UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**POLIMERIZAÇÃO FOTOINICIADA E DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI(METACRILATO DE METILA)/ARGILAS
ORGANOFÍLICAS**

SILVANO RODRIGO VALANDRO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

SÃO CARLOS

2013

A minha mãe Analdina que não mediu esforços para que esta etapa de concretizasse, sempre me encorajando nos novos desafios.

A Prof.^a Dr.^a Carla, que além me orientar neste trabalho, me acolheu em São Carlos como um filho.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Carla Cristina Schmitt Cavalheiro pela orientação, confiança, apoio, amizade, e oportunidade de trabalho no Grupo de Fotoquímica.

À Dr.^a Alessandra Lima Poli Leves pelas valiosas sugestões, discussões e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Eder Tadeu Cavalheiro pelas caracterizações térmicas dos materiais.

Aos colegas do Grupo de Fotoquímica: Patrícia, Letícia, Marco e Marina pelo apoio e convivência diária.

À Prof.^a Dr.^a Tânia Toyomi Tominaga e a Dr.^a Claudia Bernal, por terem me adotaram em São Carlos e pelas valiosas conversas nos cafés da tarde.

A Joyce Gonçalves, que mesmo depois de anos continua ao meu lado, com a sua sinceridade afiada.

Ao Felipe Loch pelo companheirismo.

A Raquel Schmitt pela amizade e por me fazer rir nos momentos difíceis.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de abreviaturas e siglas	vii
1 Introdução	1
1.1 Poli(metacrilato de metila)	4
1.2 Argilas	5
1.2 Argilas Organofílicas	9
1.3 Nanocompósitos Polímero-Argila	12
1.4 Polimerização radicalar	17
1.5 Polimerização fotoiniciada	20
1.6 Previsão de dissolução do PMMA	24
1.6.1 Método tridimensional de Hansen	24
1.6.2 Previsão da dissolução do PMMA a partir da energia livre de Gibbs	26
1.7 Degradação foto-oxidativa	28
1.8 Propriedades térmicas e mecânicas	32
2. Objetivos	34
3 Parte experimental	35
3.1 Reagentes utilizados	35
3.2 Purificação de Argilas	36
3.3 Modificação da SWy-1/Na ⁺	36
3.4 Polimerização fotoiniciada	37
3.5 Estudo cinético da polimerização fotoiniciada: Fotodilatometria	37
3.6 Caracterização dos nanocompósitos	39
3.6.1 Difração de Raios X (DRX)	39
3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.6.3 Claridade Óptica	40
3.6.3 Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
3.6.4. Análise termogravimétrica (TG)	41
3.6.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	41
3.7 Estudo da cinética de fotodegradação	42

3.7.1 Irradiação dos filmes de PMMA e compósitos	42
3.7.2 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	42
4 Resultados e Discussão	45
4.1 Modificação das argilas e caracterização das argilas organofílicas por difração de raios-X (DRX).....	45
4.1.1 Caracterização dos nanocompósitos preparados via polimerização foto iniciada <i>in situ</i>	46
4.2 Caracterização por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.3 Caracterização por Claridade óptica	51
4.4 Caracterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	52
4.5 Caracterização térmica e mecânica dos nanocompósitos	55
4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	55
4.5.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA): Módulo de armazenamento	60
4.5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA): $\tan \delta$	62
4.6 Cinética de polimerização foto iniciada dos nanocompósitos PMMA/SWy-1-C8 e PMMA/SWy-1-C16.....	65
4.7 Dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos	72
4.8 Degradação foto-oxidativa dos nanocompósitos PMMA/SWy-1-C8 e PMMA/SWy-1-C16.....	74
4.9 Análise estatística: Planejamento fatorial.....	80
5 Conclusões.....	86
Referências	88
Apêndice	95

Resumo

Nanocompósitos de PMMA/ argila montmorilonita foram obtidos por fotopolimerização *in situ*. O metacrilato de metila foi polimerizado na presença de argilas modificadas usando Tioxantona (TX) e etil 4-(dimetilamino) benzoato (EDB) como sistema fotoiniciador. As argilas montmorilonitas SWy-1 modificadas, SWy-1-C8 e SWy-1-C16, foram preparadas pela troca de íons com brometo de octiltrimetilamônio (C8) e brometo de hexiltrimetilamônio (C16), respectivamente. A difração de raios-X indicou que os compósitos de PMMA/argila podem ter estruturas intercaladas ou esfoliadas, ou mesmo uma mistura de estruturas em camadas esfoliada e parcialmente intercalada. A estrutura de cada nanocompósito depende da concentração de argila e do solvente utilizado na preparação. A influência da concentração de argila organofílica, natureza do solvente e tipo de argila nas propriedades térmicas e mecânicas foi estudada por análise termogravimétrica e análise dinâmico-mecânica. Todos os nanocompósitos preparados em acetonitrila exibiram melhora da sua estabilidade térmica, principalmente devido à interação entre a argila e o polímero que é maximizada através da estrutura da argila esfoliada. No caso do PMMA e nanocompósitos sintetizados em etanol, a estabilidade térmica do polímero e nanocompósitos foi praticamente a mesma, uma vez que a estrutura da argila é predominantemente do tipo intercalada. Na velocidade de polimerização observou-se que os fatores que mais influenciaram foram a concentração de argila e o tipo de solvente. A argila proporciona a formação de microambientes que estabilizam o estado excitado do iniciador formando mais radicais livres e consequentemente aumentando a velocidade polimerização. A utilização da acetonitrila, a qual é um melhor solvente para o PMMA proporcionou massas molares menores. A degradação foto-oxidativa dos nanocompósitos de PMMA/ argila foi investigada utilizando cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Foram encontradas evidências de que o PMMA e nanocompósitos degradam por cisões aleatórias de cadeias. A polidispersidade aumentou após a irradiação e o coeficiente de degradação de PMMA puro é de até seis vezes maior do que para os nanocompósitos. O efeito sobre os coeficientes de fotodegradação da concentração de argila, tipo argila (argila modificada por agentes tensoativos com diferentes comprimentos de cadeias de alquílica) e o solvente utilizado para a dispersão de argila orgânica, também foram estudados.

Abstract

Montmorillonite clay/PMMA nanocomposites were obtained by *in situ* photopolymerization. Methyl methacrylate was polymerized in the presence of modified clays using thioxanthone (TX) and ethyl 4-(dimethylamino) benzoate (EDB) as photoinitiating system. The SWy-1 montmorillonite modified clays, SWy-1-C8 and SWy-1-C16, were prepared by ion exchange with octyltrimethylammonium bromide (C8) and hexyltrimethylammonium bromide (C16), respectively. X-ray diffraction indicated that clay/PMMA composites have intercalated or exfoliated structures, or even a mixture of exfoliated and partially intercalated structure layers. The structure of each particular nanocomposite depends on the clay loading and the solvent used for the preparation. The influences of organoclay loading, solvent nature and clay type on thermal and mechanical properties were studied by thermogravimetric analysis and dynamic mechanical analysis. All the nanocomposites prepared in acetonitrile exhibited improvement in their thermal stability, mainly due to the interaction between the clay and the polymer which is maximized by the exfoliated clay structure. In the case of PMMA and nanocomposites synthesized in ethanol, the thermal stability of polymer and nanocomposites remained practically the same once the clay structure is predominantly of the intercalated type. It was observed that the factors that most influenced the polymerization rate were the concentration of clay and type of solvent. The clay provides the formation of microenvironments that stabilizes the excited state of the initiator forming free radicals and consequently increasing the polymerization rate. The use of acetonitrile, which is a better solvent for PMMA gave the lowest molar weight. The photooxidative degradation of clay/PMMA nanocomposites has been investigated using size exclusion chromatography (SEC). Evidence was found that PMMA and composites degrade by random chain scissions. The polydispersity increases after irradiation and the degradation rate coefficient for pure PMMA is up to 6 times larger than that for the composites. The effect on the photodegradation rate coefficients of the clay content, clay type (clay modified by surfactants with different lengths of alkyl chains) and solvent used for dispersion of organic clay were also studied. The relationship of these parameters on the photodegradation process was statistically evaluated using a two-level factorial design.

Lista de Figuras

Figura 1- Unidade química de repetição do poli(metacrilato de metilo).....	4
Figura 2 -Representação de uma folha (a) tetraédrica e (b) octaédrica vista lateralmente.....	6
Figura 3 - Representação da estrutura de um argilomineral.	7
Figura 4 - Formas de associação entre partículas de argila em solução aquosa.....	8
Figura 5 - Estrutura do sal quaternário de amônio.	11
Figura 6 - Representação da troca de cátions inorgânicos por cátions orgânicos. ...	12
Figura 7 - Ilustração de um nanocompósito intercalado e esfoliado.....	13
Figura 8 - Representação para obtenção de um nanocompósito esfoliado por polimerização <i>in situ</i>	16
Figura 9 - Esquema da esfera de solubilidade no sistema tridimensional de Hansen	25
Figura 10: Reação Norrish tipo I e II em grupos carbonila em cadeias laterais (A) e Reação Norrish tipo I e II em grupos carbonila na cadeia principal (B).....	30
Figura 11 - Esquema do sistema da fotodilatometria. (A) Fonte de tensão; (B) Lâmpada de Hg/Xe; (C) Filtro termotastizado; (D) Lente focalizadora; (E) Monocromador; (F) Dilatômetro; (G) Agitador magnético; (H) Catetômetro; (I) banho termostatizado.....	38
Figura 12 - Vista frontal da câmara de irradiação com as lâmpadas apagadas.....	42
Figura 13 - Mecanismo de separação por SEC.....	43
Figura 14 - Difrátogramas para as argila SWy-1 e argilas organofílicas SWy-1-C8 e SWy-1-C16.....	45
Figura 15 - Difrátogramas para os nanocompósitos A) PMMA/SWy-1-C8 e B) SWy-1-C16	47

Figura 16 - Imagens de MEV do A) PMMA puro e B) PMMA/SWy-1-C8 5% preparados em etanol.	49
Figura 17 - Imagens de MEV obtidas da lateral dos filmes A) PMMA puro e B) PMMA/SWy-1-C8 5% preparados em etanol	50
Figura 18 - Espectro de UV-visível dos (A) PMMA e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila e (B) PMMA e nanocompósitos sintetizados em etanol	51
Figura 19 - Espectros de FTIR para as argilas SWy-1 e argilas modificadas SWy-1-C8 e SWy-1-C16	53
Figura 20 - Espectro de FTIR para o PMMA e nanocompósitos PMMA/SWy-1-C8 e PMMA/SWy-1-C16 sintetizados em acetonitrila.	54
Figura 21 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para as argilas SWy-1, SWy-1-Cn.....	56
Figura 22 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila	58
Figura 23 - Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila	59
Figura 24 - Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em (A) acetonitrila (B) etanol	61
Figura 25 - Dependência do $\tan \delta$ com a temperatura para o PMMA e nanocompósitos preparados em acetonitrila e etanol	62
Figura 26 - Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos em função da concentração de argila	63
Figura 27 - Espectro de absorção dos meios reacionais de fotopolimerização.....	65
Figura 28 - Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando-se o sistema TX/ EDB/ solvente/ argila modificadas. (a) PMMA, (b) 0,25% SWy-1-C8, (c) 0,50% SWy-1-C8, (d) 1,0% SWy-1-C8, em acetonitrila e (e) PMMA, (f) 0,25% SWy-1-C8, (g) 0,5% SWy-1-C8, (h) 1,0% SWy-1-C8, em etanol.	66

Figura 29 - Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema (A) em etanol (B) em acetonitrila.....	67
Figura 30 - Dependência da velocidade de polimerização em função da concentração de argila modificada.....	68
Figura 31 - Espectro de emissão da lâmpada de irradiação, mostrado em número de fótons por m ² e segundo.	70
Figura 32 - Gráfico δ_h vs δ_p para o PMMA com diferentes solventes.....	73
Figura 33 - Massa molar numérica média (M_n) durante a degradação foto-oxidativa do (A) PMMA e nanocompósitos preparados em acetonitrila e (B) PMMA e nanocompósitos em etanol.....	75
Figura 34 - Cromatogramas de SEC para o PMMA e nanocompósito 3% SWy-C8/PMMA sintetizado em acetonitrila em função do tempo de irradiação	76
Figura 35 - Variação de $\left(1/\overline{M}_{n0}\right) - \left(1/\overline{M}_{nt}\right)$ em função <i>do tempo de irradiação</i> para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em (a) acetonitrila e (c) etanol; detalhes dos tempos iniciais em (b) acetonitrila e (d) etanol.	77
Figura 36 - Espectros de FTIR em diferentes tempos de exposição a radiação UV.	79
Figura 37 - Espectro de emissão das lâmpadas UV e espectro de absorção das argilas organofílicas.	80
Figura 38 - Respostas das velocidades de polimerização em função da concentração de argila.....	83
Figura 39 - Gráfico de probabilidade normal para os efeitos e interações para os coeficientes de degradação foto-oxidativa.	85

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resultados da previsão da solubilidade do PMMA em diferentes solventes	27
Tabela 2: Reagentes utilizados	35
Tabela 3- Bandas de absorção do PMMA.....	55
Tabela 4 - Temperaturas de transição vítrea e massa molecular (M_w) do PMMA e dos nanocompósitos	64
Tabela 5: Velocidade de polimerização para cada concentração de argila organofílica em diferentes solventes.	69
Tabela 6 - Velocidade de polimerização (R_p) e rendimentos quânticos de polimerização (Φ_p) para as polimerizações do PMMA e dos nanocompósitos fotoiniciadas com TX/EDB.....	71
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de dissolução do PMMA em solventes orgânicos	72
Tabela 8 - Massa molecular numérica media inicial e coeficientes de degradação para os filmes PMMA e nanocompósitos	78
Tabela 9 - Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3 utilizados avaliar a polimerização fotoiniciada	81
Tabela 10 - Matriz e respostas do planejamento 2^3 para a polimerização dos nanocompósitos	82
Tabela 11 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3	83
Tabela 12- Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3	84
Tabela 13 - Matriz e respostas do planejamento 2^3 para a degradação dos nanocompósitos.	84

Lista de abreviaturas e siglas

DRX – Difração de raios X

FTIR – Microscopia eletrônica de varredura

SEC – Cromatografia de exclusão por tamanho

TGA – Análise termogravimétrica

DTG – Derivada termogravimétrica

UV-Vis – Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

IR- Infra-vermelho

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

MMT – Montmorilonita

SWy-1 – argilomineral Montmorilonita-SWy-1

C8 – Surfactante brometo de octiltrimetilamônio

C16 – Surfactante brometo de hexiltrimetilamônio

SWy-1- Cn – Argilas SWy-1-C8 ou SWy-1-C16.

CTC – Capacidade de troca catiônica

Mn – Massa molar numérica média

Mw - Massa molar ponderal média

T_g – temperatura de transição vítrea

R_p- velocidade de polimerização radicalar

k_d- coeficiente de degradação foto-oxidativa

1 Introdução

Compósitos, ao contrário do que se imagina, são materiais que vêm sendo utilizados pelas civilizações a milhares de anos. A taipa e tijolos feitos de palha e barro, onde a palha era utilizada como reforço mecânico e a solidez era obtida com o preenchimento com o barro, são exemplos antigos de materiais compósitos (VENTURA, 2009). O termo compósito tem sido definido como uma combinação de diferentes materiais, em que um dos componentes atua como um reforço e está incorporado em uma matriz (MATTHEWS; RAWLINGS, 1996; KRISHAN 1998).

Estes materiais de reforço são comumente mais resistentes e com densidades menores do que a matriz. Grande parte dos materiais de reforço são materiais inorgânicos, tais como metais ou cerâmicas na forma de fibras, folhas, ou partículas, enquanto a matriz é composta por materiais naturais ou sintéticos orgânicos. Sendo assim, os compósitos muitas vezes são conhecidos como híbridos orgânicos-inorgânicos, que apresentam propriedades diferenciadas as dos materiais de partida.

O estudo e o desenvolvimento de novos materiais é uma das linhas de pesquisa de grande interesse acadêmico e tecnológico. O desenvolvimento de compósitos poliméricos pela dispersão de cargas em escala nanométrica em baixas concentrações em matrizes, os chamados nanocompósitos, representam um das ultimas revoluções no estudo de materiais poliméricos.

Estudos tem mostrado que a utilização de cargas em escala nanométrica, provocam uma melhora significativa nas propriedades finais do material, tais como propriedades físicas (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999), ópticas (WANG; PINNAVAIA, 1998) e propriedades térmicas (SAHOO; SAMAL, 2007), quando comparados com os compósitos convencionais.

Esse interesse tem levado a um significativo progresso no desenvolvimento de novos materiais para utilização como cargas, com estrutura e dimensões controladas em escala nanométrica. Como exemplos destes tipos de nanopartículas estão os nanotubos de carbono (MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006), placas de folhas de carbono como o grafeno (KIM; ABDAL; MACOSKO, 2010) e partículas esféricas baseadas em complexos metálicos como a prata (JING et al., 2007).

Uma limitação no estudo e aplicação destes materiais para a produção de nanocompósitos poliméricos está na difícil produção, e consequentemente no elevado custo quando comparado com materiais convencionais utilizados como carga.

Com a possibilidade de suprir tais limitações, recentemente os minerais argilosos tem sido amplamente estudados como potenciais precursores nas pesquisas em nanocompósitos (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Baseadas em suas nanolamelas, bem como no tamanho do espaçamento basal e no seu baixo custo, os minerais argilosos, tais como a Montmorilonita, podem ser utilizados como nanomateriais para a fabricação de nanodispositivos, tendo ainda como possibilidade a incorporação de espécies no espaço lamelar, resultando em um grande número de novos materiais funcionais, como os nanocompósitos poliméricos (ZHANH et al., 2010).

A preparação de nanocompósitos utilizando minerais argilosos, ainda apresenta vários desafios, tais como a suficiente e/ou completa delaminação das lamelas de argila. Grande parte dos estudos em nanocompósitos polímero-argila, no entanto, tem-se centrado nas técnicas de processamento convencionais de polímeros, tais como extrusão e mistura em solução. No âmbito de sanar tal dificuldade de delaminação, a polimerização *in situ* tem sido proposta como uma ferramenta promissora neste tipo de estudo. Sistemas utilizando formação de radicais livres para iniciação da polimerização têm sido aplicados com êxito à técnica de polimerização *in situ* (LI; ZHANG; PAN, 2008). A polimerização fotoiniciada utiliza a energia da luz para produzir polímeros, e, portanto pode proporcionar um método simples para a preparação *in situ* dos nanocompósitos polímero-argila. Este método de preparação supera inconvenientes como a fusão da mistura matriz-carga e a liberação de compostos voláteis durante o processo de polimerização, sendo que a polimerização fotoiniciada ocorre à temperatura ambiente, bem como permite o controle espacial da polimerização (ORAL et al., 2009).

A incorporação de partículas de argila em sistemas de fotopolimerização, no entanto, pode influenciar significativamente o comportamento dos sistemas de reação, devido à interação adicional entre os reagentes orgânicos e partículas inorgânicas de argila. Estudos tem mostrado que a modificação das argilas com surfactantes orgânicos é necessária para atingir uma dispersão satisfatória das partículas de argila nos nanocompósitos polímero-argila (OGAWA; KURODA, 1997).

Esta modificação faz com que as interações no sistema durante polimerização *in situ* se tornem mais complexas. Não só a estrutura do surfactante utilizado para a modificação da argila, mas também a sua compatibilidade com reagentes podem influenciar significativamente o grau de interações entre cada um dos componentes do sistema, resultando em diferenças de aspectos como a morfologia, mecanismo e cinética de polimerização (OWUSU-ADOM; GUYMON, 2008).

Outro fator importante no estudo de nanocompósitos polímero-argila é a fotoestabilidade destes materiais, a qual ainda é pouco estudada e mal compreendida. Alguns estudos mostraram que a adição da argila acelerou a quebra da cadeia principal do polímero (QIN et al., 2005). Em controvérsia, em outros estudos, os nanocompósitos polímero-argila exibiram um aumento na fotoestabilidade (OLIVEIRA et al., 2008). Assim, o conhecimento do comportamento de fotodegradação destes materiais após a incorporação da argila na matriz polimérica é importante para o planejamento de suas aplicações.

1.1 Poli(metacrilato de metila)

O poli (metacrilato de metila) (PMMA) é um termoplástico com baixa cristalinidade, rígido e transparente, que tem boa resistência às condições ambientais e é mais resistente ao impacto do que o vidro (QU et al., 2005). É o material mais importante do grupo de termoplásticos pertencente à família dos poli (ésteres acrílicos) e apresenta a seguinte unidade química de repetição:

Figura 1- Unidade química de repetição do poli(metacrilato de metila)

A ligação à cadeia principal de grupos metila e metacrilato origina bloqueios espaciais consideráveis, tornando o PMMA rígido e relativamente resistente. A configuração aleatória dos átomos de carbono assimétricos origina uma estrutura completamente amorfa, que é muito transparente à luz visível.

O PMMA tem uma grande importância industrial. Entre as aplicações deste polímero, é importante destacar o seu uso em peças para computadores, fibra ótica, painéis luminosos 3D, defletores solares, aparelhos de ortodontia, entre outros fins (LERARI et al., 2010).

1.2 Argilas

Minerais do tipo argilas são amplamente utilizados como matéria-prima e de grande importância para a agricultura e indústria. Em consequência de suas propriedades, tais como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, entre outras, seu uso e aplicações se estendem desde as indústrias de cerâmica, petrolífera, de papel, até as de metalúrgica (ZHANG et al., 2010).

O termo argila possui conceitos distintos, dependendo do domínio científico e tecnológico em que se utiliza este material. Um conceito abrangente para argila a define como um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido apresenta plasticidade. Isto é, a propriedade do material ficar úmido e se deformar, sem romper, pela aplicação de uma tensão sendo que esta deformação permanece quando a tensão é retirada (GOMES, 1987; SANTOS, 1989).

Os argilominerais são caracterizados por certas propriedades: uma estrutura em camadas com uma dimensão em escala nanométrica; uma espessura das camadas variando de 0,7 nm a 1,0 nm; anisotropia das camadas ou partículas; facilidade com que a superfície externa e também a interna podem ser modificada (por adsorção, troca iônica, ou enxerto); plasticidade e endurecimento por secagem, o que se aplica a maioria dos argilominerais (BERGAYA; LAGALY, 2006).

Aos argilominerais que tem estrutura organizada em folhas e camadas, ou lamelas, são designados de filossilicatos. Quimicamente, estes são constituídos principalmente por alumino-silicatos, os quais são divididos em dois subgrupos: os argilominerais 1:1, nos quais as camadas são formadas por uma folha tetraédrica e uma octaédrica, e os minerais 2:1, onde as lamelas são constituídas por duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica.

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de silício e oxigênio ligados entre si covalentemente, resultando em um arranjo onde seus ápices se encontram todos na mesma posição, e suas bases estão todas em um mesmo plano (Figura 2a). Os átomos de silício podem ser trocados por átomos de alumínio, formando assim, uma carga negativa na folha tetraédrica (VAN OLPHEN, 1977).

Figura 2 -Representação de uma folha (a) tetraédrica e (b) octaédrica vista lateralmente.

Fonte: Adaptado de GOMES, F. C. Argilas. O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987

As folhas octaédricas (Figura 2b) originam-se pela condensação de octaedros $\text{Mg}(\text{OH})_6^{-4}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$. Cada átomo é compartilhado por três octaedros, porém dois octaedros podem compartilhar somente dois átomos de oxigênio vizinhos. Nestas folhas, os octaedros estão arranjados de modo a formar uma rede hexagonal, que é repedida para formar a folha. Esta folha é densamente empacotada, sendo composta de um plano denso de átomos de Mg ou Al intercalados entre dois planos de oxigênios/hidroxilas.

Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas ajustam-se entre si, formando camadas ou lamelas de espessura nanométrica e dar origem a uma série de argilominerais, (Figura 3).

Figura 3 - Representação da estrutura de um argilomineral.

Fonte: Adaptado de RAY, S. S., e M. OKAMOTO. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress Polymer Science v. 28, p. 1539–1641, 2003.

Algumas das propriedades das argilas estão relacionadas ao fato destas apresentarem uma carga líquida negativa em suas camadas, devido a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio nas camadas tetraédricas. Como o tamanho dos átomos são similares estas substituições não acarretam uma distorção da estrutura interlamelar e são chamadas de substituições isomórficas. Este excesso de carga negativa é contra balanceada por cátions, geralmente Na^+ e Ca^{2+} , nas superfícies das camadas (intercamada).

A extensão da substituição isomórfica, correspondente à magnitude das cargas nas camadas, é medida pela quantidade de cátions adsorvidos com o intuito de neutralizar as cargas negativas nas camadas do material. Esta medida é

chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC das argilas do tipo esmectitas (Montmorilonitas e hectoritas) está entre 40 e 150 meq/100 g de argila (150 mili-equivalentes por 100 gramas de argila) (NEUMANN et al., 2000).

A dispersão de argilas é governada por um equilíbrio de ionização estabelecido entre cátions adsorvidos e as superfícies das partículas. Se a argila se ionizar fortemente, o equilíbrio é deslocado no sentido da dissociação do cátion da argila e, como consequência, a carga resultante negativa das partículas de argila em suspensão será predominante, favorecendo a repulsão entre elas, e evitando a aproximação e aglomeração das partículas (floculação). Esse fato faz com que a suspensão adquira maior estabilidade.

Atuando sobre as partículas não existem apenas forças de natureza repulsiva, mas também as de natureza atrativa, como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas. A intensidade destas forças atrativas é maior quando as partículas de argila estão muito próximas entre si e isso é observado quando se trabalha com suspensões mais concentradas. Existem várias formas pelas quais as partículas de argila podem associar-se entre si, quando em suspensão aquosa, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Formas de associação entre partículas de argila em solução aquosa.

Fonte: Adaptada de CAVALHEIRO, C. C. S. Estudo das interações entre corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão. 1995. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

Quando as partículas de argila interagem face-a-face, elas produzem pilhas, nas quais as dimensões maiores são semelhantes as das partículas não associadas, sendo que a diferença está na espessura da pilha que resulta da associação das partículas. Em um segundo tipo de interação, as partículas podem interagir aresta-a-aresta, levando as diferentes formas para as partículas associadas, tanto estruturas lamelares, como estruturas chamadas de “*card-house*”, que resultam em volumosos flocos. Finalmente, a associação face-a-aresta difere das duas anteriores porque a interação predominante é eletrostática, nas quais as camadas difusas têm cargas opostas. Através das associações face-a-aresta, em altas concentrações de argilas, se formam géis.

As argilas do tipo Montmorilonita (MMT) tem sido amplamente utilizadas na preparação de nanocompósitos polímero-argila. A composição química e a fórmula da cela unitária da Montmorilonita “teórica” é $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.\text{M}^{+1}_{0,67}$, na qual M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é o cátion trocável. As Montmorilonitas pertencem ao grupo dos argilominerais 2:1 (Figura 2). Como as MMT possuem a possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação moléculas de água, seja pela contração na secagem, com a perda de moléculas de água, a Montmorilonita é comumente chamada de “argilomineral com basal expansível reversivelmente”. Dessa propriedade decorre um grande número de aplicações dos argilominerais deste grupo, em particular para produção de algumas argilas modificadas. (COELHO; SOUZA SANTOS, 2007)

1.2 Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Várias das aplicações das argilas só são possíveis após a modificação superficial. Esta modificação superficial tem recebido elevada atenção, pois permite ampliar as aplicações das argilas, gerando assim novos materiais. A base dos estudos dessas modificações de argilas tem se direcionado à ciência dos materiais, especificadamente a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. A utilização de polímeros apolares como,

por exemplo, polietileno e poli(metacrilato de metila), como matriz em nanocompósitos requer a modificação da argila para que esta passe a apresentar grupos capazes de interagir com as cadeias poliméricas. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, entre outras. (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

As argilas exibem uma acentuada preferência por cátions orgânicos, comparada a cátions inorgânicos. Geralmente, as interações entre os cátions inorgânicos e as camadas da argila formam-se principalmente através de forças eletrostáticas. Entretanto, quando cátions orgânicos, por exemplo, surfactantes em forma iônica se fazem presente, esta interação ocorre também por forças não eletrostáticas. Quando as argilas são modificadas pela troca do cátion inorgânico, geralmente Na^+ ou Ca^{2+} , por cátions orgânicos deste tipo, obtém-se um complexo cátion orgânico–argila, com propriedades distintas do material de partida.

A inserção de moléculas orgânicas ocasiona uma expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, proporcionando diversas possibilidades de aplicações para as argilas.

Para a obtenção das argilas organofílicas, as moléculas que mais tem se destacado são os sais de alquil amônio quaternários. Estes sais representam o estado final na alquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio (Figura 5). A mudança no tamanho e do tipo das cadeias carbônicas destes sais quaternários resulta em uma variação no espaçamento basal e na polaridade das argilas.

Figura 5 - Estrutura do sal quaternário de amônio.

Fonte: Adaptada de PAIVA, L. B., A. R. MORALES, e F. R. V. DÍAZ. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008

A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila está limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. Quantitativamente, a troca de cátions requer um excesso de sais de alquil amônio em relação à capacidade catiônica (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2006). A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água e a adição do sal quaternário de amônio, tornando a argila organofílica. A Figura 6 mostra um esquema de preparação de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions.

Figura 6 - Representação da troca de cátions inorgânicos por cátions orgânicos.

Fonte: Adaptada de PAIVA, L. B., A. R. MORALES, e F. R. V. DÍAZ. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.

1.3 Nanocompósitos Polímero-Argila

A incorporação de cargas inorgânicas a uma matriz polimérica, comumente produz materiais com propriedades físicas otimizadas, que muitas vezes são capazes de satisfazer limitações das aplicações tecnológicas em que o polímero puro não seria capaz. Estas cargas inorgânicas com dimensões mili e micrométricas incorporadas a matriz são capazes de melhorar uma série de propriedades físicas do polímero tais como tenacidade, dureza e estabilidade térmica.

Em contrapartida, a incorporação de cargas inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como silicatos lamelares, a matrizes poliméricas tem sido vastamente empregada pela comunidade científica e tecnológica.

Esta transição na utilização de partículas micrométricas para nanométricas proporciona uma grande melhoria nas propriedades físicas nestes materiais quando comparados aos compósitos convencionais. Nos nanocompósitos polímero-argila, a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica (JOSÉ; PRADO 2005), as lamelas de argilas funcionam como reforços estruturais que aderem fortemente ao polímero. Desta junção otimiza-se propriedades físico-químicas, tais como resistência a esforços mecânicos (LAN; KAVIRATNA; PINNAVAIA, 1994), estabilidade térmica (GILMAN, 1999), barreira a gás (TSAI et al.,

2010) e ultravioleta (OLIVEIRA et al., 2008), entre outras. A adição de pequenas quantidades de argila (3 a 5%) melhoram propriedades térmicas e mecânicas da matriz polimérica com a mesma extensão que 30 a 50% de cargas em escala micrométrica (DHIBAR; KAR; KHATUA, 2012).

Os nanocompósitos de polímero-argila dividem-se em duas categorias: intercalados e esfoliados (Figura 7). Nos nanocompósitos intercalados o polímero está inserido na estrutura interlamelar, devido ao inchamento regular dos espaços entre as lamelas. Neste caso, as estruturas intercaladas são bem ordenadas em multicamadas, onde as cadeias do polímero estendidas estão inseridas nos espaços interlamelares, contudo, a delaminação ainda não é completa (Figura 7a). Por outro lado, nos nanocompósitos esfoliados (ou delaminados) as lamelas da argila estão dispersas como lamelas individuais dentro da matriz polimérica (Figura 7b) (LI; ISHIDA, 2003).

Figura 7 - Ilustração de um nanocompósito intercalado e esfoliado.

Fonte: Adaptada de ALEXANDRE, M., e P. DUBOIS. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering. p. 1-63. 2000

Quando o polímero é incapaz de intercalar entre as camadas 2:1 ou 1:1 do argilomineral, há a formação de um compósito pela separação entre a fase polimérica e a argila organofílica (Figura 7c). Esse compósito, também chamado de microcompósito, apresenta as mesmas propriedades de compósitos tradicionais ou convencionais, carregados, por exemplo, com talco ou caulim. Assim, estes materiais não são considerados nanocompósitos.

A esfoliação ou delaminação das argilas é de especial interesse, pois maximiza as interações polímero-argila, tornando toda a superfície das camadas disponíveis para o polímero. Isto conduz a alterações mais significativas nas propriedades químicas e físicas.

Contudo, a completa esfoliação das argilas é difícil ser atingida, com poucas exceções, a maioria dos nanocompósitos polímero-argila descritos na literatura foram considerados como sendo intercalados ou uma mistura de nanoestruturas intercalada-esfoliada (CHIN et al., 2001). Isto ocorre devido ao fato dos silicatos em camadas serem altamente anisotrópicos, com dimensões laterais variando de 100 a 1000 nm, e mesmo quando separadas por grandes distâncias (ou seja, quando delaminada) esta pode não estar colocada completamente aleatória na matriz polimérica. Assim, pode-se esperar que haja domínios nestes materiais onde as camadas de silicato são orientadas em alguma direção preferencial. Estes domínios se tornam mais definidos com teores mais elevados de silicato, em que a distância média geométrica entre as camadas torna-se menor do que as dimensões laterais das camadas de silicato, forçando assim uma orientação preferencial entre as camadas (KRISHNAMOORTI; GIANNELIS, 1997).

Determinados estudos que tem descrito a total exfoliação da argila nos nanocompósitos por polimerização *in situ*, tem feito uso de sonicação no processo de dispersão da argila no monômero. ZENG e LEE obtiveram nanocompósitos com estrutura esfoliada com a mistura monômero/argila sendo sonicados por algumas horas antes da adição do iniciador (ZENG; LEE, 2001). A mesma metodologia de dispersão de argila foi utilizada por LIE, ZHANG e PAN para a preparação de compósitos de PMMA-caulinita (LIE; ZHANG; PAN, 2008) e por QU et al. para a preparação de nanocompósitos de PMMA-Montmorilonita (QU et al., 2005).

Atualmente, dentre os métodos de preparação dos nanocompósitos três destacam-se: a intercalação do polímero pelo método em solução; a intercalação do polímero por fusão (*melt method*) e a polimerização *in situ*.

A intercalação de um polímero a partir de uma solução é um processo de duas fases na qual o polímero substitui um adequado, previamente intercalados, solvente. Essa substituição exige uma variação negativa na energia livre de Gibbs. Acredita-se que a diminuição nessa entropia, devido ao confinamento do polímero, é compensada por um aumento devido à dessorção de moléculas de solvente intercaladas. Isto é, a entropia obtida pela dessorção das moléculas de solvente é a força motriz para a intercalação de polímeros a partir de uma solução. Este método muito empregado para polímeros solúveis em água. (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008)

A intercalação do polímero por fusão (*melt method*) consiste em misturar o silicato em camadas, com a matriz de polímero no estado fundido. Sob tais condições, as superfícies das camadas são suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, o polímero pode penetrar no espaço interlamelar de modo a formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Entretanto este método de intercalação do polímero no estado fundido pode envolver problemas de degradação do polímero uma vez que, para a preparação de nanocompósitos polímero argila, uma certa temperatura é necessária para o processamento. Além disso, a degradação da matriz polimérica com a elevação da temperatura pode levar a decomposição térmica dos agentes orgânicos modificadores presentes na argila. (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

O terceiro método para a preparação de nanocompósitos é a polimerização *in situ*. Nesta técnica, a argila organofílica está inchada pelo monômero líquido ou solução contendo o monômero. Há uma migração do monômero para as galerias do silicato em camadas, de modo que a reação de polimerização pode ocorrer entre as lamelas. Este tipo de reação pode ser iniciada por calor ou radiação, por meio da difusão de um iniciador ou catalisador através de troca catiônica no interior da intercâmara. A polimerização produz polímeros de cadeia longa, nas galerias de argila. Em condições em que as taxas de polimerização são adequadamente equilibradas, as camadas da argila são delaminadas e o material resultante possui uma estrutura desordenada (Figura 8).

Figura 8 - Representação para obtenção de um nanocompósito esfoliado por polimerização *in situ*.

Fonte: Adaptada de MIGNONI, M. L. Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila. 2008. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

Nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)(PMMA) sintetizados por polimerização *in situ*, principalmente polimerização iniciada termicamente, vem sendo investigados por vários autores (LERARI et al., 2010; ACHILIAS; SIAFAKA; NIKOLAIDIS 2012; TSAI et al., 2009; MENEGHETTI; QUTUBUDDIN 2006) devido às propriedades do PMMA. O poli(metacrilato de metila) tem grande importância industrial devido à sua alta transparência óptica, elevada resistência mecânica, resistividade superficial e custo relativamente baixo. As aplicações do PMMA abrangem desde a indústria aérea, com vidros de aeronaves, até sua incorporação em resinas odontológicas em consequência de não ser tóxico. O PMMA tem sido modificado com a adição de cargas inorgânicas em escala nano ou micro, com a intensão principal de melhorar as propriedades mecânicas e reduzir a permeabilidade a gás preservando a as propriedades óticas (UNNIKRISHNAN et al., 2011; LERARI et al., 2010)

1.4 Polimerização radicalar

Grande parte dos atuais processos industriais para a produção de polímeros empregam métodos de polimerização radicalar iniciados termicamente. Juntamente com os monômeros, são adicionados compostos iniciadores (azo-compostos e peróxidos) responsáveis pela formação de radicais livres que desencadeiam a reação no início do crescimento das cadeias poliméricas (GEHLEN et al., 1998).

A polimerização radicalar se processa em três etapas: *iniciação*, no qual se criam as espécies ativas às quais se unirão posteriormente a outras unidades do monômero na etapa de *propagação*, e o processo de *terminação*, no qual ocorre a reação entre espécies ativas combinando-se ou desproporcionando-se (ODIAN, 1981).

O processo de *iniciação* envolve duas etapas, a primeira é a decomposição da molécula do iniciador I para produzir um par de radicais $R^{\bullet}(1)$. Usualmente ocorre a dissociação homolítica de um iniciador. O radical $R^{\bullet}$ se adiciona a uma molécula de monômero $M^{\bullet}$, e produz um radical de cadeia $M_1^{\bullet}(2)$.

A etapa de *propagação* consiste no crescimento das moléculas de polímero através de sucessivas adições de monômero ao radical $M_1^{\bullet}$. Cada adição gera um novo radical (macro radical) que tem a mesma identidade do anterior, exceto que este será mais longo em uma unidade monomérica, como mostrado nas Equações 03 a 05.

no qual k_p é a constante de velocidade de propagação

A *terminação* é caracterizada pelo final do crescimento da cadeia de polímero, com o desaparecimento do radical o qual pode se combinar com outro radical (6a) ou pode sofrer desproporcionamento com outro centro radicalar (7a), como mostrado no Esquema 3.

ou simplificadamente representado pelas equação 6b e 7b:

no qual k_{tc} e k_{td} são as constantes de velocidade para a terminação por recombinação e desproporcionamento, respectivamente.

O monômero é consumido na reação de iniciação, assim como na reação de propagação. A velocidade de consumo do monômero, que é sinônimo da velocidade de polimerização, pode ser dada pela Equação 8.

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = R_i + R_p \quad \text{Equação 8}$$

em que R_i e R_p são as velocidades de iniciação e de propagação. Contudo, o número de moléculas reagindo na etapa de iniciação é muito menor que na propagação. Podendo-se assim, fazer uma aproximação onde a velocidade de polimerização é dada simplesmente pela velocidade de propagação (Equação 9).

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad \text{Equação 9}$$

A velocidade de propagação, e consequentemente, a velocidade de polimerização são a soma de muitos processos individuais de propagação. Como as constantes de velocidade para todos os passos de propagação são praticamente iguais, pode-se, portanto, expressar a velocidade de polimerização por:

$$R_p = k_p [M^*][M] \quad \text{Equação 10}$$

no qual $[M]$ é a concentração de monômero e $[M^*]$ é a concentração total de todos os macros radicais.

A Equação 10 é pouco usada para expressar a velocidade de polimerização, pois contém termos de concentração de radicais. Como a concentração de radicais é muito baixa (aproximadamente 10^{-8} M) e difícil de ser medida, é desejável que sejam eliminados da equação. Sendo assim, pela teoria do estado estacionário, assume-se que a concentração dos radicais aumenta inicialmente, mas também, instantaneamente, alcança um valor estacionário constante. A velocidade de mudança da concentração de radicais quase chega a zero durante a polimerização. Isso é equivalente a dizer que a velocidade de iniciação R_i e de terminação R_t dos radicais são iguais:

$$R_i = 2k_t [M^*]^2 \quad \text{Equação 11}$$

Não há uma especificação prévia se a terminação ocorrerá por recombinação ou por desproporcionamento, pois ambos seguem a mesma expressão cinética. Rearranjando a Equação 11:

$$[M^*] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 12}$$

e substituindo na Equação 10

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 13}$$

para a velocidade de polimerização. Isso mostra que dobrando a velocidade de iniciação, a velocidade de polimerização não é dobrada, mas aumenta em um fator $\sqrt{2}$. Esse comportamento é consequência da reação de terminação bimolecular entre radicais.

1.5 Polimerização fotoiniciada

Nas ultimas décadas a polimerização radicalar iniciada termicamente, como citado anteriormente, tem sido tema de inúmeras pesquisas, devido à sua importância na fabricação de novos materiais. Embora este tipo de polimerização seja muito empregada na indústria de polímeros, muitos dos avanços tecnológicos, tais como a fabricação de componentes microeletrônicos, teriam sido impossíveis sem as técnicas de fotopolimerização. Muitas das aplicações da fotopolimerização requerem que a polimerização ocorra em regiões específicas e bem localizadas. Estas condições não podem ser obtidas usando métodos habituais de polimerização térmica.

Suprindo essas limitações, a polimerização fotoiniciada surgiu como alternativa e rota de produção nas mais diversificadas e modernas áreas industriais. As aplicações atuais da polimerização fotoiniciada por luz visível abrangem os domínios convencionais e de alta tecnologia, tais como adesivos dentários, tintas de revestimentos pigmentadas, impressão têxtil, registros holográficos, entre outros, o que levou ao desenvolvimento de novos sistemas foto-iniciadores (RODRIGUES; NEUMANN, 2003).

No processo de polimerização fotoiniciada, a luz é a responsável por iniciar o processo que pode ser executado a temperatura ambiente, diferentemente dos métodos térmicos de iniciação. O papel desempenhado pela luz na fotopolimerização esta restrita a primeira etapa, isto é, a absorção e geração de espécies que irão iniciar, embora esta de nome a todo o processo.

Um fotoiniciador ou um sistema fotoiniciador são definidos como uma molécula ou combinações de moléculas que, mediante a absorção de luz, iniciam a polimerização (MONROE e WEED, 1993). Em outras palavras, a radiação eletromagnética conduz uma espécie (fotoiniciador) ao estado excitado, a partir do seu estado fundamental, formando espécies reativas que iniciarão a polimerização. Assim, apesar do seu menor volume em uma formulação polimerizável, um fotoiniciador desempenha um papel importante no processo.

Os processos de iniciação fotoquímica são divididos em duas categorias, unimolecular (tipo I) ou bimolecular (tipo II), dependendo da espécie iniciadora em solução.

No processo unimolecular, a produção de radicais livres ocorre a partir da quebra homolítica/heterolítica do iniciador fotoquímico, de forma direta. Grande parte dos fotoiniciadores tipo I são compostos aromáticos carbonílicos com substituição apropriada, tais como a benzoína e seus derivados, benzil acetais, acetofenonas, que mediante absorção de luz, todos espontaneamente submetem-se a α -clivagem, gerando radicais livres.

Os processos bimoleculares são mais complexos. Neste tipo de processo ocorre a excitação eletrônica do iniciador; cuja espécie excitada reage com outro componente do meio reacional chamado de co-iniciador, e leva à produção de radicais livres que desencadeiam a polimerização. As reações bimoleculares são mais complexas e dependem de fatores termodinâmicos e cinéticos, bem como da natureza química dos compostos envolvidos.

Como exemplo de iniciadores fotoquímicos bimoleculares destacam-se os corantes orgânicos, devido aos seus elevados coeficientes de extinção molar ($> 20.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e pela facilidade de serem reduzidos ou oxidados pelo co-iniciador quando estão em seus estados eletronicamente excitados. Para o caso dos corantes:

em que D e D* correspondem ao corante nos estados fundamental e excitado respectivamente, e Coln é o co-iniciador. Assim, a velocidade de polimerização depende da eficiência de formação de radicais livres dos estados excitados do fotoiniciador. Esta eficiência, denominada de η , que se assemelha ao rendimento quântico de radicais livres, é função de todos os processos elementares envolvidos nas reações 14 e 15 de forma que a velocidade de polimerização fotoiniciada pode ser obtida a partir de:

$$v_p = k_p \left(\frac{I_a \eta}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad \text{Equação 16}$$

Nesta equação, a intensidade de luz (I_a), está relacionada com a absorbância do sistema e a intensidade de luz incidente (I_0), através da equação:

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-Abs}) \quad \text{Equação 17}$$

Como a iniciação baseia-se numa reação bimolecular, a geração de radicais livres a partir de foto-iniciadores do tipo II torna-se mais lenta do que a geração de radicais livres por fotoiniciadores tipo I. Estes sistemas são, portanto, mais sensíveis a supressão de estados excitados triplete dos fotoiniciadores, os quais são os precursores reativos das alterações químicas induzidas pela luz nos compostos carbonílicos.

O estado excitado triplete do fotoiniciador pode ser desativado por vários processos, entre eles a supressão por oxigênio. O oxigênio atua como inibidor da fotopolimerização radicalar por supressão do estado siglete e triplete do fotoiniciador, bem como por reações com os radicais. A presença de oxigênio e radicais livres pode formar radicais peróxidos que competem com a reação de adição.

Para a polimerização ser eficiente, a reação bimolecular tem de competir com as reações secundárias, tais como supressão não reativo (através de transferência de energia) do fotoiniciador excitado pelo monômero ou oxigênio. Desta forma, a seleção de um co-iniciador, que reage rapidamente com o fotoiniciador eletronicamente excitado para produzir radicais livres é, sem dúvida, de grande importância. Entre os co-iniciadores mais utilizados estão as aminas que são mais

reativos do que os co-iniciadores de álcoois ou éteres, apresentando vantagem por reagir tanto com os estados excitados singlete como tripletes $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, onde o mecanismo de atuação ocorre por formação de exciplexo.

Entre fotoiniciadores do tipo II, os derivados de tioxantona, conjuntamente com aminas terciárias tem sido utilizadas satisfatoriamente como sistemas fotoiniciadores eficientes, com características de absorção que se comparam com benzofenonas (YAGCI, JOCKUSCH e TURRO, 2010).

Uma aplicação atraente da polimerização fotoiniciada esta na preparação de nanocompósitos polímero-argila. Esta rota fotoquímica pode permitir que as moléculas de polímeros crescessem no interior das galerias de argila sobre irradiação e, conseqüentemente, formarem ligações covalentes entre as fases orgânicas e inorgânicas (AKAT et al., 2008). Estudos onde a ligação de um fotoiniciador (NESE et al., 2006) ou sítios monoméricos (ORAL et al., 2009) nas camadas de argila com a subsequente fotopolimerização dos monômeros imersos, tem levando à formação de nanocompósitos polímero argila homogêneos.

A polimerização fotoiniciada por radicais livres foi utilizada por ORAL et al. na preparação de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)/Montmorilonita em diferentes proporções, obtendo um nanocompósito com estrutura esfoliada/intercalada. Os nanocompósitos obtidos mostraram uma maior estabilidade térmica quando comparados ao polímero puro, mostrando que a polimerização *in situ* fotoiniciada é um excelente caminho para a preparação de nanocompósitos polímero/argila (ORAL et al., 2009). TAN et al. obtiveram um elevado grau de conversão de acrilato com uma pequena quantidade de Montmorilonita modificada com fotoiniciador através da troca de cátions pelo processo sol-gel. A argila esfoliada estava dispersa na matriz orgânica sob a forma de multicamadas paralelas (TAN et al., 2008).

BATISTA et al. utilizou a polimerização fotoiniciada na preparação de nanocompósitos de laponita/poliestirenosulfonato. A reação foi iniciada pelo corante safranina. A presença de mineral aumentou o grau conversão de polimerização, o que sugeriu que a interação entre as moléculas de corante e superfície mineral de argila promove o crescimento da cadeia de polímero em torno das partículas de mineral de argila (BATISTA et al., 2011).

1.6 Previsão de dissolução do PMMA

A solubilidade dos polímeros em determinados solventes podem acarretar mudanças significativas na cinética de polimerização e nas propriedades finais do polímero obtido.

Em polimerizações via radicais livres as interações polares entre as moléculas de monômero e solvente durante as reações de propagação podem afetar as razões de reatividade. Quando as interações do tipo polar são importantes na estrutura de transição da reação de propagação, a polaridade do solvente pode afetar a taxa de propagação, a seletividade do radical e a reatividade dos radicais.

Dentre os métodos propostos para a determinação das razões de reatividade em sistemas de polimerização, os métodos de previsão de dissolução dos polímeros em determinado solventes fornecem um indício de qual o melhor solvente para a preparação de um determinado material. Os dois métodos mais utilizados para esta prevenção são o de Hansen e o da energia livre de Gibbs.

1.6.1 Método tridimensional de Hansen

A dissolução de um polímero num determinado solvente pode ser prevista pelo método desenvolvido por Hansen que consiste em uma esfera com centro em δ_d , δ_p e δ_h (parâmetros de solubilidade do polímero em questão, ou seja, do soluto, e neste caso em particular do PMMA) num sistema tridimensional tal como apresentado na Figura 9, onde δ_d (MPa^{1/2}) é o parâmetro de dispersão; δ_p (MPa^{1/2}) parâmetro polar e δ_h (MPa^{1/2}) parâmetro de ligações por ponte de hidrogênio (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003)

Figura 9 - Esquema da esfera de solubilidade no sistema tridimensional de Hansen

Fonte: Adaptada de MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. v. 28, p. 1223–1270, 2003

O raio da esfera R_o , que para o PMMA é cerca de 8,6 MPa (BENLIKAYA e ALKAN, 2011), é denominado raio de interação. O limite da esfera é definido de maneira a que os “bons” solvente estejam a uma distancia R_a (também conhecida como distancia do parâmetro de solubilidade) do centro da esfera, tal que $R_a < R_o$. Esta distancia (R_a) é calculada pela expressão:

$$R_a^2 = 4(\delta_{D,p} - \delta_{D,s})^2 + (\delta_{P,p} - \delta_{P,s})^2 + (\delta_{H,p} - \delta_{H,s})^2 \quad \text{Equação 18}$$

no qual, $\delta_{D,p}$, $\delta_{P,p}$ e $\delta_{H,p}$ representam os parâmetros de solubilidade de Hansen do polímero e $\delta_{D,s}$, $\delta_{P,s}$ e $\delta_{H,s}$ os parâmetros de solubilidade de Hansen do solvente.

A qualidade de um determinado solvente pode ser convenientemente visualizada pelo valor da diferença relativa de energia (DRE) definido como:

$$DRE = \frac{R_a}{R_0} \quad \text{Equação 19}$$

Se DRE for igual a 0 quer dizer que não existe diferença de energia entre o polímero e o solvente. De modo geral, valores de DRE inferiores a 1 indicam grande afinidade. DRE igual a 1 representa a condição limite, e valores progressivamente maiores 1 implicam uma diminuição progressiva da afinidade.

1.6.2 Previsão da dissolução do PMMA a partir da energia livre de Gibbs

A solubilidade de um polímero num determinado solvente pode ser prevista através da energia livre de Gibbs de mistura, que é dada pela expressão:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 20}$$

em que, ΔG_m (kJ mol⁻¹) representa a variação da energia livre de Gibbs de mistura, ΔH_m (kJ mol⁻¹) a variação de entalpia de mistura, T (°K) é a temperatura e ΔS_m (kJ mol⁻¹) a variação da entropia de mistura.

Um valor negativo de ΔG_m significa que a mistura ou dissolução de um dado material polimérico ocorrerá espontaneamente. De outro modo o resultado é uma mistura de duas ou mais fases.

A dissolução de polímeros está quase sempre associada a pequenas variações de entropia (de sinal sempre positivo), assim, para uma dada temperatura o termo ΔH_m é o fator crucial na definição do sinal de ΔG_m . Pela teoria de Hildebrand a entalpia da mistura pode ser descrita em termos de parâmetros de solubilidade pela expressão (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003)

$$\frac{\Delta H_m}{V} = (\delta_p - \delta_s)^2 \Phi_p \Phi_s \quad \text{Equação 21}$$

no qual, δ_i (MPa^{1/2}) representa o parâmetro de solubilidade de Hildebrand do componente i, V (m³ mol⁻¹) o volume molar da mistura e Φ_i fração molar do componente i.

Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand podem obtidos da literatura, ou alternativamente podem ser determinados a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen pela seguinte expressão:

$$\delta_t = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad \text{Equação 22}$$

Para que ΔG_m tome um valor negativo, e consequentemente o polímero se dissolva espontaneamente, o valor de ΔH_m deve ser menor do que o termo da entropia na expressão 20, isto se consegue quando para uma dada composição da mistura, a diferença entre parâmetros de solubilidade das substâncias envolvidas for diminuta.

Na Tabela 1 apresenta-se o resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em diferentes solventes orgânicos através dos métodos anteriormente mencionados.

Tabela 1 - Resultados da previsão da solubilidade do PMMA em diferentes solventes

Solventes estudados	Método da energia de Gibbs	Método de Hansen	
	$(\delta_p - \delta_s)^2 (\text{MPa})$	$R_a (\text{MPa}^{1/2})$	DRE
Acetonitrila	3,106	10,088	1,173
Etanol	14,918	13,261	1,542

O termo $(\delta_p - \delta_s)^2$ na Tabela 1 é um indicativo da espontaneidade do processo, o DRE tal como se viu anteriormente representa a afinidade entre o polímero e solvente. Uma análise dos valores apresentados na Tabela 1 permite prever que a acetonitrila constituiu em um melhor solvente para o PMMA, ao passo que o etanol apresentou menor afinidade.

1.7 Degradação foto-oxidativa

O termo degradação pode ser definido como qualquer mudança nas propriedades físicas de um sistema polimérico ou como uma série de reações químicas que envolvem rupturas de ligações da cadeia principal da macromolécula e formação de outras ligações durante este processo (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). Os polímeros podem ser degradados por diversas influências ambientais como temperatura, umidade, luz, entre outras. Grande parte dos polímeros é estável a longos períodos na ausência de luz, ou seja, a luz acelera a velocidade de degradação (PANDEY et al., 2005).

As energias de ligação C–C e C–H são aproximadamente 420 e 340 kJ mol⁻¹, respectivamente, e podem ser menores quando adjacentes a estruturas aromáticas ou insaturadas. A energia da radiação, dependendo do comprimento de onda, pode ser suficiente para quebrar ligações químicas e gerar radicais que iniciem o processo de degradação. A presença de grupos carbonílicos ou impurezas (traços de metais, corantes, hidroperóxidos, entre outras), que podem ser introduzidos durante os processos de síntese dos polímeros, promovem a absorção da luz para iniciar reações de fotodegradação (GRASSIE; SCOTT, 1985).

Sendo assim, a degradação foto-oxidativa de materiais poliméricos é o processo no qual ocorrem transformações físicas e químicas no material de interesse decorrentes da ação da energia Ultra-violeta (UV) ou Visível do espectro eletromagnético. Estes processos ocasionam a ruptura total ou parcial das cadeias poliméricas, fazendo com que haja uma diminuindo nas massas molares dos materiais em questão.

Esta oxidação ocorre em três etapas, sendo elas iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação um fator externo, neste caso a luz, é responsável por fornecer energia para romper uma ligação específica entre átomos pertencentes ao polímero. Esta clivagem é responsável pela formação de espécies reativas, os radicais livres, que darão continuidade no processo de degradação, originando a etapa de propagação do processo até este atingir o seu término.

Na iniciação, a luz UV é absorvida pelos grupos cromóforos do polímero (P), produzindo um estado excitado altamente energético (P^{*}) o qual sofre cisão homolítica de ligações gerando assim os radicais livres (P[•]) (Equação 23) (RANBY; RABEK, 1975).

As Equações 19a - 19d contém as reações representativas da etapa de propagação da degradação foto-oxidativa. A reação (24a) é chamada de auto-oxidação, em que os macrorradicais formados na etapa de iniciação reagem com O_2 formando radicais alquilperoxila. Este radical pode reagir com outra cadeia polimérica e pela abstração de hidrogênio forma hidroperóxidos (POOH) e uma novo macrorradical alquila (24b). Como a energia da ligação O–O do hidroperóxido é muito baixa esta pode sofrer quebra homolítica pelo efeito da luz, gerando dois novos radicais, alcóxi ($\text{PO}^{\bullet}$) e hidroxil ($\text{HO}^{\bullet}$) que são potenciais sequestradores de átomos de hidrogênio das cadeias poliméricas, podendo assim formar um novo macrorradical alquila e uma molécula de água (24c) (24d). Essa sequência de fenômenos atribui um caráter autocatalítico para o processo de fotodegradação oxidativa.

A etapa de terminação do processo de foto-oxidação ocorre quando há uma combinação de dois radicais livres ou de dois radicais peroxilas. A etapa de terminação pode também acontecer através de desproporcionamento, como a reação de dois macrorradicais alquila, formando polímeros de maior massa molar (Equação 25).

Equação 25

Em polímeros que possuem grupos carbonila, podem-se citar dois tipos principais de reações fotoquímicas que estes podem sofrer: Norrish tipo I e tipo II. Estas reações podem ocorrer em cadeias laterais e ou substituintes (Figura 9A) ou em grupos carbonila presentes na cadeia polimérica principal (Figura 9B)

Figura 10: Reação Norrish tipo I e II em grupos carbonila em cadeias laterais (A) e Reação Norrish tipo I e II em grupos carbonila na cadeia principal (B).

Fonte: DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2008.

A reação Norrish tipo I, em ambos os mecanismos mostrados nas figuras levará a formação de radicais livres. Na presença de oxigênio esses radicais livres

iniciarão a reação oxidativa em cadeia. Para as reações Norrish tipo II, onde ocorre a formação de uma ligação dupla $C=C$ na extremidade da cadeia, também será favorecida a reação de oxidação ou cisão- β .

Em algumas aplicações é desejável que o material polimérico degrade rapidamente, entretanto, em outros casos a fotodegradação rápida pode ser um inconveniente. A adição de argila nessas matrizes poliméricas proporcionam excelentes propriedades mecânicas, térmicas entre outras, como já citado. Apesar disso, pouco se sabe sobre o comportamento desses materiais quando expostos a radiação UV (MORLAT-THERIAS et al., 2005).

Tem sido mencionado que a presença da argila é um parâmetro chave para a aceleração da degradação em certas matrizes poliméricas, e que muitas vezes os microcompósitos convencionais com argila apresentam velocidades de oxidação similares as velocidades dos materiais nanocompósitos (KANDILIOTI et al., 2006).

A degradação foto-oxidativa de nanocompósitos de polipropileno/Montmorilonita foi estudada por TIDJANI e WILKIE. A presença da argila foi ineficaz para retardar a foto-oxidação. Como efeito da argila, os nanocompósitos degradaram mais rapidamente que o polipropileno puro (TIDJANI; WILKIE, 2001). QIN, ZHAO, et al. também observaram no estudo da foto-oxidação de polietileno e nanocompósitos de polietileno/Montmorilonita que o processo de degradação é maior para os nanocompósitos (QIN et al., 2003).

A adição de argila em matrizes de policarbonatos que foram exposto a radiação UV promoveram um aumento na cisão de cadeias. Além disso, a cisão de carbonatos produz amarelamento do policarbonato que restringe a sua aplicabilidade onde a clareza óptica é exigida (PANDEY et al., 2005). REMILI et al. também verificaram uma aceleração da foto-oxidação com aumento da cisão de cadeias com a presença de Montmorilonita durante de nanocompósitos de poliestireno/argila, bem como a formação de produtos de baixa massa molar provenientes dessa cisão (REMILI et al., 2009).

Estudos do efeito da radiação UV nas propriedades do compósito de PVA/MMT (poli álcool vinílico/ Montmorilonita) mostram, através de cromatografia por exclusão de tamanho, que a presença da MMT no PVA teve pouca influência na sobre a degradação foto-oxidativa do PVA. Também se observou que a reticulação foi menor no PVA (KACZMAREK; PODGÓRSKI, 2007).

MORLAT-THERIAS, et al. atribuíram a inexistência de influência da argila sobre a taxa de oxidação da matriz polimérica de polietileno-propileno-dieno ao fato da argila utilizada na preparação dos nanocompósitos ser de origem sintética, sendo assim privada de íons ferro (MORLAT-THERIAS et al., 2005).

Por outro lado, OLIVEIRA, et al. 2008 estudaram a fotoestabilidade de nanocompósitos de poliestireno (PS)/argilas. A adição da argila aumentou a fotoestabilidade de todos os compósitos (OLIVEIRA et al., 2008).

Recentemente a foto-oxidação de compósitos de poli(óxido de etileno)/Montmorilonita foi estudada por LOMBARDO, et al. A degradação foto-oxidativa nos compósitos foi muito mais lenta, onde a argila diminuiu a quebra da cadeia principal da matriz polimérica e como consequência levou uma diminuição na polidispersidade com o aumento do tempo de exposição a radiação UV (LOMBARDO et al., 2012).

1.8 Propriedades térmicas e mecânicas

Como citando anteriormente muitos trabalhos tem investigado as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos polímero-argila.

Lerari et al. investigaram a estabilidade térmica dos nanocompósitos PMMA com 3% em massa de argila organofílica Montmorilonita. Os resultados mostraram que a argila organofílica estabilizou significativamente a degradação térmica da matriz de PMMA quando comparado ao PMMA puro (LERARI et al., 2010). Estes resultados são semelhantes aos descritos por Meneghetti e Qutubuddin para os nanocompósitos de PMMA com 10% de MMT-C18 organofílica (MENEGETTI; QUTUBUDDIN, 2006).

SAHOO e SAMAL estudaram a degradação térmica do PMMA com diferentes quantidades de Montmorilonita com variação de 2,5-15% em massa de Montmorilonita. De acordo com os resultados do início da degradação térmica dos nanocompósitos PMMA/MMT é menor quando se aumenta o teor de argila (SAHOO; SAMAL, 2007).

UNNIKRISHNAN estudou a influência de diferentes argilas organofílicas nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de PMMA/argila. A incorporação da argila na matriz polimérica aumentou a estabilidade térmica e

resistência mecânica com o aumento da concentração de argilas organofílicas. Ouve um considerável aumento nos valores de transição vítrea com esta incorporação (UNNIKRISHNAN et al., 2011). LI et al. também estudaram a estabilidade térmica e mecânica e observaram uma melhora nestas propriedades dos nanocompósitos polímero-argila, comparados a apenas o PMMA (LI et al., 2003).

Outros estudos similares foram relatados na literatura (QU et al., 2005; DHIBAR, KAR; KHATUA, 2012; XIE et al., 2003; SOMEYA; SHIBATA, 2005; AKAT et al., 2008; TSAI et al., 2009; LIE; ZHANG; PAN, 2008).

2. Objetivos

O presente trabalho possui como objetivo principal a preparação de nanocompósitos polímero-argila formados por poli(metacrilato de metila) e argila Montmorilonita e a avaliação da velocidade de polimerização fotoiniciada para a formação destes nanocompósitos. Bem como foi estudada a influência da argila na degradação foto-oxidativas da matriz polimérica ao expor estes materiais a radiação UV.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Preparar argilas modificadas com diferentes sais de alquilamônio com cadeias carbônicas de diferentes tamanhos.
- Preparar nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)/ argilas modificadas por polimerização *in situ*, utilizando-se o sistema fotoiniciador Tioxantona/ Etil-4-dimetilamino benzoato;
- Determinar as massas moleculares dos polímeros puros e das matrizes poliméricas dos nanocompósitos;
- Avaliar os efeitos provocados pela concentração de argila, tipo de argila e solvente na velocidade de polimerização fotoiniciada através da técnica de dilatometria;
- Verificar a influência das argilas modificadas nas propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósitos;
- Investigar o efeito da concentração de argila, tipo de argila e solvente na cinética de degradação foto-oxidativa dos nanocompósitos de PMMA/argilas modificadas.

3 Parte experimental

3.1 Reagentes utilizados

A Tabela 2 apresenta os principais reagentes utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

Tabela 2: Reagentes utilizados

Reagente	Estrutura	MM (g mol ⁻¹)	Procedência
Metacrilato de metila		100,12	Sigma Aldrich
Tioxantona		212,24	Fluka
Etil-4-dimetilamino benzoato (EDB)		193,25	Sigma Aldrich
Montmorilonita SWy-1	-	-	Source Clays
Brometo de octiltrimetilamônio		252,24	Fluka
Brometo de hexiltrimetilamonio		364,50	Sigma Aldrich

Outros:

- Etanol (HPLC , Tedia)
- Acetonitrila (HPLC , Tedia)
- Metanol (HPLC ,Baker)
- Clorofórmio (HPLC ,Baker)
- Tetraidrofurano. (HPLC , Tedia)
- NaOH (Mallickrodt)
- CaCl₂ (P.A., Nuclear)

3.2 Purificação de Argilas

Para a purificação da argila SWy-1; 30,00 g da mesma foi dispersa em 1,5 L de água destilada sob agitação constante durante 2h. Adicionou-se HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) até o pH 3,5. Após 20 min de agitação, a solução foi centrifugada por 30 min com velocidade de 12.000 rpm. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes. A argila então foi ressuspensa em 1,5 L de água destilada e seu pH foi ajustado ao valor 8 fazendo-se uso de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A solução ficou em repouso por 12 h. O sobrenadante foi sifonado e armazenado em um bquer. O sedimento foi suspenso novamente em 3 L de água destilada a pH 8. Repetiu-se este procedimento até que o sobrenadante encontrou-se translucido, sem material em suspensão. Acidificou-se o sobrenadante até pH 3,5 e adicionou-se uma solução saturada de Cloreto de sódio, deixando a solução em repouso por 12 h. Após total floculação, o sobrenadante foi rejeitado e a argila dialisada em água deionizada até o teste negativo para íons cloreto com nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A argila purificada foi então seca por liofilização (GESSNER e NEUMANN, 1994).

3.3 Modificação da SWy-1/ Na^+

As argilas organofílicas foram preparadas pela reação de troca entre o cátion sódio da SWy-1/ Na^+ e os agente modificadores C8 e C16. Assim, dispersou-se 1 g de argila em 1,8 L de água destilada por 10 min sob agitação constante e 200 mL de uma solução saturada ($2,5 \text{ g L}^{-1}$) de C8 ou C16 foi adicionada a suspensão aquosa. Esta solução saturada foi adicionada vagarosamente por cerca de 4 h, com o auxílio de uma bureta, à suspensão de argila, sob agitação vigorosa e constante. Após o término da adição, a suspensão permaneceu sob agitação por mais 3 h, seguido de um repouso de 24 h. Posteriormente a suspensão, encontrava-se completamente floculada, sendo então filtrada a vácuo, lavada com água destilada e seca por liofilização (NEUMANN, OLIVEIRA e CIONE, 2002).

3.4 Polimerização fotoiniciada

A argila organofílica foi inicialmente suspensa em acetonitrila ou etanol sob agitação magnética por uma noite à temperatura ambiente. Foram adicionados o monômero metacrilato de metila ($2,4 \text{ mol L}^{-1}$), Tioxantona ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e a EDB ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), às dispersões de argila (1,0; 3,0 e 5,0 % m/m), deixando o sistema sob agitação por 1h em atmosfera de nitrogênio. As soluções foram irradiadas usando quatro lâmpadas Phillips Daylight de 100 W cada, à temperatura ambiente por um período de 4 h. O polímero puro e os nanocompósitos foram precipitados com metanol e secos a temperatura ambiente. Foram preparados filmes destes materiais, preparando-se soluções de 3,5% m/m em clorofórmio e secos a temperatura ambiente em placas de teflon com raio de 3,5 cm.

3.5 Estudo cinético da polimerização fotoiniciada: Fotodilatometria

A velocidade de polimerização pode ser acompanhada experimentalmente por medidas na mudança de alguma propriedade física que difere no monômero e no polímero, como por exemplo, solubilidade, densidade, índice de refração ou absorção espectral. Dentre as técnicas que podem ser utilizadas para acompanhar as cinéticas de polimerização está a dilatometria.

A dilatometria consiste em acompanhar a cinética de polimerização através da medida de variação da altura da solução em um capilar em função do tempo de irradiação.

Para acompanhar a cinética de polimerização fotoiniciada utilizou-se um sistema suportado sobre um banco óptico, que permite a irradiação da solução no dilatômetro simultaneamente à tomada de medida de contração de volume no capilar (Figura 11).

Figura 11 - Esquema do sistema da fotodilatometria. (A) Fonte de tensão; (B) Lâmpada de Hg/Xe; (C) Filtro termotastizado; (D) Lente focalizadora; (E) Monocromador; (F) Dilatômetro; (G) Agitador magnético; (H) Catetômetro; (I) banho termostatzado.

Fonte: Adaptada de RODRIGUES, M. R., e G. M. NEUMANN. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. Polímeros: Ciência e tecnologia, p. 276-286, 2003.

As dimensões do dilatômetro são de 2 cm de diâmetro do cilindro, 0,01 cm de raio do capilar e um volume de 10 mL do cilindro. As irradiações foram realizadas com agitação magnética constante. Para eliminar o oxigênio e os efeitos da temperatura durante a polimerização, os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio e submersas em uma coluna de termostatização. A temperatura manteve-se constante a $25 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. O controle da temperatura é de fundamental importância, para que os parâmetros cinéticos obtidos sejam apenas os produzidos pela polimerização fotoiniciada. Para todas as medidas, o volume da solução utilizado no dilatômetro foi de 10 mL.

As velocidades de polimerização, R_p , foram determinadas utilizando a expressão (RODRIGUES; NEUMANN, 2003):

$$R_p = \frac{\Delta V}{F f t} [M]$$

Equação 26

no qual:

- [M] é a concentração de monômero.
- ΔV é a contração de volume do capilar relacionada com sua área e é determinada através da relação:

$$\Delta V = 2\Delta h \pi r^2 \quad \text{Equação 27}$$

sendo Δh a variação na altura do capilar em um determinado tempo e r o raio do capilar;

- F é a contração total de volume e está relacionada com as densidades do monômero e polímero segundo a expressão:

$$F = \frac{d_p - d_m}{d_p} \quad \text{Equação 28}$$

na qual d_m e d_p são respectivamente, as densidades do monômero e do polímero;

- f é o volume do monômero presente em solução e é determinado pela equação:

$$f = \frac{m_m}{d_m} \quad \text{Equação 29}$$

Sendo m_m e d_m a massa e a densidade do monômero, respectivamente.

3.6 Caracterização dos nanocompósitos

3.6.1 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos PMMA/ argila organofílica foram realizados em difratômetro Rigaku Rotaflex - RU 200B (Radiação de Cu, $\lambda = 0.154$ nm) com 50 kV, 100 mA. O espaçamento basal foi calculado utilizando a Equação de Bragg (CALLISTER JUNIOR, 2008)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Equação 30}$$

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As informações sobre a morfologia dos filmes foram obtidas por Microscopia eletrônica de varredura, fazendo-se uso de um equipamento ZEISS LEO 440 com detector de elétrons secundários OXFORD com energia de 20 keV a magnitude de 3000x. As amostras foram recobertas com 10 nm de ouro em metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 e mantidas em dessecador até o momento da análise.

3.6.3 Claridade Óptica

A claridade óptica, também conhecida como transparência óptica, do sistema polímero/argila é uma indicação da exfoliação/ intercalação da argila. A transparência óptica é avaliada por um estudo espectroscópico na região do visível. Se o material deixa passar toda a radiação, este é considerado transparente. Neste trabalho a claridade óptica foi utilizada para avaliar a retenção da radiação eletromagnética ou a melhora na transparência com a adição das argilas organofílicas montmorilonitas em comparação ao polímero puro. Estas medidas foram obtidas pela técnica de espectroscopia de transmitância na faixa de 400 a 700 nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550.

3.6.4 Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta versátil que pode ser aplicada à determinação de grupos funcionais de um dado material. Um acessório que pode ser utilizado para se obter espectros de IV com maior qualidade é o ATR (Refletância Total Atenuada). O ATR é principalmente utilizado para amostras na forma de filmes, folha plana, líquido ou em solução.

Neste estudo utilizou-se um equipamento Espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Frontier acoplado a um ATR. As medidas foram realizadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} para as argilas e 600 a 1800 cm^{-1} para os nanocompósitos.

3.6.5. Análise termogravimétrica (TG)

A Análise Termogravimétrica é uma técnica de análise que permite estudar as alterações na massa (perda ou ganho) de uma determinada amostra durante o aquecimento controlado. Essas alterações podem ser determinadas em função do tempo ou em função da temperatura.

Os estudos de perda de massa das amostras foram realizados em função da temperatura em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT-Q 600. As análises foram realizadas em suporte de amostra aberto de α -alumina com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 100 mL min^{-1} . O aquecimento foi realizado a partir da temperatura ambiente até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.6.6 Analise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) mede a resposta de um dado material para deformação cíclica em função da temperatura. Resultados de DMA são expressos por três parâmetros principais: i) módulo de armazenamento (E') corresponde a resposta elástica para deformação; ii) módulo de perda (E'') correspondente a resposta plástica para a deformação e iii) $\tan \delta$ que representa a razão E''/E' usado para determinar a ocorrência de transições de mobilidade molecular como a temperatura de transição vítrea (T_g) (OKAMOTO, 2004)

Um analisador dinâmico mecânico Q800 (TA Instruments), foi utilizado neste trabalho para avaliar as propriedades mecânicas do polímero puro e dos nanocompósitos. Utilizou-se um grampo de tensão para filmes. A frequência foi fixada em 1 Hz , com um intervalo de temperatura de $30\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$. A taxa de aquecimento foi de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram obtidas a partir do máximo das curvas de $\tan \delta$.

3.7 Estudo da cinética de fotodegradação

3.7.1 Irradiação dos filmes de PMMA e compósitos

Os filmes foram expostos a luz UV em uma câmara de irradiação contendo 16 lâmpadas UV germicidas (Figura 12), um total de 96 W à 40 °C.

Figura 12 - Vista frontal da câmara de irradiação com as lâmpadas apagadas.

A emissão das lâmpadas foi predominantemente em 254 nm, com uma intensidade de luz de 5700 mW m^{-2} na posição da amostra, as quais foram medidas por um espectroradiômetro SPR-01 Luzchem.

3.7.2 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)

A cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) possibilita a determinação da massa molar média ($\overline{M}_w$), massa molar ponderal média ($\overline{M}_n$), da polidispersidade e do número médio de quebra de cadeia (S) dos polímeros e nanocompósitos.

Na SEC, uma solução com o polímero a ser analisada é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso, que possui uma porosidade com dimensões tais que permitem que as cadeias poliméricas entrem neles, excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nos poros, as

cadeias menores percorrem um caminho maior que as de massa molar maior (Figura 13). Sendo assim, ao final da coluna de separação, cadeias com massa molar maior serão eluídas primeiro, seguidas pelas cadeias menores.

Figura 13 - Mecanismo de separação por SEC.

Fonte: Adaptada de LUCAS, F., B. G. SOARES, e E. MONTEIRO. Caracterização de Polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: e-Papers, 2001.

A massa molar numérica média depende do número de moléculas de polímero presentes na solução, qualquer que seja a estrutura ou tamanho e está representada pela Equação 31.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{Equação 31}$$

Onde $\sum N_i M_i$ é a massa total do sistema polimérico e $\sum N_i$ corresponde ao número total de moléculas do sistema.

A massa molar ponderal média, M_w , representada pela Equação 32 depende do número e da massa de cada molécula presente na solução.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{Equação 32}$$

Neste caso o cálculo da média total depende de cada fração de massa (w_i) das moléculas de uma determinada massa molecular (M_i).

A fotodegradação da matriz polimérica causa cisão das cadeias e consequentemente uma diminuição nos valores de $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$. Desta forma, a cinética de degradação dos nanocompósitos pode ser acompanhada por SEC.

A partir dos valores obtidos das massas moleculares ($\overline{M}_n$) será possível calcular os valores das constantes de degradação foto-oxidativa para avaliar a aceleração da foto-oxidação ou estabilização do material com a incorporação da argila ao polímero utilizando o modelo proposto por MARIMUTHU e MADRAS (Equação 33) (MARIMUTHU e MADRAS, 2007).

$$\frac{\overline{M}_{n0}}{\overline{M}_n} - 1 = k_d \overline{M}_{n0} t \quad \text{Equação 33}$$

Os filmes do polímero e os compósitos, bem como seus correspondentes já degradados tiveram suas massas moleculares e correspondentes distribuições determinadas a partir de análise dos cromatogramas obtidos em um Cromatógrafo Shimadzu modelo LC-20 AD com um detector de índice de refração Shimadzu utilizando coluna Waters Styrogel com recheio de poli(estireno-co-divinilbenzeno). A calibração foi feita usando padrões de poli(metacrilatos de metila) (APSC). Como solução eluente utilizou-se THF com fluxo de 1 mL min⁻¹ a 40 °C.

4 Resultados e Discussão

4.1. Modificação das argilas e caracterização das argilas organofílicas por difração de raios-X (DRX)

As argilas organofílicas foram preparadas pela reação de troca entre o cátion sódio da SWy-1/ Na^+ e os agentes modificadores C8 e C16 conforme descrito na parte experimental item 3.3. A verificação da intercalação dos diferentes surfactantes foi realizada por difração de raios-X.

A difração de raios-X é uma técnica que permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d(001)$, da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. A Figura 14 contém os difratogramas que mostram a variação no espaçamento basal provocado no pela troca de cátions Na^+ pelos sais quaternários de alquilamônio C8 e C16, entre as lamelas da argila.

Figura 14 - Difratogramas para as argila SWy-1 e argilas organofílicas SWy-1-C8 e SWy-1-C16.

A argila SWy-1 exibiu um pico em $2\theta = 7.6^\circ$, que corresponde ao espaçamento interlamelar de 11.6 Å. Para as argilas SWy-1 modificadas, o espaçamento aumentou para 14 Å ($2\theta = 6.3^\circ$) para SWy-1-C8 e 17.6 Å ($2\theta = 5^\circ$) para a SWy-1-C16. O aumento nos valores de $d(001)$ é devido à substituição dos íons Na^+ , originalmente presentes entre as lamelas, por cátions de surfactante.

A preparação do polímero puro e os nanocompósitos para os estudos de fotodegradação, térmicos e mecânicos está descrita na sessão experimental item 3.4.

Uma etapa importante para o estudo de nanocompósitos é a avaliação da estruturação das argilas nesses. Neste sentido, foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X para avaliar se houve ou não intercalação dos polímeros na região interlamelar.

4.1.1 Caracterização dos nanocompósitos preparados via polimerização fotoiniciada *in situ*.

A Figura 15a e 15b, apresentam os difratogramas para os nanocompósitos preparados em etanol e acetonitrila com os diferentes surfactantes. Para os nanocompósitos preparados em etanol contendo 1, 3 e 5% de SWy-1-C8, os picos em aproximadamente $2\theta = 6.2^\circ$ (espaçamento de 14.2 Å) indicam uma estrutura intercalada.

Figura 15 - Difratomogramas para os nanocompósitos A) PMMA/SWy-1-C8 e B) SWy-1-C16

Para os nanocompósitos em acetoneitrila, PMMA/SWy-1-C8 com 1 e 3% não observou-se o pico d(001) da argila modificada, o que pode indicar que estes nanocompósitos apresentaram uma estrutura esfoliada. Para a concentração de 5% os difratogramas mostraram um pequeno pico, o que sugere a presença de estruturas parcialmente intercaladas.

No caso do nanocompósito PMMA /SWy-1-C16 sintetizado em etanol com 1% de argila, não foram observados picos, devido a total expansão das galerias de argila, tornando-se totalmente delaminada. Quando se aumentou a concentração para 3 e 5%, um pequeno pico ($2\theta \sim 6.2^\circ$) foi observado, o que sugere que uma

pequena quantidade de argila organofílica não foi esfoliada. Para PMMA/SWy-1-C16 sintetizados em acetonitrila, um pico de baixa intensidade em $2\theta \sim 6.5$ foi observado para todas as concentrações de argila, mostrando uma coexistência de estruturas esfoliadas com uma pequena parte de estruturas intercaladas.

TSAI et al. também observaram a formação de nanocompósitos com ambas as estruturas esfoliada/intercalada quando a argila modificada é dispersa em PMMA (TSAI et al., 2010). A formação de estruturas parcialmente esfoliadas e parcialmente intercaladas foi relatada por LI et al. na preparação de nanocompósitos de PMMA/MMT por via térmica, apesar da MMT ter sido tratada em ultrassom (LI et al., 2003).

4.2 Caracterização por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia da superfície dos filmes de PMMA e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila.

A Figura 16a e 16b apresentam as micrografias de MEV obtidas para os polímeros puro e para o nanocompósito PMMA/SWy-1-C8 com 5% de argila, ambos sintetizados em etanol. As imagens sugerem que os compósitos são homogêneos, indicando uma eficiente dispersão das argilas nos solventes antes da polimerização. Realizou-se análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para os filmes contendo 1% e 5% de argila SWy-1C8 sintetizados em etanol. Os resultados de EDS mostram que o teor de silício nos nanocompósitos com 5% de argila é 4,2 vezes maior que os nanocompósitos com 1% de argila. O mesmo comportamento foi observado para os filmes preparados com SWy-1-C16 e para os nanocompósitos preparados em acetonitrila.

Desta maneira, pode-se dizer que as partículas de argilas modificadas estão dispersas homogeneamente na matriz de PMMA. De acordo com as imagens de MEV não há a formação de agregados mesmo com concentrações mais elevadas de argila.

Figura 16 - Imagens de MEV do A) PMMA puro e B) PMMA/SWy-1-C8 5% preparados em etanol.

A Figura 17 mostra micrografias obtidas pela superfície de fratura dos filmes. Observar que a morfologia do PMMA puro homogênea. Para o nanocompósito é possível ver uma estrutura laminar, sem a formação de agregados. A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para estimar a espessura dos filmes

obtidos. A espessura dos filmes de PMMA e 5% SWy-1-C8, sintetizados em etanol, foram de 73 e 67 μm , respectivamente.

Figura 17 - Imagens de MEV obtidas da lateral dos filmes A) PMMA puro e B) PMMA/SWy-1-C8 5% preparados em etanol

4.3 Caracterização por Claridade óptica

A Figura 18 apresenta os espectros de transmitância na região do UV-visível (400-700 nm) do PMMA puro e dos compósitos de PMMA/argila (espessura dos filmes) com diferentes conteúdos de argila.

Os compósitos de PMMA/argila apresentam uma ligeira diminuição da transmissão na região do visível com o aumento da concentração de argila. Os nanocompósitos podem ainda manter uma transmissão óptica de cerca de 78%. Para a região do ultra-violeta há um intenso espalhamento e/ou absorção que resulta em valores baixos de transmissão (OKAMOTO, 2004)

Figura 18 - Espectro de UV-visível dos (A) PMMA e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila e (B) PMMA e nanocompósitos sintetizados em etanol

Uma explicação para elevada transparência dos filmes de PMMA/argila poderia ser atribuído aos valores bastante próximos do índice de refração do PMMA

que é 1,49 e o de argila é 1,65. Nesse caso, ambos possuem espalhamentos da mesma ordem. (TSAI et al., 2009)

Outro fator a considerar seria do fato da Montmorilonita apesar de apresentar dimensões nanométricas laterais elas possuem espessuras da ordem de 1 nm. Assim quando uma única lamela esta dispersa numa matriz polimérica irá resultar em um nanocompósito com alta transparência óptica no visível. Em resumo, a obtenção de uma estrutura totalmente esfoliada deveria levar a nanocompósitos opticamente transparente como os polímeros iniciais. (MANIAS et al., 2001)

4.4 Caraterização por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 19 mostra os espectros obtidos para as amostras SWy-1, SWy-1-C8, SWy-1-C16 na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Esta mostra claramente que as posições dos picos nos espectros são muito semelhantes para a argila e as argilas organofílicas.

A Montmorilonita SWy-1 não modificada pode ser caracterizada por uma banda de estiramento do grupo Si–O–Si em 1045 cm^{-1} . Observa-se uma banda de baixa intensidade em 1649 cm^{-1} correspondente a vibração H–O–H, bandas de deformações angulares de OH acima de 3500 cm^{-1} que são atribuídas à fase de vibração de hidroxilas no interior da argila mineral e as bandas em 526 cm^{-1} e 464 cm^{-1} Al–O e Mg–O, respectivamente, que são típicas do material (TSAI et al., 2009)

Figura 19 - Espectros de FTIR para as argilas SWy-1 e argilas modificadas SWy-1-C8 e SWy-1-C16

Nos espectros das argilas organofílicas foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2925 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH₃ e CH₂). Também foram observadas banda na região de 1470 cm^{-1} que corresponde a deformações angulares do grupo metileno indicando que os cátions de amônio octiltrimetilamônio e hexiltrimetilamonio foram intercalados entre as galerias da Montmorilonita. Nenhuma variação significativa foi observada entre os espectros das formas não modificada e modificadas com relação à banda característica da Montmorilonita que aparece na região de 1045 cm^{-1} (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

A Figura 20 mostra os espectros de FTIR dos filmes de PMMA puro e nanocompósitos sintetizados em etanol e acetonitrila. Os espectros foram realizados na faixa de 600 a 1800 cm^{-1} .

O PMMA puro apresenta uma banda intensa em 1726 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico do grupo $\text{C}=\text{O}$ (1). Os picos vibracionais em 1387, 1272 e 987 são atribuídos à deformação $\text{O}-\text{CH}_3$, e estiramento simétrico $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do PMMA (RAJENDRAN; SIVAKUMAR; SUBADEVI, 2004).

A Tabela 3 resume as bandas de absorção e os respectivos modos de vibração característicos das ligações do poli (metacrilato de metila)

Figura 20 - Espectro de FTIR para o PMMA e nanocompósitos PMMA/SWy-1-C8 e PMMA/SWy-1-C16 sintetizados em acetonitrila.

Tabela 3- Bandas de absorção do PMMA

	Modos de vibração	Bandas de Absorção (cm ⁻¹)
1	$\nu(\text{C=O})$	1724
2	$\delta(\text{CH}_2)$	1485
3	$\delta_a(\text{CH})$ de $\alpha\text{-CH}_3$ $\delta_s(\text{CH})$ de OCH_3	1446; 1433
4	$\delta_s(\text{CH})$ de $\alpha\text{-CH}_3$	1385
5	$\nu_s(\text{C-C-O})$	1270; 1238
6	$\nu_s(\text{C-O-C})$	1193; 1147
7	$\nu(\text{C-C})$	1060
8	OCH_3 “rocking” e $\alpha\text{-CH}_3$ “rocking”	987; 966
9	CH_2 “rocking”	840
10	$\nu_a(\text{C-C})$	748

Os espectros de FTIR dos filmes dos nanocompósitos apresentaram as mesmas bandas características dos filmes de PMMA puro, com a adição da banda de estiramento Si–O–Si (11), características das argilas na região de 1045 cm⁻¹ a qual é bastante intensa para os nanocompósitos com concentração de 5%.

4.5 Caracterização térmica e mecânica dos nanocompósitos

4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Neste trabalho a análise termogravimétrica foi útil para avaliar a quantidade e a decomposição dos compostos orgânicos intercalados e também as etapas de desidratação e decomposição das argilas, bem como avaliar a estabilidade térmica da matriz polimérica com a incorporação da argila em sua estrutura.

As curvas termogravimétricas para a argila SWy-1 e para as argilas organofílicas são mostradas na Figura 21. A Montmorilonita sódica perdeu 7,0 % de massa na faixa de temperatura de 30-110 °C e 5,0 % na faixa de 450-800 °C. A primeira perda de massa observada é devido à evaporação de moléculas de água

que são adsorvidas nos cátions (Na^+) interlamelares da Montmorilonita e a segunda perda esta relacionada à desidratação de moléculas de água do retículo cristalino (XI et al., 2004; LEE; LEE, 2004).

Figura 21 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para as argilas SWy-1, SWy-1-Cn

Análise termogravimétrica realizada nas Montmorilonitas modificadas (SWy-1-C8 e SWy-1-C16) mostraram que a decomposição térmica ocorre em três etapas:

desidratação na faixa de temperatura de 30-100 °C atribuída à perda de água dos cátions interlamelares; a segunda etapa como um processo de decomposição do surfactante que ocorreu entre 100-475 °C e como uma terceira etapa a desidroxilação de moléculas OH da argila na faixa de temperatura de 475-750 °C.

A perda de massa de dessorção de água na área inicial para argilas SWy-1-C8 e SWy-1-C16, foi de 2,8 e 3,3% respectivamente, ou seja, menor do que a perda na mesma faixa de temperatura para SWy-1, podendo-se dizer que a camada intermédia da Montmorilonita adquiriu um caráter organofílico. Observou-se também, que a quantidade de sal intercalado nas Montmorilonitas aumentou com o aumento do peso molecular. As porcentagens em massa de sais intercalados foram de 14,0 e 21,6% para os sais de C8 e C16, respectivamente.

A Figura 22a e 22b mostram os resultados de TGA e DTG, respectivamente para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila. A degradação térmica do PMMA ocorre em três etapas. A primeira etapa na faixa de 150-250 °C representa a decomposição ligações fracas cabeça-cabeça. A segunda etapa, entre 250-300 °C, é atribuída a decomposição de final de cadeias insaturadas. A terceira etapa, acima de 300 °C esta relacionada a cisão aleatória de cadeias do polímero (MENEGETTI ;QUTUBUDDIN, 2006) . É possível observar que a presença da argila deslocou o processo de cisão aleatória para temperaturas mais elevadas. (Figura 14b)..

Todos os nanocompósitos (PMMA/SWy-1-C8 e PMMA/SWy-1-C16) preparados em acetonitrila exibiram temperaturas mais elevadas de decomposição que o PMMA puro. A temperatura de decomposição térmica dos nanocompósitos aumenta com o aumento da concentração de argila.

A melhora na estabilidade térmica dos nanocompósitos é principalmente devido à estrutura esfoliada, em que a interação entre a argila e o polímero é maximizada, a área de superfície disponível para a argila na matriz polimérica é maior. Para compostos preparados em acetonitrila, estrutura esfoliada foi predominante.

Figura 22 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila

No caso dos nanocompósitos sintetizados em etanol (Figura 23a e 23b), a qual a estrutura é predominantemente intercalada, não há um deslocamento significativo no pico de DTG referente a terceira etapa do processo de decomposição para o polímero ou para os nanocompósitos.

Figura 23 - Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila

A etapa de terminação da fotopolimerização nos dois solventes pôde ser avaliada pela técnica de análise térmica. Quando dois macrorradicais se encontraram no sistema contendo etanol, estes macrorradicais acoplaram-se para formar uma cadeia longa, com formação de uma ligação do tipo cabeça-cabeça. Este tipo de cadeia foi observada no PMMA e nos nanocompósitos sintetizados em etanol, como

mostra as curvas termogravimétricas na Figura 23b e as elevadas massas moleculares numéricas médias.

Outra reação bimolecular de terminação que ocorreu foi o desproporcionamento, com a abstração de hidrogênio de um final de cadeia dando origem a uma insaturação terminal (Figuras 22b e 23b). As Figuras 22b e 23b mostram que a segunda etapa, atribuído final de cadeias insaturadas, torna-se menos evidente com o aumento a concentração de argila nos nanocompósitos. Observa-se que para os nanocompósitos com 5% de argila organofílica sintetizados em etanol, a segunda etapa se torna praticamente inexistente. Isto sugere que durante a polimerização foto iniciada dos nanocompósitos, a argila inibe a formação cadeias com finais insaturados. As curvas termogravimétricas para os nanocompósitos com 3% de argila encontram-se no Apêndice A

4.5.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA): Módulo de armazenamento

Os nanocompósitos mostraram um considerável aumento no módulo de armazenamento (E') quando comparados aos polímeros puros. As Figuras 24A e 24B mostram a dependência da temperatura do módulo de armazenamento do PMMA e nanocompósitos. Os nanocompósitos preparados em acetonitrila mostraram um aumento no módulo de 2,8 vezes maior que o polímero puro e os nanocompósitos sintetizados em etanol, um aumento de duas vezes nos valores de E' .

Figura 24 - Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em (A) acetonitrila (B) etanol

Pode ser observado que o módulo de armazenamento para os nanocompósitos preparados em acetonitrila aumenta com a concentração de argila organofílica. A incorporação da argila organofílica restringe o segmento de movimentos das cadeias poliméricas na interface polímero-argila, resultando em um

aumento no módulo de armazenamento. Cabe ressaltar que o aumento no módulo dos nanocompósitos confirma a elevada resistência à deformação que argila proporciona a matriz (LI et al., 2003; LAKSHMI et al., 2011). Além disso, a faixa de temperaturas de resposta elástica dos nanocompósitos é maior que nos polímeros puros. A dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os nanocompósitos com 1% de argila encontram-se no Apêndice B.

4.5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA): $\tan \delta$

A dependência do $\tan \delta$ com a temperatura é mostrada na Figura 25 para o PMMA puro, bem como para os nanocompósitos contendo 3% de argila com ambos os surfactantes e solventes. As curvas da dependência do $\tan \delta$ com a temperatura para os demais nanocompósitos encontram-se no Apêndice C. O deslocamento do pico de $\tan \delta$ para temperaturas mais elevadas indica um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) para os nanocompósitos quando comparado com o polímero puro. Torna-se evidente que as T_g foram significativamente deslocadas para temperaturas mais elevadas como uma função da concentração de argila.

Figura 25 - Dependência do $\tan \delta$ com a temperatura para o PMMA e nanocompósitos preparados em acetonitrila e etanol

A Figura 26 apresenta as variações na temperatura de transição vítrea para os nanocompósitos em função da concentração de argila. Observa-se que o aumento nos valores de T_g acontecem até concentrações de 3% em massa de argila, na maioria dos casos. Quando a concentração de argila chega 5% há um decréscimo nos valores de T_g . Quando o teor de argila é relativamente baixo, as partículas são facilmente esfoliadas e uniformemente dispersas na matriz do polímero, de modo que o efeito de esfoliação é relativamente forte e T_g aumenta (LI et al., 2003; BRANDI; SCHIRALDI, 2006).

Figura 26 - Temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos em função da concentração de argila

Verificou-se que o tipo de argila SWy-1 afeta os valores de T_g (Figura 23). As temperaturas de transição vítrea de nanocompósitos SWy-1-C16/PMMA foram significativamente mais elevadas do que os valores obtidos para os nanocompósitos SWy-1-C8/PMMA. Isto pode ser atribuído ao agente de modificação C16, a qual tem um comprimento maior de cadeia hidrofóbica. A cauda orgânica pode proporcionar

uma melhor compatibilidade e dispersão do monômero de MMA na argila organofílica, resultando em um nanocompósito com estrutura predominante esfoliada. Nese et al. também observaram aumento nos valores de T_g para nanocompósitos com morfologia esfoliada (NESE et al., 2006). O aumento nos valores de transição vítrea com o aumento da cadeia do surfactante também foi observado por XIE et al. no estudo do efeito do surfactante nas propriedades de nanocompósitos de poliestireno-Montmorilonita. (XIE et al., 2003)

Outro fator importante a ser considerado é o efeito do solvente utilizado na síntese de nanocompósitos. Como se pode observar na Tabela 4, o aumento das temperaturas de T_g para os nanocompósitos preparados em etanol é causada pela influência do peso molecular. Estes nanocompósitos sintetizados em etanol apresentam peso molecular consideravelmente maior do que os que são preparadas em acetonitrila, e, conseqüentemente, uma T_g mais elevado.

Tabela 4 - Temperaturas de transição vítrea e massa molecular (M_w) do PMMA e dos nanocompósitos

Amostra	Síntese em etanol		Síntese em acetonitrila	
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	M_w	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	M_w
PMMA	81	760.000	78	335.000
1%SWy-1-C8/PMMA	89	1.200.000	86	230.000
3%SWy-1-C8/PMMA	90	1.235.000	84	272.000
5%SWy-1-C16/PMMA	90	1.500.000	84	280.000
1%SWy-1-C16/PMMA	94	1.200.000	89	250.000
3%SWy-1-C16/PMMA	103	1.420.000	93	281.000
5%SWy-1-C16/PMMA	101	1.550.000	88	260.000

A T_g dos nanocompósitos poliméricos é um assunto complexo que depende da natureza dos modificadores orgânicos, a concentração da argila, da estrutura de nanocompósito (intercalado, esfoliada ou mistura) e da dispersão e arranjo das pilhas de argila na matriz polimérica (LAKSHMI et al., 2011).

4.6 Cinética de polimerização fotoiniciada dos nanocompósitos PMMA/SWy-1-C8 e PMMA/SWy-1-C16

As irradiações, para os estudos cinéticos de polimerização, foram realizadas utilizando um monocromador com comprimento de onda fixado em 380 nm.

A Tioxantona apresenta absorção máxima em 380 nm apresentando deslocamentos no máximo de absorção conforme a polaridade do solvente. A molécula de Tioxantona apresenta transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ com níveis energéticos próximos, entretanto quando utilizado acetonitrila como solvente, observa-se que ocorre uma separação energética entre essas transições deslocando a primeira para comprimentos de onda menores. (FERREIRA, SCHMITT e NEUMANN, 2006).

Figura 27 - Espectro de absorção dos meios reacionais de fotopolimerização

As velocidades de fotopolimerização foram monitoradas por dilatometria para diferentes concentrações de argilas organofílicas. A Figura 28 representa a variação da altura do capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para os polímeros puros e para os nanocompósitos com SWy-1-C8 em etanol e acetonitrila. As variações de altura para os nanocompósitos com SWy-1-C16 encontram-se no Apêndice D.

Figura 28 - Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando-se o sistema TX/ EDB/ solvente/ argila modificadas. (a) PMMA, (b) 0,25% SWy-1-C8, (c) 0,50% SWy-1-C8, (d) 1,0% SWy-1-C8, em acetonitrila e (e) PMMA, (f) 0,25% SWy-1-C8, (g) 0,5% SWy-1-C8, (h) 1,0% SWy-1-C8, em etanol.

Nestes experimentos as concentrações do monômero, da TX e do EDB foram mantidas constantes ($4,7 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente). Variou-se a concentração das argilas SWy-1-C8 e SWy-1-C16 de 0,25% a 1%, para ambos os solventes. Todas as soluções foram desoxigenadas com N_2 por 1h, e temperatura mantida a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

A partir dos valores da altura do capilar do dilatômetro e do tempo de irradiação, foram calculadas as concentrações de monômero transformado usando as equações de 26 a 29 e construíram-se os gráficos de concentração de monômero transformado em função do tempo de irradiação, que se encontra na Figura 29.

Figura 29 - Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema (A) em etanol (B) em acetonitrila.

As velocidades de polimerização foram obtidas a partir da inclinação das curvas apresentadas na Figura 29, para as diferentes concentrações de argilas organofílicas estudadas. Assim, foi possível obter um gráfico de velocidade de polimerização (R_p) em função da concentração de argila. A dependência de R_p com a concentração de argila está representada na Figura 30.

Figura 30 - Dependência da velocidade de polimerização em função da concentração de argila modificada

A Tabela 5 apresenta as velocidades de polimerização para cada concentração de argila usada no sistema.

Tabela 5: Velocidade de polimerização para cada concentração de argila organofílica em diferentes solventes.

	Síntese em etanol	Síntese em acetonitrila
	$R_p (10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$R_p (10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1})$
PMMA	0,82	1,04
0,25% PMMA/SWy-1-C8	1,30	1,68
0,5% PMMA/SWy-1-C8	1,62	2,21
1% PMMA/SWy-1-C8	1,85	2,97
0,25% PMMA/SWy-1-C16	1,10	1,49
0,5% PMMA/SWy-1-C16	1,46	2,09
1% PMMA/SWy-1-C16	1,72	2,65

A velocidade de polimerização para o PMMA preparado em acetonitrila foi maior do que a do PMMA sintetizado em etanol. Esse aumento pode ser explicado pela mudança na eficiência de iniciação. A polaridade do solvente neste caso exerceu uma grande influência na velocidade polimerização. Isto porque, o solvente influencia nas energias dos estados eletrônicos assim como nas propriedades fotofísicas nos sistemas carbonílicos.

Observa-se que a velocidade de polimerização aumenta com a concentração de argila até 0,5% de argila acima desse valor tende a ser constante, para ambos os sistemas de síntese. Este aumento pode ser devido à presença de uma concentração maior do iniciador em microambientes rígidos da argila, o que resulta numa taxa conversão interna menor do iniciador excitado para o estado fundamental, aumentando assim o rendimento de tripletes e, conseqüentemente, de radicais livres (RIGOLI et al., 2010).

A utilização de diferentes sais de alquil amônio entre as lamelas de argila não contribuiu significativamente, quando comparado aos demais fatores, para o aumento na velocidade de polimerização. Entretanto a presença de surfactante C16 causou uma pequena diminuição na velocidade de polimerização quando comparado ao C8. Isso se deve a um excesso de moléculas de surfactante na

superfície da argila, fazendo com o espaçamento entre as galerias seja maior, permitindo uma maior mobilidade do iniciador excitado no ambiente (ACHILIAS; SIAFAKA; NIKOLAIDIS, 2012).

O rendimento quântico de fotopolimerização, definido como o número de unidades de monômero polimerizadas por fóton absorvido, foi determinado usando a equação:

$$\phi = \frac{R_p}{I'_a} \quad \text{Equação 34}$$

A intensidade de luz absorvida pelo fotoiniciador (I_a) foi calculada através da equação 17. O valor de I_0 da equação 17 foi obtido a partir do espectro de emissão das lâmpadas (Figura 31), medido pelo espectroradiômetro SPR-01 Luzchem e convertido para o número de fótons por metro quadrado e segundo, já que o processo de fotopolimerização é iniciado por espécies oriundas da absorção de luz (fótons) pelo iniciador. .

Figura 31 - Espectro de emissão da lâmpada de irradiação, mostrado em número de fótons por m^2 e segundo.

O fluxo de fótons para a lâmpada foi de $3,87 \times 10^{17} \text{ fótons m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Para as fotopolimerizações variando-se a concentração de argila modificada, o valor de I_0 foi de $6,43 \times 10^{-7} \text{ einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$ usando o monocromador em 380 nm. O valor de I_a para

os sistemas em acetonitrila e etanol, foi de $1,34 \times 10^{-8}$ e $1,96 \times 10^{-8}$ einstein $L^{-1} s$, respectivamente.

A Tabela 6 a seguir apresenta os rendimentos quânticos de polimerização para cada concentração de argila utilizada.

Tabela 6 - Velocidade de polimerização (R_p) e rendimentos quânticos de polimerização (Φ_p) para as polimerizações do PMMA e dos nanocompósitos foto iniciadas com TX/EDB.

	Síntese em etanol		Síntese em acetonitrila	
	R_p (10^{-5} mol^{-1} $L^{-1} s^{-1}$)	Φ_p mol Einstein $^{-1}$	R_p (10^{-5} mol^{-1} $L^{-1} s^{-1}$)	Φ_p (mol Einstein $^{-1}$)
PMMA	0,82	418	1,04	776
0,25% PMMA/SWy-1-C8	1,30	663	1,68	1253
0,5% PMMA/SWy-1-C8	1,62	826	2,21	1649
1% PMMA/SWy-1-C8	1,85	943	2,97	2216
0,25% PMMA/SWy-1-C16	1,10	561	1,49	1111
0,5% PMMA/SWy-1-C16	1,46	744	2,09	1559
1% PMMA/SWy-1-C16	1,72	877	2,65	1977

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que o rendimento quântico de polimerização e a velocidade de polimerização aumentam em função do teor de argila. Pode-se observar que os rendimentos quânticos de polimerização para os sistemas em acetonitrila foram aproximadamente duas vezes maiores do que os em etanol.

Durante o acompanhamento da cinética de polimerização em etanol observou-se que o PMMA precipitou. Ao contrário, nos experimentos realizados em acetonitrila foi necessário o uso de metanol gelado para promover a precipitação. Devido a esse comportamento a quantidade de luz absorvida no meio reacional

contendo etanol tende a ser menor podendo contribuir para diminuição do rendimento quântico de polimerização.

O fato de o etanol ser um melhor agente precipitante pode ser explicado pelos parâmetros de solubilidade dos solventes.

4.7 Dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos

Para estudar a dissolução do poli(metacrilato de metila) nos diferentes solventes orgânicos introduziu-se uma amostra de filme ($4\text{ cm} \times \sim 67\text{-}73 \times 10^{-3}\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) de PMMA em um frasco de vidro com 30 mL de solvente e deixou-se em repouso por 24h a uma temperatura de 25 °C. A Tabela 7 apresenta as substâncias estudadas assim como os resultados finais obtidos.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de dissolução do PMMA em solventes orgânicos

Amostras / Sínteses em etanol e acetonitrila	Solvente	
	Acetonitrila	Etanol
PMMA	solúvel	inchado
1%SWy-1-C8/PMMA	solúvel	inchado
3%SWy-1-C8/PMMA	solúvel	inchado
5%SWy-1-C16/PMMA	solúvel	inchado
1%SWy-1-C16/PMMA	solúvel	inchado
3%SWy-1-C16/PMMA	solúvel	inchado
5%SWy-1-C16/PMMA	solúvel	inchado

Analisando-se a Tabela 6 observa-se que ocorreu o inchamento dos filmes de PMMA e PMMA/Argila inseridos em etanol. Este comportamento deve-se ao fato de o processo de dissolução de um polímero num determinado solvente não depender apenas da energia envolvida, mas também do tamanho das moléculas dos compostos envolvidos.

Moléculas pequenas difundem-se mais facilmente para o interior do polímero provocando inchamento. Em suma, a interação que se observou entre o solvente mencionado e o poli(metacrilato de metila) deveu-se fundamentalmente ao tamanho reduzido do solvente.

Uma análise dos resultados apresentados na tabela 6 permite ver que há uma concordância entre os resultados experimentais e a previsão feita em relação aos solventes estudados. Isto é, a acetonitrila constitui um melhor solvente para o PMMA.

A representação geométrica de Hansen pode ser simplificada para uma visão bidimensional (δ_p vs δ_h), desconsiderando os valores de δ_d pois estes pouco variam. Desta maneira, traçando-se um gráfico bidimensional (Figura 32), a partir dos dados Tabela 1, onde estão marcados os pontos relativos ao PMMA e aos solventes estudados tem-se que a acetonitrila é um solvente do PMMA, pois se encontra dentro de sua esfera de interação. Por outro lado, o etanol é um não-solvente. Estes dados estão de acordo com os resultados experimentais, onde a acetonitrila solubilizou todas as amostras estudadas.

Figura 32 - Gráfico δ_h vs δ_p para o PMMA com diferentes solventes

Em relação aos estudos de polimerização notou-se uma tendência para massas moleculares mais baixas nas polimerizações realizadas em meio de acetonitrila (melhor solvente para o PMMA) conforme apresentado na Tabela 3. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de a reação de transferência de cadeia (controladora da massa molar) ser mais favorecida em presença do melhor solvente (MELLO et al., 2004).

É importante ressaltar que foram utilizados estes solventes no estudo da fotopolimerização devido a satisfatória dispersão das argilas organofílicas nos mesmos.

4.8 Degradação foto-oxidativa dos nanocompósitos PMMA/SWy-1-C8 e PMMA/SWy-1-C16

Para o polímero puro (PMMA), bem como para os nanocompósitos de PMMA/SWy-1C8 e PMMA/SWy-1C16 com diferentes concentrações de argilas (1, 3 e 5%), as alterações causadas pela irradiação das amostras são caracterizadas por uma variação na distribuição na massa molar, ou seja, quando o polímero sofre degradação ocorre uma diminuição nos valores de massa molar.

Os filmes dos polímeros puros e dos nanocompósitos foram irradiados com luz UV por 120 h a 40 °C. As variações na massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$) e massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) foram acompanhadas por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Foram coletadas amostras dos filmes durante intervalos pré-determinados de tempo de irradiação, com início no tempo 0 até 120 h de irradiação e solubilizadas em THF. Após serem filtradas as soluções em filtro de teflon (0,20 μm), foram então analisadas.

As massas molares ponderais médias dos filmes poliméricos puros não degradados preparados em etanol e acetonitrila foram de 837.000 e 360.000 respectivamente. Para os nanocompósitos PMMA/SW-1-C8 e PMMA/SW-1-C16 (1, 3 e 5%) obtidos por polimerização fotoiniciada em etanol, as massas molares ficaram em um intervalo de 1.000.000 a 3.000.000, e para acetonitrila os valores de $\overline{M}_w$ variaram entre 220.000 a 270.000.

Todas as amostras mostraram um significativo decréscimo na massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) após 10-15 h de irradiação UV. Os dados de SEC sugerem que a degradação do PMMA puro e nos nanocompósitos ocorre por cisão aleatória das cadeias. (Figura 33).

Figura 33 - Massa molar numérica média (M_n) durante a degradação foto-oxidativa do (A) PMMA e nanocompósitos preparados em acetonitrila e (B) PMMA e nanocompósitos em etanol.

A polidispersidade ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) das amostras aumenta ao longo da irradiação como pode ser observado pela Figura 34. O alargamento das curvas cromatográficas para as amostras irradiadas indica que o polímero torna-se não uniforme em termos de distribuição de massa, o que indica que o polímero tende a ser mais disperso.

Figura 34 - Cromatogramas de SEC para o PMMA e nanocompósito 3% SWy-C8/PMMA sintetizados em acetonitrila em função do tempo de irradiação

KACZMAREK et al. observou resultado similares para a degradação foto-oxidativa de poli(metacrilatos de alquila), onde os polímeros oxidados apresentaram

maior polidispersidade do que as amostras originais (KACZMAREK; KAMINSKA; HERK, 2000).

A degradação PMMA pode ser avaliada utilizando a Equação 33 (VINU; MADRAS, 2008). O modelo para a degradação do polímero descrito por MADRAS e MARIMUTHU conduz a uma correlação entre a variação da massa molar numérica média (M_n) com o tempo e a constante de degradação (k_d).

As Figuras 35a e 35c mostram a variação do grau de degradação $\left((1/\overline{M}_{n0}) - (1/\overline{M}_{nt})\right)$ em função do tempo de irradiação para todas as amostras.

Figura 35 - Variação de $\left((1/\overline{M}_{n0}) - (1/\overline{M}_{nt})\right)$ em função do tempo de irradiação para o PMMA e nanocompósitos sintetizados em (a) acetonitrila e (c) etanol; detalhes dos tempos iniciais em (b) acetonitrila e (d) etanol.

Pode ser visto que, para o polímero puro (PMMA) a inclinação é maior do que para os polímeros nos filmes dos compósitos. Os coeficientes de degradação, k_d , para PMMA e os filmes compósitos foram calculados a partir das inclinações iniciais destas curvas (mostrados nas Figuras 35b e 35d, usando o M_n inicial para cada sistema). Os valores de k_s são mostrados na Tabela 8, a partir de onde pode ser visto que o coeficiente de degradação do PMMA puro é até 6 vezes maior do que para os compósitos.

Tabela 8 - Massa molecular numérica media inicial e coeficientes de degradação para os filmes PMMA e nanocompósitos

Amostras	Síntese em etanol		Síntese em acetonitrila	
	M_n	k_d	M_n	k_d
		($10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)		($10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
PMMA	170000	3.65	140000	2.59
1%SWy-1-C8/PMMA	380000	1.51	110000	1.21
3%SWy-1-C8/PMMA	390000	1.04	115000	0.80
5%SWy-1-C8/PMMA	820000	0.59	150000	0.71
1%SWy-1-C16/PMMA	290000	1.65	105000	1.72
3%SWy-1-C16/PMMA	600000	1.23	135000	0.91
5%SWy-1-C16/PMMA	1300000	1.16	120000	0.43

As reações fotoquímicas com o poli(metacrilato de metila) podem ser facilmente detectadas por FTIR. As alterações significativas provocadas pela exposição a radiação UV foram em praticamente toda a região IR. A Figura 36 apresenta os espectros de FTIR do filme de PMMA e do nanocompósito com PMMA/SWy-1-C16 1% e 5% sintetizados em etanol antes da irradiação e em diferentes tempos de exposição a luz UV.

Uma nova banda em $3000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ aparece no PMMA UV-irradiado. Esta banda larga é típica de hidrogênio ligados grupos hidroxila/hidroperóxido (OH/OOH), que não podem ser distinguidas. Os resultados de uma análise espectral na região

de carbonila são mais complicadas. A quantidade total de grupos carbonila muda de forma irregular durante a irradiação UV em grande parte das amostras estudadas. (KACZMAREK; KAMINSKA; HERK, 2000).

Figura 36 - Espectros de FTIR em diferentes tempos de exposição a radiação UV.

Observa-se também, em 1775 cm^{-1} o surgimento de ombros carbonílicos atribuídos a formação de perácidos e peréster. Os espectros das demais amostras sem irradiação e com 45h de exposição encontram-se no Apêndice E.

A melhora na estabilidade a foto-oxidação dos nanocompósitos polímero-argila pode ser aclarada ao fato das Montmorilonitas mostram uma transição de transferência de carga na região de 241-243 nm atribuída ao Fe^{3+} localizadas nas camadas octaédricas do argilomineral (KARICKHOFF; BAILEY, 1973), em ambos suspensões e filmes, como pode ser observado na Figura 37.

Figura 37 - Espectro de emissão das lâmpadas UV e espectro de absorção das argilas organofílicas.

LOMBARDO et. al. em um estudo anterior de fotodegradação com filmes de compósitos de poli (óxido de etileno)/ montomorilonita observaram um efeito semelhante, em que a argila estabilizou a matriz polimérica contra a radiação ultravioleta (LOMBARDO et al., 2012).

Desta forma, a argila SWy-1 pode ser considerada como estabilizador contra a radiação UV. O mecanismo de estabilização da argila pode ser explicado pela capacidade da SWy-1 não apenas dispersar a luz incidente, mas também por absorver uma parte da luz UV, minimizando assim a absorção pelo polímero.

4.9 Análise estatística: Planejamento fatorial

Os fatoriais são geralmente utilizados para estudar os efeitos principais de parâmetros e avaliar a significância destes parâmetros. O planejamento experimental é aplicado a sistemas envolvendo vários fatores e utilizado para confirmar o parâmetro principal (MONTGOMERY, 2001).

Um planejamento fatorial leva em consideração todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada experimento, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. O estudo de um efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta necessita-se fazer a variação

de níveis, e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Os planejamentos fatoriais do tipo 2^k são os mais comuns. Segundo a representação 2^k , tem-se que "k" é o número de fatores e 2 é o número de níveis escolhidos. (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010)

Um planejamento fatorial de 2^3 foi usado para estudar os efeitos dos parâmetros, tais como, tipo de argila (argila modificada por agentes tensoativos com diferentes comprimentos de cadeias carbônica), o teor de argila organofílica e o solvente (utilizado para a dispersão da argila orgânica) durante a fotopolimerização.

Estes fatores e os seus níveis estudados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 9 - Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3 utilizados avaliar a polimerização fotoiniciada

Fatores	Níveis	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
Tipo de Argila (A)	SWy-1-C8	SWy-1-C16
Teor de argila (B)	0,25%	1,0%
Solvente (C)	Etanol	Acetonitrila

Na Tabela 9 é mostrada a matriz do planejamento fatorial 2^3 para os valores das velocidades de polimerização (R_p)

Tabela 10 - Matriz e respostas do planejamento 2^3 para a polimerização dos nanocompósitos

	A	B	C	Velocidades de fotopolimerização (R_p)
1	-1	-1	-1	1,30
2	+1	-1	-1	1,10
3	-1	+1	-1	1,85
4	+1	+1	-1	1,72
5	-1	-1	+1	1,68
6	+1	-1	+1	1,49
7	-1	+1	+1	2,97
8	+1	+1	+1	2,65

A Figura 38 mostra todos os resultados do experimento. As repostas obtidas com acetonitrila são superiores as com etanol. O efeito do aumento da concentração de argila, que é mostrado no eixo da abcissas, é atenuado quando a fotopolimerização é realizada em etanol. Quando o solvente é acetonitrila, o aumento na concentração de argila eleva bastante a resposta.

Figura 38 - Respostas das velocidades de polimerização em função da concentração de argila.

Os resultados da análise estatística são relatados na Tabela 10 juntamente com os dados da Figura 38, verificou-se que o teor de argila e o tipo de solvente utilizado na síntese são os fatores que tem uma considerável influência sobre o aumento nas velocidades de polimerização. Pôde-se dizer também que esses fatores não têm nenhuma interação significativa com os outros fatores.

Tabela 11 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3

Efeitos						
A	B	C	AB	AC	BC	ABC
-2×10^{-6}	9×10^{-6}	7×10^{-6}	-2×10^{-6}	-5×10^{-6}	3×10^{-6}	-5×10^{-6}

A significância dos principais parâmetros para a velocidade polimerização foto iniciada foi (do maior para o menor): teor de argila > solvente > tipo de argila.

Através dos cálculos dos efeitos, pode-se dizer que o tipo de argila não tem qualquer influência sobre o coeficiente de polimerização.

Também foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 para estudar os mesmos efeitos (Tabela 11) durante a fotodegradação do material.

Tabela 12- Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3

Fatores	Níveis	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
Tipo de Argila (A)	SWy-1-C8	SWy-1-C16
Teor de argila (B)	1,0%	5,0%
Solvente (C)	Etanol	Acetonitrila

Na Tabela 12 é mostrado a matriz do planejamento fatorial 2^3 para os valores médios dos coeficientes de degradação (k_d).

Tabela 13 - Matriz e respostas do planejamento 2^3 para a degradação dos nanocompósitos.

	A	B	C	Média dos coeficientes de fotodegradação
1	-1	-1	-1	$1,51 \times 10^{-6} \pm 7,07 \times 10^{-9}$
2	+1	-1	-1	$1,62 \times 10^{-6} \pm 4,95 \times 10^{-8}$
3	-1	+1	-1	$6,05 \times 10^{-6} \pm 2,12 \times 10^{-8}$
4	+1	+1	-1	$1,10 \times 10^{-6} \pm 8,49 \times 10^{-8}$
5	-1	-1	+1	$1,41 \times 10^{-6} \pm 2,83 \times 10^{-7}$
6	+1	-1	+1	$1,63 \times 10^{-6} \pm 1,27 \times 10^{-7}$
7	-1	+1	+1	$5,90 \times 10^{-6} \pm 1,70 \times 10^{-7}$
8	+1	+1	+1	$5,45 \times 10^{-6} \pm 1,63 \times 10^{-7}$

No gráfico normal dos efeitos está na Figura 39. Vê-se que os pontos centrais se ajustam a uma reta que cruza a probabilidade sobre o ponto zero do eixo das abscissas. Pode-se considerar esses pontos como vindos de uma população normal de média zero, ou seja, representam efeitos sem nenhum significado físico. Os resultados da análise estatística são relatados na Tabela 12 juntamente com os dados da Figura 39, verificou-se que o teor de argila e o tipo de argila são os fatores que tem uma considerável influência sobre a diminuição do coeficiente de degradação. Pode-se dizer também que esses fatores não têm nenhuma interação significativa com os outros fatores.

Figura 39 - Gráfico de probabilidade normal para os efeitos e interações para os coeficientes de degradação foto-oxidativa.

A significância dos principais parâmetros de degradação foto-oxidativa foi (do maior para o menor): teor de argila > tipo de argila > solvente. Através dos cálculos dos efeitos, pode-se dizer que o tipo de solvente não tem qualquer influência sobre o coeficiente de degradação.

5 Conclusões

A caracterização de nanocompósitos SWy-1-Cn/PMMA obtidos por fotopolimerização *in situ* foi estudada usando difração de raios X e SEM. XRD mostrou que argila e o solvente utilizado para a preparação dos compostos influenciam a sua estrutura. Nanocompósitos SWy-1-Cn /PMMA podem ter uma estrutura intercalada ou esfoliada, ou mesmo uma mistura de estrutura esfoliada e parcialmente intercalada entre camadas de argila. O solvente utilizado para preparar os nanocompósitos influencia os pesos moleculares. Para nanocompósitos preparados em etanol foram $\overline{M}_w$ entre 1.000.000 e 3.000.000. Os valores de $\overline{M}_w$ dos sintetizados em acetonitrila variaram de 220.000 a 270.000.

Os nanocompósitos (SWy-1-C8/PMMA e SWy-1-C16/PMMA) preparados em acetonitrila exibiram melhora na estabilidade térmica, principalmente devido à sua estrutura esfoliada, no entanto, esses materiais apresentam valores de Tg inferiores a Tg dos nanocompósitos sintetizados em etanol. Estes resultados de Tg podem ser explicados pelo aumento do peso molecular dos nanocompósitos preparados com etanol.

As temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos SWy-1-C16/PMMA foram significativamente mais elevadas do que os valores obtidos para os nanocompósitos SWy-1-C8/PMMA. Isto pode ser atribuído ao agente de modificação C16, que apresentam um comprimento maior cadeia hidrofóbica. A cauda orgânica pode proporcionar uma melhor dispersão do monômero de MMA na argila organofílica, resultando em um nanocompósito com estrutura predominante esfoliada.

Em comparação com PMMA puro, temperatura de transição vítrea e o módulo de armazenamento de polímero são notavelmente melhorados pela presença de argila. A incorporação de argilas organofílicas restringe os movimentos dos segmentos de cadeias do polímero na interface argila de polímero, o que resulta em um aumento no módulo de armazenamento. Cabe ressaltar que o aumento no módulo de armazenamento de nanocompósitos confirma uma maior resistência contra a deformação da argila organofílica na matriz.

A velocidade de polimerização foi acompanhada por dilatomertria. Os resultados da polimerização fotoiniciada mostraram que a que em concentrações

mais elevadas de argila organofílica há um aumento na velocidade de polimerização que está relacionado à presença de mais de iniciador em microambientes rígidos da argila, resultando numa menor taxa de conversão interna do iniciador excitado para o estado fundamental, aumentando assim o número de radicais livres. Outro fator que se mostrou fundamental para o aumento da velocidade de polimerização foi o tipo de solvente utilizado para a dispersão da argila. A acetonitrila se mostrou um melhor solvente, enquanto o etanol pode ser considerado um não solvente, que proveu transferência de cadeia, diminuindo a velocidade de fotopolimerização.

A degradação foto-oxidativa dos compostos foi investigada através de cromatografia exclusão de tamanho (SEC). Os dados de SEC sugeriram que o PMMA e os compósitos degradam por cisões de cadeias aleatórias. O coeficiente de degradação para o PMMA puro foi até 6 vezes maior do que para os compósitos. Os efeitos do teor de argila, do tipo de argila (argila modificada por agentes tensoativos com diferentes comprimentos de cadeias de alquila) e solvente utilizado para dispersão de argila orgânica sobre as taxas de fotodegradação foram avaliados estatisticamente utilizando um planejamento fatorial de dois níveis. A significância dos parâmetros foi de: teor de argila > tipo de argila > solvente. Os compósitos com concentrações mais elevadas de argila mostraram taxas mais lentas de oxidação. A argila estabiliza o polímero contra a radiação UV. Esta estabilização pode ser devido à absorção da radiação UV, a argila, assim como a dispersão da radiação incidente, pelas partículas, minimizando a taxa de degradação do polímero presente nos compósitos.

Referências

- ACHILIAS, D. S.; SIAFAKA, P. A.; NIKOLAIDIS, K. Polymerizations kinetics and thermal properties of poly (alkyl methacrylate)/ organomodified montmorillonite nanocomposites. **Polymer International**, v. 61, p. 1510-1518, 2012.
- AKAT, H.; TASDELEN, M. A.; PREZ, F. D.; YAGCI, Y. Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1949-1954, 2008.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- BATISTA, T.; CHIORCEA-PAQUIM, A. M.; BRETT, A. M. O.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G.. Laponite RD/polystyrenesulfonate nanocomposites obtained by photopolymerization. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 27-32, 2011.
- BENLIKAYA, R.; ALKAN, M. Influence of constituents on thermal properties of polymethacrylate derivates-clays materials. **Polymer Composites**, v. 32, p. 615-628. 2011
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays , clays minerals and clay science. In: BERGAYA F.; THENG, B. K.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 1-18
- BRANDI, S.; SCHIRALDI, D. A. Glass transition Behavior of Clay Aerogel/Poly(vinyl alcohol) composites. **Macromolecules**, v. 39, p. 6537-6545, 2006.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma Introdução**. São Paulo: LTC, 2008. 844 p.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciências dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2006. 277p.
- CAVALHEIRO, C. C. S. **Estudo das interações entre corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão**. 1995. 194 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- CHIN, I.J.; THURN-ALBRECHT, T.; H. KIM, C.; RUSSELL, T. P.; WANG, J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. **Polymer**, v. 42, p. 5947-5952, 2001.
- COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas– uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008. p. 286

DHIBAR, S.; KAR, P.; KHATUA, B. B. Preparation of highly exfoliated and transparent polycarbonate/clay nanocomposites by melt blending of polycarbonate and poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.125, p. 601-609, 2012.

FERREIRA, G. C.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Dependence of the thioxanthone triplet-triplet absorption spectrum with solvent polarity and aromatic ring substitution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 905-909, 2006.

GEHLEN, M. H.; BUCHVISER, S. F.; RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotoiniciação de polimerização vinílica. **Química Nova**, v. 21, p. 794-801, 1998.

GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays. I. Methylene blue and neutral red on montmorillonite and hectorite. **Langmuir**, v. 10, p. 3749-3753, 1999.

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

GOMES, F. C. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 457 p.

GRASSIE, N.; SCOTT, G. **Polymer degradation and stabilization**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 222 p.

JING, S.; XING, S.; WU, L.; YU, Y.; ZHAO, C. Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core-shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid. **Materials Letters**, v. 61, p. 2794-2797, 2007.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

KACZMAREK, H.; PODGÓRSKA, I. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 209-215, 2007

KACZMAREK, H.; KAMINSKA, A.; HERK, A.. Photooxidative degradation of poly(alkyl methacrylate)s. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 767-777, 2000.

KANDILIOTI, G.; ELENIS, A.; MACCHIAROLA, K. A.; GREGORIOU, V. G. Photooxidative degradation and conformational changes in syndiotactic polypropylene/clay nanocomposites. **Applied Spectroscopy**, v. 60, p. 1285-1292, 2006.

KARICKHOFF, S. W.; BAILEY, G. W. Optical absorption spectra of clay. **Clays and Clay Minerals**, v. 21, p. 59-70, 1973.

KIM, H.; ABDAL, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p. 6515-6530, 2010.

KRISHNAN, K. C. **Composite materials: science and engineering**. New York: Springer, 1998. 483 p.

KRISHNAMOORTI, R.; GIANNELIS, E. P. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 30, p. 4097-4102, 1997.

LAGALY, G., OGAWA M., e DÉKÁNY I. Clay mineral organic interactions. In: BERGAYA, F.; THENG, B.; K. G.; LAGALY, G., **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 309-377

LAKSHMI, U.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; ALI, A. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties." **Material Science and Engineering A**, v. 528, p. 3943-3951, 2011

LAN, T. P.; KAVIRATNA, D.; PINNAVAIA, T. J. On the nature of polyimide clay hybrid composites. **Chemical Material**, v. 6, p. 573-575, 1994.

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

LECAMP, L.; YOUSSEF, B.; BUNEL, C.; LEBAUDY, P. Photoinitiated polymerization of dimethacrylate oligomer: 2. Kinetic studies. **Polymer**, v. 40, p. 1403-1409, 1999

LEE, J. Y.; LEE, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 410-415, 2004.

LERARI, D.; PEETERBROECK, S.; BENALI, S.; BENABOURA, A.; DUBOIS, P. Use of a new natural clay to produce poly(methyl methacrylate)-based nanocomposites. **Polymer International**, v. 59, p. 71-77, 2010.

LI, Y.; ZHAO, B.; XIE, S.; ZHANG, S. Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites. **Polymer International**, v. 52, p. 892-898, 2003.

LI, Y.; ISHIDA, H. Solution intercalation of polystyrene and the comparison with poly(ethyl methacrylate). **Polymer**, v. 44, p. 6571-6571, 2003.

LIE, Y.; ZHANG, B.; PAN, X. Preparation and characterization of PMMA kaolinite intercalation composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1959-1961, 2008.

LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; MACHADO, D. S.; SCHMITT, C. C. Photodegradation of poly(ethyleneoxide)/montmorillonite composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 3687-3692, 2012.

LUCAS, F.; SOARES B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-Papers, 2001. 336 p.

MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, L.; STRAWHECKER, K.; LU, B.; CHUNG, T. C. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and material properties. **Chemical Material**, v. 13, p. 3516-3523, 2001.

MARIMUTHU, A.; MADRAS, G. Effect of alkyl-group substituents on the degradation of poly(alkyl methacrylates) in supercritical fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 15-21, 2007.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. London: Chapman & Hall, 1996. 491 p.

MELLO, I. L.; COUTINHO, F. M. B.; SOARES, B. G.; NUNES, D.S. S.; COSTA, M. A. S.; MARIA, L. C. S. Polimerização 1,4-cis butadieno com sistemas catalíticos Ziegler-Natta à base de Neodímio. **Química Nova**, v. 27, p. 277-286, 2004.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, p. 74-77, 2006.

MIGNONI, M. L. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008

MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science**, v. 28 p. 1223-1279, 2003.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, p. 5194-5205, 2006.

MONROE, B. M.; WEED, G. C. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. **Chemical Review**, v. 93, p. 435-448, 1993.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 680 p.

MORLAT-THERIAS, S.; MAILHOT, B.; GONZALEZ, D.; GARDETTE, J. L. Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites 2. Interactions with antioxidants. **Chemical Material**, v. 17, p. 1072-1078, 2005.

MORLAT-THERIAS, S.; MAILHOT, B.; GARDETTE, J. L.; SILVA, C.; HAIDAR, B., VIDAL, A. Photooxidation of ethylene - propylene - diene / montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90 p. 78-85, 2005.

NESE, A.; SEN, S.; TASDELEN, M. A.; NUGAY, N.; YAGCI, Y. Clay-PMMA nanocomposites by photoinitiated radical polymerization using intercalated phenacyl pyridinium salt initiators. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, p. 820-826, 2006.

BARROS NETO, B., SCARMINIO I. S., BRUNS R. E. **Como fazer experimentos**. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO C. C. S. Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, p. 818-824, 2000.

NEUMANN, M. G.; OLIVEIRA, H. P. M.; CIONE, A. P. P. Energy transfer between aromatic hydrocarbons dissolved in a C18-surfactant layer adsorbed on laponite. **Adsorption**, v. 8, p. 141-146, 2002.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. New York:Wiley Interscience, 1981. 812 p.

OGAWA, M.; KURODA, K. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions layered silicates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 70, p. 2593-2618, 1997.

OKAMOTO, M. Polymer/ clay nanocomposites. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 741-843, 2004.

OKAMOTO, M.; MORITA, S.; TAGUCHI, H.; KIM, Y. H.; KATAKA, T.; TATEYAMA H. Synthesis and structure of smecticclay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. **Polymer**, v. 41 p. 3887-3890, 2000.

OLIVEIRA, C.F.P.; CARASTAN, D. J.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Photooxidative behavior of polystyrene-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, p. 1511-1517, 2008.

ORAL, A.; TADELEN, M. A.; DEMIREL, A. L.; YAGCI, Y. Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by photoinitiated free radical polymerization using intercalated monomer. **Polymer**, v. 50, p. 3905-3910, 2009.

OWUSU-ADOM, K.; GUYMON, C. A. Photopolymerization kinetics of poly(acrylate)-clay composites using polymerizable surfactants. **Polymer**, v. 49, p. 2636-2643, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PANDEY, J. K.; RENDDY, K. R.; KUMAR, R. P.; SINGH, A. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 234-250, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008

QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 497-500, 2003.

QIN, H.; ZHANG, S.; LIU, H.; XIE, S.; YANG, Z.; SHEN, D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3149-3156, 2005.

QU, X.; GUAN, T.; LIU, G.; SHE, Q.; ZHANG, L. Preparation, structural characterization, and properties of poly(methyl methacrylate)/ montmorillonite nanocomposites by bulk polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 348-357, 2005.

RAJENDRAN, S.; SIVAKUMAR, M.; SUBADEVI, R. Investigations on the effect of various plasticizers in PVA-PMMA solid polymer blend electrolytes. **Materials Letters**, v. 58, p. 641-649, 2004.

RANBY, B.; RABEK J. F. **Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers**: Principles and applications. London: John Wiley, 1975. 573 p.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

REMILI, C.; KACI, M.; KACHBI, S.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y. Photo-oxidation of polystyrene/clay nanocomposites under accelerated UV exposure: effect on the structure and molecular weight. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112 p. 2868-2875, 2009,

RIGOLI, I. C.; BATISTA, T.; CAVALHEIRO, C. C. S.; NEUMANN, M. G. Properties and characterization of organoclay/dimethacrylate composites obtained by in situ photopolymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 298, p. 138–144, 2010.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, G. M. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 13, p. 276-286, 2003.

SAHOO, P. K.; SAMAL, R. Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1700-1707, 2007.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Editora Blucher, 1989. 1089 p.

SOMEYA, Y.; SHIBATA, M. Morphology, thermal, and viscoelastic properties of (glycidyl methacrylate-co-methyl methacrylate)-based nanocomposites with various organo-modified clays. **Polymer**, v. 46, p. 4891-4898, 2005.

TAN, H.; YANG, D.; HAN, J.; XIAO, N.; NIE, J. Photopolymerization of clay/polyurethane nanocomposites induced by an intercalated photoinitiator through sol-gel modification. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 25-31, 2008.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 33-37, 2001.

TSAI, T. Y.; WEN, C. K.; CHUANG, H. J.; LIN, M.J.; RAY, U. Effect of Clay with different cation exchange capacity on the morphology and properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 30, p. 1552-1561, 2009.

TSAI, T. Y.; LIN, M. J.; CHANG, C. W.; LI, C. C. Morphology and properties of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites by in-situ solution polymerization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, p. 590-594, 2010.

UNNIKRISHNAN, L.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. N.; ALI, A. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) - clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 3943-3951, 2011.

VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**. New York: Wiley Interscience, 1977. 318 p.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 10-19, 2009.

VINU, R.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of methyl methacrylate copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1440-1449, 2008.

WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer. **Chemical Material**, v. 10, p. 1820-1826, 1998.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. Structure of organoclays an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 116–120, 2004.

XIE, W.; HWU, J. M.; JIANG, G. J. T.; BUTHELEZI, M.; PAN, W. P. A study of the effect of the surfactants on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering and science**, v. 43, p. 214-222, 2003.

YAGCI, Y.; JOCKUSCH, S.; TURRO, N. J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. **Macromolecules**, v. 43, p. 6245-6260, 2010

YOUNG, J. S.; BOWMAN, C. N. Effect of polymerization temperature and cross-linker concentration on reaction diffusion controlled termination. **Macromolecules**, v. 32, p. 6073-6081, 1999.

ZENG, C.; LEE, J. Poly(methyl methacrylate and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in situ polymerization. **Macromolecules**, v. 34, p. 4098-4103, 2001.

ZHANH, D.; ZHOU, C. H.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; YU, W. H. Synthesis of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 1-11, 2010.

Apêndice

Apêndice A - Curvas de TGA e DTG para os nanocompósitos com 3% SWy-1-C8 e SWy-1-C16 sintetizados acetonitrila.

Curvas de TGA e DTG para os nanocompósitos com 3% SWy-1-C8 e SWy-1-C16 sintetizados etanol.

Apêndice B - Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os nanocompósitos sintetizados em (A) acetonitrila (B) etanol

Apêndice C - Dependência do $\tan \delta$ com a temperatura para os nanocompósitos sintetizados em (A) acetonitrila (B) etanol

Apêndice D - Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando-se o sistema TX/ EDB/ solvente/ argila modificadas. (a) 0,25% SWy-1-C16, (b) 0,50% SWy-1-C16, (c) 1,0% SWy-1-C16, em acetonitrila e (d) 0,25% SWy-1-C16, (e) 0,5% SWy-1-C16, (f) 1,0% SWy-1-C16, em etanol.

Apêndice E - Espectros de FTIR dos polímeros e nanocompósitos sintetizados em acetonitrila degradados em diferentes tempos

Espectros de FTIR dos polímeros e nanocompósitos sintetizados em etanol degradados em diferentes tempos