

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE  
MESTRADO PROFISSIONAL EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

THIAGO RAMOS STELLIN MALAGRINO

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA EM NANOCOMPÓSITOS DE  
POLICARBONATO COM ARGILA SÓDICA NATURAL E ARGILA ORGANOFÍLICA  
ATRAVÉS DA ANÁLISE DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE

São Paulo  
2016

THIAGO RAMOS STELLIN MALAGRINO

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA EM NANOCOMPÓSITOS DE  
POLICARBONATO COM ARGILA SÓDICA NATURAL E ARGILA ORGANOFÍLICA  
ATRAVÉS DA ANÁLISE DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. MAURO CÉSAR TERENCE

São Paulo  
2016

M236e Malagrino, Thiago Ramos Stelin

Estudo da variação da resistência química em nanocompósitos de policarbonato com argila sódica natural e argila organofílica através da análise da energia livre de superfície / Thiago Ramos Stelin Malagrino - 2015.

112f.: il., 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015.

Orientação: Prof. Dr. Mauro César Terence

Bibliografia: f. 104-107

1. Policarbonato. 2. Esmectita. 3. Nanolite. 4. Cloisite 15A. 5. Nanocompósito. 6. Nanopartícula. 7. Montmorilonita. 8. Resistência química. 9. Ângulo de contato. I. Título.

CDD 620.11

THIAGO RAMOS STELLIN MALAGRINO

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA EM NANOCOMPÓSITOS DE  
POLICARBONATO COM ARGILA SÓDICA NATURAL E ARGILA ORGANOFÍLICA  
ATRAVÉS DA ANÁLISE DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

Aprovado em, 26 de Janeiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Mauro César Terence - Orientador  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luz Consuelo Gonzalez Alonso Panzarini  
Faculdade de Engenharia Industrial (FEI)

A Deus, à minha doce e querida esposa Cinthia, aos meus pais, irmãos e filha que me deram força para continuar sempre em frente.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mauro Cesar Terence, pelo conhecimento e orientações no decorrer dos estudos e desenvolvimento deste trabalho.

A Deus, pela dádiva da vida e o dom da inteligência.

À Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, minha segunda casa.

À Bayer MaterialScience, pelo fornecimento das amostras.

Ao Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira pelas observações e auxílio durante sua participação na banca.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luz Consuelo Gonzalez Alonso Panzarini por ter aceitado participar da banca e pelas observações que ajudaram a concluir o trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização de Materiais do Mackenzie, especialmente Liuba, Cabral e Mauro, que ajudaram na realização de ensaios e se colocaram sempre disponíveis.

À minha família: Cinthia, Giullia, Lara e Sofia, pela paciência e carinho durante a jornada.

“(...)O nosso destino está de acordo com os  
nossos méritos.”

*Albert Einstein*

## RESUMO

O Policarbonato, polímero de engenharia de estrutura amorfa, possui excelente resistência mecânica, e embora possua boa resistência química, deixa a desejar no que se refere ao contato com alguns tipos de álcalis e solventes orgânicos. O objetivo principal deste trabalho foi de estudar comparativamente o efeito da inclusão de partículas nanométricas de argila sódica natural (Nanolite) e argila sódica tratada com sal quaternário de amônio (Cloisite 15A), no processamento da resina a fim de investigar as variações ocorridas nas propriedades químicas e conseqüentemente, na transparência e estrutura molecular. A caracterização do nanocompósito foi realizada por meio de métodos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), massa molar calculada pela equação de Mark-Houwink-Sakurada, Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC), Índice de Fluidez (IF), Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Resistência Química calculada através da técnica de ângulo de contato / método de Fowkes. Os ensaios óticos, térmicos, físicos e químicos indicaram que a estrutura molecular do PC após a inclusão das argilas permaneceu inalterada, sem degradação irreversível. A análise da resistência química através do método de ângulo de contato apresentou significativa melhora na energia livre superficial dos nanocompósitos quando utilizada a argila organofílica (Cloisite 15A) e, melhora parcial quando utilizada a argila sódica natural (Nanolite). A queda da energia livre superficial, indica que existe uma provável melhora na resistência química dos nanocompósitos.

Palavras-chave: Policarbonato. Esmectita. Nanolite. Cloisite 15A. Nanocompósito. Nanopartícula. Montmorilonita. Resistência Química. Ângulo de Contato.



## ABSTRACT

Polycarbonate, an amorphous engineering polymer, has excellent mechanical strength and although it's good chemical resistance, its interaction with some types of alkali and some organic solvents is weak. The main objective of this work was to study the effect of the inclusion of nanometric particle size of natural sodium clay (named Nanolite) and sodium clay treated with quaternary ammonium salt (named Cloisite 15A) in resin processing in order to investigate the variations in chemical properties, transparency and molecular structure. The characterization of nanocomposite was performed using methods of Scanning Electron Microscopy (SEM), Molar Mass Characterization by Mark-Houwink-Sakurada equation, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Melt Flow Rate (MFR), Differential Thermal Analysis (DTA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Chemical Resistance obtained by the contact angle technique / Fowkes method. Optical, thermal, physical and chemical testing indicated that the molecular structure of PC after the inclusion of clays remained unchanged showing no irreversible degradation. The analysis of chemical resistance through the contact angle method showed significant improvement in the surface free energy of the nanocomposites when using the organoclay (Cloisite 15A) and partial improvement when used natural sodium clay (Nanolite). The decrease in surface free energy, indicates a likely improvement in the chemical resistance of the nanocomposites.

**Keywords:** Polycarbonate. Smectite. Nanolite. Cloisite 15A. Nanocomposite. Nanoparticle. Montmorillonite. Chemical Resistance. Contact Angle.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	14
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
1.3	JUSTIFICATIVA.....	14
1.4	METODOLOGIA.....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
2.1	POLÍMEROS.....	16
<b>2.1.1</b>	<b>Policarbonatos.....</b>	<b>21</b>
2.1.1.1	Policarbonato: obtenção.....	26
2.1.1.1.1	<i>O processo de policondensação interfacial. (policarbonato em solução)...</i>	27
2.1.1.1.2	<i>Processo de intercâmbio de ésteres.....</i>	29
2.1.1.1.3	<i>Processo MELT (ou de fosgenização).....</i>	30
2.1.1.2	Policarbonato: resistência química.....	32
2.2	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	39
2.3	NANOTECNOLOGIA.....	41
<b>2.3.1</b>	<b>Nanocompósitos polímero / argila.....</b>	<b>41</b>
2.3.1.1	Morfologia dos nanocompósitos polímero/argila.....	42
2.3.1.2	Métodos de preparo dos nanocompósitos polímero-argila.....	42
2.3.1.3	Nanocompósitos de polímeros de engenharia.....	43
2.4	ARGILAS ORGANOFÍLICAS.....	44
<b>2.4.1</b>	<b>Organomodificação da argila.....</b>	<b>45</b>
2.5	ESTADO DA ARTE.....	46
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
3.1	MATERIAIS.....	47
<b>3.1.1</b>	<b>Policarbonato Makrolon AL2447 550396.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Argila sódica natural – Nanolite.....</b>	<b>48</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Argila organofílica - Cloisite 15A.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Cloreto de Metileno (Diclorometano) P. A. ACS.....</b>	<b>49</b>
3.2	MÉTODOS.....	50
<b>3.2.1</b>	<b>Produção dos nanocompósitos de policarbonato-argila.....</b>	<b>50</b>
3.2.1.1	Moagem.....	52
3.2.1.2	Secagem da matéria prima e injeção dos corpos de prova.....	53
<b>3.2.2</b>	<b>Produção dos filmes de policarbonato homopolímero e dos</b>	

	<b>nanocompósitos de policarbonato / argila.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Caracterização dos nanocompósitos de policarbonato-argila.....</b>	<b>56</b>
3.2.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
3.2.3.1.1	<i>Preparação do corpo de prova.....</i>	59
3.2.3.2	Caracterização da massa molar através da equação de Mark-Houwink-Sakurada.....	60
3.2.3.3	Análise Térmica.....	62
3.2.3.3.1	<i>Análise Térmica Diferencial (DTA).....</i>	62
3.2.3.3.2	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....</i>	64
3.2.3.4	Índice de Fluidéz (IF).....	67
3.2.3.5	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	68
3.2.3.6	Difração de Raios-X (DRX).....	69
3.2.3.7	Resistência Química pelo cálculo da Energia Livre de Superfície (ELS).....	71
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>75</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	75
4.1.1	<b>Identificação da presença das partículas de argila na matriz polimérica através da análise por MEV.....</b>	<b>75</b>
4.1.2	<b>Caracterização do nanocompósito através da análise por Difração de Raios-X (DRX).....</b>	<b>76</b>
4.1.3	<b>Análise da processabilidade pelo Índice de Fluidéz (IF).....</b>	<b>79</b>
4.1.4	<b>Estudo da condição de degradação e da possível formação de fases cristalinas pela Análise Térmica Diferencial (DTA).....</b>	<b>79</b>
4.1.5	<b>Análise da Tg pelo estudo da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....</b>	<b>84</b>
4.1.6	<b>Cálculo da massa molar através da equação de Mark-Houwink-Sakurada.....</b>	<b>92</b>
4.1.7	<b>Caracterização química dos nanocompósitos através da análise de FTIR.....</b>	<b>93</b>
4.2	<b>ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA PELO CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE.....</b>	<b>98</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>101</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>108</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O policarbonato, material polimérico amorfo de elevada resistência mecânica e alta massa molecular, é um dos três plásticos de engenharia comercialmente mais importantes utilizados na atualidade (também podem ser considerados o terpolímero acrilonitrila butadieno estireno, ou ABS, e as poliamidas), para aplicações principalmente no mercado automotivo (HARADA; WIEBECK, 2005).

Trata-se de um material multifuncional com transparência semelhante a do vidro, quando em estado natural, com a vantagem de possuir menos da metade da densidade (1,2 kg/m<sup>3</sup>) e elevada resistência ao impacto. Uma chapa de 3,2 mm de um policarbonato comercial, por exemplo, resiste ao impacto de uma bala de revólver calibre 22. O policarbonato reúne em suas características importantes propriedades de materiais cerâmicos e materiais metálicos, somadas à facilidade de processamento e a leveza dos materiais poliméricos termoplásticos. Dentre as principais propriedades, podemos destacar:

1. Óticas: alta transparência, elevada transmitância da luz, índice de refração próximo ao do vidro comum;
2. Mecânicas: resistência à tração, resistência ao impacto, baixa contração linear;
3. Químicas: melhor resistência à hidrólise que os poliésteres convencionais, boa resistência a ácidos minerais, alcoóis, hidrocarbonetos alifáticos, detergentes e agentes de limpeza, graxas e óleos, óleos e graxas de silicone (BAYER, 2013).

Embora possua excelentes características, o policarbonato ainda é pouco aproveitado na concepção de peças do mercado automotivo por possuir resistência química limitada a solventes orgânicos específicos. Além disso, com a visão de que o policarbonato é um material caro, as empresas optam por utilizar materiais de custo inferior como: metais injetados, poliamidas, poli metacrilato de metila (PMMA), vidros, polímeros termofixos, entre outros. Materiais que possuem sua importância e suas características interessantes, mas que em muitos casos não apresentam relação custo-benefício tão boa quanto a do policarbonato (quando possível tecnicamente). As principais vantagens comerciais do policarbonato frente aos demais materiais supra citados são: leveza, beleza, transparência, resistência mecânica e a intempéries, qualidade de acabamento, simplicidade de processamento e o mais importante, durabilidade. Peças automotivas, médicas, arquitetônicas, por exemplo, duram mais se

fabricadas de policarbonato, quando comparadas a peças semelhantes produzidas com outros polímeros (BAYER, 2013).

O policarbonato comercial possui pontos fracos que ainda não são possíveis de obter melhoria sem que algumas de suas principais características mais apreciadas sejam afetadas, como por exemplo, sua baixa resistência a riscos (um aditivo anti risco incorporado à formulação do PC diminui sua transparência tornando-o opaco), e sua limitada resistência química a aminas (que provocam cristalização superficial), ésteres (que causam severa cristalização e agem como solventes parciais), hidrocarbonetos halogenados (solventes), cetonas (provocam cristalização e microtrincas) e hidrocarbonetos aromáticos (provocam microtrincas e são solventes parciais) (BAYER, 2013).

O estudo descrito ao longo desta dissertação considerou a variação da resistência química como resultado da interação entre um policarbonato de fluidez 20 g/10min e duas cargas distintas, ambas formadas de partículas nanométricas, em diferentes concentrações (0,1%, 0,5% e 1%): a argila sódica natural, de nome comercial Nanolite da BFClay, e a argila organofílica, de nome comercial Cloisite 15A da Southern Clay Products, ambas do grupo das montmorilonitas (esmectitas).

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar nanocompósitos de policarbonato quando da adição de argila sódica natural e argila organofílica ao policarbonato homopolímero, quanto à sua resistência química nas concentrações 0,1%, 0,5% e 1,0%.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Estudar as variações nas propriedades químicas dos nanocompósitos de PC obtidos em relação ao PC homopolímero puro, por meio de ensaios laboratoriais.

## 1.3 JUSTIFICATIVA

A necessidade de melhorar a resistência química (principalmente a hidrólise), mantendo-se as principais propriedades e, se possível, a constituição química do policarbonato (BAYER, 2013).

A abundância do mineral montmorilonita nos principais países da América do Sul, Brasil e Argentina, que possuem grandes reservas do material. A facilidade de obtenção e de processamento da argila são vantagens que devem ser consideradas, assim como o resultado obtido da interação entre o PC e as argilas (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015).

A capacidade da esmectita em tornar-se hidrofóbica quando dispersa em uma matriz polimérica, diminuindo assim a característica higroscópica do policarbonato (GOMES ET AL, 2013).

A tendência mundial no uso de compósitos nanométricos para aplicações importantes do dia-a-dia como peças automotivas, utensílios domésticos, equipamentos médicos, elétricos e eletrônicos, etc (SAE BRASIL, 2014).

#### 1.4 METODOLOGIA

Nanocompósitos de policarbonato com argila sódica natural e policarbonato com argila organofílica foram obtidos misturando-se mecanicamente o polímero base com 0,1%, 0,5% e 1,0% de cada uma das argilas. Filmes dos nanocompósitos foram obtidos solubilizando-se as diferentes misturas em cloreto de metileno.

Experimentalmente os nanocompósitos de policarbonato foram estudados por meio de: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), cálculo da massa molar através da equação de Mark-Houwink-Sakurada, Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Índice de Fluidez (IF), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Resistência Química através do cálculo da Energia Superficial Livre (SFE).



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o tema abordado neste trabalho.

### 2.1 POLÍMEROS

A palavra polímero nos remete a pensar de forma simplista em produtos feitos de plásticos rígidos, na maioria dos casos os que estão presentes em nossas vidas no dia-a-dia como por exemplo brinquedos infantis, utensílios domésticos, equipamentos eletrônicos, sistemas elétricos, peças de automóveis, etc.

Contudo, o sentido de polímero vai além da simples definição de plástico. A junção das palavras gregas POLI (muitos) e MERO (unidade), nos remete a uma gama muito superior de materiais presentes em nosso dia-a-dia.

Pode-se dizer que a palavra polímero designa uma classe de materiais formados por muitas unidades de cadeias carbônicas específicas repetidas inúmeras vezes.

Podemos dividir os polímeros em duas classes majoritárias: os polímeros naturais, como por exemplo as proteínas, a lã, a seda, e as fibras vegetais e os polímeros sintéticos, neste caso os plásticos como os conhecemos.

Embora cada plástico possua características peculiares na forma de obtenção, analisando de forma simplificada a produção comercial, podemos dizer que do petróleo ao polímero temos as operações unitárias de destilação, reação química, obtenção dos monômeros e conseqüente produção das macromoléculas dos diferentes tipos de plásticos denominadas reações de polimerização (CANEVAROLO, 2004).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com as características peculiares de seus monômeros, o que os diferencia uns dos outros, de sua massa molar e do tipo de cadeia polimérica, que podem ser lineares, ramificadas ou reticuladas.

Cada um destes tipos diferentes de cadeias é preponderante para a determinação de algumas das características físicas do polímero final. A fim de determinar o tipo de polímero ao qual o trabalho se refere, as definições dos tipos de polímeros possíveis de obter são:

- a) Termoplásticos: possuem em sua maioria cadeias lineares ou levemente ramificadas o que proporciona a condição de poderem ser fundidos através

do aumento da energia térmica aplicada. São dimensionalmente estáveis até a temperatura de amolecimento VICAT (faixa de temperatura onde o material inicia a transição do estado sólido para o estado fundido) e pelo fato de a polimerização já ter ocorrido anteriormente ao processo de produção das peças, este tipo de polímero pode ser reciclado e reutilizado infinitas vezes (com a ressalva de que ocorrerá perda de propriedades mecânicas e físicas a cada nova fusão do material, fazendo-o comercialmente inapto após alguns ciclos de reciclagem). As aplicações são diversas e estão presentes em todos os mercados conhecidos atualmente como por exemplo Médico, Automotivo, Eletrônico, Elétrico, Produtos de Consumo, Construção (CANEVAROLO, 2004).

- b) Termofixos: por possuírem cadeias reticuladas não têm temperatura de fusão ou temperatura de amolecimento. São dimensionalmente estáveis até o ponto de decomposição térmica e a polimerização deste tipo de material ocorre dentro do molde. Por este motivo, é conhecido popularmente por “resina de fundição”. Aplicações típicas: espumas, laca, refletores de faróis automotivos antigos (CANEVAROLO, 2004).

Os polímeros termoplásticos em especial podem ser classificados quanto ao tipo de cadeia (lineares ou ramificadas), quanto à estrutura química (polímeros de cadeia carbônica ou polímeros de cadeia heterogênea), quanto ao método de obtenção (adição ou condensação) e quanto ao desempenho mecânico (convencionais ou *commodities*, especiais, de engenharia, de engenharia especiais). O tipo de cadeia dos polímeros, por exemplo, determina seu grau de cristalinidade. A cristalinidade em polímeros ocorre pelo empacotamento (arranjos atômicos ordenados) de cadeias moleculares, e não de átomos ou íons como no caso de metais e cerâmicas. Por exemplo, a figura 1 mostra um esquema de cadeia polimérica de policarbonato, com arranjo molecular complexo e desordenado, chamado de estrutura amorfa. A figura 2 exemplifica um esquema de cadeia polimérica termoplástica semicristalina onde pequenas regiões com arranjo molecular ordenado estão presentes. As regiões onde se observam arranjos moleculares ordenados são também conhecidas por cadeias dobradas (CALLISTER, 1991).

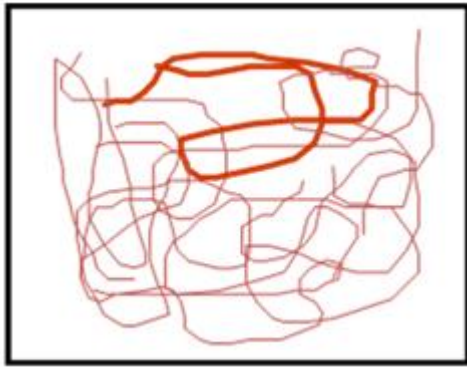


Figura 1 - Esquema de cadeia polimérica amorfa  
(Fonte: Bayer MaterialScience, 2012)

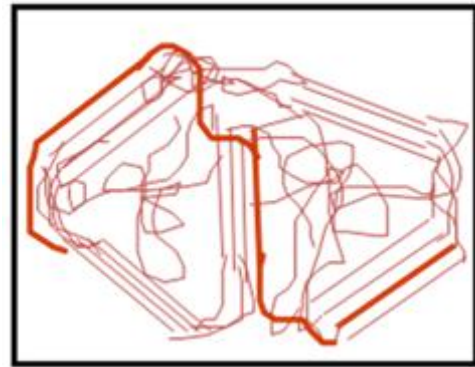


Figura 2 - Esquema de cadeia polimérica semicristalina (Fonte: Bayer MaterialScience, 2012)

Os materiais poliméricos têm grande importância para a sociedade desde muito antes do início dos registros em livros, mesmo que sem conhecimento técnico deste fato, através da utilização dos polímeros naturais. Contudo, no início dos anos 30 a Ciência dos Polímeros como a conhecemos atualmente começou a ser desenhada pelo cientista W. H. Carothers (HARADA; WIEBECK, 2005).

Polímeros são materiais de importantes para a sociedade por serem leves, difíceis de quebrar, duráveis, em alguns casos recicláveis, fáceis de moldar em formas complexas, versáteis, isolantes térmicos e elétricos ou condutores.

Dentre os principais tipos de plásticos, podemos nomear:

- a) Polietileno (PE) (commodity / semicristalino). Material de superfície cerosa, flexível e resistente. Como pontos positivos possui baixa absorção de água e boa resistência química. Como ponto negativo possui a característica de ser altamente inflamável. É um material fácil de processar, porém de difícil aditivação avançada (como por exemplo promotores de aderência e pintura). Usado para fabricação de filmes (p. ex. de embalagens), recipientes para uso doméstico, recipientes para armazenagem e descarte de resíduos, dentre outras peças fabricadas através da moldagem por injeção. O polietileno possui diferentes tipos de propriedades que alternam de acordo com a ramificação das cadeias:
  - a. PEAD: polietileno de alta densidade. Poucas e curtas ramificações, alta densidade molecular e altamente cristalino.
  - b. PEBDL: polietileno linear de baixa densidade. Muitas e curtas ramificações, baixa densidade molecular e levemente cristalino.
  - c. PEBD: polietileno de baixa densidade. Muitas, longas e complexas

ramificações, baixa densidade e levemente cristalino (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).

- b) Polipropileno (PP) (commodity / semicristalino). Material versátil, com boa resistência química, altamente inflamável, rígido e mecanicamente resistente. Usado na fabricação de carcaças de equipamentos eletroeletrônicos, peças para malas de viagem, fios e cabos, painéis de instrumentos, para choques de carros (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).
- c) Policloreto de Vinila (PVC) (commodity / amorfo). Rígido ou flexível dependendo dos aditivos utilizados. Possui boa resistência química e pode ser considerado o único material naturalmente V0 segundo a norma UL-94 (também chamado popularmente de auto extingüível). Embora seja um material excelente e largamente utilizado em aplicações como tubos de água residenciais, esquadrias, isolamento, revestimento, solas de sapato, o PVC possui alguns pontos fracos como a facilidade de migração superficial do aditivo ftalato utilizado como plastificante e a emissão de gases corrosivos (HCl) na queima (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).
- d) Poliestireno (PS) (commodity / amorfo). Material duro, rígido, características que conferem maior fragilidade ao poliestireno. Transparente como o vidro, altamente inflamável, tem resistência química limitada e se torna mais resistente quando adicionado de borracha (caso do PSAI (poliestireno de alto impacto) e do ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno). Utilizado na fabricação de embalagens de iogurte, caixas de CD, embalagens (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).
- e) Polietileno Tereftalato (PET) (plástico de engenharia / semicristalino). Embora possua alta transparência quando submetido à produção de garrafas e vasilhames de bebidas, o PET é um polímero semicristalino. Além disso possui rigidez e resistência mecânica elevada. Trata-se de um material altamente inflamável, e resistente a produtos químicos agressivos a outros plásticos. É um material versátil, podendo ser utilizado na produção de fibras e por este motivo é largamente utilizado na indústria têxtil (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).
- f) Polibutileno Tereftalato (PBT) (plástico de engenharia / semicristalino).

Rígido, transparente e menos resistente mecanicamente que o PET. Possui excelentes propriedades elétricas em ampla gama de temperaturas, porém, possui limitada resistência térmica e à luz. Utilizado na fabricação de racks de automóveis, painéis de controle, refletores de faróis e cabos de fibra ótica (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).

- g) Poliamidas (PA) (plástico de engenharia / semicristalino). Material opaco e altamente resistente a altas temperaturas. Por sua complexidade de subprodutos, será tratado de forma genérica neste tópico. A ampla gama de tipos de poliamida disponíveis comercialmente no mercado, são classificados de acordo com o método de obtenção de cada tipo e de acordo com a quantidade de carbonos presentes nos monômeros utilizados na fabricação. Em geral é um material forte, resistente mecanicamente e rígido, altamente inflamável e com uma das melhores resistências químicas conhecidas entre os plásticos de engenharia. Pode ser utilizado na fabricação de fibras têxteis, componentes técnicos especializados, na indústria automotiva (em regiões muito próximas ao motor, por exemplo) (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).
- h) ABS (Terpolímero de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) (plástico de engenharia / amorfo). Material duro e rígido, com boa resistência ao impacto mesmo a baixas temperaturas, bom isolante elétrico e baixa taxa de absorção de água. Notoriamente conhecido como o melhor material para ser utilizado em processos de metalização (também conhecido como *electroplating*). Torna-se um material V0 segundo a norma UL-94 quando adicionado de compostos de bromo. Material opaco e pouco resistente ao calor e ao intemperismo. Comumente utilizado a fabricação de carcaças de equipamentos profissionais e domésticos, recipientes para comida, tubos, indústria automotiva: acessórios externos, espelhos retrovisores, grades do radiador (BAYER MATERIALSCIENCE, 2012).

Segundo informações coletadas pela Bayer AG em 2011, a produção global de termoplásticos, exceto o policarbonato, foi de 120,6 milhões de toneladas. A figura 3 exibe os valores distribuídos entre os plásticos considerados na pesquisa.

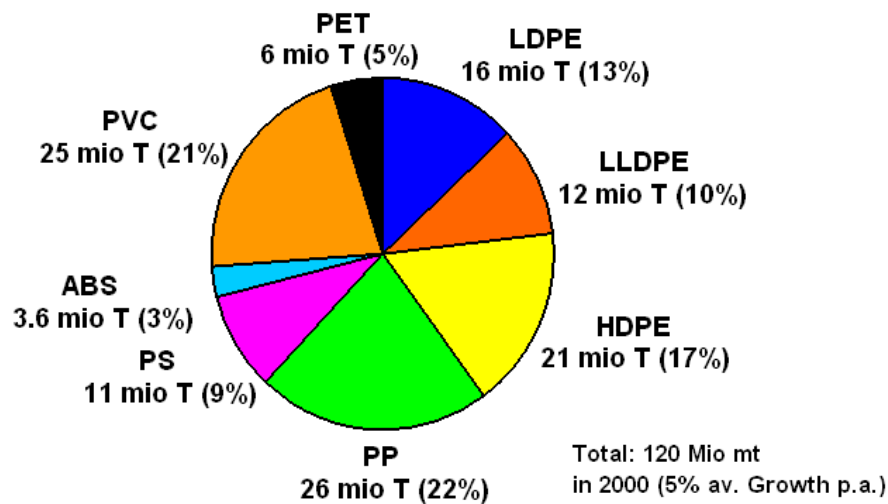


Figura 3 - Produção global de termoplásticos, ano base 2011. (Fonte: Bayer MaterialScience, 2012)

### 2.1.1 Policarbonatos

O policarbonato comercial é um polímero termoplástico de cadeia heterogênea, amorfo, com ligação característica carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ), normalmente aromático com cadeias lineares (CANEVAROLO, 2004).

Experimentalmente, quando combinados compostos polihidroxilados e derivados de ácido carbônico (no caso de policarbonatos comerciais o bisfenol A e o fosgênio), uma série de polímeros com grupo lateral carbonato são formados (SIMIELLI; SANTOS, 2011).

Registros apontam que em 1930 os químicos W. H. Carothers e F. J. Natta desenvolveram em laboratório diversos tipos de policarbonatos alifáticos sem interesse comercial dados o baixo ponto de fusão e a alta suscetibilidade à hidrólise (SIMIELLI; SANTOS, 2011).

A descoberta e o sucesso da fibra de poli (tereftalato) de etileno (PET) pelos químicos John Rex e J. T Dickinson incentivou os cientistas da Bayer MaterialScience na Alemanha a iniciar a pesquisa de outros polímeros com núcleos aromáticos em sua cadeia principal (HARADA; WIEBECK, 2005).

O Dr. Hermann Schnell e sua equipe demonstraram em 1953 que através da reação de policondensação do composto di-hidroxi bisfenol A com fosgênio (ou derivados de ácido carbônico), polímeros (nomeados posteriormente como policarbonatos) poderiam ser obtidos com propriedades superiores aos dos plásticos existentes à época. A figura 4

apresenta a reação química teórica de obtenção do policarbonato idealizada pelo Dr. Hermann Schnell (BAYER, 2003).

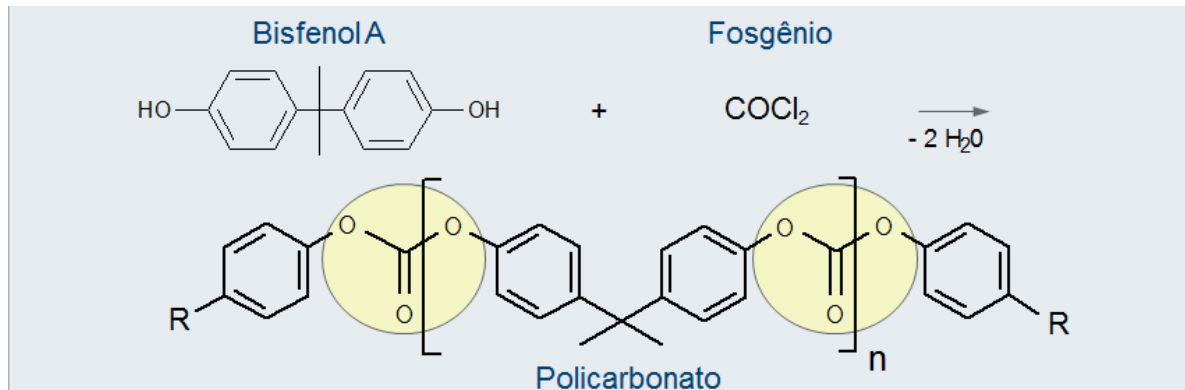


Figura 4 - Reação química teórica de obtenção do policarbonato. Fonte: Bayer AG, 2013.

Ainda de acordo com a mesma publicação, de 1954 a 1958 o Dr. Hermann Schnell e seus colegas perceberam a importância de sua descoberta e passaram a concentrar seu trabalho no desenvolvimento de métodos alternativos de síntese e análise de policarbonatos obtidos a partir de outros compostos di-hidroxi (BAYER, 2003).

Imediatamente após os testes pioneiros em Maio de 1953, Schnell e seus colegas iniciaram o processo de patente de sua mais recente invenção. O requerimento de patente datado de 14 de Outubro de 1953 dizia: “Verificou-se que policarbonatos solúveis, fundíveis, cristalizáveis e estiráveis podem ser produzidos a partir de fenóis bivalentes do tipo 4,4 – dioxidifenilmetano com fosgênio” (BAYER, 2003).

O requerimento de patente nº F 13040 (anexo 1) foi submetido em 16 de Outubro de 1953. Em 1958 a primeira planta de produção de policarbonato através da transesterificação de Bisfenol A com ácido carbônico (processo MELT) foi instalada na cidade de Uerdingen – Krefeld, Alemanha. O nome comercial associado a este material foi definido: MAKROLON® (BAYER, 2003).

A patente para o “Processo de Produção de Termoplásticos” (Anexo 2) foi conferida pelo Escritório Alemão de Patentes sob o número 971.790 em 26 de Março de 1959. Desde então a produção e os métodos de processamento são continuamente otimizados. Fábricas são instaladas ao redor do mundo para diminuir as distâncias e viabilizar comercialmente a utilização do policarbonato em aplicações cotidianas (BAYER, 2003).

Paralelamente às pesquisas que ocorriam na Alemanha, a norte-americana *GE*

*Plastics* buscava o desenvolvimento de uma resina termofixa que possuísse boa estabilidade térmica e boa resistência à hidrólise. Após muito estudo e testes a equipe da *GE Plastics* (atualmente Sabic) obteve um subproduto do monômero bisfenol A: o policarbonato. O nome comercial associado a este material foi definido: LEXAN<sup>®</sup> (SIMIELLI; SANTOS, 2011).

O ano de 1958 foi essencial para a consolidação do policarbonato como polímero factível e comercial. Este foi o ano em que os policarbonatos de bisfenol A eram estudados e desenvolvidos simultaneamente na Alemanha, através da Bayer, e nos Estados Unidos, através da *GE Plastics*.

O ano de 1953 foi, portanto, grandioso para as descobertas e invenções de plásticos. Ano este que foi coroado pela atribuição do Prêmio Nobel de Química a Hermann Staudinger, mentor de Hermann Schnell, em reconhecimento à descoberta da química macromolecular (BAYER AG, 2003).

O policarbonato é um polímero sintético de cadeia heterogênea considerado um termoplástico de engenharia, sendo normalmente aromático com cadeias lineares. Trata-se de um material transparente como o vidro com transmitância da luz em torno de 88% a 91% a 2 mm de espessura dependendo da especificação, resistente a impacto: 60 a 90 kJ/m<sup>2</sup> em teste de impacto IZOD a 3,2 mm de espessura com entalhe e a 23°C, resistente a distorção térmica: T<sub>g</sub> ~ 150°C e temperatura de amolecimento Vicat ~ 145°C, resistente a chama segundo a norma UL grau V0 e teste de fio incandescente ou *glow wire test* (GWT) > 850°C, temperatura de trabalho variando de -40°C a 120°C e capaz de formar blendas (BAYER AG, 2003).

A figura 5 exibe a pirâmide dos termoplásticos sem a subdivisão de materiais amorfos e semicristalinos. Os retângulos vermelhos identificam os tipos comerciais de policarbonatos e blendas.

Vale a ressalva de que esta figura é apenas ilustrativa, tendo em vista que o objeto de estudo desta dissertação é o policarbonato homopolímero (PC).



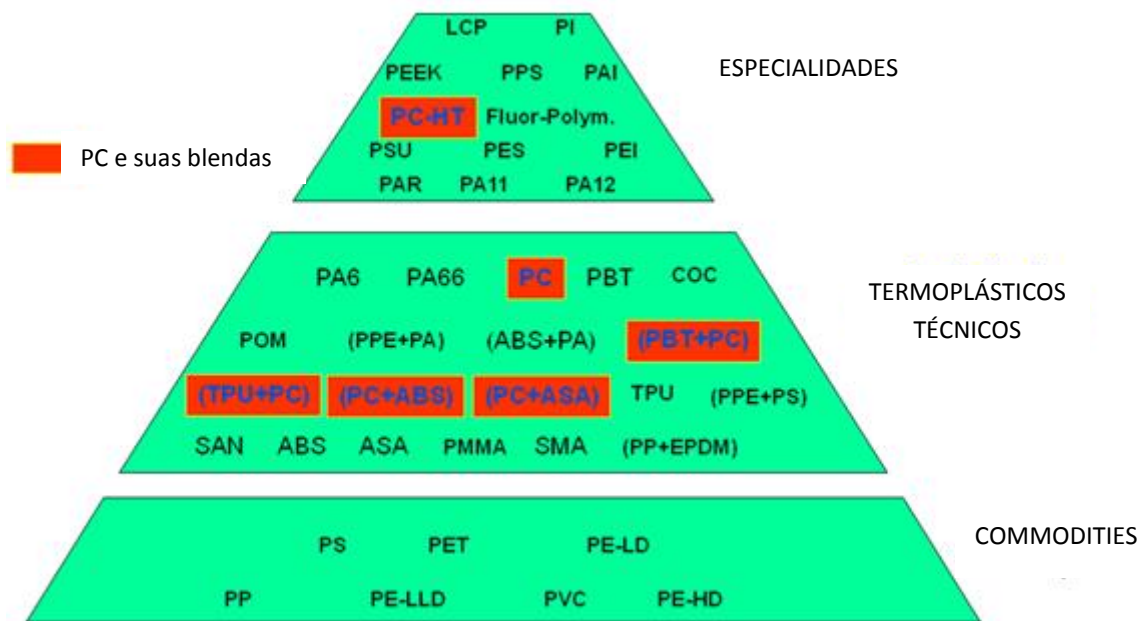


Figura 5 - Policarbonatos e suas possíveis blends: identificação da família de plásticos às quais pertencem.  
Fonte: Bayer AG, 2011.

Embora esteja próximo de ser um material polimérico perfeito, o policarbonato possui limitações no que concerne a resistência química a determinadas substâncias que o fazem inchar, como por exemplo: acetona, benzeno, tetracloreto de carbono, acetato de etila, cloreto de etileno, e substâncias que podem levar o policarbonato a dissolver por completo como por exemplo: clorofórmio, dimetil formamida, dioxano, cloreto de metileno, entre outros (BAYER AG, 2003).

O policarbonato teve, a partir de 1994, um grande crescimento devido ao aumento nas vendas de discos *Compact Disc* (CD) em substituição aos originais de “vinil” (CANEVAROLO, 2004).

A demanda por policarbonato na América Latina (América do Sul e América Central) gira em torno de 53.000.000 kg/ano, sendo que deste volume 30.000.000 kg/ano são consumidos no Brasil.

A subdivisão da demanda de policarbonato por mercado está descrita na tabela 1.

Tabela 1 - Demanda de policarbonato por mercado na América Latina e no Brasil

<i>Mercado</i>	<i>% em Volume América Latina</i>	<i>% em Volume Brasil</i>
ODS – CD, DVD e Blu-ray	28,16%	31,71%
Automotivo	20,40%	35,52%
Construção – chapas de policarbonato	17,30%	3,40%
Produtos de consumo	11,38%	3,99%
Elétrico	9,58%	12,30%
Distribuição	7,11%	4,05%
Eletrônico	4,47%	7,85%
Médico	1,57%	1,18%
Linha Branca	0,03%	-%

Os policarbonatos comercialmente importantes compreendem a faixa de massa molar de 20.000 g/mol (menor resistência química e menor resistência mecânica) até 32.000 g/mol (maior resistência química e maior resistência mecânica), conforme mostra o Gráfico 1. O gráfico 2 correlaciona o aumento da resistência química com o aumento da massa molar (BAYER AG, 2003).

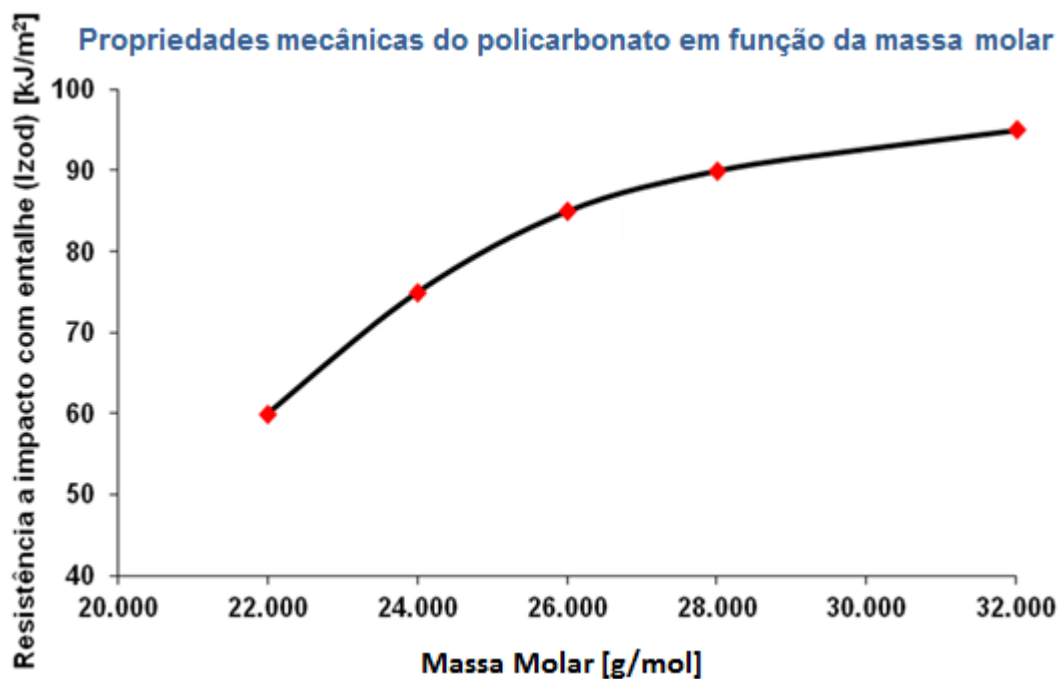


Gráfico 1 - Propriedades mecânicas do policarbonato em função da massa molar. Fonte: Bayer AG, 2012.

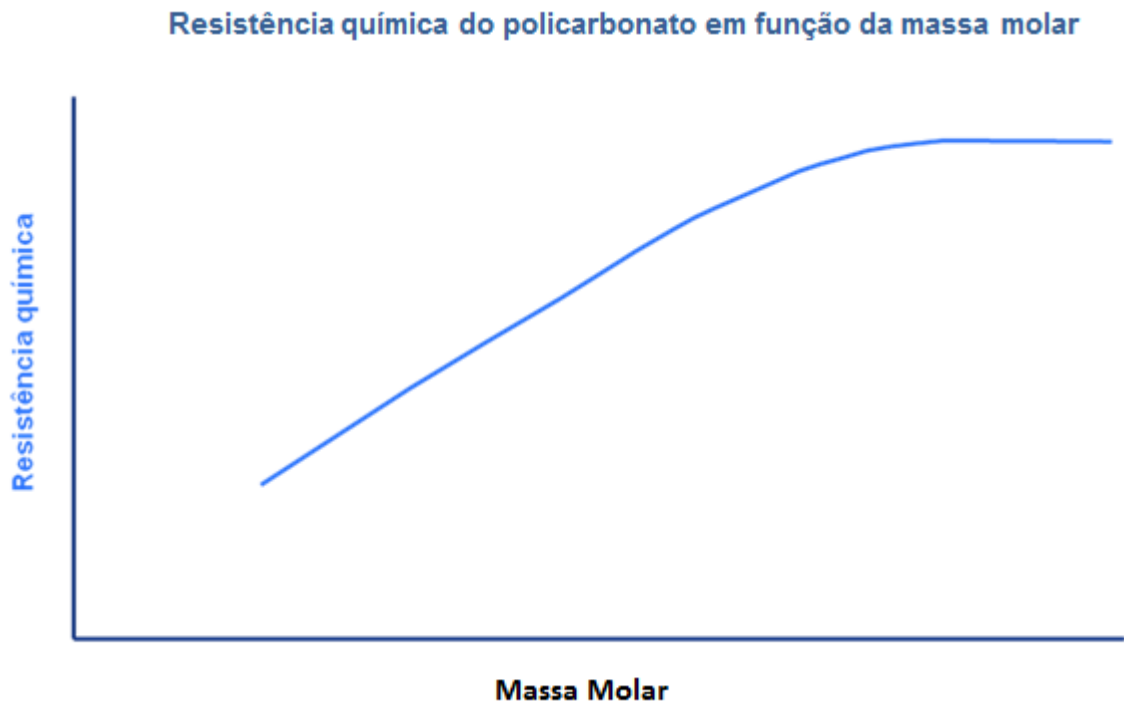


Gráfico 2 - Resistência química do policarbonato em função da massa molar. Fonte: Bayer AG, 2012.

#### 2.1.1.1 Obtenção do policarbonato

Os policarbonatos são poliésteres com características peculiares associadas ao grupo funcional carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Pode ser obtido através da transesterificação do bisfenol A a partir de dois processos distintos: policondensação interfacial (gerando a obtenção do policarbonato em solução) e o processo MELT (BAYER, 2012).

Contudo, antes de iniciar a revisão bibliográfica de ambos os processos é importante definir as matérias primas envolvidas na obtenção do policarbonato. O fosgênio e o bisfenol A.

O fosgênio ( $\text{COCl}_2$ ) é obtido através da reação entre o gás cloro e o monóxido de carbono sob a temperatura aproximada de  $200^\circ\text{C}$  (figura 6). O fosgênio é um gás a temperatura ambiente (dado seu ponto de ebulição em torno de  $8^\circ\text{C}$ ), tóxico e de odor irritante. (HARADA; WIEBECK, 2005)

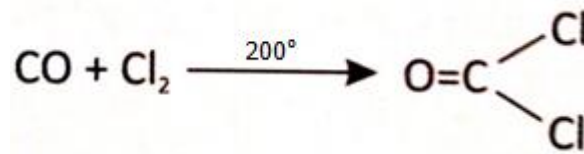


Figura 6 - Reação de obtenção do fosgênio. Fonte: Bayer MaterialScience

O bisfenol A, descoberto pelo russo A. P. Dianin em 1891, pode ser produzido pela condensação da Acetona (que confere o sufixo A ao nome do produto) com dois equivalentes de fenol em meio ácido, conforme demonstrado na figura 7 (HARADA; WIEBECK, 2005).

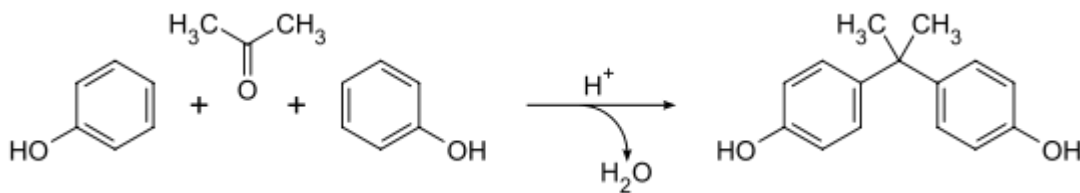


Figura 7 - Reação de obtenção do composto Bisfenol A através da condensação da acetona com dois equivalentes de fenol. Fonte: Bayer MaterialScience

Especialmente para a produção do policarbonato o bisfenol A deve possuir um elevado grau de pureza, com ponto de amolecimento entre 154°C e 157°C. Se a pureza do reagente for baixa, as consequências serão observadas no policarbonato produzido: propriedades físicas indesejadas e coloração amarelada (HARADA; WIEBECK, 2005).

#### 2.1.1.1.1 O processo de policondensação interfacial (policarbonato em solução)

Em 1956 o processo de policondensação interfacial foi utilizado na produção do policarbonato de bisfenol A utilizando um modificador de reação chamado p-butilfenol terciário (PTBP em inglês, demonstrado graficamente na figura 8), pequenas quantidades de agente emulsificante em solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH). A solução reagiu à temperatura ambiente na presença de cloreto de metileno com aproximadamente 20% de excesso de fosgênio (HARADA; WIEBECK, 2005).

Os policarbonatos de baixa massa molar dissolvidos na fase orgânica continham predominantemente grupos terminais clorocarbonato. Posteriormente a fase aquosa foi isolada e o polímero obtido foi lavado até que estivesse livre dos sais produzidos durante a reação. Após repouso, uma pasta em gel ainda contendo parte do solvente foi

obtida e cortada em um moinho, aquecida com água em uma caldeira e finalmente liberada do solvente (HARADA; WIEBECK, 2005).

O produto final obtido foi um pó branco que foi seco a vácuo à temperatura de aproximadamente 130°C. A planta piloto capaz de produzir cerca de 6 toneladas de policarbonato por mês foi iniciada em Maio de 1955 na cidade de Uerdingen, no distrito de Krefeld na Alemanha. O produto final obtido ainda possuía resquícios do grupo terminal clorocarbonato (excedentes da reação). A presença destes grupos terminais impede a processabilidade do policarbonato no estado fundido (HARADA; WIEBECK, 2005).

Muitos foram os aspectos que tornaram o processo de policondensação interfacial insatisfatório:

- a calandra utilizada na mistura do material não permitia a pós condensação adequada fazendo com que o produto final continuasse a apresentar resquícios dos grupos terminais clorocarbonato;
- o sal não era completamente eliminado após a lavagem do produto final;
- a condição semicristalina do produto final (característica conferida pela presença de pó de PC) conferia baixa qualidade ao material após fusão e resfriamento (esbranquiçamento e quantidade considerável de material não fundido);
- apesar de a aparelhagem utilizada ter grandes dimensões, a quantidade de policarbonato produzida era pequena. Isto dificultava extremamente a obtenção de escala de produção.

Atualmente o processo de policondensação interfacial somente é utilizado para a produção de policarbonatos especiais de elevada massa molar (acima de 75.000 g/mol) (HARADA; WIEBECK, 2005).

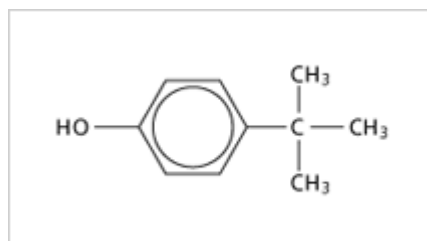


Figura 8 - Molécula de PTBP. Fonte: Plásticos de Engenharia - Tecnologia e Aplicações, Harada e Wiebeck, 2005.

O método atual empregado na obtenção dos policarbonatos comerciais é o processo chamado de “fosgenação direta”. Outro método empregado em menor escala é o de intercâmbio de ésteres (processo de fusão). A fosgenação direta (tratado neste trabalho

simplesmente por processo MELT) permite que o PC seja obtido em um intervalo mais amplo de massa molar. Este grande intervalo permite que o PC possua diferentes tipos de especificações que podem ser direcionados para diversas aplicações distintas. Após a polimerização e consequente obtenção do policarbonato, o solvente pode ser recuperado, tornando o processo econômica e ambientalmente sustentáveis (HARADA; WIEBECK, 2005).

#### 2.1.1.1.2 Processo de intercâmbio de ésteres

Neste processo, demonstrado na figura 9, basicamente ocorre do aquecimento do bisfenol A e o difenilcarbonato. A reação ocorre na faixa de temperatura entre 200°C e 300°C, pressão de 20 mmHg a 30 mmHg e meio alcalino, como por exemplo o hidróxido de sódio (NaOH). O polímero obtido é retirado do reator em atmosfera de gás inerte (HARADA; WIEBECK, 2005). A figura 9 apresenta a reação de obtenção do policarbonato através do intercâmbio de ésteres.

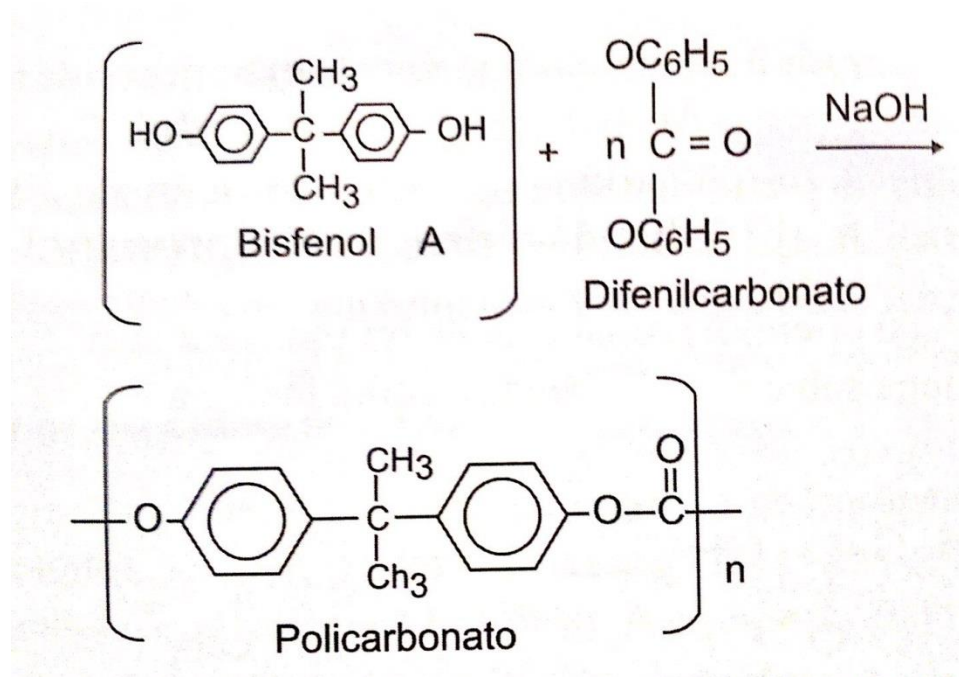


Figura 9 - Reação de obtenção do policarbonato através do intercâmbio de ésteres. Fonte: Plásticos de Engenharia - Tecnologia e Aplicações, Harada e Wiebeck, 2005.

### 2.1.1.1.3 Processo MELT (ou de fosgenação)

O processo MELT (popularmente conhecido como processo de fosgenação) é o processo mais utilizado na obtenção do policarbonato homopolímero desde a descoberta do termoplástico pelo dr. Hermann Schnell (BAYER, 2013).

O processo de fosgenação consiste da reação do bisfenol A com o fosgênio, borbulhado na solução aquosa do bisfenol A com hidróxido de sódio. O método consiste em manter o bisfenol A suspenso ou dissolvido em hidróxido de sódio, geralmente na presença de um solvente (como por exemplo o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [cloreto de metileno]). Dado interessante e importante sobre o cloreto de metileno: além de solubilizar o policarbonato, solubiliza o fosgênio e atua como catalisador da reação (HARADA; WIEBECK, 2005).

O elevado custo do cloreto de metileno faz com que seja necessário o uso de um solvente mais barato em processos industriais, como por exemplo o clorofórmio ou o 1, 1, 2, 2 tetracloroetano (que também solubilizam o policarbonato). A eficiência na lavagem do polímero não é alta e isso deve ser considerado na obtenção do PC. Um meio de fazer com que o polímero tenha um melhor rendimento na separação do solvente sem necessitar melhoria na lavagem do polímero pronto é a utilização de um não solvente, como o metanol por exemplo. O pó de policarbonato obtido é extrudado, adicionado de alguns aditivos quando necessário, e peletizado. A figura 10 e o anexo 4 exemplificam as etapas da reação desde a obtenção do fosgênio até a granulação do policarbonato (HARADA; WIEBECK, 2005).

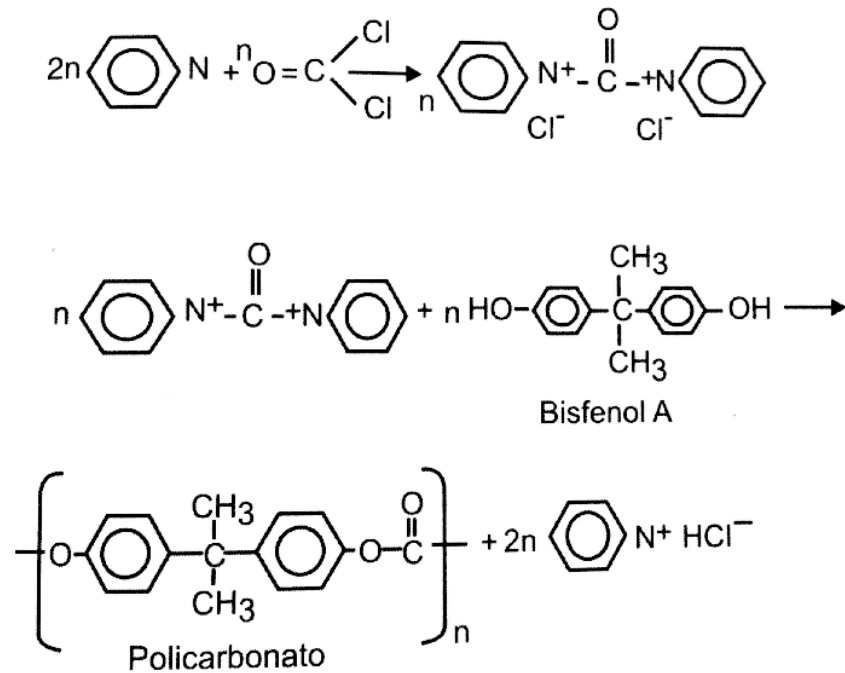


Figura 10 - Reação de obtenção do policarbonato pelo método de solução. Fonte: Wiebeck e Harada, pg. 113, 2005.

O método de policondensação interfacial consiste da mesma metodologia, contudo, com algumas diferenças sutis mudando basicamente o tipo de catalisador (amina terciária – NR<sub>3</sub>) utilizado. A figura 11 e o anexo 5 exemplificam as etapas da reação desde a obtenção do fosgênio até a granulação do policarbonato (HARADA; WIEBECK, 2005).



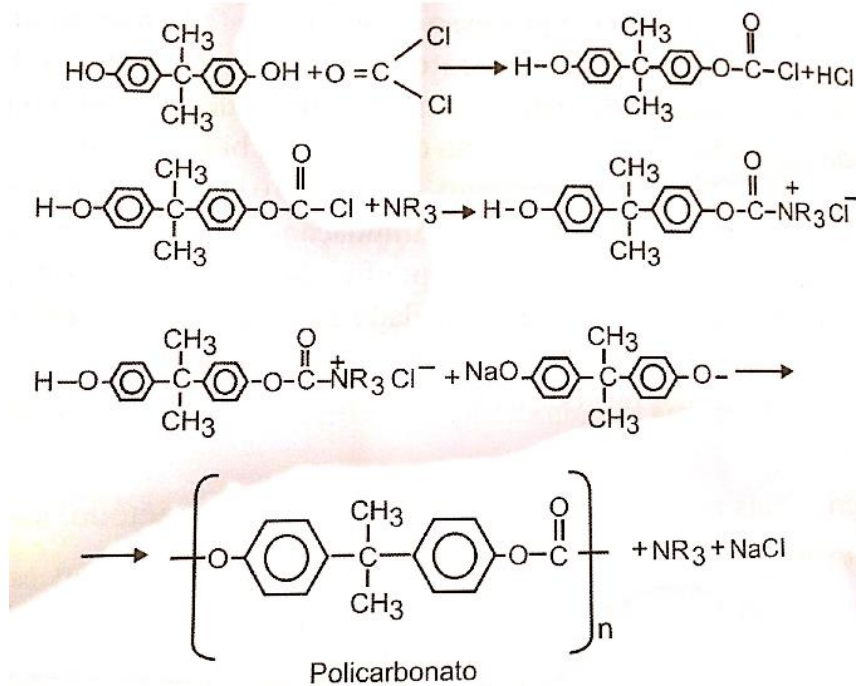


Figura 11 - Reação de obtenção do policarbonato através do método de policondensação interfacial. Fonte: Wiebeck e Harada, pg. 114, 2005.

#### 2.1.1.2 Resistência química do policarbonato

As propriedades químicas de um policarbonato correspondem às de um polímero amorfo levemente polar. O grupo funcional carbonato presente na cadeia é altamente suscetível à hidrólise. Por fazerem parte da cadeia principal do policarbonato, é através deste ponto que a degradação do polímero se inicia (HARADA; WIEBECK, 2005).

Algumas das prováveis consequências podem ser queda da massa molar do polímero (a massa molar do policarbonato é elevada devido ao tamanho de suas cadeias poliméricas), queda da resistência ao impacto, amarelamento, etc. Em alguns casos a degradação se dá em condições específicas: o policarbonato em contato com a água à temperatura ambiente é um material altamente resistente e largamente utilizado em utensílios domésticos como copos, jarras e, antigamente, em mamadeiras (aplicação da qual foi banido em 2011 por conta da utilização de bisfenol A como um dos monômeros primários). Absorve cerca de 0,19% de água (em imersão a taxa pode chegar a 0,36%) (TERENCE, 1996).

Contudo, quando submetido a um contato frequente com a água em temperaturas acima de 60°C o policarbonato pode sofrer hidrólise, degradando com maior facilidade. Nesta condição pode absorver até 0,58% de água (imerso). Vale a pena ressaltar que nenhuma das taxas de água absorvida informadas causam ao policarbonato alterações

dimensionais críticas. Em casos de necessidade de esterilização de peças fabricadas em PC em água ou vapor superaquecido a 120°C, o procedimento deve ser rápido (não é recomendado o uso contínuo de peças de PC em água quente). Quando tratamos de resistência química do policarbonato pensamos basicamente em ataques com solventes, ácidos e bases fortes mas a radiação ultravioleta é uma ameaça que deve ser considerada na seleção do material. Embora apresente boa resistência à radiação ultravioleta o policarbonato tem limitações no que concerne à manutenção da cor e das propriedades de acabamento superficial das peças moldadas. Em sua forma natural (homopolímero), é um material indicado para aplicações interiores e quando solicitado para aplicações exteriores se faz necessária a utilização de aditivos absorvedores UV, seja por incorporação ao polímero ou utilizado através de camada externa protetora (camada co-extrudada de absorvedor UV aplicado em veículo de PC) (BAYER, 2013).

Embora seja extremamente frágil à ação de solventes orgânicos, o PC é um material resistente a ácidos orgânicos e inorgânicos. A resistência química reduz exponencialmente após a ocorrência de microfissuras sob tensão na superfície, condição que aumenta gradativamente a porosidade do material e facilita o ataque químico.

Dentre os tipos de danos possíveis ao policarbonato em contato com determinada substância ou composto químico, pode-se destacar:

- a. Dissolução ou dilatação: componentes de baixa massa molar, aromáticos, halogenados e polares podem migrar para o interior da estrutura do policarbonato. O dano causado pode variar de uma superfície pegajosa até a completa dissolução do polímero.
- b. *Stress cracking* ou fratura por tensão: substâncias químicas variadas penetram em pequenas quantidades à superfície do policarbonato causando um gradiente de concentração capaz de fazer com que as forças de ligação intermoleculares sejam prejudicadas. Após a dilatação e a ocupação dos espaços entre as moléculas, as cadeias relaxam novamente, porém, sem condição de retornar ao seu estado original ocorrendo desta forma a fratura por tensionamento excessivo da cadeia polimérica. O *stress cracking* pode afetar a aparência das peças moldadas. O micro endentamento das fissuras causadas por este processo geram deterioração em um grande número de propriedades mecânicas, particularmente na resistência ao impacto, flexão e tração. O *stress cracking* é de fácil detecção em policarbonatos transparentes, contudo quase impossível de detectar em policarbonatos opacos, senão através de testes mecânicos.
- c. Degradação molecular: uma série de propriedades estão relacionadas ao comprimento

da cadeia molecular do policarbonato. Se o meio onde está inserido causa a redução da massa molar através de reações químicas, especialmente as propriedades de rigidez e resiliência serão afetadas. Como um éster de bisfenol A e ácido carbônico o policarbonato será gradualmente reduzido a estes dois componentes quando na presença de água a alta temperatura (hidrólise). Álcalis atuam como catalisadores durante a hidrólise. Álcoois e ácidos carboxílicos podem levar à degradação molecular através do intercâmbio de ésteres (um dos principais métodos utilizados na obtenção do polímero). Em alguns casos, aminas podem causar graves danos moleculares através da transaminação. Amônia e aminas de baixa massa molar, alifáticas, primárias e secundárias são particularmente agressivas na presença de traços de água. Aminas básicas e de alta massa molecular são menos críticas.

- d. Oxidação: o grande potencial de oxidação que pode ocorrer com alguns polímeros, como por exemplo a borracha natural e o polipropileno, é praticamente irrisório no policarbonato, portanto, este parâmetro não será objeto de estudo nesta dissertação (BAYER, 2013).

A figura 12 apresenta uma fotografia de um corpo de prova de policarbonato sem ataque químico. A figura 13 apresenta uma fotografia de corpos de prova de policarbonato com fissuras após ataque químico com glicerina. A figura 14 apresenta uma fotografia de corpos de prova de policarbonato com manchas após ataque químico com éter dietílico. A figura 15 apresenta uma fotografia de corpos de prova de policarbonato com inchamento após ataque químico com acetona.

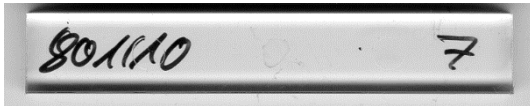


Figura 12 - Corpo de prova de PC sem ataque químico. Fonte: Bayer AG, 2011.



Figura 13 - Corpos de prova de PC com fissuras após ataque químico com glicerina. Fonte: Bayer AG, 2011.

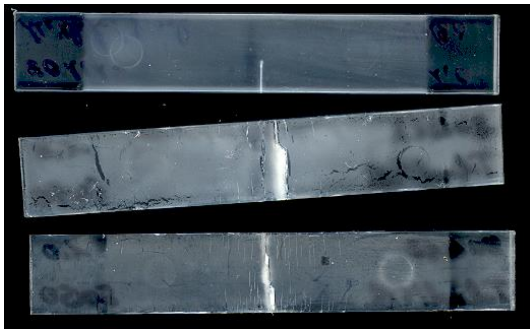


Figura 14 - Corpos de prova de PC com manchas após ataque químico com éter dietílico. Fonte: Bayer AG, 2011.

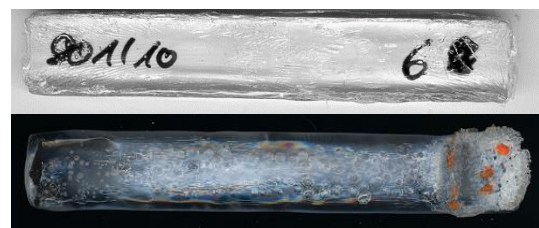


Figura 15 - Corpos de prova de PC com inchamento após ataque químico com acetona. Fonte: Bayer AG, 2011.

Se o meio onde serão utilizadas as peças acabadas for agressivo ao polímero, é essencial que estas sejam submetidas à forma correta de testes. As informações de compatibilidade obtidas através de testes de laboratório em corpos de prova, servem como excelente guia mas não podem ser determinantes na seleção do material. As diferentes condições de tensionamento das peças acabadas atuando em conjunto com as cargas externas podem levar a consideráveis diferenças nos resultados. Em casos como a presença de insertos metálicos ou parafusos em peças, por exemplo, é essencial que seja feito o teste prático: obrigatoriamente nas mesmas condições do meio onde permanecerá a peça durante sua vida útil. Mesmo em casos de contato com outros sólidos sabidamente compatíveis com o policarbonato é possível que ocorra degradação química. Um bom exemplo é o caso de sólidos que permitam a migração de agentes agressivos ao policarbonato, como o PVC plastificado utilizado no isolamento de terminais elétricos em automóveis. O PVC plastificado possui diotiloftalato, substância iniciadora de corrosão por stress cracking que pode danificar a estrutura molecular do policarbonato irreversivelmente. A fratura só ocorrerá, contudo, se o policarbonato em contato com o PVC plastificado sofrer cargas

externas cíclicas. Se a peça estiver livre de cargas, o *stress cracking* não ocorrerá (BAYER, 2013). A tabela 2 correlaciona a resistência química do policarbonato a diversos compostos e substâncias químicas em condições normais (dada pela relação de exposição em 6 dias a 23°C) e em condições extremas (dada pela relação de exposição em 6 dias a 50°C).

Tabela 2 - Resistência química do policarbonato a diversos compostos e substâncias químicas em condições normais e extremas. Fonte: A resistência química do Makrolon®, Bayer AG, 2013.

	6 dias / 23 °C	6 dias / 50 °C
Ácido acético aquoso a 10%	Compatível	Compatível
Acetona	Dilata	
Amônia aquosa a 0,1%	Não Compatível	
Nitrato de amônio aquoso neutro a 10%	Compatível	Não Compatível
Benzeno	Dilata	
Benzina (livre de hidrocarbonetos aromáticos)	Compatível	Compatível
Acetato de butila	Não Compatível	
Tetracloroeto de carbono	Dilata	
Clorofórmio	Dissolve	
Ácido cítrico aquoso a 10%	Compatível	
Dibutil ftalato	Não Compatível	
Éter dietílico	Não Compatível	
Dimetil formamida	Dissolve	
Dioctil ftalato (DOP)	Não Compatível	
Dioxano	Dissolve	
Etanol (puro)	Compatível	Compatível
Acetato de etila	Dilata	
Etilamina	Não Compatível	
Cloreto de etileno	Dilata	
Etileno glicol aquoso 1:1	Compatível	Compatível
Glicerina	Reage	
Hexano	Compatível	Compatível
Ácido hidro clorídrico aquoso a 10%	Compatível	Compatível
Peróxido de hidrogênio aquoso a 30%	Compatível	
Cloreto de ferro <sup>3+</sup> saturado em solução aquosa	Compatível	Compatível
Isooctano (2,2,4-trimetilpentano), puro	Compatível	Compatível (40°C)
Isopropanol (puro)	Compatível	
Metanol	Não Compatível	
Metil Etil Cetona	Dilata	
Metilamina	Reage	
Cloreto de metileno	Dissolve	

Ácido nítrico aquoso a 10%	Compatível	
n-propanol	Não Compatível (30°C)	
Ozônio a 1% no ar	Não Compatível	
Parafina, óleo parafínico, puro/livre de hidrocarbonetos aromáticos	Compatível	Compatível
Ácido fosfórico aquoso a 1%	Compatível	Não Compatível
Hidróxido de potássio aquoso a 1%	Não Compatível	
Propano	Compatível	Compatível
Óleo de silicone	Compatível	Compatível
Carbonato de sódio (soda) aquoso a 10%	Compatível	Não Compatível (70°C)
Cloreto de sódio, solução aquosa saturada	Compatível	Compatível
Hidróxido de sódio (soda cáustica) aquosa a 1%	Não Compatível	
Nitrato de sódio aquoso a 10%	Compatível	
Estireno	Não Compatível	
Ácido sulfúrico aquoso a 10%	Compatível	Compatível
Tetracloroetano	Dilata	
Tetracloroetileno	Não Compatível	
Tricloroetileno	Dilata	
Fosfato de tricresila	Não Compatível	
Trietileno glicol	Compatível	Compatível
Xileno	Dilata	

As ligações éster do policarbonato tendem a romper-se através de:

- hidrólise catalisada por ácidos e bases inorgânicos fortes, por exemplo: HCl concentrado,  $\text{HNO}_3 > 10\%$  e NaOH a 1%;
- Aminólise com amônia e amina, por exemplo: etilamina, piridina e amônia;
- Situações incomuns, mas relevantes, como por exemplo a presença de amina e compostos endurecedores em adesivos;

A maior parte dos problemas com a resistência química do policarbonato não está ligada diretamente a alteração química molecular do PC, mas na geração de *stress cracking* pelos agentes químicos citados (BAYER, 2013).

Como exemplo, as figuras 16 e 17 apresentam fotos detalhadas de uma falha por *stress cracking* em uma buzina automotiva. As figuras 18 e 19 apresentam detalhes de uma falha por *stress cracking* em uma capa de fusível automotivo. Em ambos os casos observa-se fratura frágil.



Figura 16 - Carcaça de buzina automotiva fabricada em PC Preto. Fonte: Bayer AG, 2013.



Figura 17 - Falha por *stress cracking*. Fonte: Bayer AG, 2013.

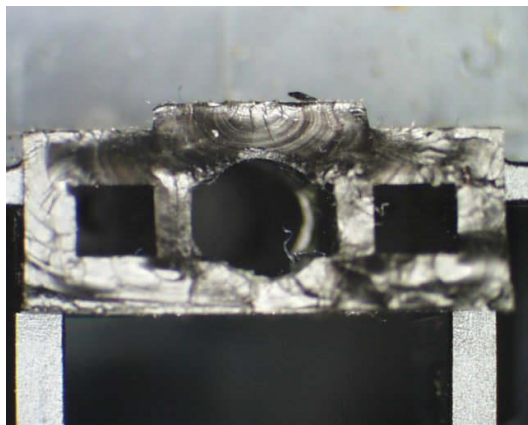


Figura 18 - Capa de fusível automotivo. Fonte: Bayer AG, 2013.

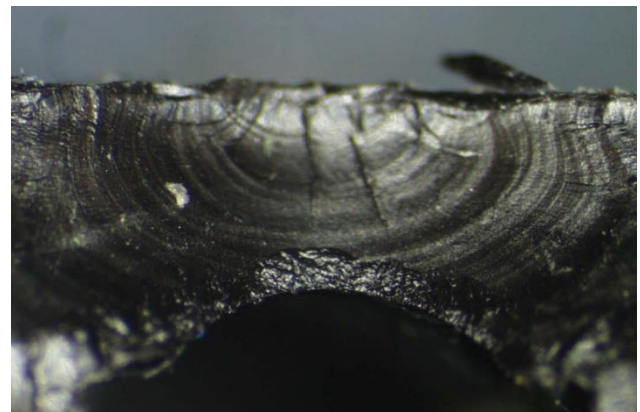


Figura 19 - Falha por *stress cracking*. Fonte: Bayer AG, 2013.

A resistência química de um sólido está diretamente relacionada à sua energia livre de superfície (ELS), a qual quantifica quão facilmente um líquido flui ou recobre a superfície deste. Por exemplo, é sabido que o polipropileno é um material mais resistente aos ataques químicos que o policarbonato. A energia livre de superfície do polipropileno é de 28 a 31 mJ/m<sup>2</sup> enquanto a do policarbonato é de 40 a 45 mJ/m<sup>2</sup>. Isto quer dizer que a superfície do policarbonato permite uma maximização da área de contato e das forças de atração entre o adesivo (neste caso o fluido em contato com a superfície) e a área de contato, facilitando assim o ataque químico prolongado. Pode-se dizer, então, que quão maior for a energia livre de superfície, menor será a resistência química de um determinado polímero (BAYER, 2011). A figura 20 mostra um esquema de interação entre um líquido e a superfície de um sólido, mostrando através do cálculo do ângulo de interação entre ambos a energia livre de superfície (ou ELS).

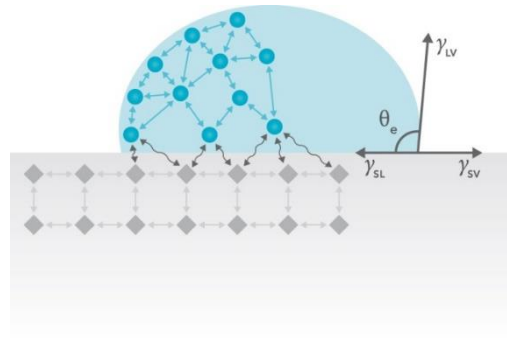


Figura 20 - Esquema da interação entre um líquido e um sólido através da Energia Livre de Superfície (ELS).  
Fonte: Bayer AG, 2011.

Atualmente a melhor forma encontrada para fabricar um material capaz de ser altamente resistente a impacto e resistente a ataques químicos foi produzir uma blenda de policarbonato com PET (polietileno tereftalato) ou PBT (polibutileno tereftalato). Além da excelente resistência química dos poliésteres, a inserção de ambos na blenda auxilia na ocupação dos espaços entre moléculas do PC, que possui um tempo de relaxação elevado. A principal desvantagem de ambas as blendas é tornar o material opaco. Além disto, apesar de ser um material resistente a impacto, a inserção dos poliésteres na blenda diminui significativamente a resistência inicial do PC (BAYER, 2011).

## 2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Antes de iniciar a discussão sobre a nanotecnologia, os nanocompósitos, as características peculiares e tecnologias que os cercam e definem, deve-se definir o que são compósitos poliméricos, os macroprecursores dos nanocompósitos.

O significado do substantivo compósito em material compósito, indica que este apresenta ou é formado por dois ou mais componentes, o que poderia levar à conclusão que todo material tendo dois ou mais materiais distintos ou fases poderia ser considerado um material compósito. Na verdade, para ser representativo da definição atual de compósito ou material compósito, envolvendo aplicações aeroespaciais, náuticas, automotivas entre outras, admite-se que as fases constituintes apresentam nítidas diferenças nas propriedades físicas e químicas, mostrando uma fase descontínua e uma fase contínua (MARINUCCI, 2011).

Por definição, os materiais compósitos são formados por dois ou mais materiais em fases distintas e identificáveis. Os compósitos poliméricos especificamente são o produto da composição entre dois ou mais componentes sendo um em fase contínua e o



outro em fase descontínua, onde a matriz principal (fase contínua) é constituída de um polímero. Nem sempre o intuito principal da inserção de um segundo material à composição de um primeiro seja a mudança nas características mecânicas, químicas ou físicas. Em alguns casos, as variações são inevitáveis – como a perda de resistência mecânica, por exemplo – porém, não controladas. Nestes casos, existe a prerrogativa da adição de um segundo componente à formula original apenas no intuito da redução significativa da quantidade de material nobre (ou o mais caro), neste caso, a matriz polimérica. Um exemplo clássico desta prática que pode ser citado é o polipropileno carregado com talco. É usual encontrar na indústria peças que possuam em sua composição 10%, 20%, 30% e em alguns casos, até 40% de talco (MARINUCCI, 2011).

Com o avanço da tecnologia, até esta relação talco/polipropileno tem sido objeto de estudos do ponto de vista de se tornar um reforço ao invés de uma mera carga para a redução do custo do material. As indústrias fabricantes de talco destinado a este fim tem se aperfeiçoado na moagem do material e entregue produtos cada vez mais refinados, fazendo com que as peças produzidas a partir destes materiais sejam mais resistentes mecanicamente e possam ser fabricadas em espessuras cada vez menores, em alguns casos com menor quantidade de carga que as usualmente utilizadas em compósitos poliméricos.

Esta tendência na miniaturização da carga no talco e do aumento da funcionalidade do material com quantidades cada vez menores de carga remete a uma discussão específica: a nanotecnologia.

O prefixo nano é derivado da palavra grega nános que significa anão. Na acepção moderna desta palavra, nano é um termo técnico usado em qualquer unidade de medida, significando um bilionésimo dessa unidade, por exemplo, um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro ( $1\text{nm} = 1/1.000.000.000\text{m}$ ) ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, empilhados de maneira a formar uma linha. A palavra tecnologia tem um significado comum, também derivada do grego (téchne = arte, ofício, prática + logos = conhecimento, estudo, ciência) que pode ser geralmente descrita como a aplicação do método científico com objetivos práticos e comerciais. Desta forma, nanotecnologia significa, de maneira geral, a habilidade de manipulação átomo por átomo na escala compreendida entre 0,1 e 100nm para criar estruturas maiores fundamentalmente com nova organização estrutural e, normalmente, para fins comerciais (MEDEIROS *et al.*, 2012).

## 2.3 NANOTECNOLOGIA

Uma revolução vem acontecendo na ciência e tecnologia desde o entendimento que os materiais em escala nanométrica podem apresentar novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam em escala macroscópica. Ao ramo da ciência que estuda esses novos materiais / comportamentos foi atribuído o nome de nanociência, ou, mais comumente, nanotecnologia. O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100nm (desde dimensões atômicas até aproximadamente o comprimento de onda da luz visível), região onde as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas. Embora a nanomanipulação não fosse factível devido às limitações de conhecimento e de equipamentos apropriados, a tecnologia em escala nanométrica vem sendo praticada há séculos, indiretamente. Seja através das mãos dos antigos artífices que utilizavam argila na confecção de utensílios domésticos ou incorporando a vidros partículas finamente divididas para criação dos mais variados tipos de cores nos utensílios (MEDEIROS *et al.*, 2012).

Pode-se dizer que materiais compósitos são materiais multifásicos artificiais em que os seus constituintes são quimicamente dissimilares e separados por uma interface facilmente distinta. A unidade estrutural da fase dispersa está na escala micrométrica ( $10^{-6}$ m) (ANADÃO, 2012).

### 2.3.1 Nanocompósitos polímero / argila

A pesquisa em nanocompósitos polímero / argila teve início no final dos anos 80. Nos últimos anos tem se intensificado a pesquisa envolvendo nanocompósitos polímero / argila, objetivando agregar sensíveis e desejáveis melhorias nas propriedades físico-químicas do material final.

Os nanocompósitos polímero/argila são uma nova classe de compósitos com matrizes poliméricas onde a fase dispersa é o silicato constituído por partículas que tem pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros ( $10^{-9}$ m). Tal como acontece nos compósitos, um dos componentes atua como a matriz, nas qual as partículas do segundo material serão dispersas. As partículas minerais mais utilizadas nesses nanocompósitos são as argilas da classe da esmectita, como a montmorilonita, que tem partículas lamelares, com lados da ordem de um micrometro e espessura de aproximadamente um nanômetro (ANADÃO, 2012).

### 2.3.1.1 Morfologia dos nanocompósitos polímero/argila

As interações entre o polímero e a argila são importantes porque controlam as propriedades dos materiais nanocompósitos. Neste caso o polímero encontra-se confinado entre as camadas inorgânicas da argila. A forte interação entre as lamelas da argila e o polímero é o que forma o nanocompósito, caso contrário, apenas compósitos criados por microagregados de argila na matriz polimérica seriam formados. Dependendo das forças interfaciais entre polímero e argila, diferentes morfologias são termodinamicamente aceitas:

- Nanocompósitos intercalados: a inserção da matriz polimérica na estrutura do silicato ocorre de forma regular cristalograficamente, alternando camadas entre argila e polímero, cuja distancia varia entre 1 a 4 nm, distancia da ordem do comprimento da cadeia polimérica;
- Nanocompósitos floculados: conceitualmente o mesmo que os nanocompósitos intercalados, porém, as camadas de silicato encontram-se, algumas vezes, floculadas pela interação entre os grupos hidroxila dos silicatos;
- Nanocompósitos esfoliados (ou delaminados): as camadas individuais da argila são randomicamente separadas em uma matriz polimérica continua em uma distância média que depende da capacidade de troca catiônica da argila (ANADÃO, 2012).

A formação e a morfologia consequente dos nanocompósitos estão condicionadas a fatores entrópicos (por exemplo: interações intermoleculares) e entálpicos (por exemplo: mudanças nas configurações dos componentes). Sendo assim, tentativas de descrição destes sistemas tem sido elaboradas pelos pesquisadores. A cinética da formação dos nanocompósitos polímero-argila também é um assunto muito importante para a predição do nanocompósito resultante. Estudos da dinâmica molecular também foram empregados no entendimento da cinética do sistema, por exemplo, o do comportamento de moléculas poliméricas no estado fundido em uma fenda retangular. Observou-se que conforme a afinidade polímero-superfície aumenta, o fluxo através da fenda diminui, assim como em nanocompósitos (GOMES *et al.*, 2013).

### 2.3.1.2 Métodos de preparo dos nanocompósitos polímero-argila

Segundo Anadão (2012), Existem três meios de se preparar um nanocompósito polímero-argila:

- a. Polimerização *in situ*: utiliza-se um monômero como meio para dispersão da argila e condições favoráveis são impostas de modo a realizar a polimerização entre as

camadas da argila. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado ou catalisador fixo dentro da camada, antes do passo de preenchimento por monômero. Pelo fato de a argila possuir alta energia superficial, ela exerce atração pelas unidades monoméricas para o interior de suas galerias até atingir-se equilíbrio. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de menor polaridade, deslocando o equilíbrio e possibilitando a difusão de novas espécies polares entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila (ANADÃO, 2012).

- b. Dispersão por solução: o silicato é esfoliado em camadas únicas usando um solvente no qual o polímero ou pré-polímero é solúvel. Tais camadas de silicato, detentoras de forças fracas as mantém unidas, podem ser facilmente dispersas em um solvente adequado através do aumento da entropia pela desorganização das camadas que supera a entropia organizacional das lamelas. O polímero é então adsorvido nas camadas delaminadas e, quando o solvente é evaporado (ou a mistura é precipitada), as camadas se reúnem, recheadas com o polímero, formando uma estrutura multicamadas (ANADÃO, 2012).
- c. Intercalação por fusão: método desenvolvido por Vaia *et al* em 1993. Neste método o silicato é misturado com a matriz polimérica termoplástica em seu estado fundido. Sob estas condições, o polímero é arrastado para o espaço interlamelar formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado. A força motriz no processo de intercalação por fusão é a contribuição entálpica das interações polímero-argila. A vantagem do emprego desta técnica está na abolição do uso de solvente e no fato de ser compatível com os processos industriais atuais, como a extrusão e a injeção. Além disso, este método pode ser uma alternativa para polímeros que não possam ser processados pela polimerização *in situ* ou pela dispersão por solução (ANADÃO, 2012).

#### 2.3.1.3 Nanocompósitos de polímeros de engenharia

Dentre os quatro principais tipos de argila utilizados na produção de nanocompósitos polímero-argila (montmorilonita sódica – neste trabalho chamada de Nanolite, montmorilonita organomodificada, Cloisite 20A e Cloisite 15A), o que possui melhor grau de esfoliação é a argila Cloisite 15A, enquanto a pior dispersão fica por conta da Nanolite pelas interações entre a argila e o polímero (chamada ao longo deste trabalho de capacidade de troca iônica) (GOMES *et al.*, 2013).

Os polímeros de engenharia apresentam propriedades mecânicas e químicas superiores aos polímeros de uso geral e a maior parte dos trabalhos publicados no Brasil trata dos nanocompósitos de poliamida (PA).

#### 2.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Os silicatos em camadas mais comuns usados nos nanocompósitos pertencem à família de filossilicatos 2:1, conforme exemplifica a figura 21. As partículas das argilas são extremamente pequenas e, por isso, sua estrutura pode ser estudada somente por raios X. A camada unitária das argilas desta família consiste em camadas que estão combinadas de tal forma que camadas octaédricas que contêm alumínio permanecem entre duas camadas tetraédricas de silício. As camadas são contínuas nas direções *a* e *b* e empilhadas na direção *c*. A espessura das camadas de argila situa-se em torno de 1nm e as dimensões laterais destas camadas podem variar de 30nm a vários micrometros ou maior, dependendo da argila.

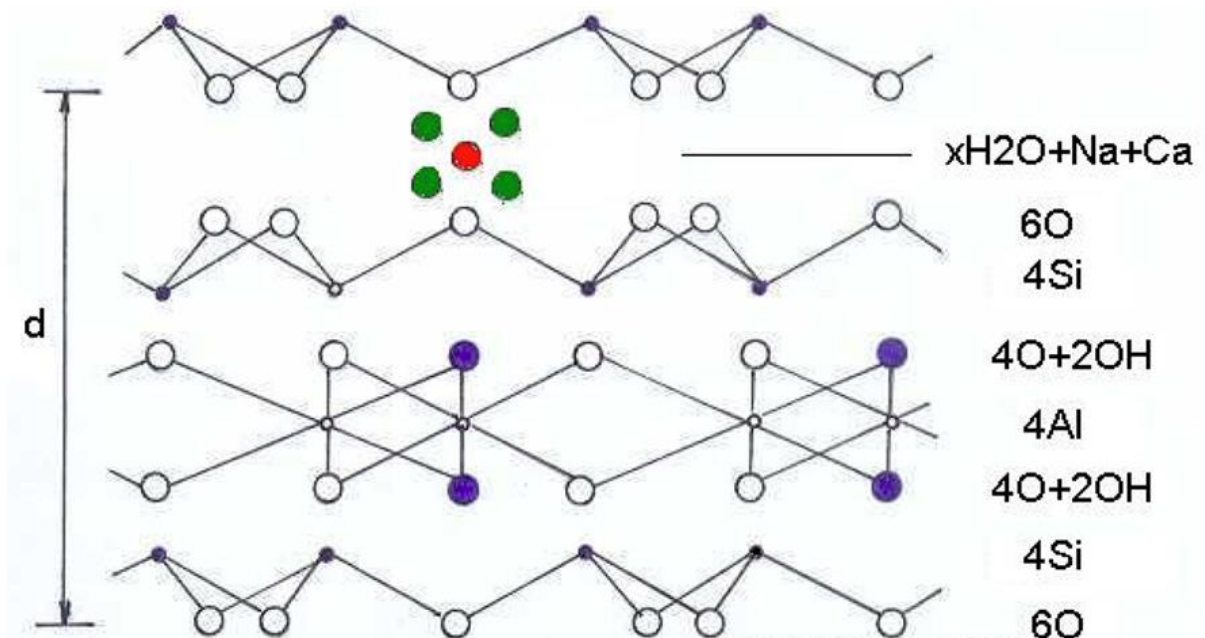


Figura 21 - estrutura molecular 2:1 da Montmorilonita

O empilhamento das camadas por forças de Van der Waals e eletrostáticas fracas dá origem a um espaço intercamadas. Água e outras moléculas polares, tais como moléculas orgânicas, podem penetrar nas camadas unitárias causando uma expansão da rede na direção *c* (ANADÃO, 2012).

A carga resultante da superfície é conhecida como capacidade de troca iônica, comumente chamada de CEC (*cation exchange capacity*) e é expressa em mequiv/100g. O valor de CEC geralmente é expresso em valor médio de todo o cristal, dado que a carga varia de acordo com a camada. Os silicatos em camadas mais comuns são a montmorilonita (mineral utilizado no desenvolvimento deste trabalho de dissertação), a mica, o talco, a vermiculita, a hectorita e a saponita. Maior atenção é dada à montmorilonita pelo fato de ocorrer naturalmente e estar disponível em grandes quantidades no meio ambiente. A fórmula geral da montmorilonita é  $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . As dimensões do eixo *c* da montmorilonita podem variar de 9,6Å, quando nenhuma molécula polar encontra-se entre as camadas unitárias, até quase uma separação completa em alguns casos (ANADÃO, 2012).

#### 2.4.1 Organomodificação da argila

Embora um estudo sobre a adsorção de compostos orgânicos por argila, em especial relativo as interações com a nicotina, tenha sido publicado por Smith em 1934, o homem faz uso das propriedades da argila desde 7.000 a.C.

No ano de 1939, Giesecking apresentou a intercalação de cátions quaternários de amônio entre as lamelas de montmorilonita, cujas interações estabelecidas foram explicadas posteriormente por Hendricks, com o argumento de que os compostos orgânicos são intercalados através da atração exercida pela carga negativa da argila por forças eletrostáticas, embora exista também forças de Van der Waals entre as cadeias alquila e os átomos de oxigênio. Em 2005 notou-se que então, 70% das argilas organofílicas produzidas eram utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos, cuja porcentagem tem se mostrado crescente visto as inúmeras possibilidades de nanocompósitos polímero-argila organofílica. O método de organomodificação da argila consiste da troca dos cátions interlamelares e da superfície (normalmente os íons sódio e cálcio) por moléculas orgânicas detentoras de carga positiva que continuam a neutralizar as cargas negativas advindas das camadas de silicato, a fim de introduzir hidrofobicidade e então, produzir-se uma argila organofílica. A troca aumenta o espaçamento interplanar basal da argila e a compatibilidade entre argila hidrofílica e polímero hidrofóbico. Basicamente o que ocorre é que os cátions orgânicos baixam a energia de superfície do silicato e incrementam a molhabilidade da partícula pela matriz polimérica (ANADÃO, 2012).

## 2.5 ESTADO DA ARTE

Após estudo do trabalho de Gomes, et al, 2013 (“Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Policarbonato e Montmorilonita de Origem Argentina”), onde o nanocompósito em questão foi caracterizado nas concentrações de 1%, 3% e 5% em massa de argila montmorilonita, foi decidido que o objeto de estudo deste trabalho seria o nanocompósito de policarbonato nas concentrações 0,1%, 0,5% e 1,0%. O objetivo é tomar como base de comparação o nanocompósito com 1% em massa de montmorilonita e adicionar dados referentes a concentrações menores às utilizadas no trabalho original.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram caracterizados nanocompósitos de policarbonato com esmectitas em diferentes concentrações, comparando o seu desempenho com o policarbonato homopolímero virgem.

#### 3.1 MATERIAIS

O material estudado foi o PC Makrolon AL2447 550396 da Bayer MaterialScience carregado com duas argilas distintas do grupo das esmectitas: a Nanolite (argila sódica natural) da BFClay e a Cloisite 15A (argila organofílica) da Southern Clay Products, Inc.

##### 3.1.1 Policarbonato Makrolon AL2447 550396

O Makrolon AL2447 é um policarbonato comumente utilizado no mercado automotivo brasileiro. O sufixo AL significa *automotive lens* e 2447 faz referência à sua massa molar média (24), seu índice de fluidez (4) e a presença de desmoldante e aditivo para absorção da radiação UV (7). O código 550396 faz menção à cor do material – que embora seja transparente a olho nu, possui um branqueador ótico levemente puxado para o lilás. O data sheet original do material encontra-se na seção de anexos deste trabalho e as principais propriedades transcritas e traduzidas na tabela 3.



Tabela 3 – Ficha técnica parcial e traduzida do PC Makrolon AL2447 550396. Fonte: Bayer MaterialScience

<i>Propriedades</i>	<i>Condições de Teste</i>	<i>Unidade</i>	<i>Norma</i>	<i>Valor Referência</i>
<b>Propriedades Reológicas</b>				
Índice de Fluidez	300°C; 1,2kg	g/10min	ISO1133	20
<b>Propriedades Mecânicas</b>				
Módulo de Tensão	1mm/min	Mpa	ISO527-1, -2	2400
Módulo de Flexão	2mm/min	Mpa	ISO178	2350
Resistência a Impacto Charpy	23°C	kJ/m <sup>2</sup>	ISO179-1eU	Não quebra
Máxima força de punção	23°C	N	ISO6603-2	5100
<b>Propriedades Térmicas</b>				
Temperatura de Transição Vítrea (Tg)	10°C/min	°C	ISO11357-1, -2	145
Temperatura de Auto Extinguição	-	°C	ASTM D1929	550
Temperatura de Ignição	-	°C	ASTM D1929	480
<b>Condições de Processamento por Injeção para Corpos de Prova</b>				
Temperatura do Fundido	-	°C	ISO294	280
Temperatura do Molde	-	°C	ISO294	80
Velocidade de Injeção	-	mm/s	ISO294	200

### 3.1.2 Argila sódica natural – Nanolite

Este capítulo tem por objetivo detalhar as características e propriedades da argila sódica natural Nanolite, código E/134/12, lote 0812, da BFClay. A tabela 4 apresenta as propriedades principais da argila sódica natural Nanolite.

Tabela 4 - Propriedades e resultados de teste argila sódica natural Nanolite. Fonte: BFClay

<b>Propriedades</b>	<b>Especificação</b>	<b>Resultado</b>	<b>Norma</b>
Umidade – (%)	13,0 máx	<b>11,86</b>	MI – 001
Gran. + 200 # (%)	15,0 máx.	<b>7,63</b>	MI – 004
Capacidade de Troca Catiônica	100 min.	<b>112,00</b>	MI – 008
Inchamento	40 min	<b>45,00</b>	MI – 002

### 3.1.3 Argila organofílica - Cloisite 15A

Este capítulo tem por objetivo detalhar as características e propriedades da argila Cloisite 15A, da Southern Clay Products, Inc. A tabela 5 apresenta as principais propriedades da argila organofílica Cloisite 15A.

Modificador organofílico: sal de amônio quaternário.

Tabela 5 - Propriedades Cloisite 15A. Fonte: Southern Clay Products, Inc.

<i>Propriedades</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valor Referência</i>
Densidade	g/cc	1,66
Perda na Ignição	%	43
Tamanho de Partícula 10%	µm	2
Tamanho de Partícula 50%	µm	6
Tamanho de Partícula 90%	µm	13
Umidade Residual	%	2
Concentração de Modificador Organofílico	Meq/100g	125
Difratograma de Raio X – espaçamento $d_{(001)}$	Å	31,5

### 3.1.4 Cloreto de Metileno (Diclorometano) P. A. ACS

Este capítulo tem por objetivo detalhar as características e propriedades do cloreto de metileno (diclorometano) P. A. ACS utilizado como solvente do policarbonato homopolímero e dos nano compósitos de policarbonato e argila estudados. A tabela 6 apresenta as principais propriedades do Cloreto de Metileno (Diclorometano) P. A. ACS da VETEC Química Fina.

Tabela 6 - Propriedades do Cloreto de Metileno (Diclorometano) P. A. ACS da VETEC Química Fina

<i>Propriedades</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valor Referência</i>
Cor	Apha	Máx. 10
Dosagem	%	Min. 99,5
Faixa de destilação	°C	39,5 – 40,5
Resíduo após evaporação	%	Máx. 0,002
Ácidos tituláveis	meq/g	Máx. 0,0003
Água	%	Máx. 0,02
Halogênios livres	-	Passa no teste
Odores estranhos	-	Passa no teste

### 3.2 MÉTODOS

Os nanocompósitos de policarbonato com argila sódica natural e policarbonato com argila organofílica em diferentes concentrações foram obtidos através de mistura mecânica em um mixer de laboratório. Os filmes de policarbonato homopolímero e dos nanocompósitos de policarbonato com argila sódica natural e policarbonato com argila organofílica foram obtidos através de solubilização do nanocompósito sólido moído em cloreto de metileno (diclorometano) P. A. ACS e posterior evaporação do solvente em placas de petri.

#### 3.2.1 Produção dos nanocompósitos de policarbonato-argila

Os nanocompósitos de policarbonato com argila foram obtidos através da mistura mecânica do homopolímero seco com diversas concentrações da argila seca. Como parte da preparação, a quantidade total de 3kg de policarbonato foram secos em estufa de bandeja a 120°C por 6 horas, divididos em 6 bandejas cada uma contendo 500g do material.

Paralelamente à secagem do PC, três partes de argila sódica natural (originária da BFClay e intitulada de Nanolite) foram secas por 2 horas a 120°C: cada placa de petri continha 0,1% (0,5g), 0,5% (2,5g) e 1,0% (5g) em massa. Três partes da argila organofílica foram igualmente secas pelo mesmo tempo e sob a mesma temperatura nas mesmas porcentagens e massas da argila sódica natural, dado que as massas de policarbonato separadas e secas eram as mesmas para ambas (500g).

Após a secagem, ambas as composições foram processadas em um mixer de laboratório (figuras 22 e 23), intercalando-se por fusão o PC homopolímero e as argilas.



Figura 22 - mixer do laboratório de caracterização de materiais do Mackenzie



Figura 23 - detalhe interno do mixer do laboratório de caracterização de materiais do Mackenzie

Após a homogeneização dos componentes da formulação, as massas disformes foram colocadas em repouso de uma semana a fim de permitir a completa relaxação das cadeias poliméricas. As figuras 24 e 25 exemplificam duas das 6 concentrações obtidas após processamento no mixer.



Figura 24 - Massa final após homogeneização termomecânica: 0,1% e 1,0% de esmectita respectivamente

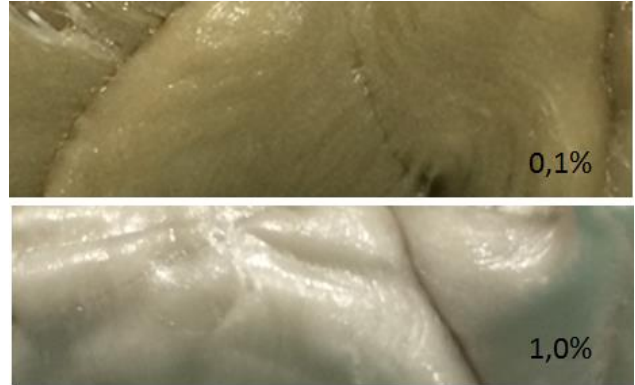


Figura 25 - Comparativo entre a coloração da massa de PC+0,1% Es (amarelado) e da massa de PC+1,0% Es (prateado)

### 3.2.1.1 Moagem

A fim de facilitar a moagem foi necessário transformar a grande massa disforme em pedaços menores (pedaços de PC de dimensões muito grandes interrompiam o funcionamento do moinho) com o auxílio de um martelo. As figuras 26 e 27 mostram a condição final do nanocompósito após a fratura.



Figura 26 - amostras de 0,1%, 0,5% e 1,0% de PC + Cloisite 15A



Figura 27 - amostras de 0,1%, 0,5% e 1,0% de PC + Nanolite

Cada uma das seis amostras foi então colocada em um moinho de facas da marca SEIBT modelo MGHS 4/180, equipado com um motor elétrico WEG de 4cv de

potência / 1140rpm, e coletada na saída na forma de grãos irregulares não arredondados (em uma amostragem de 10 unidades, o tamanho médio de grão foi de 0,75mm, variando de 0,5mm a 1,1mm). As figuras 28 e 29 exibem a condição final de um dos seis nanocompósitos obtidos após a moagem.

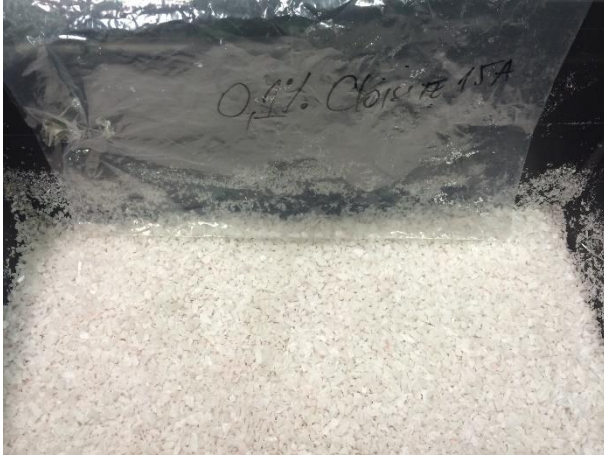


Figura 28 - PC + 0,1% Cloisite 15A moído



Figura 29 - Detalhe do PC + 0,1% Cloisite 15A moído (tamanho dos grãos)

### 3.2.1.2 Secagem da matéria prima e injeção dos corpos de prova

Após a moagem, o material foi disposto em bandejas de aço (figura 30) e colocado para secar em estufa de bandejas por 6 horas a 120°C. Além dos nanocompósitos, uma quantidade de PC virgem foi disposta em bandejas para secagem.



Figura 30 – Nanocompósitos de PC + Cloisite 15A prontos para serem levados à estufa de secagem

Após a secagem, o material passou pela primeira tentativa de processamento por injeção.

Como o molde não possui aquecimento – o PC necessita de molde aquecido a  $80^{\circ}\text{C}$  no mínimo para processamento -, o processo de injeção foi iniciado com o material virgem (PC Makrolon AL2447). Além de obter corpos de prova para ensaios de tração e impacto, a prática serviria para aquecer o molde para os nanocompósitos que seriam injetados na sequência.

A injeção do PC virgem ocorreu de forma normal – a temperatura de injeção utilizada foi de  $310^{\circ}\text{C}$  - e então ao carregar o nanocompósito de PC + 0,1% Cloisite 15A, a injetora parou de carregar o material. A rosca girava em falso e a injetora aparentava dificuldade em carregar o nanocompósito. Houve a tentativa de efetuar a limpeza da injetora, porém, igualmente sem sucesso. Após a retirada do funil e abertura da seção de carregamento da injetora, foi descoberto que o material havia fundido e solidificado no interior da rosca. A figura 32 mostra a condição do material retirado do interior da injetora.



Figura 31 - PC + 0,1% Cloisite 15A retirado do interior da injetora do Mackenzie

A impossibilidade de processar os nanocompósitos por injeção nesta etapa do processo se dá pelo fato de a argila ainda não estar compatibilizada com o PC, dado que a mistura inicial foi puramente mecânica. Não há interação entre as moléculas do PC e as partículas da argila.

### **3.2.2 Produção dos filmes de policarbonato homopolímero e dos nanocompósitos de policarbonato / argila**

Para a compatibilização da matriz polimérica e as partículas das argilas, a alternativa que se apresentou viável foi a solubilização dos nanocompósitos em cloreto de metileno (diclorometano) P.A. ACS para a produção de filmes.

Foram utilizadas soluções de cada uma das 7 diferentes amostras (incluindo o PC homopolímero) contendo 10g/l do polímero em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

As soluções foram preparadas na capela com o auxílio de um agitador magnético a fim de manter a boa dispersão do polímero com a argila durante a solubilização. Cada solução foi dividida igualmente em placas de petri. As placas foram levadas à estufa a  $80^\circ\text{C}$  até a total evaporação do solvente. Filmes finos e completamente transparentes foram



formados e retirados da placa de petri com o auxílio de uma pinça de metal. As figuras 32 e 33 mostram filmes de PC / Esmectita logo após a secagem.

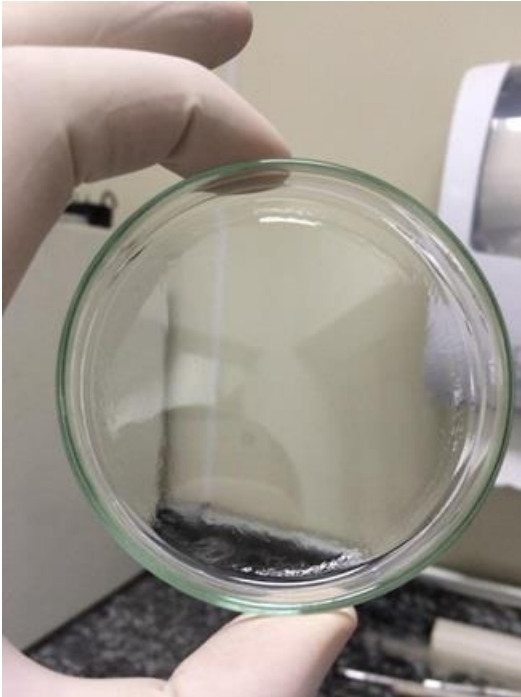


Figura 32 – filme de PC / 1% Cloisite 15A

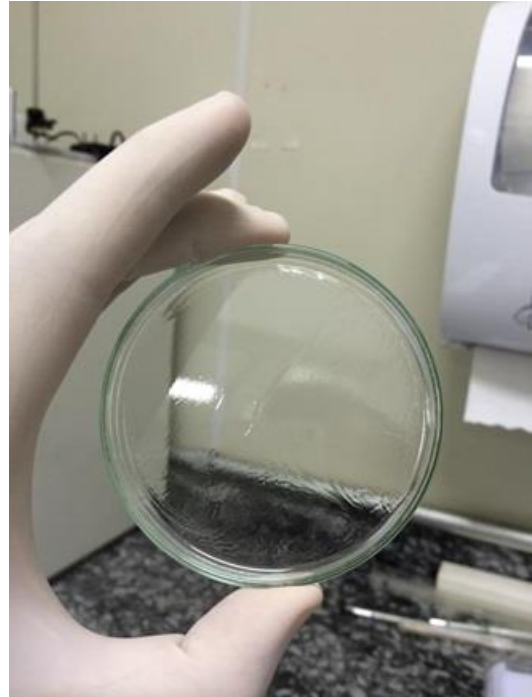


Figura 33 – filme de PC / 1% Nanolite

Cinco filmes de cada nanocompósito foram obtidos. Foram preparados ainda cinco filmes com o PC homopolímero virgem e dois filmes com o PC homopolímero processado no mixer sem a adição de argila. O intuito de ambos é verificar novamente a condição de degradação do PC quando submetido ao processamento de fusão por atrito.

Os filmes foram cuidadosamente embalados em envelopes de papel sulfite e divididos em: 8 unidades para as análises de difração de raios X (que confirmou a presença das argilas no nanocompósito) e FTIR (que confirmou a inalteração da estrutura química e de grupos funcionais do PC devido à inclusão da argila).

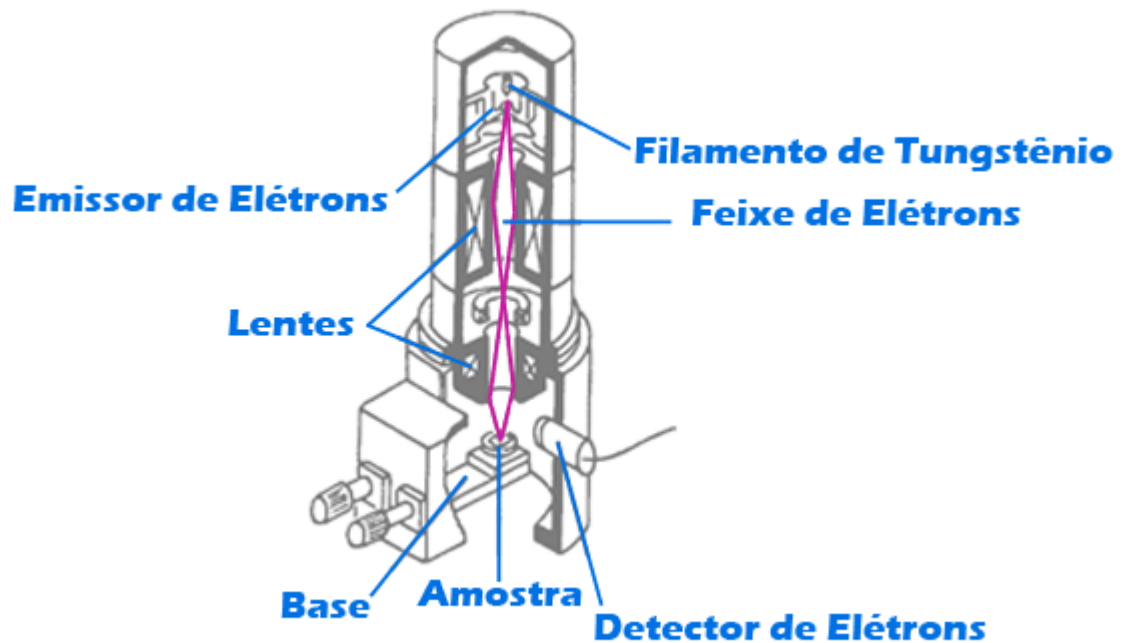
### 3.2.3 Caracterização dos nanocompósitos de policarbonato-argila

Os filmes de PC homopolímero e PC / Argila foram caracterizados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Massa Molar através do cálculo da equação de Mark-Houwink-Sakurada, Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Índice de Fluidez (IF), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Resistência Química

pelo cálculo da Energia Livre de Superfície (ELS).

### 3.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é a técnica utilizada para análise microestrutural de materiais sólidos e semissólidos, projetando em um monitor imagens virtuais com ampliação máxima na faixa entre o microscópio ótico e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), podendo gerar imagens na escala de 2 a 5 nm (20 a 50 Å). A qualidade de resolução da imagem tridimensional gerada pelo MEV depende da topografia e da preparação da amostra escolhida. Diferente do microscópio ótico que utiliza luz proveniente de uma lâmpada para a análise morfológica da amostra, o MEV utiliza um filamento de Tungstênio, gerador de feixe de elétrons. Os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de 1kV a 30kV e guiados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas condensadoras, que alinham os feixes em direção à abertura objetiva. Tais lentes guiam os feixes paralelos de elétrons, atingindo a superfície da amostra com projeção de cerca de 5nm de diâmetro. A variação de voltagem permite aceleração ou retardamento dos elétrons pelo fenômeno de aquecimento e desaquecimento do filamento. Um detector instalado no equipamento recebe os elétrons refletidos pela superfície da amostra, transmite a informação ao circuito eletrônico do microscópio onde os sinais são amplificados e utilizados na transformação das imagens em tubos de raios catódicos. O esquema 1 exemplifica a montagem do equipamento MEV e seu fluxo de funcionamento.



Esquema 1 - fluxo de funcionamento MEV. Fonte: DEGEO, UFOP.

Para que a técnica possa ser utilizada, a superfície da amostra deve conduzir eletricidade, portanto, materiais não condutivos (poliméricos e alguns materiais cerâmicos), devem ser preparados previamente com um recobrimento superficial de película condutora. Ouro e carbono são as mais comumente utilizadas, dependendo do tipo de análise necessária. As películas metálicas (Au, Au-Pd, Al) geralmente favorecem as imagens do MEV mas não são ideais para a microanálise. A película de carbono possui efeito inverso, favorecendo a microanálise. Para este trabalho a película escolhida foi a metálica tendo em vista que julgou-se mais interessante a priorização da imagem, posteriormente executando-se a análise de difração de raios-X dos filmes de nanocompósito de policarbonato e argila.

É de grande interesse que a superfície a ser analisada seja plana, porém, devido à grande profundidade de foco do MEV, pode-se também estudar superfícies não planas como fraturas e frações granulométricas finas. Neste caso, deve-se considerar que o resultado é apenas semi-quantitativo, devido aos erros oriundos das diferenças topográficas das microrregiões estudadas.

### 3.2.3.1.1 Preparação do corpo de prova

Após a produção do nanocompósito e consequente repouso de uma semana para a melhor condição de relaxação das cadeias poliméricas, o material foi submetido à ruptura. As figuras 34 e 35 exemplificam as condições de fratura das amostras de nanocompósito de policarbonato com argila sódica natural (Nanolite) em concentrações de 1% e 0,1%, respectivamente.



Figura 34 - Detalhe da fratura do nanocompósito de PC + 1,0% Nanolite



Figura 35 - Detalhe da fratura do nanocompósito de PC + 0,1% Nanolite

Após a obtenção de uma região consideravelmente plana, ambos os corpos de prova foram submetidos a aplicação de uma fina camada metálica de ouro, conforme apresentado nas figuras 36 e 37, respectivamente.



Figura 36 – Corpo de prova de PC + 1,0% Nanolite preparado para análise microestrutural no MEV



Figura 37 – Corpo de prova de PC + 0,1% Nanolite preparado para análise microestrutural no MEV

Os corpos de prova foram acondicionados individualmente na câmara de vácuo do MEV e analisados conforme o método descrito neste capítulo. Os resultados da análise encontram-se disponíveis no capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO deste trabalho.

### 3.2.3.2 Caracterização da massa molar através da equação de Mark-Houwink-Sakurada

A variação na massa molar pode indicar cisão das moléculas do polímero e alterações significativas nas propriedades do policarbonato, o que gera consequentemente redução no desempenho do material. A variação na viscosidade intrínseca do material solubilizado pode indicar, dentre outros parâmetros, variação na massa molar devido à degradação molecular do polímero.

A equação de Mark-Houwink-Sakurada (equação 1), que correlaciona a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  com a massa molar ( $M$ ), foi utilizada na determinação da variação da massa molar do polímero em sua forma virgem e nas formas de nanocompósitos a fim de verificar a condição de degradação pós processamento.

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{eq. 1})$$

A equação, contudo, não pode ser aplicada ao valor da viscosidade relativa, oriunda da medição de tempo de escoamento pelo viscosímetro de Ostwald. Se faz

necessário determinar a viscosidade relativa (equação 2), a viscosidade específica (equação 3) e a viscosidade intrínseca (equação 4). A última, base da equação de Mark-Houwink-Sakurada, envolve medidas em uma série de diferentes concentrações (C) e a consequente extrapolação para a concentração  $C = 0$ . A alta probabilidade de erros deste procedimento pode ser minimizada através da equação de Solomon-Ciuta (equação 5):

$$[\eta] = \frac{t}{t_0} \quad (\text{eq. 2})$$

$$[\eta_{\text{esp}}] = (\eta_{\text{rel}} - 1) \quad (\text{eq. 3})$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{\text{esp}}}{c} \right) \quad (\text{eq. 4})$$

$$[\eta] = (\sqrt{2/C}) (\eta_{\text{esp}} - \ln \eta_{\text{rel}})^{1/2} \quad (\text{eq. 5})$$

Esta determinação simplificada de  $[\eta]$  fornece valores muito próximos aos determinados por extrapolação.

Os tempos de escoamento das soluções de PC homopolímero e PC / Esmectita em diversas concentrações solubilizados em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foram obtidos através de um Viscosímetro de Ostwald #100 para líquidos transparentes, um cronômetro, termômetro e banho termostático com cuba transparente de acrílico com temperatura mantida a  $20^\circ\text{C}$ .

A temperatura ambiente no laboratório no momento da medição era controlada igualmente a  $20^\circ\text{C}$ , o tempo de escoamento foi repetido 10 vezes para cada amostra, cada amostra de 2,79g foi solubilizada em 100mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e as constantes utilizadas para o cálculo da fórmula de Mark-Houwink-Sakurada foram:  $K \times 10^{-4} = 1,23$  e  $a = 0,83$  a  $20^\circ\text{C}$ .

Usando o viscosímetro de Ostwald determinou-se o tempo de fluxo do solvente puro ( $t_0$ ). Esta medida foi repetida 10 vezes, calculando-se a média aritmética para  $t_0$ .

O mesmo procedimento foi utilizado para cada solução polimérica de diferentes concentrações, obtendo-se então, para cada uma delas, um valor de  $t$  (tempo de fluxo da solução polimérica).

### 3.2.3.3 Análise Térmica

A análise do comportamento térmico do PC homopolímero e dos nanocompósitos PC / Argila foram executadas neste trabalho a fim de verificar alterações significativas na faixa de temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos em relação ao material virgem.

A primeira definição de análise térmica foi proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) e posteriormente aceita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM). O termo análise térmica abrange um conjunto de técnicas que visam o monitoramento das variações nas propriedades físicas e químicas de uma determinada substância sob a ação de aquecimento ou resfriamento controlados, em função do tempo. A substância submetida a análise deve estar inserida em atmosfera específica e uma programação de variação de temperatura pré-determinado.

#### 3.2.3.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é a técnica que correlaciona a diferença de temperatura entre uma determinada substância e um material de referência em função do tempo. Uma pequena amostra da substância a ser analisada é colocada em um cadinho feito de alumina; o material de referência pode ser alumina em pó ou o próprio cadinho de alumina vazio. A fim de facilitar o processo de análise, o cadinho vazio foi escolhido como material de referência neste trabalho. Um sensor de temperatura é colocado dentro de cada cadinho, onde as amostras são aquecidas pela mesma e única fonte de calor. Cada sensor de temperatura coleta os sinais de variação e os envia para o computador acoplado ao sistema. O computador analisa os dados e os plota em um gráfico com a variação de energia em  $\mu\text{V}/\text{mg}$  sendo a temperatura no eixo das ordenadas e a variação do tempo no eixo das abscissas.

A substância analisada e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento e monitorados pelos termopares. Até que ocorram alterações físicas e químicas, a linha base do gráfico se mantém inalterada. Caso a alteração seja proveniente de uma reação exotérmica, a amostra liberará calor mantendo-se por um curto período de tempo com a temperatura ligeiramente maior que o material de referência. Caso seja endotérmica, a substância absorverá calor e permanecerá temporariamente com a

temperatura menor que a da amostra de referência. Os picos ou alterações na linha base proveniente destas informações e plotados no gráfico poderão ser analisados quanto à origem de acordo com a convenção escolhida ou do equipamento utilizado. Não existindo uma obrigatoriedade, os picos exotérmicos podem estar com o topo para cima ou para baixo. O mesmo vale para os picos endotérmicos. O que deve ocorrer é que esta informação deve constar do gráfico para que o analista possa basear a sua análise.

As variações de energia indicam alterações relativas à fusão, solidificação e cristalização do material.

A finalidade principal da DTA é detectar a temperatura inicial das alterações térmicas e caracterizá-las qualitativamente como endotérmicas ou exotérmicas, reversíveis ou irreversíveis, transição de primeira ou segunda ordem. A tabela 7 apresenta alguns processos físicos e químicos, correlacionando-os com as transições observadas.

Tabela 7 - Processos físicos e químicos e suas transições características

	<i>Processo</i>	<i>Transição</i>	
		Endotérmica	Exotérmica
Físico	Adsorção		X
	Absorção	X	
	Cristalização		X
	Dessorção	X	
	Fusão	X	
	Sublimação	X	
	Transição Cristalina	X	X
	Transição líquido-cristalina	X	
	Transição de capacidade calorífica	Alteração da linha base	
	Transição Vítreas	Alteração da linha base	
	Vaporização	X	
Química	Decomposição		X
	Combustão	X	X
	Degradação oxidativa		X
	Desidratação	X	
	Oxidação em atmosfera gasosa		X
	Polimerização		X
	Pré-cura		X
	Reação catalítica		X
	Reação no estado sólido	X	X
	Redução em atmosfera gasosa		X
Sorção química		X	



O instrumento utilizado para análise foi o NETZSCH STA 449F3 3A-0715-M, atmosfera de nitrogênio e cadinhos de alumina. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20/10,0 (K/min)/1200.

A tabela 8 apresenta o tipo de substância e a quantidade utilizada na análise.

Tabela 8 - Descritivo da quantidade utilizada de material para cada material

<i>Tipo de substância</i>	<i>Quantidade</i>
PC Homopolímero	27,5mg
PC + 0,1% Nanolite	67,0mg
PC + 0,5% Nanolite	35,4mg
PC + 1,0% Nanolite	22,0mg
PC + 0,1% Cloisite 15 <sup>a</sup>	50,5mg
PC + 0,5% Cloisite 15 <sup>a</sup>	24,9mg
PC + 1,0% Cloisite 15 <sup>a</sup>	61,3mg

### 3.2.3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Segundo a norma DIN 51007, a análise DSC complementa a DTA por permitir a determinação de valores calóricos quantitativos, como por exemplo os de fusão e cristalização, contudo, utiliza os mesmos princípios de análise por comparação da variação de energia térmica de uma determinada substância com um material de referência. A diferença é que os dados obtidos da análise DSC são plotados em um gráfico onde os valores das ordenadas são expressos em mW e os valores das abscissas são expressos em °C.

Existem duas diferentes técnicas de medição: por fluxo de calor ou por compensação de potência. Dado que o equipamento escolhido é baseado no princípio do fluxo de calor (mW), apenas este método será discutido em detalhes neste trabalho.

O objetivo principal da utilização da análise térmica DSC foi a determinação da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos materiais (PC Homopolímero e nanocompósitos) a fim de verificar a variação desta após inclusão das argilas para formação dos nanocompósitos.

As figuras 38, 39 e 40 mostram o equipamento de forma geral e nos detalhes do interior do forno e do cadinho. A figura 43 explica através de um esquema o fluxo de funcionamento do equipamento DSC 4000 da Perkin Elmer.

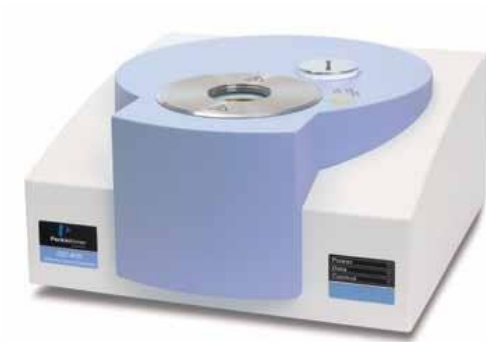


Figura 38 - equipamento DSC 4000 da Perkin Elmer.  
Fonte: Perkin Elmer



Figura 39 - detalhe do interior do forno com o cadinho vazio (material de referência) e o cadinho com a amostra



Figura 40 - detalhe do interior do forno em perspectiva

Um breve resumo da aplicação da técnica, desde a preparação da amostra, está descrito a seguir:

- 1) Transformação dos pellets (no caso dos nanocompósitos, polímero moído) em filme: de 3 a 4 pellets foram dispostos entre duas placas de alumínio e submetidos a aquecimento em um aquecedor de bancada. O aquecedor foi programado em 300°C e um peso colocado sobre a placa de alumínio superior, a fim de forçar a formação do filme o mais fino possível após fundir o polímero (ou o nanocompósito). Um fino filme de pequenas dimensões foi obtido para cada tipo de nanocompósito e também para o homopolímero.
- 2) Corte do filme em pequenos círculos: para que a análise possa ser efetuada, o polímero não pode ser colocado em um cadinho de alumina como no caso da análise

térmica DTA. O equipamento de análise térmica DSC possui um recipiente próprio para preparação de amostra, fabricado em alumínio e que necessita ser fechado por prensa especificamente desenhada para a preparação. Este recipiente é chamado coloquialmente na indústria de “panelinha”. Este cadinho possui dimensões pré-estabelecidas e por este motivo, os filmes devem ser cortados em dimensões que permitam sua inclusão no interior deste. As amostras cortadas foram obtidas com o auxílio de um furador. A figura 41 mostra uma imagem real do cadinho utilizado.

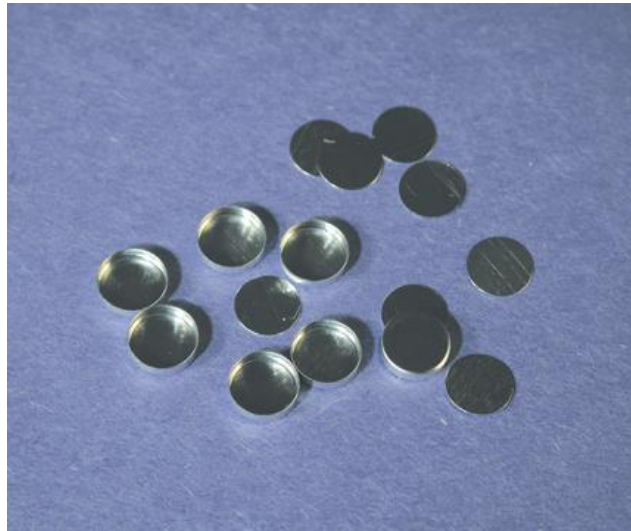


Figura 41 - imagem real do cadinho de alumínio utilizado na análise térmica DSC. Fonte: Perkin Elmer

- 3) Pesagem da amostra: após o corte, as amostras foram pesadas uma a uma. Os dados de pesagem estão descritos na tabela 9.

Tabela 9 - Peso das amostras obtidas para análise térmica

<i>Amostra</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valor</i>
PC homopolímero	Mg	18,7
PC + 0,1% Nanolite	Mg	16,7
PC + 0,5% Nanolite	Mg	11,9
PC + 1,0% Nanolite	Mg	13,3
PC + 0,1% Cloisite 15A	Mg	15,1
PC + 0,5% Cloisite 15A	Mg	15,5
PC + 1,0% Cloisite 15A	Mg	15,4

- 4) Preparação do cadinho com a amostra: após a colocação do filme no interior do cadinho, uma prensa manual foi utilizada para selar a tampa, protegendo o filme em seu interior.
- 5) Análise térmica: o cadinho contendo a amostra foi colocado no interior do forno de um equipamento Perkin Elmer DSC 4000. Ao lado deste, um cadinho vazio foi posicionado como fonte de referência para a análise. A T<sub>g</sub> do policarbonato é conhecida (na faixa de 145°C a 150°C), e o equipamento foi programado com uma taxa de aquecimento / resfriamento de 10°C/min, partindo de uma temperatura de 80°C e limitado a 300°C de aquecimento máximo, onde permaneceu um minuto sob aquecimento constante.

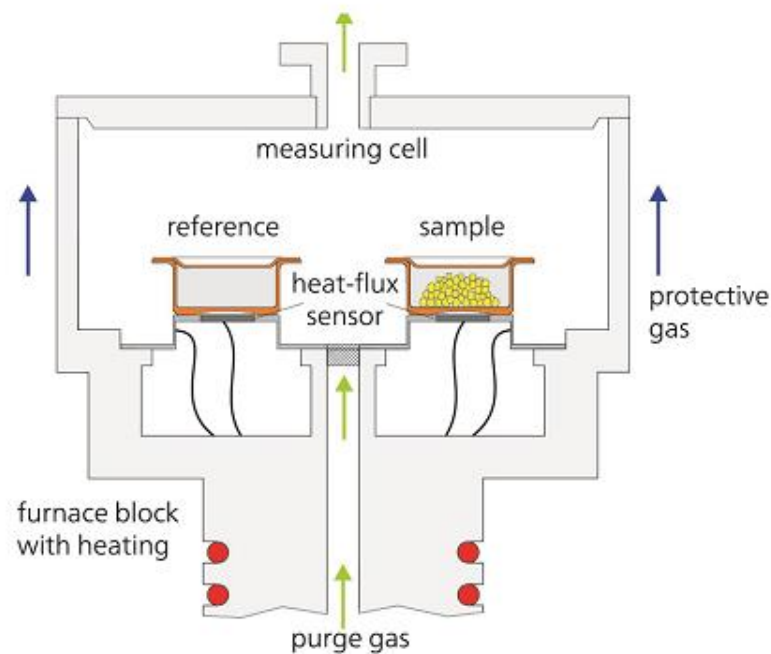


Figura 42 - esquema do fluxo de funcionamento do equipamento DSC 4000. Fonte: Perkin Elmer

#### 3.2.3.4 Índice de Fluidez (IF)

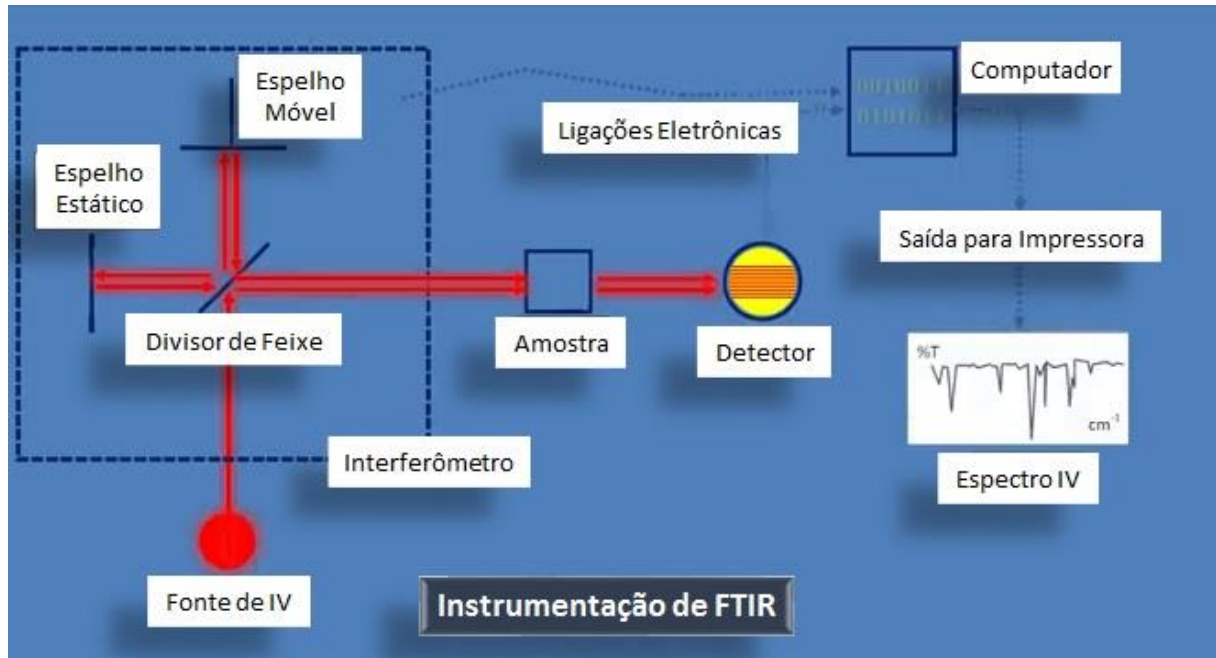
Segundo a norma ISO 1133 (ou a ASTM D 1238) o índice de fluidez (IF), ou MFR, sigla em inglês que significa *Melt Flow Rate*, é a taxa de fluxo mássico de um polímero através de um capilar específico em condições controladas de temperatura e

pressão. É determinado através da medida de massa do termoplástico fundido que escoar pelo capilar em um dado intervalo de tempo.

Alguns grãos dos nanocompósitos moídos foram coletados e secos em estufa de bandeja do laboratório de ensaios de materiais do Mackenzie na temperatura de 120°C pelo período de 6 horas. Após a secagem, seguindo a norma ASTM D1238-04, os grãos foram inseridos no equipamento de medição do IF sob uma força de compressão de 1,2kg a 300°C. Com o auxílio de um cronômetro calibrado foi medido o tempo de escoamento de uma determinada massa do polímero fundido, que posteriormente foi pesada em balança de precisão igualmente calibrada. O tempo e a massa foram utilizados para o cálculo do resultado do índice de fluidez dos diversos nanocompósitos, bem como do PC homopolímero. A unidade obtida do cálculo foi apresentada em g/10min.

#### 3.2.3.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, ou FTIR, é um tipo de espectroscopia de absorção que ocorre na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Levando-se em consideração que cada elemento químico ligado a outro possui modos vibracionais específicos durante excitação, o FTIR permite ao pesquisador identificar grupos funcionais presentes na composição de uma dada amostra. Trata-se, resumidamente, de uma análise molecular qualitativa (embora possa ser também quantitativa) de compostos químicos. O esquema 2 mostra um resumo simplificado do modo de funcionamento de um equipamento de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. Uma fonte emissora de energia gera radiação infravermelha. Esta radiação é separada em duas direções diferentes, sendo refletidas por um espelho estático e por um espelho móvel, os quais direcionam os feixes diretamente à amostra. As vibrações moleculares geradas por esta excitação são então lidas por um detector e transformadas em sinais eletrônicos. O equipamento é ligado diretamente a um computador, responsável por calcular a Transformada de Fourier a partir dos dados recebidos pelo detector. Os dados provenientes dos cálculos são então convertidos em um gráfico que pode ser apenas interpretado pela tela ou impresso.



Esquema 2 - Resumo simplificado do funcionamento de um Espectrômetro de Infravermelho

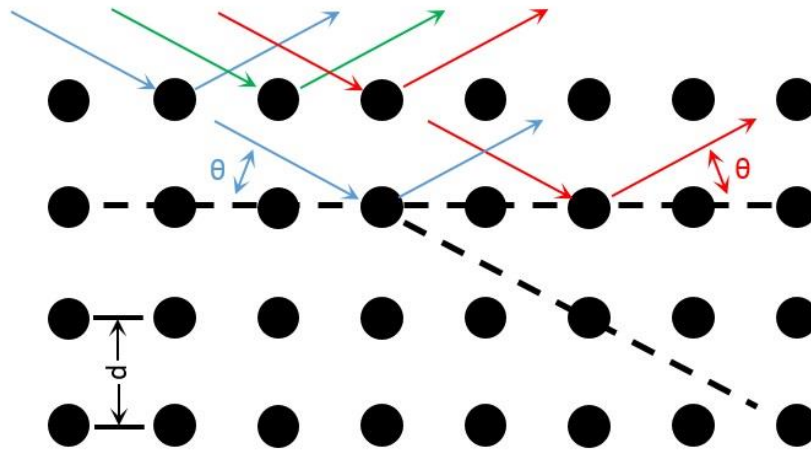
O espectrômetro de infravermelho não possui capacidade de acondicionamento de grandes amostras e os grãos moídos dos nanocompósitos (figura 29) tem dimensões muito grandes para a análise. Mesmo possuindo dimensões menores, os pellets do PC homopolímero também não são adequados para a análise. As amostras que podem ser utilizadas variam entre pó, sólidas, líquidas e em forma de filmes finos. Para este trabalho a escolha mais adequada foi a análise de filmes finos, dado que já encontravam-se prontos desde o início das análises (figuras 32 e 33).

Os filmes foram recortados em dimensões tais que coubessem no dispositivo de análise do equipamento do laboratório de materiais do Mackenzie, acondicionados no dispositivo e submetidos à análise de FTIR. Os resultados e a discussão a respeito dos resultados poderão ser encontrados no capítulo 4 deste trabalho.

### 3.2.3.6 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Embora os raios X sejam espalhados elasticamente após colidir com o material sem perda de energia pelos elétrons do átomo atingido, os fótons de raios X mudam sua trajetória após a colisão, mantendo porém, a mesma fase e energia do fóton incidente.

Se a estrutura de átomos geradora do espalhamento estiver arranjada de maneira sistemática, as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e os efeitos da difração dos raios X podem ser observados em diversos ângulos. O esquema 3 apresenta a forma física como o princípio da Difração de Raios X ocorre.



Esquema 3 - Princípio da Difração de Raios X

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença da distância percorrida e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg que é dada pela equação 6.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{eq. 6})$$

Onde,

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação incidente;

$n$ : ordem de difração (número inteiro);

$d$ : distância interplanar da estrutura cristalina  $hkl$ , ou índice de Miller;

$\theta$ : ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

A melhor condição para análise, é que a amostra se apresente na forma de pó. Dado que a moagem do nanocompósito não atingiria níveis de tamanho de partícula adequado para a análise, optou-se pela produção de filmes finos (figuras 33 e 34). Os filmes

obtidos do nanocompósito foram recortados em lâminas de 2cm por 2cm e colocados no porta amostras. O porta amostras foi inserido no difratômetro de raios X e submetida a análise. Os resultados do experimento serão discutidos no capítulo 4 deste trabalho.

### 3.2.3.7 Resistência Química pelo cálculo da Energia Livre de Superfície (ELS)

O ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas que permitem à gota espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que forçam esta mesma gota a contrair-se ao nível de uma esfera de superfície mínima. O equilíbrio entre estas duas propriedades determina a molhabilidade de um determinado material. Quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade.

A molhabilidade pode ser determinada pela medição do ângulo de contato entre a gota e a superfície estudada, e é dado pela equação de Young (equação 8):

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (\text{eq. 8})$$

A molhabilidade do material está diretamente ligada à Energia Livre de Superfície, tema abordado no capítulo 2.1.1.2 deste trabalho.

Por convenção, determinou-se para o cálculo da ELS dos filmes produzidos o método de Good-Girifalco-Fowkes. A teoria prevê que a utilização do método consiste da decomposição da energia livre de superfície ( $W_{SL}$ ) em duas frações distintas: uma dispersiva ( $\gamma^d$ ) e uma polar ( $\gamma^p$ ), descritas nas equações 9 e 10.

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (\text{eq. 9})$$

$$W_{SL} = 2 (\sqrt{\gamma_s^d} \gamma_L^d + \sqrt{\gamma_s^p} \gamma_L^p) \quad (\text{eq. 10})$$

Onde,

$\gamma_s^d$  é a fração dispersiva da energia de superfície do substrato

$\gamma_s^p$  é a fração polar da energia de superfície do substrato



$\gamma^d_L$  é a fração dispersiva da tensão superficial do líquido

$\gamma^p_L$  é a fração polar da tensão superficial do líquido

Neste método a energia superficial total do substrato é expresso pela equação 11:

$$\gamma_s = \gamma^d_s + \gamma^p_s \quad (\text{eq. 11})$$

Os dois líquidos escolhidos para a execução das medições foram a água (líquido polar) e o n-Hexano (líquido apolar). A tabela 10 apresenta os dados de tensão superficial de líquidos escolhidos para a análise do ângulo de contato e outros comparativos.

Tabela 10 – Valores tabelados para tensão superficial (com as respectivas componentes dispersivas e polar) dos diferentes líquidos usados a 20°C

<i>Líquido</i>	$\gamma_L$	$\gamma^d_L$	$\gamma^p_L$
Água	72,80 mJ/m <sup>2</sup>	21,80 mJ/m <sup>2</sup>	51,00 mJ/m <sup>2</sup>
Etileno Glicol	47,70 mJ/m <sup>2</sup>	30,90 mJ/m <sup>2</sup>	16,80 mJ/m <sup>2</sup>
n-Hexano	18,40 mJ/m <sup>2</sup>	18,40 mJ/m <sup>2</sup>	0
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	50,80 mJ/m <sup>2</sup>	50,80 mJ/m <sup>2</sup>	0

Através de fotos das gotas dos dois líquidos, depositadas na superfície dos filmes foi possível obter o ângulo de contato para cada medição. Para cada uma das 7 amostras (filmes) foram obtidas 5 medições diferentes (uma gota diferente para um filme diferente) para cada tipo de líquido (polar e apolar).

O dispositivo geralmente utilizado para obter as fotos das gotas chama-se goniômetro. Pela indisponibilidade de encontrar equipamento disponível, foi necessário construir um dispositivo equivalente, que permitisse a produção das fotografias. Foram usados uma placa de vidro (figura 43), a fim de manter os filmes planos, um nível de construção (figura 43), para garantir que as gotas não estiveram sob influência de inclinação do plano onde foram depositadas, um tripé de altura regulável para câmera fotográfica com dois níveis (figura 44, 45 e 46), para garantir que a câmera estivesse no mesmo plano que as gotas e sem inclinação. A fim de garantir que as gotas possuíssem tamanho regular, todas as gotas foram depositadas nos filmes com o auxílio de uma seringa de agulha fina (figura 43).



Figura 43 - Dispositivo de análise do ângulo de contato da gota com o filme de PC



Figura 44 - Tripé para câmera



Figura 45 - Tripé: detalhe do nível 1



Figura 46 - Tripé: detalhe do nível 2

Cada fotografia foi impressa e marcada manualmente com a tangente referente ao ponto de interface da gota com o filme e o ar. O ângulo de contato foi medido com o auxílio de um transferidor e os resultados obtidos foram plotados em uma tabela descrita no

capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO. Através da média dos 5 ângulos medidos, e com o auxílio das equações, a ELS de cada amostra foi obtida.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e os mesmos serão discutidos de acordo com as características observadas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

A caracterização não foi feita com o objetivo de identificar detalhadamente as características de cada uma das amostras produzidas, dado que o objetivo do trabalho não era a pura e simples caracterização, porém, existia a premente necessidade de identificação das fases dos nanocompósitos e de sua condição de degradação.

#### 4.1.1 Identificação da presença das partículas de argila na matriz polimérica através da análise por MEV

Após a pré-mistura do policarbonato com as duas argilas supracitadas, uma análise de MEV foi efetuada na busca pelas partículas de argila na matriz polimérica. As figuras 47 e 48 mostram a imagem inicial apresentada pelo MEV (aumento 100x).

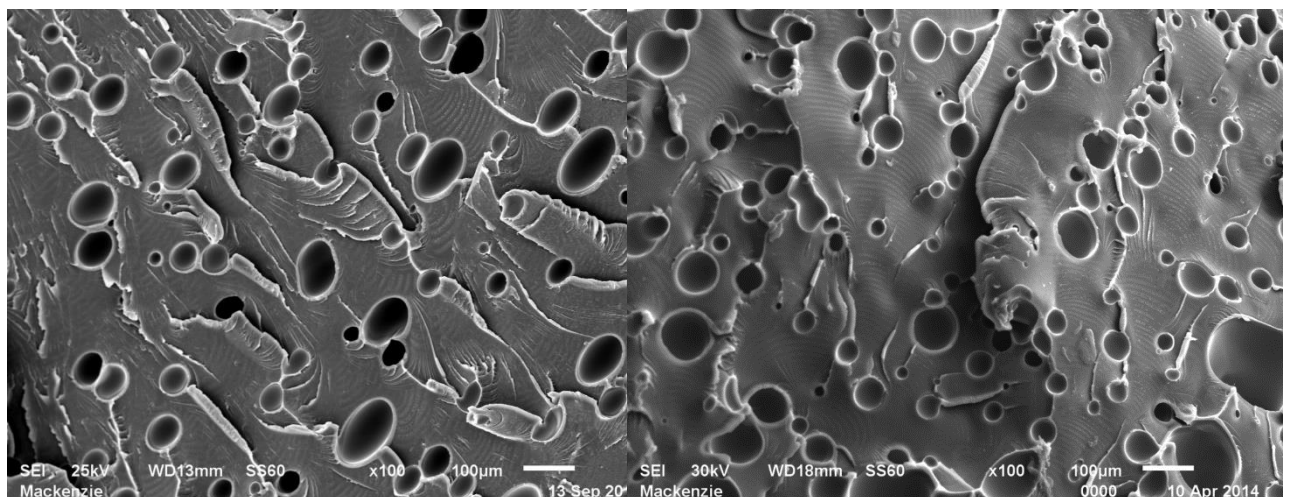


Figura 47 - Microestrutura PC + 1,0% Nanolite em aumento de 100x

Figura 48 - Microestrutura PC + 0,1% Nanolite em aumento de 100x

As partículas foram identificadas, conforme mostram as figuras 49 e 50. A análise da adesão da partícula à matriz polimérica neste estágio do trabalho não foi

considerada fundamental dado que a produção dos corpos de prova para análise ainda passaria pela solubilização do nanocompósito em cloreto de metileno. Neste estágio as lamelas das partículas de argila espaçadas permitiriam a acomodação de cadeias do policarbonato, permitindo assim a adesão ideal necessária entre argila e polímero.

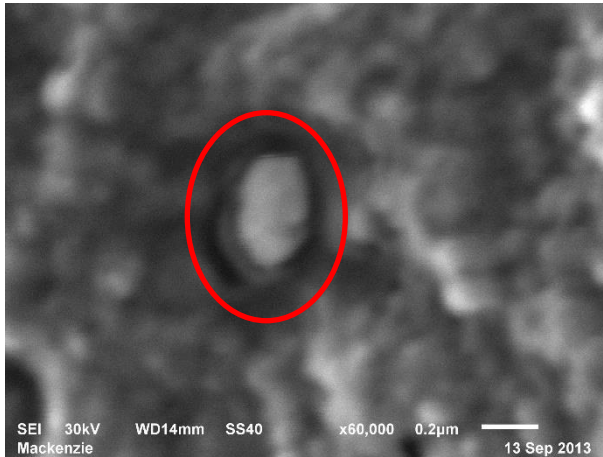


Figura 49 - Reforço presente na amostra de PC + 1,0% Nanolite em aumento de 60.000x

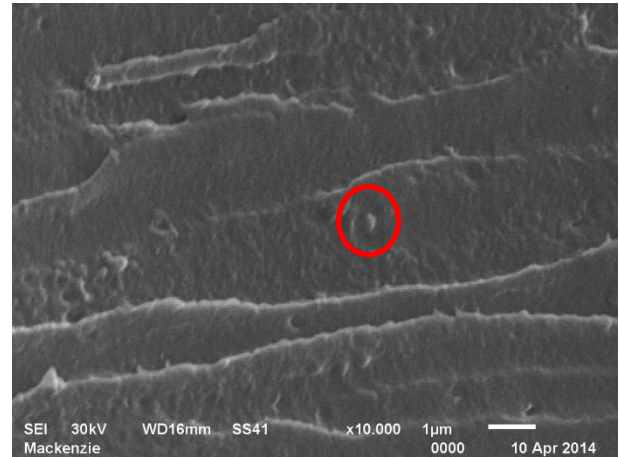


Figura 50 - Reforço presente na amostra de PC + 0,1% Nanolite em aumento de 10.000x

#### 4.1.2 Caracterização do nanocompósito através da análise por Difração de Raios-X (DRX)

Para buscar indícios de alterações no estado semicristalino do polímero, optou-se por proceder com a análise de Difração de Raios-X. Efetuou-se uma análise da argila Nanolite pura a fim de indicar o nível de intensidade dos picos da argila (gráfico 3), do nanocompósito PC + 0,1% Nanolite (gráfico 4) onde se pode ter um comparativo entre o nanocompósito e o PC homopolímero virgem, do nanocompósito PC + 0,5% Cloisite 15A (gráfico 5) e um comparativo dos dois nanocompósitos analisados individualmente combinados no mesmo gráfico (gráfico 6).

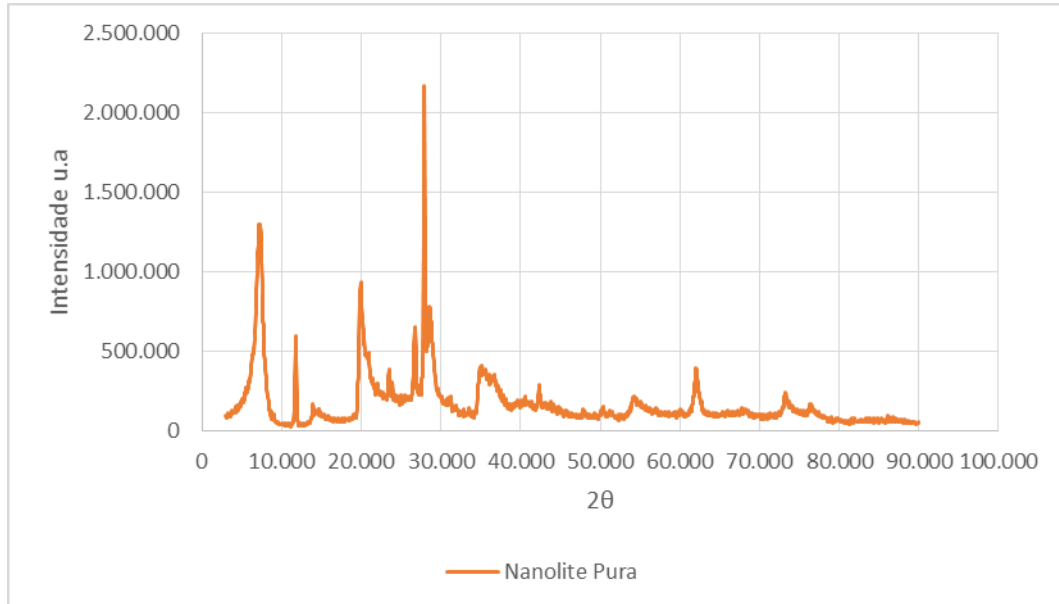


Gráfico 3 - Difratoograma de Raios-X da Argila Nanolite Pura

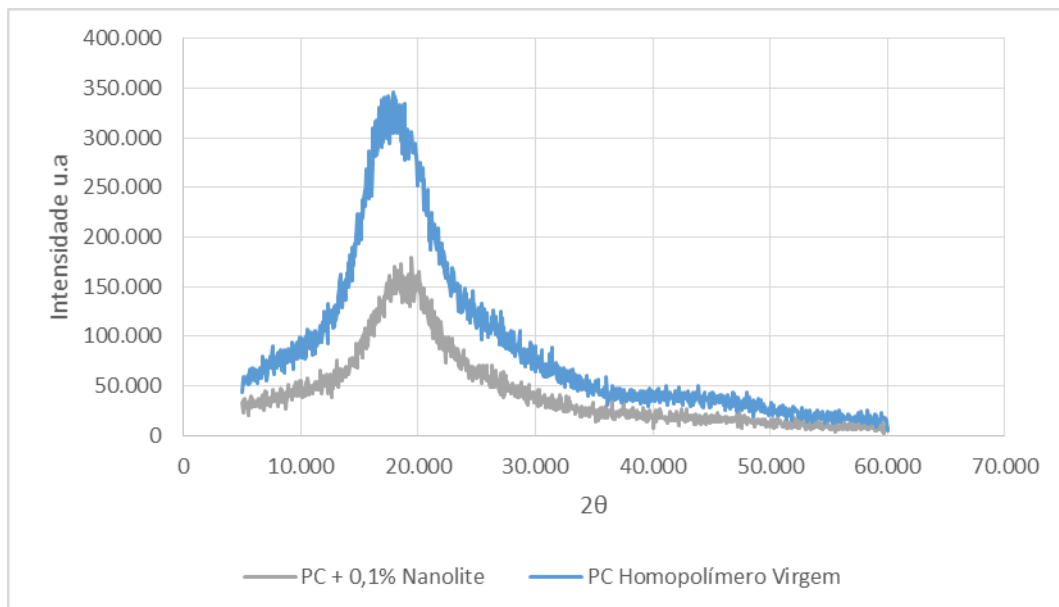


Gráfico 4 - Difratoograma de Raios-X do nanocompósito PC + 0,1% Nanolite

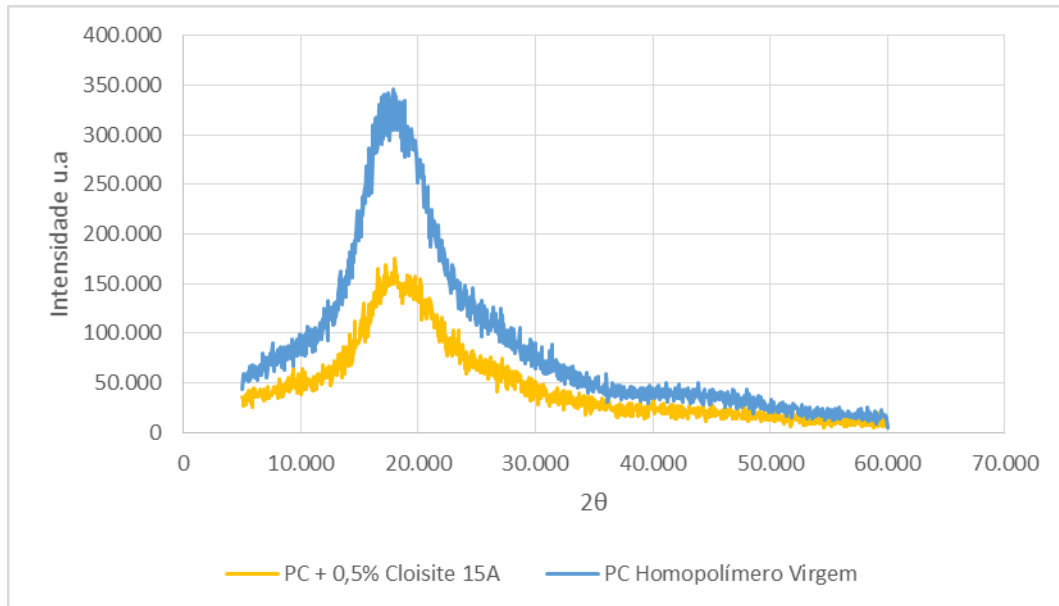


Gráfico 5 - Difratoograma de Raios-X do nanocompósito PC + 0,5% Cloisite 15A

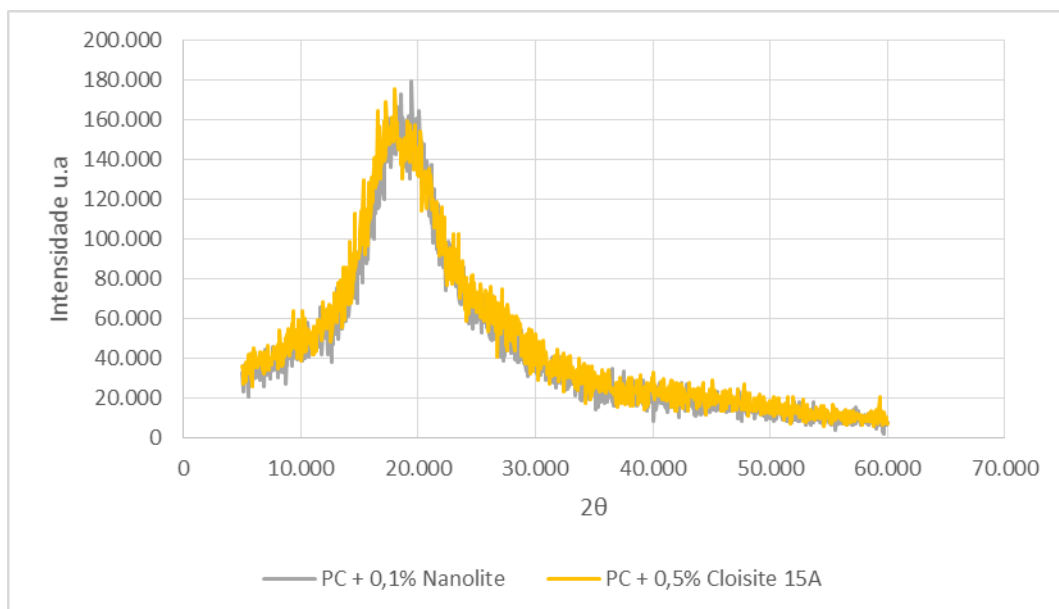


Gráfico 6 - Difratoograma de Raios-X comparativo entre os nanocompósitos PC + 0,1% Nanolite e PC + 0,5% Cloisite 15A

Devido à pouca quantidade de argila (0,1% e 0,5%, respectivamente) e à grande diferença de intensidade entre a matriz polimérica e as partículas, não foi possível verificar a presença da argila no nanocompósito isoladamente. Esta condição pode também indicar interação completa entre a matriz polimérica e as partículas de argila. O que se observa é a formação de um pico na região de difração entre 10.000 e 20.000 ( $2\theta$ ) que difere os nanocompósitos do PC homopolímero virgem. O que se pode esperar desta ligeira

alteração é que as partículas de argila alteram a cadeia amorfa do PC, conferindo um leve estado semicristalino, condição esperada com a inclusão da argila. Apenas com a análise de DRX não é possível afirmar que a matriz polimérica sofreu alterações microestruturais. Esta condição poderá ser observada com a análise da Tg do material, a qual indicará se uma fase cristalina foi de fato formada.

#### 4.1.3 Análise da processabilidade pelo Índice de Fluides (IF)

Como não foi possível injetar corpos de prova dados o formato e a granulometria do nanocompósito moído, se fez necessário analisar o índice de fluides dos materiais obtidos a fim de garantir que não havia ocorrido alteração significativa.

Tabela 11 - Análise do índice de fluides (IF) das amostras de nanocompósitos *versus* a amostra de PC Homopolímero virgem

<i>Amostra</i>	<i>Condição</i>	<i>Norma</i>	<i>Unidade</i>	<i>Resultado</i>	<i>Varição</i>
PC Homopolímero AL2447	300°C / 1,2kg	ASTM D1238-04	g/10min	23,0	-
PC + 0,1% Nanolite	300°C / 1,2kg	ASTM D1238-04	g/10min	27,8	+20,9%
PC + 0,5% Nanolite	300°C / 1,2kg	ASTM D1238-04	g/10min	26,3	+14,4%
PC + 1,0% Nanolite	300°C / 1,2kg	ASTM D1238-04	g/10min	25,7	+11,7%
PC + 0,1% Cloisite 15A	300°C / 1,2kg	ASTM D1238-04	g/10min	28,2	+22,6%
PC + 0,5% Cloisite 15A	300°C / 1,2kg	ASTM D1238-04	g/10min	26,9	+17,0%
PC + 1,0% Cloisite 15A	300°C / 1,2kg	ASTM D1238-04	g/10min	26,1	+13,5%

A análise mostrou alteração no índice de fluides de todas as amostras produzidas. A tabela 11 indica os valores arredondados na primeira casa após a vírgula para cada uma das amostras. Verificou-se que quanto menor a adição de argila, maior a alteração no índice de fluides. A alteração no índice de fluides do nanocompósito pode estar relacionada à formação de uma fase cristalina no polímero após a mistura das partículas de argila. As análises térmicas dos nanocompósitos indicarão se de fato ocorreu alteração no estado do polímero, passando de um material 100% amorfo para um material semicristalino.

#### 4.1.4 Estudo da condição de degradação e da possível formação de fases cristalinas pela Análise Térmica Diferencial (DTA)

A DTA foi efetuada em 7 diferentes amostras: PC homopolímero processado (PC homopolímero virgem fundido no mixer do laboratório), PC + 0,1% Nanolite (identificado no gráfico da análise como Na<sup>+</sup> MMT), PC + 0,5% Nanolite, PC + 1,0%



Nanolite, PC + 0,1% Cloisite 15A, PC + 0,5% Cloisite 15A e PC + 1,0% Cloisite 15A. Cada gráfico foi analisado e comentado separadamente e ao final da análise um parecer de comparação será emitido neste capítulo. Por convenção, os picos exotérmicos das análises estão desenhados para baixo nos gráficos.

A figura 51 mostra a DTA do PC homopolímero processado. Conforme esperado, por se tratar de um polímero amorfo, a amostra não apresentou picos bem definidos na faixa de processamento (0 a 300°C). Observou-se apenas uma variação na capacidade calorífica do material (deslocamento da linha base) dada a faixa de amolecimento da fase amorfa. O primeiro deslocamento, na faixa entre 100°C e 200°C sugere a passagem pela Tg do material (característica de deslocamento ligeiramente exotérmico) e o segundo deslocamento sugere o atingimento total de amolecimento da fase amorfa, ou fusão (característica de deslocamento ligeiramente endotérmico).

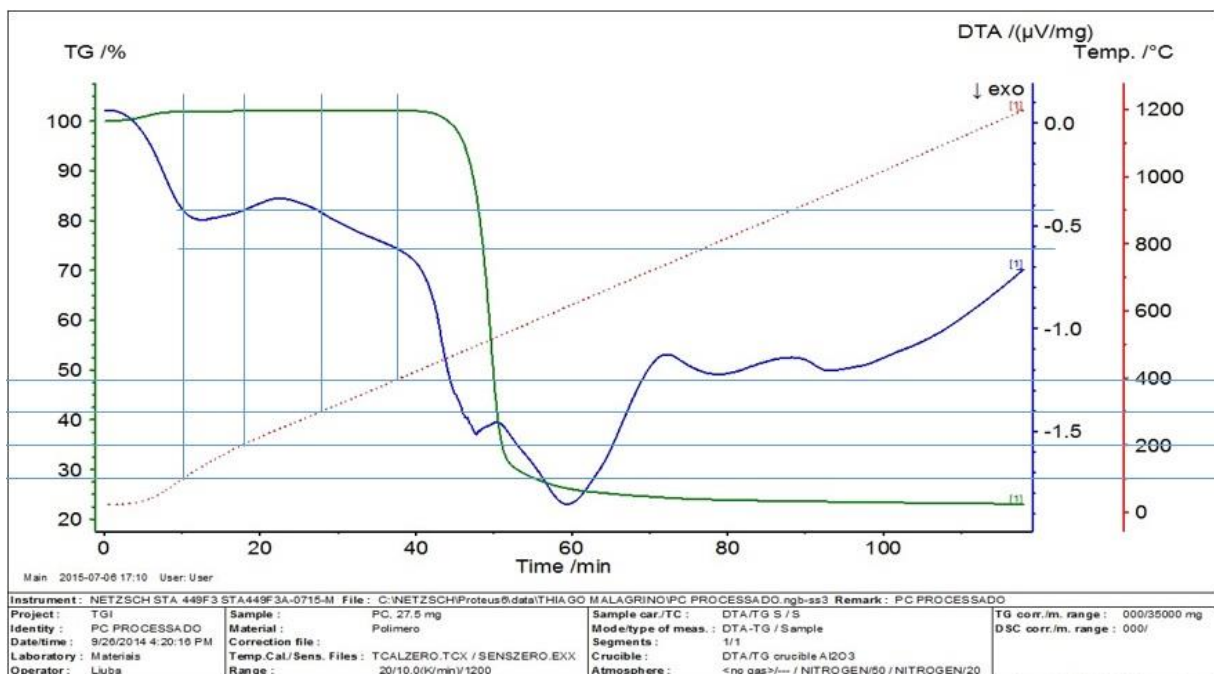


Figura 51 - Análise Térmica Diferencial do PC Homopolímero Processado

A figura 52 apresenta a DTA do PC adicionado de 0,1% de Nanolite. É notável a diferença no deslocamento da linha base da leitura da amostra produzida para a linha base da leitura do PC Homopolímero. É notável também a diferença de temperatura nas amostras. Enquanto no PC homopolímero a temperatura é constante a cada 100°C (0,41 μV/mg a 100°C, 0,41 μV/mg a 200°C e 0,41 μV/mg a 300°C para o PC homopolímero), no nanocompósito a diferença de temperatura para a amostra padrão varia gradativamente para

cima:  $0,1 \mu\text{V}/\text{mg}$  a  $100^\circ\text{C}$ ,  $0,19 \mu\text{V}/\text{mg}$  a  $200^\circ\text{C}$  e  $0,38 \mu\text{V}/\text{mg}$  a  $300^\circ\text{C}$ . Embora a diferença seja pouco significativa, esta variação pode indicar o surgimento de uma fase cristalina nas cadeias do polímero. Provavelmente, a quantidade introduzida de argila não é suficientemente grande para que a fase seja notada de forma clara na análise.

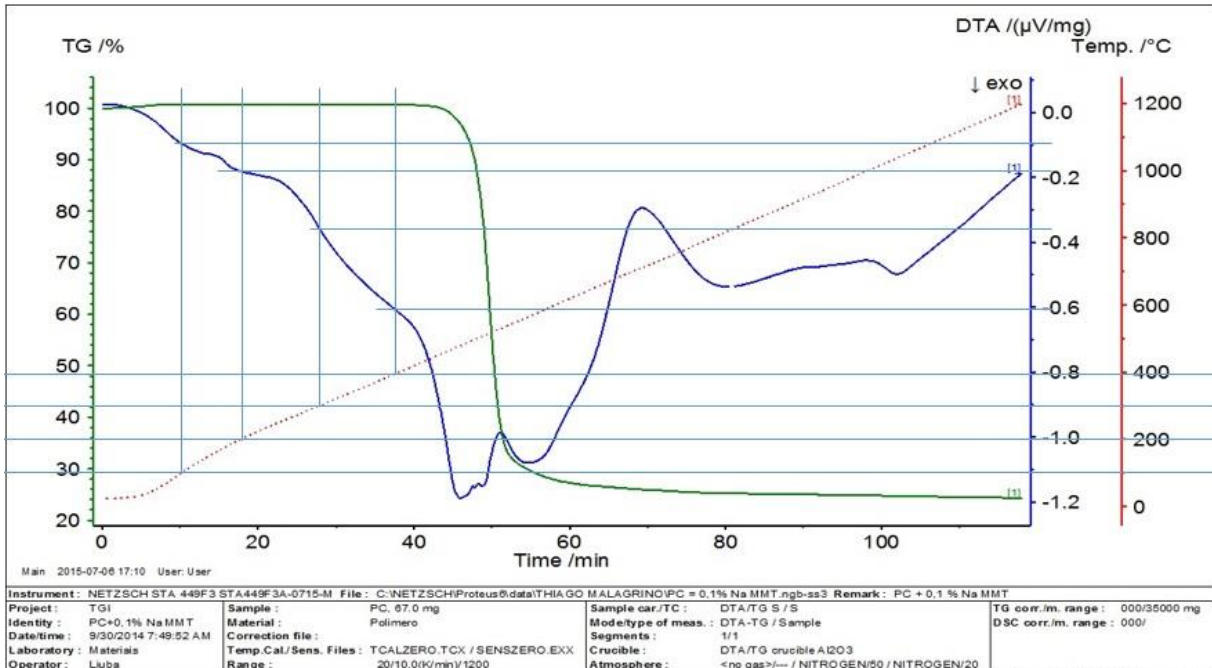


Figura 52 - Análise Térmica Diferencial do PC + 0,1% Nanolite

Conforme pode-se observar nas figuras 53, 54, 55, 56 e 57, o padrão de diferença de temperatura observado na amostra de PC + 0,1% de Nanolite se repete para as amostras com 0,5% de Nanolite, 0,5% de Cloisite 15A, 1,0% de Nanolite e 1,0% de Cloisite 15A. A única amostra que se assemelha ao PC homopolímero é a que contém 0,1% de Cloisite 15A conforme se observa na figura 54. Fato importante mencionar que todas as transições de  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$  se deram nos minutos 10, 19 e 24 respectivamente, servindo como base de comparação de todos os gráficos entre si.

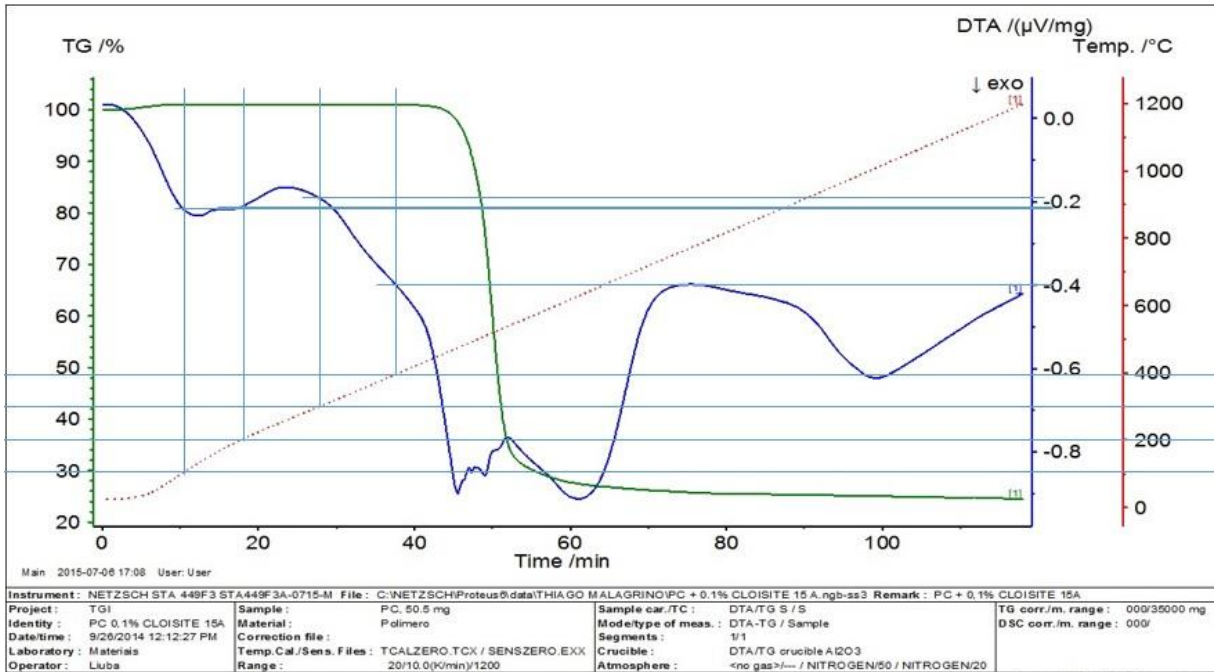


Figura 53 - Análise Térmica Diferencial do PC + 0,1% Cloisite 15A

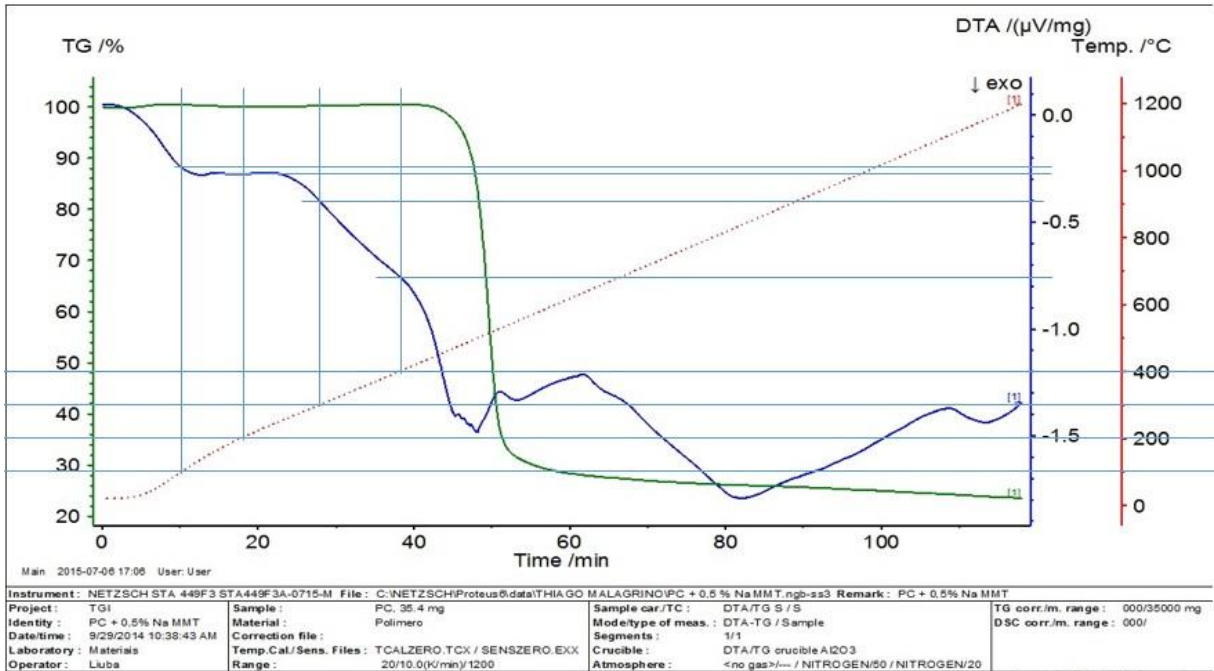


Figura 54 - Análise Térmica Diferencial do PC + 0,5% Nanolite

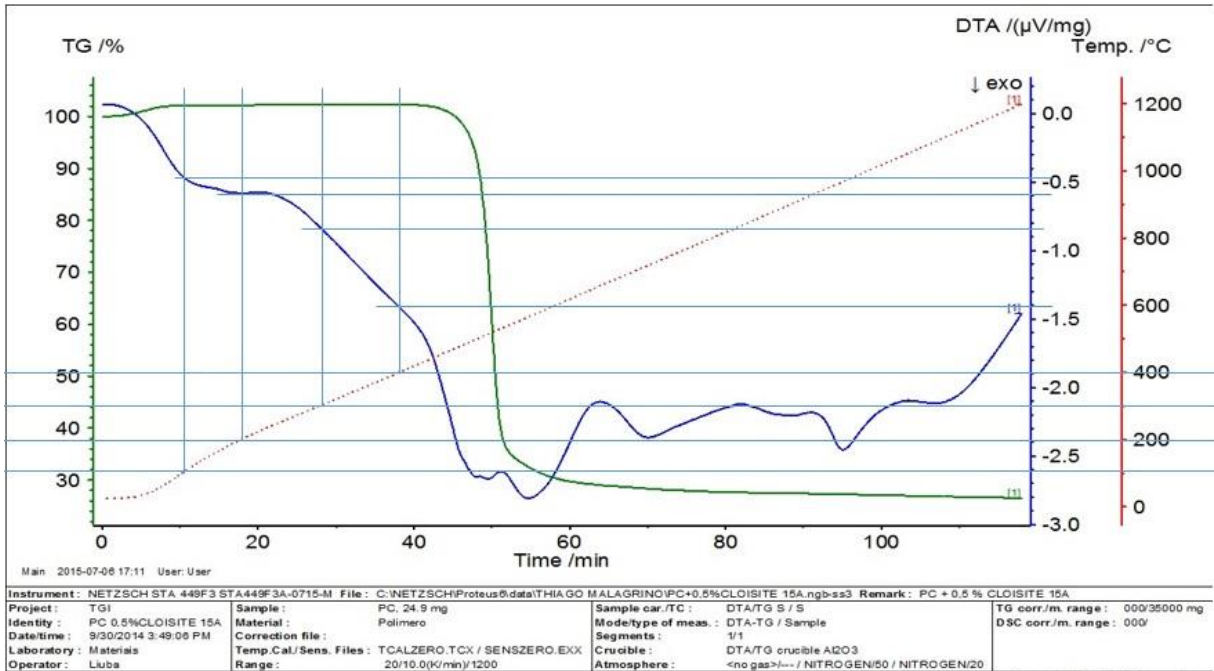


Figura 55 - Análise Térmica Diferencial do PC + 0,5% Cloisite 15A

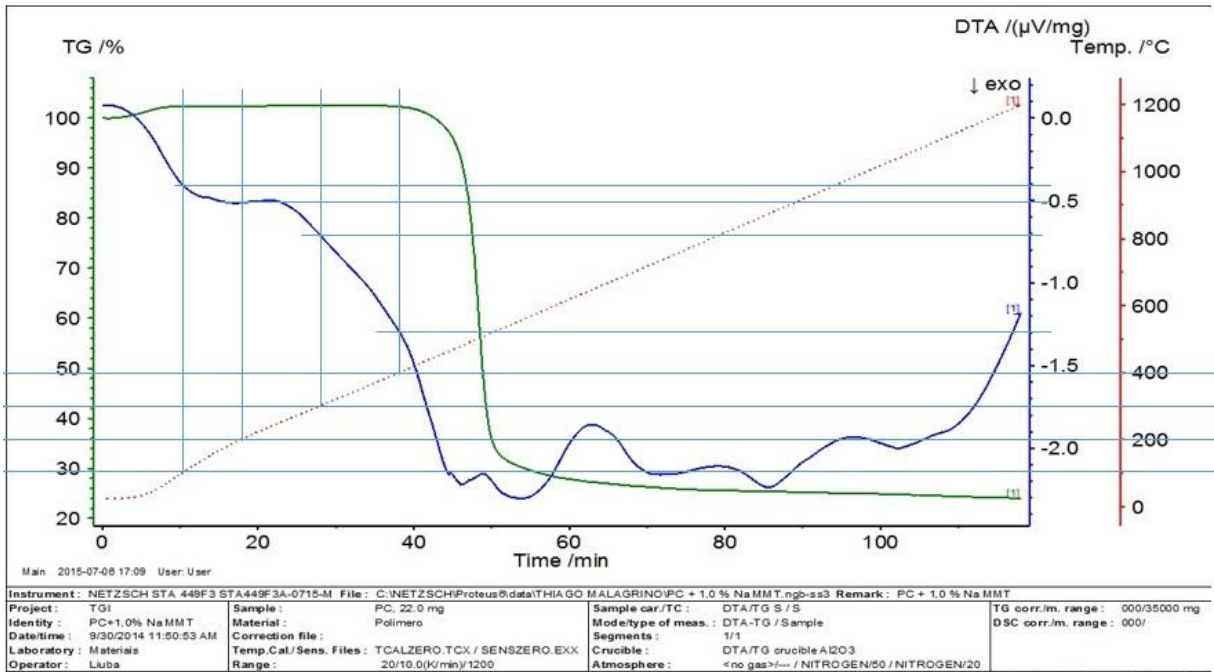


Figura 56 - Análise Térmica Diferencial do PC + 1,0% Nanolite

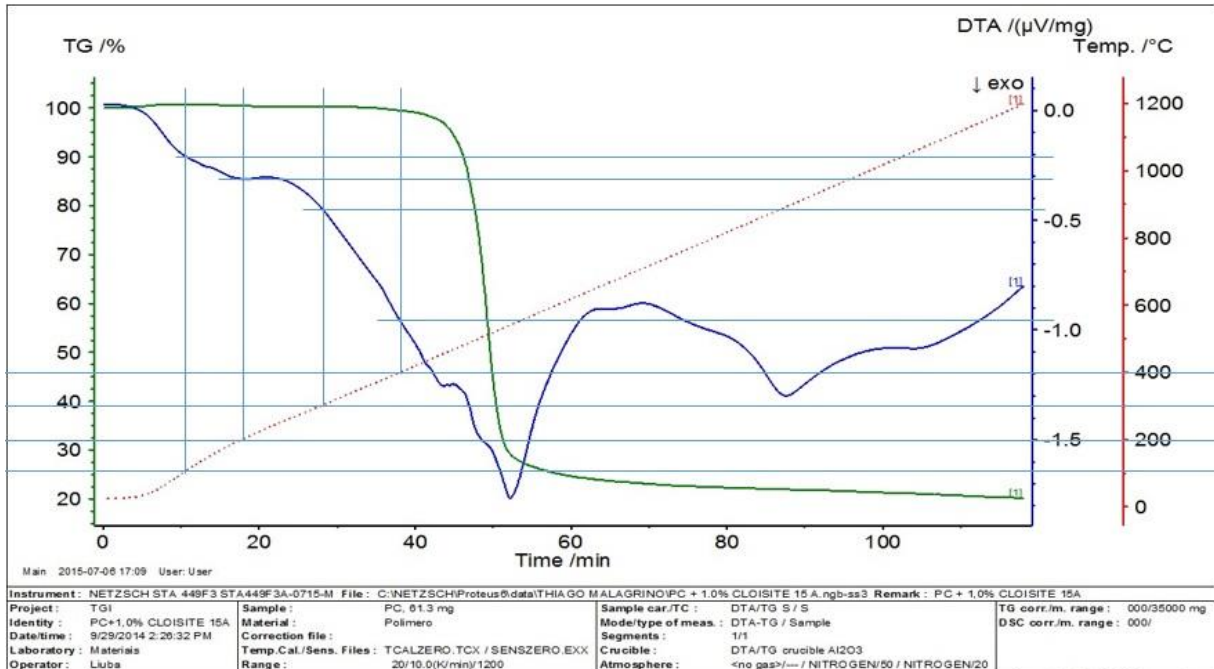


Figura 57 - Análise Térmica Diferencial do PC + 1,0% Cloisite 15A

A tabela 12 apresenta os resultados compilados de diferença de temperatura em períodos definidos a cada 100°C, comparando as amostras por tipo e concentração.

Tabela 12 - Comparativo da Análise Térmica Diferencial do PC Homopolímero e dos Nanocompósitos produzidos em diferentes concentrações em massa de argila

Amostra	Unidade	$\Delta T$ a 100°C	$\Delta T$ a 200°C	$\Delta T$ a 300°C
PC homopolímero processado	μV/mg	0,41	0,41	0,41
PC + 0,1% Nanolite	μV/mg	0,10	0,19	0,38
PC + 0,1% Cloisite 15A	μV/mg	0,21	0,21	0,19
PC + 0,5% Nanolite	μV/mg	0,25	0,29	0,40
PC + 0,5% Cloisite 15A	μV/mg	0,48	0,60	0,85
PC + 1,0% Nanolite	μV/mg	0,40	0,50	0,70
PC + 1,0% Cloisite 15A	μV/mg	0,20	0,30	0,45

#### 4.1.5 Análise da Tg pelo estudo da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Tendo em vista que a faixa de temperatura da análise da DTA entre 100°C e 200°C indicou uma leve alteração na linha base e é conhecido que neste intervalo de temperatura encontra-se a Tg do policarbonato, julgou-se necessário confirmar se alguma alteração significativa havia ocorrido nesta propriedade. A tabela 13 indica os valores

medidos de fluxo de calor e de Tg.

Tabela 13 - Resultados de fluxo de calor e Tg para as diferentes amostras de PC + Esmectita

<i>Amostra</i>	<i>Massa da Amostra (mg)</i>	<i>Fluxo de Calor (mW)</i>	<i>Tg (°C)</i>
PC Makrolon AL2447 Virgem	18,7	25,94	145,87
PC + 0,1% Nanolite	16,7	27,00	148,15
PC + 0,1% Cloisite 15A	15,1	25,50	156,15
PC + 0,5% Nanolite	11,9	25,03	145,60
PC + 0,5% Cloisite 15A	15,5	23,05	147,14
PC + 1,0% Nanolite	13,3	23,68	146,15
PC + 1,0% Cloisite 15A	15,4	26,78	148,50

As figuras 58, 59, 60, 61, 62, 63 e 64 apresentam as análises de DSC do PC homopolímero e dos nanocompósitos obtidos. Todas as amostras analisadas apresentaram faixa de Tg dentro da esperada, entre 145°C e 150°C, exceto a amostra de PC + 0,1% Cloisite que apresentou uma Tg média de 156,15°C. Esta amostra foi a mesma que apresentou característica térmica semelhante à do PC homopolímero na análise de DTA.

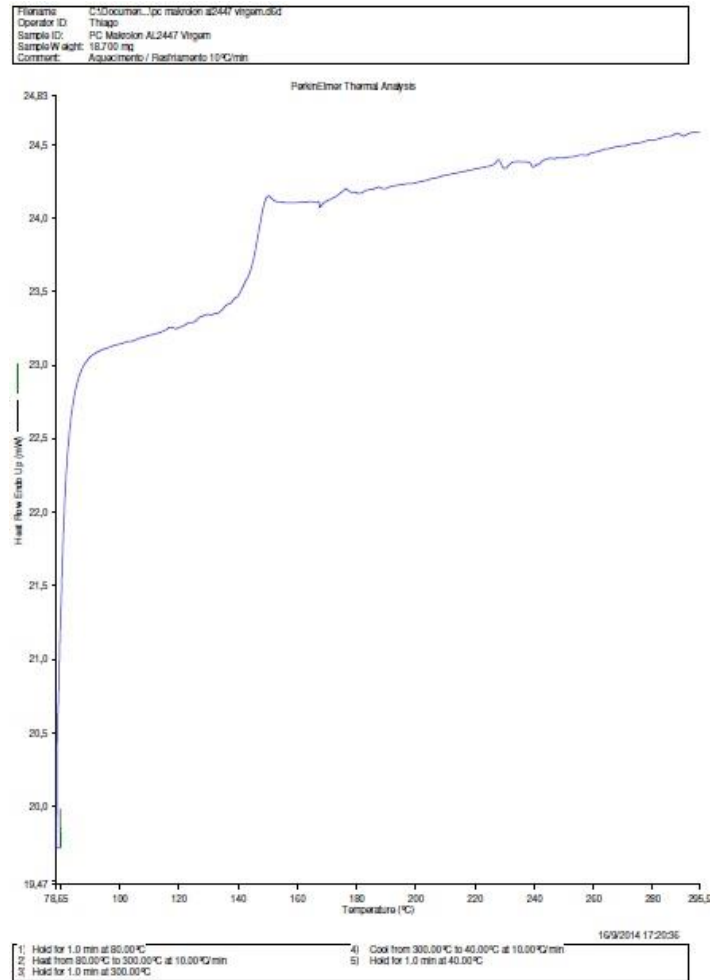


Figura 58 - DSC PC Homopolímero

A figura 58 apresenta a análise da Tg do PC homopolímero. A temperatura observada condiz com a temperatura de transição vítrea informada na ficha técnica do produto,  $T_g = 145,87^\circ\text{C}$ .

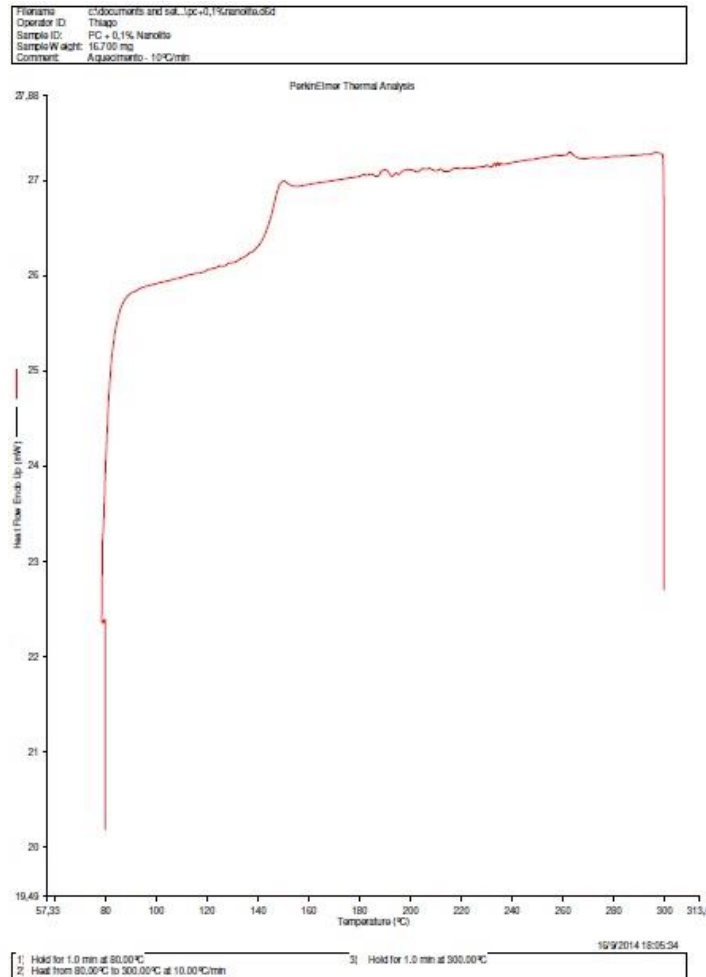


Figura 59 - DSC PC + 0,1% Nanolite

A figura 59 apresenta a análise da Tg do nanocompósito de PC + 0,1% Nanolite. Uma ligeira variação foi observada em comparação ao PC homopolímero original ( $T_g = 148,15^\circ\text{C}$ ), mas ainda assim dentro da faixa de temperatura esperada de  $145^\circ\text{C}$  a  $155^\circ\text{C}$ . O resultado indica que uma leve alteração na estrutura cristalina do PC pode ter ocorrido pela adição da argila.



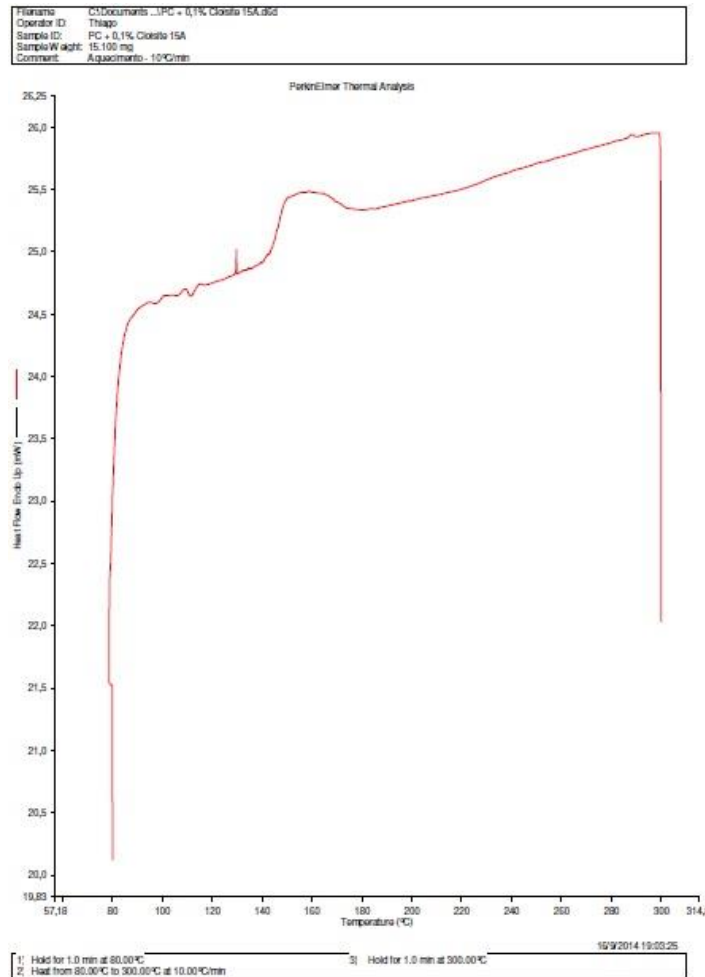


Figura 60 - DSC PC + 0,1% Cloisite 15A

A figura 60 apresenta a análise da Tg do nanocompósito de PC + 0,1% Cloisite 15A. Pode-se observar uma grande variação quanto ao PC homopolímero e à mesma concentração de Nanolite. A Tg observada neste nanocompósito foi de 156,15°C, temperatura limítrofe da faixa de Tg esperada para o PC. Esta variação pode indicar uma alteração na estrutura cristalina do material.

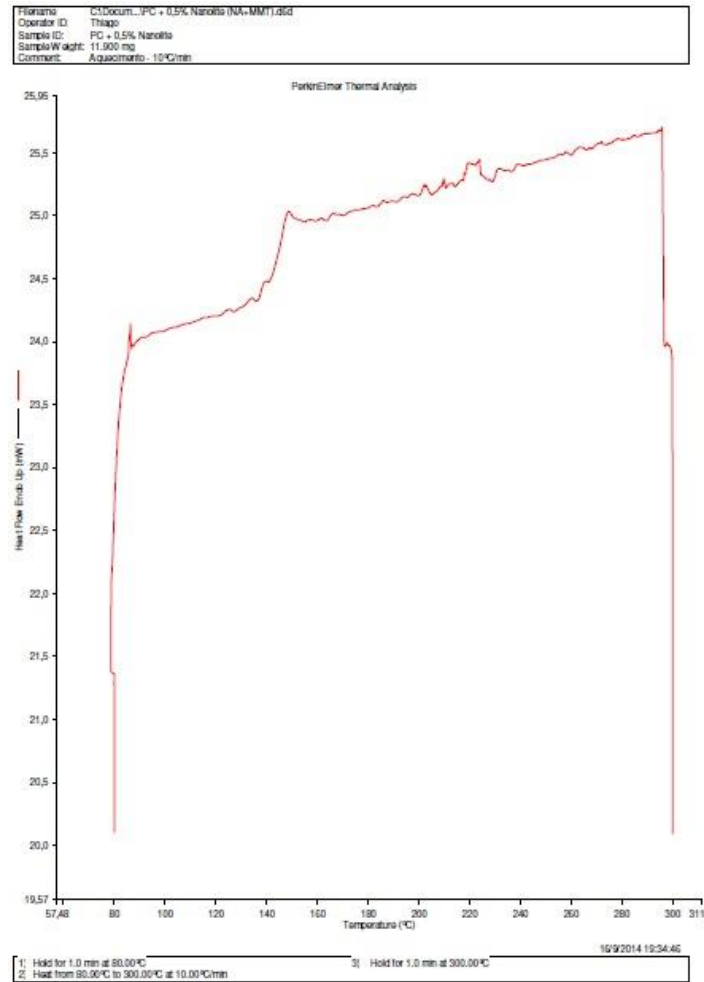


Figura 61 - DSC PC + 0,5% Nanolite

A figura 61 apresenta a análise da Tg do nanocompósito de PC + 0,5% Nanolite. A Tg observada encontra-se dentro da faixa de temperatura esperada para o PC (Tg = 145,60°C). O resultado indica que não há variação na estrutura cristalina do PC com a adição da argila.

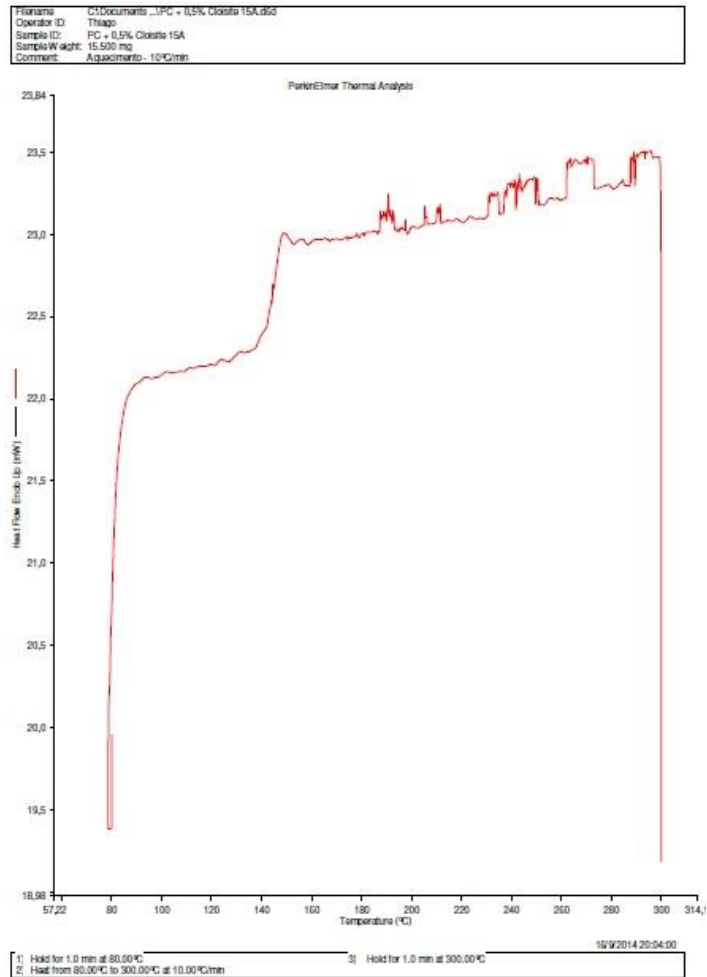


Figura 62 - DSC PC + 0,5% Cloisite 15A

A figura 62 apresenta a análise da Tg do nanocompósito de PC + 0,5% Cloisite 15A. A Tg observada encontra-se dentro da faixa de temperatura esperada para o PC (Tg = 147,14°C), contudo, o resultado indica que talvez possa existir uma ligeira variação na estrutura cristalina do PC com a adição da argila.

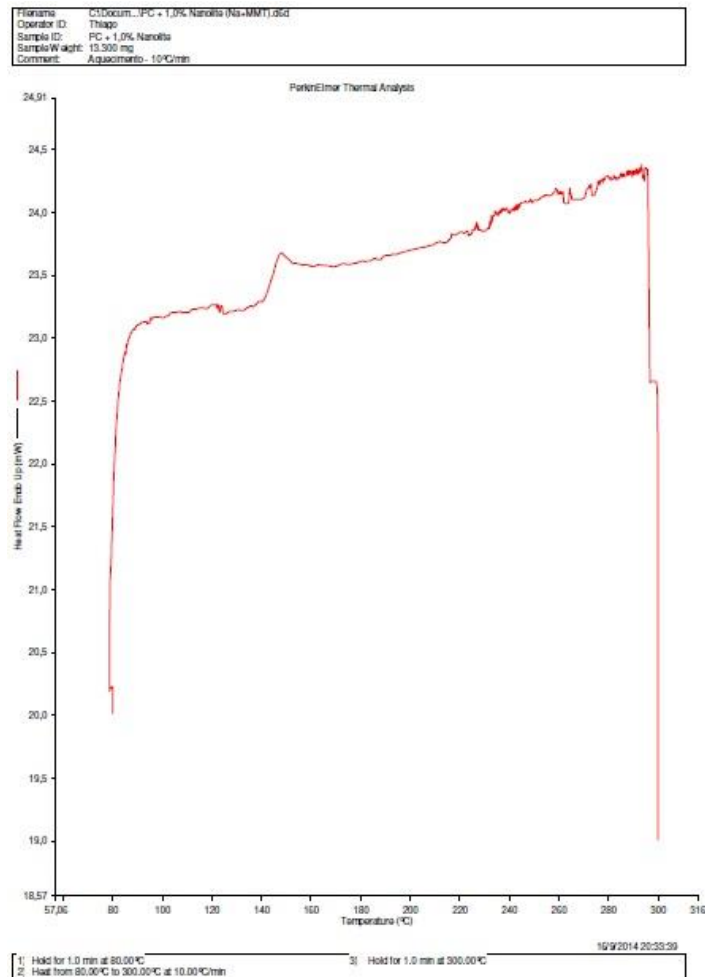


Figura 63 - DSC PC + 1,0% Nanolite

A figura 63 apresenta a análise da Tg do nanocompósito de PC + 1,0% Nanolite. A Tg observada encontra-se dentro da faixa de temperatura esperada para o PC (Tg = 146,15°C), e embora esteja muito próximo da temperatura observada no PC homopolímero, o resultado indica que talvez possa existir uma ligeira variação na estrutura cristalina do PC com a adição da argila.

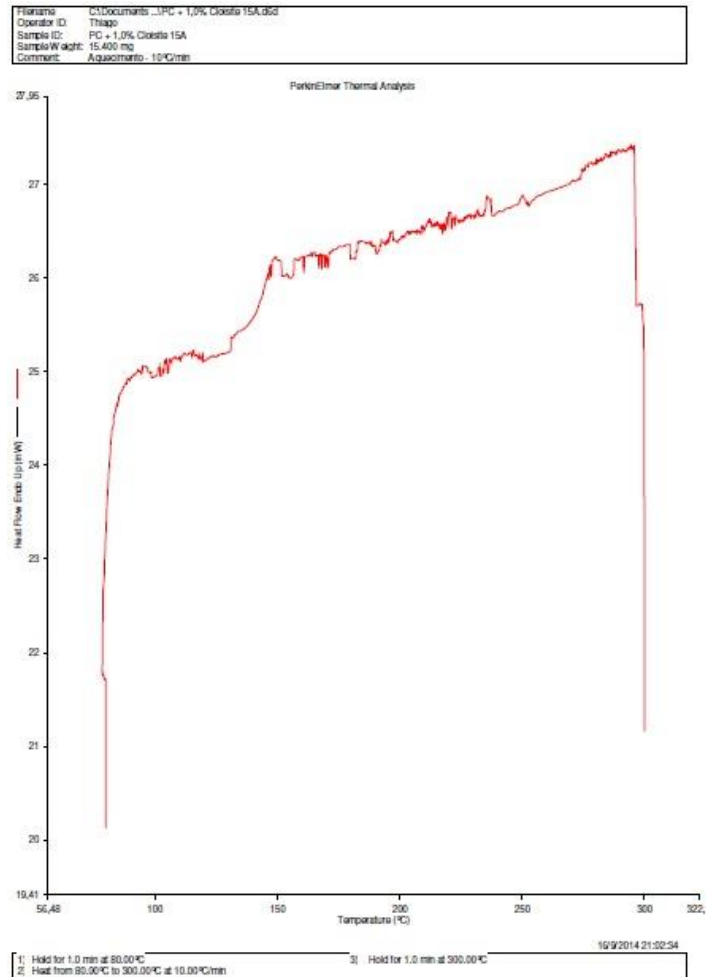


Figura 64 - DSC PC + 1,0% Cloisite 15A

A figura 64 apresenta a análise da Tg do nanocompósito de PC + 1,0% Cloisite 15A. A Tg observada encontra-se dentro da faixa de temperatura esperada para o PC (Tg = 148,50°C), contudo, o resultado indica que talvez possa existir uma ligeira variação na estrutura cristalina do PC com a adição da argila.

#### 4.1.6 Cálculo da massa molar através da equação de Mark-Houwink-Sakurada

Um bom indicativo para a ocorrência de degradação no material é a variação brusca na massa molar, característica que demonstra a cisão das cadeias poliméricas e a consequente perda nas propriedades mecânicas, óticas e químico-físicas. Decidiu-se efetuar a medida da massa molar através do cálculo pela equação de Mark-Houwink-Sakurada após medição do tempo de escoamento de todas as amostras diluídas em um viscosímetro de Ostwald sob condições controladas. A tabela 14 apresenta os resultados de medição e dos

valores calculados de massa molar em g/mol.

Tabela 14 - Estudo comparativo da Massa Molar das soluções poliméricas PC homopolímero e PC / Esmectita obtido pela equação de Mark-Houwink-Sakurada

<i>Amostra</i>	<i>Quantidade de Esmectita</i>	<i>Tempo de Escoamento (s)</i>	<i>Massa Molar (g/mol)</i>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	30,14	-
PC + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	78,61	12968
PC Processado + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	78,20	12697
PC + 0,1% Nanolite + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1%	78,32	12777
PC + 0,1% Cloisite 15A + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1%	79,30	13428
PC + 0,5% Nanolite + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,5%	77,65	12336
PC + 0,5% Cloisite 15A + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,5%	79,84	13790
PC + 1,0% Nanolite + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,0%	78,28	12750
PC + 1,0% Cloisite 15A + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,0%	79,43	13515

O que se pode observar dos resultados obtidos é que embora as amostras produzidas com Cloisite 15A tenham apresentado ligeiro incremento da massa molar, este não é significativo e não representa sinais de degradação. A característica que se buscava de degradação (ruptura de cadeias) poliméricas se daria pela diminuição da massa molar, fato que não foi observado.

A análise com PC homopolímero processado foi efetuada para garantir que a mistura mecânica das amostras não gerou degradação durante o processamento.

#### **4.1.7 Caracterização química dos nanocompósitos através da análise de FTIR**

Para completar a breve caracterização das propriedades dos nanocompósitos em comparação ao PC homopolímero virgem e antes da análise da variação na resistência química dos nanocompósitos pela inclusão das diferentes argilas, fez-se necessário uma classificação química comparativa entre as três variantes. O objetivo da análise química foi verificar se a ação de inclusão da argila na matriz polimérica gerou alterações nos grupos funcionais presentes no policarbonato. Por este motivo a análise foi feita em apenas uma concentração de cada uma das argilas escolhidas. Além disso, uma amostra de PC homopolímero processado foi analisada a fim de entender se a ação mecânica da mistura poderia gerar ou não alterações significativas na estrutura do polímero. A análise química

neste caso foi complementar à análise de massa molar discutida no capítulo 4.1.6 deste trabalho. O gráfico 7 apresenta o espectro de absorção no infravermelho do PC homopolímero virgem. Na sequência é possível observar os gráficos 8, 9 e 10 com os espectros do PC homopolímero processado, do nanocompósito PC + 1,0% Nanolite e do nanocompósito PC + 1,0% Cloisite 15A respectivamente. Nota-se que em todos os espectros obtidos, a matriz polimérica mantém sua composição química inicial, não havendo sinais de degradação ou de formação de novos grupos químicos. O que se pode concluir é que, a inclusão de argila na formação dos nanocompósitos não altera quimicamente o policarbonato.

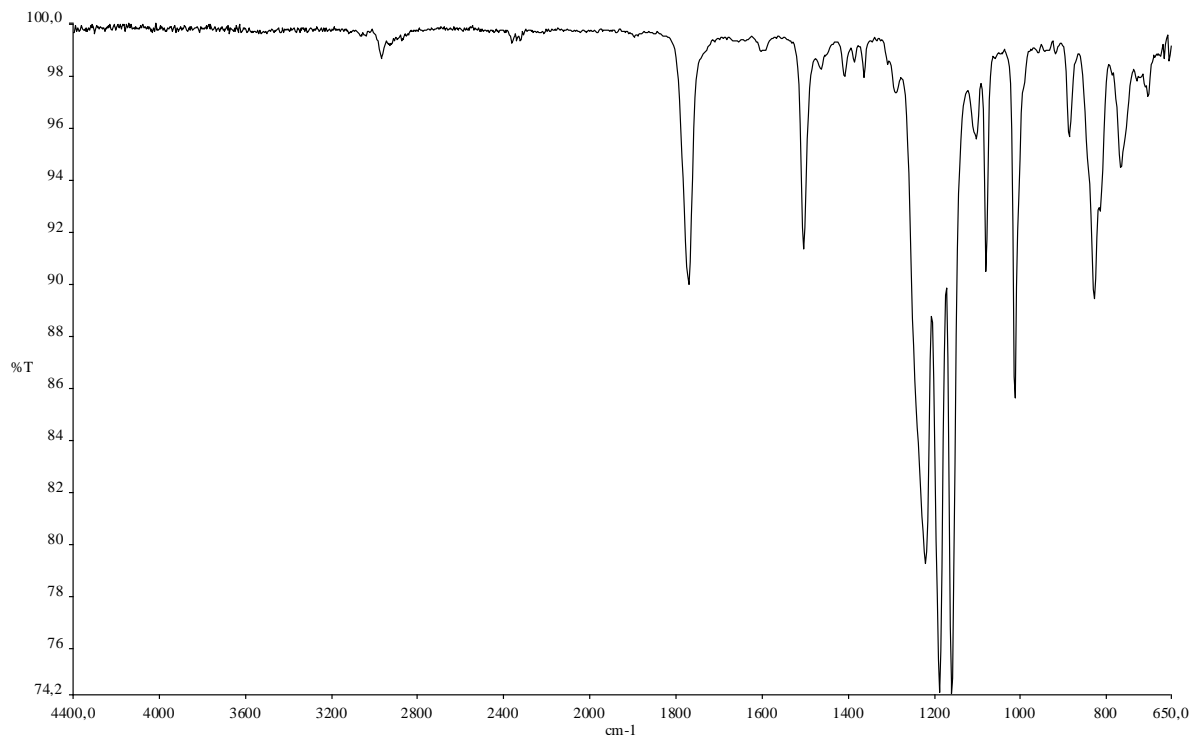


Gráfico 7 - Espectro de absorção no infravermelho do PC homopolímero virgem

A análise indica que na faixa de absorção entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  há a confirmação da ligação carbono / oxigênio éster do grupo carbonato. Presença de carbonato confirmada também pelo pico referente ao carboxilato na faixa de absorção entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ . O gráfico 8 apresenta o espectro de absorção no infravermelho do PC homopolímero processado no mixer sem adição de argila.

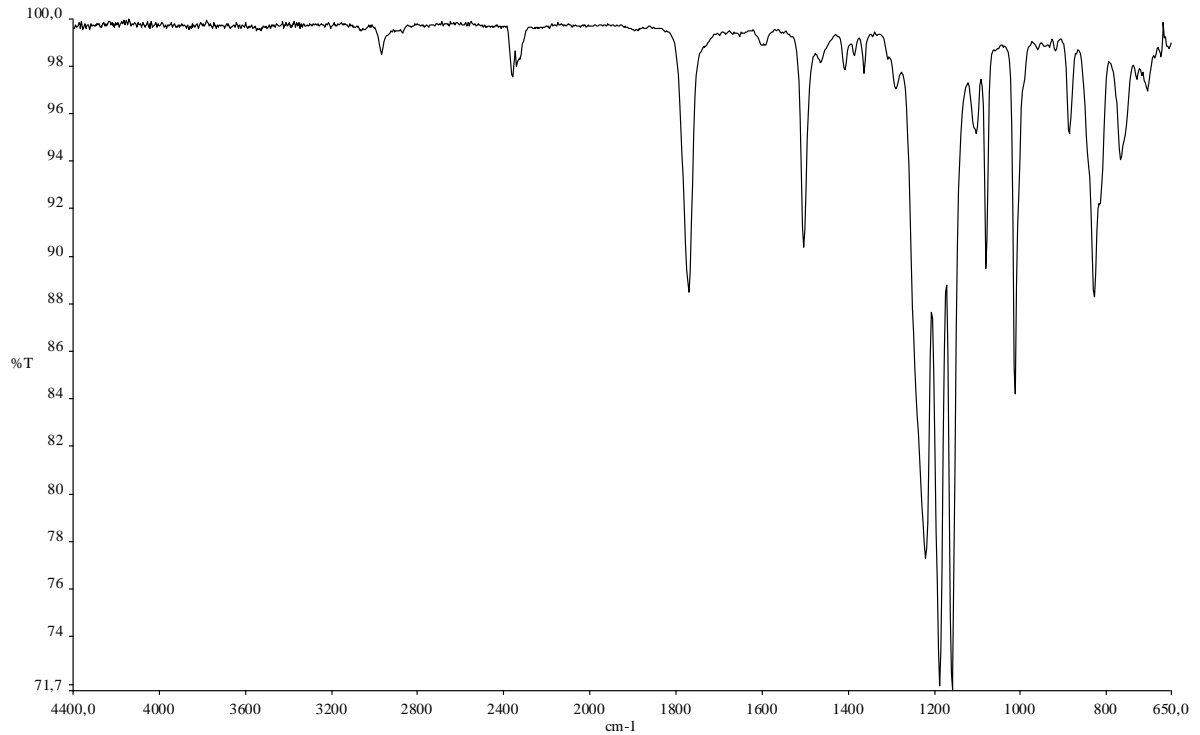


Gráfico 8 - Espectro de absorção no infravermelho do PC homopolímero processado

Assim como na análise do PC homopolímero virgem, a leitura do espectro indica que na faixa de absorção entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  há a confirmação da ligação carbono / oxigênio éster do grupo carbonato. Presença de carbonato confirmada também pelo pico referente ao carboxilato na faixa de absorção entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Como não há variação no espectro, conclui-se que não há degradação do polímero pelo processamento no mixer. O gráfico 9 apresenta o espectro de absorção no infravermelho do nanocompósito de PC + 1,0% Nanolite.



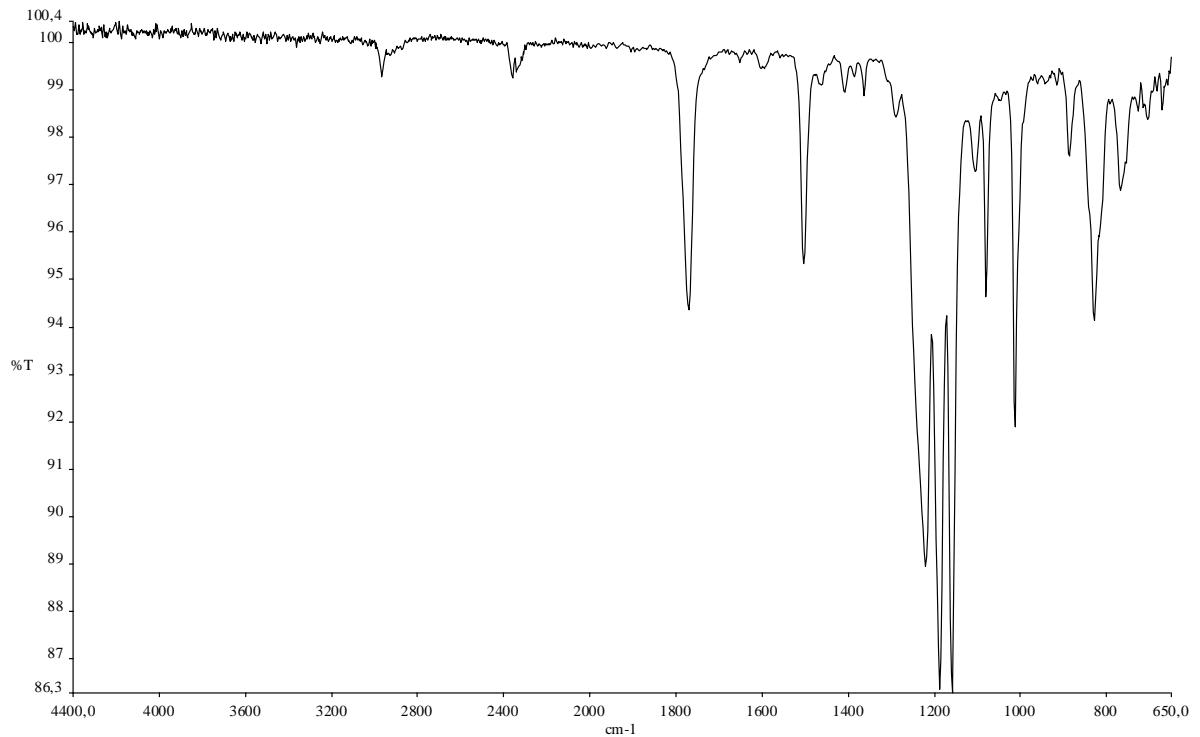


Gráfico 9 - Espectro de absorção no infravermelho do nanocompósito de PC + 1,0% Nanolite

Assim como na análise do PC homopolímero virgem e do PC homopolímero processado, a leitura do espectro indica que na faixa de absorção entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  há a confirmação da ligação carbono / oxigênio éster do grupo carbonato. Presença de carbonato confirmada também pelo pico referente ao carboxilato na faixa de absorção entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade dos espectros, ou a % de Transmitância, permanece idêntica à dos gráficos 7 e 8, portanto, pode-se concluir que a adição da argila não causa degradação ou alteração molecular significativa à matriz polimérica. O gráfico 10 apresenta o espectro de absorção no infravermelho do nanocompósito de PC + 1,0% Cloisite 15A.

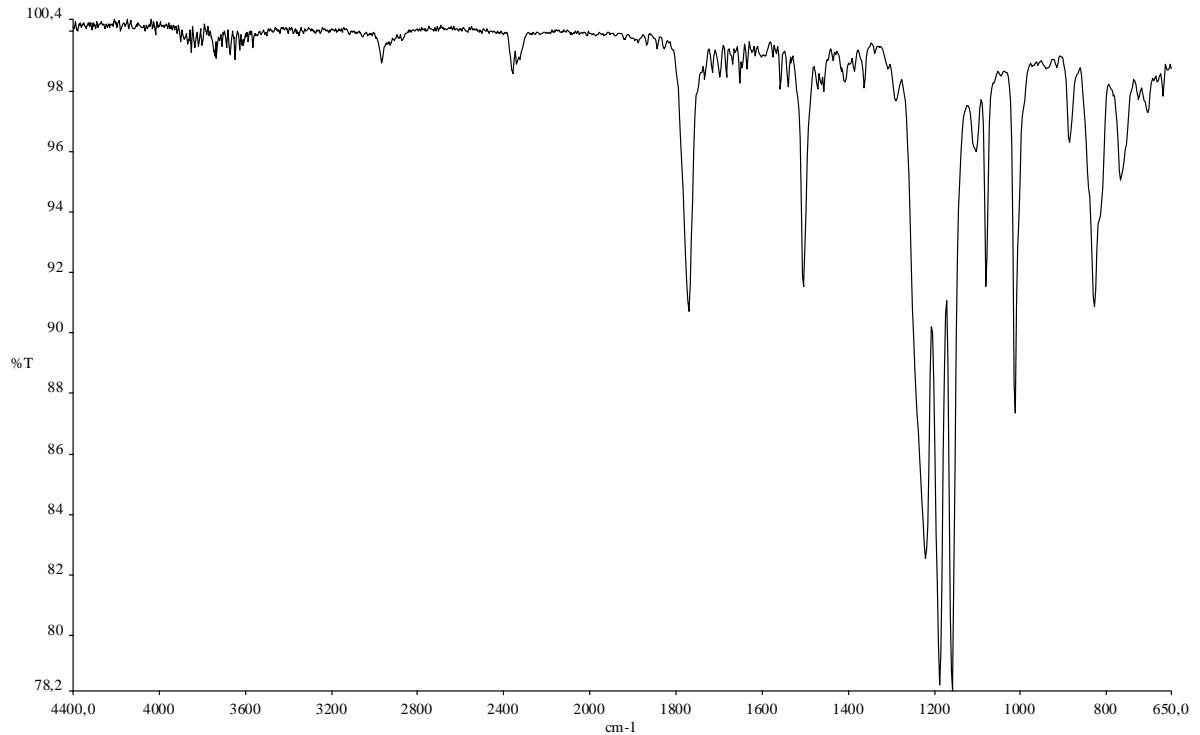


Gráfico 10 - Espectro de absorção no infravermelho do nanocompósito de PC + 1,0% Cloisite 15A

Assim como na análise do PC homopolímero virgem, do PC homopolímero processado e do nanocompósito de PC + 1,0% Nanolite, a leitura do espectro indica que na faixa de absorção entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  há a confirmação da ligação carbono / oxigênio éster do grupo carbonato. Presença de carbonato confirmada também pelo pico referente ao carboxilato na faixa de absorção entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade dos espectros, ou a % de Transmitância, permanece idêntica à dos gráficos 7, 8 e 9, portanto, pode-se concluir que a adição da argila organofílica não causa degradação ou alteração molecular significativa à matriz polimérica.

## 4.2 ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA PELO CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE

A análise do ângulo de contato entre as gotas de água e n-Hexano com os filmes de PC homopolímero e de nanocompósito de PC / argila se deram através da deposição de uma gota de cada líquido separadamente em 5 filmes diferentes de cada tipo de polímero / compósito. As figuras 65, 66, 67, 68, 69, 70 e 71 apresentam fotos das gotas depositadas em cada um dos filmes analisados. A figura 72 apresenta o filme de PC homopolímero logo após a deposição da gota de n-Hexano.

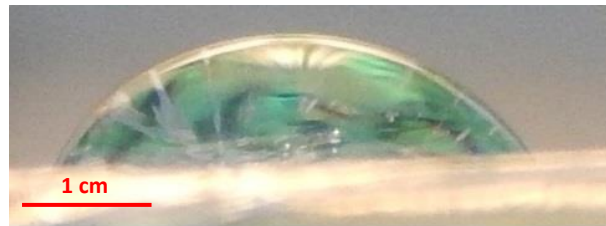


Figura 65 – Gota de água depositada sobre filme de PC homopolímero

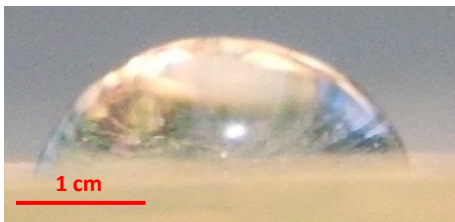


Figura 66 - Gota de água depositada sobre filme de PC + 0,1% Nanolite

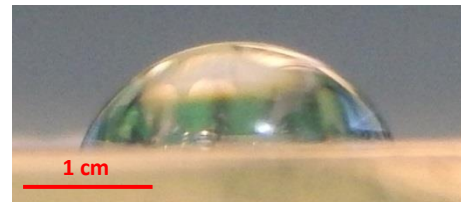


Figura 67 - Gota de água depositada sobre filme de PC + 0,1% Cloisite 15A

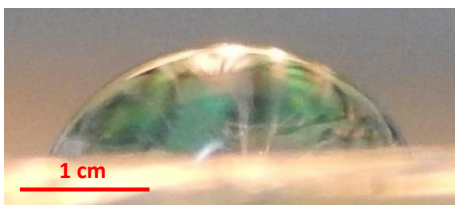


Figura 68 - Gota de água depositada sobre filme de PC + 0,5% Nanolite

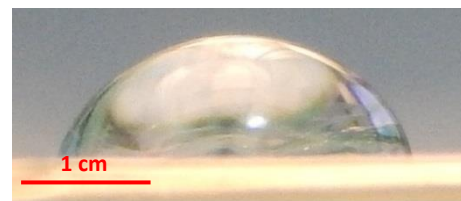


Figura 69 - Gota de água depositada sobre filme de PC + 0,5% Cloisite 15A



Figura 70 - Gota de água depositada sobre filme de PC + 1,0% Nanolite



Figura 71 - Gota de água depositada sobre filme de PC + 1,0% Cloisite 15A

Como pode-se observar, o líquido não forma gota, espalhando-se por completo na superfície do filme. Como na análise utilizando água, também foram depositadas 5 gotas em 5 filmes diferentes. Em todas as situações ocorreu espalhamento completo da gota pelo filme, gerando um ângulo de contato igual a  $0^\circ$ . Como todas as imagens apresentavam a mesma condição, apenas uma foi selecionada e apresentada neste trabalho como exemplo, a fim de evitar apresentação repetida de um mesmo resultado 7 vezes.

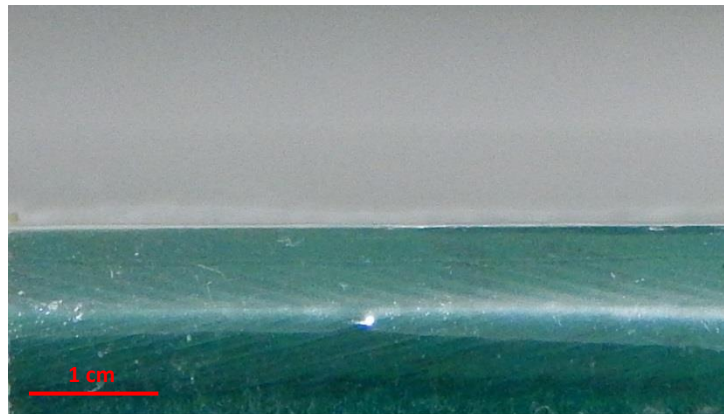


Figura 72 - Gota de n-Hexano depositada sobre a superfície do filme de PC homopolímero. Ângulo de contato é  $0^\circ$ .

Utilizando as equações 9, 10 e 11, os cálculos da ELS foram executados de acordo com o ângulo de contato médio medido em cada gota depositada sobre os filmes. Os resultados dos cálculos encontram-se apresentados na tabela 15.

Conforme estudado na literatura, a ELS do PC homopolímero apresenta resultado na faixa de 40 a 45  $\text{mJ/m}^2$ , o que corrobora a eficácia do método utilizado para obtenção dos resultados.

Tratando os nanocompósitos separadamente por tipo de argila incorporada, observa-se que a argila Nanolite (Argila Sódica Natural) promove significativa potencial melhora na resistência química do policarbonato quando adicionada na concentração de 0,1% em massa. Esta mesma argila na concentração de 0,5% não proporcionou aparente melhora na resistência química, mantendo a ELS no mesmo patamar do polímero virgem e, a 1,0% em massa apresentou ligeiro aumento na ELS em relação ao polímero virgem, conseqüentemente, apresentando potencial de queda da resistência química. No caso da Cloisite 15A (Argila Organofílica), o potencial de aumento da resistência química é geral. As 3 concentrações apresentaram queda da ELS e, conseqüentemente, potencial aumento da

resistência química. Deve-se destacar que a concentração de 0,5% em massa representa a melhor condição de ELS na interação entre o polímero e as argilas escolhidas para incorporar os nanocompósitos estudados neste trabalho. O potencial de aumento da resistência química é tão significativo que atinge níveis de ELS do polipropileno (28 a 31 mJ/m<sup>2</sup>), ou 27,28% menor que a ELS do policarbonato virgem.

Tabela 15 - Cálculo da Energia Livre de Superfície das amostras de PC homopolímero e dos nanocompósitos PC + Argila

<i>Amostra</i>	<i>Ângulo de contato médio / Líquido Polar (Água)</i>	<i>Ângulo de contato médio / Líquido Apolar (n-Hexano)</i>	<i>Resultado da Energia Livre de Superfície Total (mJ/m<sup>2</sup>)</i>	<i>Potencial de aumento da resistência química (em %) dos nanocompósitos em relação ao polímero virgem</i>
PC Homopolímero	60,54°	0°	41,43	-
PC + 0,1% Nanolite	66,83°	0°	36,87	+ 11,01%
PC + 0,1% Cloisite 15A	65,83°	0°	37,57	+ 9,32%
PC + 0,5% Nanolite	60,83°	0°	41,22	+ 0,51%
PC + 0,5% Cloisite 15A	77,17°	0°	30,13	+ 27,28%
PC + 1,0% Nanolite	55°	0°	45,61	- 10,09%
PC + 1,0% Cloisite 15A	65°	0°	37,91	+ 8,50%

A coluna 4 (Potencial de aumento da resistência química (em %) dos nanocompósitos em relação ao polímero virgem) da tabela 15 apresenta os resultados obtidos em porcentagem em relação à base de comparação, o polímero virgem, convencionando que os sinais positivos apresentam os potenciais de aumento da resistência química e os sinais negativos apresentam os potenciais de redução.

## 5. CONCLUSÃO

Através do MEV foi possível identificar a presença de partículas em duas amostras de nanocompósito (com 0,1% e 1,0% em massa de Nanolite) e também confirmar que as dimensões das partículas eram nanométricas.

O ensaio de difração de raios X confirmou, através da comparação de dois nanocompósitos (PC com 0,1% de Nanolite e PC com 0,5% de Cloisite) com o difratograma da argila pura e do policarbonato puro, que ambas as amostras sofreram modificações em suas estruturas, em relação ao PC homopolímero virgem. Esta variação em relação ao PC puro pode indicar alteração na cristalinidade do nanocompósito, fato confirmado pela análise da Tg dos nanocompósitos.

Com a confirmação da mistura, fez-se necessário investigar se o método utilizado para a intercalação do polímero com a argila não havia gerado degradação das moléculas do polímero. A primeira proposta foi a análise do índice de fluidez. Uma ligeira variação foi observada, indicando que quão maior fosse a inclusão de argila no polímero, menor seria o índice de fluidez do nanocompósito. O padrão manteve-se para ambas as argilas escolhidas como nanocarga, indicando que era possível ter ocorrido degradação da matriz polimérica.

Dois ensaios foram escolhidos como contraprova da condição estrutural e molecular do policarbonato e dos nanocompósitos: a variação na massa molar (calculada através da equação de Mark-Houwink-Sakurada) do polímero e a análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Ambos os ensaios apresentaram resultados dentro da faixa aceitável (quando comparados aos resultados de análise do PC homopolímero) e indicam que não houve degradação aparente (ou irreversível) nas cadeias poliméricas.

Uma ressalva para a modificação reológica do PC quando adicionado das argilas Nanolite e Cloisite 15A: propriedade não prevista, mas que pode ter alguma aplicação prática positiva no futuro.

Por fim, análises térmicas DTA e DSC foram utilizadas na avaliação da variação dos pontos de transição do polímero (Tg, picos endotérmicos e exotérmicos, etc). A DSC apresentou valores de Tg muito próximos da condição inicial do PC homopolímero, indicando que não ocorreu degradação.

Na análise DTA todas as concentrações indicaram perfil térmico do material diferente em comparação ao perfil térmico do PC homopolímero. O intervalo de transição sólido – fluido se manteve inalterado (entre 0 – 300°C ± 10°C), porém, o perfil de fusão do

material foi alterado significativamente ao longo da faixa de temperatura de processamento. O ponto de destaque da análise é o nanocompósito PC + 0,5% de Cloisite 15A, que apresentou média de temperatura 57% acima (0,48  $\mu\text{V}/\text{mg}$  a 100°C, 0,60  $\mu\text{V}/\text{mg}$  a 200°C e 0,85  $\mu\text{V}/\text{mg}$  a 300°C) da amostra referência de PC homopolímero (0,41  $\mu\text{V}/\text{mg}$  a 100°C, 200°C e 300°C). Como discutido durante a apresentação dos resultados, este foi o nanocompósito que apresentou menor energia livre de superfície. A análise térmica indica um possível rearranjo das moléculas do PC devido à inclusão da argila organofílica e conseqüentemente, a alteração na resistência superficial do material.

A ideia de estudar a variação da resistência química do policarbonato após inclusão de argilas surgiu do princípio de que uma argila sódica natural tratada com sal quaternário de amônio se torna organofílica. A argila organofílica ligada a uma estrutura molecular orgânica, torna-se hidrofóbica. Tendo como parâmetro que uma estrutura hidrofóbica (completa ou parcialmente), auxiliaria o policarbonato a não iniciar tão facilmente processo de hidrólise, logo, a busca pela resposta se iniciou nesta dissertação.

Os resultados da análise dos ângulos de contato entre as gotas de água e as amostras de PC e PC/argila mostram uma significativa melhora na energia livre de superfície quando o nanocompósito é composto de PC + argila organofílica (Cloisite 15A).

Quando se trata da argila sódica natural (Nanolite), a menor concentração (0,1%) indicou uma possível melhora na resistência química, diminuindo consideravelmente a energia livre de superfície do polímero. Contudo, quando aumentamos a concentração da argila, a resistência química parece diminuir drasticamente, apresentando níveis de ELS igual à do PC Homopolímero, a 0,5% em massa, e menor que a do PC homopolímero, a 1,0% em massa.

Esta variação na performance das duas argilas se dá pelo tratamento da argila organofílica. A distância interplanar entre as lamelas da argila sódica é tal, que em sua forma natural, não permite a penetração das moléculas do polímero entre suas camadas. Ao tratar a argila com o sal quaternário de amônio, a tendência de agregação da fase dispersa da argila diminui e as distâncias interplanares das lamelas aumentam, fazendo com que as moléculas do PC penetrem entre camadas e o acoplamento PC/argila seja favorecido.

O rearranjo das moléculas do PC e sua interação com as partículas de argila, mesmo que em baixos níveis, fez com que a energia livre do sistema diminuísse indicando assim uma potencial melhora na resistência química do polímero.

A despeito da maior parte dos aditivos, a intercalação entre argila e PC não desfavoreceu uma das principais e mais desejadas características do polímero: a transparência.

Filmes de qualidade foram obtidos, com a transparência inerente ao polímero e com uma potencial resistência química maior que em sua forma natural.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- RODRIGUES, J. A.; LEIVA, D. R. *Engenharia de Materiais para Todos*. São Carlos, SP, Brasil: EdUFSCar. 2007.
- CALLISTER Jr., W. D. *Materials Science and Engineering: an introduction*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1991.
- TERENCE, M. C. *Efeito da radiação gama no policarbonato nacional Durolon FN2200*. São Paulo, SP: Dissertação de Mestrado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (USP). 1996.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. USA: Springer. 2007.
- GOGOTSI, Y. *Nanomaterials Handbook*. USA: Taylor and Francis Group. 2006.
- SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Edgard Blücher. 1992.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. Rio de Janeiro: Edgard Blücher. 1999.
- BOTTENBRUCH, L. *Engineering Thermoplastics: Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters*. Alemanha: Hanser. 1996.
- BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos, SP: Editora da UFSCar, 2000.
- RABELLO, M. *Aditivção de Polímeros*. São Paulo: Artliber. 2011.
- POLATI, E. S. *Curso Prático de Lubrificantes e Lubrificação Industrial: Básico e Avançado*. São Paulo: s. Ed. 2006.
- CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Carlos, SP: Artliber. 2004.
- SIMIELLI, E. R.; DOS SANTOS, P. A. *Plásticos de Engenharia: Principais Tipos e sua Moldagem por Injeção*. São Paulo, SP: Artliber. 2010.
- FILHO, A. M. L. D.; ATOLINO, W. J. T. *Plásticos de Engenheiro: Seleção Eletrônica no Caso Automotivo*. São Paulo, SP: Artliber. 2009.
- ANADÃO, P. *Tecnologia de Nanocompósitos Poímero/Argila*. São Paulo, SP: Artliber. 2012.
- MARINUCCI, G. *Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia*. São Paulo, SP: Artliber. 2011.
- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C. *Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*. São Paulo, SP: Artliber. 2012.

BAYER MATERIALSCIENCE AG. *The Chemical Resistance of Makrolon*. Leverkusen, Alemanha: 2004.

RODRIGUES, E. J. DA R.; NASCIMENTO, S. A. M.; TAVARES, M. I. B.; MERAT, P. P. *Investigação da Influência do Processamento na Dinâmica Molecular de Nanocompósitos de Policarbonato e Argila Organofílica Obtidos via Intercalação por Fusão*. Rio de Janeiro, RJ: 2011.

GOMES, A. C. O.; MONTEIRO, F. N. S.; DESTÉFANIS, H. A.; ERDMANN, E.; PARANHOS, C. M.; PESSAN, L. A. *Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Policarbonato e Montmorilonita de Origem Argentina*. São Carlos, SP / Argentina: 2013.

VICENTE, C. M. S.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S. *Medida Simples da Energia Livre de Superfície Usando uma Webcam*. Portugal: 2012.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. *Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos*. Portugal: 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL *Contrato nº 48000.003155/2007-17: Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010 – 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral*. Brasil: 2009.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. *Argilas Bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*. Campina Grande, PB: 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS *Bentonitas da Paraíba: o Barro Chega à Universidade*. São Paulo: 2015. Disponível em: <http://www.abas.org/abasinforma/138/paginas/14.htm>. Acesso em: 10/AGO/2015.

VIOTTI, G. C. de A. *Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílica para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: aflatoxina B<sub>1</sub> e fumonisina B<sub>1</sub>*. Florianópolis, SC: 2006.

NETO, E. T.; NETO, A. A. T. *Modificação Química de Argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*. Santo André, SP: 2009.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL *Sumário Mineral 2014, vol. 34*. Brasília, DF: 2014.

APOSTILA de caracterização MEV, DRX e An. São Paulo: 2015. Disponível em: [http://www.academia.edu/14266194/APOSTILA\\_DE\\_CARACTERIZACAO\\_MEV\\_DRX\\_e\\_An\\_1\\_Quimica\\_e\\_Gran](http://www.academia.edu/14266194/APOSTILA_DE_CARACTERIZACAO_MEV_DRX_e_An_1_Quimica_e_Gran). Acesso em: 05/MAI/2015.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS QUADRILÁTERO FERRÍFERO *Microscópio Eletrônico de Varredura, Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS*. São Paulo: 2015. Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acesso em: 04/SET/2015.

CENTRAL ANALÍTICA IQ – USP *Microscopia eletrônica: varredura e transmissão*. São Paulo: 2015. Disponível em: [http://ca.iq.usp.br/novo/paginas\\_view.php?idPagina=16](http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=16). Acesso em: 04/SET/2015.

DÖBLER, M.; BAYER MATERIALSCIENCE AG. *Chemical resistance and ESC of Polycarbonate*. Leverkusen, Alemanha: 2011.

MICHEL, R. C. *Viscosimetria de soluções diluídas*. Rio de Janeiro, RJ: 2015.

MOREIRA, J. C.; DA SILVA, I. F.; WANG, S. H.; BALOGH, D. T. *Determinação das constantes K e a da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno)*. São Paulo: 2004.

WAGNER, H. L. *The Mark-Houwink-Sakurada equation for the viscosity of atactic polystyrene*. Maryland, EUA: 1985.

LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS – UNICAMP. *Caracterização de Materiais Poliméricos*. Campinas, SP: 2015.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. *Índice de Fluidéz: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa*. Rio de Janeiro, RJ: 1994.

UNESP – SOROCABA. *Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS)*. Sorocaba, SP: 2015. Disponível em: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>. Acesso em: 03/OUT/2015.

TAKAHASHI, M. F. K.; POLITO, W. L. *Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para Especificação Isomérica de Polibutadienos Hidroxilados Utilizados na Síntese de Polímeros Pu-Propelentes*. São José dos Campos, SP: 1997.

GRIFFITHS, P.; DE HASSETH, J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2<sup>nd</sup> ed.). Wiley-Blackwell. Maio, 2007.

DA SILVA, M. L. P. *Espectroscopia de Infravermelho (por Transformada de Fourier)*. São Paulo, SP: 2015.

DOS SANTOS, J. A.; GARCIA, R. B. *Estudo da adesão interfacial epóxi/fibra de carbono por medidas de ângulo de contato*. Natal, RN: 2007.

LOUZI, V. C.; CAMPOS J. S. C. *Cálculo da energia de superfície para polipropileno e polifluoreto de vinilideno tratados por descarga corona*. Florianópolis, SC: 2014.

MARTINS, W. F. M. *Tratamento da superfície de tubos de poliamida 11 por plasma AC, flambagem e peróxido de hidrogênio para deposição de revestimento hidrofílico biomédico*. Florianópolis, SC: 2009.

WANKE, C. H. *Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade*. Porto Alegre, RS: 2012.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. *Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários*. Lorena, SP: 2008.

ADAMSON, A. W.; GAST A. P. *Physical Chemistry of surfaces, 6<sup>th</sup> ed.* Wiley-Interscience, New York: 1997.

KAHN, H. *Difração de raios-X*. São Paulo, SP: 2015.

ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C. *Análise por difração de raios-X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>*. São Paulo, SP: 2000.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. São Carlos, SP: 2002.

DE AZEVEDO JR, W. F. *Difração de raios X*. São José do Rio Preto, SP: 2004.

ALVES, W. A.; BALDO, J. B. *O potencial de utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico, Parte I – caracterização*. São Carlos, SP: 1997.

DE ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. *Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios X*. Nova Friburgo, RJ: 2005.

MACHADO, M. E. S. *Análise térmica diferencial e termogravimétrica*. São Paulo, SP: 2008.

NETZSCH. *Qual é a diferença entre DSC e DTA?* São Paulo, SP: 2015. Disponível em: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/landing-pages/qual-e-a-diferenca-entre-dsc-e-dta/>. Acesso em: 04/SET/2015.

MALAGRINO, T. R. S.; TERENCE, M. C. *Characterization of Polycarbonate/natural sodium clay and Polycarbonate/organophilic clay nanocomposites*. Paris, França: 2015.

MALAGRINO, T. R. S.; TERENCE, M. C. *Estudo da variação da resistência química em nano compósitos de policarbonato com argila sódica natural e argila organofílica através da análise da energia livre de superfície*. São Paulo, SP: 2015.

## ANEXOS

ERFINDUNGSMELDUNG

Ich (wir) habe(n) die nachfolgend näher beschriebene Erfindung gemacht:

1. Bezeichnung: Polycarbonatpatent
2. a) Lösung : Es wurde gefunden, dass aus zweiwertigen Phenolen vom Typus des 4,4'-Dioxydiphenylmethans mit Phosgen lösliche, schmelzbare, kristallisationsfähige und verstretchbare Polycarbonate hergestellt werden können.
  - b) An Unterlagen ist beigelegt:
    - Patententwurf vom 13.10.1953
3. a) Über das Zustandekommen der Erfindung teile(n) ich (wir) folgendes mit:
 

(Genaue Angaben darüber, wie die Aufgabe an den Erfinder herangetreten ist, z.B. ob selbst gestellt oder wodurch oder durch wen die Aufgabestellung veranlasst wurde. Hierbei sind auch die gegebenenfalls vom Dienstvorgesetzten erteilten Weisungen oder Richtlinien anzuführen, wie auch die bei der Erfindung verwendeten Vorarbeiten des Betriebes. Bei mehreren Erfindern ist Art und Umfang der Mitarbeit jedes einzelnen anzugeben).

Der Erfindungsgedanke und die ersten Versuche, die zu dem grundsätzlichen Ergebnis führten, dass aus wässrig-alkalischen Lösungen von 4,4'-Dioxy-diphenyl-dimethylmethan unter der Einwirkung von Phosgen hochmolekulare, lösliche, thermoplastische Polycarbonate mit wertvollen Eigenschaften darstellbar sind, stammen von Dr. Schnell. Nach seinem Eintritt in die Firma wurden die Versuche auf Anregung von Schnell von Dr. Bottenbruch weitergeführt, wobei in enger Zusammenarbeit mit Dr. Schnell die Darstellungsbedingungen verbessert, weitere Bis-phenole hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht wurden.

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

AUSGEGEBEN AM  
26. MÄRZ 1959

DEUTSCHES PATENTAMT

## PATENTSCHRIFT

Nr. 971 790

KLASSE 39 c GRUPPE 16

INTERNAT. KLASSE C 08 g

F 13040 11' b / 39 c

Dr. Hermann Schnell, Krefeld-Uerdingen,  
Dr. Ludwig Bottenbruch, Krefeld-Uerdingen,  
und Dr. Heinrich Krimm, Krefeld-Uerdingen  
sind als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

## Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Kunststoffe

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 17. Oktober 1953 an  
Patentanmeldung bekanntgemacht am 21. Juni 1956  
Patenterteilung bekanntgemacht am 12. März 1959

Es ist bekannt, thermoplastische Kunststoffe durch Umesterung von Dialkylcarbonaten mit Glykolen herzustellen. Die erhaltenen Produkte haben auf Grund ihres niedrigen Erweichungspunktes keine technische Bedeutung erlangt.

Es ist weiterhin bekannt, durch Umsetzung von Bis-chlorameisensäureestern von Glykolen mit polyfunktionellen Phenolen oder durch Umsetzung von Bis-chlorameisensäureestern von polyfunktionellen Phenolen mit Glykolen Polycarbonate herzustellen. Man erhält so ölige bis harzartige Produkte, deren Verwendung als Weichmachungsmittel oder Bindemittel vorgeschlagen wurde.

Weiterhin wurden Polycarbonate durch Umsetzung von polyfunktionellen Phenolen, die

mehrere OH-Gruppen an einem aromatischen Kern tragen, wie Hydrochinon und Resorcin, mit Phosgen hergestellt. Die auf diese Weise erhaltenen Polycarbonate sind jedoch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzen sich bei ihren Schmelztemperaturen.

Die nach den beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte haben auf Grund ihrer Eigenschaften als Kunststoffe keine praktische Bedeutung erlangt.

Es wurde nun gefunden, daß man in organischen Lösungsmitteln lösliche, thermoplastische, bei höheren Temperaturen ohne Zersetzung schmelzende Polyester-Kunststoffe mit wertvollen technischen Eigenschaften, durch Überführung von Dioxy-

809 754/12

Anexo 2 - Primeira patente do policarbonato (DBP 971.790), conferida à Bayer MaterialScience em 26 de Março de 1959. Fonte: Thinking the Unthinkable, Bayer AG, 2003.

28.5. 53  
9063

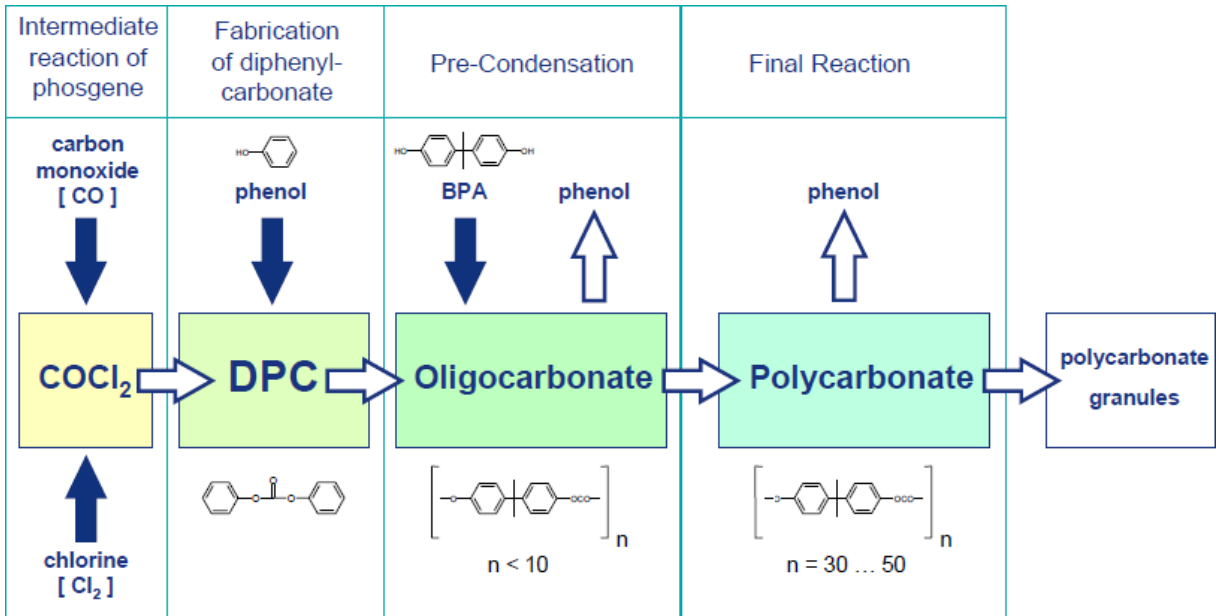
Phosgenierung

Zu 228 g 4,4-bisox-diphenylpropan 1 Mol <sup>Ed. G. Kerner</sup>  
 120 g Natriumhydroxyd  
 1,15 l Wasser  
 85 g Selenkupferta leitet man unter Rühren  
 150 g Phosgen ein. Laufzeit 4 Std. Temp. 30°  
 Ansch. sieht man nach 1 Std bei 80°  
 Rk-gemisch wird nach Erkalten abgeraucht  
 Filtrat (enthält keine Selenkupferta) wird mit 100 cm<sup>3</sup> Benz. Btl. angereicht,  
 wobei 22 g <sup>(unverf.)</sup> ausfallen. F. 157°. Triphenylphos  
 Filtratrückstand wird mit schwach saurem Wasser versetzt (70%)  
 abgeraucht u. mit Wasser nachgewaschen. 3. Vak. bei 90° getrocknet.  
 • 226 g schmilzt bei ~ 225-230°  
 K-Wert 44,1 (0,5%ig in Keros.)  
 relative Viskosität 1,282 - 1,291

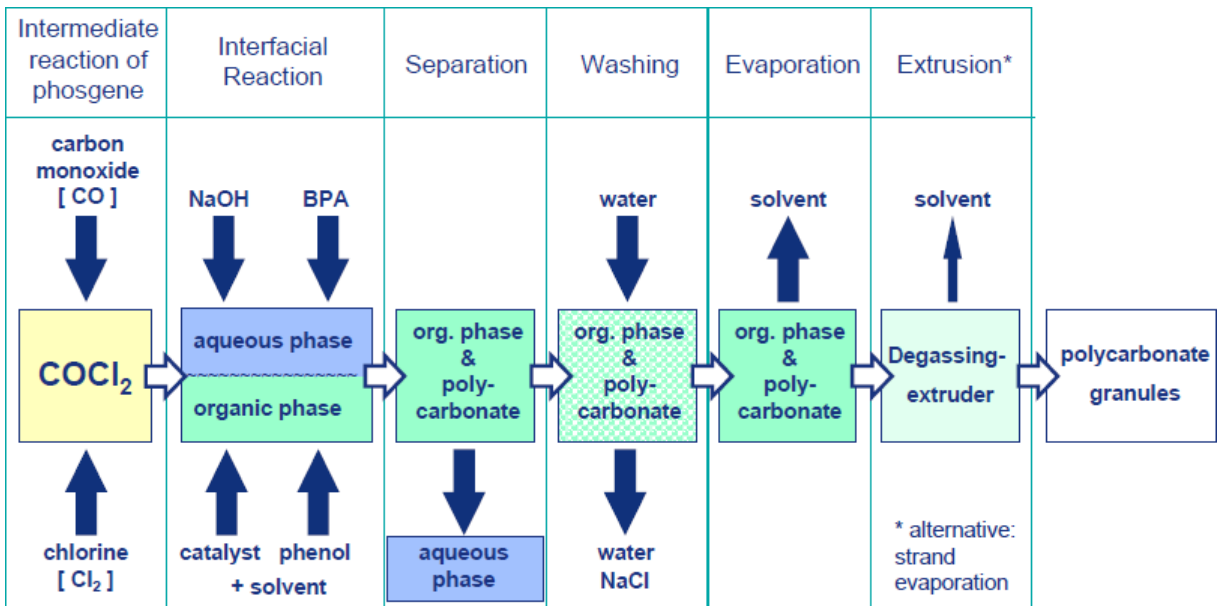
↳ Löslichkeit  
 löslich in  
 Benzol  
 Chloroform  
 Aceton  
 Hexan  
 Pyridin  
 Methylformamid  
 ...  
 unlöslich in  
 Wasser  
 Ethanol  
 Aceton  
 Äther  
 Toluol  
 Benzol  
 ...

2805

Anexo 3 - Texto extraído do diário de laboratório do Dr. Hermann Schnell (relatório sobre a primeira tentativa de produzir policarbonatos, 28 de Maio de 1953). Fonte: Bayer's Central Scientific Laboratory Archive, Krefeld - Uerdingen

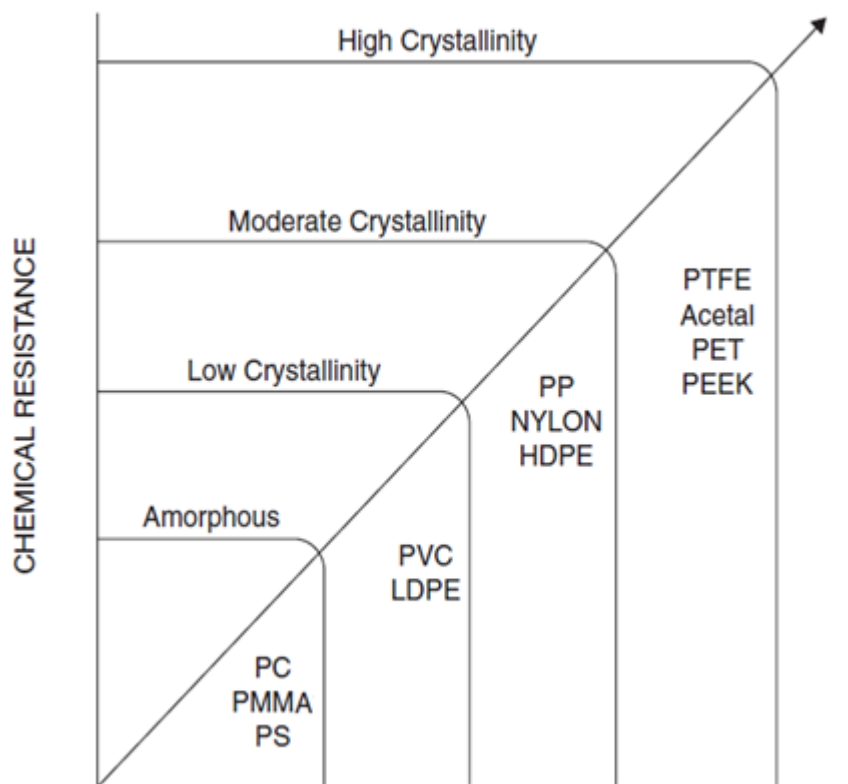


Anexo 4 - Exemplo das etapas da reação de fosgenização no processo MELT pelo método de solução. Fonte: Bayer AG, 2011.



Anexo 5 - Exemplo das etapas da reação de fosgenização no processo MELT pelo método de policondensação interfacial. Fonte: Bayer AG, 2011.





Anexo 6 - Gráfico correlacionando a resistência química de acordo com a cristalinidade de cada polímero. Fonte: Bayer AG, 2011.