; Benavente, R.; Gómez-Elvira, J. M. *Macromol. Res.* **2011**, *19*, 1179.
- ¹⁸³ Krache, R.; Benavente, R.; López-Majada, J. M.; Pereña, J. M., Cerrada, M. L.; Pérez, E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6871.
- ¹⁸⁴ Ni, Z.; Wang, Y.; Yu, T.; Shen, Z. *Nano Res.* **2008**, *1*, 273.
- ¹⁸⁵ Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- ¹⁸⁶ Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 751.
- ¹⁸⁷ Wang, Y.; Tsai, H. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 3154.
- ¹⁸⁸ Jourdan, C.; Cavaille, J. Y.; Perez, J. J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1989**, *27*, 2361.
- ¹⁸⁹ Arranz-Andrés, J.; Peña, B.; Benavente, R.; Pérez, E.; Cerrada, M. L. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2357.
- ¹⁹⁰ Lorenzo, V.; Pereña, J.M.; Fatou, J.M.; *Angew. Makromol. Chem.* **1989**, *172*, 25.

-
- ¹⁹¹ Linares, A.; Canalda, J. C.; Cagiao, M. E.; García-Gutiérrez, M. C.; Nogales, A.; Martín-Gullón, I.; Vera, J.; Ezquerro, T. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7090.
- ¹⁹² Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2045.
- ¹⁹³ Pang, H.; Chen, T.; Zhang, G.; Zeng, B.; Li, Z. M. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2226.
- ¹⁹⁴ Dougnac, V. N.; Quijada, R.; Palza, H.; Galland, G. B. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 102.
- ¹⁹⁵ Miranda, M. S. L.; Dupont, J.; Galland, G. B.; Quijada, R. *Quim. Nova* **1996**, *19(1)*, 16.
- ¹⁹⁶ Usami, T.; Takayama, S. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1756.
- ¹⁹⁷ Lindeman, L. P.; Adams, J. Q. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1245.
- ¹⁹⁸ Pham, Quang Tho. *Etude de la Microstructure des polymères par RMN ¹H - ¹³C "Liquide"*. Annales des Composites, Techniques Analytiques et Caractérisation des Matériaux Macromoléculaires, Paris 16 - 17, pp 49-69, décembre 1985.
- ¹⁹⁹ Randall, J. C.; Rucker, S. R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2120.
- ²⁰⁰ Escher, F. F. N.; Galland, G. B.; Ferreira, M. J. *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2531.
- ²⁰¹ Krevelen, D. W. V. *Properties of Polymers*; Elsevier: Amsterdã, 1990.
- ²⁰² Prokhorov, K. A.; Nikolaeva, G. Y.; Sagitova, E. A.; Mischenko, A. A.; Pashinin, P. P.; Nedorezova, P. M.; Klyamkina, A. N.; Chapurina, A. V.; Kovalchuk, A. A.; Shklyaruk, B. F. *Laser Phys.* **2012**, *22*, 1381.
- ²⁰³ Chernyshov, K.; Gen, D.; Shemouratov, Y.; Prokhorov, K.; Nikolaeva, G.; Sagitova, E.; Pashinin, P.; Kovalchuk, A.; Klyamkina, A.; Nedorezova, P.; Shklyaruk, B.; Optov, V. *Macromol. Symp.* **2010**, *296*, 505.
- ²⁰⁴ Nielsen, A. S.; Batchelder, D. N.; Pyrz, R. *Polymer* **2002**, *43*, 2671.
- ²⁰⁵ Cerrada, M. L.; Polo-Corpa, M. J.; Benavente, R.; Pérez, E.; Velilla, T.; Quijada, R. *Macromolecules* **2009**, *42*, 702.
- ²⁰⁶ Schultz, J. M. *Polymer crystallization: The development of crystalline order in thermoplastic polymers*. American Chemical Society: Washington, 2001.
- ²⁰⁷ Wunderlich, B. *Macromolecular Physics: crystal structure, morphology, defects (vol.1)*. Academia Press: New York, 1980.
- ²⁰⁸ Garrido, L.; Ibarra, L.; Marco, C. *Ciencia y Tecnología de Materiales Pominéricos VolIII*. ICTP (CSIC): Madrid, 2004.
- ²⁰⁹ Kocsis, J. K. *Polypropylene: Structure, blends and composites*. Chapman and Hall: London, 1995.

²¹⁰ Majada, J. M. L. *Modificación química y física de polipropileno metalocénico. Propiedades térmicas y viscoelásticas*. San Sebastián-Espanha, 2008. Tese de Doutoramento – Facultad de Química – Universidad del País Vasco.