

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PET COM FOSFATOS HÍBRIDOS DE ZIRCÔNIO LAMELARES

Lílian dos Santos Brandão

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação dos Professores Luís Cláudio Mendes e Marcos Lopes Dias.

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado: Síntese e caracterização de nanocompósitos de PET com fosfatos híbridos de zircônio lamelares

Autor: Lílian dos Santos Brandão

Orientadores: Luís Cláudio Mendes e Marcos Lopes Dias

Data da defesa: 10 de fevereiro de 2006

Aprovada por:

Luís Cláudio Mendes, DSc - Orientador
UFRJ / IMA

Marcos Lopes Dias, DSc - Orientador
UFRJ / IMA

Marta Eloísa Medeiros, DSc
UFRJ / IQ

Regina Célia Reis Nunes, DSc
UFRJ/ IMA

Maria Inês Bruno Tavares, DSc
UFRJ/ IMA

Maria José de Oliveira. C. Guimarães, DSc
UFRJ/ EQ

Rio de Janeiro

2006

Brandão, Lílian dos Santos.

Síntese e caracterização de nanocompósitos de PET com fosfatos híbridos de zircônio lamelares / Lílian dos Santos Brandão. – Rio de Janeiro, 2006.

xix, 134 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2006.

Orientador: Luís Cláudio Mendes/ Marcos Lopes Dias.

1. Poli(tereftalato de etileno). 2. Nanocompósito. 3. Fosfato de zircônio. 4. Polímeros - Teses. I. Mendes, Luis Cláudio/ Dias/Marcos Lopes (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e pela oportunidade do estudo;

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

Aos meus orientadores Luís Cláudio Mendes, Marcos Lopes Dias e Marta Eloísa Medeiros pelo apoio e o trabalho em conjunto.

Aos Membros da Banca professoras Regina Célia Nunes, Maria Inês Bruno Tavares e Maria José de Oliveira Guimarães pela cooperação neste trabalho.

Aos meus pais (Paulo e Norma) que sempre me ajudaram em todos os momentos de minha vida.

A minha irmã (Viviane), aos meus irmãos (Vinícius e Luís Paulo) e ao meu namorado (Sérgio) pelo carinho e paciência.

Aos meus amigos: Ana Beatriz Abreu Santa Marinha que me incentivou a entrar no IMA, a Lys Sirelli, a Elaine Vidal, a Luciana (LAPIN) pela ajuda e apoio. E a todos os companheiros de trabalho.

A todos os funcionários e técnicos do Instituto, em especial ao Arceu, Márcia e Beatriz.

Ao Laboratório NUCAT/ UFRJ pela realização das análises de DRX e fluorescência de Raios-X.

RESUMO

Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PET COM FOSFATOS HÍBRIDOS DE ZIRCÔNIO LAMELARES

Lílian dos Santos Brandão

Orientadores: Luís Cláudio Mendes/ Marcos Lopes Dias

Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET) com fosfatos de zircônio lamelares foram preparados por extrusão. Dois tipos de fosfatos de zircônio foram sintetizados pelo método de precipitação direta: bis(fosfato de zircônio) (α -Zr(HPO₄)₂.H₂O ou ZrP.H₂O) e o híbrido orgânico-inorgânico fenilfosfonato de zircônio (Zr(C₆H₅PO₃)₂ ou ZrPP). Dois outros compostos foram preparados a partir do α -ZrP. Uma parte deste material foi seca em estufa a 250°C/1h (ZrPseco) e uma outra parte do ZrP.H₂O foi submetida ao contato direto com vapor saturado de butilamina (ZrP.but). Compósitos contendo 0,5, 1, 2 e 5% de ZrP.H₂O, ZrPseco, ZrP.but e ZrPP foram preparados em extrusora dupla rosca e os corpos de prova produzidos por injeção. As mudanças estruturais das cargas lamelares nos compósitos foram investigadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia de transmissão eletrônica (TEM). Os compósitos foram analisados quanto as suas propriedades térmicas, mecânicas e peso molecular da matriz. Os resultados mostraram que os compósitos contendo a estrutura do tipo ZrP apresentaram picos de difração ao redor de $2\theta=11,7^\circ$ ($d= 7,54\text{Å}$), indicando a não delaminação do material, enquanto os compósitos com carga ZrPP praticamente não apresentaram difração em baixos ângulos, indicando a perda da estrutura lamelar original. Nos compósitos PET/ZrP.H₂O e PET/ZrPP, as cargas lamelares foram bem

dispersadas, e apresentaram dimensões submicron, na faixa de 50-500 nm. As imagens de TEM indicaram a formação de nanocompósitos intercalados e/ou parcialmente delaminados para a mistura PET/ZrPP. Este resultado foi atribuído a elevada afinidade do poliéster com os grupamentos fenila da superfície das lâminas de ZrPP. Em todos os compósitos, a adição de carga aumentou a taxa de cristalização e o módulo.

ABSTRACT

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology of Polymers.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES PET WITH LAMELLAR ZIRCONIUM PHOSPHATE

Lílian dos Santos Brandão

Advisor: Luís Cláudio Mendes/ Marcos Lopes Dias

Preparation of nanocomposites of poly(ethylene terephthalate) (PET) and lamellar zirconium phosphorous compounds by using melt extrusion were investigated. Two types of zirconium phosphorous compounds were synthesized by direct precipitation reaction method: α -zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate (α -Zr(HPO₄)₂.H₂O ou ZrP.H₂O) and the organic-inorganic hybrid layered zirconium phenylphosphonate (Zr(C₆H₅PO₃)₂ ou ZrPP). Two other compounds were prepared from ZrP.H₂O. Part of the material was dried for 250°C/1h (ZrPseco) and another part was intercalated with butylamine (ZrP.but). Composites containing 0.5, 1, 2 and 5% of ZrP.H₂O, ZrPseco, ZrP.but and ZrPP were prepared in a twin screw extruder and specimens obtained by injection molding. The structural modification of the layered filler in the composite matrix was investigated by x-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM). Crystallization and thermal properties were analyzed by differential scanning calorimetry, and mechanical properties evaluated by tensile test. While ZrP-containing composites showed the characteristic diffraction peaks at $2\theta = 11.7^\circ$ ($d = 7.54 \text{ \AA}$) indicative of no delamination, ZrPP showed practically no low angle diffraction peak at $2\theta = 5.5^\circ$ ($d = 15.24 \text{ \AA}$), indicating loss of the layered order. In both types of composites, the filler particles are well dispersed and have sub-micron dimensions, ranging from 50-500 nm in size. TEM images of ZrPP

particles indicated the formation of an intercalated/partially delaminated nanocomposite. The behavior was attributed to the higher affinity of the polyester with phenyl groups on platelet surface of ZrPP. In both cases, the addition of the fillers increased the crystallization rate and the modulus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química dos monômeros e do mero do PET	5
Figura 2: Propriedades de barreira de diferentes materiais para embalagem	7
Figura 3: Representação esquemática da morfologia nas misturas polímero/ carga lamelar	12
Figura 4: Descrição do tipo de compósito em função do tamanho das partículas de argila	12
Figura 5: Representação esquemática da morfologia de nanocompósitos (a) obtidos pelo método de polimerização in situ, (b) obtidos pelo método de intercalação em solução e método de intercalação no estado fundido	14
Figura 6: Estrutura idealizada do α -ZrP	16
Figura 7: Representação esquemática do comportamento térmico dos cristais lamelares do α -ZrP	17
Figura 8: Representação esquemática dos processos de modificação do espaçamento lamelar pelo (a) processo de intercalação molecular, (b) enxerto a partir de um grupamento funcional e (c) inserção de metais ligantes pilarizados	19
Figura 9: Representação esquemática da estrutura intercalada de alquil monoamina em α -ZrP	20
Figura 10: Conformação da molécula de tetraamina intercalada na região interlamelar do ZrP em função da temperatura de reação (a) conformação reta, (b) conformação curva	21
Figura 11: Representação esquemática de métodos de intercalação em α -ZrP pelo (A) método indireto, (B) método direto	22

Figura 12: Estrutura proposta para o fenilfosfanato de zircônio	25
Figura 13: Espectro no infravermelho do ZrP.H ₂ O	40
Figura 14: Espectro no infravermelho do ZrP seco	40
Figura 15: Espectro no infravermelho do ZrP.but	42
Figura 16: Espectro no infravermelho da butilamina	42
Figura 17: Espectro no infravermelho do ZrPP	44
Figura 18a: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrP.H ₂ O	47
Figura 18b: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrPseco	47
Figura 18c: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrP.but	48
Figura 18d: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrPP	48
Figura 19: Curva de TGA do cristal ZrP.H ₂ O	52
Figura 20: Curva de TGA do cristal ZrPseco	53
Figura 21: Curva de TGA do cristal ZrP.but	54
Figura 22: Curva de TGA do cristal ZrPP	55
Figura 23: Torque dos compósitos versus o teor de carga	60
Figura 24. Distribuição do peso molecular PET e da matriz polimérica dos compósitos com 0,5% de carga	63
Figura 25: Distribuição do peso molecular do PET e da matriz polimérica dos compósitos com 5% de carga	63
Figura 26: DRX do PET e dos compósitos PET/ ZrP.H ₂ O	68
Figura 27: DRX do PET e dos compósitos PET/ ZrPseco	69
Figura 28: DRX do PET e dos compósitos PET/ ZrP.but	70

Figura 29: DRX do PET e dos nanocompósitos PET/ ZrPP	71
Figura 30: Imagem de TEM do compósito PET+ 5% ZrP.H ₂ O (3600X)	75
Figura 31: Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (3600X)	75
Figura 32: Imagem de TEM do compósito PET + 5% ZrP.H ₂ O (10.000X)	76
Figura 33: Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (10.000X)	76
Figura 34: Imagem de TEM do compósito PET + 5% ZrP.H ₂ O (10.000X)	79
Figura 35: Imagem de TEM do compósito PET + 5% ZrP.H ₂ O (50.000X)	79
Figura 36: Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (50.000X)	80
Figura 37: Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (100.000X)	80
Figura 38: Curvas de DSC no aquecimento para o PET e os compósitos (a) PET/ ZrP.H ₂ O (b) PET/ ZrPseco	86
Figura 39: Curvas de DSC no aquecimento para o PET e os compósitos (c) PET/ ZrP.but (d) PET/ ZrPP	87
Figura 40: Curvas de DSC no resfriamento para o PET e os compósitos (a) PET/ ZrP.H ₂ O (b) PET/ ZrPseco	88
Figura 41: Curvas de DSC no resfriamento para o PET e os compósitos (c) PET/ ZrP.but (d) PET/ ZrPP	89

Figura 42: Curvas de DSC no segundo aquecimento para o PET e os compósitos (a) PET/ ZrP.H ₂ O (b) PET/ ZrPseco	90
Figura 43: Curvas de DSC no segundo aquecimento para o PET e os compósitos (c) PET/ ZrP.but (d) PET/ ZrPP	91
Figura 44: Permissividade versus Temperatura do PET e das composições, a 100Hz	96
Figura 45: Fator de perda versus Temperatura do PET e das composições, a 100Hz	97
Figura 46: Tan delta versus temperatura do PET e das composições, a 100Hz	97
Figura 47: Tan delta versus temperatura do PET e das composições com 0,5 e 5%	98
Figura 48: Tan delta versus temperatura do PET e PET + 5% de ZrPP, a 100Hz, representativa da relaxação β	101
Figura 49: Curvas de tensão-deformação do PET e dos compósitos (a) PET/ ZrP.H ₂ O; (b) PET/ ZrPseco	103
Figura 50: Curvas de tensão-deformação para o PET e dos compósitos (c) PET/ ZrP.but; (d) PET/ ZrPP	104
Figura 51: Curvas de T ₁ obtidas por RMN em baixo campo do PET puro e do compósito PET/ZrP.H ₂ O contendo 5% de carga	110
Figura 52: Curvas de T ₁ obtidas por RMN em baixo campo dos compósitos PET/ ZrPseco, PET/ZrP.but, PET/ZrPP contendo 5% de carga	111
Figura 53. Microscopia do compósito PET + 5% ZrP.H ₂ O (1.000X)	132
Figura 54. Micrografia do nanocompósito PET + 5% ZrPP (1.000X)	132

Figura 55. Microscopia do compósito PET + 5% ZrP.H ₂ O (10.000X)	133
Figura 56. Micrografia do nanocompósito PET + 5% ZrPP (10.000X)	133
Figura 57. Microscopia do compósito PET + 5% ZrP.H ₂ O (30.000X)	134
Figura 58. Micrografia do nanocompósito PET + 5% ZrPP (30.000X)	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distâncias interlamelares em Å do α -ZrP intercalado com diferentes substâncias polares	18
Tabela 2: Características de alguns derivados orgânicos lamelares a base de zircônio	24
Tabela 3: Percentagem de cinzas nos cristais lamelares	37
Tabela 4: Percentagem de zircônio e de fósforo nos cristais lamelares sintetizados	38
Tabela 5: Razão de zircônio/fósforo na síntese e nos cristais	38
Tabela 6: Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho de ZrP.H ₂ O e ZrP seco	41
Tabela 7: Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho do ZrP.but e da butilamina	43
Tabela 8: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho do ZrPP	45
Tabela 9: Distância interlamelar nos cristais de fosfatos de zircônio no plano (002)	50
Tabela 10: Temperaturas dos decaimentos de degradação nos cristais	55
Tabela 11: Teores de resíduo inorgânico e perda de massa nos cristais	56
Tabela 12: Avaliação do torque das amostras versus o tempo de residência	58
Tabela 13: Percentagem de cinzas e valores de carga nos compósitos	61

Tabela 14. Peso molecular e polidispersão do PET puro e da matriz polimérica dos compósitos com 0,5 e 5% de carga	64
Tabela 15: Valores de 2Θ e das distâncias interlamelares dos cristais e dos cristais nos compósitos	73
Tabela 16: Valores de T_g , T_{ch} , T_{cc} , T_m e X_c para o PET e os compósitos	92
Tabela 17: Valores de calor de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_f) para o PET e os compósitos	93
Tabela 18: Variações na temperatura de cristalização no resfriamento e de fusão no segundo aquecimento para o PET e os compósitos	94
Tabela 19: Valores de T_g e do intervalo do pico de transição vítrea do PET e das composições com 5% de carga	98
Tabela 20: Valores de relaxação β do PET e do nanocompósito PET + 5% ZrPP	102
Tabela 21: Propriedades mecânicas do PET e dos compósitos	108
Tabela 22: Números de domínios, valores de T_1 médio, T_1 , e intensidade do PET puro e das composições com 1 e 5% de carga.	113

FOLHA DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Parte desta Tese de Doutorado foi apresentada nos seguintes congressos e revista científica:

Anais do 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros 2003 promovida pela Associação Brasileira de Polímero (ABPol)- Belo Horizonte, MG
SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FOSFATOS LAMELARES EM COMPÓSITOS COM PET

IV Brazilian MRS Meeting 2005 promovido pela – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)- Recife, PE
NANOCOMPOSITE OF PET AND LAMELLAR ZIRCONIUM PHENYLPHOSPHONATE

Journal Applied Polymer Science, 2006
POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) / LAMELLAR ZIRCONIUM PHOSPHATE NANOCOMPOSITES: THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivo	4
3. Revisão da Literatura	5
3.1. Poli(tereftalato de etileno)	4
3.2. Nanocompósitos	8
3.3. Fosfatos de metais tetravalentes	15
4. Materiais e Métodos	27
4.1. Materiais e equipamentos	27
4.2. Síntese dos materiais lamelares	28
4.2.1. Síntese do fosfato de zircônio	28
4.2.2. Síntese de fenilfosfanato de zircônio	29
4.3 Preparação dos compósitos	29
4.4. Preparação dos corpos de prova	30
4.5. Caracterização dos cristais lamelares	31
4.5.1 Difratomia de raios-X (DRX)	31
4.5.2. Espectroscopia no infravermelho (IR)	31
4.5.3. Determinação do teor de cinzas	32
4.5.4. Determinação do teor de fósforo e zircônio	32
4.5.5. Análise termogravimétrica	32
4.6. Caracterização e avaliação das propriedades dos compósitos	32
4.6.1. Determinação do teor de carga real nas misturas	32
4.6.2. Caracterização estrutural	33
4.6.3. Propriedades térmicas	33
4.6.3.1. Análise calorimétrica	33
4.6.3.2. Análise termodielétrica	34
4.6.4. Propriedades mecânicas	35
4.6.5. Ressonância magnética nuclear no estado sólido	35
4.6.6. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	35
5. Resultados e Discussão	37
5.1. Composição, estrutura e propriedades térmicas dos fosfatos de zircônio	37
5.1.1. Composição	37

5.1.2. Estrutura dos fosfatos de zircônio	38
5.1.2.1. Espectroscopia no Infravermelho	39
5.1.2.2. Difractometria de raios X	46
5.1.3. Estabilidade térmica	51
5.2. Caracterização dos compósitos	57
5.2.1. Análise do processamento	57
5.2.2. Determinação do teor de carga incorporada nos compósitos	61
5.2.3. Peso molecular	62
5.2.4. Caracterização estrutural	67
5.2.4.1. Difractometria de raios-x	67
5.2.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	74
5.2.5. Propriedades térmicas	81
5.2.5.1. Análise calorimétrica (DSC)	81
5.2.5.2. Análise termodielétrica (DETA)	95
5.2.6. Propriedade mecânica	102
5.2.7. Ressonância magnética nuclear no estado sólido	109
6. Conclusões	116
7. Sugestões	119
8. Referências	120
Anexos	131

1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) PET é hoje uma resina muito popular como material de embalagem, especialmente no segmento de embalagens rígidas (garrafas e frascos) e de filmes biorientados. O polímero é formado pela reação de policondensação entre o glicol etilênico e o ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila (MANO, E.B., 1991). Tendo como principais propriedades resistência mecânica, térmica, química, possui ainda como característica uma das menores taxas de permeabilidade ao dióxido de carbono, quando comparado a outros materiais poliméricos (MANO, E.B., 1991).

Os compósitos são uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos. Nesses materiais, um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço (componente matricial ou matriz) (MANO, E.B., 1991). A maioria dos compósitos tem atuação como materiais de engenharia, devido ao seu melhor desempenho quanto às propriedades mecânicas e térmicas.

Apesar da grande atuação dos compósitos como materiais de engenharia, estes possuem pouca aplicabilidade no mercado de embalagens, devido a menor transparência destes materiais. As embalagens, de um modo geral, requerem resistência mecânica, térmica, transparência e baixa permeabilidade a vapor d'água e gases. Essa última propriedade é requerida principalmente para o acondicionamento de produtos sensíveis a presença de oxigênio, que provocam problemas de oxidação de pigmentos, aromas, vitaminas, lipídeos e escurecimento enzimático (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2001). Por esta razão, há uma tendência de desenvolvimento de materiais com menor permeabilidade a gases, mas que mantenham ou aperfeiçoem aquelas outras propriedades. Uma dessas possibilidades foi o surgimento da nanotecnologia, na forma de nanocompósitos.

Nanocompósitos poliméricos são uma classe emergente de materiais baseados em pequenas quantidades (inferior a 10%) de partículas de tamanho da ordem

de nanômetros (10^{-9}m) ($<100\text{nm}$), misturadas com um polímero-base (KORNMAN, X., 2002). Os nanocompósitos apresentam algumas vantagens exclusivas: os materiais melhoram a rigidez, a resistência mecânica e as características de barreira, enquanto que mantêm o nível de transparência e o alto grau de alongamento inerente ao polímero-base.

A estrutura laminar de alguns materiais pode exercer a função de cargas reforçadoras na forma de nanocompósito. Grandes variedades de materiais cristalinos lamelares podem ser encontradas na natureza, como as argilas (aluminossilicatos), haletos de metais de transição, hidróxidos de metais bivalentes e fosfatos de metais tetravalentes (SIBELE *et al.*, 1999). Os cristais são formados pela sobreposição de lamelas, onde estas estão unidas fracamente por ligações do tipo van der Waals e ligações hidrogênio.

Os fosfatos de metais tetravalentes possuem grande aplicação no campo da química inorgânica, como catalisadores e trocadores catiônicos. Possuem como fórmula geral $M(\text{RPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M representa um metal tetravalente, como Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Th,; e R poderia ser representado por H, OH ou um radical orgânico (SIBELE *et al.*, 1999). Dentre os fosfatos lamelares, a estrutura do Bis(fosfato de zircônio), $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, também denominado $\alpha\text{-ZrP}$, foi a primeira a ser elucidada por Abraham Clearfield em 1969, e, portanto é a mais estudada até o momento. Estes fosfatos podem conter grupos orgânicos ou inorgânicos ligados por ligações covalente ou iônica. Quando possui grupos orgânicos, a distância interlamelar é decorrente principalmente do radical orgânico pendente, sendo que quanto maior este radical maior será o espaçamento entre as lamelas (ALBERTI e COSTANTINO, 1982). Esta distância pode ser aumentada, ainda, pela intercalação de alguns tipos de moléculas no interior das lamelas. Em alguns casos, o processo de intercalação permite que o solvente penetre em grande quantidade na região interlamelar, e cada lamela se comportará como uma partícula independente (JACOBSON, A.J., 1996).

A partir destas considerações é de se esperar que fosfatos lamelares com maior distância interlamelar devem possibilitar a penetração de compostos

volumosos mais facilmente do que quando as lamelas estão mais próximas uma das outras. Assim, por exemplo, polímeros no estado fundido devem intercalar-se entre as lamelas, causando a sua completa delaminação. Dependendo do radical pendente nas lamelas e da estrutura molecular do polímero, uma otimização da interação polímero-fosfato poderá ser obtida, originando um novo material com propriedades diferenciadas daquelas do polímero puro.

Dentre as vantagens no uso fosfatos de zircônio lamelares na formação de nanocompósito e potencialização das suas propriedades estão a possibilidade de aumentar a interação do polímero com os diferentes grupamentos pendentes da carga lamelar, maior razão de aspecto do fosfato de zircônio (1600) (COSTANTINO *et al.*, 1997) em relação a argila (100-200) (KORNMANN X., 2002), melhora nas propriedades dielétricas do polímero e ainda não requer o tratamento de compatibilização da carga com o polímero, como no caso da montmorilonita.

2. OBJETIVO

O objetivo geral desta Tese foi estudar a formação dos nanocompósitos a partir da mistura no estado fundido de compostos cristalinos lamelares à base de fosfatos de zircônio e poli(tereftalato de etileno) (PET). Dois tipos de compostos lamelares foram sintetizados pelo método de precipitação direta com variações em relação ao grupamento pendente, sendo α -bis(fosfato de zircônio) $Zr(HPO_4)_2$ e o fenilfosfonato de zircônio $Zr(C_6H_5PO_3)_2$. Além de dois outros cristais modificados a partir da estrutura $Zr(HPO_4)_2$. Um com a intercalação com butilamina e outro com a remoção da água interlamelar, com conseqüente aumento e diminuição da distância interlamelar. Foi objetivo específico deste trabalho, avaliar a morfologia destes compósitos e suas propriedades térmicas e mecânicas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é atualmente um dos materiais poliméricos mais utilizados como embalagens (DATAMARK, 2005) e conhecidos do grande público. Neste mercado, as embalagens para bebidas carbonatadas foram as primeiras a visualizar este tipo de material como um grande potencial de exploração.

A aplicação do PET na área de embalagem é ampla, incluindo filmes biorientados para embalagens flexíveis laminada, garrafas obtidas por injeção/sopro com biorientação para bebidas carbonatadas, água mineral, óleo comestível, sucos, molhos e outros; frascos obtidos por injeção/sopro para produtos farmacêuticos; blisters transparentes; e mesmo bandejas com alta estabilidade térmica para uso em fornos convencionais e em fornos de microondas, entre outras (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

O PET é um polímero formado pela reação de policondensação entre o glicol etilênico e o ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila (MANO, E.B., 1991). Na Figura 1 são mostrados as estruturas químicas dos monômeros utilizados na preparação e da estrutura da unidade repetitiva da molécula do PET.

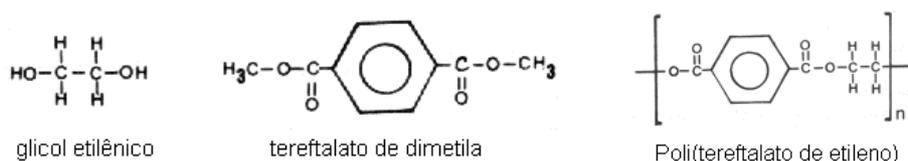


Figura 1. Estrutura química dos monômeros e do mero do PET

Ao final da reação de policondensação, o PET apresenta peso molecular da ordem de 12.000 a 20.000, com uma viscosidade intrínseca (VI) em torno de 0,65 dL/g (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). Este polímero é adequado a

aplicações com fibra têxtil e filmes. A aplicação do PET para embalagens sopradas (garrafas) requer um polímero com peso molecular acima de 30.000 (VI superior a 0,74 dl/g), o que é possível de se obter com o processo de pós-condensação ou polimerização em estado sólido (NASCIMENTO, C.R., 2001).

Dentre as principais propriedades do PET estão resistência mecânica, térmica e química. Pode se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco), possui ainda como característica uma das menores taxas de permeabilidade ao dióxido de carbono quando comparado a outros materiais poliméricos (MANO, E.B., 1991).

Para melhorar as condições de processamento e ampliar as aplicações do PET, o uso de comonômeros se tornou uma prática. O termo copoliéster é usado aos polímeros em cuja síntese foi empregada mais de um glicol e/ou mais de um diácido (ALVES *et al.*, 1998). A cadeia do copolímero é menos regular que a do homopolímero e, portanto, apresenta menor tendência à cristalização, além da redução do ponto de fusão da resina e conseqüentemente menor formação de acetaldeído.

Hoje, grande parte das garrafas plásticas para bebidas carbonatadas é processada com copolímeros de PET. O teor de comonômero normalmente não ultrapassa 5%, para manter as propriedades do PET. O comonômero mais comum é o ácido isoftálico, porém também são usados o dietileno glicol e o ciclohexano dimetanol (CHDM). Exemplos de copolímeros de PET são PETG e PET-EX (ALVES *et al.*, 1998).

Algumas aplicações do PET em embalagens ainda não são possíveis, devido à permeabilidade a gases que os materiais poliméricos têm como desvantagem em relação a outros tipos de materiais convencionais, como vidro e metais. Quando se utilizam embalagens plásticas para produtos sensíveis à presença de oxigênio, o emprego do PET ainda é limitado.

As tecnologias que têm se destacado na melhoria das propriedades de barreira a gases, principalmente no mercado de cerveja são as estruturas multicamadas, compostas de copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), poliamida MXD6, possuindo ou não absorvedores de oxigênio, misturas de PET com poli(naftalato de etileno) (PEN), revestimento (*coating*) de epóxi-amina, sílica e carbono amorfo altamente hidrogenado (OLIVEIRA L.M., 1999). Atualmente, a maior barreira à introdução das garrafas PET no mercado de cerveja é o seu custo (SARANTÓPOULOS C.I.G.L., 1989).

A Figura 2 mostra a propriedade de barreira de diferentes polímeros a diferentes gases (HARTWIG, K., 1999). Observa-se que o PET em relação aos outros tipos de materiais poliméricos, tidos como *commodities*, possui propriedade superior de barreira, principalmente a passagem de oxigênio. O processo de orientação do PET, como na formação de embalagens sopradas, promove uma melhora nesta propriedade. Outros materiais possuem uma resistência maior a passagem de gases, no entanto, o custo elevado destes polímeros dificulta a sua aplicação.

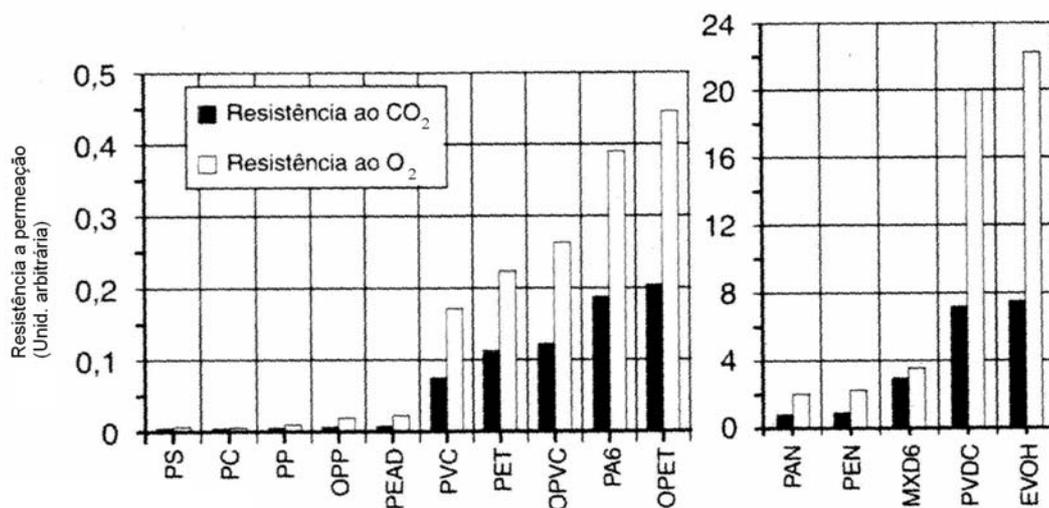


Figura 2. Propriedades de barreira de diferentes materiais para embalagem (HARTWIG, K., 1999). (PS-poliestireno; PC-policarbonato; PP-polipropileno; OPP-polipropileno orientado; PEAD-poli(etileno) de alta densidade; PVC-poli(cloreto de vinila); PET-poli(tereftalato de etileno); OPVC- poli(cloreto de vinila) orientado; PA6-poli(amina 6); OPET- PET-poli(tereftalato de etileno) orientado; PAN-poli(acrilonitrila); PEN- poli(naftalato de etileno); MXD6-poli(amina); PVDC-poli(cloreto de vinilideno); EVOH-copolímero de etileno e álcool vinílico)

Uma alternativa para a obtenção de materiais menos permeáveis a gases seria a dispersão de partículas em escala nanométrica em matrizes poliméricas, aumentando o tempo de permeação através da parede da embalagem pela formação de um caminho tortuoso para a troca gasosa (KORNMANN, 2002). Materiais que podem propor essa diferenciação são chamados de nanocompósitos.

3.2. NANOCOMPÓSITOS

O termo nanocompósito descreve um material de duas fases em que uma das fases está dispersa na segunda em nível nanométrico (10^{-9} m). Nanocompósitos termoplásticos apresentam vantagens significativas em relação à resina-base, como maior rigidez, resistência à tração e temperatura de distorção térmica, sem aumentar significativamente a densidade do material, mantendo o brilho e a transparência. Outras propriedades melhoradas são a de barreira a gases e a condutividade elétrica, além da sua ação como retardante de chama (KORNMANN X., 2002).

Nos nanocompósitos, o baixo teor de carga (inferior a 10%), a boa dispersão e a pequena dimensão da carga geram materiais que mantêm a transparência, importante para aplicação em filme (KORNMANN X., 2002).

Algumas aplicações comerciais de nanocompósitos já disponíveis são camada de barreira em garrafa de PET multicamada para acondicionamento de cerveja, filme de poliamida para embalagem de produto sensível à oxidação, aplicação automotiva de poliamida reforçada e, mais recentemente, de PP e outras poliolefinas (SHERMAN L.M., 2005).

O reforço que pode ser alcançado pela introdução de carga ao polímero está relacionado à razão de aspecto, isto é, a relação entre o comprimento e a espessura da partícula de carga reforçadora. Quando um aditivo tem razão de aspecto inferior a 10, geralmente não provê suficiente melhoria de resistência ao ponto de ser considerado um reforço (KORNMANN X., 2002).

Além dos parâmetros tamanho e forma da carga, distância na região interfacial carga-polímero, a razão de carga/polímero (JI *et al.*, 2002) e homogeneidade de distribuição da nanopartícula na matriz polimérica (GARCIA E.E.C., 2002) devem ser consideradas para se prever as características de reforço no polímero.

A interação da partícula nanométrica com a molécula do polímero ocorre em escala molecular. Além disso, a área superficial onde a interação ocorre é muito maior em comparação com aquela dos materiais de dimensões convencionais. Tais fatores determinam a melhoria significativa das propriedades do polímero, normalmente maior do que se verifica em compósitos tradicionais (GARCIA E.E.C., 2002). Alguns autores (KOJIMA *et al.*, 1993) afirmam que a melhoria nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos é decorrente da elevada área superficial da fase inorgânica e a restrita mobilidade das cadeias poliméricas. Outros autores (DI LORENZO *et al.*, 2002; USUKI *et al.*, 1995) sugerem que as interações iônicas fortes na interface polímero-carga possibilitam a melhoria nas propriedades da poliamida com argila.

Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com as dimensões das partículas (ALVES *et al.*, 2002a). Aquele em que as três dimensões são da ordem nanométrica denomina-se isodimensional, tal como ocorre com as nanopartículas de sílica esférica obtida pelo processo sol-gel ou com agregados semicondutor nanométricos (*nanoclusters*). Quando duas de suas dimensões possuem escala nanométrica, aparentando uma estrutura alongada é conhecida como nanotubo e/ou whisker, tal como encontradas em nanotubo de carbono e nos whisker de celulose. Se apenas uma das dimensões está na faixa nanométrica a estrutura é dita em placa, conforme é visto nas argilas.

As argilas naturais apresentam estrutura lamelar bidimensional, com área superficial da ordem de 100 a 1000m²/g, onde os átomos estão firmemente ligados entre si em apenas uma das direções, formando um plano, e unidos debilmente na direção perpendicular às lamelas (SHERMAN L.M., 2002). Estes materiais apresentam forças intralamelares proveniente das ligações iônicas e

covalentes, muito mais intensas que as forças interlamelares advindas das interações por ligações hidrogênio ou van der Waals. Em muitos casos, a superfície interlamelar é acessível somente à água e a moléculas polares pequenas.

Existe uma grande variedade de materiais lamelares que podem ser encontradas na natureza como as argilas (aluminossilicatos), haletos de metais de transição, hidróxidos de metais bivalentes e fosfatos de metais tetravalentes (SIBELE *et al.*, 1999).

Dentre os materiais lamelares mais pesquisados na preparação de nanocompósitos destaca-se a argila do tipo montmorilonita. As principais razões que levaram à popularização de seu emprego em nanocompósitos foram a origem natural, a elevada relação de aspecto e boa capacidade de delaminação.

A montmorilonita é originada da erosão de cinza vulcânica. É composta essencialmente de silicato de alumínio e magnésio contendo camadas de espessura da ordem de 1nm. A área superficial das placas esfoliadas é geralmente de 700m²/g. Por isto, um simples grama de argila esfoliada contém um milhão de partículas individuais. Em compósitos, o efeito de 5% de nanocarga corresponde a 15% de fibra de vidro (KORNMAN X., 2002).

Três tipos de compósitos podem ser obtidos nas misturas de polímeros e cargas lamelares. A morfologia é dependente da natureza da carga e do polímero, da presença de agente compatibilizante e do método de preparação. (KORNMAN X., 2002). A Figura 3 mostra esquematicamente os três tipos de morfologias observadas.

A morfologia é considerada como a de um microcompósito quando não há inserção do polímero na região interlamelar (Figura 3a). As propriedades do microcompósito são semelhantes às de um compósito convencional.

Quando o polímero consegue ocupar a região interlamelar são observadas duas outras morfologias. Se as cadeias poliméricas se intercalam entre as lamelas da carga aumentando a separação basal das mesmas, sem destruir o empilhamento natural das lamelas resulta em um material denominado nanocompósito intercalado (Figura 3b). Neste caso é obtida uma estrutura multicamada com elevado grau de ordenação, e as camadas alternadas de polímero e lamelas possuem uma distância repetitiva.

O terceiro tipo de morfologia gera um material denominado de nanocompósito esfoliado (Figura 3c). Esta morfologia possui como característica uma completa desordem estrutural das lamelas. Quando a quantidade de cadeias poliméricas intercalando nas galerias é suficiente para aumentar a distância interplanar a um ponto em que o efeito das forças atrativas entre as lamelas é anulado, as distâncias interlamelas se tornam tão grandes que cada lamela se comporta como uma partícula independente.

O grau de delaminação e/ou exfoliação da argila pela inserção do polímero na região interlamelar pode ser visualizada pela análise de microscopia de transmissão eletrônica (TEM). O compósito pode ser classificado quanto a sua morfologia em relação ao tamanho das partículas de silicato dispersas na matriz, como pode ser observado na Figura 4 (VAIA *et al.*, 1995).

A tecnologia de preparação de nanocompósito com argilas reside no tipo de tratamento empregado para a compatibilização da carga com o polímero, possibilitando então a intercalação e delaminação do polímero (FORNES *et al.*, 2002, KE *et al.*, 2002, KIM *et al.*, 2005, LAN *et al.*, 2002, LEE *et al.*, 2005, REICHERT *et al.*, 2000).

A etapa de delaminação da argila é essencial para a obtenção do nanocompósito. Grande parte das cargas utilizadas são polares, não sendo compatível com a maioria dos polímeros que são apolares ou de média polaridade (GARCIA E.E.C., 2003). Em geral, sem um pré-tratamento na carga lamelar, o polímero não consegue penetrar entre as lâminas.

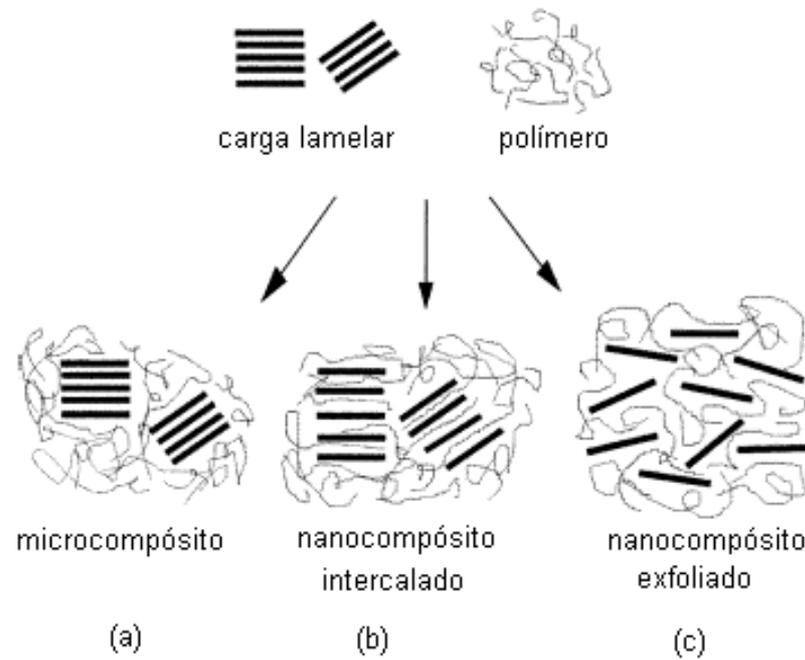


Figura 3. Representação esquemática da morfologia nas misturas polímero/ carga lamelar (KORNMANN X., 2002)]

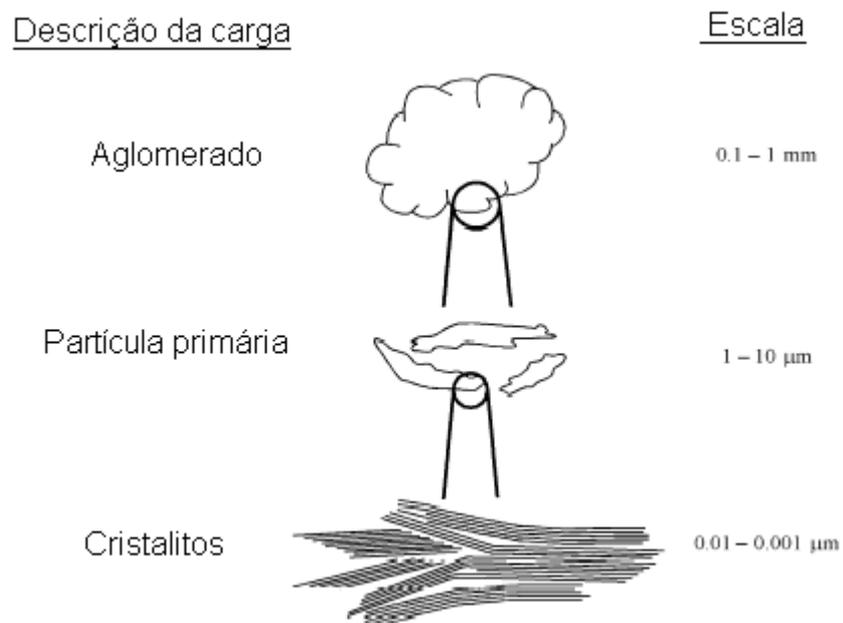


Figura 4. Descrição do tipo de compósito em função do tamanho das partículas de argila (VAIA *et al.*, 1995)

Normalmente, o pré-tratamento da carga lamelar ocorre pelo processo de intercalação de moléculas hospedeiras na região interlamelar da carga, acarretando no afastamento das lâminas e compatibilização da carga com o polímero. O pré-tratamento ocorre por processo não-específico, como reações de oxi-redução, troca iônica, e de ácido-base (MALLOUK e GAVIN, 1998). Em argilas como a montmorilonita, a delaminação pode ser obtida através agitação das partículas em meio catiônico, preferencialmente íons alquilamônio. Estes ocupam a região interlamelar, reduzindo assim as interações eletrostáticas entre as lamelas (LAN *et al.*, 2002).

Basicamente, três métodos de preparo de nanocompósitos são descritos na literatura: polimerização *in situ*, no estado fundido e em solução (KORNMANN X., 2002). Método de polimerização *in-situ* foi a primeira técnica a ser empregada na formação do nanocompósito. A carga lamelar é imersa no monômero, ocorrendo o seu inchamento. Em seguida, após a adição do catalisador, a polimerização é iniciada e as cadeias poliméricas crescem nas regiões interlamelares. Em outro método, intercalação no estado fundido, as partículas lamelares são misturadas ao polímero no estado fundido durante o processo de extrusão dos materiais. No terceiro método, intercalação em solução, a carga lamelar e o polímero são previamente solubilizados, separadamente, em um mesmo solvente e após serem misturados passam por um processo de secagem para a evaporação do solvente.

A Figura 5 mostra o comportamento das partículas quando o polímero é inserido na região interlamelar. Pelo método de polimerização *in situ*, espera-se uma estrutura como mostrada na Figura 5a, enquanto os métodos de intercalação no estado fundido e em solução são representados pela Figura 5b.

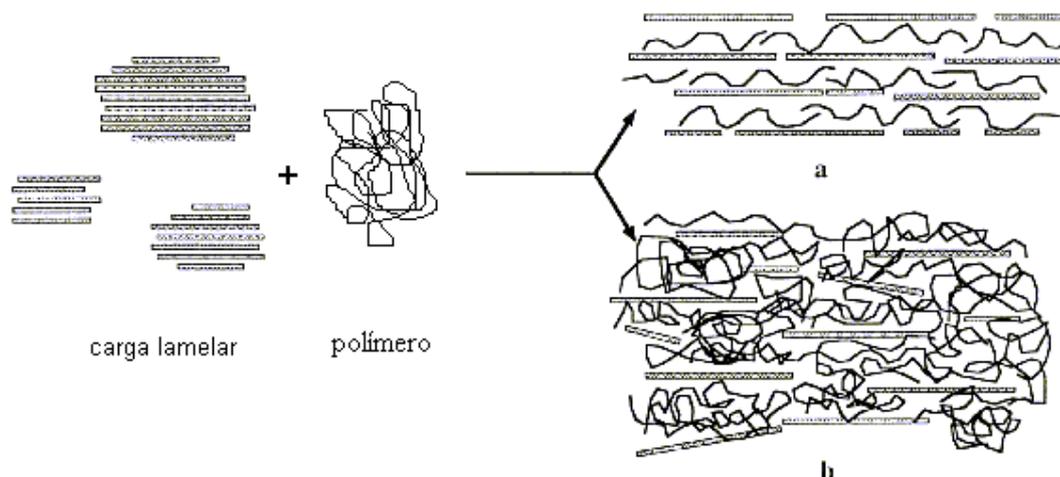


Figura 5. Representação esquemática da morfologia de nanocompósitos (a) obtidos pelo método de polimerização *in situ*, (b) obtidos pelo método de intercalação em solução e método de intercalação no estado fundido (GIANNELIS E., 1995).

O primeiro material a ser sintetizado com características de nanocompósito foi o sistema poliamida-6/montmorilonita produzido pelo processo de polimerização *in situ* da caprolactama em presença da argila pela Toyota Central Laboratories, na década passada no Japão. Neste material foi obtido um aumento de 90% no módulo, redução de 40% de permeabilidade a vapor d'água e redução da expansão térmica em 45% com adição de somente 4% de argila (OKADA *et al.*, 1990).

A partir da descoberta do potencial de aplicação dos nanocompósitos, diversos estudos têm sido realizados com diferentes polímeros, composições, e uma variedade de partículas (ALEXANDRE e DUBBOIS, 2000; CARRADO K.A., 2000; GILMAN J.W., 1999; LEBARON *et al.*, 1999; SHERMAN L.M. 2005).

Na patente U.S 6,391,449 (LAN *et al.*, 2002) é descrito um método de incorporação de argila, especificamente a montmorilonita, ao PET por meio de extrusão, onde se obtém taxa de permeabilidade a gases do nanocompósito em torno de 60% menor que a do PET puro. Após tratamento térmico foi observado um aumento de 160% no módulo do material (ZHANG *et al.*, 1999).

Muito se tem estudado quanto à aplicação de argilas, principalmente a montmorilonita, como carga lamelar na preparação de novos materiais com melhores propriedades do que o polímero puro. Outros tipos de materiais lamelares também podem ser utilizados em mistura com polímeros. Por exemplo, os fosfatos de metais tetravalentes lamelares têm sido amplamente pesquisado quanto às suas características no campo da química inorgânica pelas suas propriedades de troca-iônica, catálise e intercalação, com poucas referências a respeito da interação destes com polímeros para aplicação diversa.

Um dos poucos trabalhos encontrado na literatura foi publicado por Ding *et al.*, (1995) que descreveram a combinação de fosfatos lamelares com poliamida, pelo método de polimerização *in-situ*, para aplicação como condutores protônicos e/ou intermediários na síntese de sólidos porosos.

3.3. FOSFATOS DE METAIS TETRAVALENTES

Os fosfatos lamelares possuem fórmula geral $M(RPO_4)_2 \cdot nH_2O$, em que M representa um metal tetravalente, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Th e R é representado por um átomo de hidrogênio (H), um grupamento hidroxila (OH) ou um radical orgânico (SIBELE *et al.*, 1999).

Dentre os fosfatos lamelares, a estrutura em α -fosfato de zircônio foi a primeira a ser elucidada por CLEARFIELD e SMITH, em 1969. De acordo com esses autores soluções contendo íons fosfatos e sais de Zr(IV) reagem formando géis amorfos em variadas composições. Quando o gel é colocado sob refluxo em ácido fosfórico obtém se cristais com estrutura do tipo α .

Inicialmente, acreditava-se que os fosfatos lamelares podiam ter estruturas cristalinas do tipo α ou γ , sendo esta última uma modificação isomórfica da

estrutura α . Mais recentemente se pode diferenciar as estruturas sendo, α - $M(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e γ - $M(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ALBERTI *et al.*, 1997).

O composto mais estudado, bis(fosfato ácido de zircônio), (α -Zr(HPO₄)₂·H₂O), também denominado α -ZrP, apresenta estrutura lamelar, cristalizando-se no sistema monoclinico, com parâmetros da célula unitária $a = 9,07 \text{ \AA}$, $b = 5,298 \text{ \AA}$, $c = 16,22 \text{ \AA}$, $\beta = 111,5^\circ$; $Z=4$ e grupo espacial $P2_1/n$, tendo volume de célula unitária de $725,7 \text{ \AA}^3$ e densidade de $2,76 \text{ g/cm}^3$ (CLEARFIELD e SMITH, 1969).

Na Figura 6 está representada a estrutura proposta para o α -ZrP (CLEARFIELD e SMITH, 1969). Cada lamela consiste de um plano de átomos de zircônio entre duas camadas de grupos fosfatos tetraédricos. Três oxigênios de cada grupo fosfato estão ligados a três átomos de zircônio diferentes, enquanto o quarto oxigênio está apontado para a direção interlamelar, ligando-se a um próton que, em condições controladas, pode ser trocado por outros cátions, via processo de troca iônica.

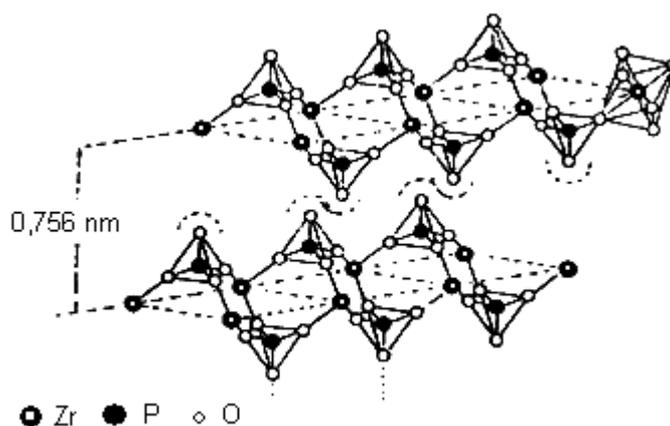


Figura 6. Estrutura idealizada do α -ZrP (CLEARFIELD e SMITH, 1969).

A projeção dos íons oxigênio no plano intermediário entre os dois macroânion origina pequenas cavidades na região interplanar, em que moléculas de água residem e estão unidas por ligações hidrogênio aos grupamentos fosfatos.

Devido a essas cavidades em suas estruturas, esses compostos comportam-se como retículos hospedeiros, o que lhes proporciona propriedades de troca iônica e possibilidade de intercalação (JACOBSON, A.J., 1996). Íons e moléculas volumosas podem se difundir na região interlamelar, já que a estrutura lamelar não é um sólido tridimensional rígido. Portanto, se a energia de troca iônica ou intercalação for suficientemente alta, há a possibilidade das lamelas se afastarem para o acomodamento dessas moléculas na região interlamelar (ALBERTI e COSTANTINO, 1984).

Na Figura 7 é apresentado a representação esquemática do comportamento térmico dos cristais lamelares em função da perda de moléculas de água de dentro da cavidade do α -ZrP, através da exposição dos cristais a diferentes rotas de tratamentos térmicos (COSTANTINO *et al.*, 1997). As modificações das distâncias interplanares com as suas respectivas distâncias, em Angstroms, são mostradas entre parênteses.

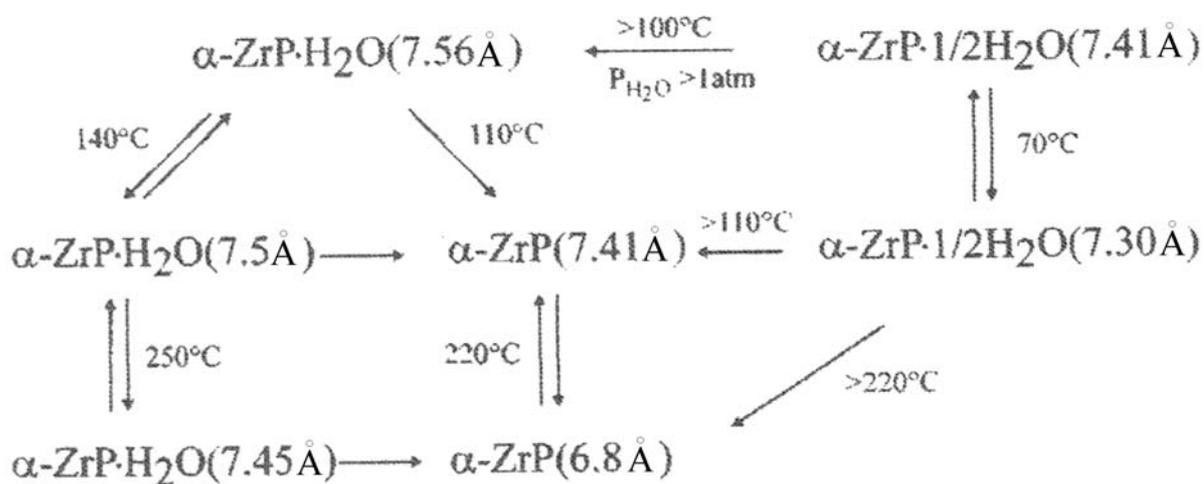


Figura 7. Representação esquemática do comportamento térmico dos cristais lamelares do α -ZrP (COSTANTINO *et al.*, 1997).

A eliminação das moléculas de solvatação por aumento de temperaturas dá lugar a um colapso na região interlamelar, especialmente se as moléculas intercaladas são pequenas em relação ao espaço ocupado. No entanto, se

estas forem relativamente grandes, podem atender a função de pilares e prevenir o colapso das regiões interlamelares, quando o meio de solvatação é eliminado, dando lugar aos compostos chamados sólidos lamelares pilarizados (SIBELE *et al.*, 1999).

A separação entre as lamelas pode ser aumentada por intercalação de algumas espécies moleculares, por exemplo, alquilaminas, álcoois, glicóis, acetona, uréia e seus derivados, hidrazina, piridina, dimetil sulfóxido e dimetil formamida na região interlamelar. Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de substâncias que podem ser usadas para modificar o espaçamento lamelar do α -ZrP com as suas respectivas distâncias interlamelares (ALBERTI e COSTANTINO, 1982).

Tabela 1. Distâncias interlamelares em Å do α -ZrP intercalado com diferentes substâncias polares (ALBERTI e COSTANTINO, 1982)

Moléculas	d_{002} (Å)
H ₂ O	7,56
etilenodiamina	11,1
metilamina	9,7
propilamina	13,0
hidrazina	9,4
acetona	9,9
2-propanol	15,6

O espaçamento lamelar pode ser modificado através dos processos de (a) intercalação, (b) enxerto ou (c) inserção de metais ligantes pilarizados, conforme mostrado na Figura 8. De acordo com o tamanho da cadeia da substância intercalada se observa um aumento do espaçamento interlamelar.

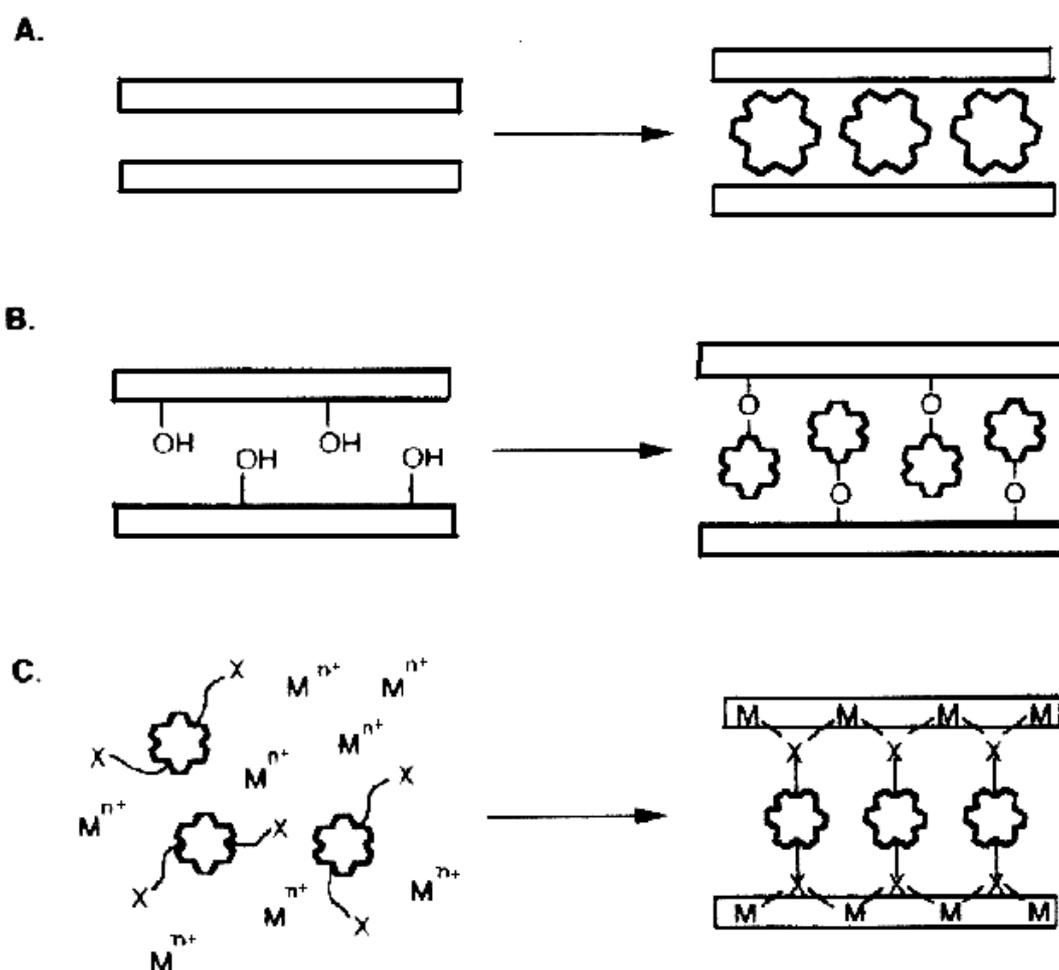


Figura 8. Representação esquemática dos processos de modificação do espaçamento lamelar pelo (a) processo de intercalação molecular, (b) enxerto a partir de um grupamento funcional e (c) inserção de metais ligantes pilarizados ((COSTANTINO *et al.*, 2001; MAULLOUK e GAVIN, 1998).

No processo de intercalação de alquilamina ao α -ZrP, as moléculas difundem-se para a região interlamelar devido ao carácter base-ácido de Brønsted das aminas em relação aos grupamentos P-OH presentes nas lamelas (KANENO *et al.*, 1999). Inicialmente, as moléculas alquilamina se orientam paralelamente às lamelas e movem-se para o interior do cristal, permitindo que outras moléculas também se intercalem. A saturação da região interlamelar é alcançada quando as cadeias de alquilaminas se orientam em ângulos que

permitem o máximo aproveitamento do espaço, como apresentado na Figura 9 (ALBERTI e COSTANTINO, 1984).

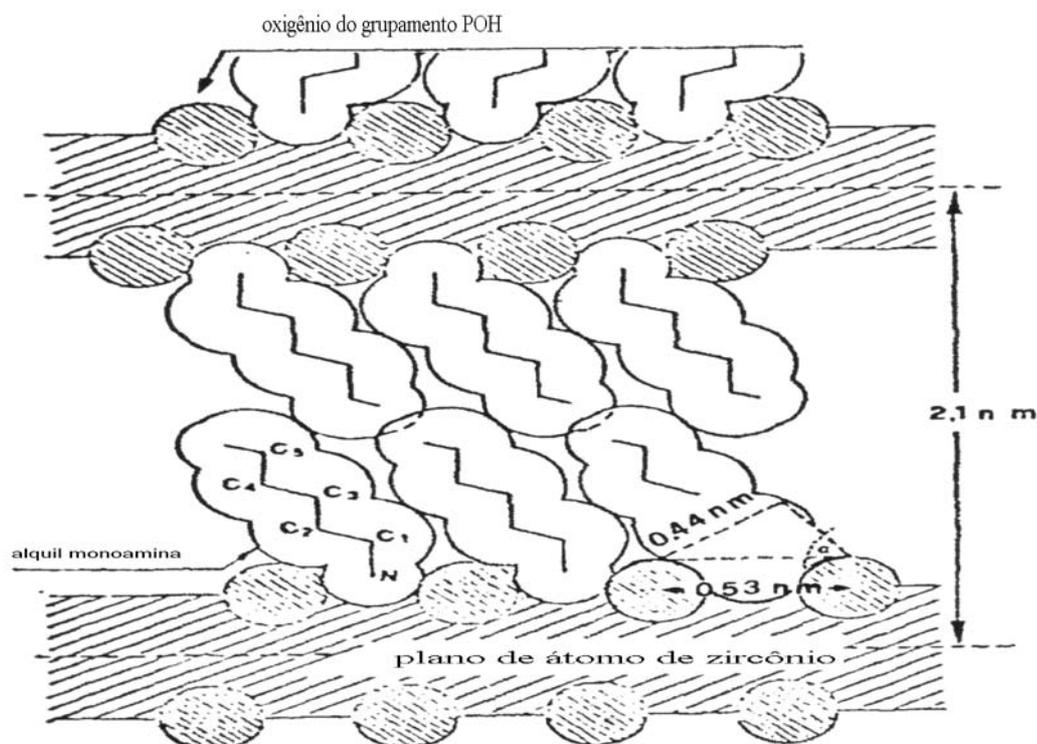


Figura 9. Representação esquemática da estrutura intercalada de alquil monoamina em α -ZrP (ALBERTI e COSTANTINO, 1984)

Kaneno *et al.* (1999) estudaram a conformação de moléculas de tetramina intercaladas em α -ZrP como função da temperatura. As conformações retilínea (Figura 10a) e curvilínea (Figura 10b), com distâncias interlamelares de 2 e 1,7 nm, podem ser obtidas quando se expõe os cristais e a tetramina sob temperatura na faixa de 10-20°C e 40-80°C, respectivamente. Em temperaturas de 30 e 90°C as duas formas coexistem na região interlamelar.

As dispersões coloidais de compostos lamelares possuem aplicações como: catalisadores com alta área superficial; na preparação de compostos pilarizados; e na síntese de películas finas a partir da secagem do material (ALBERTI *et al.*, 1997). Algumas poliaminas, como dietilenotriamina e pentaetilenohexamina, quando intercaladas em compostos de fosfato de

zircônio, podem atuar também como agentes de adsorção de formaldeído (NAKAYAMA *et al.*, 2002).

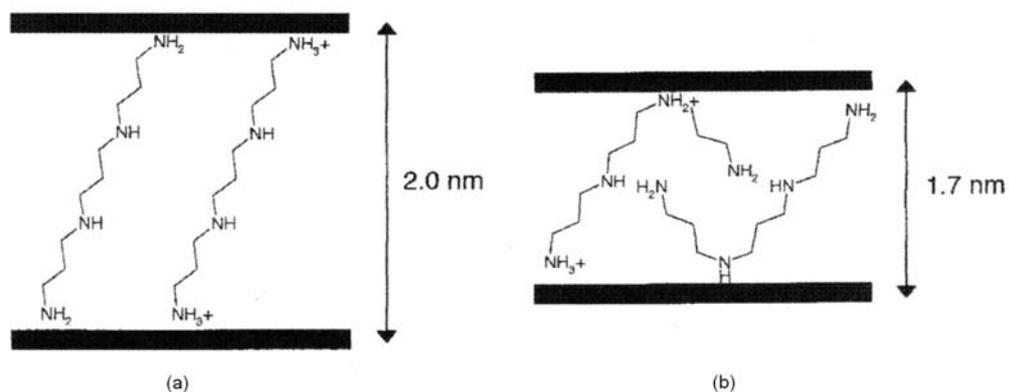


Figura 10. Conformação da molécula de tetraamina intercalada na região interlamelar do ZrP em função da temperatura de reação (a) conformação reta, (b) conformação curva (KANENO *et al.*, 1999)

O método indireto de intercalação tem sido estudado em casos onde não ocorre afinidade entre o sólido lamelar e a molécula hospedeira. MALLOUK e GAVIN (1998) descreveram um método em que os íons tetra(n-butilamônio) (TBA^+) reagem com alguns sítios de ácidos fracos do α -ZrP, e entram no espaço interlamelar por reação de neutralização. Por causa da sua baixa densidade de carga, o TBA^+ poderá ser trocado quantitativamente por cátions de alta densidade de carga, como mostrado na Figura 11, segmento A. Se, no entanto ocorrer adição de excesso de base, composição maior do que $\text{Zr}(\text{TBA}^+\text{PO}_4^-)_{0,5}(\text{HPO}_4)_{1,5}$, repulsões cátion-cátion causarão a completa delaminação do sólido (segmento B).

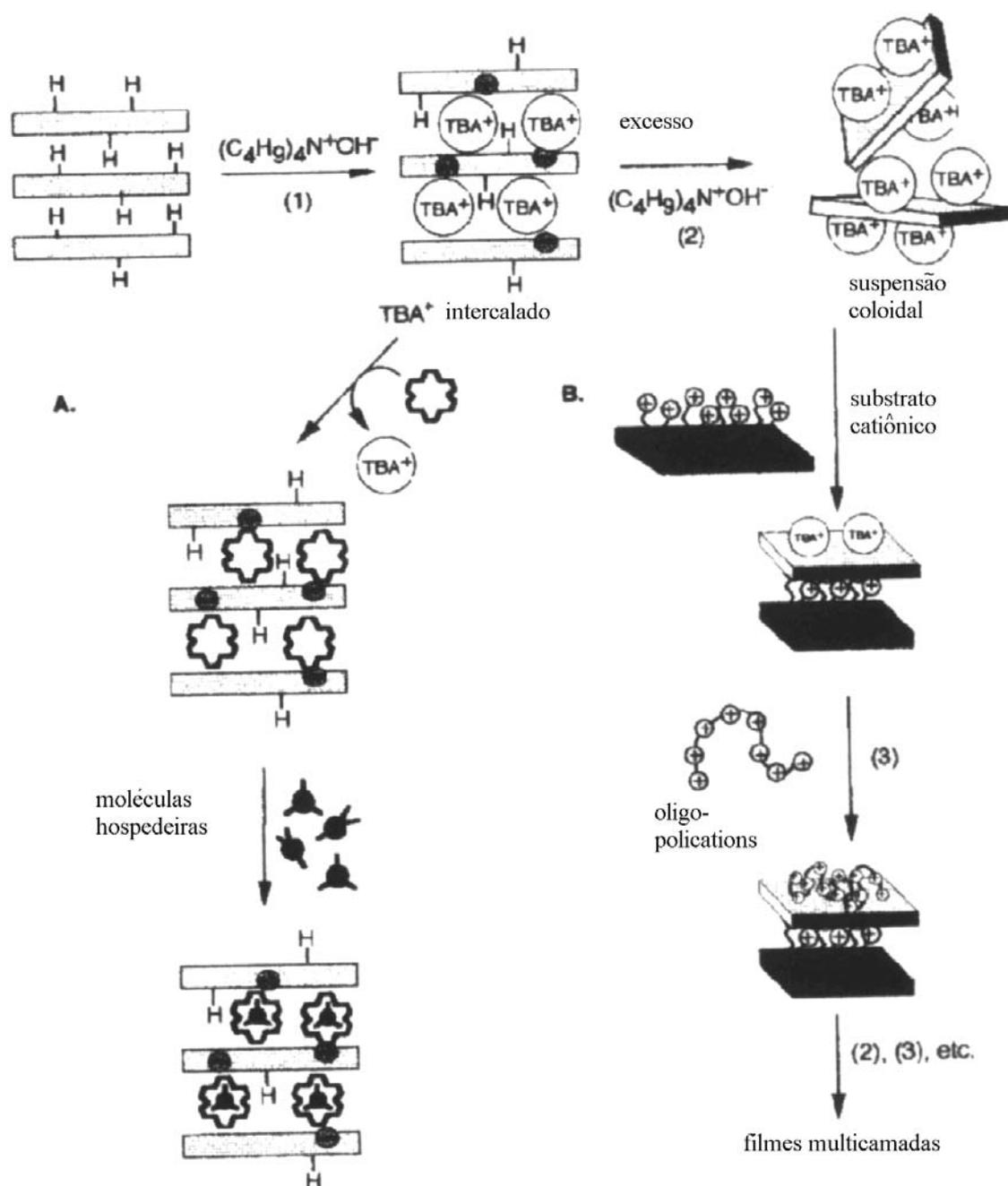
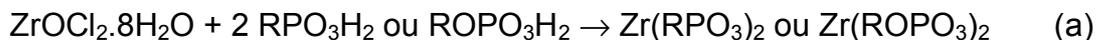


Figura 11. Representação esquemática de métodos de intercalação em α -ZrP pelo (A) método indireto, (B) método direto (MALLOU e GAVIN, 1998).

Um outro método de se preparar estruturas lamelares com maior espaçamento interlamelar é através da adição de grupos orgânicos funcionalizados na superfície lamelar.

Existem pelo menos dois métodos de obtenção dos derivados lamelares orgânicos (MEDEIROS M.E., 1991). Pelo método de precipitação direta utilizando ácidos organofosfônicos (H_2PO_3R , onde R = radical orgânico) em presença dos metais tetravalentes (exemplo: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; $SnCl_4$, $TiCl_4$), seguido de tratamento hidrotérmico, como mostrado no Esquema 1. Ou pelo método de decomposição térmica lenta, em solução de um complexo fluorado de metal do grupo IV em presença do ácido organofosfônico (H_2PO_3R) ou éster do ácido organofosfônico (H_2PO_3RO), mostrado na Figura 10b. Por este último método, se obtém cristais com maior regularidade do que no método de precipitação direta. Em geral, os metais tetravalentes formam complexo solúvel com o ácido fluorídrico (HF) (ZrF_6^{2-}). Sob aquecimento, acima de $60^\circ C$, há liberação de M^{4+} livres para o meio, ocorrendo então uma lenta precipitação do complexo de fosfonatos na forma de cristais (CLEARFIELD A., 1996).

Esquema 1. Reações de obtenção de compostos lamelares orgânicos



Na preparação de α -ZrP pelo método de precipitação direta são formados cristais com dimensões de 1-10 μm , enquanto que pelo método de precipitação lenta os cristais possuem dimensões médias de 0,5-2 mm (500-2000 μm) (COSTANTINO *et al.*, 1997).

As características dos cristais variam também de acordo com a concentração dos reagentes, tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico (CLEARFIELD *et al.*, 1995).

Na Tabela 2 são apresentadas as fórmulas químicas de compostos orgânicos lamelares à base de zircônio com as respectivas distâncias interlamelares e

densidades (ALBERTI e COSTANTINO, 1982). As distâncias interlamelares aumentam de acordo com o número de átomos de carbono do grupamento pendente. Isso demonstra que quanto maior e mais volumoso for o radical orgânico maior será o espaçamento entre as lamelas.

Tabela 2. Características de alguns derivados orgânicos lamelares a base de zircônio (ALBERTI e COSTANTINO, 1982)

Compostos	Distância interlamelar (Å)	Densidade (g/cm ³)
α -Zr(HOCH ₂ PO ₃) ₂	9,20	2,30
α -Zr(HOOCCH ₂ PO ₃) ₂	11,10	2,31
α -Zr(C ₂ H ₅ OPO ₃) ₂	11,70	1,92
α -Zr(C ₁₄ H ₁₁ OPO ₃) ₂	20,70	1,34
α -Zr(NCCH ₂ CH ₂ OPO ₃) ₂	13,20	-
α -Zr(C ₄ H ₉ OPO ₃) ₂	15,90	1,66
α -Zr(H ₂ C=CHCH ₂ PO ₃) ₂	12,60	-

Para efeito ilustrativo, na Figura 12 é mostrado a estrutura do fenilfosfato de zircônio [Zr(C₆H₅PO₃)₂], que possui espaçamento interlamelar de 14,7Å (ALBERTI *et al.*, 1978), o que representa quase o dobro da distância medida para o Zr(HPO₄)₂ que é de 7,56Å.

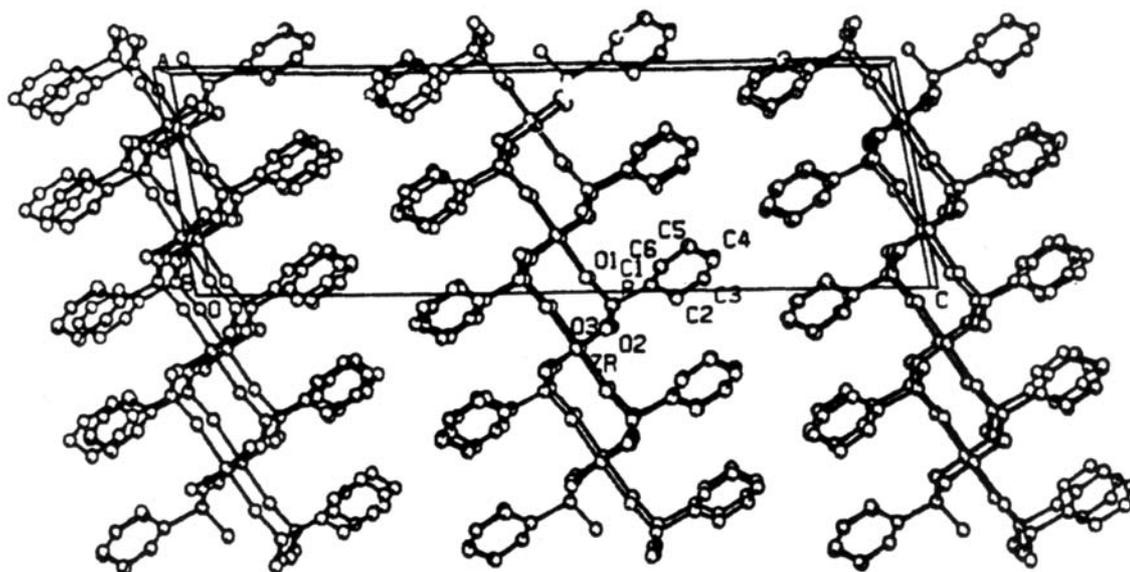


Figura 12. Estrutura proposta para o fenilfosfanato de zircônio (POOJARY *et al.*, 1993)

Poucos estudos foram realizados contemplando o emprego de fosfatos de zircônio para melhoria nas propriedades dos polímeros. Por exemplo, compósitos com 40% de ZrP disperso em resina epóxi foi observado um aumento nos valores de dureza e diminuição do *creep* e do tempo de recuperação elástica, analisados pela técnica de deformação Vickers, em relação a resina isenta de carga (LOW *et al.*, 1999). A adição de fosfatos de zircônio em materiais termoplásticos e os métodos de preparação foram requeridos na patente FR2813300 (BOUGELOT *et al.*, 2002), onde foi descrito os reforços mecânicos obtidos a partir da adição destas cargas lamelares na matriz polimérica, especificamente na poliamida. Para estudo de polímeros condutores com propriedades dielétricas, foi preparado o compósito fosfato de zircônio – polianilina pelo método de polimerização *in situ*, onde se observou aumento da constante dielétrica para o compósito em relação ao polímero base (DE *et al.*, 2005). Para o estudo de dispositivos eletroquímicos no estado sólido, foi proposto a formação do nanocompósito de fosfato de zircônio intercalado com poli(acetato de vinila), onde se verificou a condutividade protônica compatível ao observado para os eletrodos à base de óxidos (VAIVARS *et al.*, 1999).

Outras aplicações ainda podem ser exploradas com a combinação de fosfatos lamelares e polímeros.

Fosfatos lamelares com maior distância interlamelar devem facilitar a penetração de compostos orgânicos volumosos em relação àqueles que possuem as lamelas mais próximas entre si. Assim, o polímero no estado fundido deve intercalar se entre as lamelas, causando a sua completa delaminação, quando se tem maiores distâncias interlamelares da carga e quanto ao maior grau de afinidade entre os grupamentos existentes no interior das lamelas e o polímero base. As interações específicas poderão permitir melhorias nas propriedades físico-químicas do compósito formado em relação ao polímero puro.

De acordo com a revisão bibliográfica, acredita se na possibilidade de formação de nanocompósitos de PET com fosfatos lamelares inorgânicos e híbridos para formação de materiais com propriedades melhores do que as observadas no polímero puro, principalmente às características mecânicas, térmicas e de permeabilidade a gases.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas da parte experimental deste trabalho estão descritas nos itens subseqüentes.

4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O poli(tereftalato de etileno) (PET) utilizado nesta tese foi fornecido pela Brasken S.A., Brasil. Consistia de granulado branco, opaco, com viscosidade intrínseca de 0,78dL/g, e temperatura de fusão cristalina de 249°C .

Os reagentes utilizados na preparação dos compostos lamelares à base de zircônio foram:

Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85% P.A., fornecido pela Synth Ltda;

Oxicloreto de zircônio hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) P.A., fornecido pela Vetec Química Fina Ltda);

Butilamina ($C_4H_9NH_2$) 99%, fornecido pela Merck –Schuchardt S.A.;

Ácido fenilfosfônico ($C_6H_5PO_3H_2$) 98% fornecido pela Fluka Chemika S.A.;

Ácido nítrico (HNO_3) 65%, fornecido pela Merck S.A.

Os seguintes equipamentos abaixo foram utilizados nesta tese, sendo os equipamentos localizados em ^a IMA/UFRJ, ^b NUCAT/ UFRJ, ^c Departamento de Biologia/ Universidade Santa Úrsula, ^d COPPE/UFRJ

Extrusora Haake RC90, dupla rosca modelo TW100; com diâmetro 20 cm e comprimento 200 cm (L/D=10)^a

Picotador Brabender, modelo G7^a

Injetora Ray Ban^a

Difratômetro Shimadzu XRD 6000^b

Espectrofotômetro FTIR-1720-X, Perkin Elmer^a

Espectrofotômetro fluorescência de raios-X Rigaku modelo RIX3100^b

Balança de termogravimetria Perkin Elmer TGA 7^a

Difratômetro Rigaku Miniflex^b

Ultramicrotomo Reichert Ultracut S50 fabricado pela Leica ^c

Microscópio Eletrônico de transmissão Jeol JEM 1210 ^c

Calorímetro Perkin Elmer, modelo DSC 7 ^a

Prensa Carver ^a

Equipamento DETA, T.A. Instruments ^a

Equipamento de tração Instron, modelo 4204; ^a

Espectrômetro de RMN de baixo campo, Maran Ultra 23 ^a

Sistema cromatográfico ^d constituído de:

- detector de índice de refração modelo RI 2000F;
- bomba de vazão controlada, Waters 510;
- programa de aquisição e processamento de dados.

Os cristais lamelares à base de zircônio foram sintetizados em laboratório, como descrito a seguir.

4.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS LAMELARES

4.2.1. Síntese do α -fosfato de zircônio $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

A síntese do fosfato de zircônio $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi realizada pelo método de precipitação direta (CLEARFIELD e SMITH, 1969). Em um balão volumétrico de 500mL foi vertida 250mL de uma solução aquosa 12M de ácido fosfórico e adicionado 54g de oxiclreto de zircônio hidratado na razão molar de Zr/P= 2,94. A mistura, na forma de gel, foi mantida sob agitação e refluxo (130°C) por 48 horas em banho de óleo. O material formado foi centrifugado e redispersado sucessivas vezes em água deionizada, até que o pH da água de lavagem fosse aproximadamente igual a 5,0 e teste de cloreto negativo. Após a etapa de lavagem, o material sob a forma de cristais, foi seco à temperatura de 50°C, até peso constante, sendo denominado de $\text{ZrP} \cdot \text{H}_2\text{O}$. O rendimento foi em torno de 100%.

O $\text{ZrP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi dividido em três porções. A primeira porção foi preservada. A segunda fração foi aquecida em estufa a 250°C/1h para a completa remoção

da água solvatada na região interlamelar, sendo denominado ZrP seco (COSTANTINO *et al.*, 1997).

Na terceira porção do material foi realizado a intercalação com butilamina ($C_4H_9NH_2$). A intercalação foi realizada colocando-se os cristais de $ZrP.H_2O$ em contato com uma atmosfera saturada de vapor de butilamina, a temperatura ambiente, por cinco dias (MEDEIROS M.E., 1991). O material obtido foi denominado ZrP.but.

4.2.2. Síntese de fenilfosfonato de zircônio [$Zr(C_6H_5PO_3)_2$]

A síntese do fenilfosfonato de zircônio (ZrPP) foi realizada seguindo o método de precipitação direta (MEDEIROS M.E., 1991). Em balão volumétrico de 500mL foi adicionado 40g do ácido fenilfosfônico ($C_6H_5PO_3H_2$) e vertido em 250 mL solução aquosa 3M de ácido nítrico (HNO_3). Após solubilização, foi adicionado 40g do $ZrOCl_2.8H_2O$, na razão molar de $Zr/P= 2,94$. A mistura foi mantida sob refluxo a $130^\circ C$ durante 24 horas. O material foi centrifugado e redispersado sucessivas vezes em água deionizada, até pH 5,0 e teste de cloreto negativo. Após a etapa de lavagem, o material sob a forma de cristais foi seco à temperatura de $50^\circ C$ até peso constante.

4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósito de PET com fosfatos de zircônio PET/ $ZrP.H_2O$, PET/ ZrPseco, PET/ ZrP.but e PET/ZrPP foram preparados em extrusora dupla rosca contra rotativa com diâmetro de 20cm e comprimento de 200cm ($L/D= 10$).

O granulado de PET foi previamente seco em estufa a $140^\circ C$ por 16 horas antes da etapa de extrusão. Os grânulos de PET foram primeiramente misturados/homogeneizados ao fosfato de zircônio fisicamente em recipiente de plástico, antes da alimentação no funil da extrusora.

Inicialmente foram preparadas misturas em extrusora dupla-rosca contrarotatória, com velocidade de 110 rpm, com perfil de temperatura de 255, 265,

275, 285°C, em concentrações de 25% (p/p) de carga. A matriz do tipo capilar, com diâmetro de uma polegada, acoplado a saída da extrusora, direcionava o polímero no estado fundido para uma canaleta com água corrente, causando sua solidificação na forma de filamento contínuo. O material foi então picotado em tamanho próximo ao granulado de PET original, formando-se um concentrado (*masterbatch*). O concentrado foi analisado quanto ao teor de carga pela análise de cinzas e novas composições foram extrusadas, misturando-se grânulos de PET virgem com o concentrado, de forma a obter-se concentrações de 0,5; 1; 2 e 5% (p/p) de material lamelar. O mesmo perfil de temperatura empregado na preparação do concentrado foi utilizado com 90 rpm de rotação.

As composições foram novamente processadas em extrusora dupla rosca, sob a mesma condição anterior, objetivando a homogeneização do material.

Os compósitos oriundos da segunda extrusão foram picotados e guardados para a preparação de corpos de prova e ensaios de caracterização.

4.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram obtidos pelo processo de injeção, utilizando a injetora Ray Ran de bancada nas seguintes condições: temperatura do canhão de 285°C, temperatura do molde de 40°C e pressão de injeção de 8bar. Os corpos de prova eram mantidos durante 30 segundos no molde após a injeção. O molde utilizado na injetora seguiu as dimensões descritas na norma ISO 527, modelo 5A.

Para efeito de comparação o PET puro foi extrusado e injetado seguindo as mesmas condições descritas acima. Essa amostra servirá como amostra de referência no estudo. Os corpos de prova injetados foram submetidos às etapas de caracterização e avaliação quanto as suas propriedades.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS LAMELARES

Os materiais obtidos pelas técnicas descritas nos itens 3.2.1 e 3.2.2 foram submetidos à análise de difratometria de raios-X, espectroscopia no infravermelho, teor de cinzas e espectrometria de fluorescência de raios-X para a caracterização química e estrutural dos cristais. Foi aplicada ainda análise térmica (TGA) para avaliar a estabilidade térmica dos cristais.

4.5.1. Difratometria de raios-X (DRX)

As amostras de fosfatos de zircônio na forma de pó foram submetidas a análises de difratometria de raios-X a altos ângulos (DRX). Os difratogramas foram obtidos utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), filtro de Ni, com tensão de 40kV e corrente de 30mA. Para o cálculo da distância interplanar no plano hkl (002) foi empregada a Equação de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Onde:

n: ordem de difração;

d_{hkl} : espaçamento interplanar;

θ : ângulo de difração (ângulo de Bragg)

Os dados foram processados utilizando-se o programa Origin 5.0.

4.5.2. Espectroscopia no infravermelho (IR)

O espectro no infravermelho de cada amostra foi obtido através de pastilha de KBr, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , considerando 20 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . O registro gráfico constituído por bandas de absorção características foi comparado com a literatura para identificação das frequências de absorção dos grupos estruturais.

4.5.3. Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com o método ASTM D297 pela pesagem de 1g do cristal em cadinho de porcelana e calcinação a 600°C por 3h. Após esse tempo o cadinho foi pesado e calculado o teor de cinzas. O resultado foi a média de duas determinações.

4.5.4. Determinação do teor de fósforo e zircônio

O teor de fósforo e zircônio foi determinado através da análise de fluorescência de raios-X pela técnica de pastilha prensada a frio a partir das cinzas dos cristais lamelares. Através do uso de lâmpadas específicas foi determinada a quantidade relativa dos óxidos desses metais.

4.5.5. Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos cristais foi determinada em função da perda de massa com o aumento de temperatura. O termograma de cada material foi obtido entre 30 e 700 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio.

4.6. CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

Nesta etapa as misturas foram caracterizadas e avaliadas quanto as suas propriedades.

4.6.1. Determinação do teor de carga real nas misturas

A determinação do teor de carga real nas misturas foi realizada pela análise de cinzas pelo método descrito anteriormente (item 4.5.3.).

4.6.2. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos compósitos foi realizada com o objetivo de determinar o grau de dispersão dos cristais lamelares na matriz polimérica, empregando a técnica de difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A difração de raios-x foi realizada em difratômetro com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), filtro pelo Ni, com tensão de 30kV e corrente de 20mA. A análise foi realizada diretamente no corpo de prova injetado.

Para a realização da análise de TEM, a amostra foi cortada perpendicularmente a superfície do corpo injetado, em seqüência com 50nm de espessura, em temperatura ambiente, utilizando ultramicrotomo com faca de diamante. As fatias foram coletadas em grade de cobre e posteriormente analisadas diretamente no microscópio de transmissão eletrônica operado com tensão de 60kV.

4.6.3. Propriedades térmicas

Para a análise das propriedades térmicas dos compósitos foi empregada às técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termodielétrica (DETA).

4.6.3.1. Análise calorimétrica

A análise térmica do PET e dos compósitos foi conduzida em calorímetro Perkin Elmer, modelo DSC 7. O ensaio foi realizado nas seguintes condições: 1) aquecimento de 40 - 300°C a 10°C/min; 2) resfriamento de 300 - 40°C a 10°C/min; e 3) segundo aquecimento de 40 - 300°C a 10°C/min. A influência da concentração e do tipo de carga no polímero foi avaliada, considerando as variações nas transições térmicas e graus de cristalinidade. Do primeiro aquecimento, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização no aquecimento (T_{ch}). Da corrida de resfriamento,

foi obtida a temperatura de cristalização (T_{cc}) e no segundo aquecimento foi obtida a temperatura de fusão (T_m). O grau de cristalinidade do corpo de prova foi calculado como a razão entre a entalpia de fusão da amostra (ΔH_m) e a entalpia de fusão do PET completamente cristalino ($\Delta H^0=136,071\text{J/g}$) (STARKWEATHER *et al.*, 1983). Os valores de (ΔH_m) foram determinados a partir da área dos picos de fusão no aquecimento e normalizados, considerando 100% PET nas amostras. Quando ocorria cristalização durante a análise no primeiro aquecimento, era descontado o valor da entalpia de cristalização (ΔH_{ch}) para que fosse determinada a cristalinidade original da amostra.

4.6.3.2. Análise termodielétrica (DETA)

Variações nas transições e relaxações secundárias nos compósitos e no PET puro foram estudadas através da análise termodielétrica (DETA) em equipamento T.A. Instruments, equipado com sensor em placas cerâmicas paralelas, com frequência na faixa de 0,5 - 100000 Hz. As amostras foram transformadas em filmes com espessura em torno de 0,10mm, através de prensagem do compósito na forma granular em prensa Carver, a 280°C por 1 minuto. Para eliminação das bolhas foram feitas 2 pressurizações e despressurizações durante o tempo de prensagem. O material retirado da prensa foi imediatamente imerso em banho de água a 20°C. Para a determinação dos valores de T_g foram analisadas as composições com 5% de carga e o PET puro, no intervalo de temperatura de 50 – 150°C. Os valores de T_g foram determinados através do ajuste das curvas pelo modelo Gauss no programa Origin 5.0. Com o objetivo de avaliar o grau de interação entre as cargas lamelares no nanocompósito PET/ZrPP 5% foi empregado temperatura de -150 a 50°C e determinado o valor da relaxação secundária (relaxação β).

O comportamento termodielétrico foi expresso como gráficos de tan delta ($\tan \delta$) *versus* temperatura. O valor de tan delta representa o fator de dissipação e é determinado pela razão entre fator de perda (ϵ'') e permissividade (ϵ'),

sendo:

- fator de perda (ϵ''): a energia requerida para alinhar os dipolos.
- permissividade (ϵ'): a capacidade do material de armazenar carga elétrica, ou seja, uma medida da facilidade com que os dipolos no polímero são alinhados com o campo elétrico.
- fator de dissipação: medida das perdas dissipadas sob a forma de calor pelas moléculas do polímero, como resultados da polarização dielétrica, quando o mesmo é exposto a um campo elétrico (LUCAS *et al.*, 2001).

4.6.4. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas obtidas a partir de curvas de tensão-deformação foram avaliadas segundo o método ISO 527-2 em equipamento Instron, modelo 4835, usando a velocidade de 30 mm/seg. Foram avaliados o módulo de elasticidade, a tensão e o alongamento no ponto de escoamento e a tensão e o alongamento na ruptura.

4.6.5. Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido

A técnica de RMN no estado sólido foi aplicada para a determinação dos tempos de relaxação característicos do polímero nos compósitos com 5% de carga e do PET puro.

As análises de medida do tempo de relaxação spin-rede, ou longitudinal, T_1 foram determinadas em espectrômetro de RMN de baixo campo, Maran Ultra 23, com intervalo de tempo de 10 segundos e com 20 pontos, em temperatura ambiente (27°C). A medida foi realizada diretamente nas amostras na forma de grânulos.

4.6.6. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

As análises de SEC (*Size Exclusion Chromatography*) foram realizadas utilizando-se um sistema cromatográfico formado por um conjunto de quatro colunas de separação Phenogel (poli(estireno-divinilbenzeno)) de tamanho de

partícula 5 μ e porosidade 50, 10.000, 100.000 e 1000.000Å. O eluente utilizado foi o 1,1,1,3,3,3,-hexafluor-2-isopropanol (HFIP) com sal trifluoracetato de sódio numa concentração de 0,01M. As análises foram realizadas na vazão de 1,0 mL/min e sob temperatura de 35°C. Para obtenção do sinal da curva de distribuição de pesos moleculares foi utilizado um detector de índice de refração modelo RI 2000F. Uma curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de PMMA com pesos moleculares na faixa de 820 a 2.200.000.

Para o cálculo do peso molecular do PET puro e das composições com 0,5 e 5% de carga foi empregado o fator de correção de 0,57 em relação a curva de calibração do PMMA (MORI S., 1989).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS FOSFATOS DE ZIRCÔNIO

Os materiais lamelares foram caracterizados através de teor de cinzas, análise fluorescência de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios-X e TGA. Os resultados são discutidos a seguir.

5.1.1. Composição

A percentagem de cinzas nos materiais lamelares é mostrada na Tabela 3. Os resultados confirmam o maior teor de matéria orgânica nos cristais de ZrP.but e ZrPP, pela incorporação da butilamina e do grupamento fenila em relação ao cristal de ZrP.H₂O, respectivamente. O teor de cinzas do ZrP.H₂O em relação do ZrPseco foi maior e pode ser justificado pela absorção de água na superfície do material seco. A rápida reabsorção da água quando o ZrPseco é colocado em temperatura ambiente, está de acordo com o observado por COSTANTINO *et al.*(1997).

Tabela 3. Percentagem de cinzas nos cristais lamelares

Material	% cinzas
ZrP.H ₂ O	88± 0,03
ZrPseco	85± 0,52
ZrP.but	78± 0,36
ZrPP	66± 0,27

As relações estequiométricas de adição dos reagentes na síntese dos cristais foram relacionadas ao teor de zircônio e fósforo através de espectroscopia de fluorescência de raios-x. Os dados apresentados nas Tabelas 4 e 5 mostram a relação estequiométrica dos reagentes e dos cristais sintetizados, sendo

corrigido os valores em termos da massa total e não apenas quanto a relação encontrada nas cinzas.

Os teores encontrados confirmaram que a razão Zr/P foi mantida constante em todos os materiais lamelares.

Tabela 4. Percentagem de zircônio e de fósforo nos cristais lamelares sintetizados

Cristal lamelar	% Zircônio	% Fósforo
ZrP.H ₂ O	35,4	11,2
ZrP seco	35,5	11,0
ZrP.but	35,7	11,1
ZrPP	35,3	11,2

Tabela 5. Razão de zircônio/fósforo na síntese e nos cristais

Cristal lamelar	Razão Zr/P síntese	Razão Zr/P cristal
Zr(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	2,94	2,95
Zr(HPO ₄) ₂ .nC ₄ H ₉ NH ₂	2,94	2,94
Zr(C ₆ H ₅ PO ₃) ₂	2,94	2,94

5.1.2. Estrutura dos fosfatos de zircônio

As técnicas de espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios-X foram utilizadas para a caracterização estrutural dos cristais lamelares.

5.1.2.1. Espectroscopia no infravermelho

Nas Figuras 13 a 17 e nas Tabelas 6 a 8 são apresentados os resultados da caracterização espectroscópica dos materiais lamelares.

Observa-se a semelhança entre os espectros de ZrP.H₂O (Figura 13) e ZrPseco (Figura 14), onde nas bandas entre 3511-3595 cm⁻¹ são referentes ao estiramento axial da ligação O-H da água, associada a água livre na cavidade zeolítica presente na região interlamelar. As bandas em 3151 e 3181 cm⁻¹ correspondem ao estiramento axial de OH não associado na superfície do cristal. Na região de 1620 cm⁻¹ aparece uma banda referente a deformação angular de OH da água presente no cristal (POUCHERT C.J., ; SHERMAN L.M., 2005; SILVERSTEIN *et al.*,).

Com o processo de secagem do material ZrP.H₂O, essas bandas tornam-se menos definidos e acentuados (Figura 14), principalmente com relação a água livre, sugerindo uma redução na quantidade de água disponível dentro dos cristais.

Na região do espectro de 1250-1040 cm⁻¹, as bandas são principalmente devidos a estiramento axial do P-O (PO₄³⁻), sendo mais intenso o bandas na região de 1047 cm⁻¹. A deformação angular do POH é observado na região de 962-964 cm⁻¹, sendo devido à formação de ligação hidrogênio com a água interlamelar. As absorções referentes a ligação de P-OH também aparecem com menor definição no ZrPseco, sugerindo menor associação com a água.

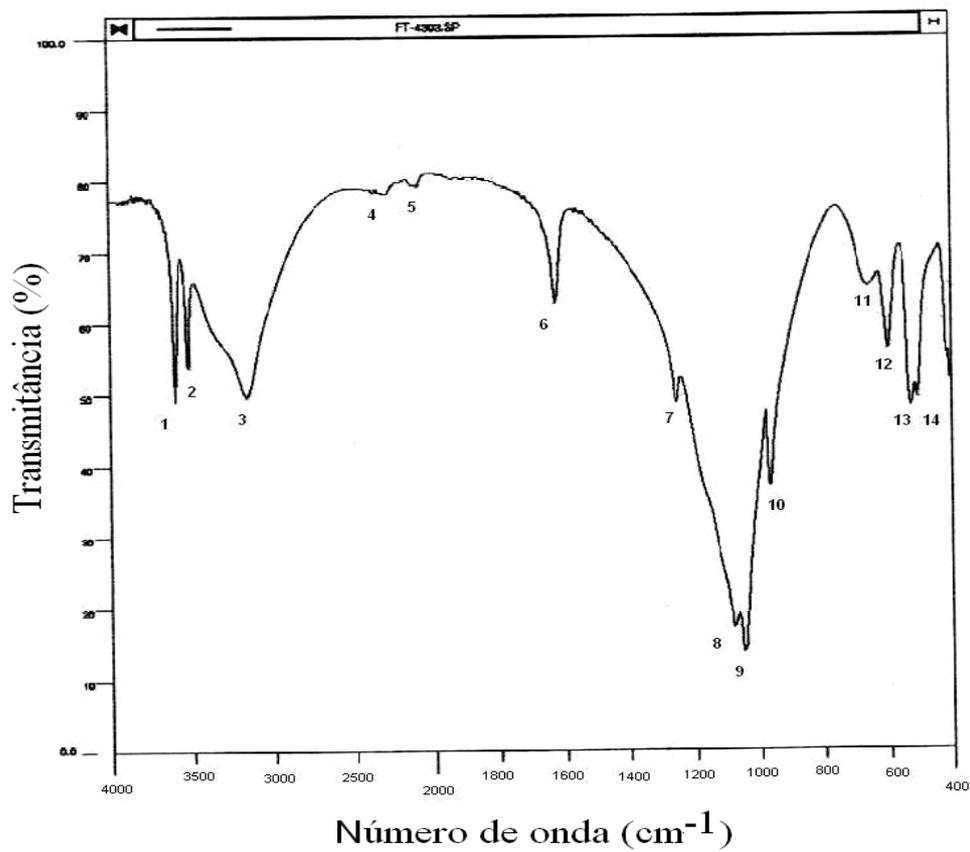
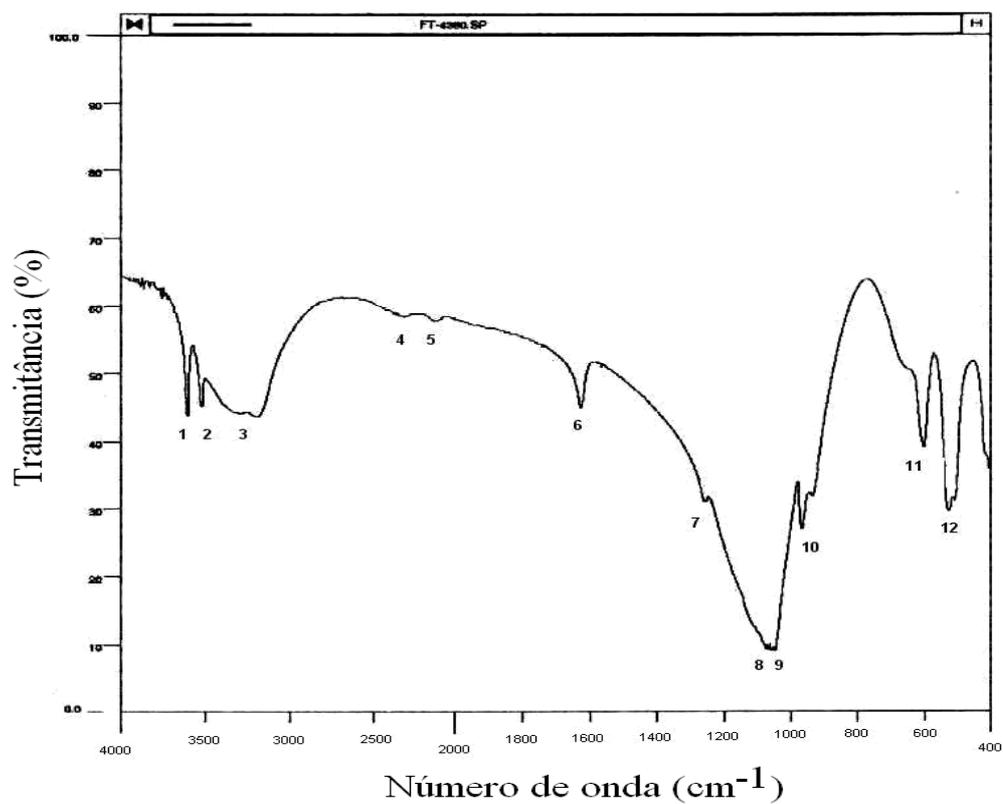
Figura 13. Espectro no infravermelho do ZrP.H₂O

Figura 14. Espectro no infravermelho do ZrP seco

Tabela 6. Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho de ZrP.H₂O e ZrP seco

Números das bandas ^a	Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição tentativa ^b
	ZrP.H ₂ O	ZrP seco	
1	3593	3595	ν O-H (H ₂ O)
2	3511	3511	
3	3151	3181	
4	2298	2298	ν O-H (POH)
5	2127	2127	
6	1619	1622	δ O-H (H ₂ O)
7	1251	1252	ν P-O (PO ₄ ³⁻)
8	1077	1070	
9	1047	1043	
10	962	964	δ O-H (POH)
11	654		δ P-O (PO ₄ ³⁻)
12	596	599	
13	523	523	
14	504		

a) os números identificam as bandas nas Figuras 13 e 14

b) ν: estiramento axial, δ: deformação angular

Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas os espectros no infravermelho do cristal de ZrP.but e da butilamina e confirmam a presença das bandas correspondentes à presença de butilamina no cristal de ZrP. As absorções mais significativas e suas atribuições são mostrados na Tabela 7.

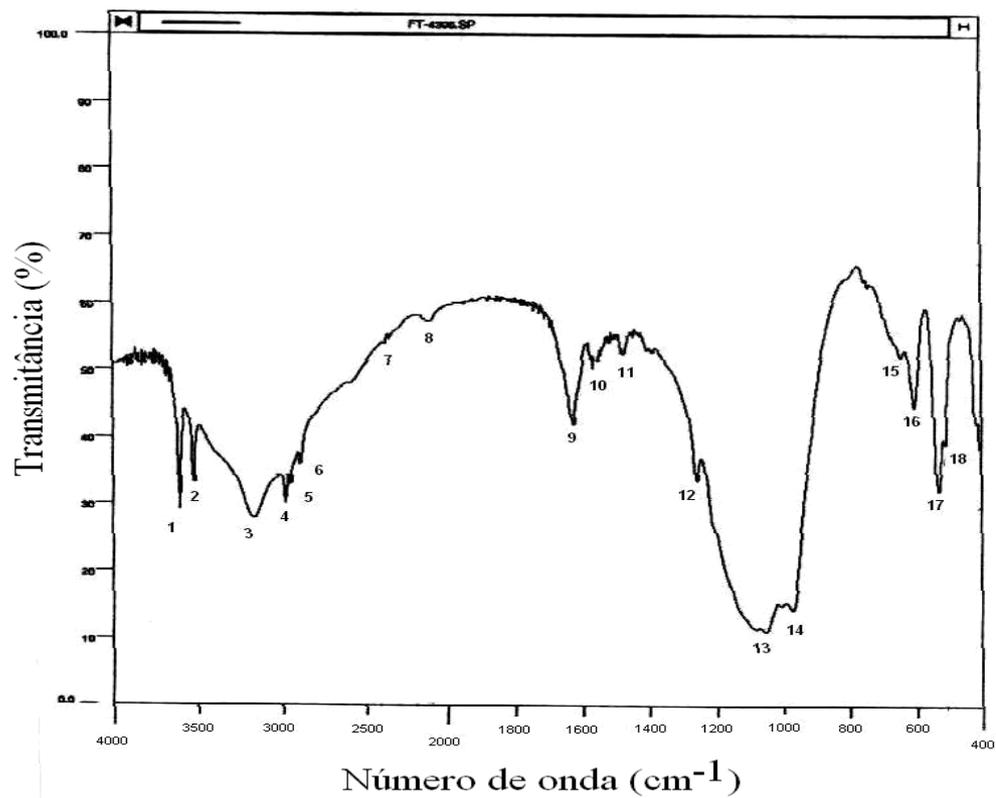


Figura 15. Espectro no infravermelho do ZrP.but

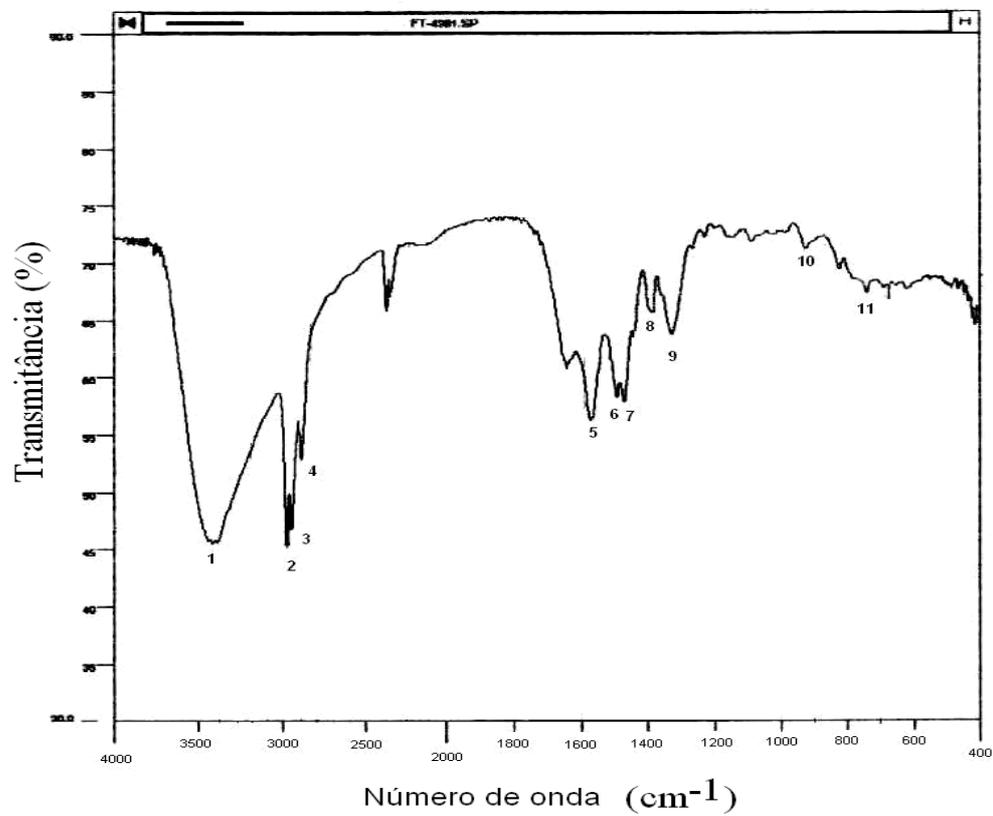


Figura 16. Espectro no infravermelho da butilamina

Tabela 7. Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho do ZrP.but e da butilamina

Números das bandas ^a		Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição tentativa ^b
ZrP.but	Butilamina	ZrP.but	Butilamina	
1		3594		v O-H (H ₂ O) v N-H v O-H (H ₂ O)
2		3511		
	1		3400	
3		3148		v C-H (CH ₃)
4	2	2963	2960	
5	3	2934	2932	
6	4	2875	2873	
7		2298		v O-H (POH)
8		2127		
9		1619		δ O-H (H ₂ O)
10	5	1560	1559	δ NH ₃ ⁺
	6		1489	δ C-H
11	7	1467	1466	
	8		1381	
	9		1323	
12		1250		v P-O (PO ₄ ³⁻)
	10		1083	v C-N
13		1049		v P-O (PO ₄ ³⁻)
14		966		δ O-H (POH)
15	11	636	669	δ N-H fora do plano
16		598		δ P-O (PO ₄ ³⁻)
17		526		
18		506		

a) os números identificam as bandas nas Figuras 15 e 16

b) v: estiramento axial, δ: deformação angular

O espectro de ZrP.but é muito similar aos números de onda característico do ZrP.H₂O. A presença da butilamina intercalada foi confirmada pelo aparecimento das absorções 2963, 2934, 2875 e 1560 cm⁻¹. É importante observar o aumento de intensidade nas bandas da região de 966cm⁻¹ no cristal de ZrP.but, quando comparado a mesma região para o cristal de ZrP.H₂O. Esta banda refere-se a interação iônica na região interlamelar do cristal, mostrando a forte interação da butilamina com o grupamento POH, formando a ligação P-O⁻ H₃N⁺R (SLADE *et al.*, 1997).

Na Figura 17 e na Tabela 8 são mostrados, respectivamente, o espectro e as principais absorções do cristal de ZrPP.

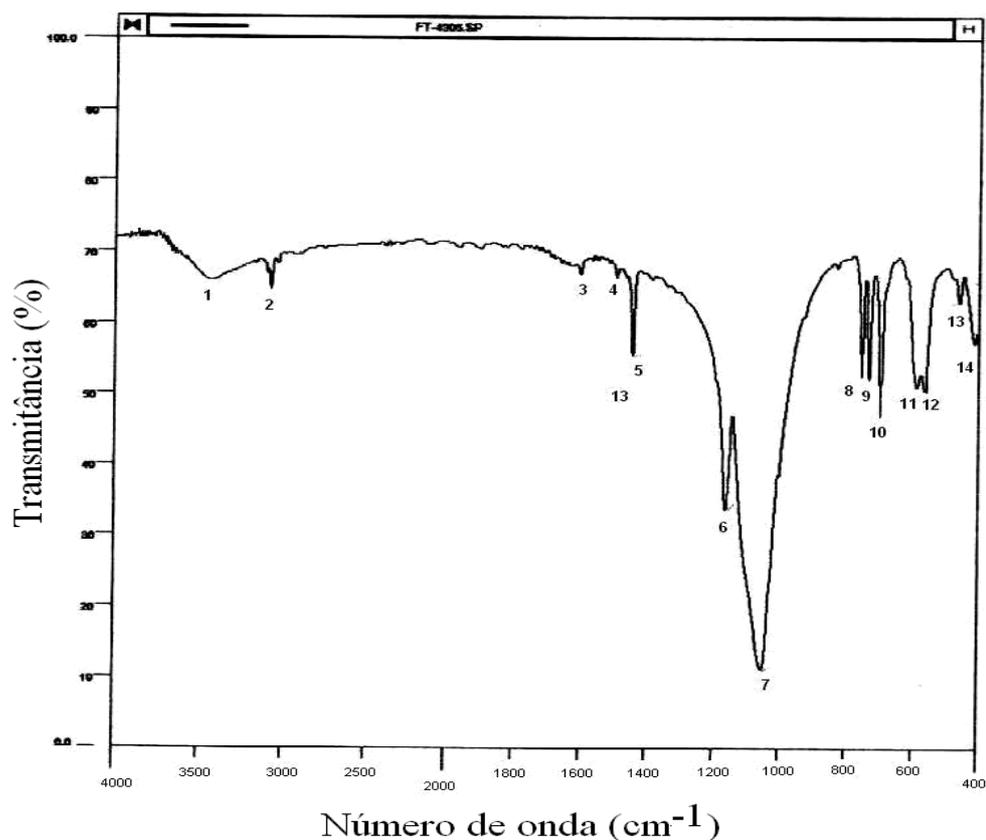


Figura 17. Espectro no infravermelho do ZrPP

Tabela 8: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho do ZrPP

Números das bandas ^a	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa ^b
1	3433	v O-H (H ₂ O)
2	3057	v C-H (anel)
3	1597	v C-C (anel)
4	1487	
5	1439	
6	1158	v P-O (PO ₃) e
7	1046	v P-C (anel)
8	749	δ C-H (anel) fora do plano
9	728	
10	693	
11	584	δ P-O (PO ₃) δ C-C (anel)
12	560	
13	456	
14	409	

a) os números identificam as bandas na Figura 17

b) v: estiramento axial , δ: deformação angular

A principal característica dos cristais analisados é a presença bem definida do grupamento P-O, na região de 1200 a 1000 cm⁻¹. As bandas relacionados as ligações C-C (1600-1400 cm⁻¹), P-C (1200-1000 cm⁻¹) e C-H (3100-3000 cm⁻¹), confirmando a obtenção da estrutura híbrida fosfonato-fenila.

As diferenças dos cristais podem ser observadas quanto a presença de grupamentos específicos: POH para o ZrP.H₂O e ZrPseco, grupamento aminas para o ZrP.but e do grupamento fenila para o ZrPP.

Observa-se ainda a presença de água interlamelar, em todas as estruturas analisadas, pela presença das bandas na região 3600-3400 cm⁻¹.

5.1.2.2. Difractometria de Raios- X

Neste estudo, os difratogramas foram analisados quanto à distância interlamelar dos cristais, não sendo objeto deste segmento do trabalho a cristalografia dos planos.

Observa-se na Figura 18a que o difratograma do $ZrP.H_2O$ apresenta melhor definição dos picos e afinamento das reflexões. Esta característica sugere a maior organização das lamelas e alta cristalinidade.

Na Figura 18b, observa-se que houve um desordenamento dos planos no ZrP_{seco} em função do alargamento dos picos em relação ao difratograma do $ZrP.H_2O$, sugerindo que esta modificação ocorreu durante a secagem do cristal para a remoção da água da região interlamelar, no qual afetou de alguma forma as disposições dos planos cristalográficos. O processo de remoção da água solvatada na região interlamelar do cristal acarretou na desestruturação dos planos do cristal não somente na distância interlamelar.

Para o cristal do tipo $ZrP.but$ (Figura 18c), a inserção da butilamina afetou o grau de cristalinidade da amostra, e observa-se o deslocamento do plano 002 (primeira reflexão) para região de mais baixo valor de 2θ , indicando o afastamento das lamelas.

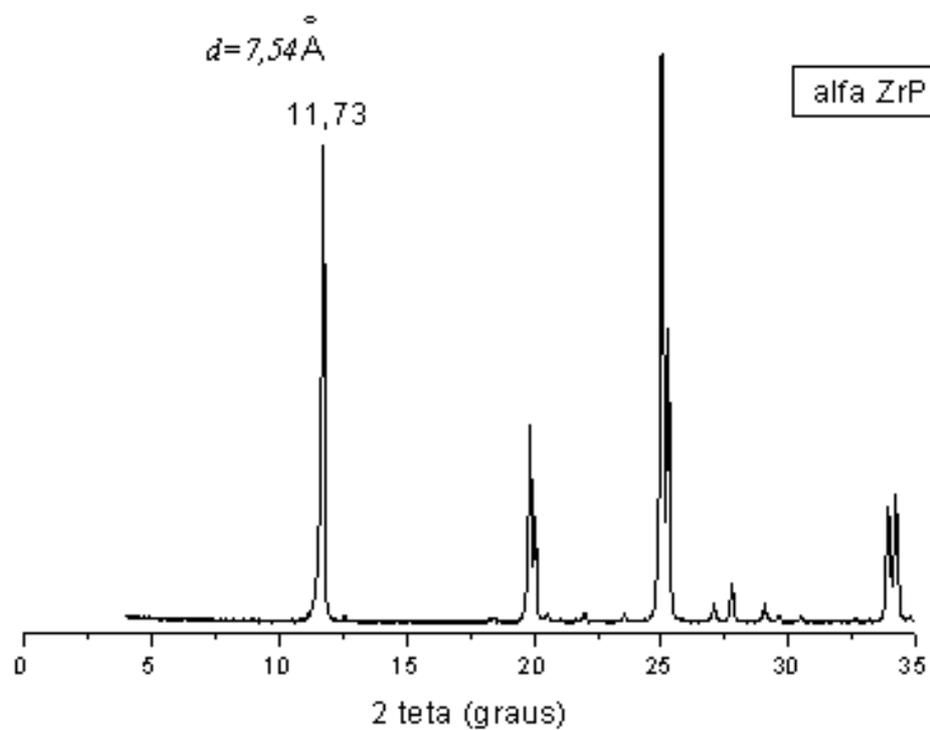


Figura 18a: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrP.H₂O

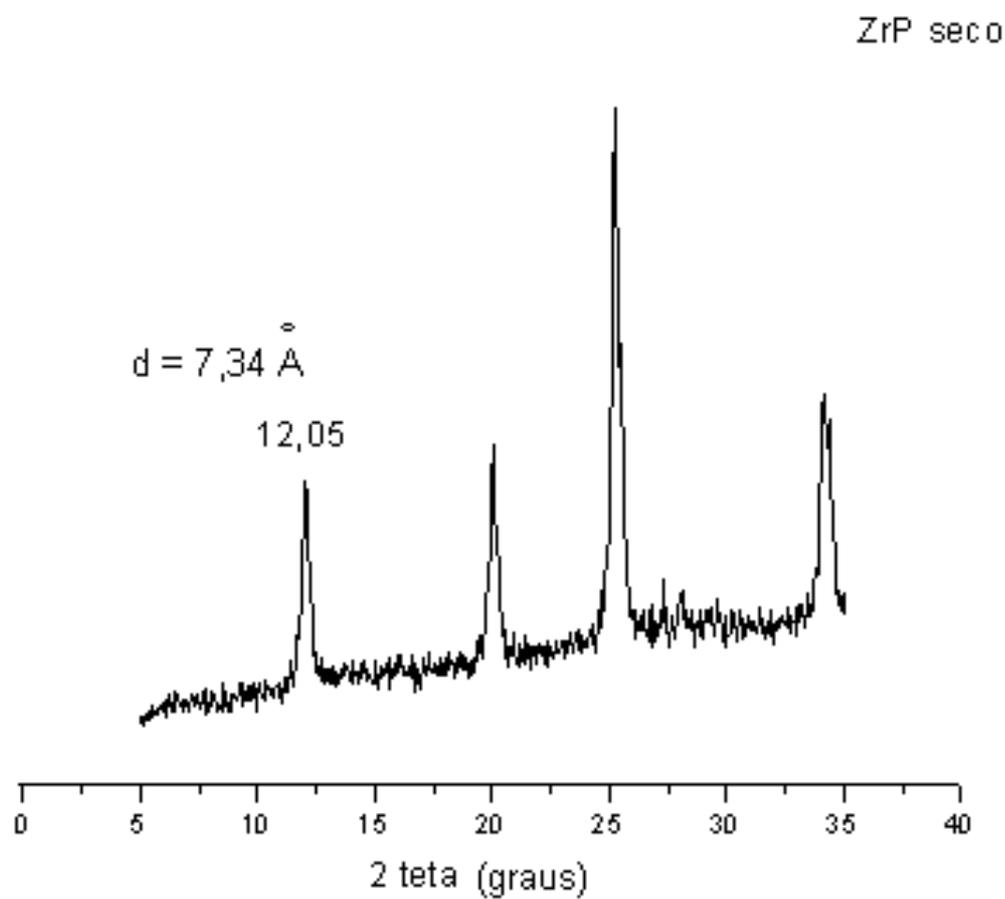


Figura 18b: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrPseco

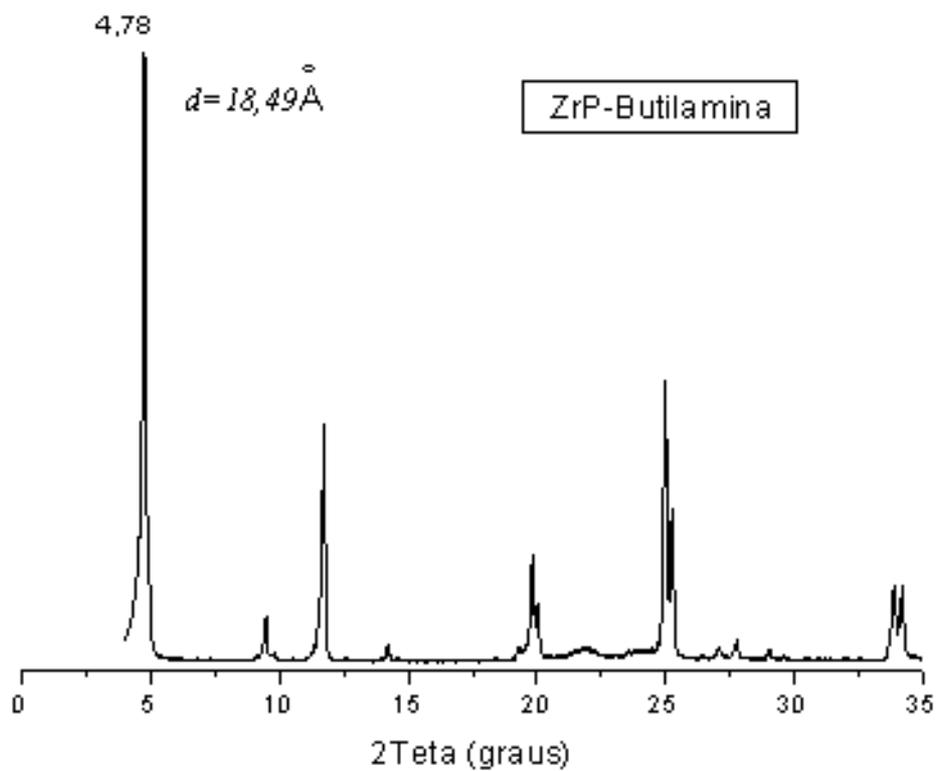


Figura 18c: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrP.but

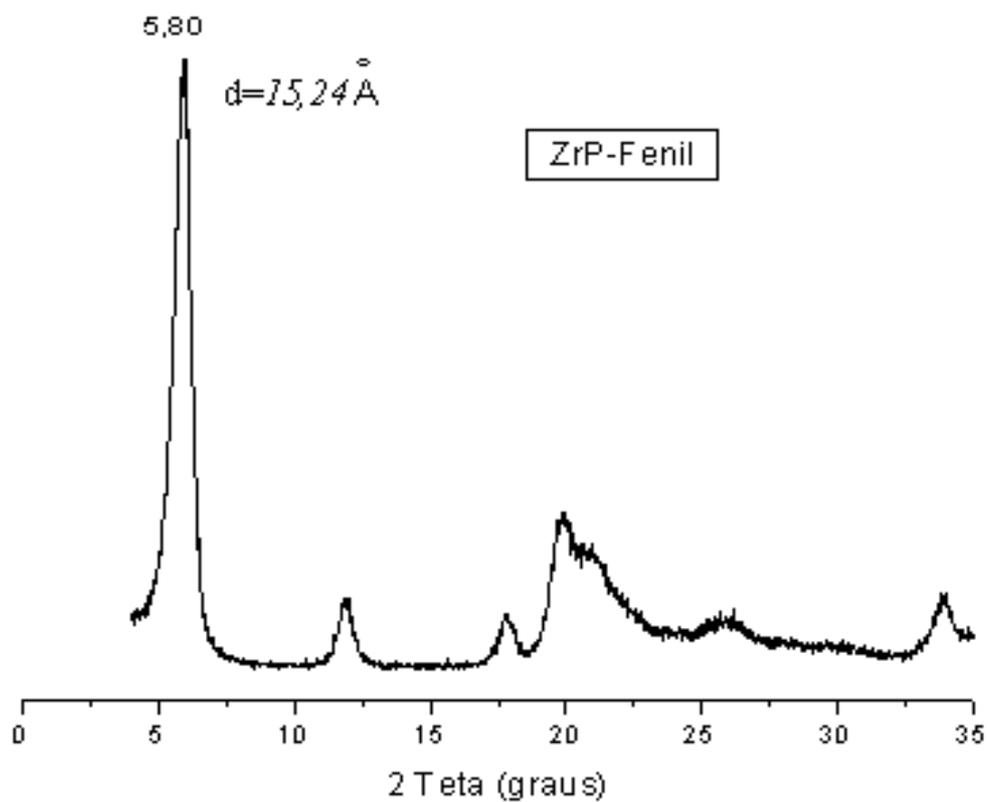


Figura 18d: Difratoograma de Raios-X do cristal de ZrPP

No difratograma da amostra ZrPP (Figura 18d), obtida por rota de síntese diferente dos outros cristais, nota-se uma diminuição da quantidade dos planos cristalinos e de suas intensidades, caracterizando-se por apresentar picos mais largos e mal definidos. A primeira reflexão aparece em valores de 2θ mais baixos do que o cristal $ZrP.H_2O$, indicando maior afastamento lamelar. O maior afastamento das lamelas e a menor ordenação estrutural podem ser explicadas pela dificuldade de se ordenar grupamentos volumosos no interior das lamelas, como os grupamentos fenilas, em relação aos grupamentos OH no cristal $ZrP.H_2O$.

Através da relação entre as intensidades dos planos 002 (primeira reflexão) e 204 (terceira reflexão), se pode inferir a respeito da cristalinidade dos materiais. Partículas com orientação preferencial apresentam difratograma com maior intensidade no plano 002, enquanto que materiais com baixa cristalinidade possuem reflexões mais intensas no plano 204 (SLADE *et al.*, 1997). Deste modo, segundo os difratogramas de DRX apresentados na Figura 18, se pode prever quanto a cristalinidade das amostras. De forma geral, o aumento da intensidade, o afinamento dos picos, principalmente o da reflexão situada a baixos valores em 2θ , e o aparecimento de novas reflexões sugerem maior cristalinidade da amostra (LEBARON *et al.*, 1999). Assim sendo, pode-se ordenar as amostras em relação a cristalinidade, sendo $ZrP.H_2O > ZrP.but > ZrPseco > ZrPP$.

A Tabela 9 apresenta as distâncias interlamelar (d) dos cristais lamelares, calculados a partir do plano (hkl) 002, reflexão de ângulo 2θ mais baixo, sendo utilizado a Equação de Bragg. Para fins de comparação, foram incluídos os valores da distância interlamelar para estes cristais encontrados na literatura (ALBERTI *et al.*, 1978; CLEARFIELD A., 1990; PEETERS *et al.*, 1995).

Tabela 9. Distância interlamelar nos cristais lamelares

Amostra	2 θ (graus)	d (Å) ¹	d (Å) ²	d (Å) ³
ZrP.H ₂ O	11,73	7,54	7,56	-
ZrPseco	12,05	7,34	6,8 -7,45	-0,20
ZrP.but	4,78	18,5	18,8	10,95
ZrPP	5,80	15,2	14,7	7,7

¹ valores determinados neste trabalho; ² valores encontrados na literatura (ALBERTI *et al.*, 1978; CLEARFIELD A., 1990; PEETERS *et al.*, 1995); ³ diferença entre a distância interlamelar do ZrP.H₂O em relação aos diferentes cristais

Para o cristal ZrPseco, a distância d apresentou uma variação de apenas 0,20Å. Em comparação com o descrito por COSTANTINO *et al.* (1997), após tratamento térmico do α -ZrP.H₂O, esses autores encontraram uma distância interlamelar de 7,30Å, considerando a estrutura α -ZrP.½H₂O. Com a remoção completa da água, o valor d passou para 6,8 Å.

O tratamento térmico aplicado neste experimento pode não ter sido suficiente para a completa remoção da água interlamelar ou pode ter ocorrido uma reabsorção da água durante a manipulação do cristal pós-secagem. O efeito de reabsorção da água também foi descrito por COSTANTINO *et al.* (1997).

No cristal de ZrP.but, a inserção da butilamina provocou o afastamento das lamelas obtendo-se uma distância de 18,5Å, com aumento de 10,95Å em relação a variação da distância interlamelar no cristal original. De acordo com a literatura (PEETERS *et al.*, 1995), esta variação é alcançado com o ângulo máximo de inclinação das cadeias da butilamina de aproximadamente 60° em relação ao plano.

Para o cristal ZrPP, observou-se o dobro do aumento entre as lamelas em relação ao observado para o ZrP.H₂O. Apesar de se ter alcançado uma variação menor do que o obtido para o ZrP.but, o cristal de ZrPP deve possuir maior estabilidade dimensional em virtude dos grupamentos fenilas pendentes estarem ligados quimicamente as lamelas, enquanto a butilamina se encontra solvatada. A menor cristalinidade dos planos, conforme já foi discutido anteriormente, possibilita uma maior flexibilidade das estruturas lamelares e deve facilitar a penetração do PET por entre as lamelas.

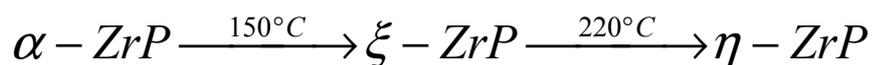
5.1.3– Estabilidade térmica

As características térmicas dos cristais lamelares foram analisadas por termogravimetria (TGA), visando verificar as possíveis modificações ocorridas no cristal durante o processamento com o PET.

As Figuras 19 a 22 apresentam as curvas de TGA dos cristais lamelares e na Tabela 10 estão descritas as temperaturas de máxima perda de massa em cada um dos decaimentos mostrados nas curvas de TGA, correspondentes as modificações estruturais nas amostras.

A curva de ZrP.H₂O apresenta dois decaimentos (Figura 19). Não havendo indicação da presença de água adsorvida na superfície do cristal, cuja perda deveria ocorrer em temperatura abaixo de 100°C, conforme reportado por SLADE *et al.* (1997). O primeiro decaimento ocorreu entre 120-170°C, devido a perda da água da região interlamelar associada com o grupamento P-OH, com perda de 5% de massa da amostra. A quantidade de água dentro do cristal depende do grau de cristalinidade da amostra e sua remoção ocorrerá em temperatura mais elevada, quanto maior for a ordem estrutural.

A literatura (CLEARFIELD A., 1991) cita a ocorrência de uma transição de fase, ainda com estrutura lamelar dos cristais, mas sem perda de massa, que ocorre em temperatura de 220°C como mostrado abaixo:



Entre 500-700°C ocorre a condensação do hidrogenofosfato ($\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$) para pirofosfato (ZrP_2O_7), com desestruturação da forma de placas conforme previsto por COSTANTINO *et al.* (1997) e perda de massa em torno de 5%. Restando cerca de 89% de resíduo inorgânico após a varredura térmica.

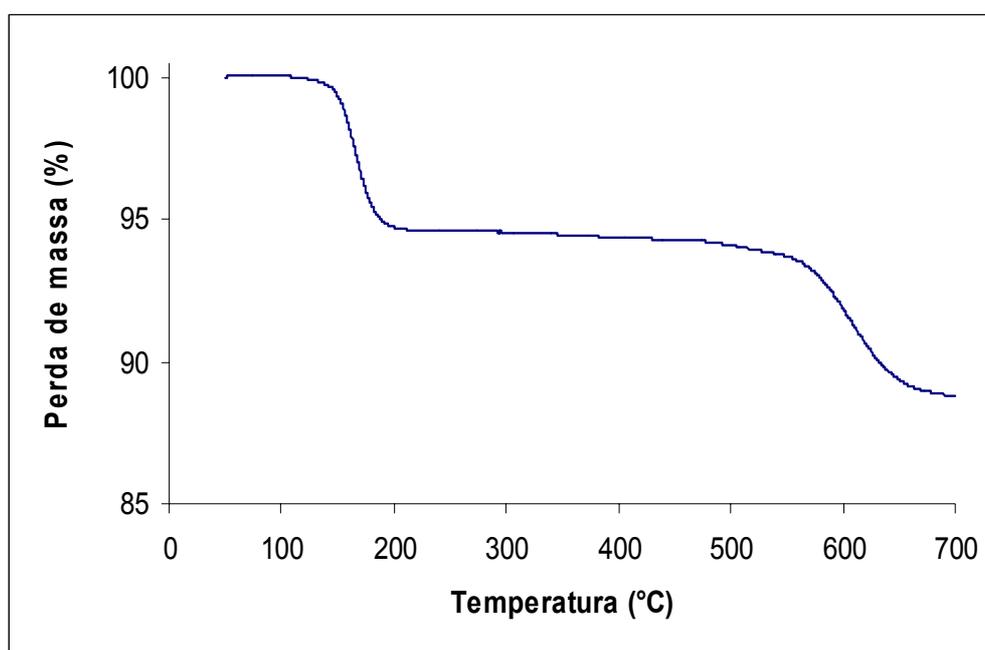


Figura 19. Curva de TGA do cristal $\text{ZrP}\cdot\text{H}_2\text{O}$

A curva de ZrPseco (Figura 20) apresentou os mesmos decaimentos da curva do $\text{ZrP}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Diferente da curva de $\text{ZrP}\cdot\text{H}_2\text{O}$, observa-se a perda de água da superfície ($T < 100^\circ\text{C}$), seguida da remoção da água de dentro do cristal. O teor de ambas foi de cerca de 8%. O segundo decaimento ocorreu em intervalo de temperatura (450-600°C), inferior ao da amostra de $\text{ZrP}\cdot\text{H}_2\text{O}$, sugerindo que a secagem deste material desestabilizou a ordenação dos planos e conseqüentemente a estabilidade térmica. A quantidade de resíduo inorgânico foi de cerca de 92%. A presença da água adsorvida no cristal ZrPseco já tinha sido detectada pela análise no infravermelho (Item 4.1.2.1)

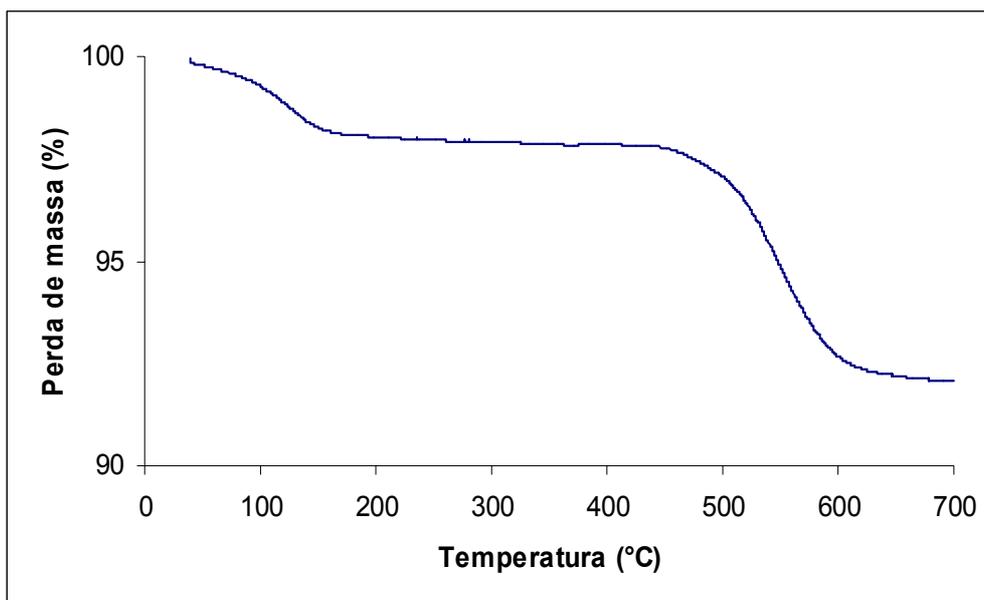


Figura 20. Curva de TGA do cristal ZrPseco

A curva térmica do ZrP.but (Figura 21) mostra comportamento térmico diferente do cristal de ZrP.H₂O. O primeiro decaimento ocorreu entre 60-120°C, representando cerca de 2% de água de hidratação. A temperatura de saída da água varia, dependendo da quantidade de butilamina intercalada, conforme estudo realizado por PEETERS *et al.* (1995). Esses autores relatam que quanto maior a concentração da butilamina dentro do cristal, maior será a temperatura da saída da água. Isto por causa da existência de dois sítios hidrofílicos no cristal: P-OH e outro P-O⁻ H₃N⁺R. A água tem maior interação com o segundo grupo, devido a maior polaridade deste sítio, aumentando assim a temperatura de remoção da água.

No segundo decaimento (150-300°C), ocorreu a dessorção da butilamina. A perda ocorreu em duas etapas, que representam a perda pela interação da amina com o grupamento P-OH do α -ZrP e a perda devido a butilamina intercalada. Segundo estudos anteriores (CLEARFIELD e THAKUR, 1980; HIDEKI *et al.*, 2003) quanto à acidez dos cristais de α -ZrP, se propõe que em temperaturas acima de 200°C parte dos grupamentos P-OH estão na forma protonada, enquanto uma outra parte permanece na forma de ácido de Lewis.

O grupamento mais ácido (ácido de Brönsted) interage de forma mais intensa com a amina, liberando-a em temperatura mais elevada.

Na faixa de temperatura entre 500-700°C, a remoção da butilamina se completa com o processo de dehidroxilação. Na faixa de temperatura próxima a 500°C ocorre a reação de condensação da ligação $\text{P-O}^- \text{H}_3\text{N}^+\text{R}$ enquanto que em temperatura de 600°C ocorre a mesma reação, mas com o grupo P-OH não ligado a butilamina. Ainda nesta mesma faixa de temperatura, ocorre a reação de condensação do hidrogenofosfato ($\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2$) para pirofosfato (ZrP_2O_7), conforme comentado anteriormente para o cristal de $\text{ZrP}\cdot\text{H}_2\text{O}$, com perda de massa ao redor de 25%.

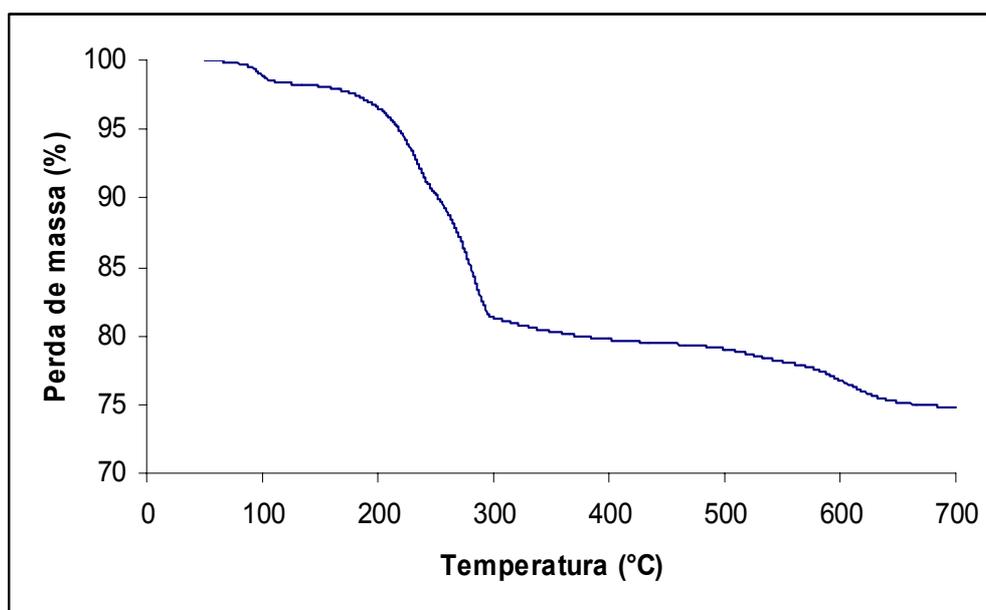


Figura 21. Curva de TGA do cristal ZrP.but

A curva térmica do cristal de ZrPP (Figura 22) não apresentou decaimento de perda de água adsorvida ou da região interlamelar. Somente um decaimento foi observado entre 550-700°C, com perda de massa ao redor de 29%. O ZrPP decompõe-se inicialmente via cisão homolítica da ligação P-C , formando espécies radicais que podem ser rapidamente decompostas depois de iniciado o processo de degradação térmica (MEDEIROS M.E., 1991).

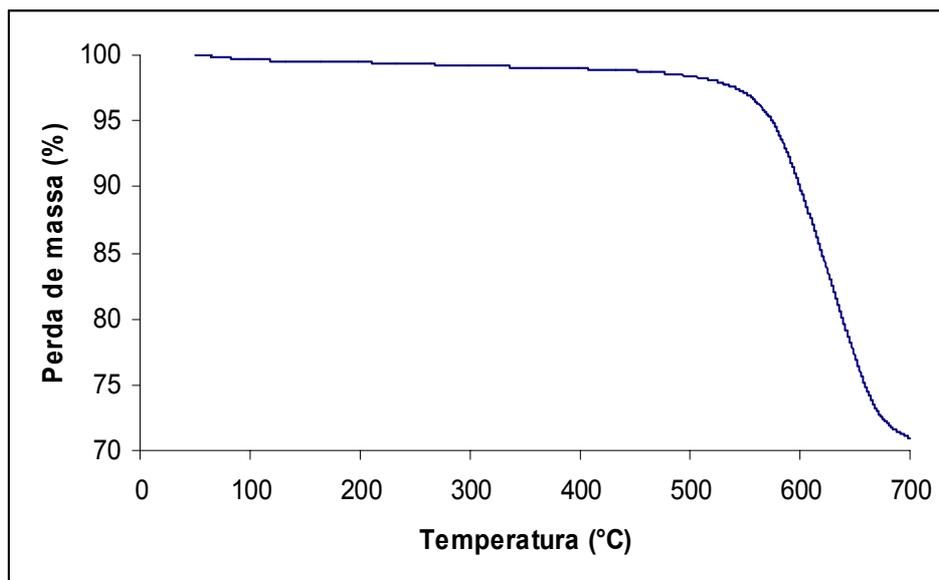


Figura 22. Curva de TGA do cristal ZrPP

Na Tabela 10 são apontadas as temperaturas de máxima perda de massa nas curvas de TGA para os cristais lamelares, obtidas a partir da derivada da curva de perda de massa. As temperaturas de T_1 a T_5 correspondem as modificações ocorridas nos cristais lamelares desde a perda de moléculas de água até a completa perda da estrutura lamelar dos cristais.

Tabela 10: Temperaturas obtidas da análise de TGA indicando os decaimentos de degradação nos cristais

Amostra	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	T_4 (°C)	T_5 (°C)
ZrP.H ₂ O	163	-	-	-	611
ZrPseco	152	-	-	-	575
ZrP.but	82	231	280	510	601
ZrPP	-	-	-	-	630

Observa-se boa estabilidade térmica dos cristais lamelares, devido a sua estrutura química inorgânica. Nota-se que os cristais de ZrPP possuem uma temperatura de máxima degradação maior do que o cristal de ZrP.H₂O. Este

fato pode ser justificado pela ausência de grupamentos reativos e pela maior força de ligação P-C (fósforo-carbono) (.....kcal/mol) no cristal de ZrPP em relação a força de ligação do P-O (fósforo-oxigênio) (100kcal/mol) no cristal ZrP.H₂O.

Considerando a temperatura em que ocorre a perda da estrutura lamelar, pode se sugerir que as interações dos grupamentos P-OH com a butilamina causa uma diminuição na estabilidade térmica do cristal. O efeito deste tipo de interação pode ser conclusiva, considerando que o ZrP.but sofreu uma modificação na sua estrutura pela intercalação da butilamina. Resultado similar também foi encontrado por outros autores (PEETERS *et al.*, 1995).

Os teores de perda de massa e de resíduo inorgânico das amostras analisadas por TGA estão descritos na Tabela 11. Os valores observados são próximos ao encontrado na análise de cinzas, descritas no item 4.1.1 sobre composição dos cristais. Um fato importante é que na análise por TGA os cristais de ZrPseco possuem massa final maior do que o ZrP.H₂O. Resultado inverso ao encontrado na análise de cinzas, podendo ser justificado pelo erro experimental de ambas as técnicas. O fato de nos cristais ZrPseco haver menor concentração de água, torna maior a percentagem de matéria inorgânica ao final da queima.

Tabela 11: Teores de resíduo inorgânico e perda de massa nos cristais

Amostra	Resíduo inorgânico (%)	Perda de massa (%)
ZrP.H ₂ O	89	11
ZrPseco	92	8
ZrP.but	75	25
ZrPP	71	29

Os resultados encontrados pela análise de TGA mostram que os cristais lamelares possuem estabilidade térmica compatíveis com a temperatura de processamento do PET (260°C) para a formação dos compósitos. No entanto, em temperatura até menor que 260°C, observa-se a perda de moléculas de água e de butilamina nos cristais ZrP.H₂O e ZrP.but. Com a remoção da água e da butilamina, na região interlamelar dos cristais, poderá ocorrer uma diminuição das distâncias entre as lâminas, com conseqüência maior dificuldade de esfoliação dos cristais durante o processamento. O compósito PET/ZrPP seria a exceção, já que os resultados de TGA para o cristal de ZrPP mostram apenas um decaimento, com a desestruturação do cristal em temperatura acima de 500°C.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A caracterização dos compósitos foi realizada por: análise do processamento; teor de carga real nas misturas, peso molecular (SEC), difratometria de raios-X (DRX), microscopia de transmissão eletrônica (TEM), calorimetria (DSC), análise termodielétrica (DETA), propriedades mecânicas e ressonância magnética de baixo campo no estado sólido (RMN). Os resultados são descritos a seguir.

5.2.1. Análise do processamento

A análise do processamento das amostras foi realizada através da passagem dos compósitos na extrusora, sendo coletados os valores de torque em função do tempo de processamento. Os valores de torque nos tempos de 30 e 60 segundos são apresentados na Tabela 12.

Para o PET puro, os valores de torque não sofreram uma variação significativa em função do tempo de processamento. Observa-se, no entanto, que para todas as composições os valores de torque foram maiores nos tempos de 60 segundos, em relação ao torque medido no tempo de 30 segundos.

Tabela 12. Torque das amostras versus o tempo de residência

Amostras	Torque (Nm)	
	30 seg	60 seg
PET	80,0	79,1
PET+ 0,5%ZrP.H ₂ O	57,6	70,8
PET+ 1%ZrP.H ₂ O	82,3	92,2
PET+ 2%ZrP.H ₂ O	105,6	132,7
PET+ 5%ZrP.H ₂ O	57,5	65,4
PET+ 0,5%ZrPseco	16,6	18,8
PET+ 1%ZrPseco	15,2	18,9
PET+ 2%ZrPseco	26,5	32,6
PET+ 5%ZrPseco	11,9	12,4
PET+ 0,5%ZrP.but	86,4	96,2
PET+ 1%ZrP.but	35,2	37,3
PET+ 2%ZrP.but	86,0	90,2
PET+ 5%ZrP.but	84,9	86,9
PET+ 0,5%ZrPP	27,0	30,0
PET+ 1%ZrPP	28,7	29,2
PET+ 2%ZrPP	56,4	59,2
PET+ 5%ZrPP	65,3	67,5

Nas composições com PET/ZrP.H₂O, observa-se uma tendência de aumento do torque em função do aumento na quantidade de carga, exceto para a composição com 5%. O aumento do torque pode ser explicado em virtude da dificuldade de homogeneização da mistura, como consequência do teor de carga.

Os valores de torque nos compósitos de PET/ZrPseco apresentaram as mesmas tendências de crescimento em função da adição da carga, com exceção da composição com 5% de carga, como discutido para o PET/ZrP.H₂O. Os valores de torque foram drasticamente inferiores ao

encontrado para o PET puro, indicando uma degradação acentuada do polímero. Os resultados de degradação e variação no peso molecular serão discutidos posteriormente.

A presença de butilamina nas composições de PET/ZrP.but parece não ter influenciado nos valores de torque, exceto para a composição com 1%. Visualmente, que o material extrusado possuía coloração amarelada, indicativo de oxidação da amina. Os valores de torque encontrados foram próximos aos valores de toque para o PET puro, com uma pequena tendência de decréscimo com a adição de carga. Durante a extrusão da mistura PET/ZrP.but foi sentido um forte cheiro de amina.

Para a composição de PET/ZrPP observa-se novamente a tendência de aumento do torque em função da adição de carga ao polímero, sendo no entanto, valores de torque inferiores ao observado para as outras composições, com exceção do PET/ZrPseco.

Os valores de torque medidos durante a extrusão para a preparação dos compósitos foram, em geral, inferiores ao torque do PET puro, sugerindo que houve uma degradação acentuada, sob as condições de processamento, ou então um efeito de plastificação do polímero com a adição da carga. Segundo PACI e LA MANTIA (1998) a diminuição dos valores de torque em uma mistura está relacionada com a diminuição da viscosidade causada pela degradação do polímero dentro da extrusora.

Para melhor visualização, a Figura 23 apresenta os valores de torque em função do teor de carga das composições no tempo de residência de 30 segundos. Observa-se um comportamento similar das curvas de torque. Ocorre um aumento do torque com até 2% de carga para todas as composições, seguindo-se a estabilização ou diminuição, com o aumento do teor de carga.

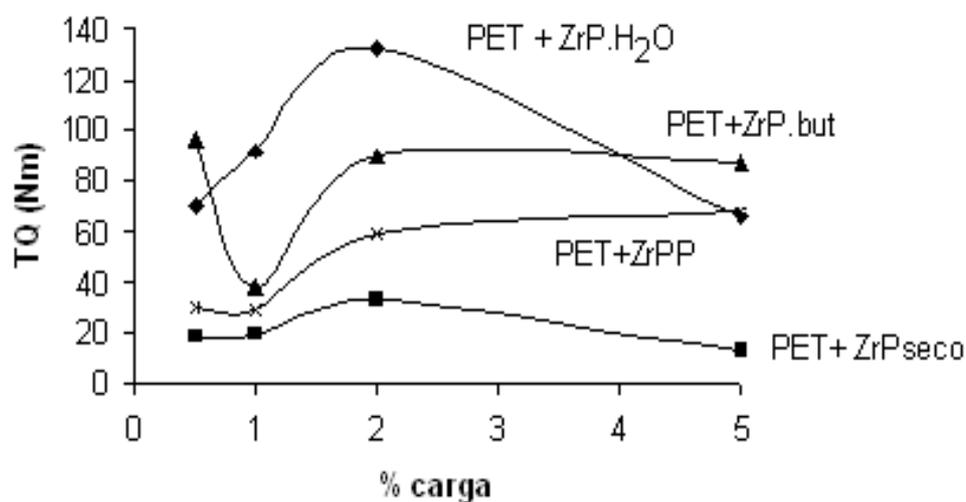


Figura 23. Torque dos compósitos versus o teor de carga

As condições de processamento para a formação do nanocompósito podem resultar em um impasse. Maior tempo de residência do material na extrusora pode aumentar a probabilidade de formação de um nanocompósito, mas também aumenta a degradação do polímero.

Segundo o estudo sobre o efeito do processamento na formação de nanocompósito, foi encontrado que o aumento do torque não é um indicativo do grau de delaminação ou dispersão das partículas dentro da matriz polimérica (DENNIS *et al.*, 2001). Elevado torque é requerido para iniciar o processo de dispersão pela diminuição do tamanho das partículas por deslizamento das lamelas. Mas outros fatores, como afinidade das partículas pelo polímero e tempo de residência na extrusora, parecem ter efeito mais acentuado na formação do nanocompósito.

A velocidade de 90 rpm do parafuso da extrusora, empregado neste experimento, como descrito no Item 3.3 em Materiais e Métodos, foi determinada em função de um pré-estudo a respeito da velocidade ideal, tendo como parâmetro a degradação do PET. A velocidade de 60 rpm inicialmente imposta indicava uma degradação acentuada do PET, detectada em função da coloração cinza do polímero na saída da extrusora. O aumento da velocidade

para até 90 rpm indicou uma melhora neste quesito. Sendo assim, escolhida para a continuidade do experimento.

5.2.2. Determinação do teor de carga incorporada nos compósitos

A determinação do teor de carga nos compósitos foi realizada através da análise de cinzas, conforme descrito no Item 3.5.3 de Materiais e Métodos desta tese. Na Tabela 13 são apresentados os teores de cinzas e a normalização dos valores para a determinação do teor de carga incorporada em cada composição.

Tabela 13. Percentagem de cinzas e valores de carga nos compósitos

Amostra	% Cinzas	% Carga
PET +0,5% ZrP.H ₂ O	0,45	0,5
PET +1% ZrP.H ₂ O	0,64	0,7
PET +2% ZrP.H ₂ O	1,42	1,6
PET +5% ZrP.H ₂ O	3,11	3,5
PET +0,5% ZrPseco	0,52	0,5
PET +1% ZrPseco	0,53	0,7
PET +2% ZrPseco	1,31	1,5
PET +5% ZrPseco	3,55	4,2
PET +0,5% ZrP.but	0,16	0,4
PET +1% ZrP.but	0,36	0,8
PET +2% ZrP.but	1,25	1,6
PET +5% ZrP.but	2,47	3,2
PET +0,5% ZrPP	0,36	0,5
PET +1% ZrPP	0,53	0,8
PET +2% ZrPP	0,91	1,4
PET +5% ZrPP	2,09	3,2

Observa-se que o teor de carga experimental foi inferior ao teórico. Este resultado pode indicar variação na dispersão das partículas de carga na matriz de PET. Como todas as concentrações se mantiveram proporcionais com fator de perda, será utilizada a nomenclatura do valor de carga teórica em toda a discussão, para melhor comparação dos resultados.

5.2.3. Peso molecular

Os pesos moleculares médios e a distribuição dos pesos moleculares da amostra de PET e da matriz polimérica de PET nos compósitos com 0,5 e 5% de carga foram determinadas através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), sendo determinados os valores do peso molecular ponderal médio (M_w) e peso molecular numérico médio (M_n).

O principal objetivo deste estudo foi o de verificar as mudanças no peso molecular do polímero na matriz do compósito ocasionadas pelo processamento e pela presença dos diferentes tipos de carga. As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas de distribuição do peso molecular das amostras com 0,5 e 5% de carga, respectivamente. A Tabela 14 mostra os valores de M_w , M_n e polidispersão (M_w/M_n) das amostras.

M_w e M_n possuem sensibilidade diferenciadas para expressar o peso molecular de um polímero. A presença de moléculas de baixo peso molecular é mais perceptível pela análise de M_n , enquanto moléculas de peso molecular elevado influenciam mais os valores de M_w (LUCAS *et al.*, 2001).

O peso molecular do PET puro, processado nas mesmas condições que os compósitos, foi significativamente superior em relação ao peso molecular do polímero presente na matriz dos compósitos.

Há uma diferença significativa entre as curvas de distribuição de peso molecular do PET puro e dos compósitos. As curvas para os compósitos encontram-se praticamente sobrepostas. Todos os picos dos compósitos parecem ter altura e largura de base praticamente semelhantes.

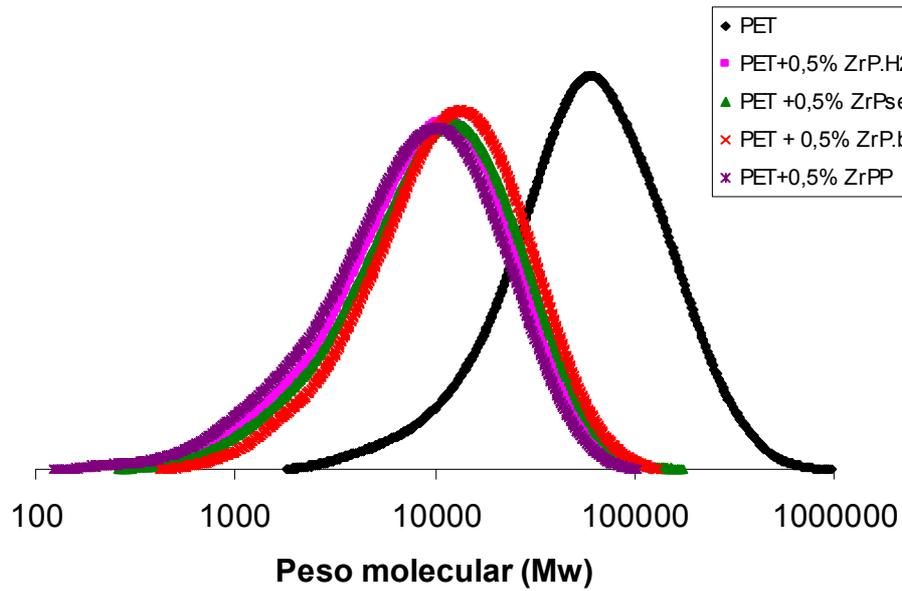


Figura 24. Curvas de distribuição do peso molecular PET e da matriz polimérica dos compósitos com 0,5% de carga

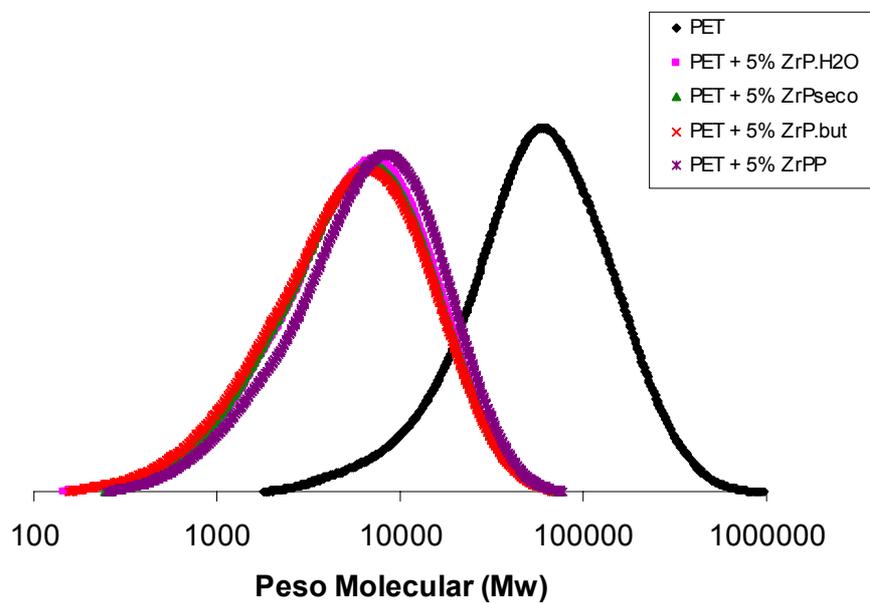


Figura 25: Curva de distribuição do peso molecular do PET e da matriz polimérica dos compósitos com 5% de carga

Os valores de M_w e M_n constantes na Tabela 14 mostram que a presença de carga causa redução do peso molecular do PET. A queda do peso molecular é diretamente proporcional ao teor de carga. Em todos os casos, tanto M_w quanto M_n , decresceram cerca de 5 vezes nos compósitos contendo 0,5% de carga e cerca de 8 vezes nos compósitos com 5% de carga. A polidispersão permaneceu praticamente constante.

Tabela 14. Peso molecular e polidispersão do PET puro e da matriz polimérica dos compósitos com 0,5 e 5% de carga

Amostra	M_w	M_n	polidispersão
PET	75.500	33.300	2,26
PET + 0,5% ZrP.H ₂ O	13.600	5.900	2,31
PET + 5% ZrP.H ₂ O	8.900	3.900	2,27
PET + 0,5% ZrPseco	15.000	6.500	2,32
PET + 5% ZrPseco	8.900	3.900	2,26
PET + 0,5% ZrP.but	16.500	7.800	2,10
PET + 5% ZrP.but	8.600	3.500	2,41
PET + 0,5% ZrPP	12.200	4.900	2,49
PET + 5% ZrPP	10.000	4.600	2,20

M_w - peso molecular ponderal médio

M_n - peso molecular numérico médio

Polidispersão = M_w / M_n

A técnica de análise por SEC possui um erro experimental de aproximadamente 5%. Portanto, observam-se pequenas variações no peso molecular do PET entre os compósitos com a mesma concentração de carga. No entanto, as diferenças não são significativas.

A grande diminuição de peso molecular observada nos compósitos pode ser devida a presença do zircônio, que mesmo em baixa concentração deve ter efeito catalítico de degradação do PET, considerando que não houve uma

variação significativa no peso molecular do PET nos compósitos com relação ao tipo ou quantidade de carga.

Para as misturas de 0,5 e 5% de todas as carga foi observado o aparecimento de um pico ao final das análises cromatográficas. O tempo de eluição foi de 70 min quando o PET puro foi analisado, sendo o aparecimento do pico do polímero ao redor de 30 min e em 40 min o pico do solvente. Nos compósitos, além dos picos do polímero e do solvente, próximo de 100 min de análise aparecia um pico de algum composto não identificado. A intensidade e formato do pico eram idênticos para todas as amostras de compósitos, independente do tipo ou concentração da carga. A princípio poderia se supor que a variação no índice de refração, após a saída do solvente, fosse devido a algum resíduo da carga lamelar que não foi retida na etapa de filtração, devido a pequena dimensão.

Uma outra hipótese é que seja devido a moléculas de baixo peso molecular formadas a partir da degradação do PET. Essas moléculas de baixo peso molecular poderia ser o acetaldeído, que é produzido durante o processamento do PET, e que pode ter ficado retido por adsorção na coluna, tendo tempo de eluição superior ao pico do solvente.

Durante o processamento do PET, este pode sofrer três diferentes fenômenos de degradação, tais como térmica, mecânica e hidrolítica (PACI e LA MANTIA, 1998). Alguns produtos oriundos da despolimerização do PET são ácido tereftálico, etileno glicol e água; tereftalato de bis-2-hidroxietila; tereftalato de dimetila e etileno glicol dependendo das condições da reação (KUROKAWA *et al.*, 2003). Na reação de transesterificação do PET a presença de um metal catalítico favorece a reação. As aminas também têm um importante papel na aminólise do PET (STECKENREITER *et al.*, 1996).

A adição de diferentes tipos de carga ao PET na formação do compósito deveria proporcionar respostas variadas quanto ao peso molecular. A adição da carga do tipo ZrP.H₂O e ZrPseco poderia resultar em uma reação de hidrólise do PET, enquanto a carga ZrP.but contribuiria para uma reação de

aminólise. Observa-se, no entanto, que em todos os compósitos o resultado da adição da carga foi similar. Devido a esse tipo de degradação, era de se esperar que a base do pico fosse alargada em função das moléculas de mais baixo peso molecular oriunda da queda do peso molecular e uma maior polidispersão.

O metal zircônio poderia então ter um efeito de catalisar a degradação do PET. No entanto, as variações foram sempre constantes para todas as composições, sem efeitos secundários em função do tipo de carga. Novamente, como resposta, se teria a base do pico alargada e um aumento da polidispersão em relação ao pico do PET.

Uma explicação para os resultados encontrados seria que as moléculas de baixo peso molecular tiveram maior interação com o material da coluna do que com o solvente e, portanto houve um maior tempo de retenção deste material dentro da coluna. Essa explicação seria razoável, considerando o aparecimento de um pico com uma variação significativa no índice de refração e tempos de eluição muito superiores aquele do pico do solvente.

Portanto, os resultados encontrados pela análise de SEC deverão ser considerados com atenção para maiores discussões quanto as variações de peso molecular para os diferentes tipos e quantidades de carga adicionadas a matriz polimérica.

ANDRADE *et al.* (2004) observaram uma diminuição da viscosidade intrínseca do PET quando este foi processado em câmara de mistura com 5% de argila. Nota-se neste estudo que para o PET puro também foi observado uma diminuição deste parâmetro, sendo um efeito atribuído somente do processamento.

5.2.4. Caracterização estrutural

As estruturas das composições foram analisadas usando as técnicas de difração de raio-x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

5.2.4.1. Difractometria de raios-x

Uma das técnicas de avaliar a formação de um nanocompósito é difratometria de raios-X. O deslocamento ou a ausência do pico de difração do plano 002 do cristal, valores mais baixos de 2θ no difratograma, indica a formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados, respectivamente. A intensidade do pico diz respeito a quantidade de cristais com a mesma estrutura.

Os difratogramas de DRX dos compósitos e do PET puro são apresentados nas Figuras 26 a 29. Os valores de 2θ e as respectivas distâncias interplanares dos cristais no plano hkl (002) para os cristais nos compósitos são mostrados na Tabela 15.

A presença de apenas um halo no difratograma do PET indica que o polímero possui estrutura amorfa. Este efeito é devido ao resfriamento rápido do polímero (*quenching*) no molde, após a injeção, não permitindo a cristalização.

Nos difratogramas, a visualização do pico de difração do plano 002 dos cristais não delaminados no compósito é facilitada pelas características amorfas do PET. Mesmo para o PET cristalino, o primeiro pico de difração ocorre em valores acima de 16° (SIRELLI L., 2004), não havendo dificuldade de assinalamentos entre os picos de difração do polímero e dos cristais lamelares.

Os difratogramas dos compósitos PET/ZrP.H₂O apresentados na Figura 26 mostram os picos de difração referentes ao plano 002 do cristal ZrP.H₂O, em valores de $2\theta=12^\circ$, e que equivale a distâncias interlamelares de 7,4Å. O aparecimento desta reflexão indica a presença de ordenamento empilhado das lamelas no cristal e a não esfoliação ou delaminação do cristal durante o

processamento com o PET. Observa-se que a intensidade do pico é aumentada em função do aumento na quantidade de carga no compósito.

As reflexões em mais baixos ângulos nos difratogramas de raios-X observadas nos compósitos PET/ZrP.H₂O são muito similares a posição da reflexão encontrada para o cristal α -ZrP, indicando que a estrutura lamelar foi mantida após processamento dos materiais. A distância interlamelar do cristal nestes compósitos mostram uma pequena redução quando comparado ao encontrado para o cristal α -ZrP ($d= 7.54\text{\AA}$) antes do processamento (Tabela 15). Esta redução pode ser justificada pela perda de moléculas de água, naturalmente encontradas dentro da cavidade lamelar, causada pelo aumento da temperatura durante o processamento. Considerando este resultado, se pode concluir que os cristais de ZrP.H₂O não sofreram intercalação ou delaminação pelo PET, e portanto não houve a formação de um nanocompósito esfoliado.

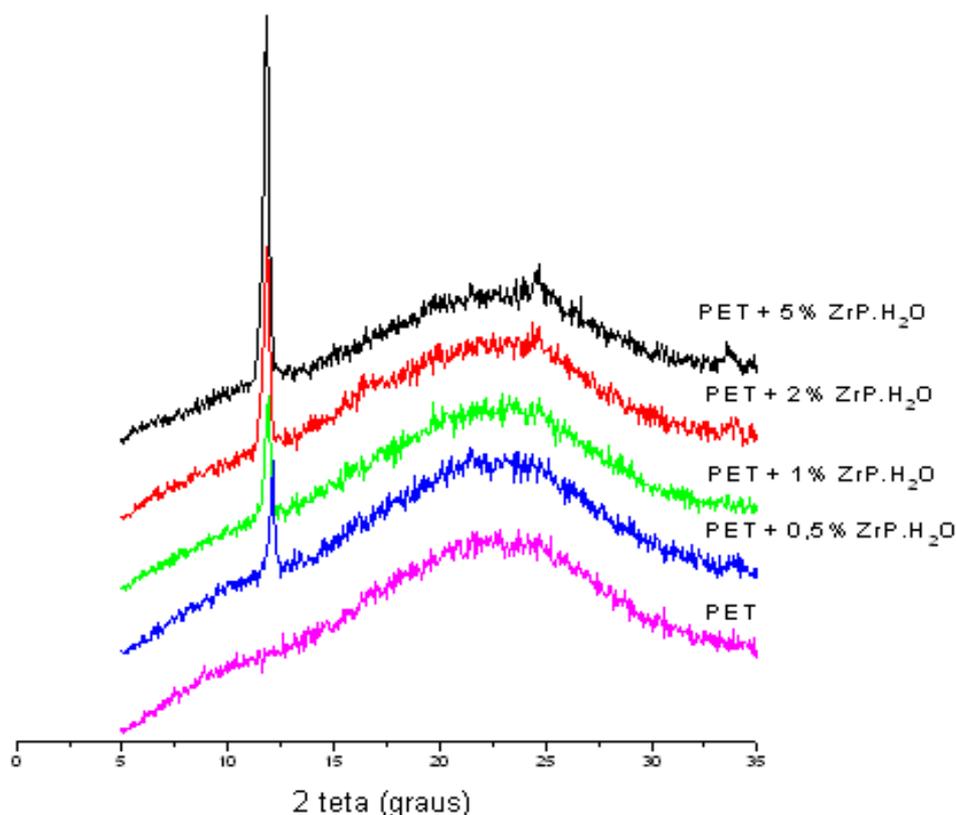


Figura 26. DRX do PET e dos compósitos PET/ ZrP.H₂O

Os difratogramas dos compósitos PET/ ZrPseco são semelhantes aos de PET/ZrP.H₂O, como mostrados na Figura 27. Os picos de difração referentes a distância interlamelar do cristal aparecem também em aproximadamente $2\Theta=12^\circ$, correspondendo a distância interlamelar de 7,30Å. A secagem dos cristais para remoção da molécula de água, naturalmente encontrada no interior do cristal ZrP.H₂O, pode ter dificultado a penetração do polímero na região interlamelar, pelo menor distância interlamelar. Isto pode constituir-se em efeito adicional para a formação de nanocompósito esfoliado na mistura PET/ZrPseco.

É importante ainda considerar que a saída de água, que forma ligações de hidrogênio com grupos ácidos nas superfícies das lâminas, pode aumentar a interação desses grupos ácidos interlamelares e, conseqüentemente, a maior coesão entre as lâminas. Assim, este processo aumentaria a dificuldade na esfoliação do ZrPseco.

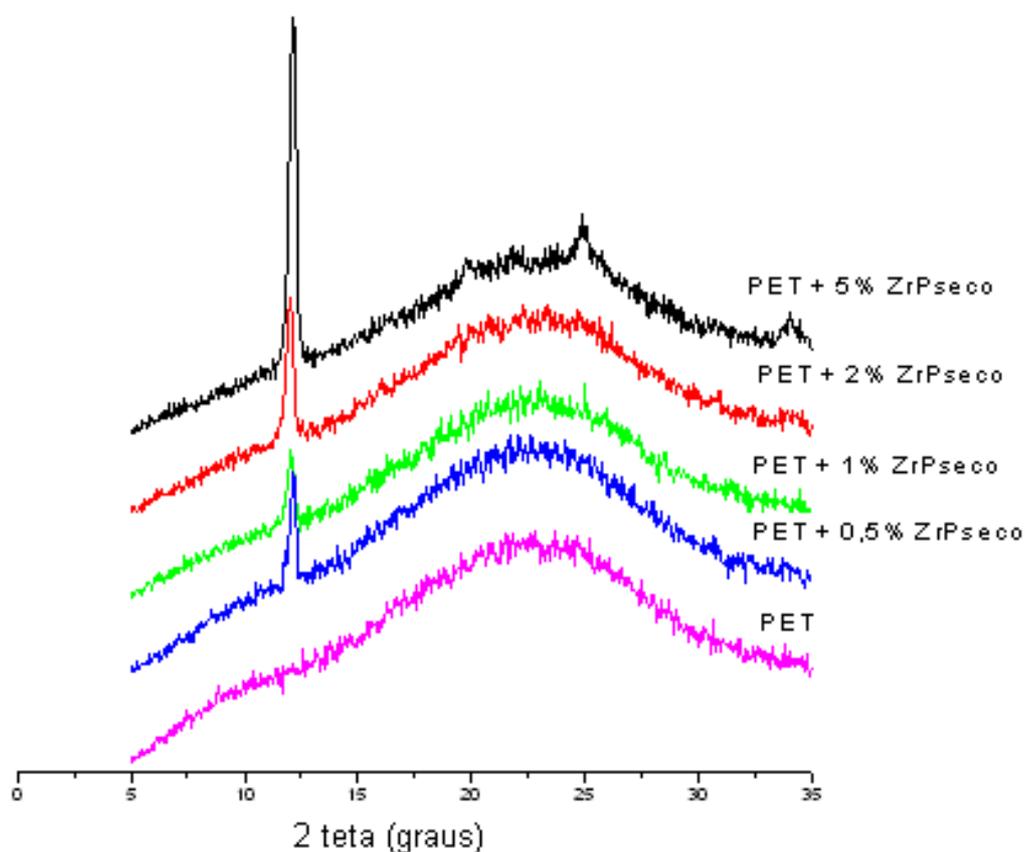


Figura 27. DRX do PET e dos compósitos PET/ ZrPseco

A Figura 28 apresenta os difratogramas dos compósitos PET/ ZrP.but. A distância interlamelar do cristal de ZrP.but era de 18,5Å e foi reduzida para 7,4Å na preparação do compósito. Resultado similar ao encontrado para os compósitos PET/ ZrPseco.

A butilamina inserida na região interlamelar do cristal foi removida durante o processamento. De fato, as curvas de TGA do cristal de ZrP.but mostraram que ocorre a perda da butilamina intercalada entre 200 e 300°C. O odor acentuado durante o processamento, o amarelecimento e fragilidade das amostras são evidências da remoção da amina. Em consequência, o PET foi degradado pela reação de aminólise proporcionado pela butilamina, como discutido anteriormente no item 4.2.3 (Peso molecular). Assim, com a liberação da amina, os cristais de ZrP recuperaram o empacotamento inicial, isto é, valores de d em torno de 7,4Å.

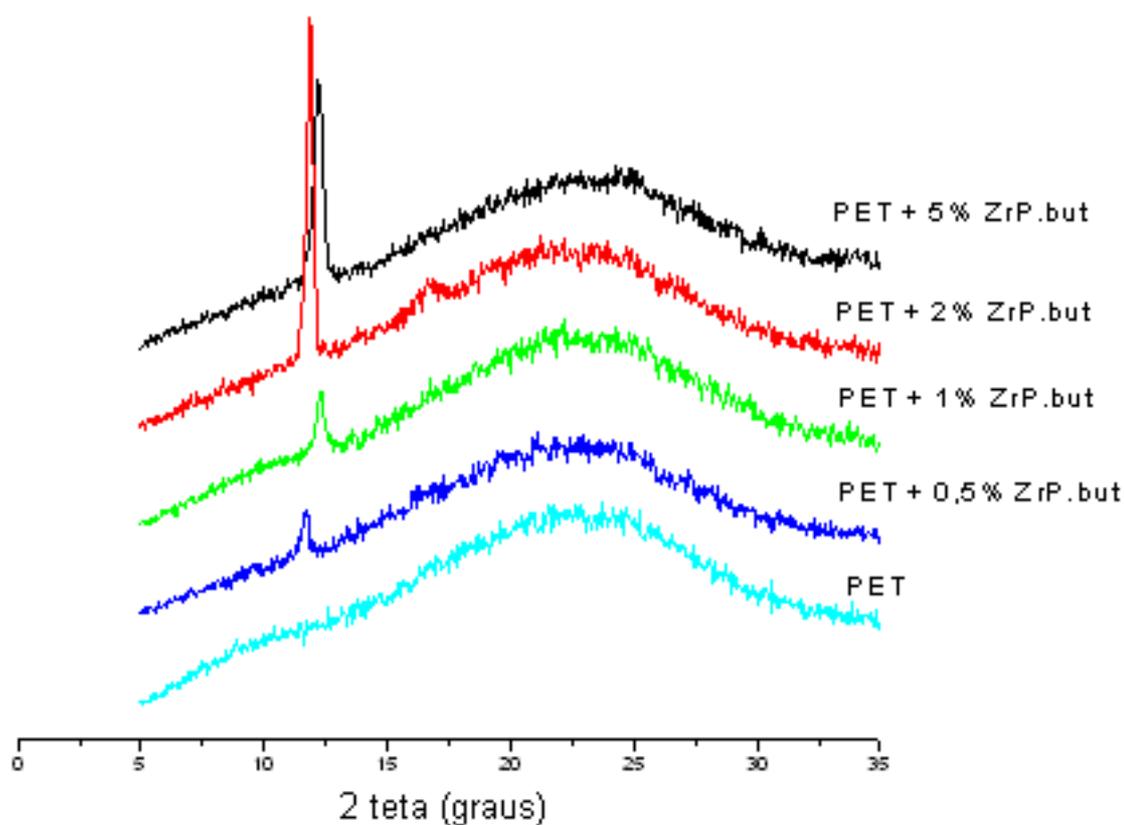


Figura 28. DRX do PET e dos compósitos PET/ ZrP.but

Nos difratogramas de raios-X do PET/ ZrPP (Figura 29), de um modo geral, não é observado o pico de difração do cristal de ZrPP. A ausência do pico de difração do cristal indica a desordenação/esfoliação das lamelas e possivelmente a formação do nanocompósito esfoliado. Observa-se nos compósitos com 2 e 5% de carga o aparecimento de uma pequena reflexão em torno de $2\theta = 5,5^\circ$, indicando que pequena quantidade de cristal de ZrPP não perdeu o ordenamento original. Nestes compósitos nota-se que a distância interlamelar do cristal foi mantida mesmo após o processamento com o PET (Tabela 15). Quanto maior a concentração de carga adicionada a matriz polimérica maior dificuldade de delaminação/esfoliação das lamelas (KE *et al.*, 2002).

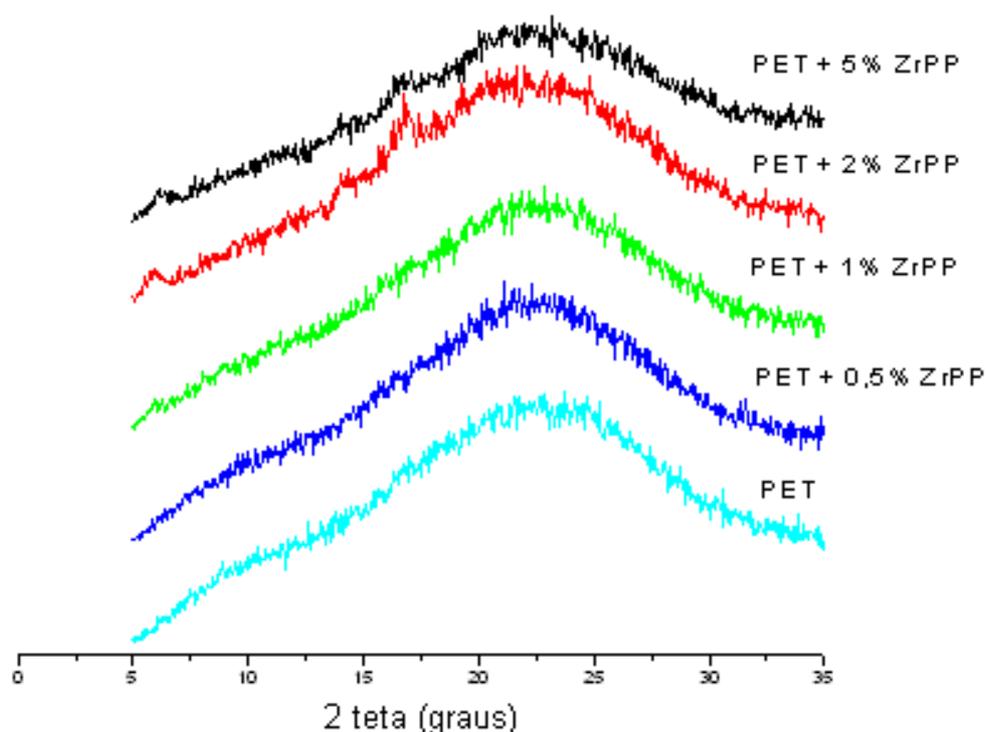


Figura 29. DRX do PET e dos nanocompósitos PET/ ZrPP

Os difratogramas do PET/ZrPP indicam significativa mudança na estrutura original do cristal. Este fato sugere que esta mudança ocorreu mediante o processamento do cristal junto com o PET, no qual possibilitou a

delaminação/fragmentação ou alto grau de intercalação do polímero na região interlamelar do cristal.

Não se descartou a hipótese de que as distâncias entre as lamelas, nas composições com 0,5 e 1% de carga, fossem maiores que 17Å , ou seja, reflexão em ângulos menores que $2\theta = 5,0^\circ$. Essas reflexões não poderiam ser detectadas em virtude da sensibilidade do equipamento utilizado em coletar dados em regiões de ângulos mais baixos. Mesmo sendo verdadeira essa hipótese, o resultado seria indicativo que houve a incorporação do PET no cristal de ZrPP pelo maior afastamento das lamelas do cristal de ZrPP, quando comparado a estrutura original antes do processamento.

Na Tabela 15 são apresentados os dados referentes aos valores de 2θ e das distâncias interlamelares dos cristais e dos cristais nos compósitos. As distâncias interlamelares dos cristais de PET/ZrP.H₂O e ZrPseco, não foram modificadas em função do processamento com o PET. Para o cristal de ZrP.but, na temperatura de processamento dos compósitos com o PET houve uma perda da butilamina intercalada no cristal, e conseqüentemente a diminuição da distância interlamelar para valores semelhantes aos compósitos de PET/ZrP.H₂O. Portanto, a butilamina como agente espaçador não foi uma boa escolha para a formação do nanocompósito esfoliado. Na Tabela 15 também estão descritos os valores da distância interlamelar dos cristais de ZrPP nos compósitos de PET/ZrPP, apenas nas concentrações de 2 e 5%. Os valores apresentados confirmam a estabilidade térmica dos cristais durante o processamento como discutido anteriormente os resultados de TGA.

Comparando as respostas dos compósitos PET/ZrP.H₂O e PET/ZrPP, as mudanças observadas nos difratogramas de raios-X para os nanocompósitos de PET/ZrPP podem ser justificadas por três razões: 1) no caso do ZrP.H₂O, as interações entre as lamelas são predominantemente ligações de hidrogênio que são mais fortes que as interações entre os anéis fenílicos no ZrPP; 2) a maior interação dos anéis aromáticos do PET com os grupamentos fenílicos pendentos na superfície lamelar do cristal ZrPP; 3) maior distância interlamelar no cristal de ZrPP em relação ao espaçamento do cristal de ZrP.H₂O. Então,

pode se prever que é mais fácil para as moléculas poliméricas se inserirem dentro das lamelas do cristal de ZrPP, do que nos de ZrP.H₂O. No caso da composição PET/ZrP.H₂O, não somente a falta de interações específicas entre as superfícies das lâminas e das cadeias do polímero, mas também o tamanho das moléculas de PET limitam a inserção e intercalação do PET dentro das lamelas do cristal de ZrP.H₂O.

Tabela 15. Valores de 2θ e das distâncias interlamelares dos cristais e dos cristais nos compósitos

Amostra	2θ (graus)	d (Å)
ZrP.H ₂ O	11,7	7,54
PET +0,5% ZrP.H ₂ O	12,1	7,31
PET +1% ZrP.H ₂ O	11,8	7,50
PET +2% ZrP.H ₂ O	11,9	7,44
PET +5% ZrP.H ₂ O	11,8	7,50
ZrPseco	12,1	7,34
PET +0,5% ZrPseco	12,2	7,30
PET +1% ZrPseco	12,0	7,37
PET +2% ZrPseco	12,0	7,37
PET +5% ZrPseco	12,2	7,30
ZrP.but	4,8	18,49
PET +0,5% ZrP.but	11,8	7,50
PET +1% ZrP.but	12,3	7,20
PET +2% ZrP.but	11,9	7,44
PET +5% ZrP.but	12,2	7,30
ZrPP	5,8	15,24
PET + 2%ZrPP	5,8	15,24
PET + 5% ZrPP	6,0	14,73

5.2.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Uma das técnicas para a confirmação da formação de nanocompósitos é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que permite analisar a morfologia da carga e sua distribuição na matriz polimérica.

Devido à dificuldade de realização dessas análises, foram selecionadas as amostras PET + 5% ZrP.H₂O e PET + 5% ZrPP, com aumento de 3600X, 10.000X, 50.000X e 100.000X. Nas Figuras 30 a 37 são mostradas as fotomicrografias das amostras com os respectivos aumentos.

Nas Figuras 30 e 31, são apresentadas as imagens de TEM com as fotomicrografias dos compósitos de PET/ZrP.H₂O e PET/ZrPP em mais baixas magnitudes (3600X). Em ambas as micrografias observa-se a distribuição uniforme da carga na matriz polimérica. Os cristais de ZrP.H₂O aparecem mais compactos e maiores em relação aos cristais de ZrPP. As ondulações no filme são decorrentes do corte no ultramicrotomo.

Na Figura 32 é mostrada a imagem de TEM da amostra PET/ZrP.H₂O com ampliação de 10.000X, que possibilitou a determinação do tamanho de partículas da carga distribuída na matriz polimérica. As partículas aparecem como densas manchas dispersas na matriz do PET, com aproximadamente 500 nm de comprimento e 300 nm de largura.

Na Figura 33, o nanocompósito PET/ZrPP foi fotografado com aumento de 10.000X, sendo observado a dimensão da carga de ZrPP que é consideravelmente menor em relação a carga de ZrP.H₂O. Esse fato mostra que pode ter ocorrido uma parcial esfoliação do cristal quando misturado a matriz do PET, possibilitando a formação do nanocompósito misto, com estrutura intercalada e esfoliada, conforme já discutido pela técnica de DRX.

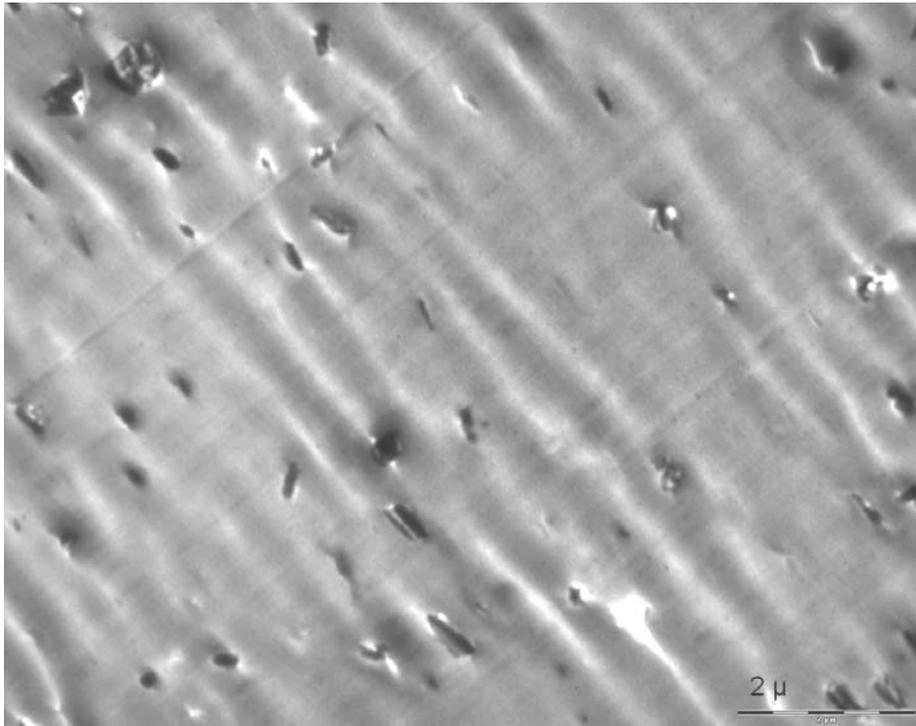


Figura 30. Imagens de TEM do compósito PET+ 5% ZrP.H₂O (3600X)

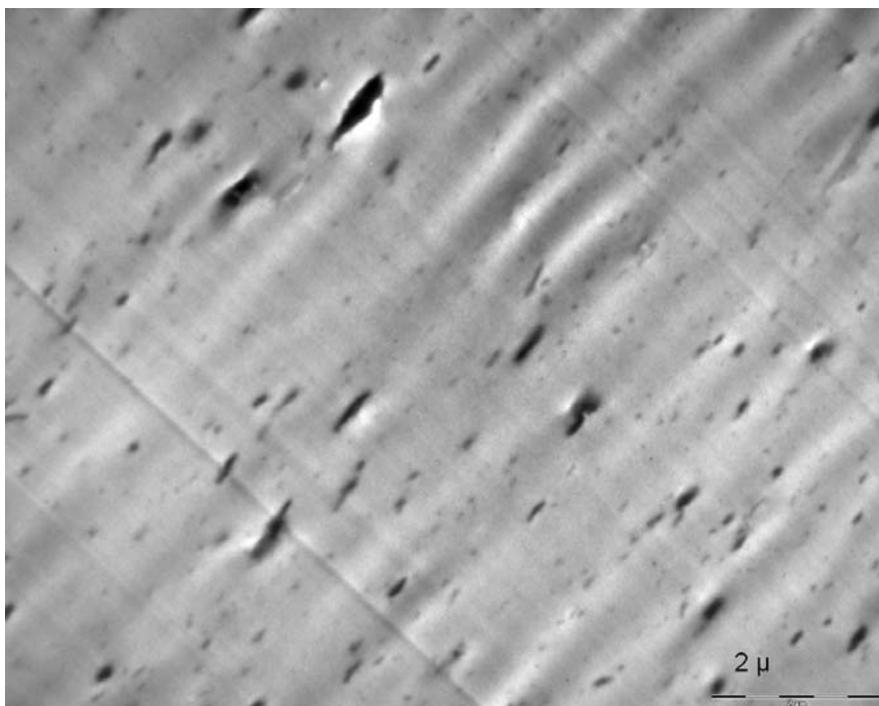


Figura 31. Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (3600X)

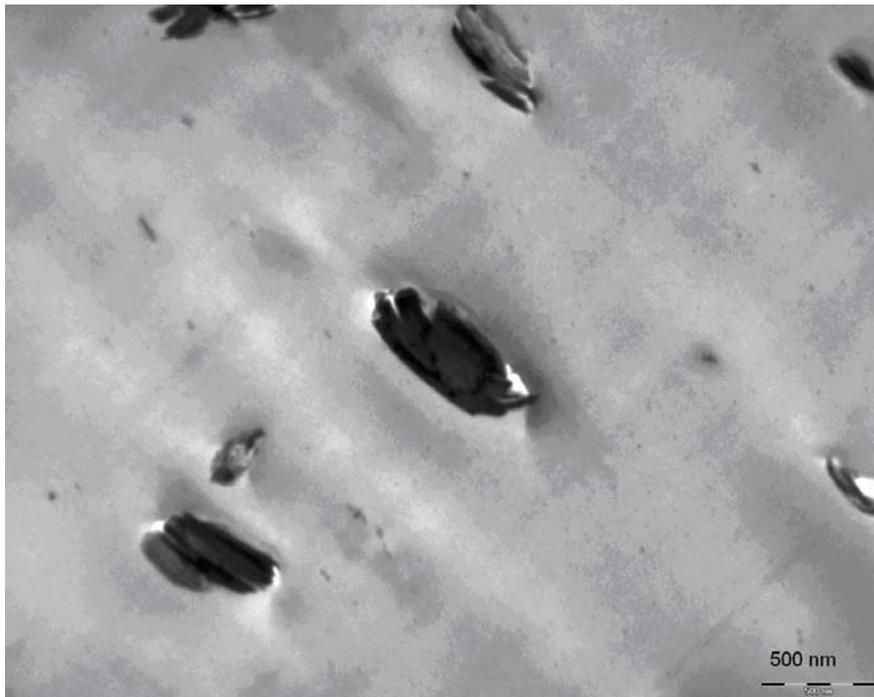


Figura 32. Imagem de TEM do compósito PET + 5% ZrP.H₂O (10.000X)

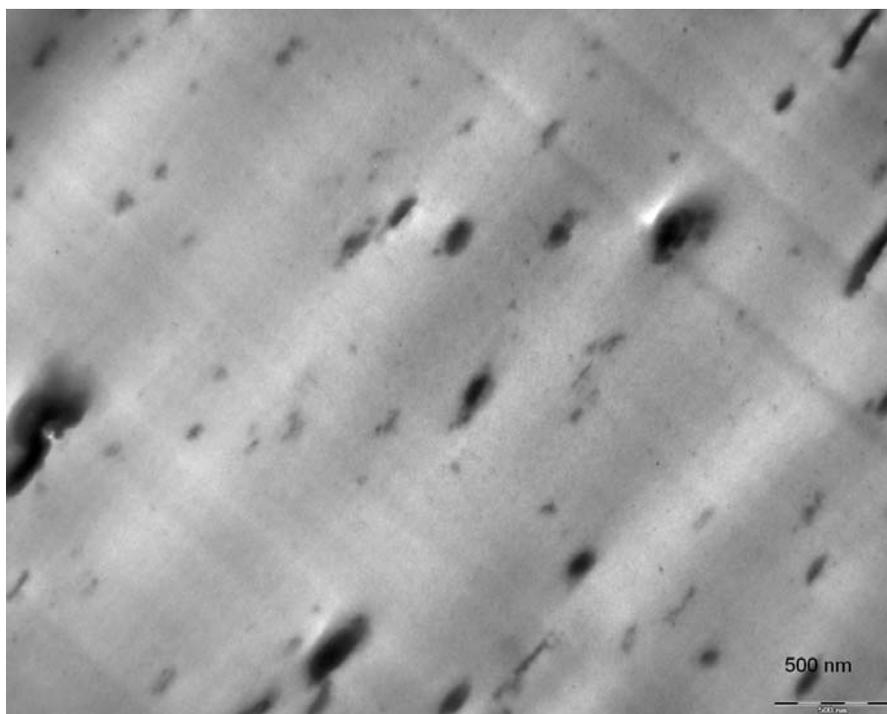


Figura 33. Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (10.000X)

Nas Figuras 35 a 36, as micrografias mostram a distribuição das cargas nos compósitos PET/ZrP.H₂O e PET/ZrPP na matriz polimérica, com aproximação de 50.000X e na Figura 37 é apresentada a micrografia do compósito PET/ZrPP com ampliação de 100.000X. Nesta ampliação é possível notar a baixa densidade da partícula de ZrPP. Para o compósito de PET/ZrP.H₂O, o tamanho médio dos cristais foram da ordem de 300 nm de comprimento e 100 nm de largura. Para o nanocompósito PET/ZrPP, o tamanho médio das partículas foram de 150 nm de comprimento e 50 nm de largura.

Na Figura 36, a imagem, com ampliação de 50.000X, mostra uma única partícula de ZrP.H₂O, formada por agregados de lâminas de fosfato de zircônio, dispersa na matriz polimérica. O cristal aparece como uma área densa com limites bem definidos ao redor da partícula. A imagem mostra claramente um modelo completamente diferente daquele apresentado na literatura (SHAH *et al.*, 2005) para nanocompósitos delaminados, indicando que este tipo de nanocompósito não foi formado.

A Figura 36 mostra a imagem do PET/ZrPP com 5% de carga, com ampliação de 50.000X. É possível visualizar que as partículas de ZrPP são significativamente menor do que as ZrP.H₂O, e muito mais bem dispersas do que na composição PET/ZrP.H₂O. Dois tipos de partículas podem ser visualizados na imagem: partículas muito pequenas, com dimensões menores que 50nm e baixa densidade, e partículas grandes com tamanhos médios de 200nm formando duas regiões uma de mais alta densidade e outra com menor densidade.

A Figura 37 mostra uma única partícula de ZrPP, com ampliação de 100.000X. A partícula é diferente do aspecto observado no compósito PET/ZrP.H₂O. Neste cristal se observa um núcleo denso e uma região menos densa ao redor da partícula, sugerindo que nesta região houve uma intercalação do polímero. É importante notar que a total esfoliação das partículas não pode ser indicada já que a imagem é completamente diferente do reportado na literatura para nanocompósitos esfoliados (SHAH *et al.*, 2005).

A partir das técnicas de DRX e TEM é possível concluir que as composições de PET/ZrPP formaram um nanocompósito parcialmente intercalado e possui ainda fragmentos de partículas dispersas na matriz polimérica. É importante enfatizar que as partículas de ZrP.H₂O e ZrPP dispersas na matriz polimérica possuem dimensões submicrons, então ambas as composições podem ser consideradas nanocompósitos.

Aproximações maiores poderiam facilitar a visualização da carga esfoliada ou delaminada, em função da penetração do polímero na região interlamelar do cristal. Em tamanho de partícula da ordem de 50nm podem ser observadas as ranhuras das cargas separadas pela inserção de polímeros (CHANG *et al.*, 2002). Neste trabalho, apesar da ampliação de 100.000X, não foi possível observar as ranhuras nas cargas delaminadas.

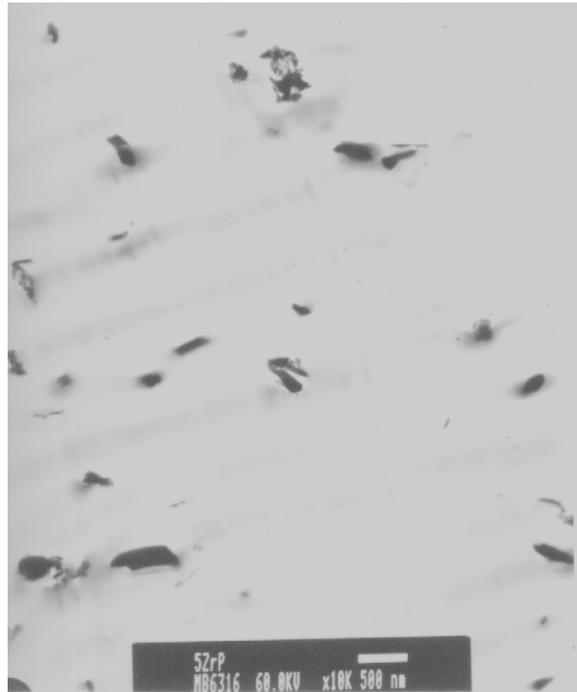


Figura 34. Imagens de TEM do compósito PET + 5% ZrP.H₂O (10.000X)

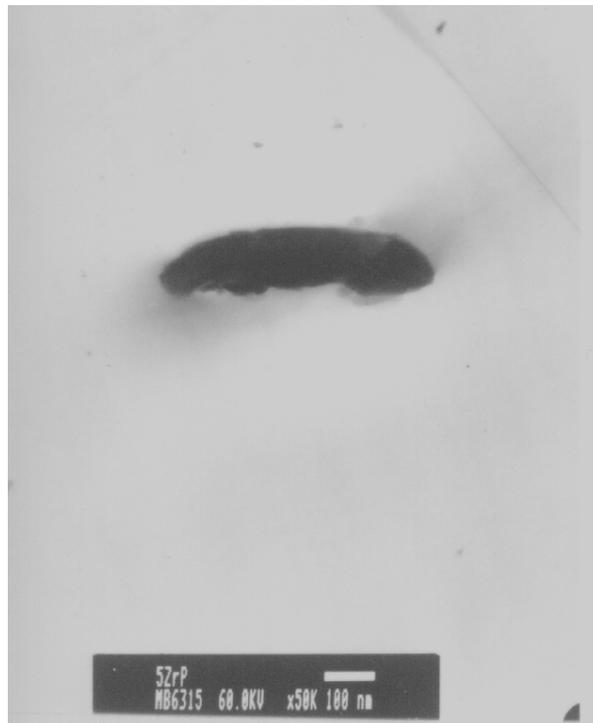


Figura 35. Imagem de TEM do compósito PET + 5% ZrP.H₂O (50.000X)

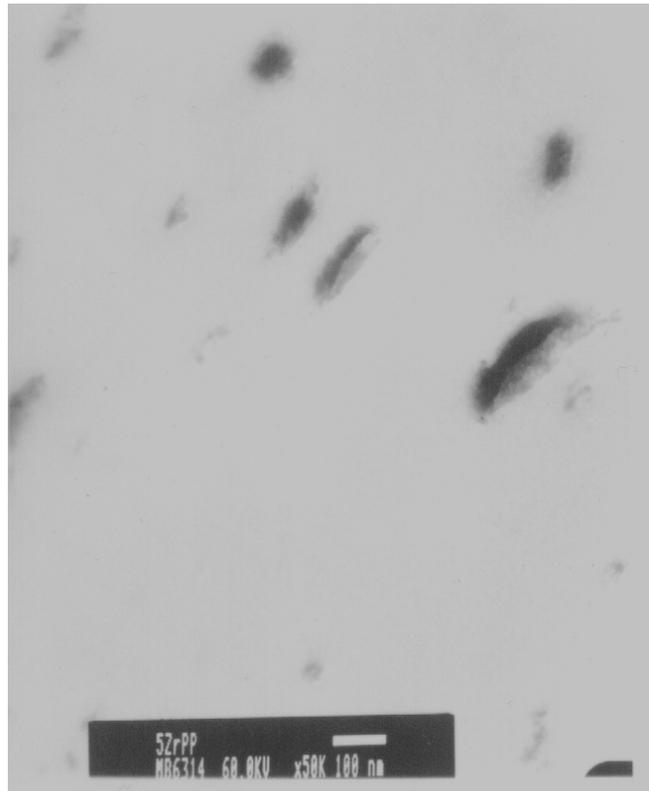


Figura 36. Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (50.000X)

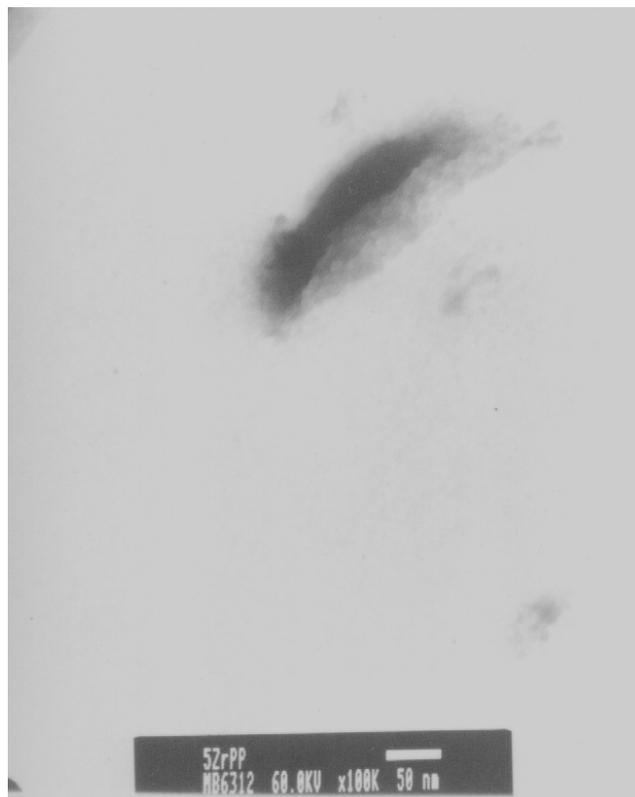


Figura 37. Imagem de TEM do nanocompósito PET + 5% ZrPP (100.000X)

5.2.5 – Propriedades térmicas

As propriedades térmicas das composições foram analisadas pelas técnicas de DSC e DETA.

5.2.5.1. – Análise calorimétrica (DSC)

As curvas de DSC no aquecimento para o PET e para as misturas são apresentadas na Figura 38-39, no resfriamento Figura 40-41, e no segundo aquecimento Figura 42-43.

Na Tabela 16 estão relacionados os valores de transições térmicas, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização no aquecimento (T_{ch}), temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}), temperatura de fusão cristalina (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c) do PET e dos compósitos. Na Tabela 17 são mostrados os valores de calor de cristalização (ΔH_c) no primeiro aquecimento e no resfriamento e calor de fusão (ΔH_f) dos materiais no primeiro e segundo aquecimento.

As curvas térmicas de PET, PET/ZrP.H₂O, PET/ZrPseco, PET/ZrP.but e PET/ZrPP em todas as composições no primeiro aquecimento são semelhantes. Observa-se a 50-100°C a variação de linha base referente a T_g . Entre 100-150°C está evidenciado um pico exotérmico relativo à cristalização do material sob aquecimento. Este pico desloca-se para temperaturas ligeiramente mais baixas e aumenta de área devido a adição de carga lamelar, indicando que há um efeito de nucleação promovido pela carga. Em torno de 250°C, há o aparecimento do pico endotérmico relativo à T_m do PET. Há um ligeiro deslocamento do máximo do pico para temperatura mais elevada com o aumento do teor de carga. Conforme esperado, a área do pico aumenta devido a cristalização no aquecimento, intensificada pela quantidade de material inorgânico.

Nas curvas de resfriamento observa-se que os picos endotérmicos aparecem em temperatura próximas a 200°C para todas as composições. Para o PET

puro a temperatura de cristalização foi menor. No segundo aquecimento observa-se somente um pico exotérmico, com relação a fusão cristalina das amostras.

Os valores de T_g para os compósitos foram ligeiramente menores em relação a T_g do PET puro. Indicando um aumento da mobilidade macromolecular nas misturas pelo aumento do volume livre. No entanto, as variações para esta transição não foram lineares com o acréscimo de carga ao polímero, ou com o tipo de carga. A queda na T_g pode estar associada a degradação do PET, por hidrólise durante o processamento, de forma mais intensa nos compósitos do que observado para o PET puro, como foi discutido no Item 4.2.3 sobre o peso molecular do PET puro e da matriz polimérica nos compósitos. As variações nos valores de T_g serão discutidas mais detalhadamente nos resultados de DETA (Item 4.2.5.2).

Em relação à temperatura de cristalização sob aquecimento, T_{ch} , observou-se que a presença da carga lamelar acarretou um abaixamento considerável neste parâmetro térmico. Não havendo preponderância de qualquer tipo e quantidade de carga nos valores de T_{ch} . Sobre a temperatura sob resfriamento, T_{cc} , constatou-se seu deslocamento para temperatura superior a do PET. Em alguns casos, a variação atingiu 30°C de diferença. As variações foram independentes do tipo de carga, porém dependente do seu teor. Este comportamento é atribuído ao efeito nucleante promovido pela carga lamelar.

A temperatura de fusão cristalina (T_m) dos compósitos foi superior àquela observada para o PET. Os valores de T_m foram independentes do tipo e da quantidade de carga. O mesmo efeito foi observado em relação ao grau de cristalinidade do PET em relação aos compósitos.

Durante o resfriamento, observou-se em todos os casos que o pico de cristalização do PET ocorreu em temperatura mais elevada. A área do pico teve uma relação direta com o teor de carga, isto é, aumentou com a elevação da quantidade de carga no compósito. O pico relativo a temperatura de

cristalização (T_{cc}) deslocou-se para temperatura mais elevada em função do teor de carga.

Na avaliação do calor de cristalização no aquecimento (ΔH_{ch}), Tabela 17, observou-se que a presença de carga acarretou um aumento significativo da área do pico de cristalização, com exceção para os compósitos com ZrPP. O aumento foi proporcional à elevação do teor de carga e de certa maneira independente do tipo de carga. Os valores de ΔH_{ch} no primeiro aquecimento para os compósitos foram próximos ao valor observado para o PET puro, no entanto nota-se que no resfriamento ocorreu uma maior variação decorrente da carga adicionada, traduzindo em maior quantidade de calor requerido para se iniciar o processo de cristalização das amostras.

No primeiro aquecimento se observa a menor cristalinidade do PET e de todos os compósitos devido ao resfriamento rápido (*quenching*) dos corpos de prova injetados. No segundo aquecimento, a baixa velocidade da corrida térmica, possibilitou a formação de maior quantidade de cristalitos na matriz polimérica, tornando o material esbranquiçado. Sendo quantificado em grau de cristalinidade das amostras.

Para melhor avaliação da cristalização no PET e nos compósitos, a Tabela 18 mostra as variações de temperatura no início e final do pico de cristalização no resfriamento e do pico de fusão no segundo aquecimento.

No segundo aquecimento, não foi mais observado o pico de cristalização, indicando que o PET já atingiu o grau máximo de ordenação cristalina.

É importante ressaltar que nos compósitos, o pico de fusão apresentou-se geminado, isto é, com dois valores de máximo. A área do pico apresentou-se dependente da quantidade de carga, porém não foi dependente do tipo de carga. O máximo do 1º pico de fusão ocorreu em temperatura inferior ao do PET e o segundo pico apareceu em temperatura ligeiramente superior. O aparecimento de dois picos de fusão pode ser atribuído à existência de lamelas com diferentes espessuras.

Os valores de ΔT_{cc} estão relacionados com o tempo de cristalização dos polímeros no resfriamento, enquanto ΔT_m indica o grau de perfeição dos cristais formados durante o aquecimento.

Os deslocamentos das temperaturas de cristalização, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, são condizentes ao compararmos o grau de cristalinidade do PET em relação aos compósitos. Onde a carga adicionada ao polímero atuou como um agente nucleante heterogêneo, resultando em aumento no grau de cristalinidade das amostras. O aumento na taxa de cristalização do PET nos compósitos também pode ser devido a diminuição do peso molecular do polímero (TORRES *et al.*, 2000).

Nos compósitos, os valores da T_m foram ligeiramente acima do encontrado para o PET puro. Efeito decorrente do aumento do grau de cristalinidade da amostras. Nota-se que os valores de T_m foram mais acentuados nas composições de PET/ ZrPP, sugerindo que por possuir menor dimensão de partículas do ZrPP e sua a melhor dispersão no PET pode ter favorecido uma maior perfeição dos cristais formados no resfriamento.

As misturas PET/ ZrPseco apesar de ter comportamento térmico similar ao encontrado nas outras misturas observa-se resultados mais aleatórios com a adição progressiva de carga. Esse fato pode ser explicado pela maior dificuldade de esfoliação das lamelas, portanto menor dispersão das partículas no polímero, tornando o compósito menos homogêneo.

A partir do segundo aquecimento, não há mais a influência da história térmica e as propriedades são decorrentes da estrutura e do peso molecular do material. No segundo aquecimento (Figura 36) é possível observar dois fenômenos que não foram detectadas durante o primeiro aquecimento: desaparecimento do pico de cristalização, que é próprio de amostras submetidas ao resfriamento lento (10°C/min), e aparecimento de dois picos de fusão, que pode ser devido à existência de lamelas cristalinas com duas distribuições de espessura (WOO e KO, 1996).

Para a composição PET/ZrPP observa-se que pela melhor dispersão e menor dimensão da carga houve uma distinção de comportamento térmico em relação aos outros tipos de composições. Os valores de ΔT_{cc} relacionados ao tempo de cristalização no resfriamento para a composição PET/ZrPP foram menores do que aos outros tipos de carga. Ou seja, a dispersão da carga potencializou o efeito nucleante. E ainda, pode se observar que para o nanocompósito as áreas sob os picos de fusão foram menores indicando formação de cristais com pequenas dimensões. Resultados também encontrados por KE *et al.* (2002).

A diferença no grau de cristalinidade do PET nos compósitos neste estudo foi próximo ao encontrado por ANDRADE *et al.* (2004) para o nanocompósito com 5% de argila. Porém resultado inverso foi encontrado por BARBER *et al.* (2005). Estes autores mostraram que quanto mais dispersa as cargas na matriz de PET, menor foi o grau de cristalinidade nos nanocompósitos PET-ionômeros com 5%argila. Este resultado foi justificado pelo aumento da viscosidade nestes compósitos pela maior interação do PET com a argila.

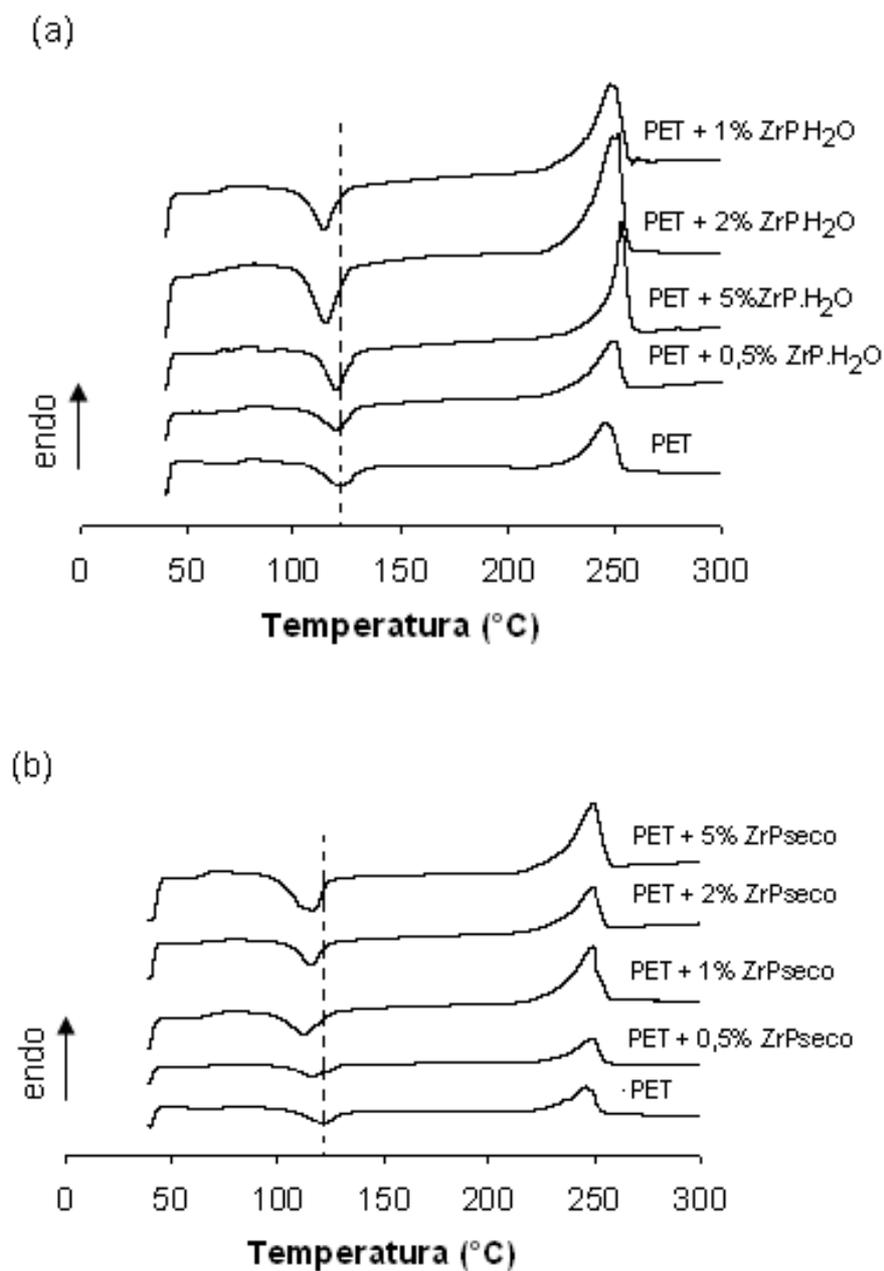


Figura 38. Curvas de DSC no aquecimento para o PET e os compósitos
(a) PET/ ZrP.H₂O (b) PET/ ZrPseco

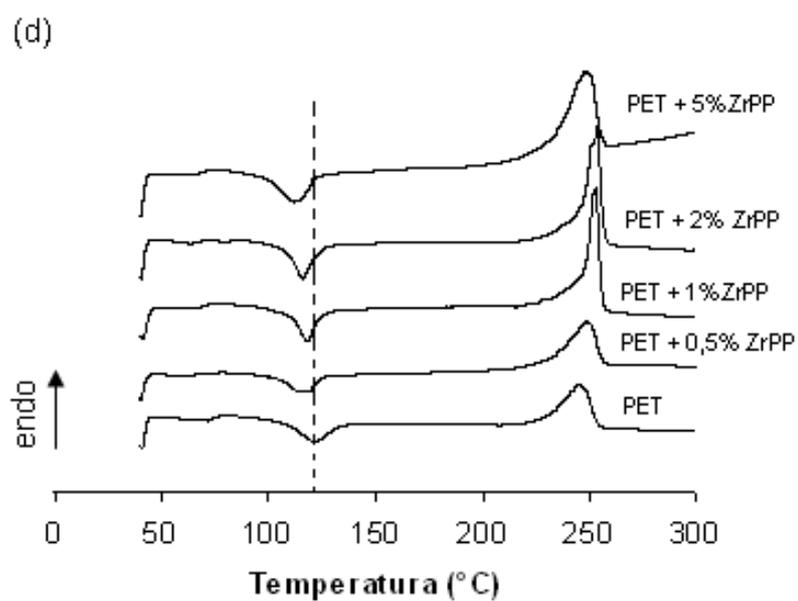
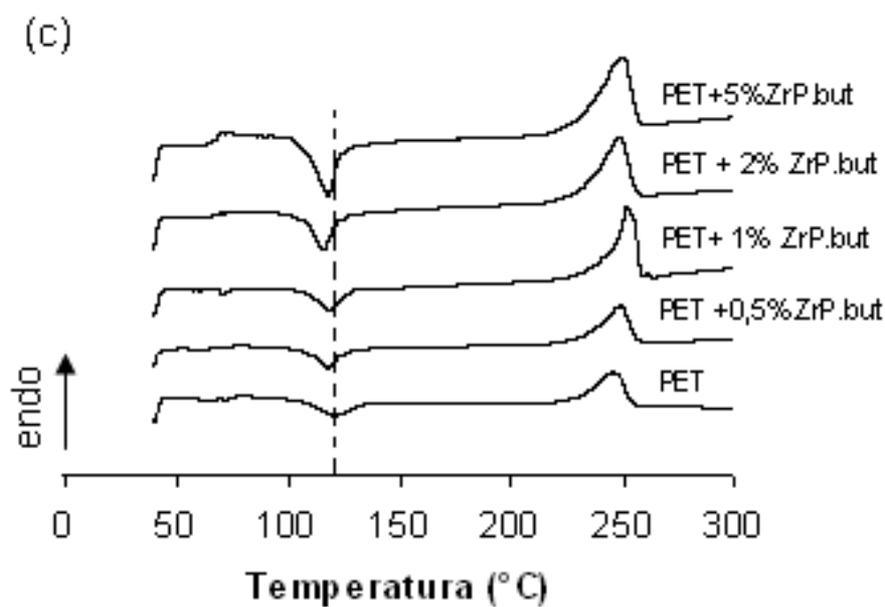


Figura 39. Curvas de DSC no aquecimento para o PET e os compósitos
(c) PET/ ZrP.but (d) PET/ ZrPP

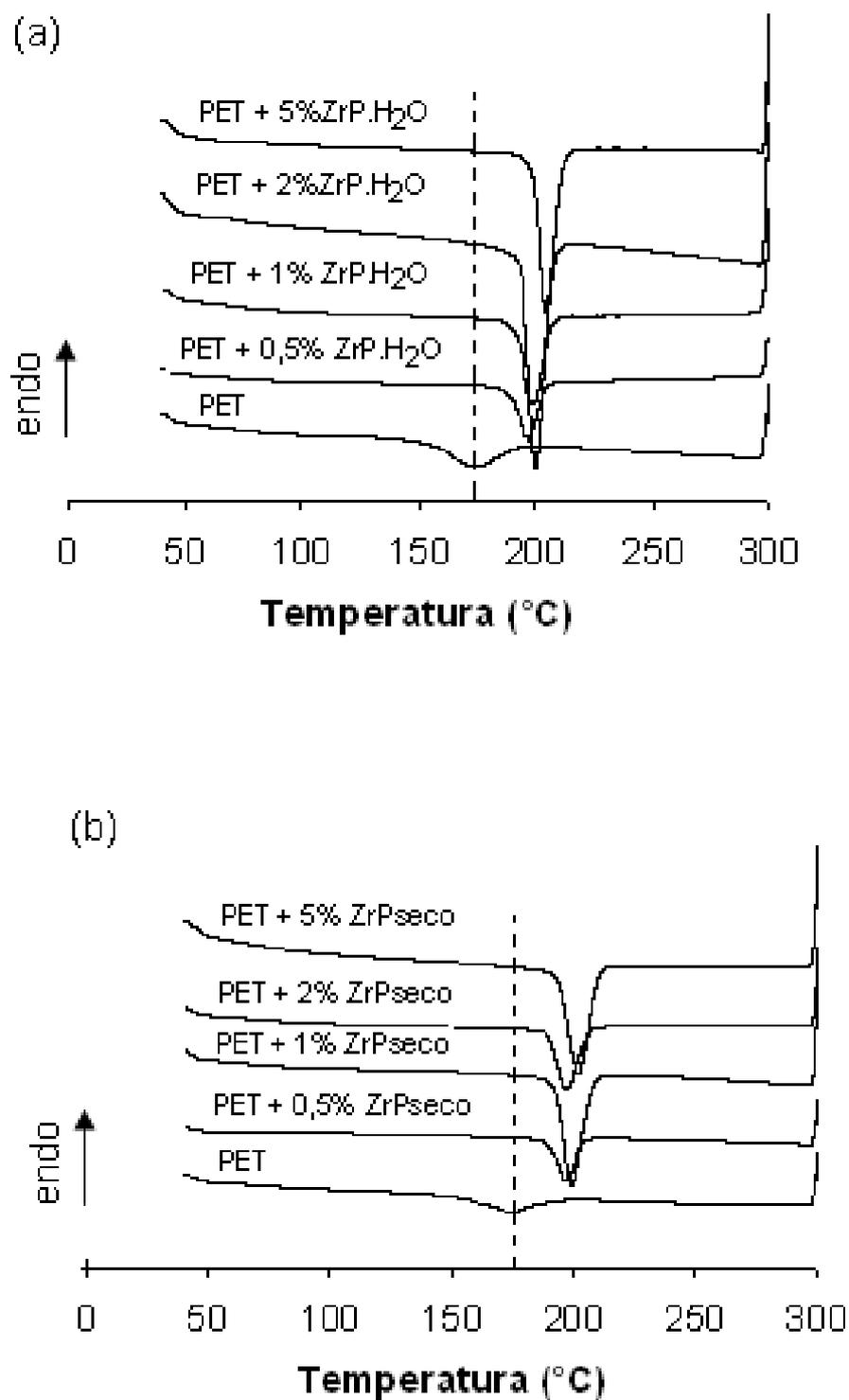


Figura 40. Curvas de DSC no resfriamento para o PET e os compósitos
(a) PET/ ZrP.H₂O (b) PET/ ZrPseco

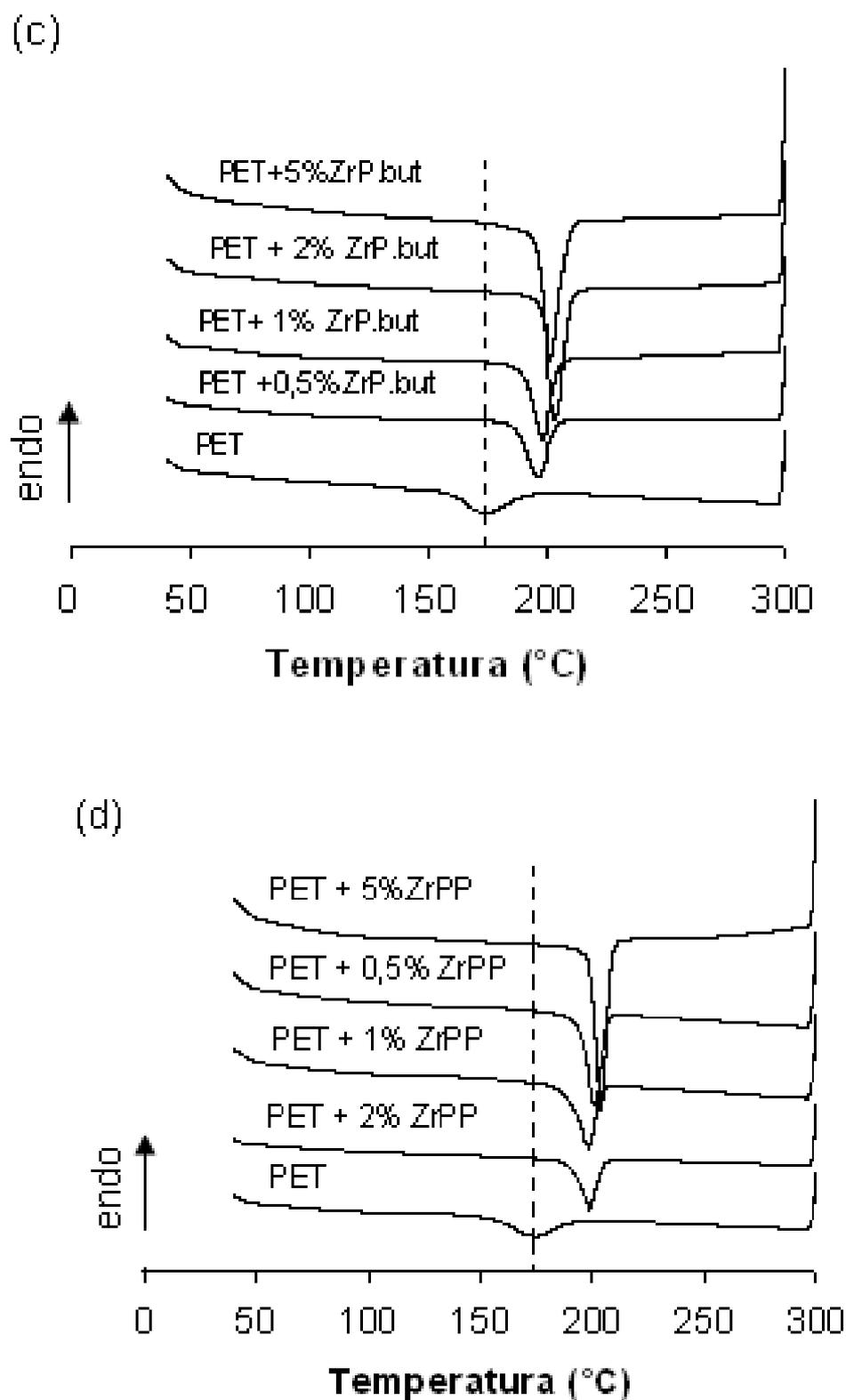


Figura 41. Curvas de DSC no resfriamento para o PET e os compósitos
(c) PET/ ZrP.but (d) PET/ ZrPP

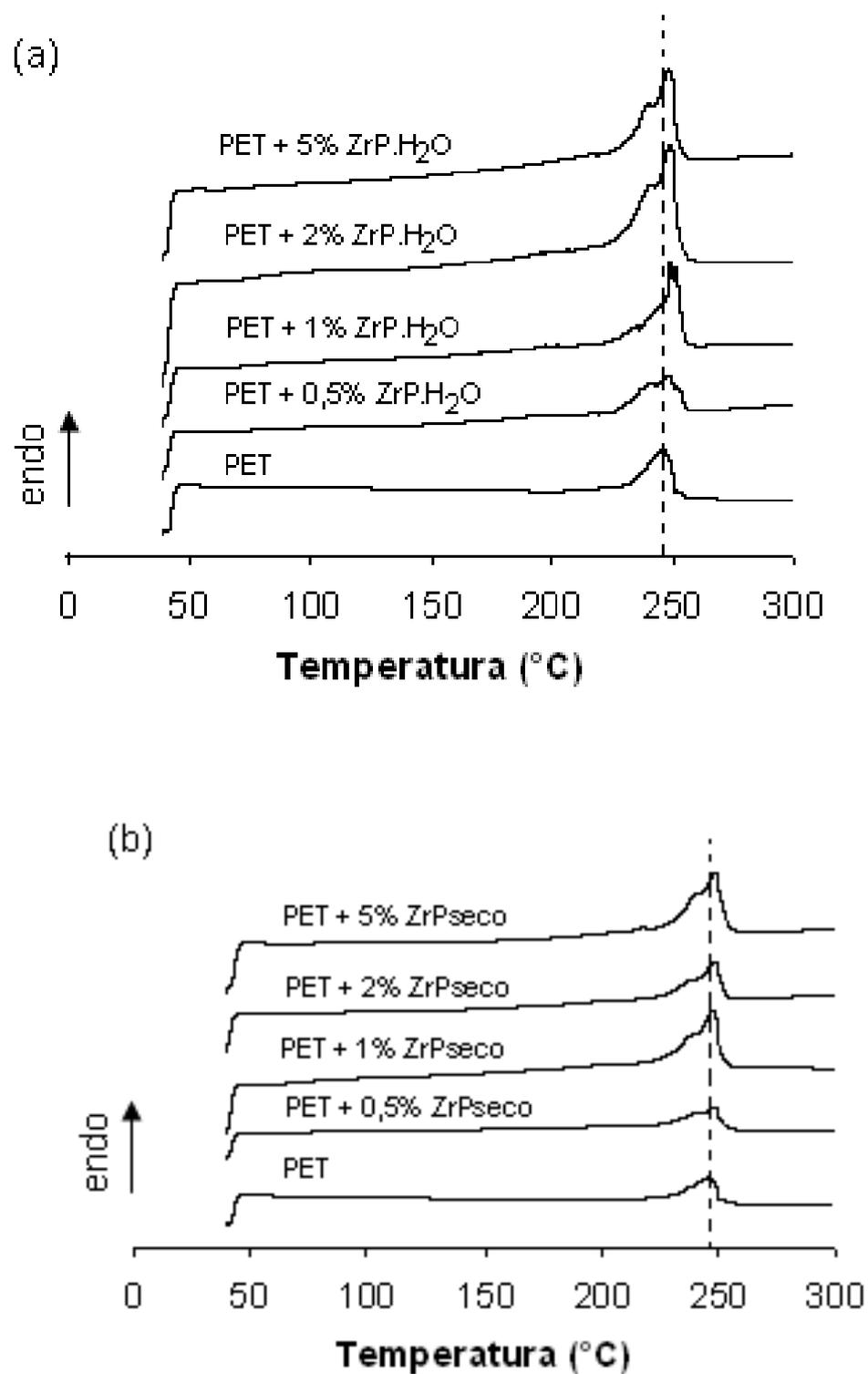


Figura 42. Curvas de DSC no segundo aquecimento para o PET e os compósitos (a) PET/ ZrP.H₂O (b) PET/ ZrPseco

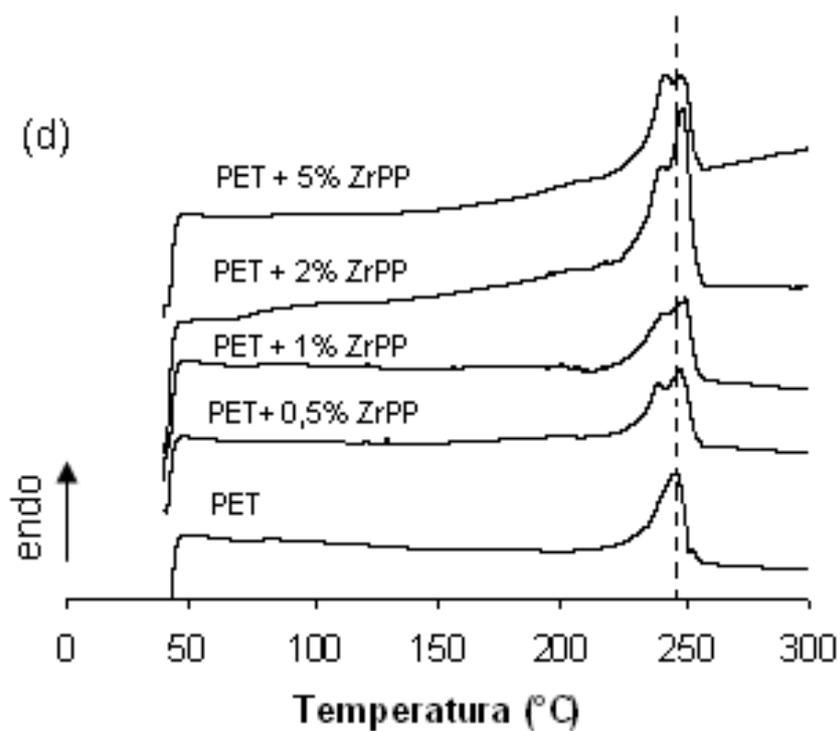
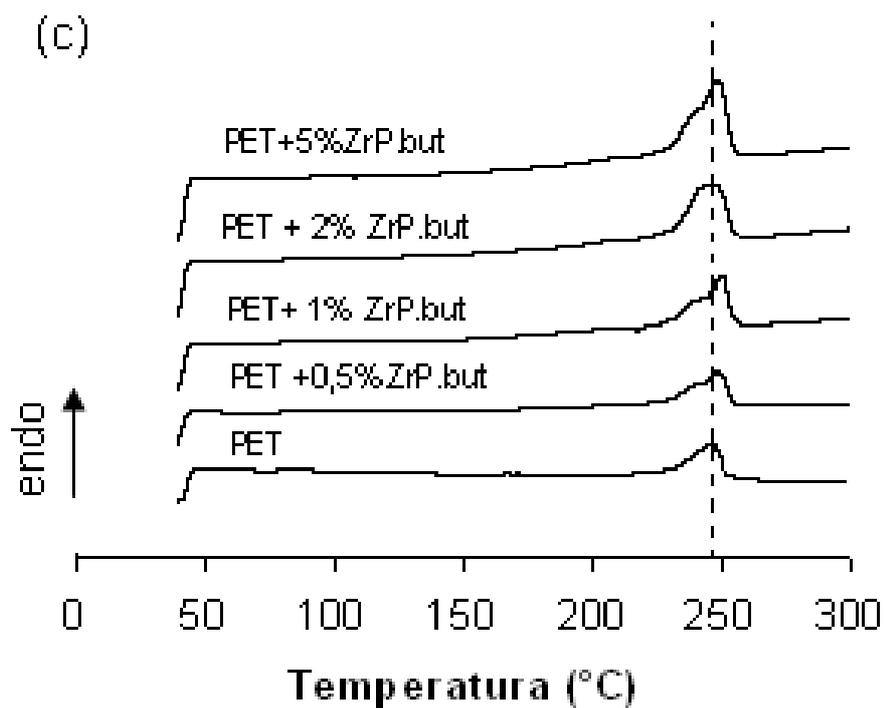


Figura 43. Curvas de DSC no segundo aquecimento para o PET e os compósitos (c) PET/ ZrP.but (d) PET/ ZrPP

Tabela 16. Valores de T_g , T_{ch} , T_{cc} , T_m e X_c para o PET e os compósitos

Amostras	T_g (°C)	T_{ch} (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)		X_c	
				1° aq	2° aq	1° aq	2° aq
PET	74	121	174	246	246	14	26
PET + 0,5% ZrP.H ₂ O	73	120	198	249	248	18	24
PET + 1% ZrP.H ₂ O	73	120	200	254	248	23	28
PET + 2% ZrP.H ₂ O	70	115	201	251	248	19	29
PET + 5% ZrP.H ₂ O	70	114	204	247	248	22	33
PET + 0,5% ZrPseco	70	117	197	249	248	18	28
PET + 1% ZrPseco	70	113	200	249	247	19	30
PET + 2% ZrPseco	71	116	197	249	248	20	28
PET + 5% ZrPseco	67	117	202	249	248	20	29
PET + 0,5% ZrP.but	69	117	195	248	248	19	26
PET + 1% ZrP.but	70	118	198	251	249	28	26
PET + 2% ZrP.but	66	116	204	248	248	20	28
PET + 5% ZrP.but	68	118	201	249	248	19	31
PET + 0,5% ZrPP	67	115	199	249	247	21	28
PET + 1% ZrPP	70	118	198	253	250	26	29
PET + 2% ZrPP	69	116	201	253	249	26	28
PET + 5% ZrPP	71	112	204	249	250	23	31

Tabela 17. Valores de calor de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_f) para o PET e os compósitos

Amostras	Cristalização		Fusão	
	ΔH_c (J/ g)	ΔH_c (J/ g)	ΔH_f (J/ g)	ΔH_f (J/ g)
	1° aquecimento	resfriamento	1° aquecimento	2° aquecimento
PET	-23	-35	42	35
PET + 0,5% ZrP.H ₂ O	-19	-42	43	33
PET + 1% ZrP.H ₂ O	-19	-40	51	49
PET + 2% ZrP.H ₂ O	-23	-46	49	40
PET + 5% ZrP.H ₂ O	-24	-49	53	46
PET + 0,5% ZrPseco	-22	-42	46	38
PET + 1% ZrPseco	-22	-45	48	40
PET + 2% ZrPseco	-19	-42	46	38
PET + 5% ZrPseco	-25	-43	52	39
PET + 0,5% ZrP.but	-20	-40	45	36
PET + 1% ZrP.but	-17	-39	55	36
PET + 2% ZrP.but	-20	-44	47	38
PET + 5% ZrP.but	-27	-42	53	43
PET + 0,5% ZrPP	-20	-41	48	38
PET + 1% ZrPP	-21	-39	56	39
PET + 2% ZrPP	-20	-39	55	38
PET + 5% ZrPP	-20	-49	50	43

Tabela 18. Variações na temperatura de cristalização no resfriamento e de fusão no segundo aquecimento para o PET e os compósitos

amostra	T_{ch}		ΔT_{ch}	T_{cc}		ΔT_{cc}	T_m		ΔT_m
	T_i	T_f		T_f	T_i		T_i	T_f	
PET	96	142	46	144	196	52	206	259	53
PET + 0,5% ZrP.H ₂ O	86	138	52	176	210	34	212	258	46
PET + 1% ZrP.H ₂ O	97	142	45	182	212	30	206	259	53
PET + 2% ZrP.H ₂ O	90	132	42	178	212	34	214	257	57
PET + 5% ZrP.H ₂ O	87	129	42	173	214	41	206	257	51
PET + 0,5% ZrPseco	90	136	46	170	210	40	210	258	48
PET + 1% ZrPseco	85	135	50	180	214	34	209	258	49
PET + 2% ZrPseco	92	132	40	172	212	40	209	258	49
PET + 5% ZrPseco	90	133	43	177	216	39	210	260	50
PET + 0,5% ZrP.but	84	140	56	170	210	40	210	257	47
PET + 1% ZrP.but	94	136	42	172	211	39	218	259	41
PET + 2% ZrP.but	93	134	41	179	217	38	215	258	43
PET + 5% ZrP.but	99	150	51	174	215	41	218	258	40
PET + 0,5% ZrPP	93	130	37	178	210	32	212	257	45
PET + 1% ZrPP	92	136	44	174	208	34	212	258	46
PET + 2% ZrPP	92	132	40	181	211	30	213	258	45
PET + 5% ZrPP	79	134	55	172	213	41	212	257	45

5.2.5.2– Análise termodielétrica (DETA)

A análise termodielétrica é um tipo de espectroscopia de relaxação dielétrica, na qual a amostra é perturbada por um campo elétrico senoidal, e a resposta do material é medida em uma ampla faixa de temperatura e em diferentes frequências. É possível obter informações sobre movimentos moleculares na amostra, a constante dielétrica e o amortecimento elétrico e transições estruturais (LUCAS *et al.*, 2001).

Duas medidas foram realizadas através da análise de DETA: estudo da variação da T_g nas composições com carga em relação ao PET puro e determinação da relaxação β no PET e no nanocompósito PET/ZrPP com 0,5 e 5%.

As Figuras 44 e 45 mostram as curvas de permissividade (ϵ') e fator de perda (ϵ'') em função da temperatura para o PET e para as composições com 5% de carga, respectivamente.

A Figura 46 apresenta a curva de $\tan \delta$ do PET e as composições com 5% de carga, empregando a frequência de 100Hz. O pico de perda dielétrica mostrado na figura está relacionado ao processo de transição vítrea. Observa-se que há influência do tipo de carga e que provoca o deslocamento do pico de T_g para temperatura inferior a do PET, exceto para o compósito com PET/ZrP.H₂O. O deslocamento do pico da T_g seguiu a seguinte ordem: PET/ZrPseco < PET/ZrP.but < PET/ZrPP, todos com 5% de carga.

Há também influência da quantidade da carga sobre o deslocamento da T_g , conforme mostrado na Figura 46. O valor da T_g para o PET e para o nanocompósito PET+ 0,5%ZrPP foi de 103,7°C e 103,1°C, respectivamente. Há um nítido deslocamento da T_g para temperatura mais baixa. Assim o tipo e a quantidade da carga lamelar influenciam a mobilidade molecular do PET.

Na Tabela 19 estão apresentados os valores de temperatura na qual a transição ocorreu e o intervalo do pico de transição vítrea. Observa-se no nanocompósito PET/ZrPP que além da diminuição da T_g o intervalo de temperatura reduziu-se,

cerca de 9°C, indicativo da diminuição do tempo de relaxação do material. O efeito plastificante dos grupamentos fenila acrescentado a ação condutora do metal zircônio alterou a resposta do material neste ensaio. Nos demais casos, o efeito preponderante para o abaixamento da T_g foi devido à natureza metálica do zircônio.

Os resultados encontrados pela técnica de DETA são consistente com o comportamento encontrado pela técnica DSC.

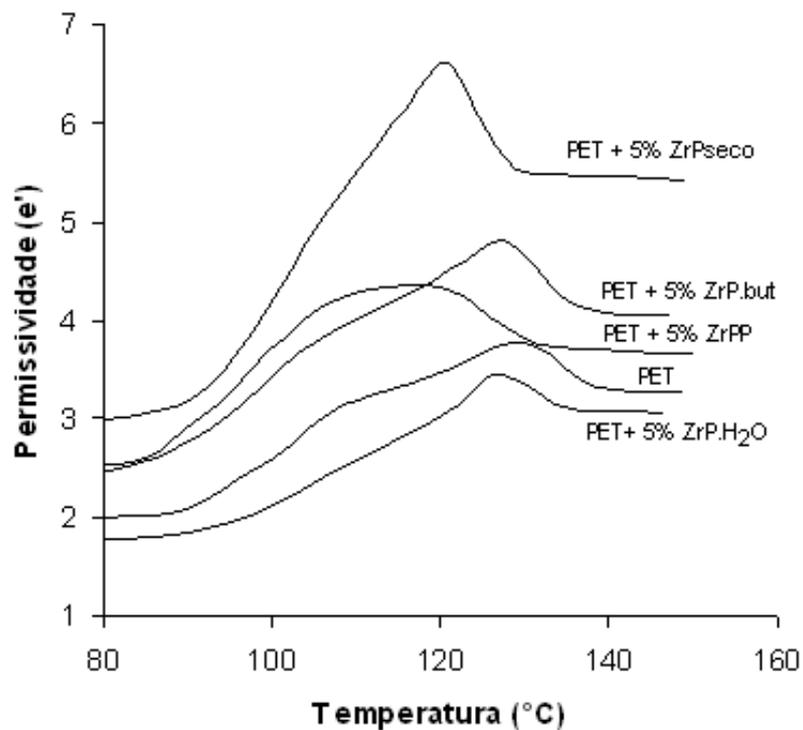


Figura 44. Permissividade versus Temperatura do PET e das composições, a 100Hz

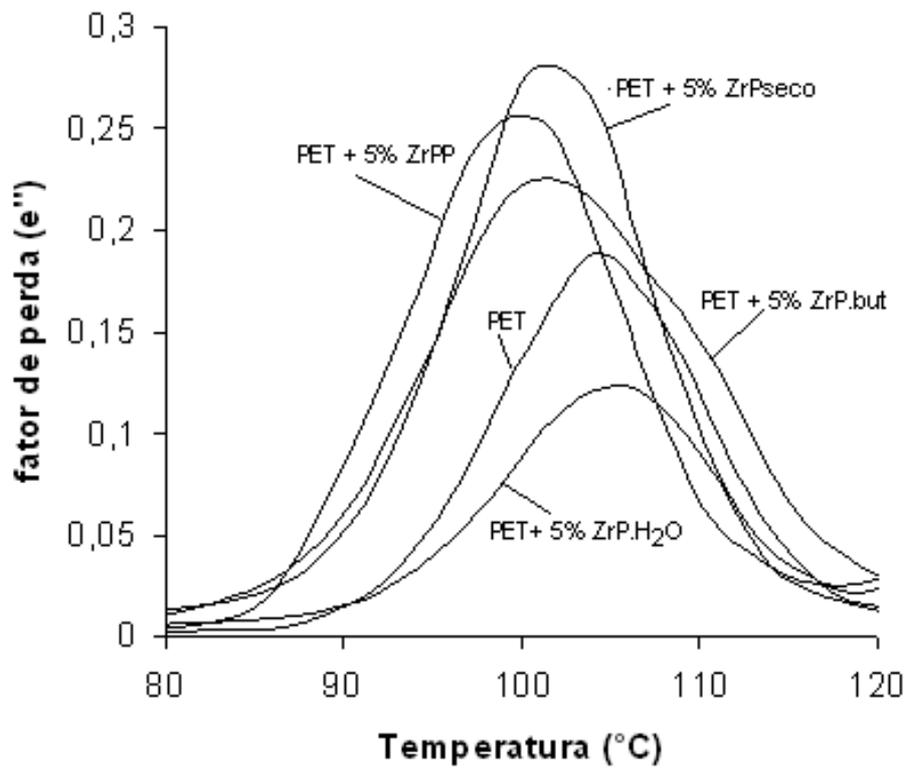


Figura 45. Fator de perda versus Temperatura do PET e das composições, a 100Hz

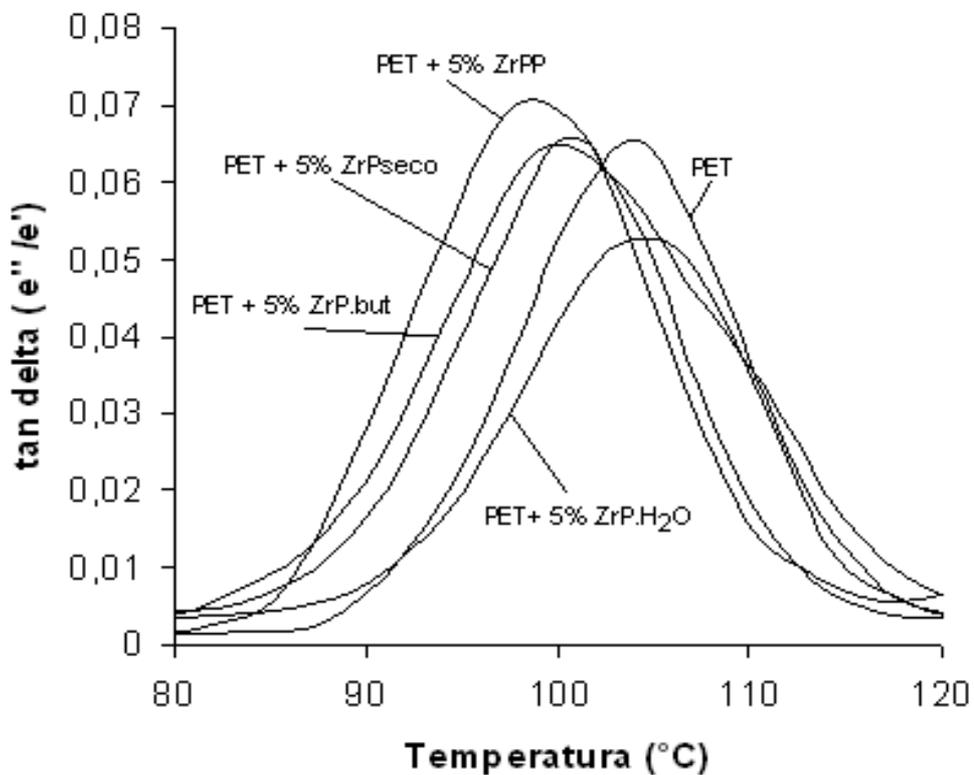


Figura 46. Tan delta versus temperatura do PET e das composições, a 100Hz

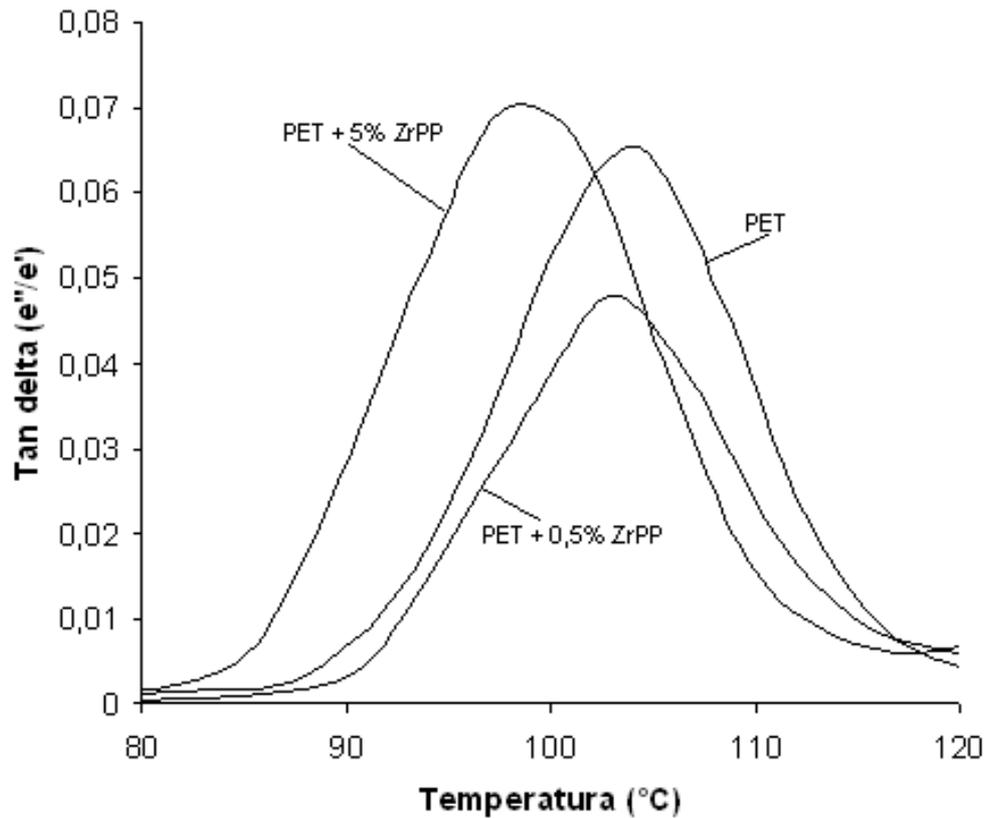


Figura 47. Tan delta versus temperatura do PET e das composições com 0,5 e 5% de ZrPP, a 100Hz

Tabela 19. Valores de T_g e do intervalo do pico de transição vítrea do PET e das composições com 5% de carga

Amostras	T_g (°C)	ΔT_g (°C)
PET	103,7	45
PET + 5% ZrP.H ₂ O	104,1	50
PET + 5% ZrPseco	100,6	40
PET + 5% ZrP.but	101,2	48
PET + 5% ZrPP	98,7	36

O termograma na região da transição vítrea do PET amorfo tem como característica um estreito intervalo de temperatura. A largura do pico da transição vítrea está relacionada com o tempo de relaxação do polímero ou baixa energia de ativação ao

redor da temperatura de transição vítrea (ALVES *et al.*, 2002a). Na Tabela 19 é mostrado os valores do intervalo do pico de transição vítrea. Observa-se que quanto melhor a distribuição e menor tamanho da carga na matriz polimérica menor foi o tempo de relaxação.

A orientação dipolar dos segmentos da cadeia principal de um polímero é uma consequência das interações inter- e intramoleculares. Quanto maiores forem estas interações, as unidades repetitivas terão menor mobilidade. Conseqüentemente, mais altas serão as temperaturas em que a $\tan \delta$ é máxima e maiores serão os tempos de relaxação (LUCAS *et al.*, 2001). Nas composições analisadas observa-se o efeito plastificante da carga lamelar e não das interações entre a estrutura polimérica e a carga. Por este motivo, os valores da T_g das composições foram inferiores ao encontrado para o PET puro.

As variações nos valores de T_g para os nanocompósitos são bastante divergentes na literatura. Nos nanocompósitos de PET e carbonato de cálcio (CaCO_3) os valores de T_g foram drasticamente aumentados em função da maior interação da carga à matriz polimérica proporcionada através de um agente compatibilizante, e ainda pela diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas pelo confinamento destas na região interlamelar da carga, fato observado mesmo quando não foi empregado o compatibilizante (DI LORENZO *et al.*, 2002). O aumento no valor da T_g também foi encontrado nos nanocompósitos de poliéster líquido cristalino (TLCP) com argila, sendo uma resposta quanto ao confinamento do polímero na região interlamelar (CHANG *et al.*, 2002).

Enquanto nos nanocompósitos do tipo PET/ argila foi observado um decréscimo nos valores de T_g atribuído ao efeito plastificante da carga lamelar (ANDRADE *et al.*, 2004; VIDOTTI *et al.*, 2004), resultados semelhantes ao encontrado neste experimento.

Pela diminuição nos valores de T_g pode se sugerir duas justificativas: decréscimo do peso molecular das misturas ou por um efeito de aumento do volume livre pela inserção de carga na matriz polimérica.

Quanto menor for o peso molecular, maior será o número relativo de terminais de cadeia, os quais estão mais livres para se movimentar (LUCAS *et al.*, 2001). Enquanto o aumento do volume livre nas misturas pode ser devido a maior dificuldade de compactação das cadeias poliméricas em virtude da presença de carga. Ambas justificativas podem ser aplicadas como uma resposta ao abaixamento no valor da T_g encontrado nas composições de PET/ compostos lamelares de fosfatos de zircônio.

Em geral, a temperatura de relaxação entálpica ou temperatura de transição vítrea está relacionada a fase amorfa no polímero. No entanto, o grau de cristalinidade do material pode alterar as características da fase amorfa influenciando nos valores de T_g (AREF-AZAR *et al.*, 1996).

Segundo ALVES *et al.* (2002b), a mobilidade da fase amorfa no PET pode ser afetada pela proximidade e pelas interações das cadeias poliméricas ao redor dos cristalitos. Quando a quantidade de fase cristalina é pequena, duas fases amorfas com diferentes mobilidades conformacionais e conseqüentemente duas transições vítreas podem ser visualizadas. Sendo, Fase I atribuída à conformação das cadeias que estão localizadas mais afastadas dos cristalitos e com comportamento próximo ao encontrado para o PET amorfo e a Fase II onde se observa uma maior temperatura de transição vítrea, que consiste nas cadeias poliméricas próximas as lamelas dos cristalitos. Deste modo, se as duas temperaturas são bastante próximas pode se observar um alargamento do pico na região da temperatura de transição vítrea.

Os resultados encontrados são condizentes com o exposto acima. Como na composição de PET/ ZrPP houve a formação do nanocompósito se observa uma melhor dispersão da carga e devido a sua pequena dimensão, esta não influenciou a mobilidade das cadeias poliméricas ao redor dos cristalitos. Resultado inverso ao encontrado para a composição PET/ ZrP.H₂O. Lembrando que para esta mistura se observou pela técnica de DRX a estrutura ordenada das lamelas dos cristais na matriz formando grandes placas de carga, e um maior grau de cristalinidade na composição com 5% de carga. Os resultados destas duas técnicas reforçam a idéia de que o grau de cristalinidade e a distribuição da carga na matriz polimérica

influenciam drasticamente a mobilidade das cadeias poliméricas ao redor da carga, resultando em maior intervalo de temperatura na região de transição vítrea.

A relaxação β do PET está associada ao momento dipolo relativo a oscilação do grupo fenila do PET em temperaturas abaixo da T_g . A interação entre o grupo fenila do PET e do ZrPP poderia afetar esta relaxação. Foram analisados as amostras de PET e da composição PET+ 5% ZrPP. Na Figura 48 é mostrado as curvas de tan delta versus temperatura do PET, a 100Hz.

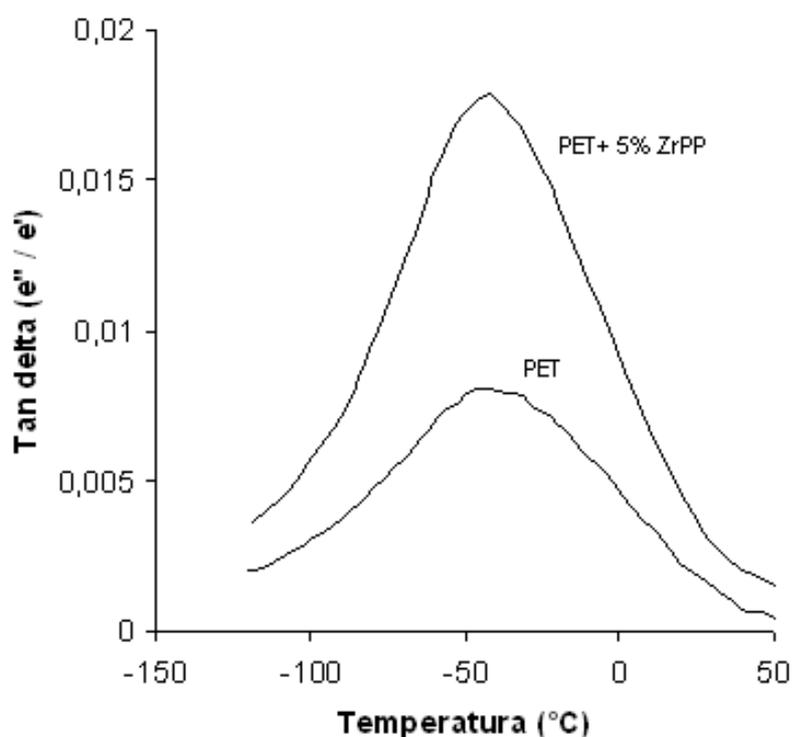


Figura 48. Tan delta versus temperatura do PET e PET + 5% de ZrPP, a 100Hz, representativa da relaxação β

Observa-se o aumento da área do pico no nanocompósito. Além disso, o assinalamento do máximo do pico tornou-se mais evidente. Na Tabela 20 estão listadas as temperaturas de ocorrência da relaxação β em ambos os materiais.

O deslocamento de 2,3°C na temperatura da relaxação β para o nanocompósito em relação ao PET puro, apesar de pequeno, poderia sugerir uma modificação da mobilidade rotacional do grupamento aromático da cadeia polimérica do PET quando intercalado entre as lamelas. Também a alteração da área do pico pode ser indicativa da diferença de mobilidade das cadeias poliméricas quando inserido uma carga lamelar.

Tabela 20. Valores de relaxação β do PET e do nanocompósito PET + 5% ZrPP

Amostras	Relaxação β (°C)
PET	- 38,1
PET + 5% ZrPP	- 40,4

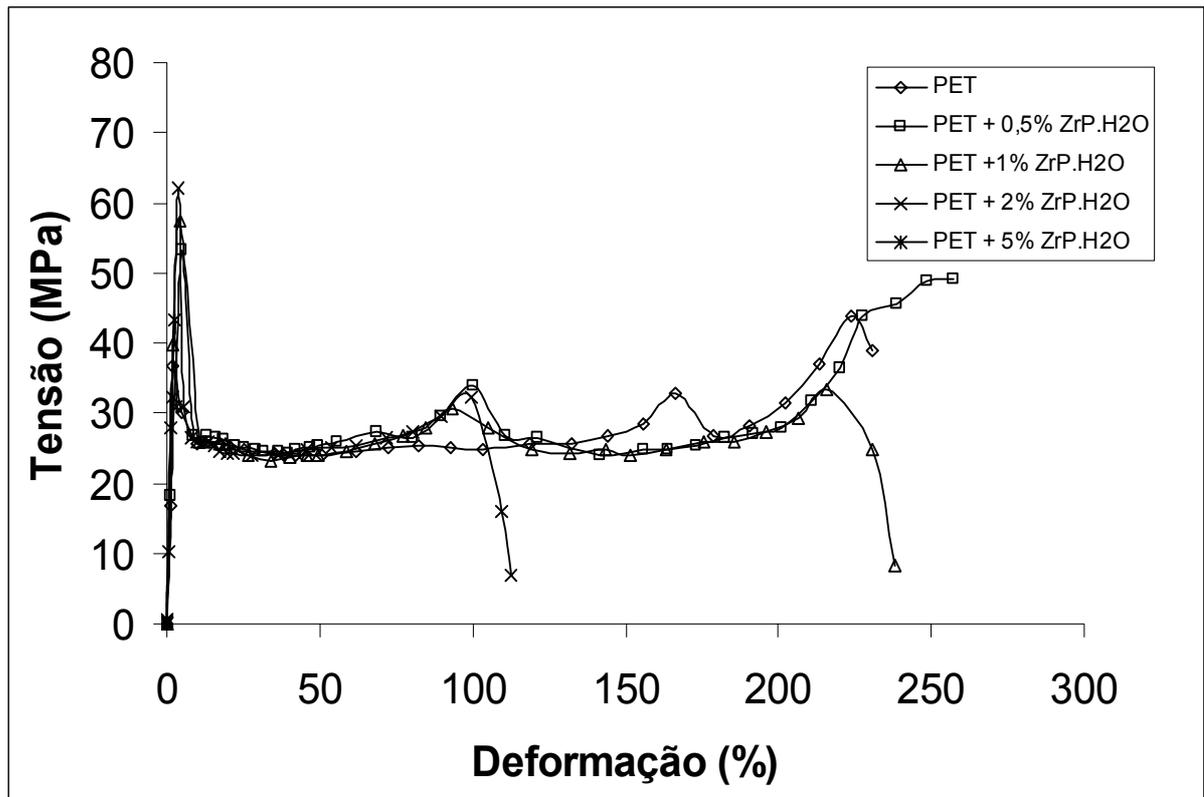
5.2.6. Propriedade mecânica

Os resultados do ensaio de tração do PET e dos compósitos foram colocados como curvas de tensão *versus* deformação, e de acordo com os valores das médias dos 10 corpos de provas testados, foi escolhida para cada amostra uma curva representativa, apresentadas nas Figuras 49 e 50.

Em geral, as curvas mecânicas dos materiais apresentam o perfil de curva de tensão-deformação de um polímero dúctil, onde se observa a região de escoamento elástico, de estrição, de estiramento a frio e finalmente a região de ruptura. Antes da ruptura ocorre a formação de fibras.

O PET comporta se como um material maleável, com deformação máxima próxima a 250%. Observa se na curva o aparecimento de um pico ao redor de 150-200% de deformação, com um aumento de tensão de aproximadamente 7MPa. Todas as amostras de PET apresentaram comportamento similar. Esse aumento de tensão durante o estiramento a frio pode ser justificado pela orientação das cadeias e formação de fibras. O material neste ponto se tornava esbranquiçado e fibroso. Em alguns compósitos foi observado este mesmo comportamento.

a)



b)

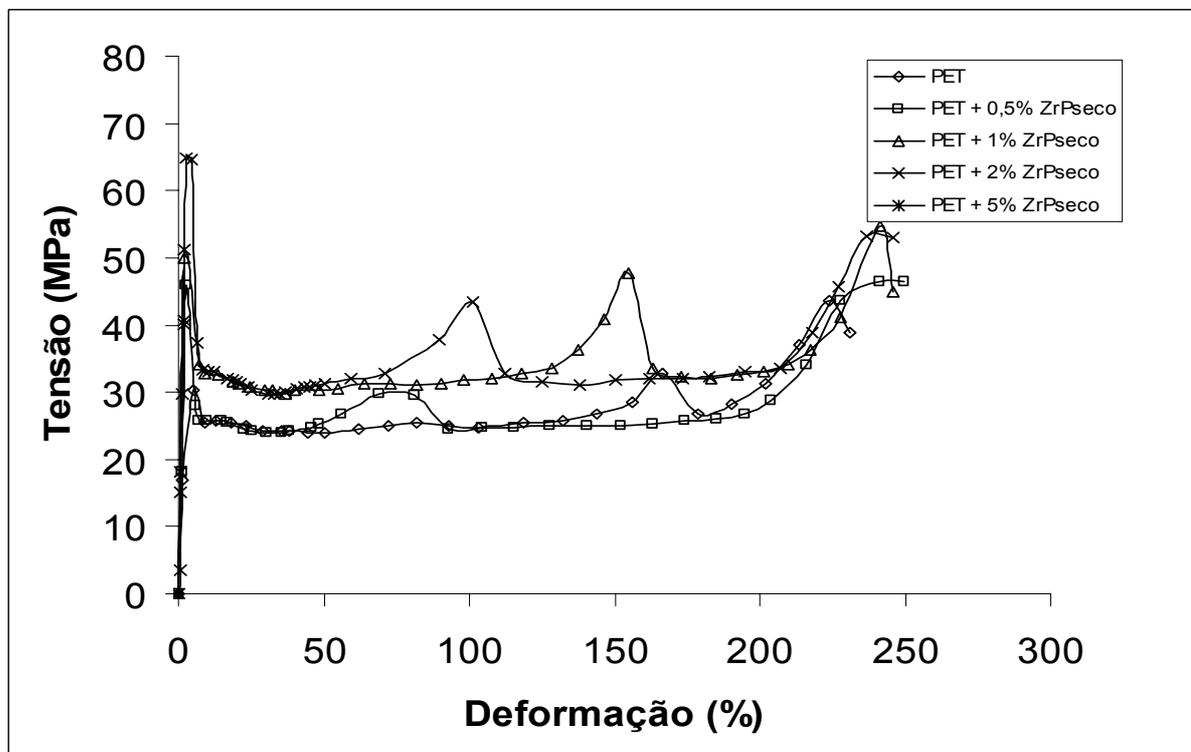
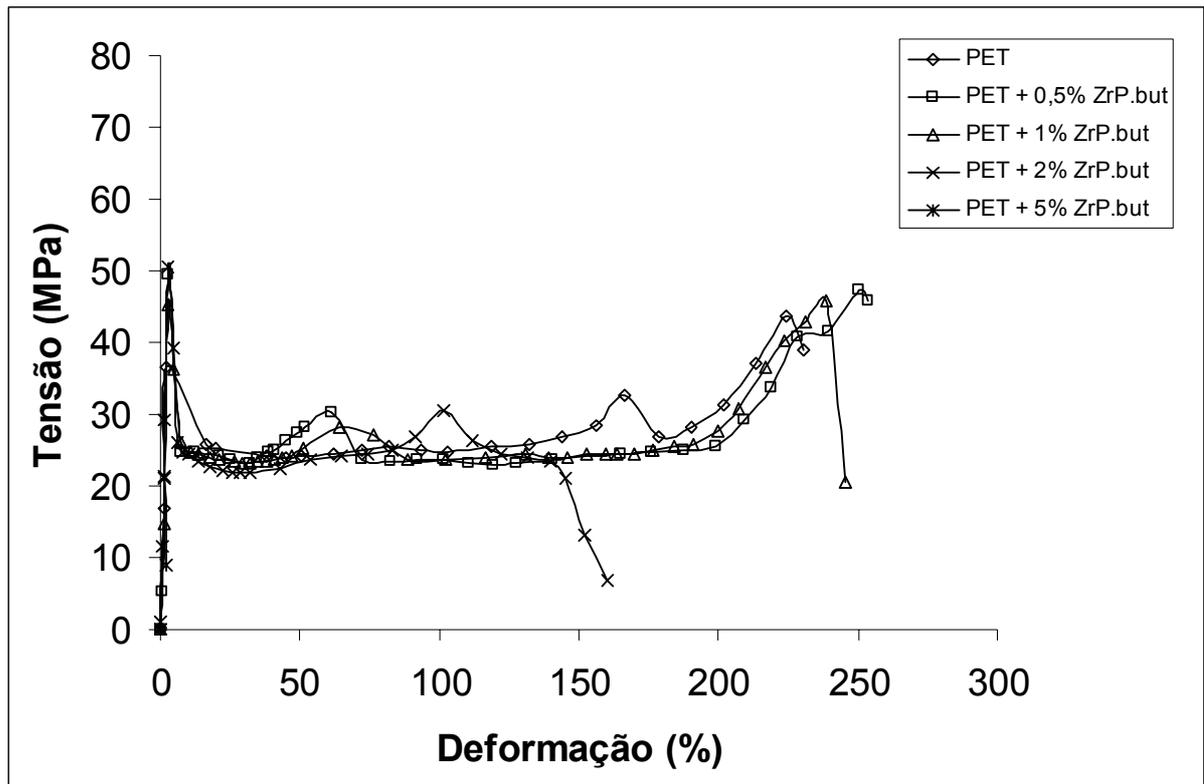


Figura 49. Curvas de tensão-deformação do PET e dos compósitos
(a) PET/ ZrP.H₂O; (b) PET/ ZrPseco

c)



d)

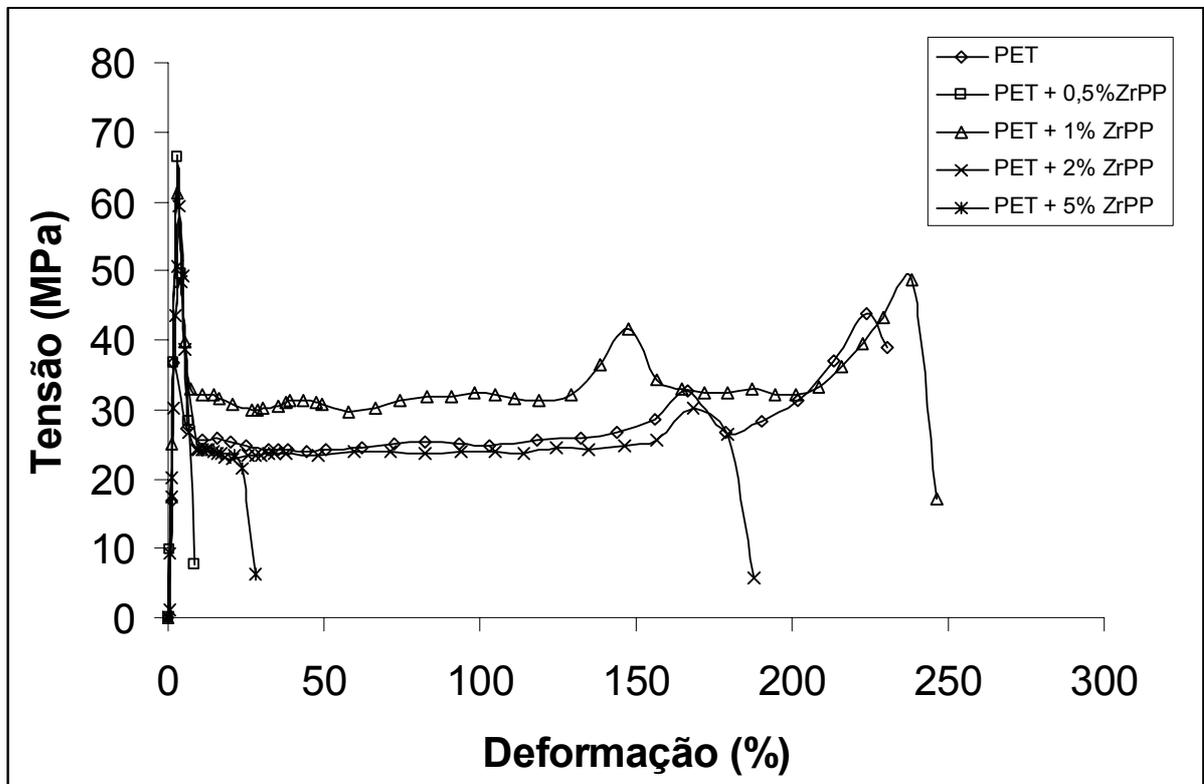


Figura 50. Curvas de tensão-deformação do PET e dos compósitos
(c) PET/ ZrP.but; (d) PET/ ZrPP

As composições com 5% de carga se comportam de maneira anômala, isto é, apresentam as regiões de escoamento elástico e plástico, porém rompem antes do ponto de escoamento (estricção).

Na Tabela 21 são apresentados os valores de módulo, tensão e deformação no ponto de escoamento e no ponto de ruptura do PET e dos compósitos.

Os valores de módulo nos compósitos foram superiores ao do PET puro. Foram alcançados valores de 7, 88, 40 e 73% maiores para os compósitos contendo ZrP.H₂O, ZrPseco, ZrP.but e ZrPP, respectivamente. Na maioria dos casos, não foram dependentes da concentração de carga.

O valor de módulo é afetado diretamente pelo grau de dispersão das partículas na matriz, mas o ponto chave para o aumento da rigidez do polímero reside em dois fatores: formação de supramoléculas atuando como agente compatibilizante, e as nanopartículas dispersas de forma anisotrópica [83].

O módulo também está sujeito a modificações em função do grau de cristalinidade das amostras. Portanto, deve se considerar que, mesmo se não haja a delaminação das cargas nas misturas, ocorre aumento do módulo em função do aumento da cristalinidade. Porém é preciso observar que o aumento do módulo no caso dos nanocompósitos, como PET/ZrPP, foi muito superior ao do PET puro e dos outros compósitos. Isto poderia indicar que o aumento do módulo ocorreu não só pelo aumento no grau de cristalinidade, mas também pela própria característica do nanocompósito.

Nos compósitos com carga de ZrP.H₂O e ZrP.but a tensão e o alongamento no ponto de escoamento não sofreram alterações em função do tipo e quantidade de carga nos compósitos, quando comparados ao PET puro. Particularmente, os compósitos contendo ZrPseco e ZrPP apresentaram os valores de tensão no ponto de escoamento diferentes do PET puro. Não foi observada qualquer dependência linear com a quantidade de carga.

Em relação à tensão de ruptura, observa-se que não há relação direta entre o valor desta propriedade e o tipo e concentração de carga utilizada. No caso dos compósitos com ZrP.H₂O, em geral, este parâmetro foi igual ou superior ao encontrado para o PET puro. Para os compósitos com ZrPseco, os valores desta propriedade foram superiores em até cerca de 30%, em relação ao PET. Considerando os compósitos com ZrP.but, foram observados valores superiores ao do PET para concentrações de carga inferior a 1% e tendência de queda em teores acima dessa quantidade. Nas composições com ZrPP, observou-se que há uma tendência da tensão de ruptura de ser decrescente com a presença da carga. Os valores de tensão obtidos foram, em geral, inferiores aos dos outros compósitos. Isto pode ser explicado pela ruptura do corpo de prova durante o estiramento a frio, impossibilitando a formação da fibra.

As diferentes respostas quanto aos valores de tensão no ponto de ruptura podem ser justificadas pela forte influência da natureza das interações entre a matriz e a carga (ALEXANDRE e DUBBOIS, 2000).

Com respeito ao alongamento na ruptura, as composições com ZrP.H₂O, ZrPseco e ZrP.but apresentaram comportamento semelhante, em função do teor de carga. Ocorreu um aumento desse parâmetro até 1% de carga e queda em teores superiores. Em todos os casos, as composições com 5% de carga apresentaram alongamento próximo a zero indicando a mudança da natureza dúctil para frágil do PET. Os compósitos com ZrPP apresentaram um comportamento sem qualquer tendência, exceto que na composição com 5% de carga também foi observado a queda acentuada desse parâmetro, mostrando como nas composições anteriores mudança na ductibilidade do PET.

Considerando os nanocompósitos com argila, foi observado que em alguns estudos as interações iônicas proporcionam um aumento no reforço através da interação da carga com a matriz polimérica. Para BARBER *et al.* (2005), o sucesso do reforço no nanocompósito de PET/ionômero + argila (Cloisite 10A) foi obtido em função da forte interação iônica através dos grupos ácidos sulfônicos na matriz polimérica e da sílica e ainda quanto o grau de dispersão da argila na matriz. Com 5% de argila o módulo foi de 400 MPa maior do que o PET puro. Para o nanocompósito

PET/montmorillonita, empregando outro tipo de ionômero como iodeto de hidroxipentiltrimetilamônio (HPTA), o reforço obtido foi de 300MPa com 5% de carga (ZHANG *et al.*, 2003). Estes resultados foram muito mais expressivos do que o obtido por CHANG *et al.* (2004). Estes obtiveram um aumento no módulo de apenas 25 MPa para a composição de PET com 3% de argila, porém sem o emprego de ionômeros.

De um modo geral, partículas na matriz polimérica podem atuar como reforço nas propriedades mecânicas dos compósitos. No caso de partículas lamelares, quando o polímero é incapaz de penetrar entre as lamelas, este material terá propriedades semelhante aquelas encontradas para um tradicional microcompósito (ALEXANDRE e DUBBOIS, 2000).

Os nanocompósitos de PET com fosfatos de zircônio, de uma maneira geral, apresentaram caráter de reforço das propriedades mecânicas, superiores as obtidas em nanocompósitos de PET e argila, empregando compostos iônicos. No caso de PET/ZrPP, as composições com 0,5 e 1% de carga apresentaram um aumento de módulo de cerca de 1400 MPa, enquanto com 2 e 5% o aumento foi de cerca de 900MPa em relação ao PET puro. A diminuição da rigidez nos compósitos com maior concentração de carga pode ser decorrente da menos dispersão das partículas de ZrPP, como mostrado nos difratogramas de DRX, Item 4.2.4.1.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos dependem de três fatores: a cristalinidade da matriz polimérica, o tipo de carga e o grau de dispersão da carga na matriz. A superior propriedade mecânica dos nanocompósitos pode resultar da forte interação entre as moléculas do polímero e da carga lamelar (USUKI *et al.*, 1995). E ainda o aparecimento de uma região de forte constricção ao redor do material lamelar devido a natureza rígida da carga (CHANG *et al.*, 2004; KOJIMA *et al.*, 1993). Essas explicações suportam os resultados encontrados para o reforço mecânico nos nanocompósitos PET/ZrPP em relação aos outros compósitos testados com cargas lamelares a base de zircônio.

Tabela 21. Propriedades mecânicas do PET e dos compósitos

Amostra	Alongamento na		Tensão na		Módulo (MPa)	Alongamento no		Tensão no
	ruptura (%)	ruptura (MPa)	ruptura (MPa)	escoamento (%)		ponto de escoamento (MPa)		
PET	226±24	39±5	1583±23	4,2±0,2	61±1			
PET + 0,5%ZrP.H ₂ O	262±32	49±5	1690±100	4,2±0,1	61±1			
PET + 1%ZrP.H ₂ O	245±49	38±7	1594±40	4,2±0,1	61±1			
PET + 2%ZrP.H ₂ O	128±85	27±4	1649±115	4,1±0,1	61±1			
PET + 5%ZrP.H ₂ O	3,3±0,5	46±16	1690±43	-	-			
PET + 0,5%ZrPseco	247±22	47±4	1656±22	3,9±0,1	48±0,3			
PET + 1%ZrPseco	234±11	46±7	2845±35	4,1±0,2	81±1			
PET +2%ZrPseco	240±11	50±9	2682±231	4,0±0,2	78±7			
PET + 5%ZrPseco	2±0,2	51±5	2976±83	-	-			
PET + 0,5% ZrP.but	253±18	46±4	2130±49	4,1±0,1	59±1			
PET + 1% ZrP.but	242±13	45±4	2141±102	3,9±0,1	59±1			
PET + 2% ZrP.but	145±64	27±5	2170±166	3,9±0,1	59±1			
PET + 5% ZrP.but	1,8±0,7	32±3	2228±34	-	-			
PET + 0,5% ZrPP	5,6±1,9	25±7	2738±60	3,5±0,3	74±3			
PET + 1% ZrPP	245±10	56±6	2700±66	4,0±0,1	76±1			
PET + 2% ZrPP	167±68	32±3	2224±145	3,9±0,1	60±0,5			
PET + 5% ZrPP	22±8	23±0,4	2221±118	3,9±0,1	58±1			

5.2.7. Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido

O tempo de relaxação spin rede (T_1) é o tempo de retorno do núcleo ao estado fundamental quando excitado por um campo magnético, e pode dar informações relevantes sobre as forças de interação entre as cadeias poliméricas. Quanto maior for o T_1 maior será a interação intermolecular. O valor de intensidade revela o percentual de estruturas (domínios) com a mesma grandeza de interação.

Nas amostras submetidas a análise de RMN foram coletados os valores de T_1 , em ms, com as suas respectivas intensidade, valores médio de T_1 e número de domínios, sendo apresentados na Tabela 22. Os tempos de relaxação dos diferentes domínios apresentados pelos materiais e suas intensidades podem ser observados na Figura 51 e 52.

O valor de T_1 médio está relacionado a mobilidade estrutural, tendo relação com variações observadas na T_g . Segmentos de cadeia com menor tempo de relaxação, apresentam maior mobilidade e em conseqüência contribuem para a diminuição da T_g .

Nas Figuras 51 e 52 pode se observar deslocamentos dos picos referentes aos domínios de acordo com o tipo de carga adicionado à matriz polimérica para os compósitos com 5% de carga. O domínio com maior tempo de relaxação mostrou se com maior intensidade, indicando uma maior concentração de estruturas com este comportamento. Na comparação do PET puro com as composições observa-se um aumento na intensidade e um afinamento deste pico com a adição de carga, indicando uma modificação no comportamento estrutural do polímero.

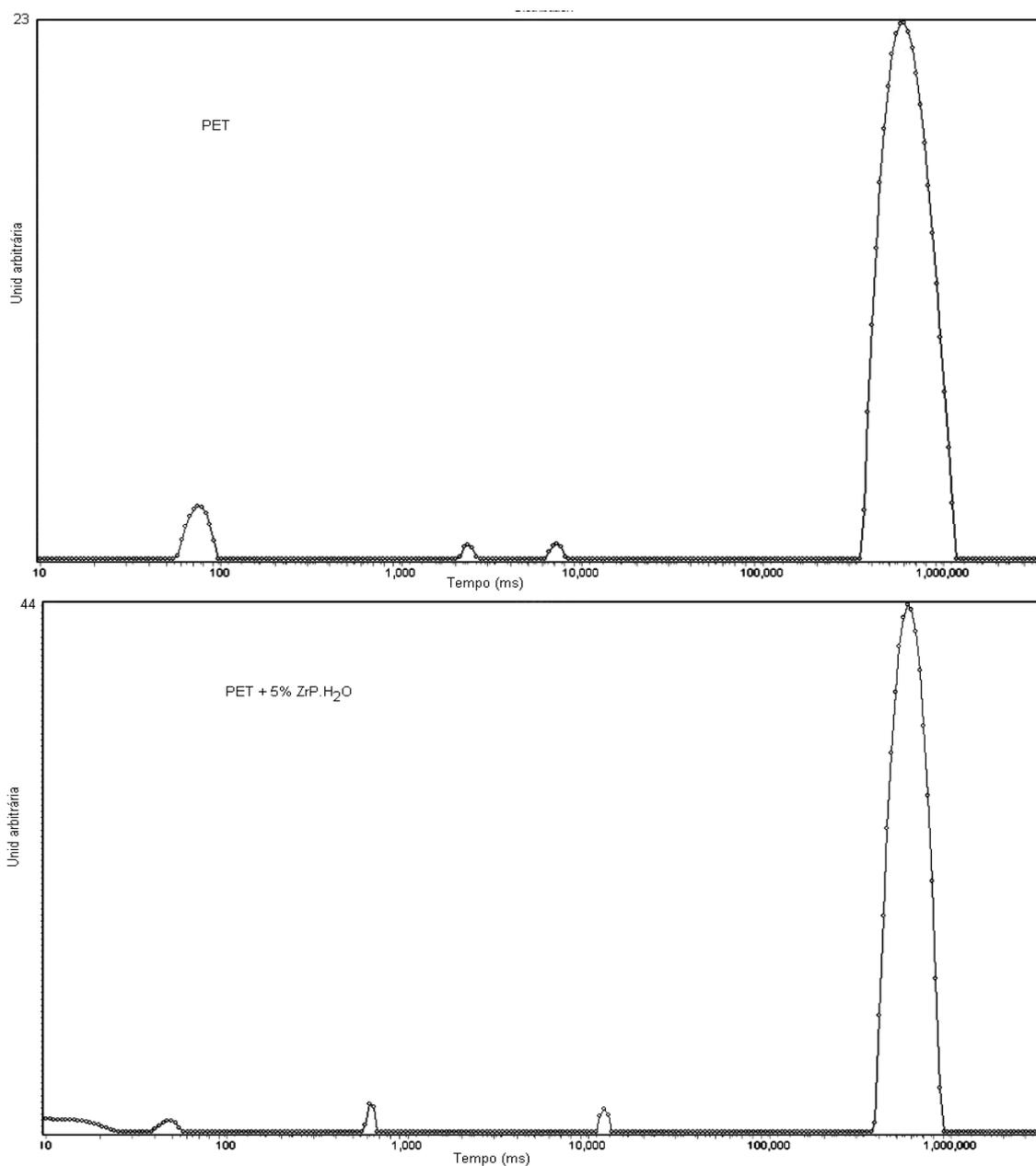


Figura 51. Curvas de T_1 obtidas por RMN em baixo campo do PET puro e do compósito PET/ZrP.H₂O contendo 5% de carga

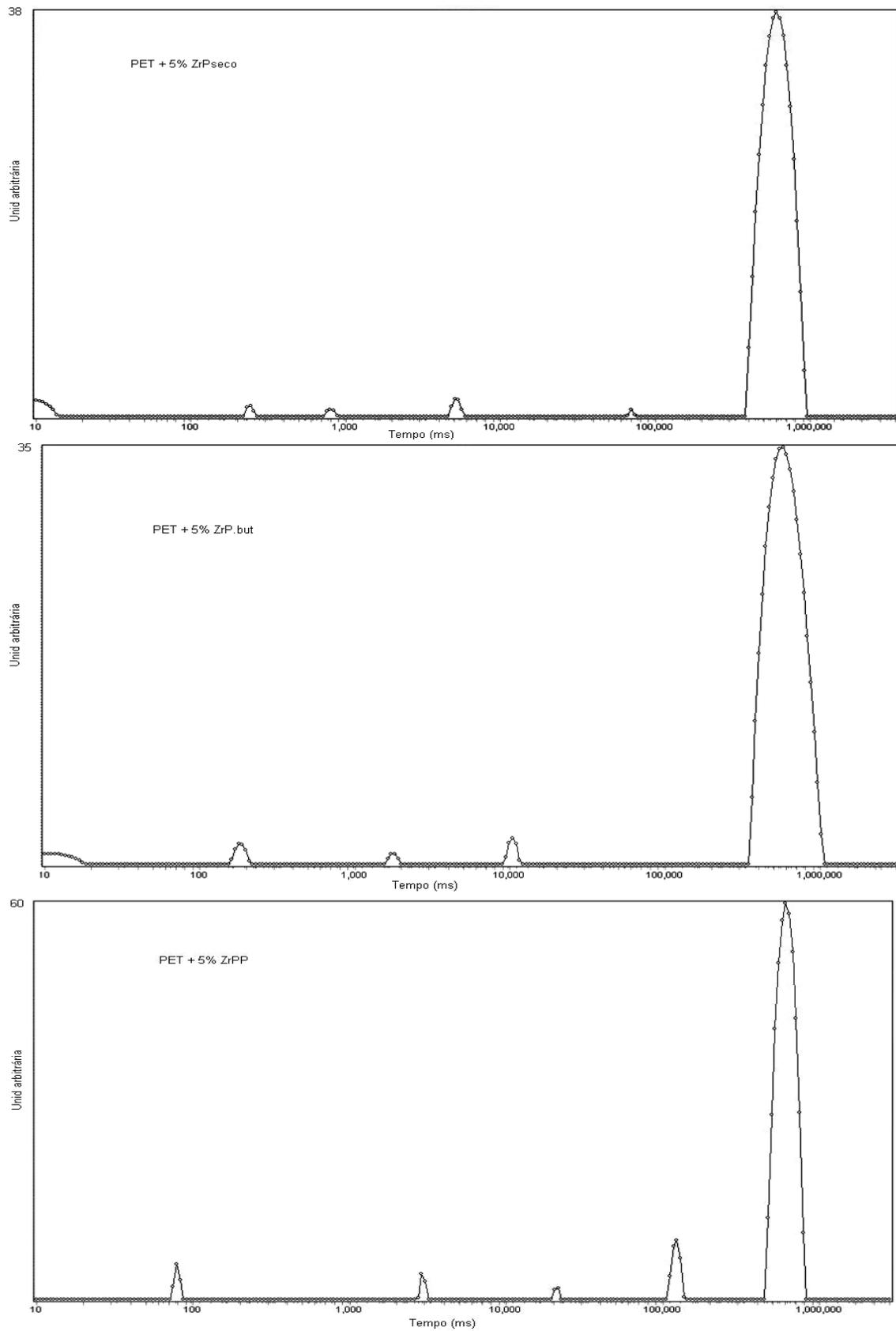


Figura 52. Curvas de T_1 obtidas por RMN em baixo campo dos compósitos PET/ ZrPseco, PET/ZrP.but, PET/ZrPP contendo 5% de carga

Para o compósito de PET/ZrP.H₂O, observa-se segmentos mais uniformemente distribuídos, com 4 diferentes domínios. Na comparação entre as misturas PET/ZrPseco e PET/ZrP.but, observa-se que nestes compósitos o comportamento foi similar, independente do tipo de carga adicionada ao PET. Nestes compósitos, o tipo de carga parece ter influenciado na organização da matriz de modo similar.

Para a composição de PET + 5% ZrPP nota-se um maior afinamento do pico de maior tempo de relaxação. Este comportamento indica que uma maior proporção de estruturas mais rígidas são encontradas para esta mistura.

Na Tabela 22 são apresentados os valores de T_1 para os domínios apresentado nas Figuras 51 e 52. Os valores de T_1 médio representam a relação entre o número de domínios e a percentagem de segmentos de cadeia com a mesma estrutura. Para os valores de T_1 os valores estão relacionados a cada domínio e sua respectiva intensidade.

Neste trabalho, o PET puro apresenta 4 tipos de domínios relacionados a diferentes interações intermoleculares, desde segmentos mais flexíveis ($T_1= 236\text{ms}$) até segmentos mais rígidos ($T_1= 822\text{ms}$). Observa-se que os segmentos de cadeia de mais baixo valor de T_1 estão em menor proporção em relação aos outros domínios. No entanto, comparado com as composições, o PET puro possui segmentos de mais alto tempo de relaxação, representando segmentos de maior rigidez.

Para o PET puro e para as composições os números de domínios foram similares. Nos compósitos com 5% de carga os valores de T_1 médio foram inferiores ao observados para as composições com 1% de carga.

Tabela 22. Números de domínios, valores de T_1 médio, T_1 , e intensidade do PET puro e compósitos com 1 e 5% de carga.

Amostra	N° de domínios	T_1 médio (ms)	T_1 (ms)	Intensidade (%)
PET	4	597	236	0,3
			427	120
			633	119
			822	116
PET+1%ZrP.H ₂ O	4	598	28	2
			557	147
			618	146
			641	143
PET+5%ZrP.H ₂ O	4	566	315	126
			661	120
			651	123
			727	126
PET+ 1%ZrPseco	4	582	5	7
			592	135
			590	134
			609	131
PET+ 5%ZrPseco	4	572	9	10
			574	142
			606	145
			616	146
PET+ 1%ZrP.but	4	609	111	11
			587	137
			619	138
			671	133
PET+ 5%ZrP.but	4	558	4	10
			411	150
			670	173
			678	175
PET+ 1%ZrPP	4	567	2	6
			463	128
			566	130
			761	132
PET+ 5%ZrPP	4	531	212	118
			608	120
			645	123
			830	124

Nos compósitos PET/ZrP.H₂O, a adição de carga ao polímero aumenta o número de segmentos de cadeia mais rígido. Segmentos mais rígidos tornam o material mais quebradiço nas regiões onde estes domínios prevalecem. Resultados condizentes com as resposta de propriedades mecânicas para os compósitos com 5% de carga. No entanto, os valores médios de T_1 mostram uma maior mobilidade dos segmentos como valores medianos.

Para o compósito PET/ZrPseco, observa-se que em ambas as concentrações os resultados quanto a distribuição dos domínios foram próximos, com pequena tendência de maior rigidez dos segmentos de cadeia para a composição com 5% de carga. Para a composição PET/ZrP.but os resultados foram similares ao discutidos para a composição PET/ZrP.H₂O.

No nanocompósito PET/ZrPP com 5% de carga, o valor de T_1 médio foi o mais baixo encontrado dentre as composições e o PET puro, sugerindo maior mobilidade das cadeias e sendo condizente com o abaixamento da T_g encontrado para essa mistura. Este fenômeno pode ser provocado pela menor dimensão da carga e pela sua melhor dispersão na matriz polimérica, tendo uma maior interferência na organização da matriz. Como os segmentos de mais baixos tempos de relaxação estão na mesma proporção aos outros tipos de domínios, pode-se inferir a respeito da diminuição no valor da T_g em relação ao PET puro pelo fato destes segmentos terem maior mobilidade estrutural. É provável que a fragmentação do ZrPP, observado por TEM, tenha gerado produtos híbridos orgânicos-inorgânicos que tenham atuado como plastificantes aumentando o volume livre desses domínios.

A proporção de segmentos de menor tempo de relaxação proporciona ao polímero maior escoamento das cadeias quando submetidos a uma força mecânica. Estes mesmos segmentos, por possuírem maior mobilidade podem alterar os valores de T_g . Segmentos de cadeia com maior rigidez podem alterar significativamente as propriedades mecânicas deste material por torna o material mais frágil nas regiões onde se concentra elevada quantidade destes domínios, como por exemplo regiões mais cristalinas.

Técnicas de RMN no estado sólido podem também ser empregadas para a confirmação da formação de um nanocompósito através das ligações formadas entre a carga e o polímero (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Se houver uma interação entre a carga e o polímero, os segmentos de cadeias se tornam menos flexíveis e conseqüentemente novos domínios são formados.

6. CONCLUSÕES

- A síntese de fosfatos de zircônio, pelo método de precipitação direta, empregando-se ácido fosfórico e oxiclreto de zircônio produziu cristais com estrutura lamelar e espaçamento entre lamelas de 7,5Å, enquanto a substituição do ácido fosfórico por ácido fenilfosfônico gerou estruturas lamelares com distâncias interlamelares de 15Å.
- Os cristais de ZrPseco quando submetidos ao aquecimento (250°C/1h), apresentaram o espaçamento de 7,3Å, menor em relação a estrutura original. A inserção de vapor saturado de butilamina no cristal ZrP.H₂O (ZrP.but) aumentou o espaçamento para 19Å.
- Os compósitos preparados a partir da extrusão do PET com fosfatos de zircônio lamelares apresentaram boa dispersão na matriz polimérica. Em todos os compósitos os corpos de prova mantiveram a transparência e brilho inerente ao polímero base.
- Após a extrusão, os compósitos PET/ZrP.H₂O, PET/ZrPseco e PET/ZrP.but apresentaram pico de difração em baixo ângulo em ângulo 2θ próximo ao encontrado para o cristal α-ZrP, indicando que a estrutura lamelar permaneceu inalterada mesmo após processamento com o PET.
- No compósito PET/ZrPP, os resultados de DRX indicaram a ausência do pico de difração em baixos ângulos característico do cristal ZrPP, indicando a perda de ordenação e/ou elevado afastamento das lamelas, resultado interpretado neste trabalho como intercalação/ delaminação do cristal durante o processamento com o PET.
- As imagens de TEM mostraram claramente a diferença entre as partículas de ZrP.H₂O e ZrPP distribuídas na matriz polimérica. O ZrP.H₂O apresenta-se como partículas densas, com tamanho médio da ordem de 500nm, enquanto que a estrutura do ZrPP se mostrou menos densa, com tamanho médio de 150nm, contendo ainda pequenos fragmentos (<50nm) dispersos na matriz de

PET. A estrutura menos densa sugere que as lâminas de ZrPP tenham sido afastadas pela penetração do PET entre as lamelas, resultando em menor compactação.

- A melhor dispersão do ZrPP no nanocompósito PET/ZrPP está relacionada tanto à maior interação dos grupamentos fenilas da estrutura de ZrPP com os anéis aromáticos do PET quanto à maior distância interlamelar do ZrPP, em relação ao ZrP.H₂O, além da menor interação entre os grupamentos fenilas do ZrPP na superfície das lamelas em relação a forte interação dos grupamentos POH do ZrP.H₂O facilitando a penetração do PET e com conseqüente delaminação do cristal.

- Em todos os compósitos, a adição de carga à matriz polimérica resultou em aumento do módulo, temperatura de cristalização no resfriamento e grau de cristalinidade em relação do polímero puro. Para o nanocompósito PET/ZrPP com 0,5 e 1% de carga, os valores de módulo foram 70% maiores em relação ao PET puro enquanto nas concentrações de 2 e 5% de carga o aumento foi de 40%. Este resultado confirma a característica do nanocompósito, isto é, melhoria de propriedades do polímero com a adição de pequena quantidade de carga.

- Os resultados de SEC mostraram que houve uma diminuição do peso molecular do PET em todos os compósitos, sendo observado maior degradação quanto maior a concentração de carga na matriz polimérica. Porém não foi observada a influência do tipo de carga na degradação do PET no nanocompósito.

- Dentre os nanocompósitos aquele que apresentou melhor resultado foi o PET/ZrPP na concentração de 1%.

- Este trabalho mostrou as diversas propriedades dos nanocompósitos de PET com fosfatos híbridos lamelares. Dentre as vantagens do uso destes cristais lamelares estão o controle do tamanho dos cristais, aumentando a razão de aspecto, melhor resultado de propriedades mecânicas em relação aos

nanocompósitos de PET/argila, possível melhora nas propriedades dielétricas. Além de não precisar usar um compatibilizante da carga com o polímero base.

7- SUGESTÕES

- Avaliar o efeito da adição da carga lamelar sobre a permeação a gases no nanocompósito.
- Propor outros espaçadores para facilitar a penetração do PET na região interlamelar do cristal do α -ZrP.

8- REFERÊNCIAS

ALBERTI, G., COSTANTINO, U. **Intercalation Chemistry**; Whittingham, M.S. e Jacobson, A.J. (eds), New York: Academic Press, 1982. p. 147-180.

ALBERTI, G.; COSTANTINO, U., Recent progress in the intercalation chemistry of layered α -zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis**, 27, p.235-250, 1984.

ALBERTI, G., COSTANTINO, U., ALLULLI, S., TOMASSINI, N., Crystalline $Zr(R-PO_3)_2$ and $Zr(R-OPO_3)_2$ compounds: a new class of materials having layered structure of the zirconium phosphate type. **Journal Inorganic Nuclear Chemistry**, 40, p.1113, 1978.

ALBERTI, G., DIONIGI, C., GIONTELLA, E., MURCIA-MASCAROS, S., VIVANI, R. Formation of colloidal dispersions of layered γ -zirconium phosphate in water/acetone mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, 188, p.27-31, 1997.

ALEXANDRE, M.; DUBBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, 28, 1-2, p.1-13, 2000.

ALVES, N. M., MANO, J.F., RIBELLES, J.L.G. Molecular mobility in polymers studies with thermally stimulated recovery. II. Study of the glass transition of semicrystalline PET and comparison with DSC and DMA results. **Polymer**, 43, p. 3627-3633, 2002a.

ALVES, N. M., MANO, J.F., BALANGUER, E., DUENAS, J.M.M., RIBELLES, J.L.G. Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): a DSC study. **Polymer**, 43, p.4111-4122, 2002b.

- ALVES, R. M. V., OLIVEIRA, L. M., COLTRO, L., GARCIA, E. E. C., SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., PADULA, M. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas**. Campinas: CETEA /ITAL, 1998, 224p.
- ANDRADE, M.L.Q., MANRICH, S., PESSAN, L.A. Transport properties and solvent induced-crystallization in PET and PET-clay nanocomposite films. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, 22, p. 41-46, 2004.
- AREF-AZAR, A., ARNOUX, F. BIDDLESTONE, F. HAY, J.N. Physical ageing in amorphous and crystalline polymers. Part 2. polyethylene terephthalate. **Thermochimica**, 273, p.217-229, 1996.
- BARBER G.D., CALHOUN B.H., MOORE R.B. Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. **Polymer**, article in press. 2005.
- BOUGELOT, Emmanuelle, GILLES, Robert, JOEL, Varlet, DOMINIQUE, Duouis. **Mineral compounds, method for preparing same and use thereof in thermoplastic materials**. F.R. 2813300. 1 março 2002.
- CARRADO, K.A. Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications. **Applied Clay Science**, 17, 1-2, p.1-23, 2000.
- CHANG, J.H., SEO, B.S., HWANG, D.H. An exfoliation of organoclay in thermotropic liquid crystalline polyester nanocomposites. **Polymer**, 43, p.2969-2974, 2002.
- CHANG, J. H., KIM, S. J., JOO Y.L., IM, S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. **Polymer**, 45, p.919-926, 2004.
- CLEARFIELD, A. Hydrothermal synthesis of selected phosphates and molybdates. **Progress Crystal Growth and Charact.** 21, p.1-28, 1990.

CLEARFIELD, A. **European Journal Solid State Inorganic Chemistry**. 28, p 37, 1991.

CLEARFIELD, A. Recent advances in metal phosphonate chemistry. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, 1, p.268-278, 1996.

CLEARFIELD, A. L., SMITH, D. G. The crystallography and structure of α -zirconium bis(monohydrogen-orthophosphate). **Inorganic Chemistry**, 8, p. 431-436, 1969.

CLEARFIELD, A., THAKUR, D. S. The acidity of zirconium phosphates in relation to their activity in the dehydration of cyclohexanol. **Journal of Catalysis**, 65, 1, p.185-194, 1980.

CLEARFIELD, A. WANG, J. D., TIAN, Y. STEIN, E., BHARDWAJ, C. Synthesis and stability of mixed ligand zirconium phosphanate layered compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, 117, p.275-289, 1995.

COSTANTINO, U., SZIRTES, L., KUZMANN, E., MEGYERI, J., LÁZÁR, K. Exchange of iron ions into layers of α -zirconium phosphate. **Solid State Ionics**, 141-142, p.359-364, 2001.

COSTANTINO, U., VIVANI, R., ZIMA, V., CERNOSKOVA, E. Thermoanalytical study, phase transitions, and dimensional changes of α -Zr(HPO₄)₂.H₂O large crystals. **Journal of solid State Chemistry**, 132, p.17-23, 1997.

DATAMARK. Disponível na internet: <http://www.datamark.com.br/newdatamark>. Acesso em 3.mar.2005.

DE, S., DE, A., DAS, A., DE, S.K. Transport and dielectric properties of α -zirconium phosphate-polyaniline composite. **Materials Chemistry and Physics**, 91, p.477-483, 2005.

DENNIS, H.R., HUNTER, D.L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, 42, p.9513-9522, 2001.

DI LORENZO, M.L., ERRICO, M.E., AVELLA, M. Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/ calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Materials Science**, 37, 11, p.2351-2358, 2002.

DING, Y, JONES, D. J., TORRES, P. M., ROZIERE, J. Two-dimensional nanocomposites: alternating inorganic-organic polymer layers in zirconium phosphate. **Chemistry Materials**, 7, p.562-571, 1995.

FORNES, T.D., YOON, P.J., HUNTER, D.L., KESKKULA, H., PAUL, D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, 43, 5915-5933, 2002.

GARCIA, E. E. C. Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagem. **Informativo CETEA**, 14, 3, 2003.

GIANNELIS, E. Nanoscale, two-dimensional organic-inorganic materials. In: CASPER, L. V., ELLIS, L. A. **Materials chemistry, an emerging discipline**. Washington: American Chemistry Society, 1995.

GILMAN, J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposite. **Applied Clay Science**, 15, 1-2, p.31-49, 1999.

HARTWIG, K. Como obter garrafas de PET com boas propriedades de barreira. **Plástico Industrial**, 1, 7, p.36-42, 1999.

HATTORI, T., ISHIGURO, A., MURAKAMI, Y. Acidity of crystalline zirconium phosphate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 40, 6, p. 1107-1111, 1978

HIDEKI K.; MASA-AKI O., KAZUO S., HIROSHI M. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. **Polymer Degradation and Stability**, 79, p. 529–533, 2003.

HUMMEL, D. O.; HAUSERVERLOF, C. **Atlas of polymer and Plastics analysis**, 2, 1998.

JACOBSON, A. J. Solid State Supramolecular Chemistry: Two and Three Dimensional Inorganic Networks. In: ALBERTI, G., BEIN, T. **Comprehensive Supramolecular Chemistry**. NY/ Amsterdam: Pergamon/ Elsevier, 1996. vol 7, p.315-336.

JI, X.L, JING, J.K., JIANG, W, JIANG, B.Z. Tensile modulus of polymer Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, 45, 5, p.983-993, 2002.

KANENO, M.; YAMAGUCHI, S.; NAKAYAMA, H.; MIYAKUBO, K.; UEDA, T.; EGUCHI, T.; NAKAMURA, N. Syntheses of intercalation compounds of tetraamine in α -Zr(HPO₄)₂·H₂O and the structures of guest molecules by solid state NMR. **International Journal of Inorganic Materials**, 1, p.379-384, 1999.

KE, Y.C., YANG, Z.B., ZHU C.F. Investigation of properties, nanostructure, and distribution in controlled polyester polymerization with layered silicate. **Journal of Applied Polymer science**, 85, p.2677-2691, 2002.

KIM, S.H, PARK S. H., KIM S. C. Novel clay treatment and preparation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite by in-situ polymerization. **Polymer Bulletin**, 53, p.285-292, 2005.

KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal Material Research**, 8, p.1185-1189, 1993.

KORNMANN, X. Polymer-layered silicate nanocompósitos. 2002. Disponível na internet no endereço:

www.materials.org.br/iom/organisations/escm/newsletter4/nanocomposite.pdf

consultado em 19/9/2002.

KUROKAWA, H., OHSHIMA, M., SUGIYAMA, K., MIURA, H. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium tiisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. **Polymer Degradation and Stability**, 79, p.529–533, 2003.

LAN, T., PSIHOGIOS, V., BARBEE, R. B., MATAYABAS, JR., J. C., GILMER, J. W. **Polymer/clay intercalates, exfoliates, and nanocomposites comprising a clay mixture and a process for making same**. U. S. 6391449, 21 maio 2002.

LEBARON, P.C., WANG, Z., PINNAVAIA, T. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, 15, 1-2, p.11-29, 1999.

LEE, S. S., MA, Y.T., RHEE, H.W, KIM, J. Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET-clay nanocomposites. **Polymer**, 46, p.2201-2210, 2005.

LOW, I.M., SHI, C., PAGLIA, G. Comparison of indentation responses in pure and zirconium phosphate-filled epoxies. **Materials Letters**, 38, p.77-81, 1999.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros, determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001, 366p.

MALLOUK, T. GAVIN, J. A. Molecular recognition in lamellar solids and thin films. **Accounts of Chemical Research**, 31, p.209-217, 1998.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1991, 197p.

MEDEIROS, M. E. **Materiais lamelares de metais tetravalentes com grupos orgânicos pendentes: síntese, caracterização e propriedades**. 1991. 152p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP. Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

MORI, S. Size exclusion chromatography of poly(ethylene terephthalate) using hexafluoro-2-propanol as the mobile phase. **Analytical Chemistry**, 61, 13, p.1321, 1989.

NAKAYAMA, H., HAYASHI, A., EGUCHI, T., NAKAMURA, N., TSUHAKE, M. Adsorption of formaldehyde by polyamine intercalate α -zirconium phosphate. **Solid State Sciences**, 4, p.1067-1070, 2002.

NASCIMENTO, C. R...2001. p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. Orientador: Marcos Lopes Dias.

NOGUEIRA, R. F.; TAVARES, M. I. B., SAN GIL R A.S, SILVA, N M. Solid state NMR investigation of polypropylene/Brazilian clay blending process. **Polymer Testing**, 24, p.358–362, 2005.

OKADA, A., KAWASUMI, M. USUKI, A., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. **Material Research Society Proceeding**, 171, p.45-50, 1990.

OLIVEIRA, L. M. O PET no mercado de cerveja. **Informativo CETEA**, 11, 2, p.7-9, 1999.

PACI, M.F.P. LA MANTIA. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene) terephthalate. **Polymer Degradation Stability**, 61, p. 417–420, 1998.,0

PEETERS, K., CALLEER, R., MULLENS, J., VANSANT, E.F. Thermal decomposition of n-alkylamine α -zirconium phosphate intercalates.

Microporous Materials, 4, p.475-487, 1995.

POOJARY, M. D., HU, H. -L., CAMPBELL III, F. L., CLEARFIELD, A.,
Determination of crystal structures from limited powder data sets: crystal structure of zirconium phenylphosphonate. **Acta Crystallographica**, Section B, 49, p.996-1001, 1993.

POUCHERT, C. J. **The Aldrich Library of Infrared Spectra**. Aldrich Chemical Company INC, 2^a ed

REICHERT P, NITZ H, KLINKE S, BRANDSCH R, THOMANN R, MULHAUPT R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. **Macromolecular materials and engineering**, 275, 2, p.8-17, 2000.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. O potencial do PET. **Informativo CETEA**, 1,1, p.2-4, 1989.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., CANAVESI, E.. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2001, p. 01-24.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L, OLIVEIRA, L. M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, R. M. V., GARCIA, E. E. C. **Embalagens Plásticas Flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.

SAWYER, L. C., GRUBB, D. T., **Polymer Microscopy**. London: Chapman and Hall. 1987.

SHAH R.K., HUNTER D.L., PAUL D.R. Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers: effect of surfactant structure on morphology and

properties. **Polymer**, 46, 8, p.2646, 2005.

SHERMAN, L. M. **Nanocomposite- a little goes a long way**. Plastic Technology Online. Disponível na Internet no endereço: www.plasticstechnology.com/articles/199906fa4.html. Consultado em 19/09/2002.

SHERMAN, L. M. **Chasing Nanocomposite**. Plastic Technology Online. Disponível na Internet no endereço: www.plasticstechnology.com/articles/200411fa2.html. Consultado em 06/06/2005.

SIBELE, B. C. PERGHER, A. C., VICENTE, F. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. **Química Nova**, 22, 5, 1999.

SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C.; MARRIL, I. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Ed Guanabara Dois S.A., 3ª ed.

SIRELLI, L. **Comportamento Térmico de Cristais de Poli(tereftalato de Etileno) por Difração de Raios-X a Altos ângulos**. 2004. 109 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Orientador: Marcos Lopes Dias.

SLADE, R. C. T.; KNOWLES, J. A.; JONES, D. J.; ROZIERE, J. The isomorphous acid salts α -Zr(HPO₄)₂.H₂O, α -Ti(HPO₄)₂.H₂O and α -Zr(HAsO₄)₂.H₂O. **Solid State Ionics**, 96, p 9-19, 1997.

STARKWEATHER JR H W, ZOLLER P, JONES G A. **Journal Polymer Science: Polymer Physics**, 21, 295, 1983

STECKENREITER, T., ESSER, M., FUESS, H., FUHRMANN, J., SPOHR, R., TRAUTMANN, C. Solvent induced track sensitization. Role of amines. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 107, P.393-396, 1996.

TORRES N., ROBIN J.J., BOUTEVIN B. **European Polymer Journal**, 36, p.2075-2080, 2000.

USUKI, A., KOIWAI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal Applied Polymer Science**, 55, p.119-123, 1995.

VAIA, R. A., JANDT, K. D., KRAMER, E. J., GIANNELIS, E. P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. **Macromolecules**, 28, 24, p.8080-8085, 1995.

VAIVARS G., AZENS A., GRANQVIST C.G. Proton conducting polymer composites for electrochromic devices. **Solid State Ionics**, 119, p.269–273, 1999.

VIDOTTI, S., CHINELLATO, A.C., BOESEL, L.F., PESSAN, L.A. Poly(ethylene terephthalate)-organoclay nanocomposites: morphological, thermal and barrier properties. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, 22, p. 47-54, 2004.

ZHANG G., SHICHI T., TAKAGI K. PET-clay hybrids with improved tensile strength. **Materials Letters**, 57, p.1858-1862, 2003.

ZHANG, GY; YI, G.Z.; WU, L.H; XU, X.; SONG, Q.; YANG, Y.; JIN, J.; ZHONG, S.F.; QI, Z.N. Synthesis and properties of PET-clay nano-composite. **Acta Polymerica Sinica**, 3, p.309-314, 1999.

ZILG, C.; MULHAUPT, R.; FINTER, J. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. **Macromolecules Chemical Physical**, 200, p.661-670, 1999.

WANG D, GAO J. **International Journal Polymer Material**, 53, p.1085, 2004

WOO, E. M., KO, T. Y. A differential scanning calorimetry study on poly(ethylene terephthalate) isothermally crystallized at stepwise temperatures: multiple melting behavior re-investigated. **Colloid and Polymer Science**, 274, 309-315, 1996.

ANEXOS

Microscopia de varredura eletrônica

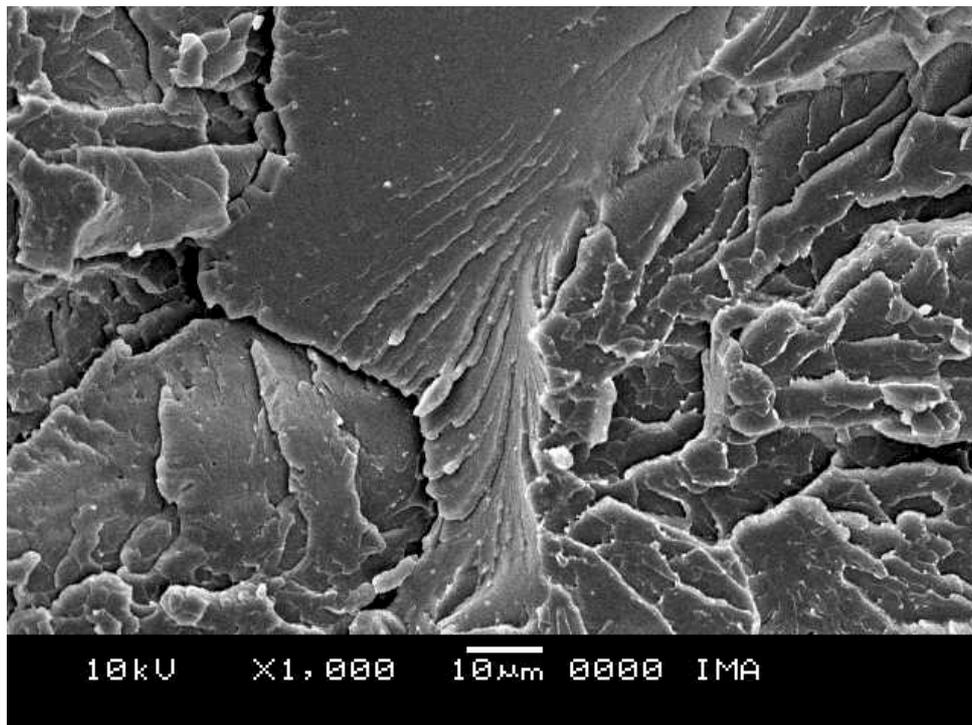
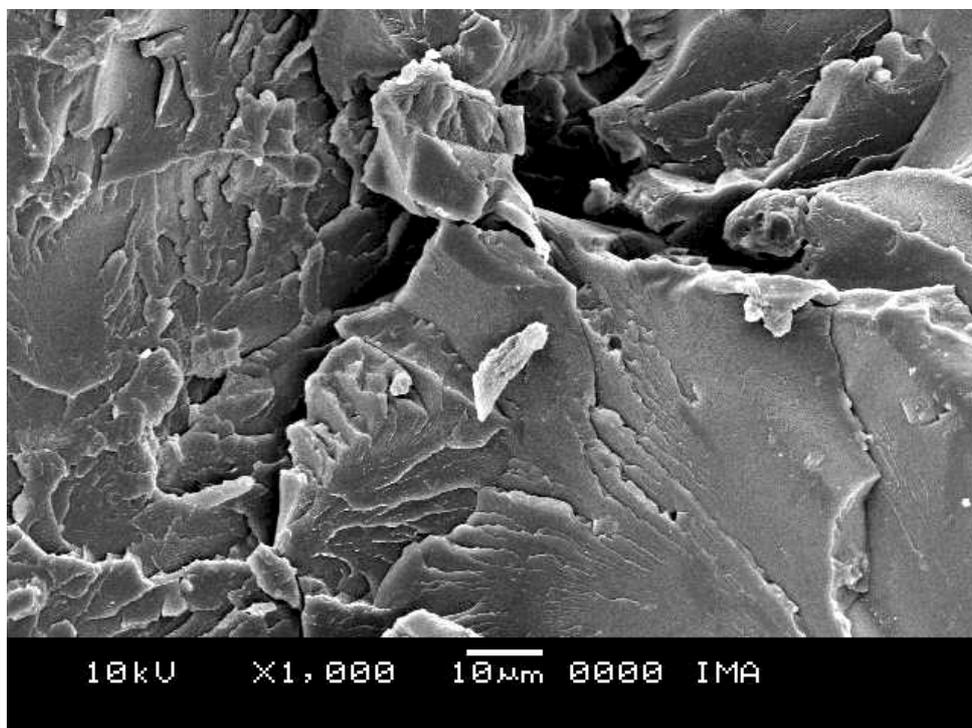
Figura 53. Microscopia do compósito PET + 5% ZrP.H₂O (1.000X)

Figura 54. Micrografia do nanocompósito PET + 5% ZrPP (1.000X)

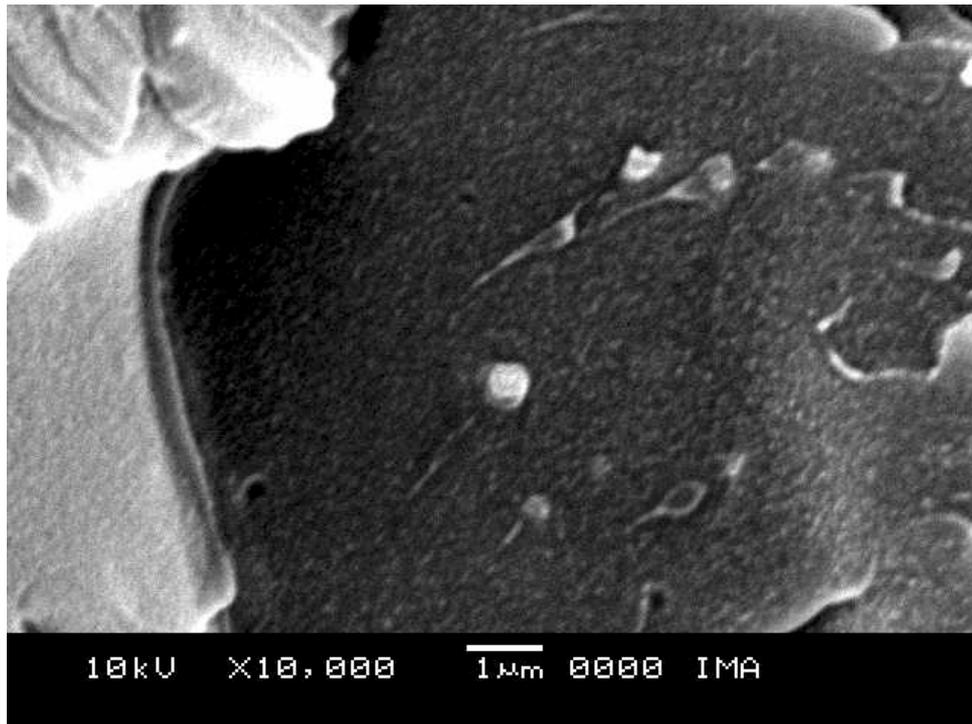


Figura 55. Microscopia do compósito PET + 5% ZrP.H₂O (10.000X)

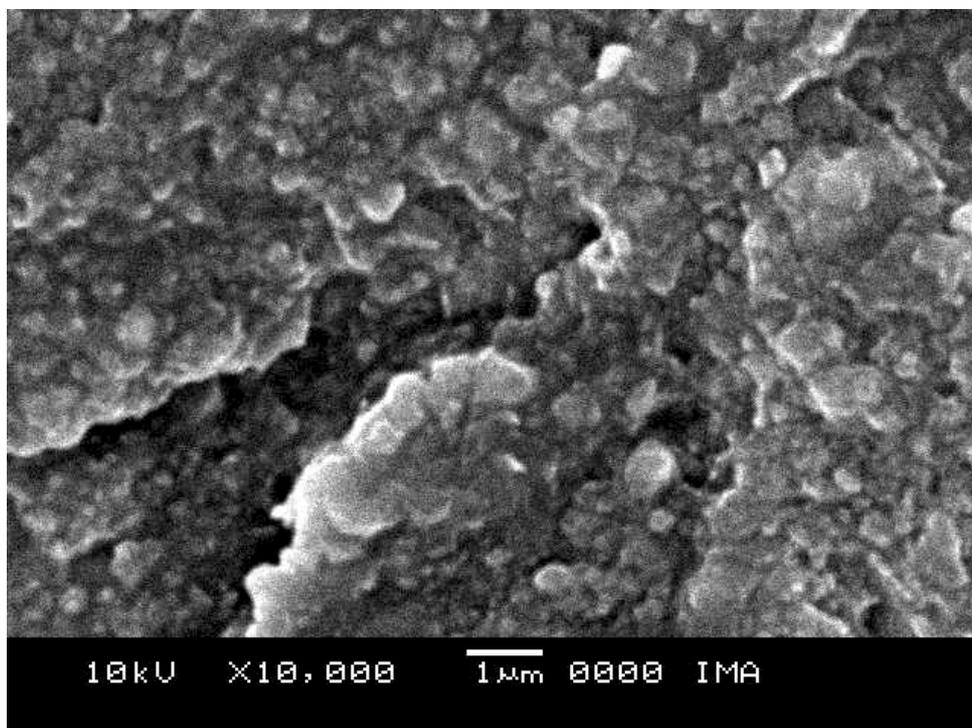


Figura 56. Micrografia do nanocompósito PET + 5% ZrPP (10.000X)



Figura 57. Microscopia do compósito PET + 5% ZrP.H₂O (30.000X)

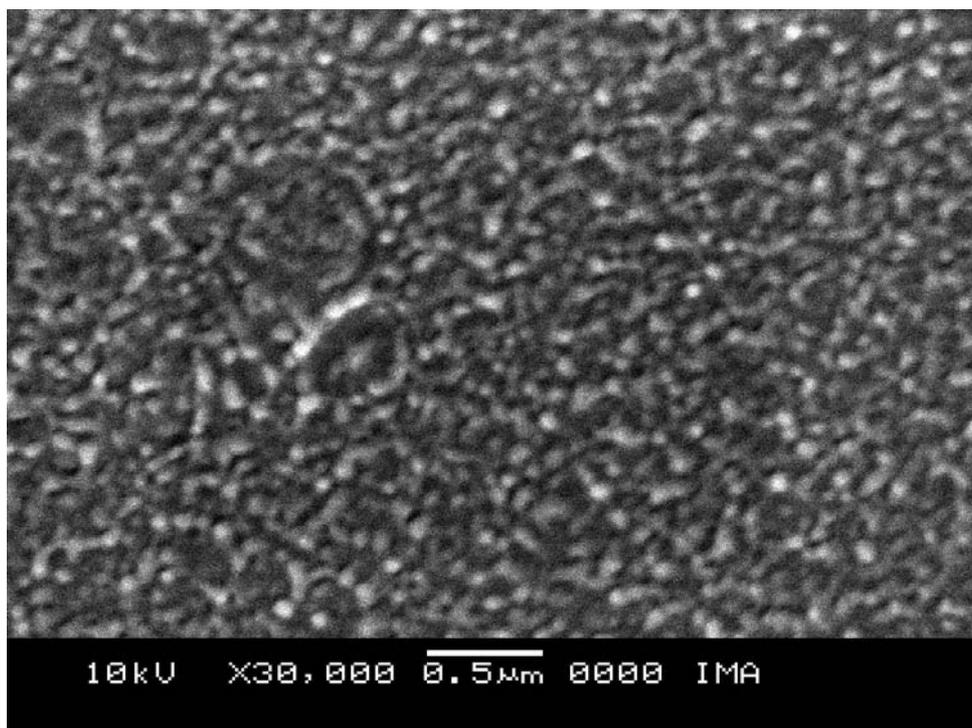


Figura 58. Micrografia do nanocompósito PET + 5% ZrPP (30.000X)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)