UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JAIME CAETANO CAZOTTI

**Síntese e caracterização de látices híbridos de poli(acetato de
vinila)/montmorilonita – PVAc/MMT para aplicação como adesivos**

Lorena - SP

2011

JAIME CAETANO CAZOTTI

Síntese e caracterização de látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita – PVAc/MMT para aplicação como adesivos

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação de Engenharia Química, na área de Novos Materiais e Química Fina.

Orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

Lorena - SP

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação

Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Cazotti, Jaime Caetano

Síntese e caracterização de látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita – PVAc/MMT para aplicação como adesivos / Jaime Caetano Cazotti. – 2011.

172 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.

Orientador: Amilton Martins dos Santos.

1. Poli(acetato de vinila) 2. Montmorilonita 3. Nanocompósitos 4. Polimerização em emulsão 5. Látices híbridos 6. Adesivos. I. Título.

678.744.4 – CDU

*Dedico este trabalho aos meus pais
Jurandir e Ester, ao meu irmão Cícero e à
minha noiva Gabriela.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos pela oportunidade de realizar este trabalho, pela ótima orientação recebida, paciência, ensinamentos, amizade e apoio para realização deste projeto.

Aos meus pais Jurandir e Ester e ao meu irmão Cícero.

À minha noiva Gabriela pela paciência e apoio durante esta etapa da minha vida.

Aos amigos Adriano e Adriana pelas orientações e amizade.

Aos amigos Sérgio e Patrícia pela sempre agradável acolhida em Lorena.

À Gizelda que sempre me ajudou com muita boa vontade e amizade e sem a qual o LabPol não seria tão especial.

Ao Prof. Dr. José Carlos Moreira pela amizade, ensinamentos e análises de DSC e TGA.

Aos técnicos do Labpol Eliane e Matheus pela realização das análises de DMA.

Ao Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue pelos ensinamentos e dicas valiosas para este trabalho.

Aos colegas do LabPol: Rodolfo, Thiago, Paulo, Fábio, Lucas, Marli, entre outros pela amizade e oportunidade de convivência durante a realização deste trabalho.

À Simone Medeiros pelo auxílio na formatação desta dissertação e pela amizade desde o tempo da minha iniciação científica.

Ao amigo Maurício Oliveira pelos valiosos ensinamentos, sugestões e caronas para Lorena.

Ao Prof. Dr. Paulo Susuki pelas análises de DRX.

À Hexion Química pela oportunidade de iniciar este trabalho.

Ao Angelo de Andrade e Jeferson Lima pela compreensão.

À Sika S/A pela oportunidade de finalizar este trabalho.

Ao Pablo Rodriguez e colegas da SIKA pela compreensão.

*“Se, a princípio, a idéia não é absurda,
então não há esperança para ela ”*

Albert Einstein

*“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado
é alguém que acredite que ele possa ser realizado”*

Roberto Shinyashiki

RESUMO

CAZOTTI, J. C. **Síntese e caracterização de látices híbridos de poli(acetato de vinila)/Montmorilonita – PVAc/MMT para aplicação como adesivos**. 2011. 172p. Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2011.

Este projeto de mestrado teve como objetivo a obtenção de látices híbridos constituídos de poli(acetato de vinila) (PVAc) e argila montmorilonita (MMT). O homopolímero de acetato de vinila foi sintetizado através da técnica de polimerização em emulsão na presença de diferentes tipos de argila, sendo empregada uma argila sódica (Na-MMT) e três argilas modificadas (o-MMT) com diferentes sais quaternários de amônio. Poli(álcool vinílico) (PVOH) foi utilizado como colóide protetor e persulfato de amônio (APS) como iniciador. Foi estudada a melhor condição para incorporação da argila na matriz polimérica, visando a esfoliação desta nanocarga, resultando desta maneira na formação de nanocompósitos com propriedades diferenciadas. A influência da presença das argilas foi avaliada em termos da velocidade de consumo de monômero, a qual foi acompanhada por gravimetria. Os látices foram caracterizados quanto ao diâmetro médio de partícula e polidispersidade pela técnica de espalhamento de luz (LS). O teor de coágulos do látex foi calculado por análise gravimétrica e a viscosidade analisada em um viscosímetro rotacional. Os filmes nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de análise dinâmico-mecânica (DMA), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios X (DRX). A morfologia das partículas de látex foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Palavras-Chave: Poli(acetato de vinila). Montmorilonita. Nanocompósitos. Polimerização em Emulsão. Látices Híbridos. Adesivos.

ABSTRACT

CAZOTTI, J. C. **Synthesis and characterization of poly(vinyl acetate)/montmorillonite – PVAc/MMT hybrid latexes for use as adhesives.** 2011. 172p. Dissertation (Master of Science) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2011.

The goal of this project was the preparation of hybrids latexes constituted by poly(vinyl acetate) (PVAc) and montmorillonite (MMT) clays. The poly(vinyl acetate) homopolymer was synthesized via emulsion polymerization in the presence of different types of clay, one sodium clay (Na-MMT) and organically modified clays (o-MMT) with different ammonium quaternary salts. Poly(vinyl alcohol) (PVOH) was used as protective colloid and ammonium persulfate (APS) as initiator. It was evaluated the best condition for the incorporation of the clay in the polymeric matrix, looking forward the exfoliation of the nanofiller, resulting in the formation of nanocomposites with new and improved properties. The influence of clay type and loading was evaluated in terms of latex stability and monomer consumption rate. The latexes were characterized in terms of particle size diameter and polydispersity by light scattering (LS) technique. Coagulum content was determined by gravimetric analysis and viscosity was analyzed in a rotational viscometer. Nanocomposite films were characterized by dynamic-mechanical analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). Latex particles morphology was evaluated by transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: Poly(vinyl acetate). Montmorillonite. Nanocomposites. Emulsion Polymerization. Hybrid Latexes. Adhesives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Relação de área superficial/volume para diversas geometrias de nanocarga (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).	36
Figura 1.2	Estrutura geral dos filossilicatos 2:1 (argilas do tipo esmectitas).	39
Figura 1.3	Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica.	40
Figura 1.4	Diagrama esquemático de uma folha octaédrica.	40
Figura 1.5	Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de uma argila MMT (HUNTER, 2000).	43
Figura 1.6	Esquematisação dos intervalos de uma polimerização em emulsão.	47
Figura 1.7	Esquema ilustrativo da reação de abstração de hidrogênio do PVOH por um radical primário ou oligomérico em crescimento (adaptado de OLIVEIRA, 2011).	50
Figura 1.8	Possíveis tipos de morfologia para compósitos polímero/argila: (a) miscível convencional, (b) intercalado e (c) esfoliado (adaptado de LUO; DANIEL, 2003 e BOURGEAT-LAMI; OTHMAN; SANTOS, 2010).	54
Figura 1.9	Modelo proposto para o caminho tortuoso de difusão em um nanocompósito polímero/argila esfoliado, quando utilizado como barreira para gases (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999).	55
Figura 1.10	Representação esquemática do método esfoliação/adsorção (adaptado de ZAPATA <i>et al.</i> , 2009).	56

Figura 1.11	Representação esquemática do método polimerização <i>in situ</i> intercalativa (adaptado de ZAPATA <i>et al.</i> , 2009).	56
Figura 1.12	Representação esquemática do método intercalação no estado fundido (adaptado de ZAPATA <i>et al.</i> , 2009).	57
Figura 1.13	Representação esquemática da heterocoagulação do látex com folhas de argila (adaptado de ZU PUTLITZ <i>et al.</i> , 2001).	58
Figura 1.14	Representação esquemática da síntese de látex blindado com partículas de Laponita RD via polimerização em emulsão ou miniemulsão <i>Pickering</i> (adaptado de BOURGEAT-LAMI, OTHMAN, SANTOS, 2010).	59
Figura 1.15	Micrografias de MEV de partículas de PVAc (a) e de partículas híbridas de PVAc/MMT (b) (JUNG <i>et al.</i> ; 2007).	60
Figura 1.16	Imagens de microscopia ótica de micropartículas de nanocompósitos do tipo (a) PVAc/MMT e (b) PVAc/PVOH/MMT, contendo 1% de MMT (m/m, em relação à massa de monômero) (JUNG <i>et al.</i> , 2007).	61
Figura 1.17	Micrografia de MET do nanocompósito de Poli(VAc-co-GMA)/5%MMT (CHIEN <i>et al.</i> , 2008).	63
Figura 2.1	Estrutura química das diferentes argilas Cloisite® com seu respectivo cátion trocável. Onde T = <i>Tallow</i> (hidrocarboneto contendo aproximadamente 65% de cadeias hidrocarbônicas contendo 18 átomos de carbono (C18), 30% com 16 átomos de carbono (C16) e 5% com 14 átomos de carbono (C14)).	65
Figura 2.2	Ilustração do sistema reacional utilizado nas sínteses dos látices híbridos.	70
Figura 3.1	Diâmetro médio de partícula dos látices obtidos após 4 horas de polimerização do VAc realizada com PVOH de diferentes massas moleculares e concentrações de 5, 7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero.	78

Figura 3.2	Viscosidade dos látices obtidos após 4 horas de polimerização do VAc realizada com PVOH de diferentes massas moleculares e concentrações de 5, 7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero.	79
Figura 3.3	Teor de coágulos dos látices obtidos após 4 horas de polimerização do VAc realizada com PVOH de diferentes massas moleculares e concentrações de 5, 7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero.	79
Figura 4.1	Propriedades dos látices híbridos PVAc/MMT preparados com diferentes argilas, numa concentração de 3% (m/m, em relação à massa de monômero) e concentrações de PVOH iguais a 10% e 7,5% (m/m, em relação à massa de monômero): (a) diâmetro médio de partícula, (b) viscosidade e (c) teor de coágulos.	85
Figura 4.2	Modelo proposto para estabilização do látex de PVAc com argila MMT.	87
Figura 4.3	(a) Evolução da conversão acumulada, (b) da conversão instantânea e (c) do diâmetro médio de partícula em função do tempo de reação para as polimerizações em emulsão do VAc realizadas com PVOH-AMM (10%, m/m, em relação à massa de monômero) e diferentes argilas.	88
Figura 4.4	Difratogramas de raios X das argilas puras: Cloisite [®] Na (ClNa), Cloisite [®] 30B (Cl30B), Cloisite [®] 20A (Cl20A) e Cloisite [®] 15A (Cl15A).	92
Figura 4.5	Difratogramas de raios X: a) JC06 (PVAc), b) JC12 (PVAc/ClNa), c) JC13 (PVAc/Cl30B), d) JC14 (PVAc/Cl20A) e e) JC15 (PVAc/Cl15A).	93
Figura 4.6	Módulo de armazenamento (E') dos filmes obtidos a partir dos látices híbridos PVAc/MMT – efeito do tipo de argila.	95

Figura 4.7	Curvas de análises termogravimétricas (TGA) dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos sintetizados com 3%, m/m, de diferentes argilas MMT. Em destaque a região referente à perda de massa no segundo estágio de decomposição.	99
Figura 4.8	Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) PVAc, b)PVAc/3%ClNa, c)PVAc/3%Cl30B, d)PVAc/3%Cl20A e e)PVAc/3%Cl15A. Barra de escala = 1µm.	101
Figura 5.1	(a) Evolução da conversão acumulada, (b) da conversão instantânea e (c) do diâmetro médio de partícula em função do tempo de reação para as polimerizações em emulsão do VAc realizadas com PVOH-AMM (10%m/m) e argila ClNa.	107
Figura 5.2	(a) Evolução da conversão acumulada, (b) da conversão instantânea (b) e do diâmetro médio de partícula em função do tempo de reação para as polimerizações em emulsão do VAc realizadas com PVOH-AMM (10%m/m) e argila Cl30B.	108
Figura 5.3	Difratogramas de raios X: a) argila ClNa, b) PVAc/4,5%ClNa (JC17), c) PVAc/3%ClNa (JC12), d) PVAc/1,5%ClNa (JC16) e e) PVAc (JC06).	112
Figura 5.4	Difratogramas de raios X: a) argila Cl30B, b) PVAc/6%Cl30B (JC20), c) PVAc/4,5%Cl30B (JC19), d) PVAc/3%Cl30B (JC13), e) PVAc/1,5%Cl30B (JC18) e f) PVAc (JC06).	113
Figura 5.5	Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes de PVAc contendo diferentes concentrações de ClNa.	115
Figura 5.6	Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes de PVAc contendo diferentes concentrações de Cl30B.	115
Figura 5.7	Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos preparados com a argila ClNa: efeito da concentração da argila; Em destaque a região de maior perda de massa ocorrida no segundo estágio de decomposição.	119

Figura 5.8 Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos preparados com a argila Cl30B: efeito da concentração da argila; Em destaque a região de maior perda de massa ocorrida no segundo estágio de decomposição. 120

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Fórmula química e CTC de filossilicatos 2:1 (adaptado de SHINHA RAY; OKAMOTO, 2003).	41
Tabela 2.1	Propriedades das argilas Cloisite [®] (Southern Clay Products).	66
Tabela 2.2	Propriedades físico-químicas do monômero acetato de vinila (VAc) (BRANDRUP; IMMERGUT; GRUKLE, 1999).	66
Tabela 2.3	Correlação entre as massas moleculares ponderal ($\overline{M}_w$) e numérica ($\overline{M}_n$) médias dos PVOH e as respectivas viscosidades das soluções aquosas a 4% (m/m).	67
Tabela 2.4	Formulação padrão para as sínteses dos látices híbridos de PVAc/MMT.	70
Tabela 3.1	Condições experimentais utilizadas nas sínteses de PVAc em emulsão: efeito do tipo e concentração do PVOH.	76
Tabela 3.2	Resultados das sínteses de PVAc em emulsão após quatro horas de polimerização: efeito do tipo e concentração do PVOH.	76
Tabela 4.1	Condições experimentais utilizadas nas sínteses do látex de PVAc e dos látices híbridos de PVAc/3%MMT com concentração de PVOH igual a 7,5% (m/m, em relação à massa de monômero).	81
Tabela 4.2	Condições experimentais utilizadas nas sínteses do látex de PVAc e dos látices híbridos de PVAc/3%MMT com concentração de PVOH igual a 10% (m/m, em relação à massa de monômero).	82
Tabela 4.3	Propriedades dos látices híbridos de PVAc/3%MMT preparados com PVOH, numa concentração de 7,5% em massa, em relação à massa de monômero.	83
Tabela 4.4	Propriedades dos látices híbridos de PVAc/3%MMT preparados com PVOH, numa concentração de 10% em massa, em relação à massa de monômero.	83

Tabela 4.5	Espaçamento basal das argilas Cloisite [®] Na, Cloisite [®] 30B, Cloisite [®] 20A e Cloisite [®] 15A.	92
Tabela 4.6	Espaçamento basal dos materiais híbridos PVAc/3%MMT.	94
Tabela 4.7	Módulo de armazenamento (E') para os materiais PVAc/3%MMT.	96
Tabela 4.8	Valores de Tg obtidos nas análises de DSC para os materiais PVAc/3%MMT.	98
Tabela 4.9	Temperaturas de decomposição referentes à perda de massa de 10% ($T_{d0,1}$), 50% ($T_{d0,5}$) e 85% ($T_{d0,85}$) para os materiais PVAc/3%MMT.	99
Tabela 5.1	Condições experimentais utilizadas nas sínteses do látex de PVAc e dos látices híbridos de PVAc com diferentes concentrações de argila ClNa ou Cl30B e concentração de PVOH igual a 10% (m/m, em relação à massa de monômero).	106
Tabela 5.2	Propriedades dos látices híbridos de PVAc preparados com diferentes concentrações de ClNa.	110
Tabela 5.3	Propriedades dos látices híbridos de PVAc preparados com diferentes concentrações de Cl30B.	110
Tabela 5.4	Espaçamento basal dos materiais híbridos contendo diferentes concentrações de argila ClNa ou Cl30B.	114
Tabela 5.5	Módulo de armazenamento (E') para os materiais preparados com diferentes concentrações de argila ClNa e Cl30B.	116
Tabela 5.6	Valores de Tg obtidos nas análises de DSC para os materiais híbridos do tipo PVAc/ClNa e PVAc/Cl30B.	117
Tabela 5.7	Temperaturas de decomposição referentes à perda de massa de 10% ($T_{d0,1}$), 50% ($T_{d0,5}$) e 85% ($T_{d0,85}$) para os materiais do tipo PVAc/ClNa.	119

Tabela 5.8 Temperaturas de decomposição referentes à perda de massa de 10% ($T_{d0,1}$), 50% ($T_{d0,5}$) e 85% ($T_{d0,85}$) para os materiais do tipo PVAc/Cl30B.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

2θ	Ângulo 2 theta
λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro (10^{-6} m)
$\text{\AA}$	Angstrom (10^{-10} m)
A_e	Ácido acético equivalente
A_r	Ácido acético residual
C_{BB}	Concentração da solução de bromo/brometo
d_{001}	Espaçamento basal
f_{HCl}	Fator de correção da solução de HCl
f_{NaOH}	Fator de correção da solução de NaOH
kp	Constante de velocidade de propagação
kct	Constante de transferência de cadeia
m	Massa
$m_{E(i)}$	Massa total de emulsão no instante i
$m_{M(t)}$	Massa total de monômero adiciona até o instante i
$\overline{M}_n$	Massa molecular numérica média
$m_{S(t)}$	Massa total de sólidos (tampão, iniciador, PVOH, argila) adicionada até o instante t
$\overline{M}_w$	Massa molecular ponderal média
nm	Nanômetro (10^{-9} m)
T_g	Temperatura de transição vítrea
$TS_{i(t=0)}$	Teor de sólidos no início da reação (conversão de 0%)
$TS_{(t)}$	Teor de sólidos no instante t
TS_{Tf}	Teor de sólidos teórico no final da reação (conversão de 100%)
V_{BB}	Volume consumido de solução de bromo/brometo
V_{HCl}	Volume gasto de solução de HCl

V_{NaOH}	Volume adicionado de solução de NaOH
X_a	Conversão acumulada
X_i	Conversão instantânea
2M2HT	Dimetil <i>tallow</i> dihidrogenado
APS	Persulfato de amônio
Cl15A	Cloisite® 15A
Cl20A	Cloisite® 20A
Cl30B	Cloisite® 30B
ClNa	Cloisite® Na
CMC	Compósitos de matriz cerâmica
CMM	Compósitos de matriz metálica
CMP	Compósitos de matriz polimérica
CTA	Agente de transferência de cadeia
CTAB	Brometo de cetil tri-butil amônio
CTC	Capacidade de troca de cátion
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GH	Grau de hidrólise
GMA	Metacrilato de glicidila
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KPS	Persulfato de potássio
LBL	Camada por camada (<i>layer-by-layer</i>)
meq	Miliequivalente
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

ML	Monômero livre
MMT	Montmorilonita
MT2EtOH	Metil <i>tallow</i> 2 bis hidroxí etil
NRL	Látex de borracha natural
PLSN	Nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PVOH	Poli(álcool vinílico)
SCP	<i>“Southern Clay Products”</i>
Sty	Estireno
TC	Teor de coágulos
TGA	Análise termo-gravimétrica
TS	Teor de sólidos
UV	Ultravioleta
VAc	Acetato de vinila

SUMÁRIO

Introdução	29
1. Revisão Bibliográfica	35
1.1. Compósitos	35
1.2. Nanocompósitos	36
1.3. Argilas ou silicatos lamelares	37
1.3.1. Argila Montmorilonita	39
1.3.2. Modificação das argilas e sua utilização na preparação de nanocompósitos	43
1.4. Polimerização em emulsão	45
1.4.1. Polimerização em emulsão do acetato de vinila	50
1.5. Nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar (PLSN)	55
1.5.1. Nanocompósitos do tipo PVAc/argila	60
2. Materiais e Métodos	65
2.1. Reagentes e Materiais	65
2.2. Equipamentos	67
2.3. Métodos	68
2.3.1. Preparação das soluções de poli(álcool vinílico) (PVOH)	68
2.3.2. Polimerizações	69
2.3.3. Caracterizações	71
3. Efeito do tipo e concentração do poli(álcool vinílico) (PVOH) na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc)	75
3.1. Introdução	75
3.2. Efeito do tipo e concentração do poli(álcool vinílico) (PVOH) na polimerização do acetato de vinila (VAc)	75
3.3. Conclusão	80
4. Efeito do tipo de argila montmorilonita (MMT) na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc)	81
4.1. Introdução	81
4.2. Efeito da concentração do colóide protetor nas propriedades dos látices híbridos	82

4.3. Efeito do tipo da argila montmorilonita (MMT) na velocidade de consumo do acetato de vinila (VAc)	87
4.4. Microestrutura dos materiais compósitos PVAc/3%MMT	91
4.5. Propriedades mecânicas dos filmes PVAc/3%MMT	95
4.6. Propriedades térmicas dos filmes PVAc/3%MMT	97
4.7. Morfologia das partículas de PVAc e PVAc/MMT	101
4.8. Conclusão	102
5. Efeito da concentração das argilas ClNa e Cl30B na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc)	105
5.1. Introdução	105
5.2. Estudo do efeito da concentração das argilas ClNa e Cl30B na polimerização do VAc	105
5.3. Propriedades dos látexes híbridos contendo argila sódica (PVAc/ClNa) e organofílica (PVAc/Cl30B)	110
5.4. Microestrutura dos materiais híbridos PVAc/ClNa e PVAc/Cl30B	112
5.5. Propriedades mecânicas de filmes de PVAc contendo argila sódica (PVAc/ClNa) e argila organofílica (PVAc/Cl30B)	114
5.6. Propriedades térmicas de filmes de PVAc reforçados com argila sódica (PVAc/ClNa) e argila organofílica (PVAc/Cl30B)	117
5.7. Conclusão	121
6. Conclusões	123
7. Sugestões para trabalhos futuros	125
Referências	127
Apêndice A: Poli(álcool vinílico) - PVOH: Caracterizações e misturas com argila montmorilonita (MMT)	143
Apêndice B: Teste de aplicação: colagem de madeira	161
Anexo A: Produção Bibliográfica	165
Anexo B: Curvas de DSC	167

Introdução

Nanocompósitos constituídos de polímeros e silicatos lamelares (PLSN) tem sido um tópico de grande interesse desde a síntese realizada pelos cientistas da Toyota em 1993 de um nanocompósito de poliamida-6 contendo 5% de argila montmorilonita, que apresentava maior módulo de tensão, módulo de flexão e maior resistência térmica, apenas com uma pequena perda na resistência ao impacto.

A formação de um nanocompósito do tipo polímero/silicato lamelar requer a argila bem dispersa na matriz polimérica. Se este critério não for atendido, a argila irá atuar apenas como uma carga e o material obtido será um compósito convencional. Por sua vez, este tipo de nanocompósito é descrito como intercalado se o espaçamento basal da argila for aumentado e é chamado de esfoliado ou delaminado se este espaçamento deixar de existir, indicando completa separação das lamelas. As propriedades de um material híbrido estão diretamente relacionadas com sua morfologia interna e, neste caso, o estado da dispersão da fase inorgânica é muito importante. Para algumas propriedades, como módulo de flexão e permeabilidade, acredita-se que um sistema esfoliado apresente melhores resultados enquanto que para o retardamento ao fogo não exista aparentemente nenhuma diferença significativa no comportamento entre os sistemas esfoliado e intercalado (ZHANG; WILKIE, 2004).

Na prática, os silicatos lamelares 2:1 mais utilizados são: montmorilonita, hectorita e saponita. A montmorilonita (MMT) é uma argila composta de silicato e alumina hidratada constituída de unidades feitas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha octaédrica central de alumina. As camadas de silicato da MMT são planares, rígidas, com aproximadamente 1 nm de espessura e 200 nm de comprimento. Na natureza, a argila MMT não ocorre como unidades individuais isoladas, mas como estruturas cristalinas, também conhecidas como tactóides, formadas por agregação (COROBEA *et al.*, 2007).

A eficiência da dispersão da MMT numa matriz polimérica depende muito da afinidade entre a argila e as cadeias macromoleculares e também do tamanho dos tactóides da MMT. A natureza hidrofílica da superfície da MMT impede sua dispersão de maneira homogênea em fases poliméricas muito hidrofóbicas. Uma opção para solucionar este problema seria converter a superfície do silicato para uma característica organofílica através de uma reação de troca de íons com surfatantes catiônicos ou sais quaternários de amônio. Outra possibilidade seria utilizar a elevada afinidade da argila com polímeros

solúveis em água, como por exemplo: poli(óxido de etileno) (PEO), poli(álcool vinílico) (PVOH) ou poli(vinil pirrolidona) (PVP). Entretanto, deve-se sempre atentar na escolha do sistema argila/polímero, uma vez que o balanço entre estes materiais é fortemente influenciado pela polaridade do solvente. A polaridade da água causa o emtumentamento dos tactóides e dependendo do pH e da força iônica pode causar dispersão em unidades individuais das argilas sódicas. Por outro lado, a argila modificada com sais quaternários de amônio facilita a interação com o polímero com característica mais hidrofóbica, uma vez que o cátion alquil amônio transforma a superfície hidrofílica da argila numa superfície organofílica (MENEGHETTI; QUTUBUDDIN, 2006).

Neste projeto de mestrado, exploramos a possibilidade de obtenção de látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita (PVAc/MMT). Para isto foi empregada a técnica de polimerização em emulsão, utilizando-se como colóide protetor um PVOH com grau de hidrólise igual a 88%. Como iniciador, foi empregado o persulfato de amônio. O efeito da adição de argila montmorilonita (sódica ou organofílica) e da quantidade empregada (de 0 a 6%, m/m, em relação à massa de monômero) foi estudado em termos da velocidade de consumo de monômero, das propriedades dos látices híbridos de PVAc/MMT e dos seus respectivos filmes. O produto final foi caracterizado quanto ao diâmetro médio de partícula, conversão, teor de sólidos, coágulos, pH e viscosidade. As técnicas de difração de raios X (DRX), análise dinâmico-mecânica (DMA), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram empregadas para caracterização destes novos materiais.

➤ **Objetivos**

Este projeto de mestrado teve como objetivo principal a síntese de látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita (PVAc/MMT) empregando-se a técnica de polimerização em emulsão, visando a obtenção de novos materiais poliméricos com propriedades diferenciadas.

➤ **Objetivos Específicos**

- Avaliar a viabilidade de incorporação de diferentes tipos de argila montmorilonita (MMT) em látices de poli(acetato de vinila);
- Verificar a melhor condição de processo de incorporação e a(s) melhor(es) argila(s) para o sistema híbrido em questão;
- Estudar o efeito da incorporação de argila sódica e organofílica na velocidade de consumo do monômero nas reações de polimerização;
- Caracterizar os látices híbridos de PVAc/MMT quanto as suas propriedades coloidais e morfológicas e os filmes obtidos a partir destes látices quanto as suas propriedades mecânicas e térmicas.

➤ Apresentação da Dissertação

Para facilitar o entendimento do conteúdo apresentado, este trabalho foi dividido em:

Revisão Bibliográfica: apresenta o estado da arte para a tecnologia utilizada na preparação de nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar (PLSN). Também são apresentadas algumas generalidades da polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc) utilizando poli(álcool vinílico) (PVOH) como colóide protetor.

Materiais e Métodos: apresenta as metodologias utilizadas nas sínteses e caracterizações dos látices de poli(acetato de vinila) e dos látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita, obtidos via polimerização em emulsão.

Efeito do tipo e concentração do poli(álcool vinílico) (PVOH) na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc): apresenta os resultados das polimerizações do acetato de vinila sem argila. Foram avaliados três colóides protetores (PVOH) com diferentes massas moleculares, em diferentes concentrações nas polimerizações. O objetivo deste estudo foi determinar a melhor condição experimental para as sínteses dos látices híbridos e definir a formulação de referência (látex de PVAc puro).

Efeito do tipo de argila montmorilonita (MMT) na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc): apresenta os resultados obtidos nas sínteses dos látices híbridos, PVAc/MMT, realizadas na presença de quatro diferentes argilas montmorilonita, na concentração de 3% m/m (em relação à massa de monômero): uma sódica (Cloisite[®] Na, ClNa) e três organofílicas (Cloisite[®] 30B, Cl30B; Cloisite[®] 20A, Cl20A e Cloisite[®] 15A, Cl15A), modificadas com diferentes sais quaternários de amônio. O efeito destas argilas na polimerização do acetato de vinila é discutido em termos da velocidade de consumo de monômero, diâmetro médio de partícula, teor de coágulos, viscosidade e estabilidade coloidal destes novos materiais híbridos e são comparados com os resultados obtidos para o polímero de referência. As propriedades microestruturais, mecânicas, térmicas e morfológicas dos PVAc/3%MMT também são apresentadas e discutidas.

Efeito da concentração das argilas ClNa e Cl30B na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc): apresenta os resultados do efeito da adição das argilas Cloisite[®] Na e Cloisite[®] 30B, em diferentes concentrações (0 a 6%, m/m, em relação à massa de monômero), nas sínteses dos látices híbridos. O efeito do tipo e concentração da MMT foi avaliado em termos da velocidade de consumo de monômero, diâmetro médio de partícula, teor de coágulos, viscosidade, estabilidade coloidal e propriedades dos filmes para estes novos materiais híbridos e comparados com o PVAc puro.

O trabalho é finalizado com as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Compósitos

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define compósito como sendo um material multicomponente que compreende diferentes fases (não-gasosas), em que ao menos uma fase é contínua (WORK *et al.*, 2004). Com isso, um material compósito trata-se de um material multifásico nas quais as suas fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estarem separadas por uma interface distinta. Estes materiais, por sua vez, exibem as propriedades de ambas as fases que os constituem, de tal maneira que se obtém uma melhor combinação de suas propriedades (CALLISTER, 2002).

Os materiais compósitos são geralmente formados por duas fases; a primeira é conhecida como matriz, a qual deve ser contínua e de maior fração volumétrica na mistura envolvendo desta maneira a segunda fase, a qual é chamada de fase dispersa ou simplesmente carga. Com isso, os diferentes tipos de compósitos podem ser classificados em três classes principais, agrupados de acordo com a natureza da matriz. A primeira classe é a de compósitos de matriz metálica (CMM), a segunda classe é a de compósitos de matriz polimérica (CMP) e por fim, a terceira classe trata-se de compósitos de matriz cerâmica (CMC) (HULL, 1996).

Outra classificação para os materiais compósitos é fornecida por Callister (2002) na qual estes materiais são classificados de acordo com as características geométricas e espaciais das partículas que se encontram na fase dispersa, pois segundo o autor, estes dois fatores podem influenciar nas propriedades dos compósitos. Logo, as propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, a qual é influenciada pela forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas. De um modo geral, em um compósito do tipo orgânico-inorgânico, os componentes orgânicos são responsáveis pelas características como elasticidade e fragilidade enquanto que os componentes inorgânicos são responsáveis pelas características de resistência do material (CALLISTER, 2002).

1.2. Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos uma das fases tem ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica e abaixo de 100 nm (WORK *et al.*, 2004). O entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos ou biológicos significativamente novos e/ou modificados devido à sua escala nanométrica, é conhecido por nanotecnologia. A nanoescala é definida pela existência de pelo menos uma dimensão física característica na faixa entre 1 e 100 nm. Para se ter um parâmetro comparativo, o diâmetro de um átomo é de 0,25 nm, enquanto que tipicamente o tamanho de uma proteína se encontra na faixa de 50 nm, portanto, é neste regime que se torna aparente a capacidade de se trabalhar no nível molecular, átomo a átomo, para criar grandes estruturas com uma nova organização molecular fundamentalmente nova (MCT-CNPq, 2004).

Atualmente, o interesse em nanotecnologia engloba diversas áreas e encontra diversas aplicações, como nanobiotecnologia, nanoeletrônicos e materiais nanoestruturados, dos quais os nanocompósitos representam uma parcela significativa (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).

Em termos práticos, os nanocompósitos representam uma nova classe de materiais compósitos, podendo ser polímeros, cerâmicas ou metais, reforçados com cargas dispersas que possuam pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm.

Assim como no caso dos compósitos, existem diferentes tipos de nanocompósitos, sendo que estes nanocompósitos podem ser classificados quanto aos seus elementos de carga. Dependendo de quantas dimensões das partículas dispersas se encontram na escala nanométrica, três tipos de nanocompósitos podem ser distinguidos, conforme ilustrado na Figura 1.1.

Figura 1.1. Relação de área superficial/volume para diversas geometrias de nanocarga (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).

Quando as três dimensões da nanocarga estão na ordem de nanômetros, ela é chamada de nanocarga isodimensional. Exemplo deste tipo de nanocarga são nanopartículas esféricas de sílica obtidas por métodos sol-gel (MARK, 1996; REYNAUD; GAUTHIER; PERES, 1999). Um nanocompósito com nanocarga isodimensional pode ser obtido através da polimerização promovida diretamente das superfícies das partículas de sílica (WERNE, 1999), podendo nestas nanocargas serem incluídos também grupamentos semicondutores (HERRON, 1998) entre outros (REYNAUD; GAUTHIER; PERES, 1999).

No entanto, se apenas duas dimensões se encontram na escala nanométrica e a terceira possui dimensão maior, formando uma estrutura alongada, os mesmos são chamados de nanotubos ou nanofilamentos, como por exemplo, os nanotubos de carbono (CALVERT, 1997), os nanotubos de gadolínio (BUKATUVA *et al.*, 2005; MACEDO *et al.*, 2010), os filamentos de celulose (CHAZEAU, 1999; FAVIER *et al.*, 1997) ou ainda, imogolita sintética (OHASHI *et al.*, 2004; FU *et al.*, 2011). Estes tipos de materiais vêm sendo estudados extensivamente como nanocargas de reforço, os quais permitem a obtenção de novos materiais com propriedades diferenciadas.

Por fim, o terceiro tipo de nanocarga é caracterizado por possuir apenas uma dimensão na escala nanométrica. Neste caso a carga apresenta-se na forma de folha com espessura de um a poucos nanômetros enquanto que sua largura e comprimento podem possuir até centenas de nanômetros. Um exemplo deste tipo de nanocompósito são os nanocompósitos do tipo polímero-silicatos lamelares (PLSN).

1.3. Argilas ou silicatos lamelares

A utilização de argilas pela humanidade data de épocas muito antigas, sendo as mesmas utilizadas nos primórdios da civilização para fabricação de tijolos, telhas e vasos. Já nos dias atuais, esta classe de materiais vem sendo empregada para diversas aplicações de caráter mais tecnológico. Dentre estas aplicações podem ser citadas sua utilização no clareamento de produtos provenientes da indústria alimentícia ou têxtil devido a sua característica adsorvente, e como reguladores de propriedades reológicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo.

O interesse neste tipo de material vem crescendo juntamente com o apelo existente para a utilização de novos materiais de modo sustentável, que existam em grande abundância em nosso planeta e que ao mesmo tempo não agredam o meio ambiente, tudo

isso, levando-se em conta obviamente, o seu baixo custo promovido pela existência de grandes reservas mundiais deste recurso natural.

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo argila refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 micra e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A.; 2009). O termo argilomineral por sua vez é usado para designar especificamente os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (BERGAYA *et al.*, 2006; SOUZA SANTOS, 1992). Existem diversos tipos de argilominerais presentes na natureza, para ser mais preciso cerca de 50, sendo que uma argila natural pode conter apenas um tipo de argilomineral, o que raramente acontece, ou uma combinação de vários argilominerais, o que é mais comum. Os argilominerais são os componentes ativos das argilas e, portanto, são as propriedades dos argilominerais que definem as propriedades tecnológicas das argilas, sendo este princípio conhecido como o “Princípio de Grim” (GRIM, 1953).

As argilas minerais possuem várias características atrativas tais como: sítios ativos, grupos hidroxilas, locais com características de ácido de Lewis e Brönsted (HERRERA, 2005), além do fato de possuírem cátions metálicos tais como Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , etc. entre as lamelas do silicato que são carregadas negativamente, que atuam como espaçadores. Estes cátions podem ser substituídos através de uma reação de troca iônica por cátions orgânicos, ficando estes acoplados às superfícies das argilas (AKELAH; MOET, 1996; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; DIAZ, 2001; LEE; KIM, 2002; SALAHUDDIN; AKELAH, 2002; SOUSA SANTOS, 1992; ZHANG; WILKIE, 2004).

Os silicatos lamelares são constituídos dos elementos mais abundantes encontrados na crosta terrestre: oxigênio (46,6%); silício (25,7%) e alumínio (8,1%), totalizando mais de 80% do total de elementos que os constituem. Por esta razão, as argilas são um dos materiais mais comuns e antigos conhecidos pelo homem. De acordo com Sousa Santos (1992), o Brasil é um grande produtor de materiais argilosos, sendo este grupo de materiais de caráter estratégico para a economia nacional.

De acordo com o tratamento e/ou processo de purificação empregado, as folhas destes silicatos lamelares podem ser separadas e com isso favorecer a obtenção de nanocompósitos de morfologia esfoliada. Normalmente, estes materiais são encontrados na

forma de placas muito finas e possuem folhas com espessura de aproximadamente 1 nm. Montmorilonita (MMT), hectorita e saponita são os silicatos lamelares mais utilizados comumente para a obtenção de nanocompósitos do tipo polímero-silicatos lamelares (PLSN) (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

1.3.1. Argila Montmorilonita

A argila montmorilonita é um silicato lamelar pertencente ao grupo das esmectitas, cuja subclasse é a dos filossilicatos 2:1, os quais possuem estrutura cristalina na forma de camadas. Cada camada consiste de três folhas, sendo duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, as quais permanecem unidas entre si devido à existência de oxigênios comuns. Essas camadas são também denominadas lamelas. A Figura 1.2 apresenta esquematicamente a estrutura desta classe de argilominerais (GIANNELIS; KRISHNAMOORTI; MANIAS, 1999; SOUSA SANTOS, 1992; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). A folha tetraédrica é composta de dióxido de silício (SiO_2), conforme é apresentado na Figura 1.3 (THENG, 1974) enquanto que a folha octaédrica (um poliedro com oito faces triangulares equilátero) é composta por hidróxido de alumínio ou magnésio, conforme ilustrado na Figura 1.4 (THENG, 1974).

Figura 1.2. Estrutura geral dos filossilicatos 2:1 (argilas do tipo esmectitas).

Figura 1.3. Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica.

Figura 1.4. Diagrama esquemático de uma folha octaédrica.

A espessura de uma lamela é de aproximadamente 1 nm, e as dimensões laterais podem variar de 30 nm até alguns micrometros, dependendo do silicato lamelar em questão. Essas lamelas são empilhadas uma sobre a outra devido a fracas forças iônicas e forças de van der Waals, possuindo um espaçamento uniforme entre as camadas, chamado de espaçamento basal, interlamelar ou galeria da argila. A espessura entre as camadas pode variar de acordo com a natureza do cátion presente na estrutura interlamelar, da quantidade de água disponível nas camadas ou de outras moléculas polares. Moléculas polares podem penetrar nas lamelas do silicato, chegando a separá-las totalmente (KE; STROEVE, 2005; PINNAVAIA, 1983). No caso da argila montmorilonita sódica (Na-MMT), devido à capacidade do cátion sódio adsorver moléculas de água, pode-se obter uma esfoliação e dispersão da argila em partículas finamente divididas ou até mesmo a separação das lamelas em unidades individuais. Quando os cátions trocáveis predominantes são o cálcio (Ca^{2+}) ou magnésio (Mg^{2+}), o grau de dispersão é relativamente baixo e consequentemente o tamanho das partículas é relativamente alto (KE; STROEVE, 2005).

Substituições isomórficas ocorrem no caso da MMT em suas camadas octaédricas, gerando cargas negativas que são contrabalançadas por cátions hidratados entre as camadas estruturais, tais como cálcio e sódio (HERRERA, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO,

2003). Exemplos deste tipo de substituição isomórfica seria a substituição do Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} ou a substituição de Mg^{2+} por Li^+ (LAGALY *et al.*, 1999).

Por sua vez, os cátions neutralizantes não estão fixados à argila de maneira irreversível podendo, desta maneira, serem substituídos por outros cátions ou moléculas adequadas. Quando este tipo de argilomineral na forma anidra é colocado na presença de água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, a água penetra nas galerias e o espaçamento basal aumenta. Nestas condições específicas, os cátions interlamelares ficam susceptíveis a troca por outros cátions ou moléculas através de uma reação química estequiométrica. Os íons pelos quais os cátions serão trocados podem ser de natureza tanto orgânica quanto inorgânica (LAGALY *et al.*, 2003). O espaçamento basal (d_{001}) da argila MMT anidra corresponde a 0,93 nm, quando a mesma encontra-se hidratada com apenas uma camada de água, o espaçamento aumenta para 1,21 nm e com a segunda camada de água, este espaçamento chega a atingir 1,49 nm, implicando desta forma que a cada camada de água adsorvida ocorre um aumento teórico no d_{001} da MMT de aproximadamente 0,28 nm (SOUSA SANTOS, 1992).

A maioria das argilas possui área superficial específica moderada ou alta, sendo que a MMT possui área superficial específica muito elevada, variando de 200 a 800 m²/g. Este elevado valor de área superficial específica facilita a troca entre os íons interlamelares presentes no argilomineral e os íons dispersos no meio aquoso, juntamente com o aumento dos espaçamentos basais quando a argila é colocada na presença de água (KE, STROEVE, 2005).

Argilas esmectitas são caracterizadas por uma carga superficial moderada conhecida como capacidade de troca de cátion (CTC), que é geralmente expressa em miliequivalentes por cem gramas de argila (meq/100g) (HERRERA, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). Dados referentes a diferentes filossilicatos do tipo 2:1 pertencentes ao grupo das esmectitas que comumente são utilizados na obtenção de PLSN são apresentados na Tabela 1.1 (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

Tabela 1.1. Fórmula química e CTC de filossilicatos 2:1 (adaptado de SHINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

Filossilicato 2:1	Fórmula química	CTC (meq/100g)
Hectorita	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	120
Montmorilonita	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	110
Saponita	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	86,6

Onde:

M = cátion monovalente;

x = grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3).

Em uma reação de troca de cátion de uma argila, raramente todos os cátions são trocados com a mesma eficiência, pois alguns íons podem estar ligados à estrutura cristalina da argila por forças diferentes e com intensidades diferentes. É impossível que exista uma argila esmectítica em que o cátion trocado seja o mesmo, pois principalmente na secagem ou no aquecimento existe o ataque da camada octaédrica, com liberação dos cátions Mg^{2+} ou Al^{3+} , que substituem o cátion hidroxônio (H_3O^+) por outro cátion trocável (NORRISH, 1954). Naturalmente, os cátions trivalentes possuem capacidade de troca inferior quando comparados com cátions divalentes e estes por sua vez apresentam maior dificuldade de troca quando comparados com os cátions monovalentes. De acordo com a facilidade encontrada na substituição ou troca, os cátions presentes nos espaços interlamelares podem ser classificados e variar ligeiramente para cada argilomineral. Numa ordem decrescente em termos de facilidade de troca, temos de um modo geral: Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . A facilidade da troca pode variar ainda de acordo com a concentração dos íons trocáveis, com a concentração dos íons adsorvidos pelo argilomineral, com as dimensões dos íons e suas hidratações, com a natureza do ânion, entre outros fatores (SOUSA SANTOS, 1992).

Dentre as principais propriedades da argila MMT e outras argilas do grupo das esmectitas podemos citar o alto valor de CTC, bordas reativas nas lamelas individuais, possibilidade de reagir com diversos compostos orgânicos, elevada área superficial e fortes campos elétricos na região interlamelar (HERRERA, 2005). Esses campos elétricos possuem um efeito significativo nas propriedades eletroquímicas dos íons metálicos interlamelares e realizam um papel importante na química desses materiais, principalmente na preparação de nanocompósitos. A Figura 1.5 apresenta uma micrografia de MET típica de uma argila MMT, na qual é possível verificar sua morfologia de folhas, semelhante a papel amassado (curvilíneo).

Figura 1.5. Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de uma argila MMT (HUNTER, 2000).

1.3.2. Modificação das argilas e sua utilização na preparação de nanocompósitos

Uma simples mistura física de um polímero com silicatos lamelares pode não formar um nanocompósito. Em sistemas imiscíveis, os quais incluem os polímeros tipicamente reforçados com cargas inorgânicas, a fraca interação física entre os componentes orgânicos e inorgânicos pode levar a obtenção de materiais cujas propriedades térmicas e mecânicas sejam ainda deficientes. Por outro lado, fortes interações entre o polímero e o silicato lamelar, como as que ocorrem nos PLSN, podem levar a dispersão de fases orgânicas e inorgânicas na escala nanométrica e como resultado, estes materiais exibem propriedades únicas. Tais propriedades não poderiam ser atingidas pelos polímeros reforçados de maneira convencional ou com microcargas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; JORDAN *et al.*, 2005; LUO; DANIEL, 2003).

Polímeros hidrofílicos tendem a intercalar a MMT sódica (SHEN; SIMON; CHENG, 2003), que é naturalmente hidrofílica devido à hidratação dos cátions inorgânicos presentes nas regiões interlamelares (XI *et al.*, 2004). Por sua vez, polímeros hidrofóbicos podem levar a estruturas intercaladas (VAIA *et al.*, 1995, 1996) ou esfoliadas (USUKI *et al.*, 1993) somente quando se utiliza argila modificada organicamente (CHRISSOPOULOU; GIANNELIS, 2005). Os cátions hidratados presentes na região interlamelar geralmente podem ser trocados por surfatantes catiônicos como sais de

alquilamônio (CHAIKO, 2002; DIAZ, 2001; HENDRIK; VAIA; FARMER, 2005; LE PLUART; DUCHET; SAUTEREAU, 2005; LI *et al.*, 2006; REDDING *et al.*, 2002; VOORN; MING; VAN HERK, 2006; XI *et al.*, 2005; YEH *et al.*, 2006). Outros sais orgânicos também já foram estudados e um fator importante que deve ser levado em conta nesta reação de substituição ou troca é que quando moléculas de cadeias longas são empregadas na modificação da argila, uma região com característica mais hidrofóbica pode ser formada dentro das galerias do silicato lamelar gerando desta maneira uma região de maior afinidade com a fase orgânica. No entanto, foi verificado por Chigwada, Wang e Wilkie (2006) que a incorporação de uma quantidade muito grande de cadeias alquílicas na MMT pode resultar na ocupação de todo o espaço interlamelar da argila, ocasionando neste caso em específico, um desfavorecimento na compatibilidade com a matriz polimérica.

O espaçamento basal (d_{001}) antes da modificação é relativamente pequeno e a região interlamelar possui característica hidrofílica devido à presença dos cátions hidratados. Após a troca do cátion original por um surfatante orgânico nas intergalerias ou por uma molécula orgânica apropriada, a argila além de ter sua característica hidrofílica nas superfícies das lamelas alterada para hidrofóbica, terá também um aumento significativo no seu espaçamento basal (SALAHUDDIN; AKELAH, 2002; SHEN; SIMON; CHENG, 2003) e, conseqüentemente, uma melhor compatibilidade com líquidos orgânicos e polímeros (LEE; KIM, 2002).

Após a modificação das argilas com moléculas orgânicas, as mesmas adquirem a capacidade de incharem e adsorverem líquidos orgânicos entre as camadas interlamelares, ou seja, nas suas galerias. Como resultado, novas aplicações surgiram para estes materiais como, por exemplo, sua utilização como agentes adsorventes na prevenção de poluições e em casos de problemas relacionados ao meio ambiente, tais como derramamentos de matéria orgânica, tratamento de esgotos e de aterros sanitários perigosos (BRIXIE; BOYD, 1994; LEE *et al.*, 1990; NZENGUNG; EVANGELOS; WAMPLER, 1994).

A obtenção de PLSN vem sendo estudada através de diversas rotas químicas. Podemos citar a formação da matriz polimérica na presença de argilas previamente modificadas com compostos químicos orgânicos que possuem sítios reativos como, por exemplo, sais quaternários de amônio com sítios reativos na cadeia alquílica (PATTANAYAK; JANA, 2005), derivados de monômeros acrílicos de silanos mono e trifuncional (HERRERA *et al.*, 2004, 2005; VOORN; MING; VAN HERK, 2006^b), monômeros catiônicos (ALEKAH; MOET, 1996; BOURGEAT-LAMI *et al.*, 2005; HERRERA *et al.*, 2006; ZHANG; WILKIE, 2004), iniciadores catiônicos (BOURGEAT-

LAMI *et al.*, 2005; HERRERA *et al.*, 2006; SHAH *et al.*, 2005; UTHIRAKUMAR *et al.*, 2004; WELMER *et al.*, 1999; ZHAO; FARREL; SHIPP, 2004), e também com a utilização de macro-azo-iniciadores (JEONG; AHN, 2005).

As argilas previamente modificadas com estas moléculas orgânicas oferecem grupos funcionais reativos que quando ligados quimicamente à matriz polimérica, proporcionam características interessantes uma vez que ocorre o favorecimento da reação de polimerização no interior das galerias, conhecida como polimerização *in situ*, o que proporciona o aumento da chance de intercalação ou esfoliação das lamelas do silicato e o aumento das forças na interface entre a fase inorgânica e a matriz polimérica (BLUMSTEIN, 1965; KRISHNAMOORTI; VAIA; GIANNELIS, 1996).

1.4. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é um processo no qual o monômero encontra-se disperso em uma fase contínua (geralmente água), com ajuda de surfatante cuja concentração se encontra acima da concentração micelar crítica (cmc), sendo a reação de polimerização iniciada por radicais livres oriundos da decomposição de um iniciador que na maioria dos casos é solúvel em água. Neste sistema, a polimerização ocorre nas partículas de polímero inchadas com monômero. Existem três possibilidades para a formação das partículas de polímero: nucleação heterogênea ou micelar, nucleação homogênea ou pela nucleação de gotas. Na nucleação heterogênea ocorre a entrada de radicais nas micelas, que são agregados de surfatante inchados com monômero, já a nucleação homogênea é caracterizada pela precipitação de oligômeros na fase aquosa. Por sua vez, a nucleação das gotas, como o próprio nome sugere, é caracterizada pela entrada de radicais nas gotas de monômero. (ASUA, 2002; BECHETHOLD; LANDFESTER, 2000; GILBERT, 1995; OLIVEIRA, 2004; SANTOS, 1996).

Pelo fato das gotas de monômero serem relativamente grandes quando comparadas com o tamanho das micelas, a área de superfície das micelas é muito superior a das gotas e como resultado, a probabilidade de que um radical entre nas gotas de monômero é muito baixa, sendo que, a maioria das partículas são formadas pela nucleação micelar ou homogênea (ASUA, 2002; GILBERT, 1995).

Uma polimerização em emulsão convencional é caracterizada por três intervalos distintos, como apresentado na Figura 1.6.

O intervalo I trata-se da nucleação das partículas, sendo uma fase rápida e transitória que ocorre no início da polimerização. Geralmente a conversão encontra-se em torno de 0 a 10% e o sistema apresenta grandes mudanças, pois ocorre a nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que seja definido o número de partículas, sendo que este número de partículas aumenta neste intervalo e se mantém constante durante os outros dois intervalos.

O intervalo II é caracterizado pelo crescimento das partículas de polímero. Neste intervalo a conversão está em torno de 10 a 40% e a velocidade de polimerização pode se manter constante ou, um aumento na velocidade de polimerização pode ser observado neste período de reação, como resultado do efeito gel ou efeito Trommsdorff. Neste intervalo ocorre a diminuição do tamanho das gotas de monômero e, este intervalo termina quando as gotas de monômero são todas consumidas. A transição do intervalo II para o intervalo III depende da solubilidade do monômero, sendo que quanto mais solúvel for o monômero na água, mais rápida será a transição.

No intervalo III temos a etapa final da polimerização em emulsão. Neste intervalo o sistema é formado exclusivamente por partículas de polímero inchadas com monômero e a velocidade de polimerização decresce devido a conversão do monômero dentro das partículas. O efeito gel também pode ser observado neste último intervalo da polimerização.

O efeito gel ou Trommsdorff-Norish é um efeito especificamente acentuado em sistemas com alta viscosidade e consiste na mudança da constante de terminação da reação gerada por alterações difusionais que por sua vez são ocasionadas pelo travamento das cadeias poliméricas em crescimento, ou seja, ocorre uma diminuição da mobilidade destas macromoléculas. Com isso, a velocidade de terminação diminui e a velocidade de propagação aumenta, resultando numa auto-aceleração da polimerização (TROMMSDORFF *et al.*, 1948).

Figura 1.6. Esquematização dos intervalos de uma polimerização em emulsão.

O produto obtido após a polimerização do monômero por esta técnica é conhecido como látex. O látex é uma dispersão coloidal estável de uma substância polimérica em meio aquoso. A origem do nome látex vem da seiva da seringueira ou *Hevea brasiliensis* a qual contém o poli-*cis*-isopreno, mais conhecido como látex de borracha natural (NRL). Para distinguir o produto obtido através da técnica de polimerização em emulsão, o mesmo pode ser denominado látex sintético, enquanto que o látex da seringueira recebe o nome de látex de origem natural (GILBERT, 1995).

Existem diversas vantagens na utilização da técnica de polimerização em emulsão, incluindo a copolimerização, possibilidade de sintetizar látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, tamanho de partículas e distribuição de tamanhos de partículas, etc.), e polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, grau de cristalinidade, distribuição de massa molecular, etc.). Esta técnica também representa do ponto de vista industrial, um método extremamente eficaz para a obtenção de polímeros via radicais livres e possui ainda diversas vantagens quando comparada com

outros métodos de polimerização (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; LANDFESTER, 2003; SANTOS, 1996). Dentre estas vantagens encontram-se a minimização dos problemas relacionados à transferência de calor durante a reação através da utilização de água como fase contínua, o produto final da reação é um líquido, são ecologicamente corretas, pois, utilizam na maioria das vezes água como fase contínua, eliminando desta maneira os compostos orgânicos voláteis (VOCs) provenientes de solventes orgânicos e permitem a obtenção de polímeros com elevada massa molecular a uma velocidade relativamente alta.

A utilização destes látices engloba diversos ramos da indústria, as quais exigem produtos usuais e diferenciados, para uma diversa gama de aplicações, como por exemplo: adesivos, tintas, cosméticos, revestimentos texturizados, acabamentos industriais, aditivos para construção civil e cimentos, compostos para forros de carpetes, revestimento de papel e papelão e acabamentos para tecidos (OLIVEIRA, 2004; CHERN, 2006).

1.4.1. Polimerização em emulsão do acetato de vinila

A polimerização em emulsão do acetato de vinila é caracterizada por uma alta reatividade dos macrorradicais em crescimento. Esta reatividade é revelada por sua sensibilidade a substâncias capazes de liberar um átomo de hidrogênio através da transferência de cadeia (JENKINS, 1969). Um estudo comparativo sobre a constante de velocidade de propagação (k_p) e a constante de transferência de cadeia (k_f) numa homopolimerização do acetato de vinila (VAc) e estireno (Sty) indicou uma reatividade superior para o macrorradical do poli(acetato de vinila) (PVAc) quando comparado com o macrorradical de poliestireno ($k_{p_{VAc}} \sim 1500 k_{p_{Sty}}$ e $k_{f_{VAc}} \sim 100 k_{f_{Sty}}$) (CLARKE *et al.*, 1961). Esta maior reatividade do VAc, monômero pertencente ao grupo dos monômeros não conjugados, está relacionada com o fato de seu radical propagante ficar afastado da carbonila. Neste caso, não ocorre ressonância com o radical propagante e com isso, tem-se uma maior reatividade do macrorradical de PVAc (BRUYN, 1999).

Em um estudo realizado por Donescu e colaboradores (1974) focado na polimerização em emulsão do acetato de vinila realizada na presença de poli(álcool vinílico) (PVOH) os autores verificaram que reações de transferência de cadeia ocorrem neste sistema para o colóide protetor (PVOH), polímero (PVAc) e para outras substâncias, como agentes de transferência de cadeias, presentes e capazes de participar destas reações. Esta reação de transferência de cadeia resulta na formação de copolímeros de PVAc

enxertados no PVOH. Para evitar o surgimento destas ramificações, é necessário utilizar compostos mais ativos e capazes de inibir a transferência de cadeia evitando que a mesma ocorra no sistema PVAc/PVOH. O fator responsável para a obtenção de PVAc em emulsão com pequenas variações em sua estrutura e também nas propriedades da emulsão é a manutenção e controle da velocidade de reação e formação de gel dentro de certos limites. O uso de agentes de transferência de cadeia (CTA) como, por exemplo, derivados de alila e hidrocarbonetos aromáticos possibilitam o controle dos fatores mencionados acima, sendo esta uma condição essencial para a polimerização em emulsão do acetato de vinila com mais fácil controle de temperatura e exotermia da reação (DONESCU *et al.*, 1974).

A reação de enxertia (*grafting*) das cadeias hidrofóbicas do PVAc nas cadeias hidrofílicas do polímero solúvel em água (por exemplo o PVOH) resulta em uma cadeia de copolímero anfifílico enxertado *in situ*, a qual pode estabilizar as partículas nucleadas na fase aquosa e estes polímeros solúveis presentes na superfície da partícula contribuem para a estabilização coloidal durante a polimerização.

As reações de enxertia para um determinado PVOH podem ocorrer efetivamente através da reação de transferência de cadeia ao PVOH, via abstração de hidrogênio, que poderá estar na fase aquosa ou adsorvido na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, por radicais que também poderão estar presentes nestas duas fases do sistema. A Figura 1.7 ilustra os três locais prováveis para a ocorrência de reações de abstração de átomos de hidrogênio da cadeia de um PVOH, resultando na enxertia do estabilizante durante a reação de polimerização (OLIVEIRA, 2011). A abstração de hidrogênio pode ocorrer preferencialmente em três prováveis locais. Para um PVOH com alto grau de hidrólise, ocorre preferencialmente abstração do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono (1), (2). Já para um PVOH possuindo baixo ou médio grau de hidrólise, a abstração de átomos de hidrogênio do grupo acetila (3) ocorre preferencialmente e em maior proporção (MOTOHASHI; TOMITA, 1979; BRITTON *et al.*, 1998).

Figura 1.7. Esquema ilustrativo da reação de abstração de hidrogênio do PVOH por um radical primário ou oligomérico em crescimento (adaptado de OLIVEIRA, 2011).

Comumente, dois tipos de látex à base de VAc são sintetizados através de polimerização via radical livre em emulsão dependendo unicamente da natureza do estabilizador empregado. Partículas de látex à base de VAc com diâmetro na ordem de 100-300 nm são produzidas na presença de um surfatante iônico convencional e de um comonômero, como por exemplo, acrilato de n-butila. Por sua vez, látex compostos por partículas grandes, com diâmetro de 400 nm a 2 μ m, são estabilizados estericamente por estabilizantes macromoleculares, como, por exemplo, o PVOH (BERNARD *et al.*, 2008).

Geralmente o agente estabilizador da polimerização em emulsão afeta não somente as propriedades coloidais, mas também as propriedades do filme gerado após a evaporação do látex. Uma emulsão estabilizada com PVOH possui muitas vantagens quando comparada com uma emulsão estabilizada com surfatantes, como por exemplo, fluidez Newtoniana e alta resistência do filme após evaporação do látex (NAKAMAE *et al.*, 1999).

O látex de PVAc preparado com PVOH completamente hidrolisado, forma filme com elevada resistência à água e à temperatura, devido à alta cristalinidade do colóide protetor. No entanto, a solução aquosa de PVOH apresenta um drástico aumento na

viscosidade em baixas temperaturas. Por outro lado, a viscosidade de um látex de PVAc preparado com PVOH parcialmente hidrolisado não é alterada mesmo a baixas temperaturas, mas a resistência dos filmes à água e à temperatura, no entanto, são fracas (NAKAMAE *et al.*, 1999). O PVOH parcialmente hidrolisado apresenta uma alta atividade superficial devido à distribuição de grupos acetil em sua cadeia. Contudo, uma emulsão de PVAc preparada utilizando-se PVOH completamente hidrolisado, possui diâmetro de partícula razoavelmente grande, um escoamento do tipo Newtoniano e apresenta um aumento na viscosidade até a sua completa gelificação em baixas temperaturas. Por outro lado, uma emulsão de PVAc preparada com PVOH parcialmente hidrolisado, possui diâmetro de partícula baixo, um escoamento tixotrópico e apresenta uma viscosidade estável mesmo em temperaturas baixas, porém, resulta em filmes com menor resistência à água (NAKAMAE *et al.*, 1999).

Um látex de poli(acetato de vinila) estabilizado com poli(álcool vinílico) pode ser preparado via polimerização em emulsão ou miniemulsão, no entanto, diversos parâmetros podem ser alterados nestes dois métodos. Pode-se, por exemplo, variar o nível, o grau de hidrólise ou massa molecular do PVOH ou ainda usar blendas de PVOH. A polimerização em si pode ser um processo do tipo batelada, com todo o monômero acetato de vinila e PVOH presentes no início da polimerização, sendo o controle do processo realizado pela velocidade de adição do iniciador ou alternativamente, o processo pode ser realizado em semi-contínuo, no qual todo ou parte do monômero é adicionado num determinado período de tempo, o que melhora o controle de transferência de calor, principalmente em se tratando de produção em larga escala. O modelo do agitador, a velocidade de agitação, presença de surfatante, agente de transferência de cadeia ou agentes reticulantes influenciam a emulsão final e as propriedades do polímero (FARMER, 1992).

Tradicionalmente, polimerizações em emulsão do acetato de vinila envolvendo poli(álcool vinílico) tem sido preparadas para formar látices com 50-60% de teor de sólidos, viscosidades na ordem de 10^3 - 10^4 mPa.s e diâmetros de partícula de 0,5 - 2 μ m. A concentração do PVOH usada para aplicações como adesivos encontra-se usualmente entre 3-10 %m/m baseado na quantidade de monômero, enquanto que o grau de hidrólise do PVOH pode variar de 80 a 100% (FARMER, 1992).

Dunn e Abdel-Ghani (1983) prepararam látices de poli(acetato de vinila) empregando uma concentração constante de PVOH com grau de hidrólise igual a 88%, obtidos do mesmo fornecedor, porém com massa molecular variada. Os látices foram

preparados num sistema batelada empregando peróxido de hidrogênio e ácido tartárico como sistema iniciador e uma alta concentração de poli(álcool vinílico) (35%, m/m, com relação à massa de monômero). O autor explicou a viscosidade dos látices com a viscosidade da solução aquosa do PVOH numa concentração de 4% em massa. Com o aumento da massa molecular do PVOH e consequente aumento da viscosidade da solução aquosa deste estabilizante, observou-se um aumento significativo na viscosidade do látex. As variações nos tamanhos das partículas foram pouco significativas, sugerindo que a causa do aumento da viscosidade com o aumento da massa molecular do PVOH se deu principalmente devido a associação do PVOH contendo maior número de grupos acetila em sua cadeia. Uma explicação alternativa para a proposta acima seria que PVOH parcialmente hidrolisado com massas moleculares maiores adsorvem mais fortemente e estão enxertados mais efetivamente nas superfícies das partículas de látex (FARMER, 1992).

Existem diversos motivos para a utilização do PVOH na homo- ou copolimerização do acetato de vinila, como por exemplo, melhorias nas propriedades mecânicas dos filmes (resistência à tração), sendo este um dos pontos importantes na utilização de emulsões para aplicações no campo de adesivos (SUZUKI *et al.*, 2003). Látices poliméricos preparados na presença de PVOH como colóide protetor possuem propriedades diferentes às dos látices preparados com surfatantes aniônicos ou catiônicos devido ao fato da enxertia do PVOH nas partículas de polímero afetar não apenas a estabilidade coloidal do látex, mas também as propriedades dos filmes (WU *et al.*; 2004). O uso de poli(álcool vinílico) como colóide protetor para dispersões de poli(acetato de vinila), como reportado por Lamont (1973), pode apresentar diversos fatores que influenciam as propriedades da emulsão, sendo o PVOH com grau de hidrólise igual a 88% o mais recomendado para polimerização em emulsão do monômero acetato de vinila.

1.5. Nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar (PLSN)

Sob condições específicas existem diversos materiais cristalinos, tanto sintéticos quanto naturais, que são capazes de serem intercalados em matrizes poliméricas. Exemplos destes materiais cristalinos susceptíveis de intercalação por um polímero são: grafite (SHIOYAMA, 1997), metais calcogênicos (HARRIS; BONAGAMBA; SCHIMIDT-ROHR, 1998), fosfatos metálicos (DING; JONES; MAIRELES-TORRES, 1995), argilas e silicatos lamelares (PEETERBROECK *et al.*, 2005, SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; SINHA RAY *et al.*, 2003; SUN; DENG; WANG, 2004; GARDOLINSKI; LAGALY, 2005), hidróxidos duplos lamelares (LI *et al.*, 2003; DING, QU, 2005; HE, ZHANG, 2007; WANG *et al.*, 2008; CHAN *et al.*, 2008; ZVONIMIR *et al.*, 2009; NYANBO *et al.*, 2009, KOVANDA *et al.*, 2010;; LIAO, YE, 2004; HIBINO, 2010), entre outros. Os PLSN são, em sua maioria, obtidos pela intercalação de polímeros, ou de monômeros subsequentemente polimerizados, no interior de argilas, ou seja, nos espaços interlamelares.

No caso dos nanocompósitos, as melhorias nas propriedades podem ser obtidas para concentrações de cargas muito baixas (inferiores a 5%, m/m, em relação à massa de monômero) e ainda apresentam outras vantagens em relação aos compósitos convencionais tais como melhores propriedades mecânicas, barreira contra líquidos e gases, aumento na resistência ao fogo e ignição e também menor densidade (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; JORDAN *et al.*, 2005). O fato de se obter tais melhorias com esta baixa concentração de carga acredita-se ser proveniente dos tipos e quantidades de interações existentes entre as nanocargas e a matriz polimérica, as quais possuem grandes interfaces devido às dimensões nanométricas do material inorgânico. No entanto, partículas muito pequenas ou finamente divididas tendem a se aglomerar e são extremamente difíceis de dispersar, o que pode levar a uma perda de transparência devido ao espalhamento da luz (HERRERA *et al.*, 2005). Por isso, modificações e tratamentos podem ser realizados na superfície das argilas visando a melhora na compatibilidade entre as fases, proporcionando desta maneira uma boa dispersão da carga, como já mencionado anteriormente, o que resultará em propriedades mecânicas superiores, uma vez que a falta de afinidade entre a nanocarga inorgânica e o polímero pode causar aglomeração do mineral na matriz polimérica (MORAES, 2007).

O primeiro estudo envolvendo nanocompósitos de polímero e silicatos lamelares foi reportado na década de 60 pelo pesquisador Blumstein (apud HERRERA, 2005) que

realizou a polimerização de alguns monômeros vinílicos na presença da argila montmorilonita. No entanto, somente recentemente esta nova classe de materiais vem sendo tópico de diversas pesquisas acadêmicas e industriais e desta forma recebendo a devida atenção. Isto se deve principalmente ao fato dos pesquisadores do grupo da Toyota (Japão) terem reportado no início da década de 90 a primeira aplicação industrial prática do nanocompósito polimérico *Nylon-6/Montmorilonita* (USUKI *et al.*, 1993). Desde então, os nanocompósitos poliméricos reforçados com argila vem sendo estudados por pesquisadores em todo o mundo devido as suas propriedades únicas.

Uma observação que deve ser levada em consideração é que as propriedades são totalmente dependentes da maneira como os silicatos lamelares estão dispersos, uma vez que se consegue potencializar as propriedades do nanocompósito quando as folhas dos silicatos estão completamente separadas e bem dispersas na matriz polimérica.

A Figura 1.8 ilustra as possíveis morfologias do nanocompósito polímero-silicato lamelar. É possível observar que diferentes morfologias podem ser obtidas. A primeira morfologia é de um compósito miscível convencional, no qual o espaçamento interlamelar da argila permanece inalterado, ou seja, com seu valor mínimo. Quando o polímero consegue penetrar as intergalerias da argila, ocorre uma expansão do espaçamento basal, e como resultado é obtido uma estrutura chamada de intercalada. No entanto, se as lamelas da argila estão completamente separadas, a argila encontra-se na forma esfoliada, no qual o espaçamento basal deixa de existir (LUO; DANIEL, 2003; BOURGEAT-LAMI *et al.*, 2010).

Figura 1.8. Possíveis tipos de morfologia para compósitos polímero/argila: (a) miscível convencional, (b) intercalado e (c) esfoliado (adaptado de LUO; DANIEL, 2003 e BOURGEAT-LAMI; OTHMAN; SANTOS, 2010).

Os PLSN apresentam melhorias significativas em suas propriedades quando comparados com polímeros puros, contendo apenas teores de nanocargas na faixa entre 2% a 10% (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Podemos citar dentre as diversas melhorias em suas propriedades a habilidade de promover o retardo de chama, aumento da estabilidade térmica, aumento nas propriedades de barreira à gases e líquidos bem como melhorias nas propriedades mecânicas, tais como aumento nas características de tensão, compressão, dobra e fratura (LEE; TAKEKOSHI; GIANNELIS, 1997; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

Segundo Lebaron e colaboradores (1999), o aumento nas características de barreira, resistência química, resistência a solvente e retardo de chama derivam todos do bloqueio dos caminhos de difusão através do nanocompósito, uma vez que as camadas impermeáveis dos silicatos formam uma espécie de barreira para a substância permeante que pretende atravessar o filme do nanocompósito transversalmente, ou seja, forma uma espécie de labirinto para as moléculas permeantes. A Figura 1.9 apresenta o modelo proposto para este sistema (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999).

Figura 1.9. Modelo proposto para o caminho tortuoso de difusão em um nanocompósito polímero/argila esfoliado, quando utilizado como barreira para gases (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999).

Os nanocompósitos de matriz polimérica/silicatos lamelares podem ser obtidos através de diversas metodologias, sendo as principais rotas apresentadas abaixo (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000):

Esfoliação-adsorção: este método envolve misturas de silicatos lamelares e polímeros hidrofílicos diretamente em meio a um solvente comum. O silicato lamelar é primeiramente esfoliado em um solvente polar adequado, como por exemplo, a água. Então, o polímero solúvel adsorve as folhas de argila delaminadas e quando o solvente é evaporado ou quando a mistura é precipitada, ocorre rearranjo das folhas de argila formando uma espécie de sanduíche com o polímero, permitindo a obtenção de uma estrutura multicamadas ordenada, conforme apresentado na Figura 1.10;

Figura 1.10. Representação esquemática do método esfoliação/adsorção (adaptado de ZAPATA *et al.*, 2009).

Polimerização *in situ* intercalativa: neste método a argila é inchada com o monômero o qual é posteriormente polimerizado. A polimerização pode ser iniciada por radiação ultravioleta, pela difusão de um iniciador adequado ou pela fixação de um iniciador orgânico inserido nos espaçamentos interlamelares da argila através de uma reação de troca iônica realizada previamente. A fixação de uma molécula orgânica no interior das galerias da argila normalmente induz o aumento do espaçamento interlamelar e facilita o intumescimento com o monômero. A Figura 1.11 abaixo apresenta esquematicamente este método;

Figura 1.11. Representação esquemática do método polimerização *in situ* intercalativa (adaptado de ZAPATA *et al.*, 2009).

Intercalação no estado fundido: neste método a argila é misturada com a matriz polimérica no estado fundido conforme apresentado na Figura 1.12. A separação das folhas do silicato, principalmente para geração de morfologia do tipo esfoliada depende exclusivamente das interações entre o polímero e a superfície da argila;

Figura 1.12. Representação esquemática do método intercalação no estado fundido (adaptado de ZAPATA *et al.*, 2009).

Sínteses moldadas: esta técnica se adapta particularmente bem para polímeros solúveis em água. Nela os silicatos são formados *in situ* em uma solução aquosa contendo polímero em meio gel. Com isso os polímeros ajudam na nucleação e no crescimento dos cristais e se fixam entre as camadas conforme elas vão sendo formadas, no entanto, este tipo de metodologia ainda não está bem desenvolvida e difundida na preparação de nanocompósitos.

Os nanocompósitos obtidos através da simples mistura no estado fundido do polímero com a nanocarga possuem maior praticidade do ponto de vista industrial devido a sua simplicidade, contudo, este processo é inviável quando se deseja obter materiais para uma aplicação técnica mais específica, como por exemplo, adesivos, tintas e revestimentos especiais.

Para obtenção destes materiais mais específicos, uma alternativa seria o emprego da técnica de polimerização em emulsão. No entanto, apenas recentemente a utilização desta técnica vem sendo empregada para obtenção de nanocompósitos do tipo polímero/argila. Dentre as alternativas para a preparação de nanocompósitos na forma de dispersão polimérica (látex), além da polimerização em emulsão e miniemulsão convencional, realizadas com surfatante, pode ser citada a técnica que utiliza um material inorgânico como agente estabilizante, como por exemplo, sílica coloidal ou silicato lamelar, cujo

processo é denominado *Pickering* (ABEND *et al.*, 1998; CAUVIN; COLVER; BON, 2005; CHOI *et al.*, 2001; CHOI; XU; CHUNG, 2005; BOURGEAT-LAMI *et al.*, 2010).

A técnica de heterocoagulação, onde as lamelas do silicato precipitam sobre as partículas do polímero devido a diferença entre as cargas das superfícies dos mesmos, é uma outra maneira para obtenção de nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares, na forma de dispersão polimérica (HUANG; BRITTAİN, 2001; KO; JHO, 2001; NOH; LEE, 1999; BRITTAİN, 2006; ZU PUTLITZ *et al.*, 2001).

Embora muitas vezes tanto o processo de heterocoagulação quanto o processo *Pickering* resultem em látices com estrutura similar a uma armadura (*armored latex*) devido a presença de folhas dos silicatos na superfície das partículas de polímero, os mesmos apresentam abordagens um pouco diferentes. Na heterocoagulação temos uma extensão da rota de obtenção de PLSN por esfoliação-adsorção, onde as partículas pré-formadas de polímero estão estabilizadas em um solvente comum, geralmente água, e a formação do látex híbrido pode ocorrer através de duas vias: (i) a primeira é obtida a partir de interações eletrostáticas entre as partículas de polímero (estabilizadas com surfatantes catiônicos) e as placas hidrofílicas de silicato carregadas negativamente, geralmente o látex catiônico é adicionado em uma solução aquosa contendo a argila hidrofílica delaminada (HUANG; BRITTAİN, 2001; XU; BRITTAİN, 2006; ZU PUTLITZ *et al.*, 2001), enquanto que (ii) na segunda via tem-se a dispersão dos silicatos hidrofílicos delaminados em água com partículas de látex não iônico, seguida de uma etapa de evaporação do solvente ou coagulação dando origem aos nanocompósitos (KO; JHO, 2001; NOH; LEE, 1999). Já no processo *Pickering* pode-se ter uma esfoliação-adsorção antes ou durante o processo de polimerização, no qual existe um silicato lamelar hidrofílico delaminado no meio contínuo. Neste processo são criadas condições específicas para que a carga mineral posicione-se na interface entre a partícula polimérica e o meio contínuo. A Figura 1.13 representa o sistema de heterocoagulação enquanto que a Figura 1.14 representa o sistema *Pickering*.

Figura 1.13. Representação esquemática da heterocoagulação do látex com folhas de argila (adaptado de ZU PUTLITZ *et al.*, 2001).

Figura 1.14. Representação esquemática da síntese de látex blindado com partículas de Laponita RD via polimerização em emulsão ou miniemulsão *Pickering* (adaptado de BOURGEAT-LAMI *et al.*, 2010 e BOURGEAT-LAMI, OTHMAN, SANTOS, 2010).

Diversos trabalhos vêm sendo reportados na literatura e os resultados mostram que a técnica de polimerização em emulsão e/ou miniemulsão é bastante promissora para a obtenção de nanocompósitos com estrutura intercalada e esfoliada.

Para facilitar a formação de nanocompósitos através da polimerização em emulsão, a argila deve ser delaminada na fase aquosa e moléculas com características emulsificantes devem ser adicionadas ao sistema de modo que ocorra interação entre a molécula orgânica e a superfície da argila, podendo esta interação ser do tipo eletrostática ou físico-química. Pode-se também utilizar argilas previamente modificadas, também conhecidas como argilas organofílicas, e induzir a nucleação das partículas de polímero na região interlamelar da argila ou na superfície das arestas da mesma (MORAES, 2007). As argilas podem ser modificadas com moléculas reativas como, por exemplo, monômeros funcionais (BOURGEAT-LAMI *et al.*, 2005), iniciadores (HERRERA *et al.*, 2006), silanos (HERRERA *et al.*, 2004, 2005), surfatantes (CHOI *et al.*, 2002; KIM *et al.* 2002) e outros.

3.5.1. Nanocompósitos do tipo PVAc/argila

Nanocompósitos de poli(acetato de vinila) (PVAc) e argila foram preparados por diversos pesquisadores e obtidos através de diferentes técnicas de polimerização, como por exemplo via polimerização em solução, suspensão e emulsão. Nanocompósitos de PVAc e montmorilonita (PVAc/MMT) foram obtidos na forma de micropartículas pela técnica de polimerização em suspensão e utilizados como precursores para a preparação de nanocompósitos do tipo poli(acetato de vinila)/poli(álcool vinílico) e MMT (PVAc/PVOH/MMT) (JUNG *et al.*, 2007). Nas sínteses das micropartículas de PVAc/MMT os pesquisadores utilizaram PVOH com grau de hidrólise igual a 88% como agente de suspensão e 2,2'azobis(2,4-dimetil-valeronitrila) (ADMVN) como iniciador. A argila MMT utilizada neste estudo foi previamente modificada com CTAB. Foi observado que a velocidade de polimerização diminuiu com o aumento da concentração de argila. Após a preparação das micropartículas de PVAc/MMT, as mesmas foram tratadas com solução de hidróxido de sódio para a modificação da superfície das partículas e obtenção de nanocompósitos do tipo PVAc/PVOH/MMT. Após esta saponificação uma cobertura (*shell*) de PVOH adicional foi formada na superfície das partículas, uma vez que este polímero já havia sido utilizado como agente de suspensão. Análises de difração de raios X mostraram um aumento no espaçamento basal da argila indicando que as partículas de argila foram intercaladas pelo polímero. A Figura 1.15 apresenta as micrografias das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estas micropartículas preparadas por Jung e colaboradores. As imagens obtidas pelos autores mostram uma superfície lisa para as partículas de PVAc e rugosa para as partículas do nanocompósito PVAc/MMT, devido a presença da argila.

Figura 1.15. Micrografias de MEV de partículas de PVAc (a) e de partículas de PVAc/MMT (b) obtidas via polimerização em suspensão (JUNG *et al.*; 2007).

Após o tratamento com hidróxido de sódio foram obtidas micropartículas de PVAc/PVOH/MMT com grau de saponificação igual a 13,5% e morfologia do tipo casca-núcleo. A Figura 1.16 apresenta as micrografias óticas destas micropartículas. Os autores comentam que com a utilização da técnica de polimerização em suspensão para o sistema VAc/o-MMT seguida de saponificação é possível obter micropartículas de PVAc/PVOH/MMT com formato praticamente esférico e com superfície uniforme.

Figura 1.16. Imagens de microscopia ótica de micropartículas de PVAc/MMT(a) e PVAc/PVOH/MMT(b), contendo 1% de MMT, (m/m, em relação à massa de monômero), obtidas via polimerização em suspensão (JUNG *et al.*, 2007).

Corobea e colaboradores preparam látices híbridos de poli(acetato de vinila) e argila montmorilonita via polimerização em emulsão em sistema batelada, estabilizados com surfatante não iônico (COROBEA *et al.*, 2007). Neste trabalho os pesquisadores primeiramente dispersaram a argila MMT-Na em água por um período de uma hora e, em seguida, adicionaram o surfatante, um nonil fenol etoxilado com 30 mol de óxido de etileno e, posteriormente, adicionaram o monômero e iniciaram o aquecimento até 65 °C, atingida esta temperatura uma solução de iniciador, persulfato de amônio em água, foi adicionada. Para melhor entendimento dos resultados obtidos na síntese destes nanocompósitos, os pesquisadores estudaram as interações entre os componentes. A superfície das partículas de PVAc possui uma camada contendo cadeias de PVAc ou PVOH terminadas em grupos sulfatos (URICANU *et al.*, 2001; ELIMELECH; O' MELIA, 1990) e são estas cadeias poliméricas enxertadas ou presentes na interface partícula/água ou ainda, segmentos de cadeias presentes na fase aquosa que determinam a adsorção do surfatante, a interação com a argila e o diâmetro hidrodinâmico das partículas do látex. Com relação às interações entre o surfatante e a argila, a cauda hidrofílica do surfatante atua de maneira significativa na dispersão das lamelas da MMT, uma vez que as unidades de óxido de etileno favorecem as interações do tipo íon-dipolo e ponte de

hidrogênio com os átomos de oxigênio da argila. Os resultados de FTIR obtidos neste estudo indicaram que o grupo éster do acetato de vinila interage fortemente com a superfície das lamelas de MMT e que um aumento na concentração de argila no nanocompósito PVAc-MMT induz a uma forte redução dos estiramentos para $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ (1374cm^{-1}) e um bloqueio do grupo $\text{O}-\text{CH}_2$, cujo estiramento característico é em 1415cm^{-1} .

A técnica de polimerização em emulsão isenta de surfatante (*soap free emulsion polymerization*) foi empregada por Chien e Lin para a preparação de nanocompósitos do tipo PVAc/MMT (CHIEN; LIN, 2007). Os autores estudaram o efeito da argila MMT na permeabilidade de filmes nanocompósitos obtidos a partir destes látices híbridos. Segundo os autores, a presença de lamelas de MMT dispersas na matriz polimérica limitam a passagem do vapor de água e com isto melhoram as propriedades de barreira do filme. Chien e Lin observaram uma redução de 9% em relação à permeabilidade do vapor de água no polímero de PVAc contendo 10 %, m/m, de argila quando comparado com o polímero puro. Os autores atribuíram este resultado à distribuição e orientação da argila na matriz polimérica.

Em um estudo posterior, utilizando a mesma técnica de polimerização isenta de surfatante, Chien e colaboradores preparam novamente látices híbridos de PVAc/MMT (CHIEN *et al.*, 2008). Neste novo estudo, a argila MMT foi primeiramente dispersa em água na presença do iniciador persulfato de potássio (KPS) e homogeneizada por toda a noite antes da adição do monômero acetato de vinila. A polimerização foi conduzida a 50°C por 50 horas e por mais 3 horas adicionais a 70°C para finalizar a polimerização, a qual atingiu conversão de aproximadamente 80 %. Neste trabalho, algumas polimerizações foram realizadas com a adição de um comonômero, o metacrilato de glicidila (GMA), numa proporção de 10 %, m/m, em relação à massa total de monômero. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou que para o caso dos nanocompósitos de poli(VAc-co-GMA)/MMT um domínio com diâmetro de aproximadamente 100 nm pode ser identificado, conforme apresentado na Figura 1.17.

Figura 1.17. Micrografia de MET do nanocompósito de Poli(VAc-co-GMA)/5%MMT (CHIEN *et al.*, 2008).

Neste trabalho o espaçamento basal d_{001} original da argila MMT (1,23 nm em $2\theta = 7^\circ$) desaparece para todos os filmes dos nanocompósitos, indicando que a argila foi completamente esfoliada. As massas moleculares dos polímeros obtidos neste estudo diminuiram com a adição da MMT. A hipótese dos autores para justificar este resultado seria que o iniciador KPS estaria em uma maior concentração intercalado nas galerias da MMT e com isso, os radicais das cadeias em crescimento tiveram uma maior chance de terminação devido a restrição promovida pela região na qual ocorreu a polimerização (CHIEN *et al.*, 2008).

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os reagentes, materiais, equipamentos e procedimentos utilizados neste projeto de mestrado.

2.1. Reagentes e Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes e materiais:

- Fase contínua: água.

Toda a água utilizada neste estudo foi deionizada.

- Argilas: Montmorilonita (MMT) sódica e organofílicas:

- MMT sódica: Cloisite[®] Na (ClNa);

- MMT organofílicas: Cloisite[®] 15A (Cl15A), Cloisite[®] 20A (Cl20A) e Cloisite[®] 30B (Cl30B).

Todas as argilas foram fornecidas pela Southern Clay Products e utilizadas como recebidas. A Figura 2.1 mostra a estrutura química das argilas e a Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades destas argilas.

Figura 2.1. Estrutura química das diferentes argilas Cloisite[®] com seu respectivo cátion trocável. Onde T = Tallow (hidrocarboneto contendo aproximadamente 65% de cadeias com 18 átomos de carbono (C18), 30% com 16 átomos de carbono (C16) e 5% com 14 átomos de carbono (C14)).

Tabela 2.1. Propriedades das argilas Cloisite® (Southern Clay Products).

Argila	Modificador orgânico	CTC (meq/100g)	d ₀₀₁ (nm)	Umidade (%)	% perda de massa durante ignição	Densidade (g/cm ³)
Cloisite® Na	-	92,6	1,17	4,0 – 9,0	7,0	2,86
Cloisite® 30B	MT2EtOH*	90	1,85	0,0 – 2,0	30,0	1,98
Cloisite® 20A	2M2HT**	95	2,42	0,0 – 2,0	38,0	1,77
Cloisite® 15A	2M2HT**	125	3,15	0,0 – 2,0	43,0	1,66

*MT2EtOH = metil *tallow* 2 bis hidroxí etil; **2M2HT = dimetil *tallow* dihidrogenado

- Iniciador: persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) (APS).

Grau de pureza analítico (99%) da Synth.

- Agente tampão: bicarbonato de sódio (NaHCO₃).

Grau de pureza analítico (>99,7%) da Dinâmica.

- Monômero: Acetato de Vinila (VAc).

Grau de pureza industrial, gentilmente cedido pela Hexion Química.

O monômero foi previamente destilado sob pressão reduzida antes de sua utilização nas reações. A Tabela 2.2 apresenta as propriedades físico-químicas deste monômero.

Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas do monômero acetato de vinila (VAc) (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999).

Propriedades	Monômero
Nome	Acetato de vinila
Fórmula
Massa molecular (g/mol)	86,09
Densidade a 20°C (g/mL)	0,934
Ponto de fusão (°C)	-93
Ponto de ebulição (°C)	72,7
Solubilidade em água a 25°C (g/L)	25
Tg do homopolímero (°C)	32
Densidade do homopolímero a 20°C (g/mL)	1,17

- Colóide protetor: poli(álcool vinílico) (PVOH) com 88% de grau de hidrólise.

Todos os colóides protetores utilizados foram fornecidos pela empresa Celanese:

- PVOH de baixa massa molecular (PVOH-BMM): nome comercial Celvol[®] 205;
- PVOH de média massa molecular (PVOH-MMM): nome comercial Celvol[®] 523;
- PVOH de alta massa molecular (PVOH-AMM): nome comercial Celvol[®] 540.

Foram preparadas soluções aquosas a 10%, m/m, para cada tipo de PVOH para sua posterior utilização nas polimerizações. Na Tabela 2.3 é apresentado uma correlação entre a viscosidade de uma solução aquosa a 4% (m/m) destes PVOH e suas massas moleculares.

Tabela 2.3. Correlação entre as massas moleculares ponderal ($\overline{M}_w$) e numérica ($\overline{M}_n$) médias dos PVOH e as respectivas viscosidades das soluções aquosas a 4% (m/m).

PVOH	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	Viscosidade (mPa.s)
Celvol [®] 205	50.000	23.000	5,2 – 6,2
Celvol [®] 523	100.000	52.000	22 – 27
Celvol [®] 540	147.500	71.000	45 – 55

*dados retirados do boletim técnico do fabricante (Celanese Chem. Inc. Product Data Sheet, 2007).

2.2. Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Sistema reacional

As reações de polimerização foram realizadas em um reator de vidro encamisado com capacidade igual a 1 litro, com tampa contendo 4 saídas (condensador, dosagem de monômero, dosagem da solução de iniciador e entrada para nitrogênio da marca FGG. Para alimentação do monômero e da solução de iniciador em sistema semi contínuo, foram utilizadas duas bombas dosadoras, da marca Genie Kent, modelo YA-12. Foram utilizados dois banhos termostáticos da marca HAAKE, sendo um deles (Thermohaaque DC10) para o aquecimento da camisa do reator e o outro (Thermohaaque DC30) para o resfriamento do condensador.

- pHmetro.

O pH dos látices foi medido com um pHmetro digital da marca GEHAKA modelo PG200.

- Balança analítica.

Para pesagem dos reagentes e para as análises gravimétricas foi utilizada uma balança analítica da marca OHAUS modelo Explorer.

- Estufa com circulação de ar.

As análises gravimétricas foram realizadas também com auxílio de uma estufa com circulação de ar da marca MARCONI modelo MA037, para secagem dos látices (teor de sólidos/conversão).

- Vidraria de laboratório em geral.

Foram utilizados béqueres, seringas, balões de fundo redondo, condensadores, etc.

2.3. Métodos

2.3.1. Preparação das soluções de poli(álcool vinílico) (PVOH)

A seguinte metodologia foi empregada para a preparação de soluções aquosas a 10 % (m/m) dos diferentes colóides protetores, PVOH: primeiramente, pesou-se 900 g de água deionizada sendo a mesma em seguida transferida para o reator e aquecida até 50 °C. Durante este intervalo pesou-se 100 g de poli(álcool vinílico) em pó e quando se atingiu a temperatura de 50 °C o PVOH foi adicionado ao reator. Continuou-se o aquecimento até 90°C sendo que depois de atingida esta temperatura, a mistura foi mantida sob agitação por um período de duas horas. Em seguida, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e algumas gotas de biocida (Acticide LA, Thor) foram adicionadas para evitar a contaminação desta solução por agentes microbiológicos.

2.3.2. Polimerizações

A Tabela 2.4 apresenta a formulação padrão para as sínteses dos látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita (PVAc/MMT). A Figura 2.2 mostra o sistema reacional utilizado nas sínteses dos látices híbridos de PVAc/MMT. As sínteses foram realizadas de acordo com o Esquema 2.1. Primeiramente a argila foi dispersa em água juntamente com a solução de PVOH e o bicarbonato de sódio sob agitação mecânica, numa velocidade de 1000 rpm por um período de uma hora, utilizando um dispersor da marca IKA modelo RW20n. No caso das reações sem argila tanto a água quanto a solução de PVOH e bicarbonato de sódio foram adicionados diretamente no reator.

Em seguida esta pré-mistura (água + PVOH + bicarbonato + argila) foi transferida para o reator e iniciou-se o aquecimento para 65 °C, mantendo-se a mistura sob agitação e atmosfera de nitrogênio. Atingida a temperatura de 65 °C, iniciou-se a polimerização mediante a adição no reator de uma parte do iniciador ($\text{APS}_{(1)}$, 0,25 g) previamente dissolvido em água (5 g) e, simultaneamente, iniciou-se a dosagem em contínuo por um período de 3 horas do monômero, acetato de vinila (VAc) num fluxo igual a 0,75 mL/min, e de uma segunda solução de iniciador ($\text{APS}_{(2)}$, 0,375 g, dissolvido em 10 g de água), num fluxo de dosagem de 0,043 mL/min. Terminada a dosagem do monômero, a solução de iniciador foi dosada por mais 1 hora, para eliminação do monômero residual, visando o aumento da conversão. Finalmente, o látex obtido foi resfriado a temperatura ambiente e uma pequena quantidade de biocida (0,5 g) foi adicionada.

Esquema 2.1. Metodologia empregada na síntese dos látices híbridos.

Tabela 2.4. Formulação padrão para as sínteses dos látices híbridos de PVAc/MMT.

Componente	Massa (g)
PVOH (solução aquosa 10% m/m)	125,0
Água deionizada	233,375 - x
Bicarbonato de sódio (NaHCO_3)	0,50
Argila (MMT)	x
Persulfato de Amônio – APS ⁽¹⁾	0,25
Água deionizada ⁽¹⁾	5,00
Acetato de vinila (VAc)	125,0
Persulfato de Amônio - APS ⁽²⁾	0,375
Água deionizada ⁽²⁾	10,0
Biocida	0,50
Total	500,0

Figura 2.2. Ilustração do sistema reacional utilizado nas sínteses dos látices híbridos.

2.3.3. Caracterizações

- *Propriedades dos látices híbridos*

O teor de sólidos (TS) dos látices foi determinado através de análises gravimétricas em estufa com circulação de ar, onde 1 g de amostra foi seca a 105 °C por 1 hora. As análises de teor de sólidos foram realizadas em triplicata e a média dos resultados foi utilizada para calcular a conversão acumulada (X_a), conforme Equação 2.1, e a conversão instantânea (X_i), conforme Equação 2.2.

$$X_a(t) = \left[\frac{TS_{(t)} - TS_{i(t=0)}}{TS_{Tf} - TS_{i(t=0)}} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

$$X_i(t) = \left[\frac{(TS_{(t)} \times m_{E(t)}) - m_{S(t)}}{m_{M(t)}} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

Onde:

$X_a(t)$ = conversão acumulada (%);

$TS_{(t)}$ = teor de sólidos no instante t (%);

$TS_{i(t=0)}$ = teor de sólidos no início da reação (conversão de 0%);

TS_{Tf} = teor de sólidos teórico no final da reação (conversão de 100%);

$X_i(t)$ = conversão instantânea (%);

$m_{E(t)}$ = massa total de emulsão no instante t (g);

$m_{S(t)}$ = massa de sólidos (tampão, iniciador, PVOH, argila) adicionados até o instante t (g);

$m_{M(t)}$ = Massa total de monômero adicionado até o instante t (g).

O teor de coágulos (TC) foi determinado através de filtragem de 100 g de látex diluídos em aproximadamente 400 g de água destilada, em uma peneira de malha 200 mesh, sendo o material retido na peneira secado em estufa com circulação de ar por 1 hora a 105 °C.

As viscosidades dos látices foram medidas empregando-se um viscosímetro do tipo Brookfield RVT. As análises foram realizadas a 25 °C, numa rotação de 20 rpm utilizando-se o fuso (*spindle*) número 5, cujo fator de correção é igual a 200. Foram realizadas

medidas de pH e o teor de monômero livre foi determinado através de uma titulação com solução de bromo/brometo, a qual reage com as duplas ligações (C=C) do monômero residual. Nesta determinação 10g de látex foram diluídos em 100 mL de água e titulados com solução de bromo/brometo ($C_{BB} = 0,1894\text{mol/L}$) até que a coloração branca da solução fosse alterada para levemente creme, devido ao excesso da solução titulante. O cálculo para obtenção do teor de monômero livre foi realizado de acordo com a equação 2.3, a qual é empregada industrialmente para este tipo de determinação.

$$ML = \frac{V_{BB} \times C_{BB} \times 4,3}{m} \quad (2.3)$$

Onde:

ML = monômero livre (%);

V_{BB} = volume consumido de solução de bromo/brometo (mL);

C_{BB} = concentração da solução de bromo/brometo (mol/L);

m = massa de látex (g).

- *Análise dinâmico-mecânica (DMA)*

Os filmes utilizados nas análises de DMA foram preparados através da evaporação da água em moldes de silicone (125x80x5mm) a temperatura ambiente. Os filmes foram analisados em um equipamento da marca TA Instruments modelo DMA-2980 (Laboratório de Polímeros da EEL/USP), no modo de tensão, numa faixa de temperatura de -20 a 140°C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e frequência de 1Hz.

- *Análise termo-gravimétrica (TGA)*

Os filmes utilizados nas análises de TGA foram preparados de maneira similar aos filmes utilizados para as análises de DMA. As análises termo-gravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments modelo Q500, locado no Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas da UFABC. As análises foram conduzidas numa taxa de 20 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 900 °C.

- *Difração de raios X (DRX)*

Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD 600 locado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP. As análises foram realizadas com radiação Cu K α de 1,542 angstroms e taxa de varredura de 1°(2 θ)/min. Esta técnica foi utilizada para verificação das alterações no espaçamento basal das argilas presentes nos filmes.

- *Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

Para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais foi utilizado um equipamento da marca TA Instruments, modelo DSC Q10, locado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP. As análises foram realizadas numa taxa de 10 °C/min, numa faixa de temperatura de -20 a 150°C.

- *Morfologia dos materiais*

Os látices foram caracterizados pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), empregando-se um microscópio da marca Phillips modelo Tecnai 10, operado a 80 kV, locado no Centro de Microscopia do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da USP (FMUSP). As amostras foram preparadas gotejando-se o látex previamente diluído sob uma grade de cobre recoberta com colódio (formvar) e secas à temperatura ambiente.

3. Efeito do tipo e concentração do poli(álcool vinílico) (PVOH) na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc).

3.1. Introdução

Neste estudo foi avaliado o efeito da massa molecular do colóide protetor PVOH na síntese de látices de poli(acetato de vinila). Foram utilizados colóides protetores classificados como sendo de baixa massa molecular (PVOH-BMM, $\overline{M}_w = 50.000$ g/mol), de média massa molecular (PVOH-MMM, $\overline{M}_w = 100.000$ g/mol) e de alta massa molecular (PVOH-AMM, $\overline{M}_w = 147.500$ g/mol) com concentrações variando de 5 a 10%, m/m, em relação à massa de monômero. O objetivo deste estudo foi otimizar as condições de síntese do látex de PVAc e com isso definir uma condição experimental adequada para a síntese dos látices híbridos do tipo PVAc/MMT. O efeito da massa molecular do colóide protetor e sua concentração foram avaliados na síntese dos látices de PVAc em termos de diâmetro médio de partícula, viscosidade, teor de coágulos, conversão, pH e teor de monômero livre.

3.2. Efeito do tipo e concentração do poli(álcool vinílico) (PVOH) na polimerização do acetato de vinila (VAc).

Para evitar que as partículas de látex interajam e coagulem, é necessário a utilização de um estabilizador efetivo, como por exemplo, surfatantes não-iônicos e colóides protetores (hidroxietil celulose/HEC ou poli(álcool vinílico)/PVOH), sendo que o PVOH pode adsorver ou permanecer quimicamente ligado na superfície da partícula. A HEC e o PVOH são os polímeros solúveis em água mais frequentemente utilizados como colóide protetor na estabilização da polimerização em emulsão do acetato de vinila.

Para verificar o efeito da massa molecular do PVOH na estabilidade coloidal e nas propriedades físico-químicas e morfológicas das emulsões de PVAc, neste trabalho três amostras de PVOH com mesmo grau de hidrólise (GH), igual a 88%, foram testados como possíveis colóides protetores para a preparação do PVAc que seria utilizado como látex de referência. A Tabela 3.1 apresenta as formulações e as condições experimentais utilizadas nestas sínteses e a Tabela 3.2 mostra os resultados obtidos nestas sínteses. É importante

ressaltar que, o objetivo nesta etapa do projeto não era realizar um estudo cinético da homopolimerização do acetato de vinila em emulsão mas sim, verificar o efeito do tipo e concentração de PVOH nas propriedades finais das emulsões.

Tabela 3.1. Condições experimentais utilizadas nas sínteses de PVAc em emulsão: efeito do tipo e concentração do PVOH.

Reagentes (g)	JC01	JC02	JC03	JC04	JC05	JC06	JC07
	<i>7,5%BMM</i>	<i>7,5%MMM</i>	<i>7,5%AMM</i>	<i>10%BMM</i>	<i>10%MMM</i>	<i>10%AMM</i>	<i>5%AMM</i>
Água	264,625	264,625	264,625	233,375	233,375	233,375	295,875
PVOH _(sol.10%, m/m)	93,75	93,75	93,75	125,00	125,00	125,00	62,50
NaHCO ₃	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
APS ₍₁₎	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Água ₍₁₎	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
APS _{(2)*}	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375
Água _{(2)*}	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
VAc**	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00

*fluxo de dosagem (APS₍₂₎ + Água₍₂₎) = 0,043 mL/min, **fluxo de dosagem = 0,75 mL/min

Tempo de reação = 4 horas, temperatura = 65°C, agitação = 150rpm.

Após resfriamento a temperatura ambiente, foi adicionado 0,5g de biocida (Acticide LA).

Tabela 3.2. Resultados das sínteses de PVAc em emulsão após quatro horas de polimerização: efeito do tipo e concentração do PVOH*.

Experimento	JC01	JC02	JC03	JC04	JC05	JC06	JC07
	<i>7,5%BMM</i>	<i>7,5%MMM</i>	<i>7,5%AMM</i>	<i>10%BMM</i>	<i>10%MMM</i>	<i>10%AMM</i>	<i>5%AMM</i>
Viscosidade	coagulou	3500	11400	50	6500	14800	1400
TS (%)	coagulou	26,01	25,83	25,13	26,38	25,20	25,38
pH	coagulou	4,9	5,0	4,7	5,0	5,1	4,9
TC (%)	coagulou	0,84	0,59	0,01	0,12	0,08	0,67
X (%)	coagulou	95,86	94,99	90,79	95,08	94,44	95,98
ML (%)	coagulou	0,16	0,10	0,36	0,16	0,12	0,13
DP (nm)	168	453	1134	142	425	955	1916
PdI	0,129	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

*resultados obtidos após 4 horas de polimerização

Onde: TS = teor de sólidos, TC = teor de coágulos, X = conversão, ML = monômero livre, DP = diâmetro médio de partícula e PdI = distribuição de tamanhos de partícula ou polidispersidade.

Neste estudo primeiramente utilizou-se a concentração de 7,5 %, m/m, de PVOH em relação à massa de monômero para os três colóides protetores, ou seja, um valor intermediário ao utilizado normalmente na síntese de PVAc via polimerização em emulsão em escala industrial. Em seguida, esta concentração foi aumentada para 10 %, m/m,

também para os três PVOH e por fim uma última reação foi realizada reduzindo-se esta concentração para 5 %, m/m, apenas para o PVOH de maior massa molecular (PVOH-AMM), visto que o mesmo resultou na obtenção dos melhores látices para aplicações industriais (baixo teor de coágulos e viscosidade ideal) conforme os resultados apresentados na Tabela 3.2. De acordo com os resultados obtidos foi possível verificar que para as reações conduzidas com 7,5% de PVOH, quanto maior a massa molecular do PVOH, maior a viscosidade da emulsão final e maior o diâmetro médio das partículas. A reação conduzida com 7,5 %, de PVOH de baixa massa molecular (JC01) resultou numa emulsão instável, a qual coagulou com aproximadamente com 2 horas de reação, dando origem a uma massa viscosa dentro do reator aderida à hélice do agitador. O valor de diâmetro de partícula apresentado para esta reação foi obtido na análise realizada apenas do líquido resultante. Para os látices obtidos nas polimerizações com 10 % de PVOH, em relação à massa de VAc (reações JC04, JC05 e JC06) também foi observado que quanto maior era a massa molecular do colóide protetor, maior era o diâmetro médio das partículas e maior a viscosidade do látex. Para as polimerizações conduzidas com concentração de PVOH de 10 %, m/m, em relação à massa de monômero, foram obtidas emulsões estáveis, inclusive para o látex obtido com PVOH de baixa massa molecular (JC04). Também para esta concentração de 10 % observou-se que quanto maior era a massa molecular do PVOH, maior era a viscosidade e maior o diâmetro médio das partículas do látex obtido após 4 horas de polimerização.

Contudo, quando se comparam os valores obtidos de viscosidade e diâmetro de partícula para os látices sintetizados com PVOH de mesma massa molecular porém, em diferentes concentrações, pode-se observar que quanto maior a concentração do PVOH, menor é o diâmetro de partícula do látex final e maior é sua viscosidade. Estes resultados eram esperados uma vez que, quando se aumenta a concentração de PVOH no meio reacional, aumenta-se consequentemente o número de reações de enxertia que podem ocorrer na fase aquosa, gerando neste caso um maior número de partículas de látex, que resulta numa maior atração entre estas partículas e consequentemente em uma maior viscosidade para o látex. Este comportamento pode ser observado para os três diferentes PVOH estudados, sendo mais evidenciado nas reações conduzidas com o PVOH de alta massa molecular, onde se empregou também a concentração de 5%, m/m.

As conversões obtidas nestas sínteses (JC02-JC07) foram relativamente altas, com valores em torno de 95 %. A conversão mais baixa foi obtida na homopolimerização do acetato de vinila na qual foi utilizado o PVOH de baixa massa molecular numa

concentração de 10 %, m/m (JC04), para este experimento foi encontrado o maior teor de monômero livre, como esperado pois, quanto menor a conversão, maior será o teor de monômero residual no látex. Para o experimento JC04 também foi encontrado o menor diâmetro médio de partícula, em consequência da utilização do PVOH de menor massa molecular. O teor de coágulos foi outra propriedade do látex significativamente influenciada pelo tipo e concentração do PVOH empregado nas sínteses, sendo que quanto menor a concentração do colóide protetor, maior a quantidade de coágulos formados, devido a deficiência na estabilização das partículas de polímero. A massa molecular do PVOH influenciou de maneira significativa o teor de coágulos do látex final, sendo observado através dos resultados apresentados na Tabela 3.2, que quanto maior a massa molecular do colóide protetor menor o teor de coágulos. Este resultado poderia ser explicado pelo fato de que o PVOH de alta massa molecular atuar de maneira mais efetiva na estabilização do látex de PVAc promovendo maior impedimento estérico quando comparado com os outros colóides protetores avaliados neste estudo, devido ao comprimento de suas cadeias. As Figuras 3.1-3.3 mostram os resultados de diâmetro de partícula, viscosidade e teor de coágulos, respectivamente, em função do tipo e concentração do PVOH utilizado na polimerização em emulsão do VAc. Através destas figuras fica mais fácil observar o efeito da massa molecular e concentração do PVOH nas propriedades dos látices de PVAc.

Figura 3.1. Diâmetro médio de partícula dos látices obtidos após 4 horas de polimerização do VAc realizada com PVOH de diferentes massas moleculares e concentrações de 5, 7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero.

Figura 3.2. Viscosidade dos látices obtidos após 4 horas de polimerização do VAc realizada com PVOH de diferentes massas moleculares e concentrações de 5, 7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero.

Figura 3.3. Teor de coágulos dos látices obtidos após 4 horas de polimerização do VAc realizada com PVOH de diferentes massas moleculares e concentrações de 5, 7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero.

3.3. Conclusão

Neste estudo chegou-se à conclusão de que o melhor PVOH para ser utilizado nas homopolimerizações do VAc é o de alta massa molecular (Celvol[®] 540), numa concentração igual a 10 %, m/m, em relação à massa de monômero, visto que o látex de PVAc obtido nestas condições (JC06) apresentou melhor estabilidade, com baixo teor de coágulo, baixo teor de monômero livre e aproximadamente 94% de conversão.

4. Efeito do tipo de argila montmorilonita (MMT) na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc).

4.1. Introdução

Para avaliar o efeito da adição de quatro diferentes argilas montmorilonita (MMT), Cloisite[®] Na (ClNa), Cloisite[®] 30B (Cl30B), Cloisite[®] 20A (Cl20A) e Cloisite[®] 15A (Cl15A), na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc), duas concentrações de poli(álcool vinílico) de alta massa molecular (PVOH-AMM) (7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero) foram empregadas. As Tabelas 4.1 e 4.2 descrevem as condições experimentais utilizadas nestas sínteses.

Tabela 4.1. Condições experimentais utilizadas nas sínteses do látex de PVAc e dos látices híbridos de PVAc/3%MMT com concentração de PVOH igual a 7,5% (m/m, em relação à massa de monômero).

Reagentes (g)	PVAc (JC03)	PVAc/ClNa (JC08)	PVAc/Cl30B (JC09)	PVAc/Cl20A (JC10)	PVAc/Cl15A (JC11)
Água	264,625	260,875	260,875	260,875	260,875
NaHCO ₃	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
PVOH-AMM	93,75	93,75	93,75	93,75	93,75
MMT	-	3,75	3,75	3,75	3,75
APS ₍₁₎	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Água ₍₁₎	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
APS ₍₂₎ *	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375
Água ₍₂₎ *	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
VAc**	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00

*fluxo de dosagem (APS₍₂₎ + Água₍₂₎) = 0,043 mL/min, ** fluxo de dosagem = 0,75 mL/min
 Temperatura de reação = 65 °C, tempo de reação = 4 horas, agitação = 150 rpm
 Após 4 horas de reação o látex foi resfriado a 25°C e adicionou-se 0,50g de biocida (Acticide LA)

Foram avaliadas as propriedades finais dos látices de PVAc obtidos após quatro horas de polimerização e o efeito das diferentes argilas nas propriedades dos látices híbridos preparados com concentrações de PVOH iguais a 7,5% e 10% (m/m, em relação à massa de monômero). As sínteses realizadas com concentração de PVOH igual a 10%,

m/m, foram repetidas e nestas polymerizações avaliou-se a velocidade de consumo de monômero em termos de conversão acumulada, conversão instantânea e a evolução do diâmetro médio de partícula em função do tempo de reação. As propriedades mecânicas e térmicas dos filmes obtidos a partir destes látices também foram avaliadas bem como, a microestrutura dos materiais.

Tabela 4.2. Condições experimentais utilizadas nas sínteses do látex de PVAc e dos látices híbridos de PVAc/3%MMT com concentração de PVOH igual a 10% (m/m, em relação à massa de monômero).

Reagentes (g)	PVAc (JC06)	PVAc/CINa (JC12)	PVAc/CI30B (JC13)	PVAc/CI20A (JC14)	PVAc/CI15A (JC15)
Água	233,375	229,625	229,625	229,625	229,625
NaHCO ₃	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
PVOH-AMM	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00
MMT	-	3,75	3,75	3,75	3,75
APS ₍₁₎	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Água ₍₁₎	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
APS ₍₂₎ *	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375
Água ₍₂₎ *	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
VAc**	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00

*fluxo de dosagem (APS₍₂₎ + Água₍₂₎) = 0,043 mL/min, ** fluxo de dosagem = 0,75 mL/min
 Temperatura de reação = 65 °C, tempo de reação = 4 horas, agitação = 150 rpm
 Após 4 horas de reação o látex foi resfriado a 25°C e adicionou-se 0,50g de biocida (Acticide LA)

4.2. Efeito da concentração do colóide protetor nas propriedades dos látices híbridos.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam as propriedades finais dos látices híbridos preparados com diferentes argilas MMT (3%, m/m, em relação à massa de monômero) e concentrações de PVOH iguais a 7,5 e 10% (m/m, em relação à massa de monômero), respectivamente.

Tabela 4.3. Propriedades dos látices híbridos de PVAc/3%MMT preparados com PVOH, numa concentração de 7,5% em massa, em relação à massa de monômero*.

Experimento	DP (nm) ^a	PdI ^b	Visco (mPa.s) ^c	TC (%) ^d	pH	TS (%) ^e	ML (%) ^f	X (%) ^g
PVAc (JC03)	1.136	1,000	11.400	0,59	5,0	25,83	0,10	94,99
PVAc/CINa (JC08)	924	0,496	700	0,16	5,2	26,96	0,17	96,79
PVAc/CI30B (JC09)	627	1,000	6.200	0,07	5,1	26,39	0,18	94,78
PVAc/CI20A (JC10)	733	1,000	6.400	0,36	5,1	26,55	0,19	95,48
PVAc/CI15A (JC11)	821	1,000	9.800	0,57	5,2	26,31	0,18	94,63

*dados obtidos após 4 horas de polimerização
^adiâmetro médio de partícula, ^bpolidispersidade, ^cviscosidade do látex à 25°C, ^dteor de coágulos, ^eteor de sólidos, ^fmonômero livre, ^gconversão

Tabela 4.4. Propriedades dos látices híbridos de PVAc/3%MMT preparados com PVOH, numa concentração de 10% em massa, em relação à massa de monômero*.

Experimento	DP (nm) ^a	PdI ^b	Visco (mPa.s) ^c	TC (%) ^d	pH	TS (%) ^e	ML (%) ^f	X (%) ^g
PVAc (JC06)	955	1,000	14.800	0,08	5,1	26,20	0,12	94,44
PVAc/CINa (JC12)	656	0,985	1.600	0,04	5,0	27,37	0,17	96,17
PVAc/CI30B (JC13)	512	1,000	6.900	0,05	5,2	27,28	0,21	95,74
PVAc/CI20A (JC14)	585	1,000	7.300	0,07	5,3	27,18	0,20	95,20
PVAc/CI15A (JC15)	620	1,000	10.600	0,07	5,1	27,57	0,19	96,61

*dados obtidos após 4 horas de polimerização
^adiâmetro médio de partícula, ^bpolidispersidade, ^cviscosidade do látex à 25°C, ^dteor de coágulos, ^eteor de sólidos, ^fmonômero livre, ^gconversão

Como pode ser observado nas Tabelas 4.3 e 4.4, os diâmetros de partícula obtidos para as reações conduzidas na presença de diferentes argilas MMT foram menores que o diâmetro de partícula do látex de PVAc puro. Para os látices híbridos, notou-se que o látex preparado com a argila sódica (Cloisite[®] Na) apresentou maior valor de diâmetro médio de partícula quando comparado com os látices híbridos preparados com as argilas organofílicas. Analisando-se os valores de diâmetro de partícula dos PVAc/o-MMT (JC09-11 e JC13-15) obtidos após 4 horas de polimerização, percebe-se que quanto mais hidrofóbica a argila, maior o diâmetro médio de partícula do látex, independente da concentração de colóide protetor utilizada na estabilização dos látices (7,5 ou 10% em massa, em relação à massa de monômero).

De acordo com resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, todos os látices apresentaram elevados valores de polidispersidade (PdI) independente do tipo de argila ou da concentração do colóide protetor empregada. Os látices híbridos preparados com a argila CINa (JC08 e JC12) apresentaram os menores valores de polidispersidade, no

entanto, estes valores ainda são altos e indicam a obtenção de látices com elevada distribuição de tamanhos de partícula.

A viscosidade dos látices foi significativamente afetada pela presença de argila. Todos os látices híbridos apresentaram menores valores de viscosidade quando comparados com os látices de PVAc de referência (JC03 ou JC06), independente da concentração de PVOH empregada nas sínteses. Através dos resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4 é possível verificar que menores valores de viscosidade são obtidos para os látices preparados com argilas menos hidrofóbicas, ClNa e Cl30B.

Por sua vez, nenhuma alteração significativa nos valores de pH dos látices, independente da utilização ou não de argila nas sínteses dos mesmos. Este comportamento era esperado pois, em todos os experimentos foi utilizado bicarbonato de sódio, um agente tampão cuja finalidade é controlar o pH do meio reacional.

Os valores de teor de monômero livre não apresentaram uma correlação com a conversão do monômero após quatro horas de reação. Era esperado que quanto menor o teor de monômero livre, maior a conversão do acetato de vinila. Os baixos valores de teor de monômero livre e de conversão indicam uma possível perda de monômero durante a síntese ou um problema relacionado com a metodologia utilizada na determinação do teor de monômero residual. Através do método de titulação do látex com solução de bromo/brometo que reage com o monômero, via adição à dupla ligação, não se pode ter certeza de que todo o monômero foi quantificado, uma vez que existe uma limitação quanto a difusão do reagente que dificulta a reação com o monômero presente no interior destas partículas. Neste caso, a determinação da conversão do monômero via cromatografia gasosa seria mais adequada. Embora os teores de monômero livre obtidos para os látices híbridos terem sido maiores que o teor de monômero livre do látex de PVAc, os valores se encontram muito abaixo de 0,50 %, que é a concentração máxima permitida na maioria das indústrias de adesivos para utilização em colagens de madeira ou como cola escolar.

Todos os látices de PVAc preparados neste estudo apresentaram valores de conversão satisfatórios após quatro horas de reação (94,4% a 96,8%). A técnica de polimerização empregada neste projeto de mestrado poderia ser facilmente utilizada em um processo industrial, uma vez que os látices híbridos foram obtidos com sucesso.

As Figuras 4.1a-c apresentam os resultados de diâmetro médio de partícula, viscosidade e teor de coágulos, respectivamente, para os látices preparados com concentrações de PVOH de 7,5% e 10%, m/m, em relação à massa de monômero.

Figura 4.1. Propriedades dos látices híbridos PVAc/MMT preparados com diferentes argilas numa concentração igual a 3% (m/m, em relação à massa de monômero) e concentrações de PVOH iguais a 10% e 7,5% (m/m, em relação à massa de monômero): (a) diâmetro médio de partícula, (b) viscosidade e (c) teor de coágulos.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.1a-c é possível verificar que o aumento de 7,5% para 10% na concentração de colóide protetor é responsável pela diminuição do diâmetro médio das partículas de todos os látices, aumento no valor de viscosidade e redução no valor de teor de coágulos. Quando se utiliza uma maior concentração de colóide protetor em uma polimerização em emulsão do VAc é esperado que todos estes resultados sejam obtidos. O aumento no valor de viscosidade do látex pode ser atribuído ao fato de uma maior quantidade de PVOH estar presente, enxertado na partícula de PVAc ou mesmo na fase aquosa, resultando no aumento das interações entre as partículas, dificultando a movimentação das mesmas (GUYOT *et al.*, 2002).

Dentre os resultados apresentados nas Figuras 4.1a-c, o teor de coágulos foi a propriedade mais significativamente influenciada pelo aumento na concentração do colóide protetor. A escolha de se prosseguir com o estudo cinético utilizando-se concentração de PVOH igual à 10%, m/m (em relação à massa de monômero) foi reforçada pelos resultados apresentados neste estudo.

Com relação às propriedades dos látices podemos concluir através dos resultados obtidos que os látices híbridos apresentaram melhor estabilidade coloidal quando comparados com os látices de PVAc puro pois, para os látices preparados com argila, o produto final da emulsão foi um látex com menor diâmetro médio de partícula, menor viscosidade e menor teor de coágulos.

Uma possível explicação para os melhores resultados obtidos para as polimerizações em emulsão do VAc estabilizadas com PVOH e realizadas na presença de argila MMT seria o fato das plaquetas de argila dispersas no meio reacional ou adsorvidas na superfície das partículas de látex formadas estarem auxiliando na estabilização do látex, limitando ou até mesmo evitando a coalescência das partículas. Na Figura 4.2 é apresentado um modelo proposto para a estabilização do látex de PVAc com a argila MMT.

Figura 4.2. Modelo proposto para estabilização do látex de PVAc com argila MMT.

4.3. Efeito do tipo da argila montmorilonita (MMT) na velocidade de consumo do acetato de vinila (VAc)

As Figuras 4.3a, b, e c apresentam a evolução da conversão acumulada, da conversão instantânea e do diâmetro médio de partícula, respectivamente, em função do tempo de reação para os experimentos realizados na presença de diferentes argilas MMT (ClNa, Cl30B, Cl20A e Cl15A), numa concentração de 3%, m/m (em relação à massa de monômero) utilizando como colóide protetor PVOH-AMM numa concentração igual a 10% (m/m, em relação à massa de monômero).

Observando-se o perfil da curva de conversão acumulada (Figura 4.3a) e instantânea (Figura 4.3b) *versus* tempo verifica-se que existe uma influência do tipo de argila empregada para a preparação do látex híbrido na cinética das reações de polimerização. Nota-se que as reações realizadas na presença de argila foram mais lentas que a polimerização sem argila. O fato da reação ser mais lenta para as reações com argila poderia ser atribuído ao fato das partículas de argila dificultarem o fluxo de radicais para dentro das partículas de látex, ou seja, a argila estaria atuando desta forma como uma espécie de barreira. Este suposto efeito barreira parece ser mais pronunciado para as argilas mais hidrofóbicas Cl20A e Cl15A.

Figura 4.3. (a) Evolução da conversão acumulada, (b) da conversão instantânea e (c) do diâmetro médio de partícula em função do tempo de reação para as polimerizações em emulsão do VAc realizadas com PVOH-AMM (10%, m/m, em relação à massa de monômero) e diferentes argilas.

Outro fator que poderia estar contribuindo para que a velocidade de consumo de monômero diminua para as polimerizações realizadas na presença das argilas é o diâmetro médio das partículas destas reações. Nos primeiros 30 minutos de reação, pode ser observado através dos perfis das curvas apresentadas na Figura 4.3c que os diâmetros médios de partícula nas reações conduzidas na presença de argilas são muito superiores ao diâmetro médio de partícula do látex puro. De acordo com o princípio da polimerização em meio disperso, maiores tamanhos de partículas, o que implica em um menor número de partículas, levam à redução da velocidade de polimerização (ODIAN, 2004).

Os elevados valores iniciais de diâmetro médio de partícula encontrados para as reações realizadas na presença de argila podem estar associados à formação de complexos entre o colóide protetor PVOH e a MMT. A fim de avaliar este efeito, no Apêndice A são apresentados resultados de preparação de blendas de PVOH-AMM e ClNa bem como uma revisão bibliográfica sobre este tema.

O valor de diâmetro médio de partícula encontrado para o tempo de reação igual a zero do experimento realizado sem argila (JC06), não se trata efetivamente de um diâmetro de partícula de látex, visto que neste tempo de reação não existe conversão do monômero e consequentemente, não existe partícula de látex formada. Segundo Corobea *et al.* (2008), o poli(álcool vinílico) pode formar agregados com diâmetros na ordem de 32 nm. O valor encontrado de aproximadamente 100 nm para a reação JC06 pode estar relacionado com a formação de agregados instáveis de PVOH. Os valores de diâmetro médio de partícula no tempo zero para os látices híbridos são ainda maiores, provavelmente devido ao fato de que na presença de argila, o colóide protetor deve interagir com a MMT. O mecanismo de nucleação de partículas é mais complexo para as reações com argila. Na presença de argilas, os oligorrádicaís formados na fase aquosa poderão enxertar tanto no PVOH dissolvido na fase aquosa quanto no PVOH presente no meio reacional na forma de agregados com a MMT. Com o crescimento das cadeias de PVAc, o sistema deve passar por uma etapa de desagregação, gerando partículas, via um mecanismo de nucleação típico para uma polimerização de VAc em emulsão, com a utilização de PVOH como estabilizante coloidal. A formação de agregados de maior diâmetro na presença das argilas estaria retardando o mecanismo de nucleação das partículas.

Analisando-se o perfil das curvas nas Figuras 4.3a-c é possível verificar que quanto mais hidrofóbica a argila, mais lenta é a polimerização. Das quatro argilas estudadas, a ClNa é a argila mais hidrofílica, tendo maior capacidade de adsorção moléculas de água. Dentre as argilas organofílicas estudadas, a Cl15A é a mais hidrofóbica embora possua em

suas intergalarias o mesmo sal quaternário de amônio que a argila Cl20A. Isto se deve à maior concentração de modificador orgânico utilizado em sua preparação (Kim *et al.*, 2006), que implica em um maior valor de espaçamento basal para a argila Cl15A em comparação com a argila Cl20A. Por sua vez, a argila Cl30B possui entre suas intergalarias um sal quaternário de amônio hidroxilado ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), o que confere a esta argila em particular, uma característica mais hidrofílica quando comparada com as outras argilas organofílicas utilizadas neste trabalho. Em uma ordem decrescente de hidrofílicidade temos: ClNa, Cl30B, Cl20A e Cl15A.

A diminuição da velocidade de polimerização do VAc em emulsão, realizada com PVOH como colóide protetor quando preparada na presença de argilas é mais evidenciada quando comparamos a conversão instantânea da reação, ou seja, quando o cálculo de conversão é realizado levando-se em conta apenas a quantidade de monômero dosado até o instante da coleta da amostra. Na Figura 4.3a é possível notar a diminuição da velocidade de polimerização nas sínteses dos látices híbridos porém, na Figura 4.3b esta redução na velocidade de consumo do monômero pode ser melhor evidenciada, principalmente para as duas argilas mais hidrofóbicas (Cl20A e Cl15A).

Fialová e colaboradores (2008) estudaram a cinética de polimerização em emulsão do estireno e acrilato de n-butila realizada na presença de silicatos lamelares. Foram realizadas polimerizações com as argilas Cloisite[®] Na, 30B e 20A, ou seja, três das quatro argilas utilizadas neste projeto. Os autores verificaram que as reações de polimerização do estireno conduzidas na presença das argilas apresentaram menor velocidade de reação quando comparada com a reação sem argila. Os autores atribuíram este fato a diferença de polaridade entre as argilas e o monômero. Esta diferença de polaridade está diretamente relacionada com o grau de inchamento da argila com o monômero, sendo que quanto mais polar a argila, menor o grau de inchamento com o estireno. Para as polimerizações do acrilato de n-butila, os autores observaram que na presença da argila Cl30B a velocidade de polimerização foi maior quando comparada com a polimerização sem argila. Por sua vez, a reação conduzida com a argila Cl20A foi mais lenta que a reação sem argila. Com isso, os autores concluíram que o mecanismo de formação dos nanocompósitos foi influenciado pela diferença de polaridade entre os monômeros e as argilas.

Notou-se que para os látices híbridos de PVAc/MMT obtidos neste projeto, a evolução do diâmetro médio de partícula ocorreu de maneira distinta quando comparada com a evolução do diâmetro médio de partícula do látex de PVAc. Após uma hora de reação, praticamente todas as curvas se sobrepõem à curva da reação sem argila, com

exceção da reação conduzida na presença da argila Cl15A (JC15). No caso do látex híbrido preparado no experimento JC15, pode ter ocorrido um erro de leitura no tempo de reação igual a 60 minutos, no qual foi observado alto valor de diâmetro médio de partícula. Este erro de leitura poderia estar relacionado à instabilidade dos agregados formados, neste caso, entre o PVOH e a argila Cl15A.

Pela análise das Figuras 4.3a-c observa-se que após o término de adição do monômero (três horas), tanto a conversão acumulada e instantânea, que neste caso possuem o mesmo valor, quanto o diâmetro médio de partícula dos látices praticamente não se alteram. O iniciador foi dosado por um período de quatro horas, ou seja, uma hora a mais que o tempo de adição do monômero, com o intuito de se eliminar o monômero residual presente no meio reacional e com isto aumentar a conversão da reação.

Podemos concluir neste estudo que as argilas organofílicas (o-MMT) mais hidrofóbicas afetaram de maneira mais significativa a cinética da polimerização. Quando os látices híbridos foram preparados com as argilas mais hidrofílicas ClNa e Cl30B, embora inicialmente a velocidade de polimerização tenha sido diminuída, em consequência dos elevados valores de diâmetro médio de partícula, após 60 minutos de reação a velocidade de polimerização se assemelha à velocidade de polimerização do VAc sem argila.

4.4. Microestrutura dos materiais compósitos PVAc/3%MMT.

As quatro argilas MMT utilizadas neste trabalho (Cloisite[®] Na/ClNa, Cloisite[®] 30B/Cl30B, Cloisite[®] 20A/Cl20A e Cloisite[®] 15A/Cl15A) bem como os filmes provenientes da secagem dos látices de PVAc sem argila (JC6) e contendo 3%, m/m (em relação à massa de monômero) destas argilas (JC12-15) foram caracterizados quanto a sua microestrutura através de análise de difração de raios X (DRX). A Figura 4.4 apresenta os difratogramas de DRX das argilas enquanto que a Figura 4.5 apresenta os difratogramas dos materiais híbridos.

Figura 4.4. Difratomogramas de raios X das argilas puras: Cloisite[®] Na (CI15A), Cloisite[®] 30B (CI30B), Cloisite[®] 20A (CI20A) e Cloisite[®] 15A (CI15A).

Segundo SOUSA SANTOS (1992), o pico característico da argila MMT, correspondente ao plano (100), encontra-se a aproximadamente 3° ($2\theta = 6^\circ$). A partir dos ângulos referentes aos picos da MMT encontrados para as quatro argilas em estudo na Figura 4.4 é possível utilizar a Lei de Bragg para se calcular o espaçamento basal destas argilas. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de espaçamento basal para estas argilas e os mesmos são comparados com os valores de referência enviados pela empresa americana Southern Clay Products (SCP), fabricante destas argilas.

Tabela 4.5. Espaçamento basal das argilas Cloisite[®] Na (CI15A), Cloisite[®] 30B (CI30B), Cloisite[®] 15A (CI15A) e Cloisite[®] 20A (CI20A).

MMT	Espaçamento basal d_{001} (nm)	
	SCP	Medido
CI15A	1,17	1,15
CI30B	1,85	1,80
CI20A	2,42	2,45
CI15A	3,15	3,16

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.5 os valores de espaçamento basal para as quatro argilas utilizadas neste trabalho são similares aos valores indicados pelo fabricante (SCP).

O aumento observado nos valores de espaçamento basal para as argilas organofílicas (o-MMT) quando comparado com a argila sodica (Na-MMT) deve-se ao fato do tratamento com modificador orgânico, no qual o cátion Na^+ da MMT é substituído por um sal quaternário de amônio, uma molécula que possui um determinado tamanho e consequentemente é responsável pelo aumento da distância entre as camadas da argila. De acordo com Vaia e Giannelis (1997), o aumento do espaçamento basal pode ser termodinamicamente favorecido pelo aumento da entropia das cadeias confinadas no interior das galerias e este favorecimento é proporcional ao tamanho das cadeias orgânicas presentes no sal quaternário de amônio.

Figura 4.5. Difrátogramas de raios X: a) JC06 (PVAc puro), b) JC12 (PVAc/ClNa), c) JC13 (PVAc/Cl30B), d) JC14 (PVAc/Cl20A) e e) JC15 (PVAc/Cl15A).

Os resultados das análises de DRX dos filmes híbridos de PVAc/MMT são apresentados na Tabela 4.6. Através dos resultados apresentados nesta tabela, em termos de variações do d_{001} da argila antes e após a polimerização, é possível supor se houve ou

não formação de nanocompósito e se o mesmo possui morfologia do tipo esfoliada ou intercalada.

Tabela 4.6. Espaçamento basal dos materiais híbridos PVAc/3%MMT.

Experimento	MMT	Espaçamento basal d_{001} (nm)	
		inicial	final
JC12	ClNa	1,15	-
JC13	Cl30B	1,80	3,53
JC14	Cl20A	2,45	2,85
JC15	Cl15A	3,16	3,16

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.6 e das Figuras 4.4 e 4.5 verifica-se que após a polimerização, houve o desaparecimento do espaçamento basal da argila ClNa no filme híbrido PVAc/3%ClNa, sugerindo desta maneira a formação de um nanocompósito de estrutura esfoliada. Por sua vez, o espaçamento basal da argila Cl30B é alterado de 1,80 nm para 3,53 nm no filme PVAc/3%Cl30B implicando num aumento de 1,73 nm ou 96,1%. Já o espaçamento basal da argila Cl15A é alterado em apenas 0,40 nm ou 16,3% no filme PVAc/3%Cl20A. De acordo com estes resultados, podemos supor que a morfologia para os filmes híbridos de PVAc/3%Cl30B e PVAc/3%Cl15A é do tipo intercalada, uma vez que houve um aumento na distância entre as camadas destas argilas. Para o filme híbrido preparado com a argila Cl15A o valor de espaçamento basal não foi alterado, mantendo-se em 3,16 nm mesmo após a reação de polimerização. Neste caso, podemos supor que não ocorreu a formação de nanocompósito e sim a formação de um compósito convencional.

De acordo com as análises de DRX, melhores resultados em termos de alteração do espaçamento basal foram obtidos para os materiais contendo as argilas ClNa e Cl30B mostrando, que as argilas mais hidrofílicas são mais indicadas para síntese de nanocompósitos do tipo PVAc/MMT via polimerização em emulsão empregando-se PVOH como colóide protetor. Estes resultados podem ser explicados pela hidroflicidade do colóide protetor que favorece as interações com as argilas MMT ClNa e Cl30B, utilizadas neste trabalho. Vale a pena ressaltar que os materiais nanocompósitos com morfologia esfoliada são os que apresentam melhorias superiores nas suas propriedades quando comparados com os de morfologia intercalada ou ainda com os compósitos

convencionais (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; MORAES *et al.* 2006, 2008, 2009).

4.5. Propriedades mecânicas dos filmes PVAc/3%MMT.

A Figura 4.6 apresenta resultados de análises dinâmico-mecânicas (DMA) em termos de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os materiais híbridos contendo as argilas ClNa, Cl30B, Cl20A e Cl15A (3%, m/m, em relação à massa de monômero) e para o polímero de PVAc puro. A Tabela 4.7 apresenta os valores de E' nas temperaturas de -10°C e 110°C para os materiais.

Figura 4.6. Módulo de armazenamento (E') dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos PVAc/MMT– efeito do tipo de argila.

Pode ser observado que a transição do estado vítreo para o borrachoso para todos os materiais foi observada entre 20°C e 80°C . Como pode ser observado na Figura 4.6 e Tabela 4.7, a adição de material inorgânico resultou em um valor de E' superior ao do polímero puro em temperaturas abaixo da T_g , independente do tipo de argila empregada.

Tabela 4.7. Módulo de armazenamento para os materiais PVAc/3%MMT.

Reação	Argila	E' -10°C (MPa)	E' 110°C (MPa)
JC06	-	981	0,75
JC12	3% ClNa	1641	2,29
JC13	3% Cl30B	1650	0,75
JC14	3% Cl20A	1392	0,72
JC15	3% Cl15A	2675	0,51

Em temperaturas acima da T_g , o aumento no valor de E' não é observado para todos os materiais. Apenas para o filme preparado com a argila ClNa, a mais hidrofílica das argilas empregadas neste trabalho, foi possível observar um ganho no valor de módulo de armazenamento. Os materiais preparados com argilas organofílicas ou não tiveram alteração no valor de E' ou seu valor foi inferior ao valor de E' do polímero puro, em uma mesma temperatura. Análise do comportamento dos materiais híbridos mostrou que quanto mais hidrofílica a argila, maior o valor de E' à 110°C do respectivo filme híbrido.

Na temperatura de -10°C a argila ClNa foi responsável por um incremento de 67,3%, Cl30B de 68,2%, Cl20A de 41,9% e Cl15A de 172,7%, no módulo de armazenamento quando comparado com o polímero puro.

Incrementos nas propriedades dinâmico-mecânicas de nanocompósitos do tipo polímero/argila tendem a serem maiores acima da temperatura de transição vítrea (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000), podendo este comportamento estar associado a um fenômeno de percolação, caracterizado pela formação de uma rede tridimensional de placas de silicato no platô borrachoso (LU; MAI, 2005; MASENELLI-VARLOT *et al.*, 2007; PINNAVAIA; BEALL, 2000, MORAES *et al.*, 2006, 2008, 2009).

O aumento no módulo de armazenamento não está relacionado apenas com a transferência de carga para as folhas do silicato lamelar, mas também com a quantidade de macrocadeias poliméricas que tem seu grau de liberdade reduzido pela presença das placas de argila (MANIAS *et al.*, 2000), sendo que acima da transição α é esperado que o aumento no valor de E' seja maior que abaixo desta transição pois, com o aumento da temperatura as interações polímero/argila podem ser responsáveis pela formação de uma rede tridimensional de placas de silicatos no platô borrachoso, conhecido como fenômeno de percolação (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003; LU; MAI, 2005).

Na temperatura de 110°C, a argila ClNa foi a única argila cujo filme híbrido apresentou ganho no valor de E' , sendo o incremento no valor de E' nesta temperatura igual a 205,3%. O filme preparado com a argila Cl30B apresentou valor de E' a 110°C idêntico ao do polímero puro enquanto que as argilas Cl15A e Cl20A apresentaram redução no valor de E' de -4% e -32%, respectivamente.

Portanto, com base nestes resultados, a argila sem tratamento orgânico parece produzir material que apresenta maior módulo em temperaturas mais elevadas. Com isto, confirma-se o duplo papel que as argilas organicamente modificadas exercem no sistema, da mesma forma como observado por outros pesquisadores (XI *et al.*, 2003, MORAES, 2008), esta argila tem a capacidade de atuar tanto como agente de reforço aumentando o módulo e T_g quanto como agente plastificante, reduzindo o módulo e a T_g .

Os resultados obtidos por Shi, Lan e Pinnavaia (2006) corroboram com os resultados obtidos neste estudo. No caso das argilas utilizadas neste trabalho, a ClNa foi responsável por incremento no módulo tanto em temperatura abaixo quanto em temperatura acima da T_g do material, a Cl30B foi responsável apenas por aumento no valor de E' a -10°C e nenhuma alteração no valor de E' a 110°C, e as argilas Cl20A e Cl15A foram responsáveis por aumento no valor de módulo de armazenamento a -10°C e diminuição a 110°C. Acredita-se que para a argila ClNa em específico, a boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica, em concordância com os resultados de DRX, está maximizando as interações polímero/argila e consequentemente um ganho no módulo de armazenamento do material pode ser observado inclusive em temperaturas acima da T_g do material.

4.6. Propriedades térmicas dos filmes PVAc/3%MMT.

As propriedades térmicas dos filmes obtidos a partir dos experimentos JC06 e JC12-15 foram avaliadas em termos de temperatura de transição vítrea (T_g) através de análises de DSC e estabilidade térmica através de análises de TGA. A Tabela 4.8 apresenta os resultados de T_g para o PVAc (JC06) e para os materiais híbridos, PVAc/MMT, preparados com diferentes argilas MMT numa concentração de 3% em massa, com relação à massa de monômero (JC12-15). No Anexo A são apresentadas as curvas de DSC.

Tabela 4.8. Valores de Tg dos materiais PVAc/3%MMT obtidos nas análises de DSC.

PVAc/3%MMT	argila	Tg (°C)
JC06	-	28,8
JC12	ClNa	29,1
JC13	Cl30B	30,9
JC14	Cl20A	32,1
JC15	Cl15A	29,0

Através dos resultados obtidos foi possível verificar que as diferenças nos valores de Tg foram mínimas. Contudo, os valores de Tg obtidos para os materiais híbridos foram superiores à Tg do PVAc, indicando que as argilas foram responsáveis por um pequeno aumento na Tg do polímero. As argilas organofílicas foram responsáveis por um aumento mais significativo nos valores de Tg quando comparadas com a argila sódica. O aumento no valor de Tg variou de 1,0 a 11,5% para os materiais híbridos quando comparado com o valor de Tg do PVAc puro. O aumento no valor da Tg do polímero se dá pelo fato das folhas do silicato lamelar no material híbrido funcionarem como uma barreira, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas.

Na literatura aberta, existem relatos de diversos pesquisadores que encontraram valores superiores de Tg para os nanocompósitos (NOH, LEE, 1999; YEH *et al.*, 2006), outros notaram que a Tg não foi alterada (SINHA RAY, OKAMOTO, 2003; SINHA RAY, OKAMOTO K., OKAMOTO M., 2003; CHOI, XU, CHUNG, 2005) enquanto que alguns pesquisadores por sua vez, encontraram valores inferiores de Tg (CHOI *et al.*, 2002; KIM *et al.*, 2002; XU *et al.*, 2003). Estes autores que reportaram valores inferiores de Tg prepararam os nanocompósitos através da técnica de polimerização em emulsão convencional e atribuíram essa diminuição no valor da Tg à formação de polímeros nas regiões interlamelares da argila e que devido à restrição de espaço para crescimento e terminação dos macrorradicais, os mesmos tiveram sua massa molecular reduzida.

A Figura 4.7 apresenta as curvas de TGA para os materiais híbridos obtidos a partir dos látices sintetizados na presença de diferentes argilas MMT (JC12-15) e para o filme obtido com o látex de PVAc puro (JC06). Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de temperatura de decomposição referentes a perda de massa de 10%, 50% e 85% da massa original da amostra, Td_{0,1}; Td_{0,5} e Td_{0,85}, respectivamente.

Figura 4.7. Curvas de análises termogravimétricas (TGA) dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos sintetizados com 3%, m/m, de diferentes argilas MMT. Em destaque a região referente à perda de massa no segundo estágio de decomposição.

Tabela 4.8. Temperaturas de decomposição referentes à perda de massa de 10% ($T_{d0,1}$), 50% ($T_{d0,5}$) e 85% ($T_{d0,85}$) para os materiais PVAc/3%MMT.

Experimento	Argila (3%, m/m)	$T_{d0,1}$ (°C)	$T_{d0,5}$ (°C)	$T_{d0,85}$ (°C)
JC06	-	348	382	485
JC12	ClNa	347	380	526
JC13	Cl30B	349	384	494
JC14	Cl20A	345	379	489
JC15	Cl15A	346	379	495
Média		347	381	-
Desvio Padrão		2	2	-

Nas temperaturas de perda de massa iguais a 10% ($T_{d0,1}$) e 50% ($T_{d0,5}$), que correspondem respectivamente a temperatura de início de degradação e temperatura de ponto médio de degradação, pode-se observar da Figura 4.7 que não houve alteração significativa no valor das temperaturas para os materiais híbridos quando comparados com

a temperatura do polímero puro. Os valores encontrados para estas temperaturas foram de $347 \pm 2^\circ\text{C}$ para $T_{d0,1}$ e $381 \pm 2^\circ\text{C}$ para $T_{d0,5}$.

Como pode ser observado da Figura 4.7, o primeiro estágio de degradação foi similar para todos os materiais híbridos avaliados, bem como para o polímero puro. Em todos os casos, este primeiro estágio de decomposição foi responsável por uma perda de aproximadamente 70% de massa, o que está de acordo com o reportado na literatura (BLAZEVSKA-GILEV; SPASESKA, 2005).

Por sua vez, no segundo estágio de decomposição, conforme apresentado em destaque na Figura 4.7, é possível verificar um incremento nas propriedades térmicas dos materiais sintetizados com argila. Quando se comparam as $T_{d0,85}$, ou seja, temperaturas referentes à perda de massa de 85%, foi observado um aumento de 41°C para o material contendo argila sódica (PVAc/CINa – JC12) em relação ao PVAc (JC06). Já para os materiais preparados com as argilas organofílicas CI30B, CI20A e CI15A observou-se um aumento no valor de $T_{d0,85}$ de 9°C , 4°C e 10°C , respectivamente.

O mecanismo de degradação térmica do PVAc é um processo bastante complexo que inclui as seguintes reações: cisão de cadeias, recombinação radicalar, cisão de ligações simples de hidrocarbonetos, abstração de hidrogênio, adição de radicais, transferência de hidrogênio, formação de ligações duplas conjugadas, ciclização, aromatização, fusão do anel aromático, entre outras (BLAZEVSKA-GILEV; SPASESKA, 2005; KIM; KIM, 2006). O processo de degradação do PVAc em vácuo é um processo de dois estágios, correspondendo a produção de principalmente ácido acético e produtos voláteis obtidos durante a quebra das cadeias do polímero (MCNEILL; MCGUINESS, 1983).

A primeira etapa de degradação do PVAc ocorre até 400°C ocasionando aproximadamente 72% de perda de massa e a segunda etapa ocorre até 450°C , resultando em perda de quase 100% da massa original do polímero. O ácido acético é o principal produto da decomposição térmica do PVAc no primeiro estágio de decomposição (BLAZEVSKA-GILEV; SPASESKA, 2005) enquanto que no segundo estágio de decomposição, a perda de massa refere-se a degradação de macrocadeias insaturadas (polienos) resultantes da primeira etapa de decomposição (ANDERS; ZIMMERMAN, 1987; COSTA *et al.*, 2002; RIMEZ *et al.*, 2008).

Os resultados de TGA obtidos neste estudo mostram que os materiais híbridos do tipo PVAc/MMT possuem melhores propriedades térmicas no segundo estágio de decomposição quando comparados com o PVAc puro.

4.7. Morfologia das partículas de PVAc e PVAc/MMT.

Foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) a qual possibilitou a geração de imagens do látex preparado sem argila (JC06) e dos látices híbridos contendo 3% (m/m, em relação à massa de monômero), de diferentes argilas (JC12-15), conforme mostra a Figura 4.8.

Figura 4.8. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão: a) PVAc, b) PVAc/3%ClNa, c) PVAc/3%Cl30B, d) PVAc/3%Cl20A e e)PVAc/3%Cl15A. Barra de escala = 1 μ m.

Infelizmente não foi possível a verificação da presença da argila na superfície das partículas. Com isso, não foi possível confirmar a esfoliação das argilas pelo fato deste método ter se apresentado limitado para este tipo de determinação.

Nas micrografias apresentadas na Figura 4.8a-e são observadas partículas de PVAc de diferentes tamanhos. Os resultados de diâmetros médios de partículas obtidos via espalhamento de luz (LS) indicaram a formação de látices polidispersos e as micrografias de MET confirmaram estes resultados. Contudo, para se fazer uma comparação entre os valores de diâmetro médio de partícula obtidos pelas técnicas de LS e MET, as imagens

digitais provenientes das análises de microscopia (Figura 4.8) precisariam ser analisadas por um programa computacional de imagem, o qual processaria as informações em termos de número, tamanho, área e forma.

Apenas na Figura 4.8c é possível verificar a presença de um objeto, o qual poderia ser a argila Cl30B, na forma de tactoide, utilizada na síntese deste látex ou, um artefato decorrente da preparação das amostras para a análise de MET.

A técnica mais adequada para a caracterização destes materiais seria a *cryo*-TEM devido ao melhor contraste conseguido nesta técnica entre o material orgânico (polímero) e inorgânico (argila) (BOGNER *et al.*, 2007). Provavelmente, com imagens geradas a partir desta técnica, uma melhor caracterização da morfologia dos materiais híbridos preparados neste projeto poderia ter sido realizada.

4.8. Conclusão

Látices híbridos do tipo PVAc/MMT preparados com 3%, m/m, em relação à massa de monômero, de diferentes argilas montmorilonita (Cloisite[®] Na, 30B, 20A e 15A) foram obtidos com sucesso utilizando duas concentrações diferentes de PVOH (7,5 e 10%, m/m, em relação à massa de monômero). Os látices preparados com 10%, m/m, de PVOH apresentaram melhor estabilidade coloidal e por este motivo esta concentração de colóide protetor foi escolhida como referência para os estudos posteriores.

A velocidade de consumo de monômero foi afetada pela presença das argilas. Quanto mais hidrofóbica a argila, menor a conversão do monômero, sendo este resultado evidenciado principalmente na etapa inicial da reação (0 a 2 horas).

As análises de DRX indicaram a obtenção de nanocompósito com morfologia do tipo esfoliada para o material preparado com a argila ClNa e intercalada para os materiais preparados com as argilas Cl30B e Cl20A. No caso do material híbrido preparado com a argila Cl15A, a argila mais hidrofóbica utilizada neste estudo, foi obtido um microcompósito convencional.

As propriedades mecânicas de todos os materiais contendo argila tiveram um incremento no valor de módulo de armazenamento (E') a -10°C quando comparado com o polímero puro. Porém, a 110°C apenas o material preparado com a argila ClNa apresentou aumento no valor de E' , indicando neste caso uma melhor afinidade e dispersão desta argila na matriz polimérica.

As propriedades térmicas dos materiais foram pouco alteradas pela presença da argila. Os resultados das análises de DSC indicaram um aumento pouco significativo nos

valores de Tg dos materiais híbridos do tipo PVAc/3%MMT e os resultados de TGA indicaram melhoras nas propriedades térmicas dos materiais híbridos apenas no segundo estágio de decomposição do PVAc.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram os elevados valores de polidispersidade (PdI) dos látices obtidos via espalhamento de luz (LS).

5. Efeito da concentração das argilas ClNa e Cl30B na polimerização em emulsão do acetato de vinila.

5.1. Introdução

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da concentração das argilas Cloisite® Na (ClNa) e Cloisite® 30B (Cl30B) na homopolimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc) utilizando poli(álcool vinílico) de alta massa molecular, PVOH-AMM (10% m/m, em relação à massa de monômero), como colóide protetor. Para o estudo com a argila ClNa foram avaliadas três concentrações (1,5; 3,0 e 4,5% m/m, em relação à massa de monômero) e para o estudo com a argila Cl30B foram utilizadas quatro concentrações (1,5; 3,0; 4,5 e 6,0% m/m, em relação à massa de monômero). Neste estudo foram avaliados a velocidade de consumo de monômero, evolução do diâmetro médio de partícula, viscosidade, teor de coágulos, pH e teor de monômero livre. Também foram avaliadas as propriedades mecânicas dos filmes destes materiais através de análise de DMA e as propriedades térmicas através de análises de DSC e TGA.

5.2. Estudo do efeito da concentração das argilas ClNa e Cl30B na polimerização do VAc.

As duas argilas que afetaram de maneira mais significativa as propriedades dos látices híbridos de PVAc/3%MMT, ClNa (Na-MMT) e Cl30B (o-MMT) (Capítulo 4), foram utilizadas em diferentes concentrações na preparação dos látices híbridos nesta etapa do projeto. A Tabela 5.1 descreve as condições experimentais utilizadas nestas sínteses. As Figuras 5.1 (a-c) e 5.2 (a-c) apresentam a evolução da conversão acumulada, da conversão instantânea e do diâmetro médio de partículas em função do tempo de polimerização para as sínteses realizadas na presença da argila ClNa e Cl30B, respectivamente.

Observando-se o perfil das curvas de conversão acumulada *versus* tempo para as sínteses conduzidas na presença da argila ClNa (Figura 5.1a) nota-se que para as concentrações iguais a 1,5% e 3% (m/m, em relação à massa de monômero) parece não existir nenhuma influência significativa na velocidade de consumo de monômero. Apenas para o experimento conduzido com concentração de ClNa igual a 4,5%, m/m, é possível observar que após 90 minutos de reação a conversão aumenta quando comparada com as outras reações. Foi observado a partir deste tempo de 90 minutos de reação um aumento na

viscosidade do meio reacional para a reação JC18, indicando que a argila ClNa, nesta concentração de 4,5%, m/m, provocou uma perturbação no sistema e com isso, o látex começou a perder estabilidade. No gráfico apresentado na Figura 5.1b este comportamento pode ser evidenciado de maneira mais significativa. No caso do perfil das curvas de conversão instantânea *versus* tempo apresentado na Figura 5.1b nota-se que para o tempo de 60 minutos de reação, quanto maior a concentração de argila ClNa menor a conversão. Já para o tempo de 150 minutos de reação, quanto maior a concentração de ClNa maior a conversão.

Avaliando-se o comportamento da evolução do diâmetro médio de partícula com o tempo (Figura 5.1c), para as reações preparadas na presença de diferentes concentrações da argila ClNa, os valores são elevados até o tempo de reação igual a 60 minutos. Estes elevados valores de diâmetro médio de partícula poderiam ser atribuídos a formação de complexos entre o colóide protetor, neste caso o PVOH de alta massa molecular, e a argila ClNa. Estes maiores valores de diâmetro médio de partícula corroboram com os menores valores de conversão obtidos até este intervalo de tempo de reação para os experimentos realizados na presença de ClNa.

Tabela 5.1. Condições experimentais utilizadas nas sínteses dos látices híbridos de PVAc com diferentes concentrações de argila ClNa ou Cl30B.

Reagentes (g)	PVAc (JC06)	1,5% MMT ClNa / Cl30B (JC16/JC18)	3% MMT ClNa / Cl30B (JC12/JC13)	4,5% MMT ClNa / Cl30B (JC17/JC19)	6% MMT Cl30B (JC20)
Água	233,375	229,625	229,625	229,625	229,625
NaHCO ₃	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
PVOH-AMM	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00
MMT	-	1,875	3,75	5,625	7,50
APS ₍₁₎	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Água ₍₁₎	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
APS ₍₂₎ *	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375
Água ₍₂₎ *	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
VAc**	125,00	125,00	125,00	125,00	125,00

*fluxo de dosagem (APS₍₂₎ + Água₍₂₎) = 0,043 mL/min, ** fluxo de dosagem = 0,75 mL/min
 Temperatura de reação = 65 °C, tempo de reação = 4 horas, agitação = 150 rpm
 Após 4 horas de reação o látex foi resfriado a 25°C e adicionou-se 0,50g de biocida (Acticide LA)

Figura 5.1. Evolução das conversões acumulada (a) e instantânea (b) e do diâmetro médio de partícula (c) em função do tempo de reação para as polimerizações em emulsão do VAc realizadas com PVOH-AMM (10%*m/m*) e argila ClNa.

Figura 5.2. Evolução das conversões acumulada (a) e instantânea (b) e do diâmetro médio de partícula (c) em função do tempo de reação para as polymerizações em emulsão do VAc realizadas com PVOH-AMM (10%*m/m*) e argila Cl30B.

No caso dos experimentos conduzidos na presença da argila Cl30B, mesmo em concentrações superiores a 3% (m/m), não foi observado aumento de viscosidade do meio reacional após o tempo de reação igual a 90 minutos. Analisando-se o perfil da curva de conversão acumulada *versus* tempo (Figura 5.2a), nenhuma alteração significativa pode ser observada. Quando se compara o perfil das curvas de conversão instantânea *versus* tempo (Figura 5.2b) novamente no intervalo de reação até o tempo de 60 minutos a conversão é menor quanto maior a concentração de argila empregada nas sínteses, podendo este resultado ser atribuído aos elevados valores de diâmetro médio de partícula, provenientes da formação dos agregados entre o PVOH e a argila Cl30B. De acordo com Gilbert (1995), partículas com maiores diâmetros apresentam uma menor taxa de entrada de radicais e, conseqüentemente, uma menor velocidade de polimerização.

A Figura 5.2c mostra que elevados valores de diâmetros médios de partículas até 30 minutos de reação foram obtidos para os experimentos realizados com diferentes concentrações de Cl30B. Para a reação conduzida com a maior concentração desta argila (6%, m/m) os resultados indicaram elevados valores de diâmetro médio de partícula até 90 minutos de reação. Estes elevados valores de diâmetro médio de partícula para os látices híbridos preparados com argila Cl30B também devem estar relacionados à formação de agregados entre a argila e o PVOH. Os resultados indicam que o tempo para nucleação das partículas nos sistemas híbridos depende apenas da concentração das argilas no meio reacional e não do tipo de argila empregada (Na-MMT ou o-MMT) sendo que, quanto maior a concentração de argila, maior seria o número de interações do PVOH com as argilas e, conseqüentemente, maior seria o tempo para nucleação das partículas.

Como mencionado no Capítulo 4, o valor de diâmetro médio de partícula do látex de PVAc (JC06) no tempo zero é um valor incoerente pois, neste tempo de reação não existe conversão do monômero, ou seja, não existe partícula de látex formada. Logo, este valor de diâmetro médio de partícula pode ser atribuído a formação de agregados de PVOH. No entanto, pelo fato dos agregados não possuírem uma geometria esférica e pelo fato de se utilizar um índice de refração que não corresponde a esta dispersão de agregados, os valores de diâmetros médios de partículas medidos no equipamento de espalhamento de luz (LS) não são representativos no início da polimerização.

5.3. Propriedades dos látices híbridos contendo argila sódica (PVAc/ClNa) e organofílica (PVAc/Cl30B).

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as propriedades finais dos látices híbridos preparados com diferentes concentrações de argila ClNa e Cl30B, respectivamente, e concentração de PVOH igual a 10% (m/m, em relação à massa de monômero).

Tabela 5.2. Propriedades dos látices híbridos de PVAc preparados com diferentes concentrações de ClNa*.

Experimento	DP (nm) ^a	Poli ^b	Visco (mPa.s) ^c	TC (%) ^d	pH	TS (%) ^e	ML (%) ^f	X (%) ^g
PVAc (JC06)	955	1,000	14.800	0,08	5,1	26,20	0,12	94,44
1,5%ClNa (JC16)	902	0,835	5.000	0,08	5,1	27,33	0,18	97,16
3,0%ClNa (JC12)	656	0,985	1.600	0,04	5,0	27,37	0,17	96,17
4,5%ClNa (JC17)	1.149	1,000	3.100	0,22	5,3	27,60	0,34	95,65

*dados obtidos após 4 horas de polimerização
^adiâmetro médio de partícula, ^bpolidispersidade, ^cviscosidade do látex à 25°C, ^dteor de coágulos, ^eteor de sólidos, ^fmonômero livre, ^gconversão

Tabela 5.3. Propriedades dos látices híbridos de PVAc preparados com diferentes concentrações de Cl30B*.

Experimento	DP (nm) ^a	Poli ^b	Visco (mPa.s) ^c	TC (%) ^d	pH	TS (%) ^e	ML (%) ^f	X (%) ^g
PVAc (JC06)	955	1,000	14.800	0,08	5,1	26,20	0,12	94,44
1,5%Cl30B (JC18)	860	1,000	9.400	0,07	5,0	26,99	0,21	96,22
3,0%Cl30B (JC13)	512	1,000	6.900	0,05	5,2	27,28	0,21	95,74
4,5%Cl30B (JC19)	411	1,000	6.300	0,02	5,1	28,10	0,20	97,57
6,0%Cl30B (JC20)	365	1,000	3.000	0,02	5,1	28,29	0,21	96,95

*dados obtidos após 4 horas de polimerização
^adiâmetro médio de partícula, ^bpolidispersidade, ^cviscosidade do látex à 25°C, ^dteor de coágulos, ^eteor de sólidos, ^fmonômero livre, ^gconversão

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.2 foi possível observar que os diâmetros médios de partícula dos látices híbridos preparados com 1,5 e 3% de argila ClNa (m/m, em relação à massa de monômero) (JC16 e JC12) diminuíram quando comparados com o diâmetro médio de partícula do látex de PVAc (JC06), sendo esta diminuição mais significativa para o látex preparado com 3% de ClNa (299 nm) do que para o látex preparado com 1,5% de ClNa (53 nm). Para o experimento JC17, realizado com 4,5 % de ClNa, o valor de diâmetro médio de partícula aumentou quando comparado com os outros látices híbridos e com o látex de PVAc. Este maior valor de diâmetro médio de partícula, obtido após 4 horas de polimerização, poderia ser explicado por uma menor

estabilidade coloidal para o látex híbrido sintetizado com esta maior concentração de argila ClNa. Vale a pena ressaltar que o fato do diâmetro médio de partícula obtido na análise por espalhamento de luz (LS) ser muito alto não implica que todas as partículas do látex possuam o mesmo tamanho. O correto seria realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para comparar os resultados obtidos com as duas técnicas de análise.

Da Tabela 5.2 é possível observar que os valores de viscosidade diminuem com o aumento da concentração de 1,5 % para 3 %, m/m, da argila ClNa. Já para o látex sintetizado com 4,5 % de ClNa o valor de viscosidade é menor que o do látex de PVAc (JC06) porém, é maior que o do látex preparado com 3 % de ClNa (JC12). O teor de coágulos não foi alterado para o látex híbrido PVAc/1,5%ClNa (JC16) quando comparado com o teor de coágulos do látex de PVAc no entanto, diminuiu em 50 % para o látex híbrido preparado com 3% de argila ClNa (JC12) e aumentou em 175 % para o látex obtido na reação conduzida com concentração de ClNa igual a 4,5 %, m/m (JC17), sendo este mais um fator que confirma a inferior estabilidade coloidal do látex híbrido preparado com concentração de argila ClNa superior a 3 %, m/m. Por este motivo nenhuma concentração superior a 4,5 %, m/m, em relação à massa de monômero, foi testada para a argila ClNa. Os látices híbridos preparados com ClNa apresentaram valores distribuição de tamanhos de partícula, ou polidispersidade, altos e próximos de 1,000; valor este que indica a obtenção de um látex totalmente polidisperso. Os valores de pH, independente da concentração de argila empregada nestas sínteses, foram bastante similares e estes resultados já eram esperados uma vez que foi utilizado bicarbonato de sódio como agente tampão em todas as polimerizações. Os teores de monômero livre para os látices híbridos do tipo PVAc/ClNa preparados com 1,5 ou 3 % de argila foram um pouco superiores ao do látex de PVAc porém, no caso do látex híbrido PVAc/4,5%ClNa o teor de monômero livre foi significativamente superior ao do látex de PVAc. As conversões dos látices obtidos após quatro horas de polimerização foram satisfatórias e variaram de 94,44 a 97,16 %.

Para os látices híbridos do tipo PVAc/Cl30B, de acordo com resultados apresentados na Tabela 5.3, é possível observar que o aumento da concentração da argila Cl30B utilizada nas sínteses dos látices foi responsável por um aumento na estabilidade coloidal dos mesmos. Quanto maior a concentração de argila Cl30B menor o diâmetro médio de partícula, menor a viscosidade e o teor de coágulos do látex. Em comparação com o látex de PVAc (JC06), o látex híbrido preparado com a menor concentração de argila Cl30B (JC18), igual a 1,5 %, m/m, apresentou uma redução de 95 nm no diâmetro médio de partícula, 5400 mPa.s no valor da viscosidade e 12,5 % no teor de coágulos. Já o

látex preparado com a maior concentração de argila Cl30B (JC20), igual a 6%, m/m, teve uma redução de 590 nm no diâmetro médio de partícula, 11800 mPa.s no valor da viscosidade e 75 % no teor de coágulos. Todos os látices apresentaram alto valor de polidispersidade (1,000) indicando a obtenção de látices com uma larga distribuição de tamanhos de partículas. Os valores de pH para todos os látices, independente da utilização ou não de argila Cl30B, foram bastante similares, variando de 5,0 a 5,2. Os teores de monômero livre para todos os látices híbridos do tipo PVAc/Cl30B foram similares e um pouco superiores ao do látex de PVAc, indicando que a presença da argila poderia ser responsável por uma pequena redução da conversão do monômero. Por sua vez, estes valores de monômero livre não corroboram com os valores de conversão obtidos após quatro horas de polimerização, nos quais os látices híbridos apresentaram conversão superior ao do látex de PVAc, indicando que esta técnica de quantificação de monômero livre via titulação com solução de bromo/brometo não é a mais adequada para tal determinação como seria, por exemplo, técnica de cromatografia gasosa, que não foi utilizada neste estudo.

5.4. Microestrutura dos materiais híbridos PVAc/ClNa e PVAc/Cl30B.

A Figura 5.3 apresenta os difratogramas de DRX da argila ClNa, do PVAc e dos materiais híbridos preparados com a argila ClNa enquanto que a Figura 5.4 apresenta os difratogramas de DRX da argila Cl30B, do PVAc e dos materiais híbridos preparados com a argila Cl30B.

Figura 5.3. Difratogramas de raios X: a) argila ClNa, b) PVAc/4,5%ClNa (JC17), c) PVAc/3%ClNa (JC12), d) PVAc/1,5%ClNa (JC16) e e) PVAc (JC06).

Figura 5.4. Difratomogramas de raios X: a) argila Cl30B, b) PVAc/6%Cl30B (JC20), c) PVAc/4,5%Cl30B (JC19), d) PVAc/3%Cl30B (JC13), e) PVAc/1,5%Cl30B (JC18) e f) PVAc (JC06).

Os resultados das análises de DRX dos filmes híbridos contendo diferentes concentrações de argila ClNa e Cl30B são apresentados na Tabela 5.4. Através dos resultados apresentados nesta tabela, em termos de variações do d_{001} das argilas antes e após a polimerização, é possível confirmar se houve ou não formação de nanocompósito e se o mesmo possui morfologia do tipo esfoliada ou intercalada.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.4 é possível verificar que todos os látices híbridos preparados com a argila ClNa apresentaram estruturas do tipo esfoliada, visto que para estes materiais, o pico característico da argila (em $2\theta = 7,7^\circ$) desaparece após quatro horas de polimerização. Estes resultados sugerem que a argila mais hidrofílica, ClNa, apresentou melhor afinidade com o PVAc e com o colóide protetor PVOH utilizado na estabilização dos látices e proporcionou uma dispersão homogênea na matriz polimérica.

Tabela 5.4. Espaçamento basal dos materiais híbridos contendo diferentes concentrações de argila ClNa ou Cl30B.

Experimento	MMT	Espaçamento basal d_{001} (nm)	
		inicial	final
JC16	1,5% ClNa	1,15	-
JC12	3,0% ClNa	1,15	-
JC17	4,5% ClNa	1,15	-
JC18	1,5% Cl30B	1,80	-
JC13	3,0% Cl30B	1,80	3,53
JC19	4,5% Cl30B	1,80	3,27
JC20	6,0% Cl30B	1,80	3,16

Com relação aos materiais híbridos preparados com a argila Cl30B, apenas para o material preparado com a menor concentração de argila (1,5%, m/m, em relação à massa de monômero) foi possível observar o desaparecimento do pico característico da argila Cl30B, indicando uma possível morfologia do tipo esfoliada para este material. Para os demais materiais híbridos preparados com concentrações de argila Cl30B iguais a 3%, 4,5% ou 6%, m/m, em relação à massa de monômero, não houve desaparecimento do pico característico desta argila, apenas um deslocamento do pico para um ângulo 2θ menor que o da argila Cl30B pura. Para o material híbrido do tipo PVAc/3%Cl30B (JC13) foi observado um aumento de 1,73 nm, para o material híbrido PVAc/4,5%Cl30B (JC19) o aumento foi de 1,47 nm e para o material híbrido PVAc/6%Cl30B (JC20) o aumento foi de 1,36 nm. Estes resultados sugerem que quanto maior a concentração de argila Cl30B empregada nas sínteses, menor é o grau de intercalação com a matriz polimérica.

5.5. Propriedades mecânicas de filmes de PVAc contendo argila sódica (PVAc/ClNa) e argila organofílica (PVAc/Cl30B).

As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam resultados de análises dinâmico-mecânicas (DMA) em termos de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os materiais híbridos contendo diferentes concentrações da argila ClNa e Cl30B, respectivamente, e para o polímero de PVAc. A Tabela 5.5 apresenta os valores de E' nas temperaturas de -10°C e 110°C para os materiais.

Figura 5.5. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes de PVAc contendo diferentes concentrações de ClNa.

Figura 5.6. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes de PVAc contendo diferentes concentrações de Cl30B.

Tabela 5.5. Módulo de armazenamento (E') para os materiais preparados com diferentes concentrações de argila ClNa e Cl30B.

Experimento	Argila (%, m/m)	E' -10°C (MPa)	E' 110°C (MPa)
JC06	-	981	0,75
JC16	1,5% ClNa	1523	0,99
JC12	3,0% ClNa	1641	2,29
JC17	4,5% ClNa	3966	4,64
JC18	1,5% Cl30B	1384	0,86
JC13	3,0% Cl30B	1650	0,75
JC19	4,5% Cl30B	1696	0,73
JC20	6,0% Cl30B	2118	0,62

Como pode ser observado da Figura 5.5 e da Tabela 5.5, a utilização da argila montmorilonita sódica ClNa, independente de sua concentração, resultou em um incremento no valor do módulo de armazenamento (E') tanto abaixo quanto acima da T_g do material. Comparando-se os valores de E' a -10°C, os filmes híbridos contendo 1,5 %, 3 % e 4,5 % de argila ClNa apresentaram um incremento de aproximadamente 55 %, 67 % e 304 %, respectivamente. Quando se comparam os valores de E' a 110°C destes materiais híbridos preparados com argila sódica (PVAc/ClNa) com o do PVAc, é possível verificar que a presença de argila, numa concentração de 1,5 % (m/m) foi responsável por um incremento de 32 %. Já para o material híbrido contendo 3 % (m/m) de ClNa o aumento foi de 205,3%, enquanto que para o material preparado com 4,5 % (m/m) de argila ClNa o aumento foi de 3,89 MPa, que corresponde a um aumento no valor de E' de aproximadamente 520 %. Através destes resultados pode-se verificar que o incremento no valor de E' , tanto abaixo quanto acima da T_g do material, aumentou com o aumento da concentração da argila ClNa.

Para os materiais híbridos preparados com a argila organofílica Cl30B, os valores de E' a -10°C foram superiores ao valor de E' do PVAc. Os materiais preparados com 1,5%, 3 %, 4,5 % e 6 % de argila Cl30B apresentaram um incremento no valor de E' a -10 °C de aproximadamente 41 %, 68 %, 73 % e 116%, respectivamente, quando comparado com o valor de E' nesta mesma temperatura para o material sem argila. Por sua vez, quando se comparam os valores de E' a 110°C, apenas o material preparado com a menor concentração de argila Cl30B apresentou um incremento no valor do módulo de armazenamento quando comparado com o polímero puro, provavelmente devido à

estrutura esfoliada do nanocompósito confirmada por DRX. Contudo, este aumento foi de apenas 14,7 %. Quando a concentração de Cl30B foi aumentada para 3 % (m/m) nenhuma alteração no valor de E' a 110 °C foi observada, porém, o aumento da concentração para 4,5 % ou 6 % (m/m) resultou em uma diminuição no valor de E' nesta mesma temperatura. Quando se utilizou a argila Cl30B foi possível verificar que na temperatura de -10 °C o valor de E' aumentou com o aumento da concentração desta argila e que a 110 °C o efeito é contrário, ou seja, o aumento da concentração de Cl30B diminui o valor de E' . Esta diminuição no valor de E' a 110°C com o aumento da concentração desta argila poderia ser explicada pelo efeito plastificante do sal quaternário de amônio utilizado na modificação das argilas, como já mencionado no Capítulo 4.

5.6. Propriedades térmicas de filmes de PVAc reforçados com argila sódica (PVAc/ClNa) e argila organofílica (PVAc/Cl30B).

As propriedades térmicas dos filmes obtidos a partir de látices preparados com diferentes concentrações de argila sódica, ClNa, e organofílica, Cl30B, foram avaliadas em termos de temperatura de transição vítrea (T_g) através de análises de DSC e estabilidade térmica através de análises de TGA. A Tabela 5.6 apresenta os resultados de T_g para o PVAc (JC06) e para os materiais híbridos, PVAc/ClNa e PVAc/Cl30B, preparados com diferentes concentrações de argila. No Anexo A são apresentadas as curvas de DSC.

Tabela 5.6. Valores de T_g obtidos via DSC para os materiais híbridos PVAc/ClNa e PVAc/Cl30B.

Experimento	Argila (% m/m)	T_g (°C)
JC06	-	28,8
JC16	1,5% ClNa	29,0
JC12	3,0% ClNa	29,1
JC17	4,5% ClNa	29,9
JC18	1,5% Cl30B	31,0
JC13	3,0% Cl30B	30,9
JC19	4,5% Cl30B	30,1
JC20	6,0% Cl30B	29,7

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.6 é possível observar que não houve uma mudança significativa nos valores de Tg dos materiais. Um aumento pouco significativo no valor de Tg pode ser observado quando se utilizou argila na preparação dos materiais. A Tg dos materiais híbridos é geralmente maior que a Tg do polímero puro devido ao fato das argilas estarem dispersas na matriz polimérica e com isso, reduzem a mobilidade das cadeias. De acordo com resultados apresentados na Tabela 5.6 é possível verificar que o aumento na concentração da argila ClNa resultou em um aumento, pouco significativo, da Tg do respectivo filme, enquanto que o aumento na concentração da argila Cl30B diminuiu a Tg do respectivo material híbrido. Estes resultados poderiam ser explicados pelo fato da argila ClNa, a mais hidrofílica, estar dispersa de maneira mais eficiente na matriz polimérica.

A Figura 5.7 apresenta as curvas de TGA para os materiais híbridos obtidos a partir dos látices sintetizados na presença de diferentes concentrações da argila ClNa e para o filme obtido com o látex de PVAc puro (JC06) enquanto que a Figura 5.8 apresenta as curvas de TGA dos materiais sintetizados na presença da argila Cl30B. Nas Tabelas 5.7 e 5.8 são apresentados os valores de temperatura de decomposição referentes a perda de massa de 10% ($T_{d0,1}$), 50% ($T_{d0,5}$) e 85% ($T_{d0,85}$) da massa original da amostra, para os materiais preparados com as argilas ClNa e Cl30B.

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8 e nas Tabelas 5.7 e 5.8 é possível observar que a degradação térmica dos materiais ocorre em dois eventos, sendo o primeiro evento responsável por uma perda de massa de aproximadamente 70%, independente da utilização ou não de argila. Por este motivo, as temperaturas de perda $T_{d0,1}$ e $T_{d0,5}$ não sofrem alterações significativas quando as argilas ClNa e Cl30B são utilizadas e nem mesmo quando suas concentrações são variadas de 1,5% a 6%, m/m.

Para os materiais preparados com a argila ClNa o valor da temperatura equivalente a perda de massa de 10 % ($T_{d0,1}$) encontra-se em $348\pm 1^{\circ}\text{C}$ e em $347\pm 3^{\circ}\text{C}$ para os materiais nos quais foram utilizadas diferentes concentrações de Cl30B. Estes resultados indicam que, independente da concentração da argila empregada na síntese do material, não houve alteração na temperatura referente à perda de massa de 10 %.

Figura 5.7. Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos preparados com a argila ClNa: efeito da concentração da argila; Em destaque a região de maior perda de massa ocorrida no segundo estágio de decomposição.

Tabela 5.7. Temperaturas de decomposição referentes à perda de massa de 10% ($T_{d0,1}$), 50% ($T_{d0,5}$) e 85% ($T_{d0,85}$) para os materiais do tipo PVAc/ClNa.

Experimento	Argila (% m/m)	$T_{d0,1}$ (°C)	$T_{d0,5}$ (°C)	$T_{d0,85}$ (°C)
JC06	-	348	382	485
JC16	1,5% ClNa	348	382	499
JC12	3,0% ClNa	347	380	526
JC17	4,5% ClNa	347	382	534
Média		348	382	-
Desvio Padrão		1	1	-

Figura 5.8. Curvas de análises termogravimétricas dos materiais obtidos a partir dos látices híbridos preparados com a argila Cl30B: efeito da concentração da argila; Em destaque a região de maior perda de massa ocorrida no segundo estágio de decomposição.

Tabela 5.8. Temperaturas de decomposição referentes à perda de massa de 10% ($T_{d0,1}$), 50% ($T_{d0,5}$) e 85% ($T_{d0,85}$) para os materiais do tipo PVAc/Cl30B.

Experimento	Argila (% m/m)	$T_{d0,1}$ (°C)	$T_{d0,5}$ (°C)	$T_{d0,85}$ (°C)
JC06	-	348	382	485
JC18	1,5% Cl30B	350	382	493
JC13	3,0% Cl30B	349	384	494
JC19	4,5% Cl30B	345	380	497
JC20	6,0% Cl30B	344	379	498
Média		347	381	-
Desvio Padrão		3	2	-

No caso da temperatura de ponto médio de degradação ($T_{d0,5}$), os valores obtidos foram de $382\pm 1^\circ\text{C}$ e $381\pm 2^\circ\text{C}$ para os materiais preparados com a argila ClNa e Cl30B, respectivamente, indicando que também não houve alteração no valor de $T_{d0,5}$. Observa-se inclusive pelas curvas de TGA que até aproximadamente 400°C , os perfis das curvas são muito similares independente da utilização ou não de argila, ou mesmo do tipo e concentração da argila ClNa ou Cl30B. Neste caso, pode-se dizer que as argilas ClNa e Cl30B nas concentrações avaliadas não alteraram as propriedades térmicas do material.

No entanto, como pode ser observado nas regiões destacadas nas Figuras 5.7 e 5.8, correspondentes ao segundo estágio de degradação do material, a presença da argila afetou o processo de degradação térmica do PVAc. Quando se comparam os valores de $T_{d0,85}$, temperatura correspondente a uma perda de massa igual a 85%, observa-se um aumento no valor desta temperatura para os materiais híbridos. No caso dos materiais reforçados com a argila sódica (PVAc/ClNa), para o material preparado com 1,5%, m/m, o aumento foi de 8°C , já para o material preparado com 4,5% o aumento foi de 49°C . Para os materiais híbridos contendo argila organofílica (PVAc/Cl30B) o aumento na $T_{d0,85}$ foi menos significativo. O material preparado com 1,5%, m/m, de Cl30B apresentou aumento de 8°C enquanto que o material preparado com 6%, m/m, de Cl30B o aumento foi de apenas 13°C .

Os resultados obtidos nas análises de TGA mostraram que os materiais híbridos apresentaram uma melhor estabilidade térmica, no segundo estágio de decomposição, que ocorreu numa faixa de temperatura de 400 a 550°C .

5.6. Conclusão

Látices híbridos do tipo PVAc/ClNa e PVAc/Cl30B foram obtidos com sucesso utilizando diferentes concentrações de argila. Apenas o látex híbrido preparado com 4,5% (m/m, em relação à massa de monômero) da argila ClNa apresentou estabilidade coloidal inferior ao do látex de PVAc. Os demais látices híbridos preparados com estas duas argilas em diferentes concentrações apresentaram estabilidade coloidal superior ao do látex de PVAc, sendo obtidos látices com menores diâmetros médios de partícula, menores valores de viscosidade e principalmente teor de coágulos reduzido.

A velocidade de consumo de monômero, em termos de conversão acumulada, foi pouco afetada pela presença de argila, porém, em termos de conversão instantânea a velocidade de consumo de monômero diminuiu com o aumento da concentração de argila até o tempo de 60 minutos, possivelmente devido a um efeito do tipo barreira causado pela presença dos silicatos lamelares no meio reacional.

As análises de DRX indicaram a obtenção de nanocompósitos de morfologia esfoliada para todos os materiais híbridos preparados com a argila ClNa independente da concentração da argila empregada nas sínteses dos látices. Contudo, apenas o látex híbrido preparado com 1,5%, m/m, de Cl30B apresentou este tipo de morfologia. Os demais materiais híbridos do tipo PVAc/Cl30B apresentaram morfologia intercalada. Estes resultados mostram que quanto mais hidrofílica a argila, maior a afinidade e a dispersão da nanocarga na matriz polimérica.

Um incremento nas propriedades mecânicas do PVAc foi observado quando utilizou-se as argilas ClNa e Cl30B como nanocarga de reforço. Para os materiais híbridos contendo argila ClNa, quanto maior a concentração da argila, maior o valor de módulo de armazenamento (E') nas duas temperaturas avaliadas (-10 °C e 110 °C). Por sua vez, os resultados das análises de DMA indicaram um aumento no valor de E' proporcional à concentração de Cl30B apenas na temperatura de -10 °C para os materiais PVAc/Cl30B.

O aumento no valor de T_g para os materiais contendo argila não foi significativo quando comparado com o valor de T_g do polímero puro, de acordo com as análises de DSC.

Os resultados das análises de TGA mostraram que a degradação térmica dos materiais ocorreu em dois estágios, o primeiro em 250 °C a 400 °C e o segundo em 400 °C a 550 °C, sendo que a presença das argilas ClNa e Cl30B resultou em uma melhor estabilidade térmica apenas no segundo estágio de decomposição.

6. Conclusões

Látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita (PVAc/MMT) foram obtidos com sucesso através da técnica de polimerização em emulsão. Três colóides protetores, poli(álcool vinílico) (PVOH), de diferentes massas moleculares foram avaliados na homopolimerização em emulsão do acetato de vinila e de acordo com os resultados obtidos, quanto maior a massa molecular do PVOH maior a viscosidade do látex e o diâmetro médio de partícula. Os melhores resultados para a polimerização do acetato de vinila (VAc) foram obtidos utilizando o PVOH de alta massa molecular (PVOH-AMM) numa concentração de 10%, m/m, (em relação à massa de monômero), uma vez que o látex obtido nesta condição apresentou um teor de coágulos baixo, indicando boa estabilidade coloidal do látex.

Quatro argilas foram testadas para o sistema híbrido PVAc/MMT e as propriedades dos látices foram avaliadas. Observou-se que a presença de argila MMT nos látices híbridos de PVAc resultou em uma diminuição da velocidade de consumo de monômero, sendo que quanto mais hidrofóbica a argila, menor a velocidade de consumo de monômero no intervalo inicial da reação (0 a 2 horas). Observou-se que esta diminuição na velocidade de consumo de monômero também foi influenciado pela concentração da argila. Estes resultados podem ser atribuídos à formação de agregados entre o colóide protetor e a argila de elevados diâmetros, que resulta num complexo mecanismo de formação de partículas.

A presença da argila nas sínteses resultou na formação de látices com menor diâmetro médio de partícula, viscosidade e teor de coágulos, indicando que os látices híbridos foram obtidos com melhor estabilidade coloidal quando comparados com o látex de PVAc puro. Esta melhor estabilidade do látex final pode ser explicada pelo fato da argila atuar como uma barreira contra a coalescência das partículas. Este efeito de coalescência de partículas é favorecido em látices estabilizados por macromoléculas que atuam através do mecanismo de estabilização estérica como, por exemplo, o PVOH-AMM com 88 % de grau de hidrólise utilizado neste projeto. Apenas o látex híbrido preparado com 4,5 %, m/m, da argila Cloisite[®] Na apresentou estabilidade coloidal inferior ao do látex de PVAc, indicando que esta concentração de argila é responsável por uma perturbação no sistema.

Todos os filmes dos materiais híbridos apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas (E' a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), ou seja, abaixo da transição α , enquanto que acima desta temperatura de transição, apenas os filmes contendo a argila sódica (ClNa) e o filme contendo 1,5 % de argila Cl30B apresentaram aumento no valor de E' ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$) quando comparado com o filme do polímero PVAc puro, provavelmente devido à dispersão homogênea da argila na matriz polimérica. Os filmes híbridos preparados com as o-MMTs Cl120A e Cl15A apresentaram redução no valor de E' a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto que, os valores de E' a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos filmes contendo a o-MMT Cl30B foram similares ao do filme do polímero sem argila.

Através dos resultados das análises de difração de raios X foi possível chegar à conclusão de quanto mais hidrofílica a argila, maior a probabilidade de se obter nanocompósitos de PVAc/MMT de estrutura do tipo esfoliada utilizando a metodologia empregada neste trabalho. As análises de DSC indicaram um aumento, pouco significativo, nos valores de T_g dos polímeros contendo argila quando comparados com a T_g do PVAc puro. Neste caso as argilas estariam atuando como uma barreira, impedindo a movimentação das cadeias poliméricas. Através das análises de TGA foi possível observar que a degradação dos materiais ocorreu em dois eventos e que não houve alteração nas propriedades térmicas dos materiais contendo argila no primeiro estágio de degradação. No entanto, foi observado melhoria nas propriedades térmicas dos materiais híbridos do tipo PVAc/MMT no segundo estágio de decomposição, sendo que o aumento na temperatura de decomposição térmica referente a perda de massa de 85% ($T_{d,85}$) foi proporcional à concentração de argila.

Através das análises de MET foi possível confirmar os elevados valores de polidispersidade dos látices obtidos por espalhamento de luz mas não foi possível observar a presença das argilas na superfície ou no interior das partículas.

Para a preparação de látices híbridos estáveis de PVAc/MMT via polimerização em emulsão utilizando-se PVOH-AMM (10 %, m/m) como colóide protetor, as argilas mais adequadas são a Cloisite[®] Na e a Cloisite[®] 30B, numa concentração menor ou igual a 3% m/m, em relação à massa de monômero.

7. Sugestões para trabalhos futuros

As principais sugestões que poderíamos deixar para aqueles que venham desenvolver algum trabalho utilizando como referência os resultados obtidos neste projeto seriam:

- Realizar as sínteses dos látices híbridos do tipo PVAc/MMT com argila montmorilonita brasileira, sendo recomendado a troca dos cátions interlamelares pelo cátion Na^+ , melhorando desta forma as propriedades de intumescimento da argila nacional, uma vez que as argilas MMT são policatiônicas.
- Sintetizar o colóide protetor PVOH com diferentes massas moleculares e diferentes graus de hidrólise e avaliar seu efeito nas sínteses dos látices híbridos do tipo PVAc/MMT.
- Realizar as sínteses dos látices híbridos substituindo-se a argila natural MMT por uma argila sintética, como a Laponita[®] RD, e avaliar a influência desta argila na estabilidade das emulsões e nas propriedades dos filmes.
- Avaliar o desempenho de adesivos do tipo PVAc/MMT na colagem de madeira ou outro substrato poroso uma vez que os resultados preliminares obtidos neste trabalho indicaram boas propriedades adesivas para os dois látices híbridos testados (PVAc/CI_{Na} e PVAc/CI_{30B}).
- Realizar as sínteses dos látices híbridos utilizando-se comonômeros como, por exemplo, N-metilol acrilamida (NMA), neo-nonanoato de vinila (VEOVA[®] 9) ou neo-decanoato de vinila (VEOVA[®] 10) e avaliar a estabilidade das emulsões, as propriedades mecânicas e térmicas dos filmes e o desempenho na colagem de madeira destes materiais.

Referências

- ABEND, S. et al. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. **Colloid & Polymer Science**, v. 276, p. 730-737, 1998.
- AGUILAR-SOLIS, C.; XU, Y.; BRITTAIN, W. PVC nanocomposites via emulsion and suspension polymerization. **Journal of Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)**, v. 43, n. 2, p. 1019-1020, 2002.
- AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2003.
- AKELAH, A.; MOET, A. Polymer-clay nanocomposites: free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers. **Journal of Materials Science**, v. 31, p.3589-3596, 1996.
- 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.
- ANTONIETTI, N.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 4, p. 689-757, 2002.
- ANDERS, H.; ZIMMERMANN, H. A comparison of the thermal degradation behaviors of poly(vinyl acetate), poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v.18, p.111-122, 1987.
- ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1346, 2002.
- BECHETOLD, N.; LANDGESTER, K. Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed by calorimetry. **Macromolecules**, v. 33, n.13, p. 4682-4689, 2000.
- BECKER, O.; SIMON, G. P. Epoxy Layered Silicate Nanocomposites. **Advances in Polymer Science**, v. 179, p. 29-82, 2005.
- BHATTACHARYA, J.; CHAKRAVARTI, S. K.; TALAPATRA, S. Aqueous polymerization on clay surfaces III. The polymerization of methyl methacrylate by montmorillonite/thiourea initiating system. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, p. 3977-3983, 1989.
- BLACKLEY, D. C. **Polymer Lattices**. 2nd ed. London: Champman and Hall, 1997.
- BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. **Journal of Polymer Science A**, v. 3, p.2665-2673, 1965.
- BOGNER, A. et al. Wet STEM: A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase. **Ultramicroscopy**, v. 104, p. 290-301, 2005.

BON, S. A. F.; CLOVER, P. J. Pickering miniemulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer. **Langmuir**, v. 23, p. 8316-8322, 2007.

BOURGEAT-LAMI, E. et al. Surface assisted nucleation and growth of polymer latexes on organically-modified inorganic particles. **Macromolecular Symposia**, Advanced Polymeric Materials, v. 229, p. 32-46, 2005.

BOURGEAT-LAMI, E. et al. High solids content, soap-free, film-forming latexes stabilized by laponite clay platelets. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 31, n.21, p. 1874-1880, 2010.

BOURGEAT-LAMI, E.; SHEIBAT-OTHMAN, N.; SANTOS, A. M. Polymer clay nanocomposites and soap-free latexes stabilized by clay platelets: state of the art and recent advances. In: Mittal, V. **Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension**, The Royal Society of Chemistry, 2010, v.1, p. 269-311.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

BRIXIE, J. M.; BOYD, S. A. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, n. 6, p. 1283-1290, 1994.

BRUYN, H. **The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate**. 1999. 148p. Thesis (PhD). University of Sidney, Sidney, Australia, 1999.

BUKATUVA, G. A.; KUZNETSON, S. A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 6, p. 637-641, 2005.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CALVERT, P. **Potential applications of nanotubes in Carbon Nanotubes, preparation and properties**. T.W. Ebbesen (Ed.), 1st ed. Boca Raton FL: CRC Press, 1997. p. 277-292.

CARRÀ, S. et al. Grafiting and adsorption of poly(vinyl) alcohol in vinyl acetate emulsion polymerization. **Polymer**, v. 46, p. 1379-1384, 2005.

CASSU, S. N. **Blendas de poli(álcool vinílico) e poli(vinil pirrolidona): estudo do comportamento de fases**. 1995. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, UNICAMP, Campinas S.P., 1995.

CAUVIN, S.; COLVER, P. J.; BON S. A. F. Pickering Stabilized Miniemulsion Polymerization: Preparation of Clay Armored Latexes. **Macromolecules**, v. 38, n. 19, p.7887-7889, 2005.

CHAIKO, D. **Process for the preparation of organoclays**. World Intellectual Property Organization- International Bureau, PCT Int. Appl. WO 02/44101 A2, 2002.

CHAN, Y.-N. et al. Preparations of clay/epoxide nanocomposites by layered double hydroxide initiated self-polymerization. **Polymer**, v. 49, p. 4796-4801, 2009.

CHANG, J.-H. et al. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 3208-3214, 2003.

CHANG, Y. C.; CHOU, C. C.; LIN, J. J. Emulsion intercalation of smectite clays with combbranched copolymers consisting of multiple quaternary amine salts and a poly(styrene-butadiene-styrene) backbone. **Langmuir**, v. 21, p. 7023-7028, 2005.

CHAZEAU, L. et al. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1797-1808, 1999.

CHENG, H. Y.; JANG, G. W. W. Enhanced thermal properties and gas barrier of PMMA nanocomposites with layered silicate via soap-free emulsion polymerization. **Materials Research Society: Mater. Res. Symp. Proc**, v. 951E, p. 12-43, 2007.

CHERN, C. S.; Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress Polymer Science**, v. 31, p. 443-486, 2006.

CHERN, C. S. et al. Kinetics of styrene emulsion polymerization in the presence of montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1033-1042, 2006.

CHIEN, A. T.; LIN, K. F. Morphology and Permeability of Exfoliated PVAc-MMT Nanocomposite Films Cast From Soap-Free Emulsion-Polymerized Latexes, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, p. 5583-5589, 2007.

CHIEN, A.-T.; LEE, Y.-H.; LIN, K.-F. Crosslinkable poly(vinyl acetate)/clay nanocomposite films cast from soap-free emulsion-polymerized latexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 355-362, 2008.

CHIGWADA, G.; WANG, D.; WILKIE, C. A. Polystyrene nanocomposites based on quaternary ammonium and pyridinium surfactants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 848-855, 2006.

CHRISOPOULOU, K. et al. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. **Polymer**, v. 46, p. 12440-12451, 2005.

CHOI, Y. S. et al. Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposites via soap-free emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 34, p. 8978-8985, 2001.

CHOI, Y. S. et al. Synthesis of exfoliated polyacrylonitrile/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 2936-2939, 2002.

CHOI, Y. S.; XU, M.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer. **Polymer**, v. 46, p. 532-538, 2005.

COROBEA, M. C. et al. Poly(vinyl acetate)-clay hybrids prepared via emulsion polymerization, assisted by a nonionic surfactant. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 118-126, 2007.

COSTA, L. et al. Char formation in polyvinyl polymers I. Polyvinyl acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v.77, p.503-510, 2002.

CRESPIY, D.; MUSYANOVYCH, A.; LANDFESTER, K. Synthesis of polymer particles and nanocapsules stabilized with PEO/PPO containing polymerizable surfactants in miniemulsion. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 7, p. 780-787, 2006.

DIACONU, G.; PAULIS, M.; LEIZA, J. R. Towards the synthesis of high solids content waterborne poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 2444-2454, 2008.

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

DING, C. et al. Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1781-1786, 2005.

DING, P.; QU, B. Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites via emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 1, p. 13-18, 2005.

DONESCU, D. et al. Chain transfer in emulsion polymerization of vinyl acetate. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 17, n. 9, p. 1243-1250, 1974.

DONESCU, D. et al. Synthesis and characterization of polystyrene, poly(butyl acrylate)-layered silicates nanocomposites by polymerization in anionic microemulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, p. 166-173, 2009.

DUNN, A. S.; ABDEL-GHANI, R. The effect of molecular weight of poly (vinyl alcohol-acetate) on latex viscosity. **Polymer Communications**, v. 24, n. 285, p. 285-287, 1983.

FARMER, D. B. **Poly(vinyl alcohol) in Emulsion Polymerization**. Polyvinyl Alcohol, edited by C. A. Flinch, John Wiley & Sons Ltd, 1992.

FAVIER, V. et al. Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 1732-1739, 1997.

FIALOVÁ, L. et al. Kinetics of styrene and butyl acrylate in presence of layered silicates. **Polymer Journal**, v. 40, n. 2, p. 163-170, 2008.

FINCH, C. A. **Poly Vinyl Alcohol**. John Wiley: New York, 1992.

FU, G. D. et al. Hollow polymeric nanostructures – Synthesis, morphology and function. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 1, p. 127-167, 2011.

GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LAGALY, G. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 547-556, 2005.

GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. **Advances in Polymer Science**, v. 138, p. 108-147, 1999.

GILBERT, R. G. **Emulsion polymerization: A mechanistic approach**. 1. ed. London: Academic Press, 1995.

GIORDANI, D. S. **Estudo comparativo entre observadores de estado de alto ganho e redes neurais artificiais na predição de conversão individual de copolimerizações em emulsão com altos teores de sólidos**. 2003. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, Campinas S.P., 2003.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw Hill, p. 384, 1953.

HARRIS, D. J.; BONAGAMBA, T. J.; SCHMIDT-ROHR, K. Conformation of poly(ethylene oxide) intercalated in clay and MoS₂ studied by two-dimensional double-quantum NMR. **Macromolecules**, v. 32, p. 6718-6724, 1999.

HE, F.-A.; ZHANG, L.-M. New polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization method using nickel a-diimine catalyst supported on organo-modified ZnAl layered double hydroxide. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15, p. 3226-3232, 2007.

HENDRIK, H.; VAIA, R. A.; FARMER, B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. **Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)**, v. 46, n. 2, p. 82-83, 2005.

HERRERA, N. N. et al. Aqueous dispersions of silyl-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1564-1571, 2004.

HERRERA, N. L. N. **Synthesis and Characterization of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites by Emulsion Polymerization using Organically-Modified Synthetic Laponite Clay Platelets**. 2005. Thesis (Ph.D.) - Université Claude Bernard Lyon I, Ecole Doctoral de Matériaux, Lyon, France, 2005.

HERRERA, N. N. et al. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxy silanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 863-871, 2005.

HERRERA, N. N. et al. Synthesis of polymer latex particles decorated with organically-modified laponite clay platelets via emulsion polymerization. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 421-431, 2006.

HERRON, N.; THORN, D. L. Nanoparticles. Uses and relationships to molecular clusters. **Advanced Materials**, v.10, p. 1173-1184, 1998.

HIBINO, T. New nanocomposite hydrogels containing layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 2, p. 282-287, 2010.

HUANG, X.; BRITAIN, W. J. Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization. **Macromolecules**, v. 34, p. 3255-3260, 2001.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

HUNTER, D. Nanocomposite Background, Phase I Study, Dispersion Mechanism. In: **ANTEC**, 2000.

JEONG, H. M.; AHN, Y. T. Preparation of Poly(methyl methacrylate)/Na-MMT nanocomposites via in situ polymerization with macroazoinitiator. **Macromolecular Research**, v. 13, 2, p. 102-106, 2005.

JIA, X. et al. Preparation of poly(vinyl alcohol)/kaolinite nanocomposites via *in situ* polymerization. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 611-617, 2008.

JORDAN, J. et al. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1–11, 2005.

JUNG, H. M. et al. Poly(vinyl acetate)/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite microspheres prepared by suspension polymerization and saponification. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, p. 705-710, 2007.

KE, Y. C.; STROEVE, P. **Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites**. Amsterdam: Elsevier, 2005.

KHALIL, H.; MAHAJAN, D.; RAFAILOVICH, M. Polymer-montmorillonite clay nanocomposites. Part 1: Complexation of montmorillonite clay with a vinyl monomer. **Polymer International**, v. 54, p. 423-427, 2005.

KIM, Y. K. et al. Synthesis of Exfoliated PS/Na-MMT Nanocomposites via Emulsion Polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 12, p. 4990-4995, 2002.

KIM, M-S et al. Melt-compounded butadiene rubber nanocomposites with improved mechanical properties and abrasion resistance. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p.2062-2066, 2006.

KO, M. B.; JHO, J. Y. Ion exchange reaction in preparation of clay-dispersed polystyrene nanocomposite by emulsion polymerization-coagulation technique. **Polymer Bulletin**, v. 46, p. 315-322, 2001.

KOKABI, M.; SIROUSAZAR, M.; HASSAN, Z. M. PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. **European Polymer Journal**, v.43, p. 773-781, 2007.

KOVACEVIC, V. et al. Adhesion parameters at the interface in nanoparticulate filled polymer systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 1994-2002, 2008.

KOVANDA, F. et al. Preparation of layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in LDH/poly(butyl methacrylate). **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1, p. 260-270, 2010.

KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymerlayered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1728–1734, 1996.

LAGALY, G.; REESE, M.; ABEND, S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 83-103, 1999.

LAGALY, G.; REESE, M.; ABEND, S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions II. Rheological properties of smectite-laden emulsion. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 279-298, 1999.

LAMONT, H. **Adhesives Age**, v. 16, p. 24-29, 1973.

LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.6, p. 2216-2219, 1994.

LANDFESTER, K. Miniemulsions for nanoparticle synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 227, p. 75-123, 2003.

LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. The polymerization of acrylonitrile in miniemulsions: "crumpled latex particles" or polymer nanocrystals. **Macromolecular rapid communications**, v. 21, n. 12, p. 820-824, 2000.

LE PLUART, L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H. Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties. **Polymer**, v. 46, p. 12267–12278, 2005.

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

LEE, J. F. et al. Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, n. 2, p. 113-120, 1990.

LEE, D. C.; JANG, L. W. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 1117-1122, 1996.

LEE, J.; TAKEKOSHI, T.; GIANNELIS, E. P. Fire retardant polyetherimide nanocomposites. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 457, p. 513-518, 1997.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 211, p. 19-26, 2002.

LESZCZYNSKA, A. et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. Factors influencing stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007a.

LESZCZYNSKA, A. et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. **Thermochimica Acta**, v. 454, p. 1-22, 2007b.

LI, B. et al. Preparation of the poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide nanocomposite. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 11, p. 1567-1572, 2003.

LI, J. et al. Supercritical CO₂-assisted synthesis of polystyrene/clay nanocomposites via in situ intercalative polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 1, p. 671-676, 2006.

LIAO, C.-S.; YE, W.-B. Structure and conductive properties of poly(ethylene oxide)/layered double hydroxide nanocomposite polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4993-4998, 2004.

LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer**. 1.ed. New York: John Wiley and Sons, 1997.

LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modelling of mechanical behaviour of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 1607-1616, 2003.

MACEDO, A. G. et al. Luminescent SiO₂-coated Gd₂O₃:Eu³⁺ nanorods/poly(styrene) nanocomposites by in situ polymerization. **Optical Materials**, v. 32, n. 12, p. 1622-1628, 2010.

MAKSIMOV, R. D. et al. A nanocomposite based on a styrene-acrylate copolymer and native montmorillonite clay 1. Preparation, testing and properties. **Mechanics of Composite Materials**, v. 42, n. 1, p. 45-54, 2006.

MANIAS, E. et al. Intercalation kinetics of long polymers in 2 nm confinements. **Macromolecules**, v. 33, p. 7955-7966, 2000.

MARK, J. E. Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, p. 2905-2920, 1996.

MASENELLI-VARLOT, K. et al. Quantitative structural characterization of polymer-clay nanocomposites and discussion of an ideal microstructure, leading to the highest mechanical reinforcement. **Journal of Polymer Science B**, v. 45, p. 1243-1251, 2007.

MATERN, F. L. Vinyl Alcohols Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1988, v. 17, p. 167-198.

MATUSINOVIC, Z.; ROGOSIC, M.; SIPUSIC, J. Synthesis and characterization of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 95-101, 2009.

MCT-CNPq **A iniciativa brasileira em nanociência e nanotecnologia**. Parcerias Estratégicas: CGEE, n. 18, p. 109-125, 2004.

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

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Melt blended polystyrene/layered silicate nanocomposite: Effect of clay modification on the mechanical, thermal, morphological and viscoelastic behavior. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, p. 175-193, 2007.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H. Viscometric study of aqueous poly(vinyl alcohol) (PVA) solutions as a binder in adhesive formulations. **Journal of Adhesion Science Technology**, v. 20, n. 12, p. 1273-1280, 2006.

MORAES, R. P. et al. Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian montmorillonite nanocomposites, synthesis of hybrid latexes via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 245-246, p. 106-115, 2006.

MORAES, R. P. **Nanocompósitos do tipo polímero/silicatos lamelares (PSLN): Síntese de látices híbridos de estireno-acrilato de n-butila reforçados com montmorilonita brasileira pela técnica de polimerização em miniemulsão**. 2007. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

MORAES, R. P. et al. Influence of granulometry and organic treatment of a brazilian montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-n-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by miniemulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1949-1958, 2009.

MURAYAMA, T. et al. **Dynamic mechanical properties**. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2.ed. John Wiley & Sons: New York, v.5, p. 299-329, 1988.

NAKAMAE, M. et al. Preparation of polymer emulsions using a poly(vinyl alcohol) as protective colloid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, p. 364-372, 1999.

NARAYANAN, R. A. et al. Nanostructural features in sílica-polyvinyl acetate nanocomposites characterized by small-angle scattering. **Polymer**, v. 48, p. 5734-5741, 2007.

NEGRETE-HERRERA, N.; PUTAUX, J. -L.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of polymer/Laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation exchanged Laponite clay platelets. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 34, p. 121-137, 2006.

NEGRETE-HERRERA, N. et al. Polymer/Laponite composite colloids through emulsion polymerization: influence of the clay modification level on particle morphology. **Macromolecules**, v. 39, p. 9177-9184, 2006.

NEGRETE-HERRERA, N. et al. Polymer/Laponite composite latexes: particle morphology, film microstructure, and properties. **Macromolecular rapid communications**, v. 28, p. 1567-1573, 2007.

NOH, M. W.; LEE, D. C. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposites by emulsion polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 42, p. 619-626, 1999.

NORMA DIN EN 205 – **Classificação de colas termoplásticas de madeira para aplicações não estruturais**.

NORMA JIS K 6726 – **Testing methods for polyvinyl alcohol** – JIS – Japanese Industrial Standard, Tokyo, 1983.

NYAMBO, C. et al. Does organic modification of layered double hydroxide improve the fire performance of PMMA? **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 8, p. 1298-1306, 2009.

NZENGUNG, V.; EVANGELOS, V.; WAMPLER, M. A modified clay as adsorbent of an organic pollutant in aqueous and mixed solvent systems. **Proceedings of the Industrial Waste Conference**, v. 48, p. 387-391, 1994.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**, 4.ed. New York: Wiley-Interscience, 2004.

OHASHI, F. et al. Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage. **Journal of Materials and Science**, v. 39, p. 1799-1801, 2004.

OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science & Engineering C.**, v. 3, n. 2, p. 109-115, 1995.

OLIVEIRA, M. P. **Síntese e caracterização de látices acrílicos funcionalizados com diferentes ácidos carboxílicos**. 2004. Dissertação (mestrado). Departamento de Materiais, Faenquil, Lorena S.P., 2004.

OLIVEIRA, M. P. **Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9)**. 2011. Tese (doutorado). Departamento de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena S.P., 2011.

ORIAKHI, C. O.; FARR, I. V.; LERNER, M. M. Thermal characterization of poly(styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposites. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, p. 194-202, 1997.

PATTANAYAK, A.; JANA, S. C. Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3394-3406, 2005.

PEETERBROECK, S. et al. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 288-294, 2005.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated Clay Catalysts. **Science**, v. 220, n. 4595, p. 365-371, 1983.

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposites**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

PENG, Z.; KONG, L. X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1061-1071, 2007.

PODSIADLO, P. et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. **Science**, v. 318, p. 80-83, 2007.

REYNAUD, E.; GAUTHIER, C.; PEREZ, J. Nanophases in polymers. **Revue de Metallurgie/Cahiers d'Informations Techniques**, v. 96, p. 169-176, 1999.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite films for Packaging Applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 411-433, 2007.

RIMEZ, B. et al. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.800-810, 2008.

SALAHUDDIN, N.; AKELAH, A. Synthesis and characterization of poly(styrene-maleic anhydride)-montmorillonite nanocomposite. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 13, n. 5, p. 339-345, 2002.

SANTOS, A. M. **Estudo da copolimerização em emulsão de estireno com acrilato de n-butila**. 1992. 164p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Macromoléculas. UFRJ, Rio de Janeiro R.J., 1992.

SANTOS, A. M. **Etude de la Copolymerisation en Emulsion du Styrene avec L'Acrylate de n-Butyle en Presence des Acides Acrylique et Methacrylique: Effet du pH sur le Mecanisme de Polymerisation et sur les Proprietes des Copolymeres**. 1996. 150p. Thèse (Doctorat). Université Claude Bernard, Lyon, France, 1996.

SANTOS, A. M. et al. Study of the thermal decomposition of potassium persulfate by potentiometry and capillary electrophoresis. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, p. 1271-1281, 1996.

SANTOS, A. M.; MCKENNA, T. F.; GUILLOT, J. Emulsion copolymerization of styrene and n-butyl acrylate in presence of acrylic and methacrylic acids: effect of pH on kinetics and carboxyl group distribution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 2343-2355, 1997.

SCHAEFER, D. W.; JUSTICE, R. S. Review: How nano are nanocomposites. **Macromolecules**, v. 40, n. 24, p. 8501-8517, 2007.

SHAH, D. et al. Structure and Dynamics of Polymer-Grafted Clay Suspensions. **Langmuir**, v. 21, n. 1, p. 19-25, 2005.

SHEN, Z.; SIMON, G. P., CHENG, Y. Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 9, p. 1917–1924, 2003.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1584-1587, 1996.

SHIOYAMA, H. Polymerization of isoprene and styrene in the interlayer spacing of graphite. **Carbon**, v. 35, p. 1664-1665, 1997.

SIBOLD, N. et al. Montmorillonite for clay-polymer nanocomposites: Intercalation of tailored compounds based on succinic anhydride, acid and acid salt derivatives – a review. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 130-138, 2007.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, K.; OKAMOTO, M. Structure-Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 36, n. 7, p. 2355-2367, 2003.

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

SOUSA SANTOS, P. **Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras**. 1. ed. S. Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.

SOUSA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. S. Paulo; Editora Edgard Blücher, v. 1, 1992.

SUN, Q.; DENG, Y.; WANG, Z. L. Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 288-295, 2004.

SUZUKI, A. et al. Study on the initial stage of emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as a protective colloid. **Colloid and Polymer Science**, v. 281, p. 337-342, 2003.

TALAPATRA, S.; GUHANIYOGI, S. C.; CHAKRAVARTI, S. K. Aqueous polymerization on clay surface. 2. The polymerization of methyl methacrylate on hydrogen bentonite: effect of monomer concentration and temperature. **Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 22, n.11, p. 1611-1621, 1985.

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos materiais com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THENG, B. K. G. **The Chemistry of Clay-Organic Reactions**, 1. ed. New York: Wiley, 1974.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 491–516, 2005.

TIAN, H.; TAGAYA, Y. Dynamic mechanical property and photochemical stability of perlite/PVA and OMMT/PVA nanocomposites. **Journal of Material Science**, v. 43, p. 766-770, 2008.

TOMBÁČZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of different electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 75-94, 2004.

TONG, Z.; DENG, Y. Synthesis of Water-Based Polystyrene-Nanoclay Composite Suspension via Miniemulsion Polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2641-2645, 2006.

TROMMSDORFF, E. et al. Zur po-lymerisation des methacrylsauremethylesters. **Makromolecules Chemistry**, v. 1, p. 169-198, 1948.

USUKI, A. et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 5, p. 1179-1184, 1993.

UTHIRAKUMAR, P. et al. Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites using a new radical initiator montmorillonite hybrid via in situ intercalative polymerization. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2437–2444, 2004.

VAIA, R. A. et al. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. **Macromolecules**, v. 28, n. 24, p. 8080–8085, 1995.

VAIA, R. A. et al. Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 11, p. 2628–2635, 1996.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Advanced Powder Technology II Key Engineering Materials**, v. 189, n. 1, p. 203-207, 2001.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERK, A. M. Clay platelets encapsulated inside latex particles. **Macromolecules**, v. 39, p. 4654-4656, 2006a.

VOORN, D. J.; MING, W.; VAN HERK, A. M. Polymer-Clay Nanocomposite Latex Particles by Inverse Pickering Emulsion Polymerization Stabilized with Hydrophobic Montmorillonite Platelets. **Macromolecules**, v. 39, n. 6, p. 2137-2143, 2006b.

WANG, T. et al. Preparation of core (PBA/layered silicate)-shell (PS) structured complex via γ -ray radiation seeded emulsion polymerization. **Materials Letters**, v. 60, p. 2544-2548, 2006.

WANG, A.; BAO, Y.; WENG, Z.; HUANG, Z. Synthesis and characterization of proton-conducting polymer electrolytes based on acrylonitrile-styrene sulfonic acid copolymer/layered double hydroxides nanocomposites. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 6, p. 938-943, 2008.

WELMER, M. W. et al. Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 1615-1616, 1999.

WERNE, T.; PATTEN, T. E. Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 7409-7410, 1999.

WILSON JR., O. C. et al. Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 265-279, 1999.

WORK, W. J. et al. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985-2007, 2004.

WU, J. et al. Poly(vinyl acetate-co-dibutyl maleate) latex films in the presence of grafted and post-added poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 5005-5020, 2004.

XI, Y. et al. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 116–120, 2004.

XI, Y. et al. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, n. 1, p. 91-97, 2005.

XU, Y.; BRITAIN, W. J. Preparation of polyacrylate-clay nanocomposites by in-situ polymerization and heterocoagulation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 3850-3855, 2006.

YEH, J. M. et al. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 2753–2763, 2006.

YU, Y.-H. et al. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposites materials. **Polymer**, v. 44, p. 3553-3560, 2003.

ZAPATA, D. A.; PUJOL, R. O.; CODA, F. E. Nanocompuestos de arcilla-polímero. **Técnica Industrial**, v. 281, 2009.

ZENG, Q. H. et al. Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization. **Nanotechnology**, v. 13, p. 549-553, 2002.

ZHANG, J.; WILKIE, C. A. A carbocation substituted clay and its styrene nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p. 301-307, 2004.

ZHANG, X. et al. Poly(vinyl alcohol)/SWNT. **Nano Letters**, v. 3, n. 9, p. 1285-1288, 2003.

ZHANG, Z. et al. Synthesis and characterization of poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization. **International Journal of Nanoscience**, v. 5, p. 291-297, 2006.

ZHAO, H.; FARRELL, B. P.; SHIPP, D. A. Nanopatterns of poly(styrene-block-butyl acrylate) block copolymer brushes on the surfaces of exfoliated and intercalated clay layers. **Polymer**, v. 45, p. 4473–4481, 2004.

ZHAO, Q.; SAMULSKI, E. T. In Situ Polymerization of Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites in Supercritical Carbon Dioxide. **Macromolecules**, v. 38, p. 7967-7971, 2005.

ZHAO, Q.; SAMULSKI, E. T. A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide. **Polymer**, v. 47, p. 663-671, 2006.

ZU PUTLITZ, B. et al. The generation of "armored latexes" and hollow inorganic shells made of clay sheets by templating cationic miniemulsions and latexes. **Advanced Materials**, v. 13, n. 7, p. 500-503, 2001.

Apêndice A

Poli(álcool vinílico) – PVOH: Caracterização e misturas com argila MMT

A.1. Introdução

O poli(álcool vinílico) (PVOH) é um polímero sintético de grande importância industrial e é utilizado em um vasto campo de aplicação devido a suas propriedades particulares como solubilidade em água e propriedades adesivas (TIAN; TAGAYA, 2008). A sua utilização na preparação de nanocompósitos do tipo polímero/silicato lamelar (PLSN) vem sendo bastante estudada (YU *et al.*, 2003; CHANG *et al.*, 2003; JUNG *et al.*, 2007; DEAN *et al.*, 2008; JIA *et al.*, 2008).

Neste estudo, os colóides protetores utilizados nas sínteses dos látices de PVAc e dos látices híbridos do tipo PVAc/MMT foram caracterizados quanto ao seu grau de hidrólise e teor de umidade e suas respectivas soluções aquosas (4%, m/m) foram analisadas em termos de viscosidade e pH. Para o PVOH de alta massa molecular (PVOH-AMM), foram preparadas soluções aquosas (10%, m/m) empregando-se duas diferentes concentrações de argila montmorilonita sódica (Na-MMT). O efeito da adição de argila na solução aquosa de PVOH foi avaliado em termos do pH e viscosidade e seus respectivos filmes foram analisados quanto a dureza Koenig e módulo de armazenamento (DMA).

A.2. Revisão Bibliográfica

A.2.1. Poli (álcool vinílico)

Atualmente, são produzidos industrialmente diversos tipos de PVOH, possuindo diferentes graus de hidrólise (GH) e diferentes graus de polimerização (GP) pela técnica de polimerização em solução do acetato de vinila, seguida da hidrólise alcalina do polímero formado. A Figura A.1 mostra um esquema da síntese de um PVA via hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila).

As propriedades do PVOH estão relacionadas tanto às condições de hidrólise, secagem e trituração, como às condições de polimerização do seu precursor (PVAc) o que dificulta a atribuição de propriedades físicas específicas a este polímero. O PVOH é um polímero semicristalino, e seu grau de cristalinidade, que está associado ao grau de hidrólise, influencia sua solubilidade, sua sensibilidade à água, seu módulo de tração, bem

como suas propriedades térmicas (CASSU, 1995; MATERN, 1988). O efeito do grau de hidrólise e da massa molecular sobre as propriedades do PVOH é ilustrado na Figura A.2.

Figura A.1. Rota sintética para a síntese de um PVOH através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) (OLIVEIRA, 2011).

Figura A.2. Efeito do grau de hidrólise e massa molecular sobre as propriedades do PVOH.

A.2.2. Poli (álcool vinílico): utilização com argila montmorilonita (MMT)

Recentemente descobriu-se que nanocompósitos do tipo poli(álcool vinílico)-silicato lamelar podem gerar materiais com novas propriedades, devido as interações destes dois diferentes componentes químicos combinados a nível molecular. Encontra-se na literatura diversas publicações sobre a preparação destes nanocompósitos através de diferentes técnicas, como por exemplo, solução ou polimerização *in situ*. Yu e colaboradores estudaram a preparação e as propriedades de materiais nanocompósitos do tipo poli(álcool vinílico)/montmorilonita (PVOH/MMT) (YU *et al.*, 2003). Neste estudo os autores dispersaram de maneira efetiva as nanocamadas inorgânicas da argila MMT numa matriz orgânica de PVOH através da técnica de polimerização radicalar livre *in situ* do acetato de vinila utilizando AIBN como iniciador e subsequente hidrólise direta com solução de NaOH. Primeiramente a argila MMT foi modificada com sais quaternários de amônio e, em seguida, esta argila foi homogeneizada em metanol por 24 horas sob agitação magnética. Decorrido este tempo o monômero acetato de vinila foi também diluído em metanol e adicionado ao reator, aumentou-se então a temperatura para 60-65°C e uma solução de iniciador (AIBN em metanol) foi adicionada para iniciar a polimerização, que se procedeu por 4 horas. Terminada a reação, o produto PVAc/MMT foi resfriado a 40°C e gotejado sobre uma solução de NaOH, para a preparação do nanocompósito PVOH/MMT. Análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) indicaram que os nanocompósitos obtidos através desta técnica tiveram suas massas moleculares reduzidas significativamente quando comparadas com a massa molecular do PVOH puro, indicando que a polimerização deve ter ocorrido restritamente nas regiões interlamelares da argila. Outro resultado interessante foi que a viscosidade intrínseca dos nanocompósitos diminuiu gradativamente com o aumento da concentração de argila no nanocompósito, indicando que a massa molecular do polímero diminui com o aumento da concentração de argila presente no meio reacional, sendo esta uma forte evidência de que as placas de argila podem estar restringindo o grau de polimerização do monômero acetato de vinila nos experimentos realizados por estes pesquisadores. Análises termogravimétricas (TGA) indicaram uma melhora nas propriedades térmicas dos nanocompósitos e análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) destes materiais indicaram aumento no valor da Tg para os nanocompósitos, o que os autores atribuíram ao fato da argila minimizar a movimentação das cadeias poliméricas confinadas nas regiões interlamelares (YU *et al.*, 2003).

De acordo com Chang e colaboradores estudos morfológicos mostraram que a argila sódica é mais facilmente dispersa numa matriz de PVOH que uma argila modificada com sais quaternários de amônio, isto porque na presença de PVOH as camadas da argila permanecem numa distribuição coloidal (CHANG *et al.*, 2003; LAGALY, 1986; OGATA *et al.*, 1995). Segundo os autores, as restrições estéricas promovidas pelo PVOH contribuem para que algumas folhas da argila continuem no estado disperso e delaminado. Neste estudo realizado por Chang e colaboradores foram avaliados dois tipos de argilas, uma sódica e a outra organofílica. Para o filme preparado com argila sódica nenhum pico foi observado na análise de difração de raio X (DRX), indicando que a argila foi dispersa de maneira homogênea na matriz polimérica, já no caso do filme preparado com argila organofílica, o pico característico em 2θ ainda é visível possuindo, no entanto, um deslocamento referente a um aumento no espaçamento basal (de 6° para 4° , correspondendo a um aumento de aproximadamente 0,7 nm), sugerindo que neste caso ocorreu uma intercalação da matriz polimérica nas intergalerias da argila. O caráter hidrofílico da argila sódica promove a dispersão das camadas inorgânicas cristalinas em polímeros solúveis em água. A propriedade térmica dos filmes híbridos também foi investigada e a melhora nesta propriedade acredita-se ser proveniente da presença de lamelas de argila que atuam como barreiras para maximizar o isolamento térmico e minimizar a permeabilidade de voláteis provenientes da degradação no material (CHANG *et al.*, 2003; AGAG; TAKEICHI, 2000).

Trabalhos envolvendo nanocompósitos vêm sendo estudados em diversos ramos da ciência, sendo o biomédico um campo de grande interesse, uma vez que biomateriais podem possuir diversas aplicações como, por exemplo, a utilização de hidrogéis no controle e cuidado de feridas utilizando-se curativos de base polimérica (KOKABI *et al.*, 2007). Algumas propriedades de polímeros e géis melhoram significativamente com a adição de argila numa matriz polimérica, como mencionado anteriormente. Os resultados obtidos por Kokabi e colaboradores mostraram que hidrogéis nanocompósitos constituídos de PVOH e MMT podem ser utilizados como curativos devido à algumas características desejáveis, como por exemplo, bom inchamento, excelente propriedade de barreira contra penetração de gases e melhores propriedades mecânicas. Neste estudo os autores primeiramente modificaram a argila com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) e, posteriormente, preparam os hidrogéis com diferentes concentrações de argila pela técnica de cristalização via ciclos de congelamento e descongelamento, conhecida como ciclo de

gelo-degelo (*freezing-thawing*). As quais soluções aquosas de PVOH numa concentração de 15% em massa com diferentes concentrações de argila foram aquecidas a 90°C por 4 horas para promover a completa dissolução do polímero. Em seguida a mistura foi derramada num molde o qual permaneceu por 24 horas numa temperatura de -20°C para induzir a cristalização. Após este processo os moldes contendo os nanocompósitos foram subsequentemente descongelados, permanecendo durante 24 horas à 23 °C, sendo este ciclo repetido três vezes para cada solução. Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que a concentração de argila foi crucial para a obtenção de hidrogéis nanocompósitos com propriedades desejáveis. Medidas de intumescimento apontaram que estes novos curativos possuem alta capacidade de absorção de fluidos, uma característica muito recomendada na utilização de curativos no caso de feridas exsudativas, ou seja, em feridas que liberam fluidos. Os valores apropriados na velocidade de transmissão de vapor dos nanocompósitos de hidrogéis do tipo PVOH/MMT indicaram que eles podem manter a umidade ambiente na interface do ferimento e curativo para acelerar o processo de cura, e podem funcionar como barreiras contra penetração de microorganismos e proteger o ferimento contra futuras infecções (KOKABI *et al.*, 2007).

De acordo com Tian e Tagaya uma das características mais importantes do poli(álcool vinílico) (PVOH) é a biodegradabilidade (TIAN; TAGAYA, 2008). Estes pesquisadores estudaram o efeito da incorporação de montmorilonita em soluções aquosas de PVOH e avaliaram as propriedades dinâmico-mecânicas e a estabilidade fotoquímica de nanocompósitos do tipo PVOH/MMT. Segundo estes autores, é esperado que as propriedades do compósito melhorem devido a suas interações intermoleculares, na qual uma parte das cadeias poliméricas do PVOH estará intercalada nas galerias da argila MMT. Os nanocompósitos foram preparados misturando-se diferentes quantidades de material inorgânico e soluções aquosas de PVOH à 80°C por 6 horas. Em seguida, os filmes poliméricos foram obtidos através da evaporação do solvente a 60 °C, utilizando placas de vidro. Um subsequente tratamento envolvendo irradiação ultravioleta (UV) foi empregado e a alteração na estrutura antes e depois da irradiação UV foi medida através da técnica de infravermelho. Após a mistura da argila com PVOH, o espaçamento basal original da argila foi alterado, tendo seu valor aumentado, indicando que o material inorgânico sofreu intercalação. No entanto, os autores comentam que devido ao comprimento da cadeia de PVOH, é muito difícil que uma cadeia polimérica inteira se encontre entre as camadas interlamelares da argila. Contudo, são esperadas diferentes

interações entre estes dois componentes (PVOH e MMT). A primeira interação que ocorre neste sistema é do tipo ponte de hidrogênio. Uma vez que a superfície da camada externa da argila é tetraédrica e contém SiO_2 , a combinação entre esta camada da argila e o PVOH faz com que ocorram pontes de hidrogênio, formadas entre as ligações Si-O e O-H, provenientes da MMT e do PVOH, respectivamente. No caso da argila organofílica, devido ao tratamento recebido, a argila possuirá hidrofobicidade em suas intergalerias e com isso o PVOH pode ser inserido no interior das camadas da argila modificada. Devido a estas interações as propriedades mecânicas do nanocompósito são melhoradas. Análises dos resultados obtidos em ensaios dinâmico-mecânicos indicaram maiores valores de módulo de armazenamento (E') para os filmes contendo argila quando comparados com o PVOH puro. Análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para verificação de alteração na banda característica da ligação C=O (1710cm^{-1}) e os resultados obtidos pelos pesquisadores indicaram que os filmes nanocompósitos de PVOH/MMT são mais resistentes à irradiação UV que o filme de PVOH puro (TIAN; TAGAYA, 2008).

Podsiadlo e colaboradores (2007) prepararam um nanocompósito polimérico constituído de PVOH e MMT que os pesquisadores descrevem como sendo tão resistente quanto ao aço e ainda por cima ser transparente. Os pesquisadores utilizaram uma técnica de preparação para este nanocompósito denominada como montagem de camada por camada (*layer-by-layer - LBL*) a qual é baseada na montagem sequencial de monocamadas de espessura nanométrica de compostos carregados com cargas opostas (como polieletrólitos, nanopartículas com cargas e macromoléculas biológicas) para formar uma estrutura multicamada com controle em sua arquitetura em escala nanométrica. O nanocompósito PVOH/MMT possui duas propriedades únicas. A primeira, como mencionado anteriormente, seria a alta eficiência das pontes de hidrogênio, sendo que um efeito chamado pelos pesquisadores de efeito “Velcro” pode ser formado devido à geometria dos tetraedros de SiO_2 presentes na superfície dos aluminosilicatos que favorece as interações do tipo ponte de hidrogênio entre a MMT e o PVOH. A segunda propriedade seria decorrente da eficiência da transferência de carga entre o polímero e o material inorgânico, a qual é atribuída a ligações cruzadas entre o alumínio substituído presente na superfície das folhas de MMT e os átomos de alumínio localizados ao longo das arestas das placas desta argila. Estes átomos de alumínio são facilmente acessíveis para as macromoléculas, diferente dos grupos no interior das folhas. Com isso, um átomo de

alumínio e dois átomos de oxigênio da argila e três átomos de carbono do PVOH participam desta ligação formando uma estrutura do tipo anel de seis membros a qual é conhecida por ser particularmente estável. A Figura A.3 apresenta a caracterização das interações entre as moléculas de PVOH e MMT. A geometria de energia otimizada das interações entre PVOH e MMT através dos sítios de alumínio substituído foi obtida por cálculos computacionais de algoritmo semi-empírico (PODSIADLO *et al.*, 2007).

Figura A.3. Caracterização das interações entre as moléculas de PVOH e MMT: ampliação do anel de seis membros formado entre PVOH e MMT. Al roxo; O vermelho; H cinza claro, Si cinza escuro e C verde (PODSIADLO *et al.*, 2007).

Ligações covalentes entre PVOH/MMT foram confirmadas por estes pesquisadores pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia fotoeletrônica de varredura. A formação de ligações entre PVOH e MMT puderam ser confirmadas pelo surgimento no espectro de infravermelho do estiramento característico da ligação Al-O-C em 848cm^{-1} e uma diminuição da banda característica da ligação C-O-H em 3290cm^{-1} . A caracterização dos filmes por espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis) mostrou que o filme do nanocompósito (com diversas camadas sobrepostas) apresentou transparência no espectro de luz visível de 80 a 90% enquanto que o filme de PVOH puro apresentou uma transparência de 90 a 95%, indicando que o filme do nanocompósito possui boa transparência quando comparado com o polímero de PVOH puro. Com relação às propriedades mecânicas, o nanocompósito apresentou resistência à tração aproximadamente quatro vezes maior e módulo perto de uma ordem de magnitude maior quando comparado com o PVOH puro. A explicação para estes resultados segundo os

pesquisadores é o resultado do enrijecimento efetivo da matriz polimérica devido ao movimento restringido das cadeias poliméricas pela sua proximidade e diversas interações com a MMT, sendo que estes mecanismos atuam na escala nanométrica e o grau de organização estrutural promovido pelo sistema LBL maximiza este número de interações entre o material orgânico e inorgânico.

Materiais e Métodos

A.3.1. Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados: três colóides protetores: PVOH de baixa massa molecular (Celvol[®] 205, $\overline{M}_w = 50.000$ g/mol), de média massa molecular (Celvol[®] 525, $\overline{M}_w = 100.000$ g/mol) e de alta massa molecular (Celvol[®] 540, $\overline{M}_w = 147.500$ g/mol), argila montmorilonita sódica (Cloisite[®] Na), água deionizada, solução de hidróxido de sódio 0,1 N e 0,5 M, solução de ácido clorídrico 0,1 N e 0,5 M e fenolftaleína.

A.3.2. Métodos

A.3.2.1. Caracterização do grau de hidrólise do PVOH

O grau de hidrólise dos PVOH foi determinado através de titulação ácido-base e correlação com o seu respectivo índice de saponificação. Foram empregados dois métodos: o Método I, geralmente utilizado na indústria de adesivos, baseia-se numa titulação direta (GUERRINI *et al.*, 2009), enquanto que o Método II utiliza titulação de retorno (JIS K 6726, 1983; MORITANI, OKAYA, 1998).

Descrição do Método I: pesou-se 0,5 g de PVOH o qual foi transferido para um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se aproximadamente 50 mL de água destilada e em seguida com a ajuda de uma bureta foram adicionados 30 mL de uma solução de NaOH 0,1 N. Esta mistura foi levada a refluxo para saponificação do PVOH por um período de 20 minutos. A solução saponificada foi então resfriada, adicionou-se 4 gotas de solução de fenolftaleína (indicador) e titulou-se com solução de HCl 0,1 N.

A equação A.1 abaixo apresenta o cálculo envolvido para determinação do índice de saponificação (IS) da amostra.

$$IS = \frac{(V_{NaOH} \times f_{NaOH} - V_{HCl} \times f_{HCl}) \times 0,1 \times 56,1}{[(m \times TS)/100]} \quad (A.1)$$

Onde:

V_{NaOH} = volume adicionado de solução NaOH 0,1 N (mL);

f_{NaOH} = fator de correção da solução de NaOH 0,1 N;

V_{HCl} = volume gasto de solução de HCl 0,1 N (mL);

f_{HCl} = fator de correção da solução de HCl 0,1 N

m = massa de PVOH (g);

TS = teor de sólidos do PVOH (%).

A partir do resultado do índice de saponificação, utilizou-se a tabela A.1 a qual fornece uma correlação entre o índice de saponificação e o grau de hidrólise da amostra. Para obtenção do respectivo grau de hidrólise da amostra fez-se uso da interpolação entre os valores da tabela.

Tabela A.1. Relação entre o índice de saponificação e o respectivo grau de hidrólise*.

SAP. N°	% HIDRÓLISE	SAP. N°	% HIDRÓLISE	SAP. N°	% HIDRÓLISE
00.0	100	186.3	83	327.0	66
12.6	99	195.7	82	334.2	65
25.0	98	204.9	81	341.3	64
37.1	97	213.9	80	348.3	63
49.1	96	222.8	79	355.2	62
60.8	95	231.6	78	362.0	61
72.3	94	240.2	77	368.7	60
83.6	93	248.7	76	375.3	59
94.7	92	257.1	75	382.0	58
105.6	91	265.3	74	388.4	57
116.3	90	273.5	73	394.7	56
126.8	89	281.4	72	401.0	55
137.1	88	289.3	71	407.2	54
147.3	87	297.1	70	413.3	53
157.3	86	304.7	69	419.3	52
167.1	85	312.2	68	425.3	51
176.8	84	319.7	67	431.1	50

*Método de Análise (MA-3202-03) – Hexion Química

Descrição do Método II: pesou-se 1 g de PVOH em um erlenmeyer, adicionou-se 100 mL de água e 3 gotas de fenolftaleína (indicador), em seguida a mistura PVOH e água foi aquecida (90 °C) sob agitação magnética até sua completa dissolução. Após o resfriamento a temperatura ambiente, adicionou-se 25 mL de solução de NaOH 0,5 M com o auxílio de uma bureta, homogeneizou-se a mistura e a mesma foi deixada em repouso por 2 horas. Decorrido este tempo, foram adicionados sob agitação, 25 mL de solução de HCl 0,5 M gotejando-se com o auxílio de uma bureta. Finalmente, titulou-se a amostra com solução de NaOH 0,1 N até que a solução presente no erlenmeyer tivesse sua coloração alterada. O mesmo procedimento foi realizado para o teste do branco, no qual todos os passos descritos acima foram seguidos, apenas não sendo adicionado o PVOH. Para determinação do grau de hidrólise, realizaram-se os cálculos de acordo com as equações abaixo (equações A.2 – A.4).

$$X_e = \frac{[(a - b) \times f \times D \times 0,06005 \times 100]}{(S \times P/100)} \quad (\text{A.2})$$

$$X_r = \frac{(44,05 - X_e)}{[60,05 - (0,42 \times X_e)]} \quad (\text{A.3})$$

$$GH = 100 - X_r \quad (\text{A.4})$$

Onde:

X_e = ácido acético equivalente (%);

f = fator de correção da solução de NaOH 0,1N;

D = concentração da solução de NaOH (N);

S = massa da amostra (g);

P = teor de sólidos da amostra (%);

X_r = ácido acético residual (%);

GH = grau de hidrólise (%)

a = volume consumido de solução de NaOH 0,1N (mL);

b = volume consumido de solução de NaOH 0,1N no teste do branco (mL).

A.3.2.2. Preparação dos compostos do tipo PVOH/MMT

As soluções do PVOH de alta massa molecular (Celvol[®] 504) com a argila montmorilonita sódica (Cloisite[®] Na) foram preparadas da seguinte maneira: a argila foi previamente dispersa em água no mesmo reator utilizado nas polimerizações, sob agitação de 150 rpm por 30 min. Em seguida o PVOH-AMM foi adicionado ao reator e a mistura aquecida até 90 °C e mantida nesta temperatura por 2 horas. Feito isto, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente para armazenamento e caracterização. Todas as soluções foram preparadas utilizando 900 g de água, no entanto, variou-se a relação PVOH/MMT g/g (100/0, 90/10 e 80/20).

A.3.2.3. Caracterização dos compostos do tipo PVOH/MMT

As soluções aquosas de PVOH e dispersões de PVOH/MMT foram caracterizadas com relação ao pH utilizando-se um pHmetro da marca Gehaka, modelo PG200, e as medidas de viscosidade das soluções foram realizadas à 25°C em um viscosímetro Brookfield RVT, com rotação de 20 rpm e fuso (*spindle*) 5. Para as análises dinâmico-mecânicas e de dureza foram preparados filmes através da evaporação da água das soluções aquosas de PVOH e das dispersões aquosas de PVOH/MMT em temperatura ambiente destas. Os ensaios de determinação da dureza foram realizados em um equipamento da marca BYK-Gardner, modelo *Pendulum Hardner Test*, locado no Laboratório de Aplicação da Hexion Química (Cotia/SP), segundo a norma NBR 14946:2003. As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento da marca *TA Instruments*, modelo DMA-2980 (Laboratório de Polímeros da EEL/USP), no modo de tensão, numa faixa de temperatura de -20 a 140 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e frequência de 1Hz.

A.4. Resultados e Discussão

A.4.1. Resultados das caracterizações dos PVOH

Os três PVOHs utilizados neste trabalho, com diferentes massas moleculares, foram caracterizados quanto ao seu grau de hidrólise por dois métodos distintos, teor de umidade e viscosidade e pH de suas respectivas soluções aquosas a 4% em massa. Os resultados foram comparados com os valores enviados pelo fabricante destes polímeros (Celanese). A Tabela A.2 sumariza os resultados obtidos para os três colóides protetores em estudo. Podemos observar através dos resultados apresentados na tabela A.2 que o primeiro

método utilizado para determinação do GH, um método de análise utilizado industrialmente sendo baseado no índice de saponificação da amostra, embora tenha apresentado valores dentro da faixa especificada (87 – 89%), não corroboraram os valores obtidos pelo fabricante dos PVOH. Por sua vez, os valores de GH obtidos para os três colóides protetores utilizando-se o segundo método de análise, baseado em titulação de retorno, foram muito semelhantes aos valores fornecidos pelo fabricante (Celanese) e, possivelmente tenha sido o mesmo método utilizado para tal determinação. Os valores obtidos para o teor de umidade do polímero e viscosidade e pH da solução aquosa a 4%, m/m, para os três colóides protetores corroboram os resultados reportados nos certificados de análise do fornecedor.

Tabela A.2. Resultados das análises dos PVOH e suas respectivas especificações.

PVOH	Baixa massa molecular (BMM) – Celvol® 205			Média massa molecular (MMM) – Celvol® 523			Alta massa molecular (AMM) – Celvol® 540		
	Medido	Espec.	Celanese	Medido	Espec.	Celanese	Medido	Espec.	Celanese
GH (%)		87-89	88,6		87-89	88,2		87-89	87,7
método I	87,2	-	-	87,3	-	-	87,3	-	-
método II	88,3	-	-	87,9	-	-	87,8	-	-
Teor de umidade (%)	3,3	0,0-5,0	2,4	4,0	0,0-5,0	2,4	4,7	0,0-5,0	3,7
Viscosidade (mPa.s)*	6,0	5,2-6,2	5,9	25,0	23-27	26,3	47,0	45-55	49,4
pH*	5,7	4,5-6,5	5,5	5,6	4,5-6,5	5,5	5,8	4,5-6,5	5,6

*solução aquosa à 4%, m/m. Espec. = especificação.

Como pode ser observado pelos resultados apresentados na tabela A.2, a característica que mais diferencia estes três PVOH é a viscosidade. Esta propriedade por sua vez possui correlação direta com a massa molecular do polímero, sendo que quanto maior a massa molecular do polímero, maior a viscosidade da solução. Podemos notar que os colóides protetores escolhidos para este trabalho encontram-se cada um numa faixa de viscosidade diferente, sendo um de baixa viscosidade (Celvol® 205), um de média viscosidade (Celvol® 523) e um de alta viscosidade (Celvol® 540). Como pode ser observado, a viscosidade da solução aquosa a 4%, m/m, está diretamente relacionada com o valor da massa molecular do polímero (vide tabela 2.3).

A.4.2. Propriedades dos compostos do tipo PVOH-AMM/Na-MMT.

A Tabela A.3 apresenta os resultados de viscosidade e pH para as soluções aquosas de PVOH de alta massa molecular e para as dispersões de PVOH/MMT preparadas com diferentes concentrações de argila montmorilonita sódica.

Tabela A.3. Viscosidade e pH das dispersões aquosas de PVOH/MMT.

PVOH/MMT	Viscosidade (mPa.s)	pH
100/0	720	5,8
90/10	1400	6,5
80/20	5150	7,2

Podemos verificar através dos resultados apresentados na tabela A.3 que a adição de argila em soluções aquosas de PVOH promove alterações significativas em suas propriedades. As análises indicaram um aumento significativo na viscosidade da solução, sendo a mesma quase dobrada com a adição de 10 % de argila e aumentada em mais de sete vezes com a adição de 20 % de argila, quando comparada com a viscosidade da solução de PVOH puro. Este efeito já era esperado e pode ser explicado pela boa dispersão da argila sódica em água e formação de agregados de PVOH e MMT de elevados diâmetros, de acordo com os resultados apresentados nos Capítulos 4 e 5 para o início das polimerizações. Vale a pena ressaltar também que, a argila pode formar uma estrutura conhecida como castelo de cartas (*house of cards*) quando suas camadas se encontram delaminadas em água, sendo que as arestas e faces das camadas da argila interagem, conferindo característica tixotrópica ao sistema. O valor de pH é distinto para cada solução, sendo que quanto maior a concentração de argila, maior o valor de pH da solução.

A Figura A.4 apresenta resultados de análises dinâmico-mecânicas (DMA) em termos de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o filme de PVOH sem argila (PVOH/MMT 100/0), e para os filmes contendo 10% e 20% de argila (PVOH/MMT 90/10 e 80/20), respectivamente e na Tabela A.4 são apresentados os resultados de dureza, de módulo de armazenamento em duas temperaturas distintas, -10°C e 110°C, e de temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais. Como pode ser observado da Figura A.4, a adição da argila promove um aumento significativo no valor de E' , sendo que existem evidências que este fato pode estar ocorrendo porque as cargas submetidas ao

material podem ser transferidas para as lamelas dos silicatos (AJAYAN *et al.*; 2003) ou pode estar sendo ocasionado pela quantidade de polímero que tem seu grau de liberdade reduzido pelas placas de silicato (MANIAS *et al.*, 2000).

Figura A.4. Módulo de armazenamento (E') das blends de PVOH e argila montmorilonita sódica - ClNa.

Tabela A.4. Dureza Koenig, módulo de armazenamento e temperatura de transição vítrea dos filmes do tipo PVOH/MMT.

PVOH/MMT	Dureza Koenig	$E' -10^{\circ}\text{C}$ (MPa)	$E' 110^{\circ}\text{C}$ (MPa)	$T_g (^{\circ}\text{C})^*$
100/0	16	6369	16	36,8
90/10	32	7961	131	38,3
80/20	42	11059	300	40,4

* determinada através do pico de $\tan \delta$.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela A.4, podemos observar um aumento nos valores de dureza Koenig para os filmes contendo argila, devido a boa dispersão do material inorgânico na matriz polimérica de PVOH após a evaporação da água. Os resultados das análises de DMA para E' , tanto abaixo (-10°C) quanto acima

(110°C) da transição principal (alfa), indicam melhorias nas propriedades mecânicas dos compostos do tipo PVOH/MMT e podem ser atribuídas também ao fato de boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica. O aumento na dureza e T_g do material híbrido poderia estar relacionado também com alterações na cristalinidade do PVOH. O aumento no valor de E' a -10°C chega a ser de aproximadamente 75 % para o filme contendo 10 % de ClNa e 105 % para o filme contendo 20 % de argila, quando comparado com o valor de E' nesta mesma temperatura para o PVOH puro. Comparando-se os valores de E' a 110°C, observamos que ocorre um aumento superior a 10 vezes com a adição de 10 % de ClNa e de quase 24 vezes com a adição de 20 % desta mesma argila, indicando que acima da transição alfa, ou seja, na região borrachosa, a presença da argila melhora de modo mais significativo as propriedades mecânicas do material, o que poderia ser explicado pela restrição dos movimentos das macromoléculas e pelo fenômeno da percolação. Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes contendo argila tiveram um aumento quando comparados com o valor de T_g do polímero puro. Para o material híbrido do tipo PVOH/MMT contendo 10 % de argila o aumento foi de 1,5 °C ou 4,1% e para o material contendo 20% de argila o aumento foi de 3,6 °C ou 9,8%, quando comparado com a T_g do PVOH puro.

A.5. Conclusão

Este estudo mostrou que a utilização da argila ClNa na preparação da solução aquosa de PVOH-AMM promove alterações significativas na mesma, indicando que ocorrem interações entre o colóide protetor PVOH-AMM e a argila Na-MMT. As propriedades mecânicas dos filmes do tipo PVOH/MMT foram melhoradas significativamente. Esta técnica de preparação de dispersões aquosas de PVOH com argila MMT pode ser utilizada nas sínteses dos látices híbridos do tipo PVAc/MMT e neste caso, a argila não precisaria ser dispersa pelo período de 1 hora antes da polimerização pois, a argila teria sido dispersa durante a preparação da solução do colóide protetor. No entanto, os elevados valores de viscosidade encontrados para as dispersões aquosas de PVOH e MMT seria uma limitação para o sistema de polimerização utilizado neste projeto para as sínteses dos látices híbridos do tipo PVAc/MMT.

A.6. Referências

AGAG, T.; TAKEICHI, T. Polybenzoxazine-Montmorillonite Hybrid Nanocomposites: Synthesis and Characterization", **Polymer**, v. 41, n. 19, p. 7083-7090, 2000.

AJAYAN, P. et al. **Nanocomposite Science and Technology**. 1st ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2003.

CASSU, S. N. **Blendas de poli(álcool vinílico) e poli(vinil pirrolidona): estudo do comportamento de fases**. 1995. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, UNICAMP, Campinas S.P., 1995.

CHANG, J.-H. et al. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 3208-3214, 2003

DEAN, K. M. et al. Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1453 – 1462, 2008.

GUERRINI, L. et al. Thermal and structural characterization of nanofibers of poly(vinyl alcohol) produced by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 680-1687, 2009.

JIA, X. et al. Preparation of poly(vinyl alcohol)/kaolinite nanocomposites via *in situ* polymerization. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 611-617, 2008.

JUNG, H. M. et al. Poly(vinyl acetate)/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite microspheres prepared by suspension polymerization and saponification. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, p. 705-710, 2007.

KOKABI, M.; SIROUSAZAR, M.; HASSAN, Z. M. PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. **European Polymer Journal**, v.43, p. 773-781, 2007.

MANIAS, E. et al. Intercalation kinetics of long polymers in 2 nm confinements. **Macromolecules**, v. 33, p. 7955-7966, 2000.

MATERN, F. L. **Vinyl Alcohols Polymers**. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons: New York, v. 17, p. 167-198, 1988.

MORITANI, T.; OKAYA, T. Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: IV. Self-crosslinkable poly(vinyl alcohol)s. **Polymer**, v. 39, p. 923-931, 1998.

NORMA **JIS K 6726-1977**: Testing methods for polyvinyl alcohol. Tokyo, 1983.

NORMA **NBR 14946**: Método para determinação da dureza Koenig, 2003.

OLIVEIRA, M. P. **Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9).** 2011. Tese (doutorado). Departamento de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena S.P., 2011.

PODSIADLO, P. et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. **Science**, v. 318, p. 80-83, 2007.

TIAN, H.; TAGAYA, Y. Dynamic mechanical property and photochemical stability of perlite/PVA and OMMT/PVA nanocomposites. **Journal of Material Science**, v. 43, p. 766-770, 2008.

YU, Y.-H. et al. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposites materials. **Polymer**, v. 44, p. 3553-3560, 2003.

Apêndice B

Teste de aplicação: colagem de madeira

B.1. Introdução

A colagem de substratos porosos (madeira, papel, etc.) utilizando adesivos vinílicos (PVAc) é largamente empregada em escala industrial e vem sendo utilizada desde muito tempo (WU *et al.*, 2004). Dependendo do nível de colagem, diferentes tipos de adesivos podem ser classificados. Segundo a norma europeia DIN EN 205, a classificação das colas termoplásticas de madeira para aplicações não estruturais se dá em quatro categorias (D1, D2, D3 e D4), as quais têm seus critérios estabelecidos conforme a tabela B.1. Um fator importante nestas classificações é a umidade de equilíbrio, a qual é definida como ponto de equilíbrio dinâmico no qual a madeira exposta ao ar não perde nem ganha umidade (ELEOTÉRIO; HASELEIN; GIACOMINI, 1998). Três látices híbridos preparados neste trabalho (JC06 – PVAc puro, JC12 – PVAc/3%ClNa e JC13 – PVAc/3%Cl30B) foram avaliados quanto ao seu desempenho na colagem de madeira segundo esta norma europeia para aplicação como classe D2.

Tabela B.1. Classificação de colas termoplásticas de madeira para aplicações não estruturais.

Classes de durabilidade	Exemplos de condições climáticas e campos de aplicação
D1	Interior, onde as condições de umidade de equilíbrio não ultrapassem 15%.
D2	Interior em que, ocasionalmente ou por períodos curtos de tempo, a madeira esteja sujeita a contato com água ou umidade elevada e onde as condições de umidade de equilíbrio não passem de 18%.
D3	Interior com frequentes contatos com água ou exposição prolongada a condições de umidade elevada ou exterior coberto.
D4	Interior com exposição prolongada à água de condensação ou corrente e exterior com proteção de acabamento superficial impermeável.

B.2. Parte Experimental

- *Materiais:* como substrato foi utilizado uma madeira do tipo “Faya” (padrão europeu) e os adesivos testados foram o PVAc puro (JC06) e dois PVAc/MMT (JC12 e JC13), todos com teor de sólidos de aproximadamente 30% .

- *Métodos:* Para realização deste teste aplicou-se uma quantidade de adesivo igual a 200g/m² em uma placa de madeira cuja umidade se encontrava na faixa de 8-10%. As placas de madeira possuíam dimensões iguais a 600 mm de comprimento, 130 mm de

largura e 5 mm de espessura. Após a aplicação do adesivo em uma das placas de madeira, uniu-se manualmente a segunda placa, sendo ambas as placas posteriormente submetidas a uma prensagem uniforme por um período de 4 horas utilizando uma força de 6 Kgf. Após este tempo de prensagem, as placas coladas foram armazenadas em uma sala com umidade e temperatura controlada (50% e 23°C) por um período de sete dias. Finalmente, estas placas coladas foram cortadas com o auxílio de uma serra circular em corpos de prova de dimensões 150 mm x 20 mm x 10 mm para ensaio em uma máquina de teste universal da marca Emic modelo DL-3000, sendo o resultado da colagem apresentado na forma de tração máxima de ruptura. Os testes de colagem foram realizados no Laboratório de Aplicação da Hexion Química, em Cotia/SP.

B.3. Resultados das colagens em madeira do adesivo PVAc puro e PVAc/MMT

Para que um adesivo seja classificado como D2, de acordo com a norma DIN EN 205, a tensão de ruptura precisa ser igual ou superior a 10 MPa nas condições de rompimento a seco. Os resultados obtidos nos ensaios de tração encontram-se na tabela B.2 abaixo. Nesta tabela são apresentados os valores médios de tensão de ruptura, resultante do rompimento de 10 corpos de prova, o desvio padrão dos resultados, bem como os valores máximos de tensão obtidos nas rupturas para os corpos de prova provenientes das três placas de madeira submetidas ao teste de colagem.

Tabela B.2. Resultados dos testes de colagem segundo a norma DIN EN 205 para adesivos da classe D2.

Experimento	MMT	Tensão de ruptura (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Valor máximo (MPa)
JC06	-	12,7	1,8	15,7
JC12	3% ClNa	11,4	1,8	14,0
JC13	3% Cl30B	12,2	1,9	14,6

Como pode ser observado através dos resultados apresentados na tabela B.2, todos os adesivos, incluindo os dois adesivos híbridos sintetizados na presença de argila, apresentaram tensão de ruptura superior a 10 MPa, indicando que estes três adesivos atendem e superam a tensão de ruptura mínima exigida na norma DIN EN 205. Contudo, os adesivos híbridos apresentaram, tanto para tensão média de ruptura quanto para maior valor de tensão, valores inferiores quando comparados com o adesivo PVAc puro (JC06),

podendo este fato estar relacionado com a dispersão da argila no filme formado após a evaporação da água na etapa de colagem, sendo que as placas de argila, por apresentarem tamanhos relativamente grandes (em comprimento, não em espessura) podem estar dispersas de tal maneira durante e após a formação do filme que impedem a penetração do polímero nos poros da madeira, explicando desta maneira os menores valores de tensão de ruptura obtidos nos ensaios de tração. O menor valor de tensão de ruptura foi obtido para a colagem realizada com o adesivo híbrido contendo argila sódica. Este resultado poderia ser atribuído ao fato desta argila ser hifrofílica, assim como o poli(álcool vinílico) utilizado como colóide protetor na polimerização do acetato de vinila, o qual pode potencializar ou favorecer a separação das placas de argila em unidades individuais, ou seja, melhorar a dispersão da argila na matriz polimérica (de acordo com as análises de DRX, na qual para este experimento, JC12, foi obtido um nanocompósito de estrutura possivelmente esfoliada uma vez que o pico característico da argila desapareceu após a polimerização) o que por sua vez, diminuiria a penetração e ancoragem do polímero na superfície porosa da madeira. Contudo, mesmo possuindo o menor valor de tensão de ruptura, este adesivo híbrido (JC12) supera em 14% a tensão de ruptura mínima indicada pela norma para classificação deste adesivo como D2, não invalidando desta maneira, o uso deste adesivo híbrido para colagens de madeira que requerem este nível de exigência para tensão média de ruptura à seco (≥ 10 MPa).

B.4. Referências

ELEOTÉRIO, J. R.; HASELEIN, C. R.; GIACOMINI, N. P. Programa para estimativa da umidade de equilíbrio da madeira. **Ciência Florestal**, v.8, n.1, p.13-22, 1998

NORMA DIN EN 205 – **Classificação de colas termoplásticas de madeira para aplicações não estruturais.**

WU, J. et al. Poly(vinyl acetate-co-dibutyl maleate) latex films in the presence of grafted and post-added poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 5005-5020, 2004.

Anexo A

Produção Bibliográfica

Durante a realização deste projeto de mestrado o aluno participou dos seguintes eventos científicos:

Congressos Nacionais:

CAZOTTI, J. C., MORAES, R. M., MOREIRA, J. C., SANTOS, A. M. Síntese de látices híbridos de poli(acetato de vinila)/montmorilonita (PVAc/MMT) via polimerização em emulsão. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Foz do Iguaçu/PR, 2010.

MORAES, R. M., CAZOTTI, J. C., MOREIRA, J. C., SANTOS, A. M. Síntese de látices híbridos de poli(Sty-*co*-BuA)/Laponita RD com alto teor de sólidos. 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica – SIICUSP – São José dos Campos/SP, 2010.

Congressos Internacionais:

CAZOTTI, J. C., MOREIRA, J. C., SANTOS, A. M. Influence of montmorillonite on the vinyl acetate emulsion polymerization stabilized by poly(vinyl alcohol). International Macromolecular Colloquium – IMC, Gramado/RS, 2010.

MORAES, R. M., CAZOTTI, J. C., MOREIRA, J. C., SANTOS, A. M. Soap-free emulsion copolymerization of styrene with n-butyl acrylate in the presence of Laponite RD. 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNAPOL, Gramado/RS, 2010.

CAZOTTI, J. C., MORAES, R. M., SANTOS, A. M. Synthesis of poly(vinyl acetate)/montmorillonite (PVAc/MMT) nanocomposites via emulsion polymerization for application as adhesives. 10th International Workshop on Polymer Reaction and Engineering – DECHEMA, Hamburgo/Alemanha, 2010.

CAZOTTI, J. C., MOREIRA, J. C., SANTOS, A. M. Synthesis and characterization of Poly(vinyl acetate)/montmorillonite clay hybrid materials via emulsion polymerization. 3rd French Brazilian Meeting on Polymers – FBPOL, Florianópolis/SC, 2011.

Anexo B

Curvas de DSC

Figura B.1. Curva de DSC para o filme de PVAc (JC06).

Figura B.2. Curva de DSC para o filme de PVAc/3%ClNa (JC12).

Figura B.3. Curva de DSC para o filme de PVAc/3%Cl30B (JC13).

Figura B.4. Curva de DSC para o filme de PVAc/3%Cl20A (JC14).

Figura B.5. Curva de DSC para o filme de PVAc/3%Cl15A (JC15).

Figura B.6. Curva de DSC para o filme de PVAc/1,5%ClNa (JC16).

Figura B.7. Curva de DSC para o filme de PVAc/4,5%ClNa (JC17).

Figura B.8. Curva de DSC para o filme de PVAc/1,5% CI30B (JC18).

Figura B.9. Curva de DSC para o filme de PVAc/4,5% CI30B (JC19).

Figura B.10. Curva de DSC para o filme de PVAc/6%Cl30B (JC20).