

JOSÉ ADRIANO DE BARROS OLIVEIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE
NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO INTERPENETRADO
FISICAMENTE EM SÍLICA**

São Paulo
2008

JOSÉ ADRIANO DE BARROS OLIVEIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE
NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO INTERPENETRADO
FISICAMENTE EM SÍLICA**

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dra. Wang Shu Hui

São Paulo
2008

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Wang Shu Hui pela orientação e supervisão. Ao Dr. Walker Soares Drumond por toda a ajuda durante os diversos ensaios e medições.

Aos meus pais, José Carlos de Oliveira e Maria Gabriela Garcia de Barros Oliveira pela dedicação incansável e confiança inabalável com a qual me ajudaram durante estes anos de estudos.

Aos amigos de todas as horas, aos amigos de vésperas de provas, das monografias, das festas, das viagens, das horas perdidas nos computadores da sala pró-aluno, das horas mais produtivas no centro acadêmico, do futebol, pelas experiências compartilhadas.

RESUMO

A obtenção de partículas compósitas, apresentando em sua composição polímero orgânico interpenetrado fisicamente em rede formada por polímero inorgânico, bem como sua caracterização foram o escopo do presente trabalho. A rota de preparação utilizada consistiu em emulsificar solução de poli etóxi siloxano em xileno contendo dissolvido o polímero linear polipropileno (PP), adicionando-a a uma solução alcalina hidrofílica de caráter dispersante. Em outras palavras, trata-se de processo sol-gel de policondensação, abordagem inovadora e com grande potencial em diversas aplicações, frente a praticas mais difundidas como a dispersão de sílica em pó no PP na forma de carga, ou ainda a polimerização do polipropileno nos poros da matriz de sílica. As partículas de PP em sílica com dimensões sub-mícron foram obtidas com sucesso em laboratório. Então, foram conduzidas as seguintes análises para caracterização das partículas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da qual foi possível observar a morfologia, a dimensão e a dispersão de tamanho das partículas; calorimetria exploratória diferencial (DSC), para melhor ilustrar o efeito do aprisionamento da sílica sobre os polímeros orgânicos, fornecendo também informações a respeito da cristalinidade e indícios de que de fato houve formação de blenda entre o PP e a porção PE bloco do surfactante polietileno-*bloco*-polietilenoglicol (PE-b-PEG); difração de raios x de pequeno ângulo (SAXS), seria útil para observar a dispersão da fase devido ao aprisionamento por parte da sílica coloidal, porém seria necessário ensaiar amostras ainda na forma de emulsão, o que não foi possível devido às especificações do instrumento disponível para a análise.

ABSTRACT

The present work was set out to obtain and analyze composite particles, containing an organic polymer physically interpenetrated within the silica network. The preparation method consisted of emulsifying a solution containing dissolved polypropylene in poly(etoxyasilane) and xilene with the addition of an alkaline hydrophilic dispersing solution. In other words, it's a sol-gel polycondensation process, innovative approach and with great potential in various applications, as opposed to more common routes such as to disperse silica powders as fillers within PP, or to polymerize polypropylene within the pores of silica. The submicron particles of PP@silica were successfully produced in laboratory. Then, the following analyzing techniques were carried out in order to characterize the particles: scanning electron microscopy (SEM), designed to provide information regarding the morphology, dimensions and particle size distribution; differential scanning calorimetry (DSC), to better illustrate how the organic polymers are affected when entrapped by the silica network, also shedding a light on components crystallinity and indicating blending between PP and PE block of the surfactant polyethylene-block-poly(ethyleneglycol); small-angle x-ray scattering (SAXS), would have been helpful in the observation of phase dispersion due to the entrapment by the colloidal silica, however, the available instruments are not able to carry out analysis in samples prepared with the emulsion itself instead of the dried powder.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	7
2. Revisão Bibliográfica - Partículas de Compósito de Polietileno em Sílica ^[1]	8
2.1 Detalhes Experimentais	9
2.2 Instrumentação e Condições de Medição	10
2.2.1 Microscopia.....	10
2.2.2 Análise de Tamanho de Partícula.....	10
2.2.3 TGA/DSC.....	10
2.2.4 Análise de Área de Superfície e Porosidade	11
2.2.5 Difração de Raio-X de Pequeno Ângulo	11
2.2.6 NMR em Estado Sólido	12
2.3 Resultados e Discussão.....	13
2.3.1 Obtenção das Partículas	13
2.3.2 Caracterização das Partículas.....	16
2.3.3 Análises Não-Destrutivas	20
2.4 Panorama Geral e Conclusões	24
3. Materiais e Métodos.....	28
3.1 Materiais	28
3.2 Preparação das Partículas de PP em Sílica.....	29
4. Equipamentos e Condições de Medição	30
4.1 Microscopia.....	30
4.2 DSC	30
4.3 Difração de Raios X	31
5. Resultados e Discussão.....	32
5.1 DSC	34
5.2 SAXS	34
6. Conclusões e Considerações Finais	36
7. Referências Bibliográficas.....	37

1. Introdução

Não são muitas as combinações possíveis, dentro de uma mesma frase, das palavras “nanotubos de carbono” e “DNA”, ou ainda “partículas nanométricas de sílica” e “Aberto da Austrália”. Não até 10 ou 15 anos atrás pelo menos. A versatilidade talvez seja a característica mais fascinante a respeito da nanotecnologia. Sabe-se hoje que moléculas isoladas de DNA (material genético) podem ser utilizadas na diferenciação de nanotubos de carbono de uma amostra sintética, pois o DNA interage seletivamente apenas com nanotubos de certa dimensão. Não faz tanto tempo que a fibra de carbono revolucionou o mercado dos materiais de engenharia, é ainda mais recente a prática de reforço das fibras de carbono através da utilização de partículas nanométricas de sílica em raquetes de tênis.

Nanocompósitos poliméricos vem conquistando espaço como a nova classe de materiais industrialmente relevantes. Adicionados em frações volumétricas de 2-3%, oferecem performance similar a compósitos poliméricos convencionais com 30-50 % em peso de material de reforço^[2]. Atualmente, os três polímeros mais comumente utilizados em processamentos são: poli(cloreto de vinila) (PVC), polietileno de baixa e alta densidade (LDPE e HDPE, respectivamente) e polipropileno (PP). A sílica é, reconhecidamente, o polímero inorgânico mais comum em diversos ramos da engenharia. O presente trabalho aborda a preparação e caracterização de compósito polimérico de PP fisicamente interpenetrado à rede de sílica na forma de partículas sub-mícron.

Foram pormenorizados detalhes do processo sol-gel de policondensação da sílica, que aprisiona o polímero orgânico dissolvido nas gotículas da emulsão, resultante da adição de solução alcalina hidrofílica dispersante. Uma vez preparadas, as partículas foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (SEM), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios x de pequeno ângulo (SAXS). Resultados e discussões para compósito polimérico de PE em sílica também se encontram pormenorizados.

2. Revisão Bibliográfica - Partículas de Compósito de Polietileno em Sílica^[1]

A obtenção de um material composto pelo polímero inorgânico mais comum, a sílica (SiO_2), e o polímero orgânico mais comum, o polietileno (PE), mais comumente se dá através de dois processos: dispersão de sílica em pó dentro do PE na forma de carga; polimerizar etileno no interior dos poros de sílica, modificada ou não. A preparação de compósitos interpenetrados de polímeros e sílica também é um processo conhecido, porém, a interpenetração física e a resultante relação intrínseca entre o polietileno e o polímero de sílica constituem um desafio, devido à natureza distinta destes polímeros e também à dificuldade de manipulação do PE, o qual não apresenta qualquer grupo funcional.

Tabela 1 – Amostras preparadas de PE em sílica para análises

amostra	tipo de PE e quant. (g) ^a	quant. de PE-b-PEG, g	álcool na fase hidrofílica	razão PE/PE-b-PEG (em massa)	tamanho médio de partícula nm (desvio padrão, %)
1	LDPE (0.07)	0.3	2-propanol	1:4	285 (15)
2	LDPE (0.07)	0.3	etanol	1:4	153 (15)
3	LDPE (0.17)	0.37	2-propanol	1:1.5	
4	LDPE (0.2)	0.2	etanol	1:1	
5	LDPE (0.2)	0.1	etanol	2:1	191 (24)
6	LDPE (0.2)	0.067	etanol	3:1	161 (16)
7	LDPE (0.2)	0.05	etanol	4:1	104 (18)
8	LDPE (0.2)	0.04	etanol	5:1	225 (41)
9	LDPE (0.2)	0.033	etanol	6:1	290 (17)
10	LDPE (0.2)	0.028	etanol	7:1	240 (19)
11	HDPE (0.04)	0.3	etanol	1:7.5	153 (15)
12	HDPE (0.12)	0.3	etanol	1:2.5	249 (17)
13	nenhum	0.4	etanol	surfactante apenas	147 (15)

^a 2,0 mL de TEOS em todas as composições.

O seguinte método foi empregado para a obtenção de compósitos interpenetrados de PE em sílica, tanto para PE de alta densidade como de baixa (HDPE e LDPE, respectivamente), na forma de partículas da ordem de submicrons: dissolver PE linear em solução de xileno e tetraetoxisilano (TEOS) em ebulição, e emulsificar essa solução aquecida em solução alcalina hidrofílica dispersante. A base então a policondensação do TEOS em sílica nas gotículas da emulsão, aprisionando o PE durante a formação da rede de sílica. Trata-se de método inovador uma vez que se padronizou preparar compósitos de polímeros orgânicos com óxidos inorgânicos através da polimerização do primeiro na presença do último,

e o procedimento descrito anteriormente utiliza a rota inversa: o polímero orgânico é aprisionado pela matriz do óxido que está se formando. Assim sendo, é necessário identificar o surfactante ideal, e a formação de emulsão estável consiste etapa crítica.

2.1 Detalhes Experimentais

Para a obtenção das partículas de LDPE/SiO₂ (amostra 7, Tabela 1) utilizou-se 0,2 g de LDPE (densidade de 0,932 g/mL, índice de fusão de 55 gr/min, Aldrich) e 0,05 g do surfactante polietileno-*b*/oco-polietilenoglicol (PE-*b*-PEG, Mw = 1400, razão mássica PE/PEG = 1:1, Aldrich), os quais foram aquecidos até a fusão. Adicionou-se 4,0 mL de xileno em ebulição (137 – 140 °C) para completar a dissolução dos polímeros (cerca de 20 min). Adicionou-se a esta solução aquecida 2,0 mL de TEOS (Aldrich), mantendo a mistura sob agitação para obtenção de uma solução transparente. O dispersante hidrofílico foi preparado com a mistura de 50 mL de etanol (ou 2-propanol, ver Tabela 1) e 30 mL de solução de hidróxido de amônio (NH₃ 25% em massa), submetidos a aquecimento até ponto de ebulição. A esta solução aquecida adicionou-se, por meio de gotas e sob agitação intensa, a fase hidrofóbica previamente preparada, e esta nova mistura foi aquecida até bem próximo de seu ponto de fusão (~ 78 °C). Imediatamente após a adição, formou-se uma emulsão estável que foi deixada em ebulição por cerca de 30 min, ao que se seguiu lento resfriamento sob agitação moderada (agitador magnético) por 18 - 24 h, tempo necessário para a continuidade do processo de formação das partículas. Para coletar e limpar as partículas, a dispersão resultante foi centrifugada a 6000 rpm por 20 min e o precipitado redisperso em água ou etanol. Em função das subseqüentes análises e caracterizações, o pó foi seco a 100 °C por algumas horas. As amostras de controle, surfactante aprisionado em sílica sem a presença de PE, foram obtidas através das mesmas etapas descritas acima.

A fase hidrofóbica para produção das partículas de HDPE/SiO₂ (amostra 12, Tabela 1) foi obtida misturando-se 0,12 g de HDPE (densidade de 0,950 g/mL e Mw de 125.000; Aldrich) a 0,3 g de PE-*b*-PEG sob aquecimento até sua fusão (~ 130 °C). A esta fase fundida, adicionou-se 4,0 mL de xileno em ebulição (137 – 144 °C), mantendo esta mistura sob agitação a fim de promover uma dissolução plena, a qual

foi atingida após 2 h. Efetuar o refluxo por 2 h é crucial, mesmo que a solução adquira aparência homogênea em tempos mais curtos. Segui-se a adição de 2,0 mL de TEOS, sob agitação e aquecimento, até a obtenção de uma solução transparente. Desta etapa em diante, o procedimento é o mesmo que foi descrito para LDPE anteriormente.

2.2 Instrumentação e Condições de Medição

2.2.1 Microscopia

Análise em microscópio eletrônico de transmissão (TEM) foi conduzida em aparelho Philips CM12 da série Technai, operado a 100 kV. As amostras foram preparadas através da deposição da solução das partículas em água ou etanol em tela de cobre Formvar/Carbon 300 mesh. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) em alta resolução foi efetuada em aparelhagem Sirion (FEI), operando a 5 ou 10 kV. As amostras foram preparadas aderindo o pó, previamente centrifugado e secado a ar, em fita dupla-face sobre suporte de alumínio.

2.2.2 Análise de Tamanho de Partícula

Os diâmetros de pelo menos 200 partículas foram determinados para cada amostra por meio do software Analysis, e a análise estatística foi conduzida com KaleidaGraph (Synergy Software). Os tamanhos de partícula da maior parte das amostras estão apresentados na Tabela 1.

2.2.3 TGA/DSC

Análise termogravimétrica foi efetuada em aparelho SDT 2960 V3.0F (TA Instruments) ao ar, com taxa de 10 °C/min. Medições da calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram conduzidas em instrumento Perkin-Elmer DSC-7, com auxílio do software Pyris. O procedimento de medição, sob atmosfera de nitrogênio, incluiu as seguintes etapas: (1) Equalizar a amostra por 1 min a 60 °C; (2) aquecer de 60 a

180 °C a uma taxa de 10 °C/min; (3) manter por 3 min a 180 °C; (4) resfriar de 180 a 60 °C a uma taxa de 10 °C/min; (5) manter por 1 min a 60 °C; e (5) aquecer de 60 a 180 °C a uma taxa de 10 °C/min.

2.2.4 Análise de Área de Superfície e Porosidade

Área de superfície e porosidade foram determinadas pelas isotermas de adsorção/dessorção em instrumento Micromeritics ASAP-2000, utilizando as equações de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente.

2.2.5 Difração de Raio-X de Pequeno Ângulo

Medições de difração de raio-x de pequeno ângulo (SAXS) foram conduzidas em câmera compacta de fenda colimada Kratky com radiação Cu K α (gerador de tubo fechado operando a 30 – 40 kV e 15 – 25 mA e Ni filtrado), e fenda de 20 μ m de altura e comprimento de 15 mm. A intensidade de difração foi medida utilizando um detector linear sensível à posição (Raytech), no intervalo de $0,08 < h < 3,0 \text{ nm}^{-1}$, onde h é o vetor de difração definido com

$$h = (4 \pi / \lambda) \sin(\theta),$$

onde 2θ representa o ângulo de difração e λ é o comprimento de onda (0,1542 nm). A temperatura da amostra foi mantida a 22 °C. As dispersões das partículas em água foram seladas em capilares de vidro com diâmetro de aproximadamente 2 mm e espessura de parede de 0,01 mm. A intensidade do ensaio SAXS, $I_s(h)$, foi normalizada em função dos seguintes parâmetros: tempo, ângulo sólido, intensidade do feixe primário, diâmetro capilar, transmissão, e o fator Thompson. A difração de ambos solvente e capilar vazio foram subtraídas.

2.2.6 NMR em Estado Sólido

Medições de NMR foram conduzidas em espectrômetro Bruker AVANCE 300 a $B_0 = 7$ T com $\nu_0(^1\text{H}) = 300,13$ MHz, $\nu_0(^{13}\text{C}) = 75,47$ MHz e $\nu_0(^{29}\text{Si}) = 59,63$ MHz, utilizando sonda de ressonância tripla Briker MAS de 4 mm. As amostras foram posicionadas no ângulo mágico por meio de rotores de ZrO_2 (10 kHz). Para ^{29}Si e ^{13}C , os ângulos mágicos de rotação (MAS) dos espectros NMR foram gravados utilizando pulso a 90° e atrasos de reciclagem de 100-s. Os espectro de ^1H foram obtidos com pulso a 90° e atrasos de reciclagem de 3-s. Para experimentos de polarização cruzada (CP) sob MAS, a força do campo de radio-freqüência para ^1H foi ca. 50 kHz. Mudanças químicas em ^1H e ^{29}Si foram referidas ao tetrametilsilano (TMS).

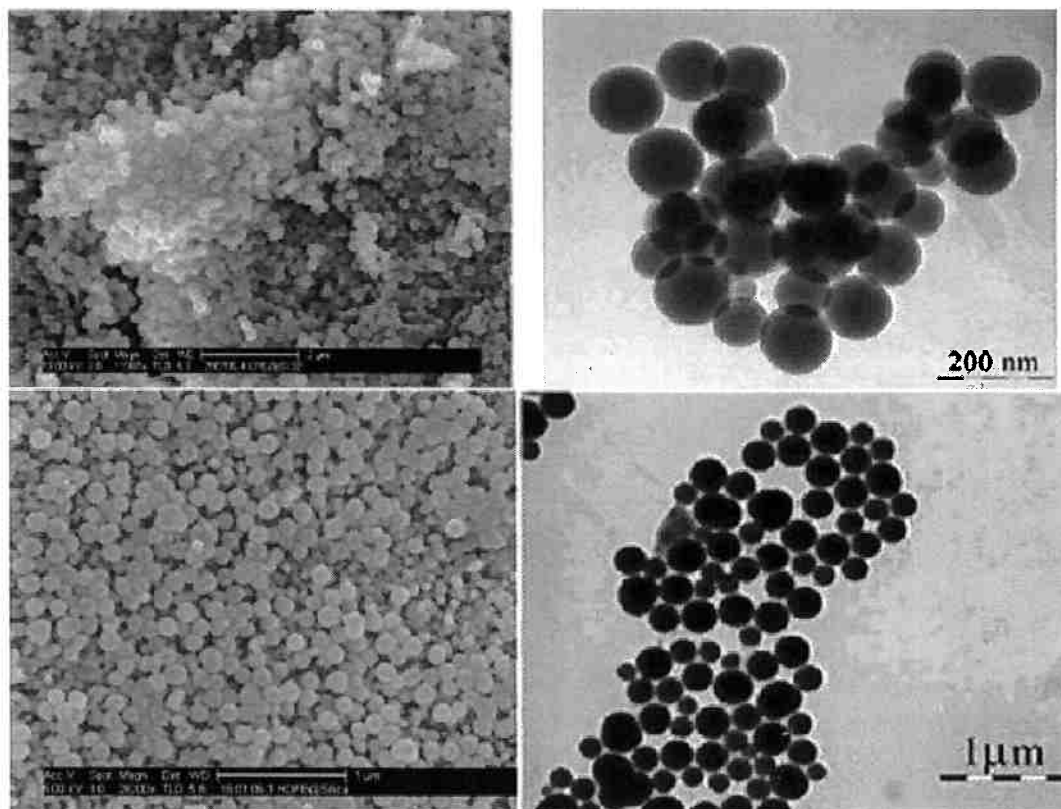


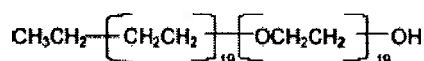
Figura 1 - SEM (esquerda) e TEM (direita) de LDPE em sílica (superior, amostra 7) e HDPE em sílica (inferior, amostra 12). (Barras: 200 nm e 2 μ m para TEM e SEM de LDPE em sílica, respectivamente; 1 μ m para SEM e TEM de HDPE em sílica.)

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Obtenção das Partículas

Algumas imagens coletadas durante análise em SEM e TEM estão apresentadas na Figura 1. Observa-se que as partículas são todas esféricas e bem delineadas, entre 150 e 290 nm em tamanho (Tabela 1). As duas maiores dificuldades experimentais na obtenção bem-sucedida da emulsão para a preparação das partículas de compósito, no interior das gotículas de uma emulsão água/óleo, analogamente, foram a baixa solubilidade do PE semicristalino, e a identificação de um surfactante para estabilizar a emulsão, durante, pelo menos, o tempo necessário para a formação da rede de sílica. A baixa solubilidade do PE demandou o uso de temperaturas elevadas. Assim, a fase oleosa na emulsão água/óleo era uma solução quente álcool-água de amônia (assemelhando-se ao

solvente clássico dos processos tipo Stöber). Quanto ao surfactante, uma vasta gama foi testada, incluindo surfactantes aniônicos dodecil sulfato de sódio (SDS) e aerosol OT (AOT), os catiônicos brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e p-tolueno-sulfonato, os não-iônicos Triton X-100, Span 80, Tween 20 e DOW 190, e finalmente o PE-b-PEG. Este último consiste de copolímero em bloco ($M_w \sim 1400$ g/mol) de caráter surfactante, no qual a razão mássica dos dois blocos é 1:1 e apresenta razão HLB de 10 (balanço hidrofílico-lipofílico), tornando-o ideal para a formação de emulsões do tipo água/óleo. O sucesso deste surfactante pode ser atribuído à boa compatibilidade dos dois blocos com ambas as fases: o bloco PE serve evidentemente para a fase representada pela solução de PE (o comportamento similar entre as duas cadeias de PE foi confirmado em análise por DSC, Figura 3), e o bloco PEG é altamente compatível com a fase água-álcool. A estrutura do surfactante está apresentada na abaixo.



Como indicado na Tabela 1, foram testadas diversas razões em massa surfactante/TEOS para a formação da partículas de compósitos, desde 4:1 (excesso de surfactante) até 1:7 (excesso de polímero). Os menores tamanhos de partícula foram obtidos para a razão surfactante/LDPE = 4:1, dentro das distribuições de tamanho monomodais no intervalo de 100 a 290 nm. Um efeito interessante do solvente no tamanho final das partículas pode ser observado através da comparação das amostras 1 e 2. As partículas, preparadas em 2-propanol, são maiores por cerca de 100 nm em comparação com aquelas preparadas em etanol e utilizando composições similares; estes resultados estão em concordância com observações similares em processos Stöber, nos quais o aumento da cadeia de alcanos do álcool causou efeito similar. Quanto à quantidade necessária de surfactante, para razões mássicas abaixo de 4:1, parte do LDPE já ficou aprisionada, e, abaixo da razão de 1:7, não foi possível formar uma emulsão estável.

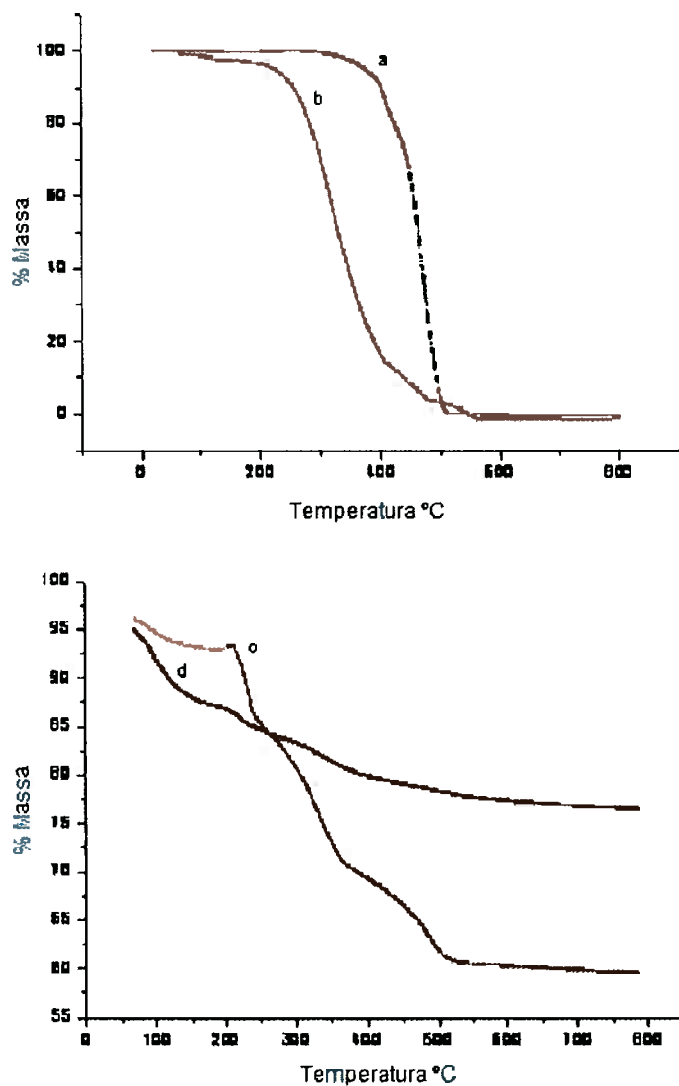


Figura 2 – (Superior) TGA dos componentes puros: (a) LDPE linear; (b) PE-b-PEG. (Inferior) TGA dos componentes aprisionados: (c) LDPE em sílica (amostra 7); (d) PE-b-PEG em sílica (amostra 13).

Para partículas de compósito HDPE em sílica, a baixa taxa de dissolução na mistura xileno + TEOS representou o maior obstáculo; pelo menos 2 h de refluxo e um excesso de surfactante foram necessários para a dissolução plena e formação de uma emulsão estável (Tabela 1). Como referência, preparou-se amostra contendo apenas o surfactante aprisionado, resultando em partículas bem definidas (~ 150 nm, amostra 13, Tabela 1).

contendo apenas o surfactante aprisionado, resultando em partículas bem definidas (~ 150 nm, amostra 13, Tabela 1).

2.3.2 Caracterização das Partículas

2.3.2.1 Análise Térmica

A prova mais elementar da natureza compósita das partículas é seu comportamento térmico de perda de massa por oxidação, o que indicou uma composição aproximada de 60% de sílica e 40% de material orgânico. Todas as amostras apresentaram padrão similar de decomposição com 4 estágios de perda de massa, sendo um exemplo típico (amostra 7) apresentado na Figura 2. Para comentar estes 4 estágios, primeiramente analisamos os resultados obtidos para os componentes livres: a curva do LDPE (Figura 2, superior) apresenta aproximadamente um único estágio entre ~ 390 – 500 °C. A TGA do surfactante puro apresenta maior distribuição, refletindo o fato de se tratar de um copolímero em bloco: a decomposição tem início a 200 °C (porção de PEG aparentemente), continuando gradualmente até 400 °C, seguida então por dois estágios mais curtos, o primeiro a 400 – 480 °C e o último chegando além do intervalo da TGA do PE, terminando a 540 °C; parece razoável sugerir que este maior intervalo de temperatura reflete principalmente a porção de PE do surfactante. Quanto ao compósito LDPE em sílica (Figura 2, inferior), a primeira queda na massa (até ~ 210 °C) se deve à perda de solventes (água, xilenos, etanol). Os dois estágios seguintes, 210 – 250 °C e 250 – 350 °C, sobrepõem o intervalo de decomposição do surfactante. Nota-se que enquanto o surfactante puro apresenta um único estágio de decomposição, o aprisionado apresenta dois; posteriormente serão apresentadas provas de que o surfactante foi aprisionado em pelo menos duas formas cristalinas distintas. Finalmente, o último estágio da perda de massa, 350 – 550 °C, deve-se à decomposição do PE. A observação de estágios distintos, mesmo que amplos, indicam que a combinação de PE e surfactante foi apenas parcial; se tivesse sido completa, um perfil menos acentuado seria esperado.

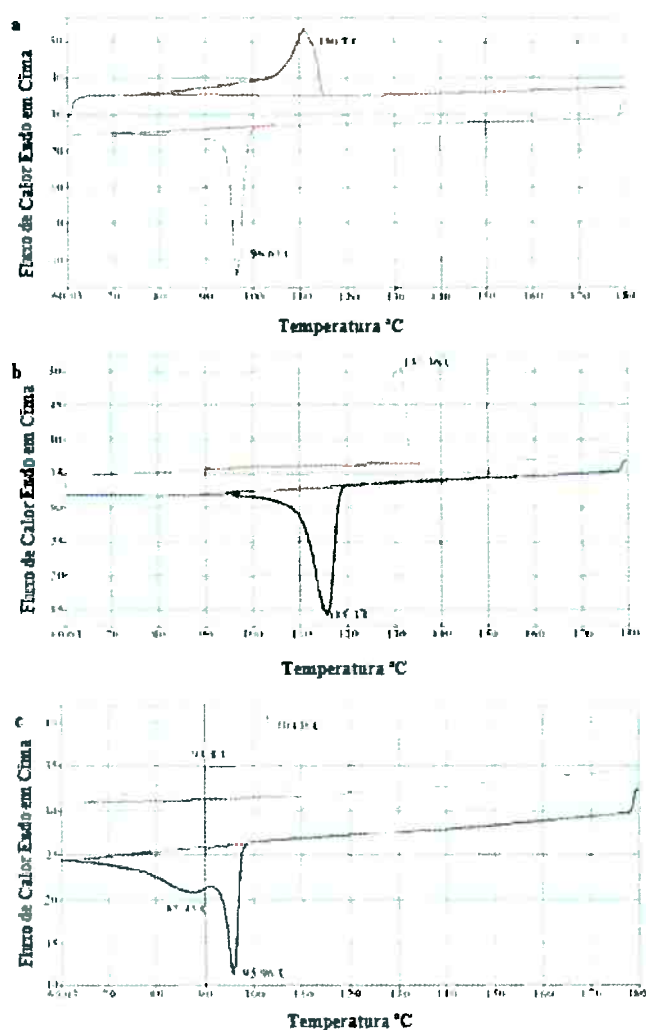


Figura 3 – Espectro de DSC dos componentes puros individuais: (a) LDPE linear; (b) HDPE; (c) PE-b-PEG

2.3.2.2 DSC

A Figura 3 apresenta os perfis em DSC dos reagentes orgânicos (todos na forma não-aprisionada) LDPE, HDPE e PE-b-PEG. Devido à diferente natureza dos dois polímeros, as temperaturas de fusão e cristalização do HDPE são maiores (131,4 e 115,3 °C respectivamente; Figura 3b) do que as encontradas para o LDPE (110,7 e 96,6 °C respectivamente; Figura 3^a), refletindo domínios lamelares mais extensos (espessos) no HDPE. O surfactante PE-b-PEG apresenta, na análise em DSC, dois picos endotérmicos seguidos no aquecimento (fusão) e dois picos exotérmicos seguidos no resfriamento (cristalização) (Figura 3c). O fato de que o par

de temperaturas mais elevadas (o pico endotérmico a 103,0 °C e o pico exotérmico a 96,0 °C) está mais próximo dos picos correspondentes no LDPE, possibilita associá-los à cristalinidade do surfactante oligomérico PE em bloco (espera-se que a fusão do bloco PE ocorra a ~ 60°C).

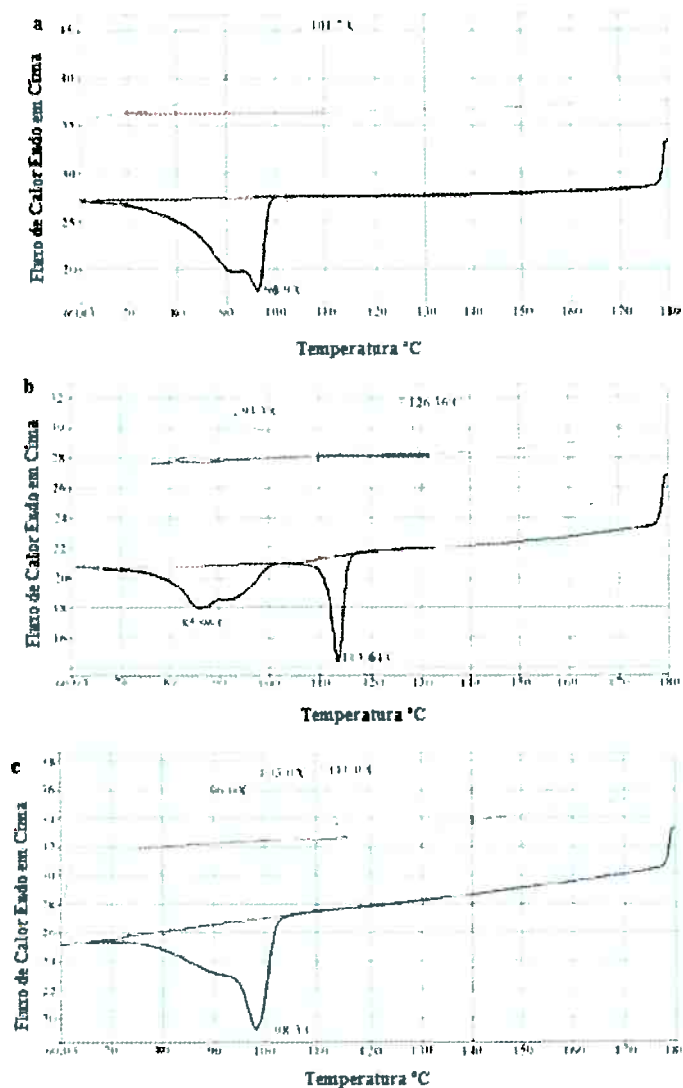


Figura 4 – Espectro DSC das amostras de compósitos: (a) PE-b-PEG em sílica (amostra 13); (b) HDPE em sílica (amostra 12); (c) LDPE em sílica (amostra 4).

Esta associação é também confirmada pela NMR (ressonância magnética nuclear, resultados na Tabela 6), a qual indica alta mobilidade do bloco PE, característica de fases não-cristalinas. A presença de um par de picos a temperaturas inferiores (o

pico endotérmico no aquecimento a 93,8 °C e o pico exotérmico no resfriamento a 87,5 °C) implica a presença de uma segunda fase cristalina menos ordenada associada ao bloco PE. A presença de dois “ombros” adjacentes os picos de fusão e cristalização evidenciam a presença de uma segunda fase cristalina também no LDPE (Figura 3a). É possível pensar que o bloco PE do surfactante, similar ao LDPE, cristaliza de duas maneiras, diferindo apenas quanto à espessura lamelar. É necessário notar, entretanto, que a quantidade relativa da fase cristalina de baixa temperatura no surfactante é maior, e que a massa relativa de ambas as fases cristalinas varia com o aprisionamento, reduzindo a fração evidenciada para altas temperaturas e aumentando a outra (Figura 4a). Essa variação é ainda mais pronunciada no compósito de HDPE em sílica (amostra 12, figura 4b), para o qual a fase cristalina de baixa temperatura do PE-b-PEG seja dominante. Assumindo que a fase de baixa temperatura esteja associada a uma estrutura cristalina menos ordenada, estas variações indicam um aumento de desordem estrutural em geral, devido ao aprisionamento e à mistura parcial com o bloco PE do surfactante. Quanto ao próprio HDPE no compósito HDPE em sílica, houve um decréscimo nas temperaturas de fusão e cristalização (Figura 4b), indicando novamente uma redução da fase lamelar de PE devido ao aprisionamento. Já para o compósito LDPE em sílica, os picos do polímero e do surfactante coincidiam (amostra 4, Figura 4c), impossibilitando uma análise mais detalhada.

2.3.2.3 Grau de Cristalinidade

Os resultados obtidos por DSC possibilitam avaliação do grau de cristalinidade do HDPE aprisionado (mas não do LDPE aprisionado, uma vez que seus picos estavam sobrepostos aos do surfactante). Para o HDPE puro, o grau de cristalinidade é ~ 60% (59,6%, com base no valor do calor de fusão de 174,7 J/g e no valor do calor de fusão específico de 293,6 J/g do PE 100% cristalino, por extrapolação). Estima-se a cristalinidade de ~ 30% do compósito HDPE em sílica, com base no calor de fusão de componente polimérico, 8,8 J/g, e sua fração mássica de cerca de 10% (segundo a TGA). Este valor inferior apresentado pelo HDPE aprisionado em relação ao puro tem lógica: o HDPE aprisionado perdeu parte

de sua cristalinidade tanto através da dissolução na fase do surfactante como pela impossibilidade de se recristalizar, imposta pela fase formada pela rede de sílica.

2.3.3 Análises Não-Destrutivas

2.3.3.1 Área de Superfície e Porosidade

Os resultados destas análises indicam que o polímero ocupa as lacunas microestruturais da sílica. Assim, as áreas de superfície são pequenas, tipicamente 7,9 m²/gr (amostra 7), com macroporosidade de 0,08 mL/gr e tamanho de poro médio de 28 nm; estes últimos dois resultados podem estar relacionados apenas à porosidade intersticial.

nm⁻¹

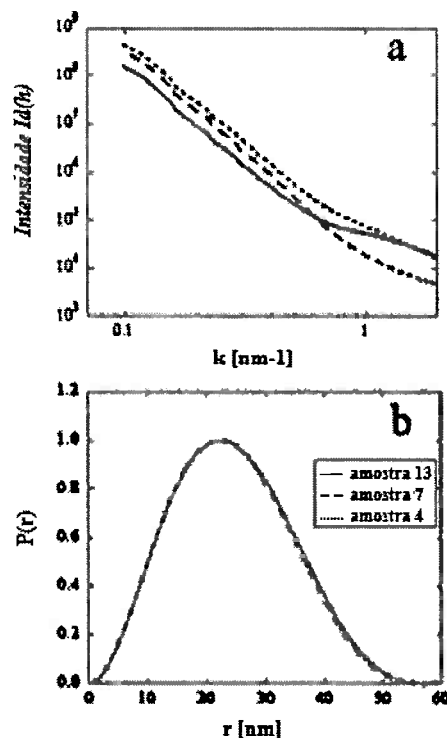


Figura 5 – Observações a partir de SAXS: (a) padrões de difração, e (b) função distribuição de distâncias, $P(r)$ da linha contínua, amostra 13; linha tracejada, amostra 7; linha pontilhada, amostra 4.

2.3.3.2 SAXS

A difração de raio-x de pequeno ângulo é uma ferramenta valiosa no estudo de matérias compósitos, multifásicos, uma vez que a estrutura interna fornece variações de contraste nas interfaces das fases. Além disso, as medições foram efetuadas com as partículas suspensas em água, aprimorando o contraste interfacial, e principalmente entre as partículas. Entretanto, devido ao tamanho de partícula ser superior às dimensões que resultam em difração no intervalo angular empregado, os padrões de difração foram interpretados, predominantemente, devido à estrutura interna. As características da estrutura no interior das partículas podem ser obtidas utilizando as medidas por SAXS para calcular a função distribuição de distância, $P(r)$, resultado da transformação de Fourier da intensidade obtida experimentalmente $I_d(h)$:

$$P(r) = \frac{r^2}{2\pi^2} \int_0^\infty I(h) \frac{\sin(hr)}{hr} h^2 dh$$

A função $P(r)$ foi utilizada para avaliar distâncias de correlação nas partículas não-homogêneas. Os padrões de difração das amostras 4, 7 e 13 não apresentaram alteração significativa entre si, como apresentado na Figura 5a, indicando uma estrutura interna que não varia com a composição específica. Dentro do intervalo $0,2 < h < 0,8$ vigora a Lei de Porod, $I_d(h) \sim h^{-4}$, indicando interface livre de irregularidades. As curvas para a função distribuição de distância $P(r)$ (Figura 5b) apresentaram-se idênticas e mesmo simétricas, apresentando um único ponto máximo em torno de 22 nm. Este valor corresponde a um raio de correlação para a dada distância na estrutura interna de poros. O fato de que esta característica estrutural não se altera ante a adição do polímero evidencia que o processo sol-gel, responsável pela formação da matriz de sílica, permanece inalterado pela solução polimérica, uma conclusão corroborada pelos resultados obtidos por NMR em estado sólido (abaixo).

2.3.3.3 NMR

A análise de espectro NMR MAS ^{29}Si das partículas de PE em sílica possibilitou uma importante observação: quando deconvoluídos, observou-se três sinais a -95,1, -101,8 e -111,2 ppm referentes às unidades Q^2 , Q^3 e Q^4 (bi-, tri-, e tetra-ramificação, respectivamente). As intensidades relativas 5:29:66 indicam grau de condensação de $\sim 90\%$, o que corresponde a uma rede de sílica altamente condensada. Conclui-se então, uma vez mais, que no interior da emulsão a policondensação por sol-gel acontece sem a perturbação do polímero.

O espectro NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ das partículas de compósito (Figura 6b) apresentam três picos principais a 30,7 e 33,0 ppm, devido aos blocos PE, e a 71,3 ppm, devido aos blocos PEG. Razão molar PEG/PE de 10% pode ser calculada por integração. Experimentos com polarização cruzada (CP) apontam comportamento diferente de ambos componentes, cristalino (33,0 ppm) e não-cristalino (30,7 ppm), do PE. A diferença de mobilidade entre estes componentes pode ser examinada através de espectro bi-dimensional (2D) de correlação heteronuclear (HETCOR) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$, conduzido em taxa de MAS moderada (10 kHz), o que previne contra pareamentos dipolares de homonucleares fortes $^1\text{H} - ^1\text{H}$. Conseqüentemente, os picos de ressonância para ^1H são esperados apenas para prótons em regiões com mobilidade, enquanto que sinais bastante largos correspondentes a prótons de segmentos rígidos. O pico de ressonância do ^{13}C a 30,7 ppm (componente não-cristalino móvel do PE) corresponde ao pico acentuado do ^1H a 1,4 ppm, enquanto que o pico a 33 ppm (componente cristalino rígido do PE) está relacionado a um sinal muito largo do ^1H , superior a 10 kHz. Para as partículas de compósito, a simulação das intensidades dos picos referentes aos componentes do PE resultam em razão de 56:44 não-cristalino para cristalino, que se compara ao valor encontrado para o PE linear (55:45).

O espectro NMR ^1H conduzido a taxa MAS similar (10 kHz) (Figura 6c) apresenta três picos a 1,4, 3,7 e 5,8 ppm, produzidos por prótons de CH_2 no PE não-cristalino móvel, prótons de CH_2 no PEG, e por grupos OH, respectivamente. A partir do experimento HETCOR $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ conclui-se que o sinal do ^1H devido ao

componente cristalino do PE é bastante largo e certamente relacionado a bandas de spinning laterais, as quais podem ser observadas em intervalo amplo de frequência no espectro NMR MAS ^1H .

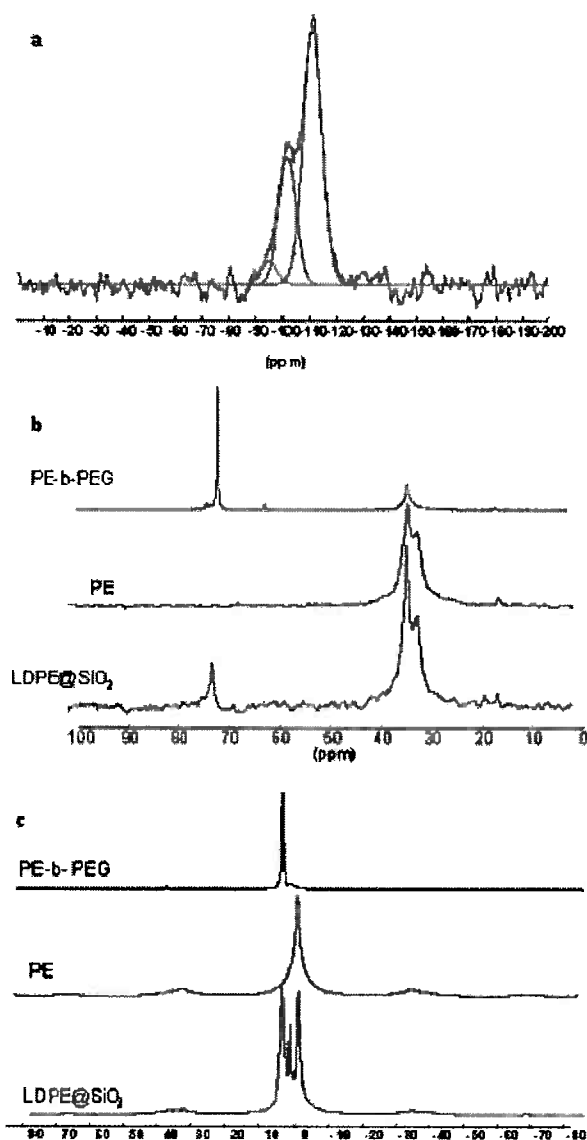


Figura 6 – Espectro NMR do composto LDPE em sílica (amostra 7). (a) Espectro NMR MAS ^{29}Si . (b) Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. (c) Espectro NMR MAS ^1H do composto (inferior); espectros NMR dos componentes orgânicos também aparecem.

Uma vez estando os diversos picos de ressonância do ^1H designados, os espectros unidimensionais (1D) ^1H e ^{29}Si podem ser correlacionados através do espectro HETCOR 2D $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ (Figura 7) a fim de se obter informações a respeito

da interação entre as duas fases, a rede de sílica, e os componentes orgânicos (PE e PE-b-PEG). Não é possível correlacionar nenhum pico ao longo de extenso intervalo ^1H de alteração química, indicando que a rede de sílica não se encontra muito próxima dos segmentos cristalinos rígidos de PE. Os picos principais transversais envolvem sítios Q^3 , os quais estão interagido primeiramente com prótons de OH ($\delta = 6$ ppm) e em menor escala com os grupos O-CH_2 dos segmentos de PEG ($\delta = 4$ ppm) (Figura 7). Os picos transversais envolvendo sítios Q^4 são de baixa intensidade e não apontam quaisquer interações preferenciais com os diversos prótons. Assim sendo, a análise espectral parece indicar que o surfactante ocupa posição intermediária entre o PE e a rede de sílica, de maneira mais específica, as porções de PEG apontam para os grupos silanol da rede de poros da sílica, enquanto que o PE adentra a fase do LDPE.

2.4 Panorama Geral e Conclusões

A imagem a seguir apresenta uma proposta para o mecanismo de formação das partículas de compósito e sua estrutura interna (Esquema 1). O primeiro estágio representa a etapa de formação da gota. Está claro que o surfactante desempenha importante papel, não apenas na estabilização da emulsão em formação, mas também facilitando ativamente o processo de dissolução do polímero, o que não poderia ocorrer sem sua presença. O princípio “semelhante se dissolve em semelhante” opera nesta etapa com a porção PE do PE-b-PEG. A estabilização da gota oleosa se deve a ambas as porções o surfactante, cada uma das quais é compatível com uma dentre as duas fases: PEG com a fase água/etanol, e PE com a fase TEOS/xileno/PE (na qual é provável que as cadeias de PE estejam levemente alongadas). O segundo estágio consiste da formação de uma malha fina de sílica na superfície da gota. A formação da sílica começa na interface da gota, onde a base encontra o TEOS. É interessante ressaltar que o compósito final não apresenta arquitetura tipo casca-núcleo, uma vez que durante o terceiro estágio ocorre a formação da partícula de compósito com PE e sílica interpenetrados. A separação de fases que de fato ocorre, evidenciada pela existência de cristalinidade no compósito (DSC), está limitada a domínios da ordem de 20 nm (SAXS), tamanhos estes ditados principalmente pelo TEOS policondensado.

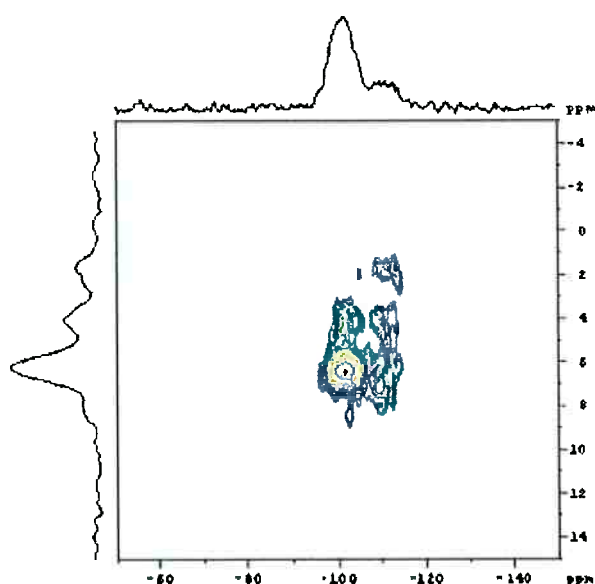
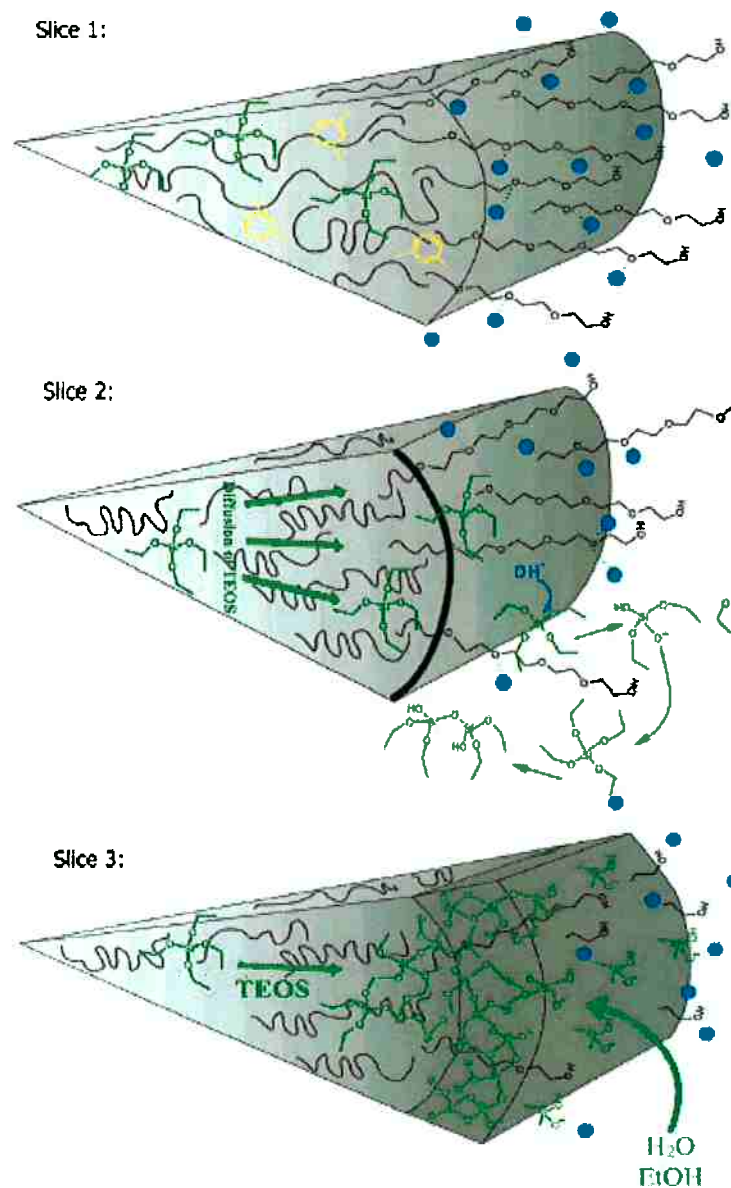


Figura 7 – Espectro HETCOR 2D $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ do compósito LDPE em sílica (amostra 7). Eixo vertical: ^1H . Eixo horizontal: ^{29}Si .

Para compreender o motivo que leva a partícula final a se assemelhar a uma rede composta por polímeros orgânicos e inorgânicos, propõe-se que a formação inicial da sílica junto à interface cria uma zona difusa com os resíduos hidrofílicos (SiOH) e hidrofóbicos (SiOEt), os quais facilitam a mistura da base aquosa com o (parcialmente hidrolisado, oligomerizado) TEOS; de certa forma, esta zona de sílica em formação age como o “co-solvente” que é freqüentemente utilizado em reações sol-gel. À medida que a formação da rede de sílica prossegue, fica cada vez mais difícil para o PE se separar, devido ao aumento da interpenetração com a matriz inorgânica porosa. Ao final do processo, como evidenciado através da DSC e análise NMR, o PE e o PE-b-PEG são distribuídos em diversas formas de empacotamento: existem domínios de fase cristalina (DSC), domínios amorfos com PE e PE-b-PEG separados (NMR), e domínios nos quais o PE e o PE-b-PEG formam blenda. Surpreendentemente, o polímero orgânico não interfere com a estrutura da sílica. Tal efeito pode ser atribuído ao fato de que a policondensação do TEOS é um processo tridimensional (3D) com formação de ligações cruzadas, enquanto que o PE linear possui flexibilidade para se adaptar à estrutura da sílica.

Esquema 1 – Os três estágios do mecanismo de formação das partículas. Vide texto para explicação.



A preparação das partículas de PE em sílica ampliou a abordagem usual de formação de partículas de compósito através do aprisionamento do polímero desejado partindo de polímeros viscosos (PS em sílica e PDMS em sílica), para englobar polímeros semicristalinos. Como ressaltado para outros processos de preparação de partículas de compósitos, a identificação do surfactante ideal e a formação de uma emulsão estável são etapas cruciais. Estudos preliminares

apontam para importantes aplicações das partículas de PE em sílica, mais especificamente sua habilidade de dispersão em poliolefinas devido às cadeias de PE na superfície das partículas (com base, novamente, no princípio “semelhante se dissolve em semelhante”).

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Com o intuito de produzir resultados satisfatórios e possibilitar sua comparação com os com aqueles reportados na bibliografia^[1], algumas considerações prévias foram necessárias para uma preparação bem sucedida das partículas de compósito polipropileno (PP) em sílica pelo método da interpenetração física.

O surfactante polietileno-*b*-*loco*-polietilenoglicol (PE-*b*-PEG, Mw = 1400 g/mol), em primeiro lugar, foi escolhido com base na discussão apresentada anteriormente, na qual a escolha do surfactante ideal foi avaliada como crucial para a obtenção das partículas de compósito. Assim, não foram testados outros materiais para esta função, uma vez que os resultados apresentados apontam quase que exclusivamente para o PE-*b*-PEG como surfactante a ser empregado.

Em segundo lugar, justificamos a utilização do etanol como álcool presente na fase hidrofílica devido à maior semelhança do PP homopolímero com o polietileno de alta densidade (HDPE) em relação ao polietileno de baixa densidade (LDPE). Para este último, foram obtidas partículas de compósito tanto utilizando etanol como 2-propanol, enquanto que para o primeiro, apenas o etanol foi empregado. Este também foi o motivo por trás do valor da razão em massa (Tabela 2) polímero orgânico/surfactante (PP/PE-*b*-PEG), selecionada para a produção das partículas de compósito PP em sílica.

Ao invés do tetraetoxissilano (TEOS), foi utilizado no presente trabalho o reagente de nome comercial Siliethyl TS40 (Hergrand, Tabela 3)^[3], produto parcialmente hidrolisado (40%), apresentando assim maior concentração de SiO₂.

Tabela 2 – Amostra do compósito PP em sílica estudada no presente trabalho

tipo de PE e quant. (g) ^a	quant. de PE- <i>b</i> -PEG, g	álcool na fase hidrofílica	razão PE/PE- <i>b</i> -PEG (em massa)
PP (0,30)	0,60	etanol	1:2

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do reagente Siliethyl TS40 (Hergrand)

Características típicas	Siliethyl TS40
Composição química	Poli etoxi siloxano (1 to 9 átomos / molécula)
Aspecto	Claro
Cor APHA	Abalxo de 30
Densidade (g/cm ³) 20°C	1.055 a 1.065
% SiO ₂	40 min
Viscosidade a 25°C (cps)	Aprox. 5
Índice de Refração a 25°C	1.396 a 1.398
Shelf life em embalagem fechada	1 ½ ano mínimo

3.2 Preparação das Partículas de PP em Sílica

Utilizou-se 0,30 g de PP (densidade 0,89 – 0,91 g/cm³, condutividade térmica de $11,4 \times 10^{-3}$ W/m °C) e 0,60 g do surfactante copolímero em bloco PE-b-PEG. Os polímeros orgânicos, inicialmente na forma de grânulos (pellets), foram aquecidos até a fusão completa (~ 130 °C), aos quais foram adicionados 8,0 mL de xileno em ebulição. Esta mistura foi deixada sob agitação magnética por 2 h, para que a dissolução total dos polímeros fosse atingida. Após este intervalo de tempo, adicionou-se 4,0 mL do reagente Siliethyl TS40, resultando na formação de uma emulsão e conferindo à solução de aspecto outrora transparente, aspecto turvo, até mesmo com a presença de algum material precipitado. Cerca de 20 minutos adicionais sob agitação magnética foram necessários para obter novamente a dissolução completa, finalizando o preparo da fase hidrofóbica. Preparou-se a fase hidrofílica dispersante através da adição de 100 mL de etanol a 60 mL de hidróxido de amônio em solução, e deixando a mistura sob aquecimento até a ebulição. A etapa seguinte consistiu de gotejamento rápido, sob agitação intensa (misturador mecânico de pá helicoidal) e aquecimento (~ 80 °C), da fase hidrofóbica na fase hidrofílica, produzindo uma nova emulsão instantaneamente, com aumento do aspecto turvo a cada fração de solução adicionada. Durante esta etapa, devido às condições do experimento, foram necessários 100 mL de etanol e 60 mL de hidróxido de amônio adicionais, a fim de evitar a interrupção do processo de formação da rede de sílica por escassez da fase hidrofílica que evaporava

rapidamente. Esta emulsão estável foi mantida em ebulição cerca de 30 min, sendo depois desligada sua fonte de calor, deixando-a resfriar sob agitação moderada por cerca de 20 h. Ao término do experimento, parte do precipitado foi separada da solução por meio de filtragem, outra parte foi submetida a centrifugação (10 min, 3500 rpm). O material coletado foi secado em estufa a 60 °C para fins de caracterização.

4. Equipamentos e Condições de Medição

4.1 Microscopia

Duas séries distintas de microscopias eletrônicas de varredura (SEM) foram obtidas para as partículas de compósito PP em sílica. A primeira, a partir do pó submetido a secagem a 60 °C, mediante recobrimento por eletrodeposição de ouro. Para a segunda série, foram preparadas amostras a partir da emulsão final; entretanto, como não seria possível recobrir uma amostra aquosa para análise, adotou-se procedimento de secagem, por meio de pequenas tiras de papel filtro, de uma pequena quantidade do material proveniente da dispersão coloidal depositada sobre suporte metálico, a fim de evitar a aglomeração total das partículas. Os ensaios foram conduzidos em instrumento Philips XL – 30 (voltagem de aceleração de 20 kV).

4.2 DSC

Resultados por análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidos para amostras de 5,0 mg do material pulverizado seco e também do polímero orgânico puro, em instrumento DSC-50 (Shimadzu) resfriado por nitrogênio líquido, provido de software para análise gráfica TA Aquisition. Os parâmetros utilizados foram os seguintes: (a) resfriamento a partir da temperatura ambiente até – 50 °C; (b) aquecimento até 200 °C, a 20 °C/min.

4.3 Difração de Raios X

A análise por difração de raios x de pequeno ângulo (SAXS) tanto para amostras contendo as partículas de compósito PP em sílica, na forma de pó e posterior à secagem, como também para o polipropileno puro. Os resultados foram obtidos em equipamento MPD 180 com radiação Cu K α (gerador de tubo fechado operando a 40 kV e 40 mA).

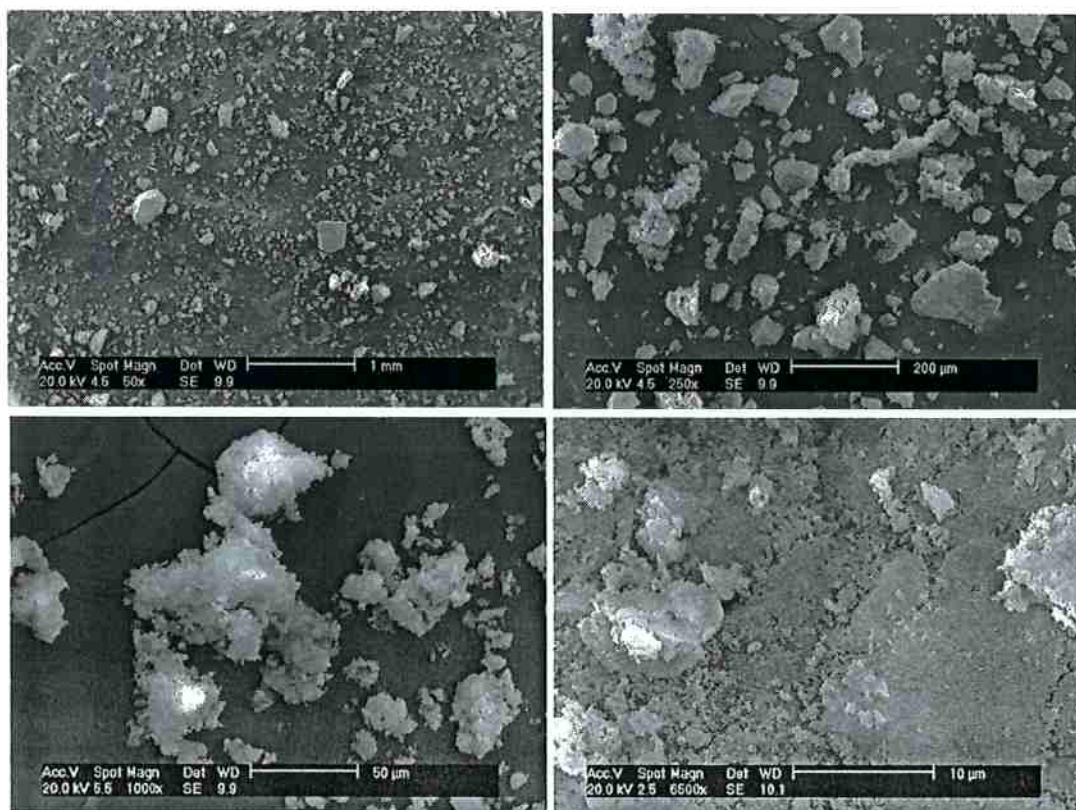


Figura 8 – Imagens obtidas por SEM do compósito PP em sílica, pulverizado e secado em estufa a 60 °C.

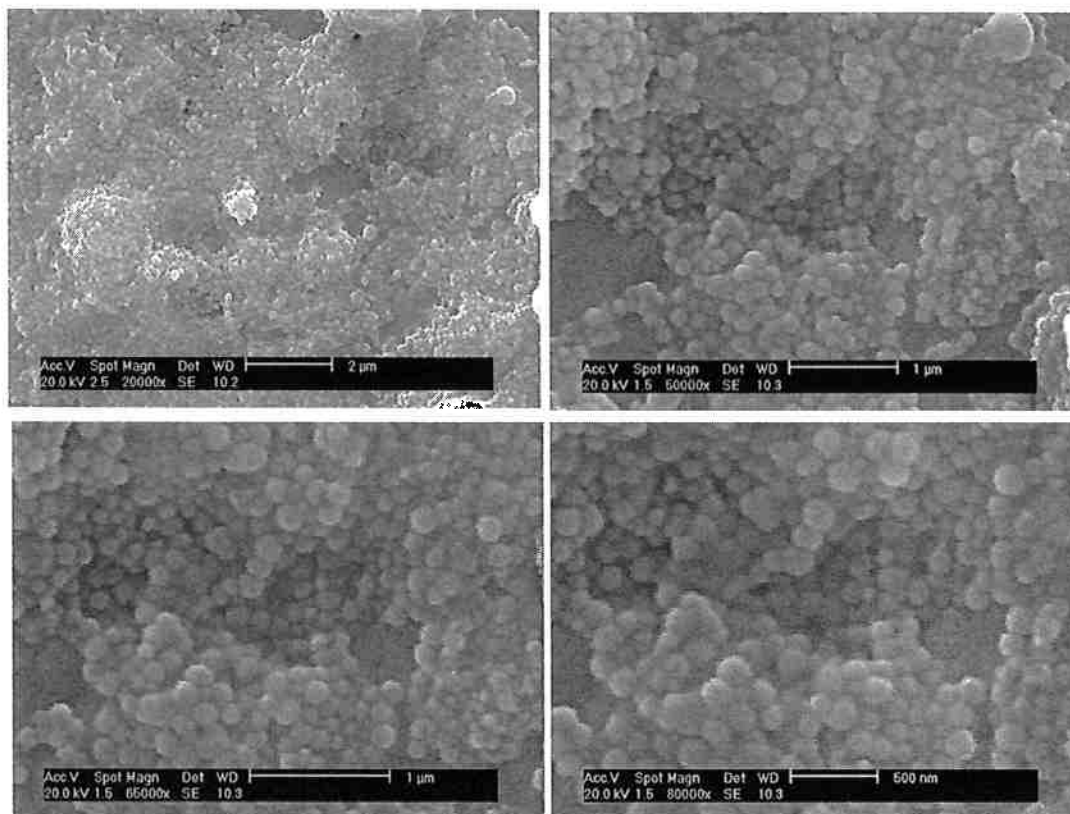


Figura 9 – Imagens obtidas por SEM do compósito PP em sílica, utilizando o material em emulsão, filtrado manualmente sobre o suporte metálico.

5. Resultados e Discussão

A Figura 8 apresenta algumas imagens por SEM referentes ao material pulverizado e seco. Evidentemente estas imagens não contribuem para elucidar se houve ou não a formação de partículas de compósito PP em sílica. Em contrapartida, as imagens apresentadas na Figura 9 para amostra preparada a partir de filtragem controlada da emulsão final, fornecem informações valiosas a respeito da execução do procedimento experimental. Se com base nas imagens da Figura 8 podemos apenas dizer que o material, se alguma vez esteve no estado particulado a nível nanométrico tridimensional, encontra-se agora aglomerado, disperso e não-uniforme, devido mais provavelmente ao processo de secagem, podemos classificar as informações advindas das imagens da Figura 9 como diametralmente opostas: as partículas de compósito PP em sílica podem ser observadas claramente, esféricas, com interface definida e distribuição razoavelmente estreita de tamanho. É possível,

a partir da imagem disposta no canto inferior direito (maior aumento, 80000x), com base na escala embutida na imagem pelo software do equipamento, inferir o tamanho médio de partícula obtido em cerca de 200 nm. Obviamente se trata de uma aproximação grosseira, mas ainda sim ilustrativa quanto à eficácia do procedimento de obtenção das partículas do compósito PP em sílica.

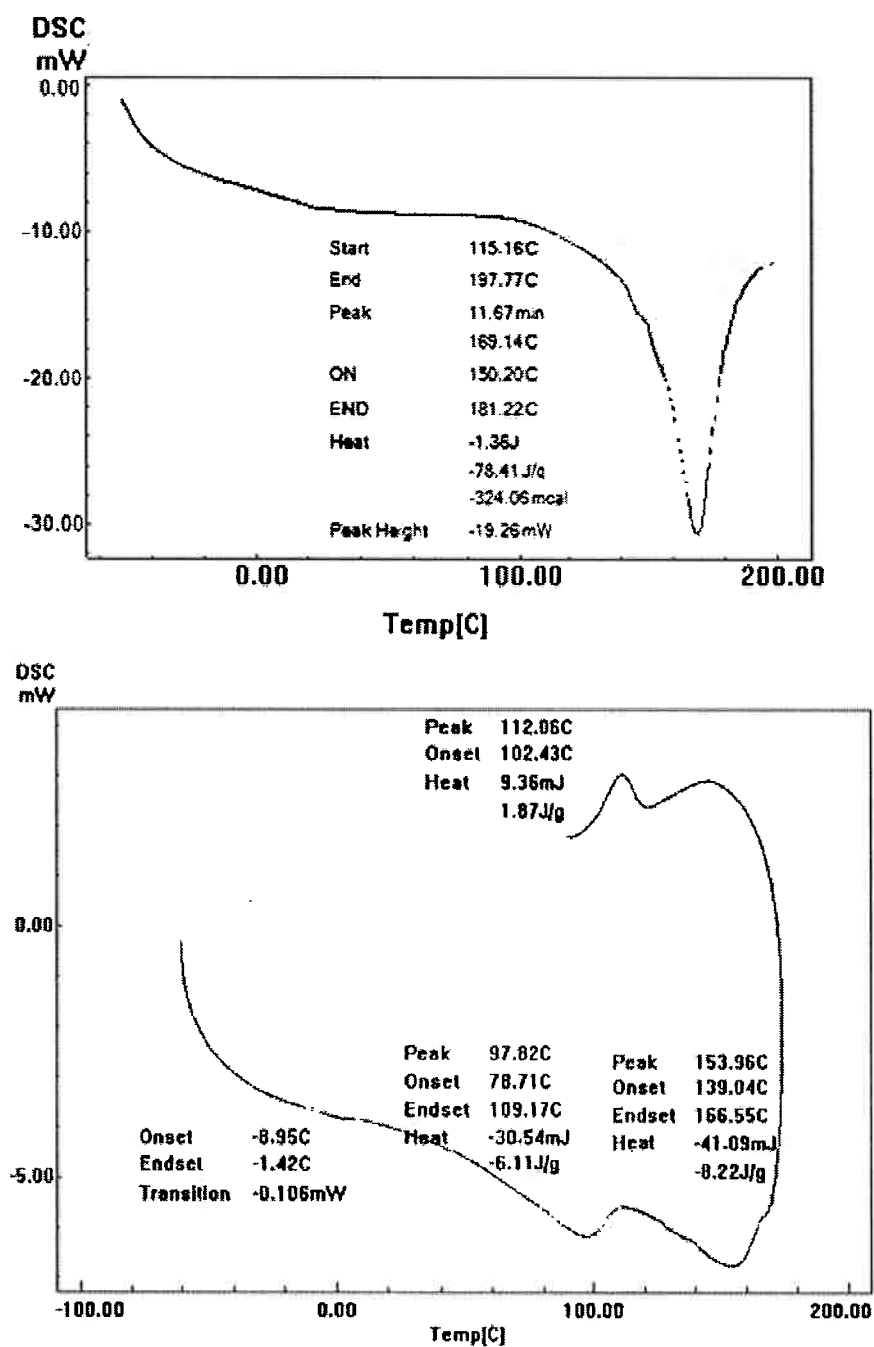


Figura 10 – (Superior) Espectro DSC referente ao PP puro. (Inferior) Espectro DSC do compósito PP em sílica, produzido por interpenetração física.

5.1 DSC

A Figura 10 apresenta os perfis das curvas obtidas por DSC para o PP puro (superior) e o compósito PP em sílica (inferior). A temperatura de cristalização do PP puro (169,4 °C, Figura 10a) e do HDPE (115,3 °C, Figura 3b), reflete, de maneira análoga à observada entre HDPE e LDPE, domínios lamelares mais extensos (espessos) no PP, como seria de se esperar devido a diferentes configurações e arranjos das cadeias distintas destes polímeros. Evidencia-se a presença de PE na forma de blenda com PP mediante observação da temperatura do pico secundário de cristalização do PP em sílica (97,8 °C, Figura 10b) com o valor reportado para temperatura de cristalização do compósito PE-b-PEG em sílica (96,9 °C). Outro dado que aponta para a formação da blenda no interior das partículas do compósito PP em sílica é a redução no valor da temperatura de cristalização do PP (154,0 °C, Figura 10b) em relação ao mesmo valor para o polímero puro (Figura 10a).

Todavia, não é possível teorizar, ao contrário do que foi relatado para o experimento com partículas do compósito PE em sílica, a respeito da presença de duas fases com cristalinidades distintas, uma vez que ao observarmos os picos secundários apresentados na curva de DSC do compósito PP em sílica, não foi possível identificar a presença de “ombros”.

Por sua vez, é possível dizer que, assumindo que a fase de baixa temperatura está associada a uma estrutura cristalina menos ordenada, houve em média, um aumento da desordem estrutural devido tanto ao aprisionamento como à blenda parcial com o bloco PE do surfactante.

5.2 SAXS

A Figura 11 apresenta as curvas resultantes de análise por difração de raios x (SAXS) do PP puro (superior) e do compósito PP em sílica (inferior). Dois são os tipos de heterogeneidade responsáveis pelo espalhamento a baixos ângulos a partir de polímeros sólidos: (a) alteração da região cristalina e amorfa, com densidades eletrônicas diferentes; (b) presença de micro-vazios na matriz do polímero sólido. A intensidade de do espalhamento em baixos ângulos aumenta com o grau de

contraste entre as densidades eletrônicas de dois um mais tipos de regiões que produzem a heterogeneidade.

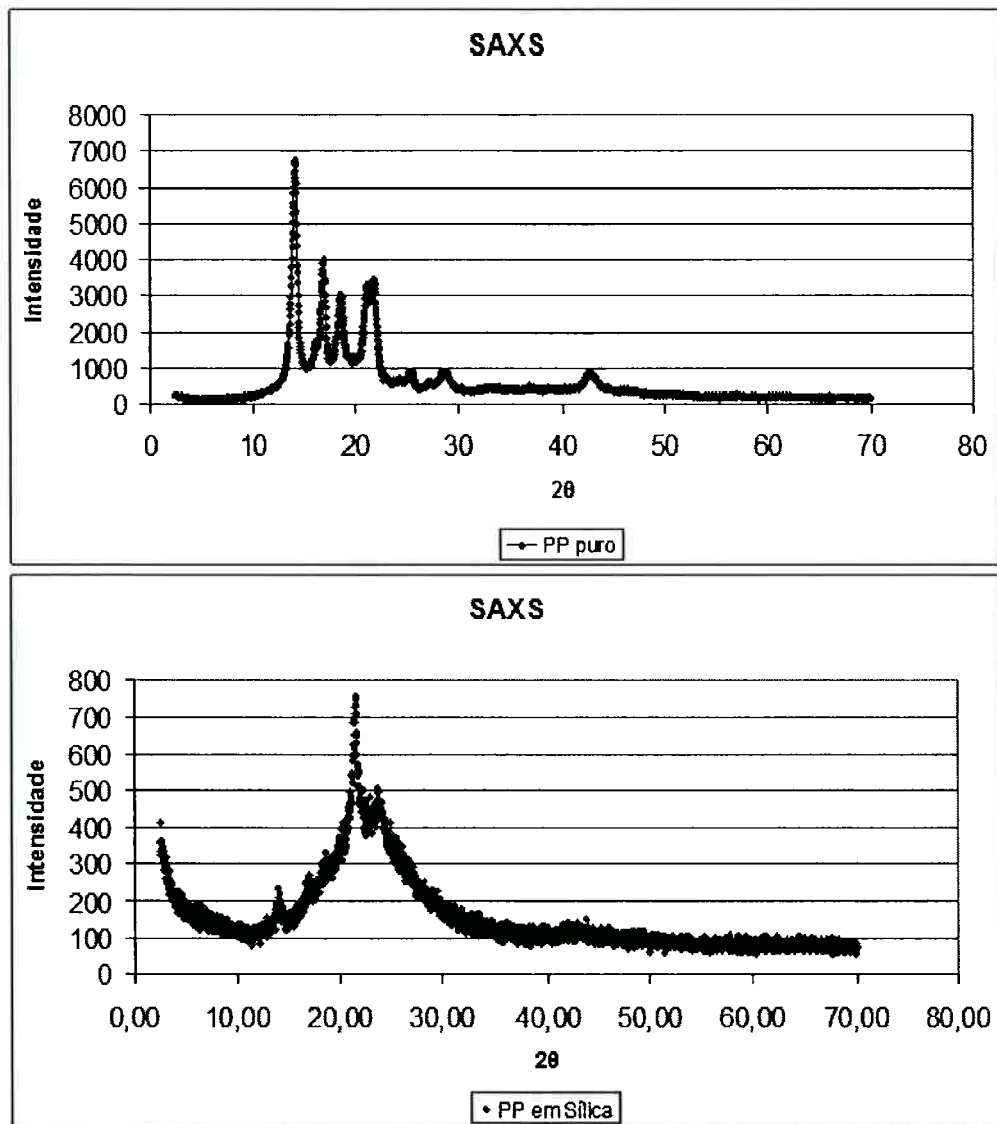


Figura 11 – (Superior) Figura obtida por SAXS para o PP puro. (Inferior) Figura obtida por SAXS para o compósito PP em sílica.

6. Conclusões e Considerações Finais

Foi possível comprovar a eficácia do mecanismo de interpenetração física, baseado na reação sol-gel resultante da mistura de solução hidrofílica e solução hidrofóbica, para obtenção de nanocompósito na forma de partículas esféricas. O surfactante PE-b-PEG, ideal para a obtenção de partículas do compósito PE em sílica, provou também funcionar com polímero de cadeia mais longa, polipropileno, sendo aprisionado pela rede de sílica e formando uma blenda com o polímero orgânico nas partículas do compósito PP em sílica.

Com o intuito de otimizar a análise por SAXS, a amostra ensaiada não deveria ter passado por processo de secagem, o que tornaria o resultado obtido ainda mais significativo, já que ficou comprovada a descaracterização da estrutura de nanopartículas com a formação de aglomerados após etapa de secagem em estufa. Seria necessário, evidentemente, empregar instrumentação diferente daquela disponível para os ensaios deste trabalho, capacitada a operar com amostras na forma de suspensão coloidal. Dessa maneira, seria possível adequar os dados produzidos à função matemática de distribuição de distância para partículas não-homogêneas. O levantamento do histórico térmico do compósito PP em sílica, e do polipropileno puro, para efeito de comparação, teria contribuído para elucidar algumas lacunas deixadas pela calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A utilização de diferentes alcoóis na fase hidrofílica, como por exemplo o 2-propanol, bem como a produção de amostras contendo PP/PE-b-PEG em diferentes razões mássicas, poderiam aprimorar ainda mais os resultados obtidos, além de levantar novas questões a respeito do processo de obtenção do nanocompósito PP em sílica por interpenetração física.

7. Referências Bibliográficas

- [1] SERTCHOOK, H.; ELIMELECH, H.; MAKAROV, C.; KHALFIN, R.; COHEN, Y.; SHUSTER, M.; BABONNEAU, F.; AVNIR, D. **Composite Particles of Polyethylene@Silica**, American Chemical Society, 2007.
- [2] UTRAKI, L.A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**, vol. 1, pp 3-30, 2004.
- [3] <http://www.datiquim.com.br> - acesso em 07 de janeiro de 2009.
- [4] KOCH, C.C. **Nanostructured Materials**, pp 5-30, 2002.
- [5] WALLS, H.J.; KHAN, A.S.; **Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids: New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding**, American Chemical Society, 2000.
- [6] GARCIA M.; VAN VLIET, G.; SCHRAUWEN, B.A.G.; SARKISSOV, A.; VAN ZYL, W.E.; BOUKAMP, B. **Polypropylene/SiO₂ Nanocomposites with Improved Mechanical Properties**, Rev. Adv. Mater. Sci. 6, 2004.
- [7] <http://www.quattor.com.br> – acesso em 07 de janeiro de 2009.
- [8] CHENG, W.; WANG, Z.; REN, C.; CHEN, H.; TANG, T. **Preparation of silica/polyacrylamide/polyethylene nanocomposite via *in situ* polymerization**. Materials Letters, 2006.
- [9] HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E.; **Review article: Polymer-matrix, Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview**, Journal of Composite Materials, 2006.

[10] CALCAGNO, C.I.W.; MARIANI, C.M.; TEIXEIRA, S.R.; MAULER, R.S. **Morphology and Crystallization Behavior of the PP/PET Nanocomposites**, Journal of Applied Polymer Science, 2008.

[11] WU, C.S.; LIAO, H.T. **Modification of Polyethylene-Octene Elastomer by Silica Through a Sol-Gel Process**, Journal of Applied Polymer Science, 2003.