

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DA MORFOLOGIA, DO COMPORTAMENTO DE CRISTALIZAÇÃO
E DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE PET E PP/PET COM MONTMORILONITA**

Tese de Doutorado

Carmen Iara Walter Calcagno

Porto Alegre, 19 de Setembro de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DA MORFOLOGIA, DO COMPORTAMENTO DE CRISTALIZAÇÃO
E DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE PET E PP/PET COM MONTMORILONITA**

Carmen Iara Walter Calcagno

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) da UFRGS, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Banca Examinadora:

Luiz Antônio Pessan

Paulo Henrique Pierin Macaúbas

Liane Lucy de Lucca Freitas

César Liberato Petzhold

Raquel Santos Mauler

Sérgio Ribeiro Teixeira

Porto Alegre, 19 de Setembro de 2007

O presente trabalho foi realizado entre Março de 2004 e Setembro de 2007, no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação da Profa.Dra. Raquel Santos Mauler e co-orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira.

Aos meus pais,

Hector Jesus Calcagno (in memorian) e

Elaine Walter Calcagno,

***que me deram amor, educação e incentivo, sem os
quais não teria alcançado felicidade e sucesso.***

MUITO OBRIGADO!!!!!!

AGRADECIMENTOS

- À professora Raquel Mauler pela orientação, em especial, pelos ensinamentos, desafios propostos e pelas inúmeras oportunidades de aprendizado, crescimento profissional e pessoal;
- Ao professor Sérgio Teixeira (Durão) pela co-orientação, em especial, pela atenção e disponibilidade demonstrados;
- Ao CEFET pelo incentivo, apoio financeiro e, principalmente, pela liberação total das minhas atividades, possibilitando uma dedicação integral na realização deste trabalho;
- Aos professores Luiz Pessan e César Petzhold pela atenção e contribuições durante a qualificação e por sua participação como membro da banca examinadora;
- À Dra. Adriane Simanke pela atenção e contribuição durante a etapa de qualificação desse trabalho;
- À professora Liane, pelo apoio na realização e interpretação de análises de DMA; e por sua participação como membro da banca examinadora;
- Ao Sr. Paulo Macaúbas por sua participação como membro da banca examinadora;
- Ao Enio (meu esposo), pelo apoio, companheirismo, dedicação, compreensão e paciência, inclusive nos momentos complicados da execução deste trabalho;
- Aos colegas e amigos do laboratório K-212, pelo carinho e apoio nessa jornada; em especial, a Josi e a Laura, que me receberam de braços e coração abertos em 2004, tornando as atividades e o dia a dia mais fáceis (vocês não imaginam a importância disso!!!); a Pati, pelo apoio, incentivo e amizade (vai em frente que você é a próxima); ao João, que colaborou no início desse trabalho; à Cleide, que nos dois últimos anos realizou várias das atividades experimentais comigo (tua colaboração foi muito importante para a conclusão antecipada deste trabalho);
- Aos colegas e amigos do CEFET pelo apoio e (grande) torcida, em especial, a Cléia pelo enorme incentivo e amizade (e os conhecimentos de DSC repassados);
- À minha família, pelo incentivo, apoio e compreensão em todos os momentos nos quais estive ausente;
- Às empresas Plasticase e Braskem pela doação das matérias-primas, PET e PP;
- Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS que possibilitou a preparação de amostras e a realização das análises de MET e MEV;
- Aos funcionários do CME pela atenção dispensada; em especial a Christiane e a Moema, pelos ensinamentos e valiosas dicas na preparação de amostras de MET e na realização das análises;
- Ao seu Otelo, pela realização das análises de Raios-X;
- Ao Laboratório de Magnetismo, por possibilitar o aprendizado e realização das análises de AFM; em especial, ao Ângelo pelos ensinamentos, apoio e valiosas dicas;
- Ao professor Aloir e à Ursula, pelo auxílio no uso do microscópio óptico;
- A todos que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho;

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Partes deste trabalho foram publicadas (ou encaminhadas para publicação) em periódicos internacionais e/ou apresentadas em congressos.

TRABALHOS PUBLICADOS

1. CALCAGNO, Carmen. I. W., MARIANI, Cleide M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S. "The Effect of Organic Modifier of the Clay on Morphology and Crystallization Properties of PET Nanocomposites". Polymer 48, 966 - 974, 2007.

TRABALHOS ENCAMINHADOS PARA PUBLICAÇÃO

1. CALCAGNO, Carmen. I. W., MARIANI, Cleide M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S. "Morphology and Crystallization Behavior of the PP/PET Nanocomposites". J. Appl. Polymer Sci (2007)
2. CALCAGNO, Carmen. I. W., MARIANI, Cleide M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S. "Dynamic Mechanical Properties of the PP/PET Nanocomposites: Indication of the Interaction of the Phases". Polymer Testing (2007)
3. CALCAGNO, Carmen. I. W., MARIANI, Cleide M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S. "The role of the MMT on the morphology and mechanical properties of the PP/PET blends" Composites Science and Technology (2007)

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. CALCAGNO, Carmen I. W., ELY, João P R, TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S.
“Crystallization behavior of PET/montmorillonite nanocomposite” X International Macromolecular Colloquium, 2005, Gramado.
2. CALCAGNO, Carmen. I. W., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S.
“Cinética de Cristalização de Nanocompósitos de PET” 8 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia
3. CALCAGNO, Carmen. I. W., MARIANI, Cleide M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S.
“The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization behavior of PET nanocomposites” 5th Brazilian MRS Meeting, 2006, Florianópolis.
4. CALCAGNO, Carmen. I. W., MARIANI, Cleide M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S.
“PP/PET nanocomposites” World Polymer Congress - 41 International Symposium on Macromolecules, 2006, Rio de Janeiro.
5. CALCAGNO, C. I. W., MARIANI, Cleidi M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S.
“Use of the MMT in the PP/PET blends” The Polymer Processing Society – 23rd Annual Meeting (PPS-23), 2007, Salvador
6. CALCAGNO, C. I. W., MARIANI, Cleidi M., TEIXEIRA, Sérgio R, MAULER, Raquel S.
“Propriedades dinâmico-mecânicas de nanocompósitos de pp/pet: indicativo da interação entre as fases” 9 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande (aceito)

RESUMO

Nanocompósitos de PET e de PP/PET contendo montmorilonita foram preparados em extrusora e as morfologias desenvolvidas foram relacionadas às propriedades de cristalização, mecânicas e mecânico-dinâmicas.

Vários nanocompósitos de PET foram obtidos pelo uso das argilas Cloisite®Na⁺, Cloisite®15A, Cloisite®30B e Cloisite®10A, sendo observada a formação de estruturas intercaladas e esfoliadas. O tipo de modificador orgânico da montmorilonita influenciou na morfologia da argila e nanocompósitos intercalados e esfoliados foram obtidos quando o modificador possuía alguma polaridade. Por outro lado, apenas tactóides foram formados quando o modificador era apolar.

A argila teve um efeito nucleante e resultou no aumento da temperatura e da velocidade de cristalização do PET, sendo que o efeito nucleante maior foi observado quanto a Cloisite®10A foi utilizada. Os modelos cinéticos de Avrami modificado e de Ozawa foram aplicados ao processo de cristalização não isotérmica e indicaram que a cristalização foi mais rápida nos nanocompósitos do que no PET, pelo menos até 90% de cristalinidade relativa. O modelo de Avrami permitiu uma descrição parcial do processo de cristalização, enquanto o modelo de Ozawa foi válido somente na descrição do comportamento de cristalização do PET antes de sua extrusão.

Nanocompósitos contendo PP, PET e Cloisite®10A (70:28:2) foram preparados e foi estudada a influência da adição da montmorilonita na morfologia e nas propriedades mecânicas dos mesmos. De maneira geral, a adição da argila resultou na diminuição do tamanho dos domínios da fase dispersa e, na ausência de um compatibilizante, a blenda apresentou uma interação fraca entre as fases. A adição de 1% de PP-MA auxiliou na dispersão da argila, originando uma morfologia mais homogênea. Em todos os nanocompósitos, a montmorilonita se localizou, preferencialmente, na interface PP/PET e na fase PET, ocasionando uma redução na velocidade de cristalização e na temperatura de transição vítrea do PET. O aumento da tensão no escoamento, do módulo de Young e do alongamento na ruptura ocorreu nos nanocompósitos compatibilizados e não foi observada uma redução na resistência ao impacto pela adição da argila. As propriedades mecânicas e mecânico-dinâmicas possibilitaram sugerir que, quando PP, PET, PP-MA e montmorilonita estão simultaneamente presentes, eles podem constituir uma interfase, que atuaria de forma eficiente como um compatibilizante das fases PP e PET. No entanto, a adição simultânea dos componentes na extrusora resultou em uma morfologia mais heterogênea do que a observada pela adição de um nanocompósito de PET ao PP. O método de preparação do corpo de prova também influenciou na morfologia da argila, sendo que temperaturas mais elevadas e tempos de residência maiores favoreceram a difusão da cadeia polimérica na galeria.

ABSTRACT

PET and PP/PET nanocomposites with montmorillonite were prepared in a twin screw extruder and their morphologies were related to the crystallization, mechanical and dynamic-mechanical properties. The montmorillonites Cloisite®Na⁺, Cloisite®15A, Cloisite®30B and Cloisite®10A were used and the PET nanocomposites showed intercalated and/or exfoliated morphologies. The influence of the organic modifier of the clay on the morphology and crystallization properties was evaluated. Tactoids were obtained when only apolar modifiers were present. Nevertheless, it was observed that PET nanocomposites were intercalated and exfoliated when polar modifiers were present. The clay nucleated the PET crystallization process, and the nucleating effect was higher when Cloisite®10A was used. The kinetic models of Avrami and Ozawa were applied in the nonisothermal crystallization process. The crystallization was higher in the nanocomposites than in the pure PET, at least up to 90% of relative degree of crystallinity. The Avrami model allowed the partial description of the crystallization process and the Ozawa model was only valid for PET before its extrusion. The study of the nanocomposites with PP, PET and Cloisite®10A (70:28:2) were performed and the effect of the clay on the morphology and mechanical properties was evaluated. In general, the use of clay decreased the size of the dispersed phase, and the interaction of the phases was weak in the blend without compatibilizer. The use of PP-MA (1%) favored the clay dispersion and it produced a more homogeneous morphology. The clay located predominantly in the interphase and in the PET phase. A decrease in the crystallization rate and in the T_g of the PET was observed when clay was present. The yield stress and the Young's modulus increased when PP-MA and montmorillonite was used. The addition of the montmorillonite also promotes an increase in the elongation at break, and did not influence significantly the impact strength. It was suggested that when PP, PET, PP-MA and montmorillonite were simultaneous used, it could constitute an interphase that acts as more efficient compatibilizer for PP and PET phases. Nevertheless, the simultaneous addition of the components in the extruder resulted in a more heterogeneous morphology than when a PET nanocomposite was added to PP. The specimens preparation also affected the clay morphology and the higher temperatures and larger residence time favored the diffusion of the polymer into the gallery.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	1
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3.1. Blendas Poliméricas	2
3.1.1. Tipos gerais de blendas poliméricas	2
3.1.2. Morfologia de fase em Blendas Poliméricas	4
3.1.2.1. Desenvolvimento da morfologia em blendas	4
3.1.3. Compatibilização em Blendas Poliméricas	6
3.1.3.1. Métodos de compatibilização	7
3.1.3.2. Cargas inorgânicas como compatibilizantes	8
3.2. Nanocompósitos Poliméricos	8
3.2.1. Cargas utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos	9
3.2.1.1. Estrutura da Montmorilonita	10
3.2.1.2. Morfologia da argila	11
3.2.1.3. Montmorilonita modificada	12
3.2.2. Determinação da morfologia nos nanocompósitos	14
3.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	14
3.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	15
3.2.3. Métodos de preparação de nanocompósitos	16
3.2.4. Uso de MMT em polímeros	17
3.2.5. Dispersão de nanopartículas e o uso de extrusora	19
3.2.5.1. Propostas Mecanísticas para a esfoliação/intercalação em extrusora	19
3.2.5.2. Agregação das partículas	20
3.2.5.3. Fatores energéticos que influenciam a morfologia da argila	21
3.2.6. Uso de MMT em blendas poliméricas	21
3.2.7. Propriedades Mecânicas em Nanocompósitos	23
3.3. Cristalização de Polímeros	25
3.3.1. Cristalização não isotérmica	26
3.3.2. Cinética de Cristalização	26

4. EXPERIMENTAL	29
4.1. Materiais	29
4.2. Preparação dos Nanocompósitos de PET	29
4.3. Preparação das Blendas Poliméricas e seus Nanocompósitos	30
4.3.1. Corpos de Prova	30
4.4. Difração de Raio X (DRX)	31
4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	31
4.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	31
4.7. Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)	32
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.9. Microscopia de Força Atômica (AFM)	33
4.10. Resistência à Tração e ao Impacto	33
4.11. Análise Mecânica Dinâmica.....	34
4.12. Análise de Variância (“Analysis of Variance” –ANOVA)	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. Nanocompósitos de PET	35
5.1.1. Morfologia dos Nanocompósitos	35
5.1.2. Comportamento Térmico e de Cristalização	39
5.1.3. Cristalização não-isotérmica	41
5.1.4. Cinética de Cristalização Não isotérmica	42
5.1.4.1. Modelo de Avrami	43
5.1.4.2. Modelo de Ozawa	46
5.1.5. Efeito do Modificador Orgânico na Morfologia do Nanocompósito.....	50
5.2. Nanocompósitos de PP/PET	52
5.2.1. Corpos de Prova obtidos por compressão a 260°C	52
5.2.1.1. Efeito do Compatibilizante na Morfologia da Blenda (sem a adição de MMT)	53
5.2.1.2. Morfologia dos Nanocompósitos de PP/PET	55
5.2.1.3. Comportamento Térmico e de Cristalização	57
5.2.1.4. Propriedades Mecânicas Dinâmicas	59
5.2.1.5. Efeito da velocidade de extrusão	61

5.2.1.6. Efeito da quantidade de PP-MA	64
5.2.2. Corpos de Prova Injetados a 200°C	67
5.2.2.1. Morfologia da argila	68
5.2.2.2. Morfologia da Fase PET	69
5.2.2.3. Estiramento durante a formação da blenda	72
5.2.2.4. Propriedades de Tração e de Impacto	74
5.2.3. Influência do método de preparação	76
5.2.3.1. Método de preparação do corpo de prova: estudo por DRX	76
5.2.3.2. Propriedades mecânicas dinâmicas: 260°C x 200°C	77
5.2.3.3. Utilização do nanocompósito de PET na preparação da blenda	80
5.2.3.3.1. Morfologia dos nanocompósitos	80
5.2.3.3.2. Propriedades mecânicas dinâmicas	83
5.2.3.3.3. Migração da argila e dispersão da fase PET	84
6. CONCLUSÕES	86
7. REFERÊNCIAS	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Escala útil aproximada de técnicas experimentais para o estudo da morfologia de blendas (1) interatômica; (2) molecular, esferulitos; (3) agregados de carga, blendas compatibilizadas; (4) reforços, blendas não compatibilizadas; (5) vazios [19].....	3
Figura 3.2: Representação esquemática dos processos de (a) ruptura e (b) coalescência da fase dispersa, que ocorrem durante a mistura de dois polímeros [18, adaptado].....	5
Figura 3.3: Figura esquemática das conformações de copolímeros (a) dibloco, (b) tribloco e (c) grafitizado na interface de blendas heterogêneas [18, adaptado].....	7
Figura 3.4: Microscopia Eletrônica de Transmissão da montmorilonita refinada [64]	10
Figura 3.5: Estrutura 2:1 dos filossilicatos [adaptado de 4, 65-67]	11
Figura 3.6: Morfologia da argila nos nanocompósitos [adaptada de 70]	12
Figura 3.7: Estrutura geral de um sal quaternário de amônio. R é um grupo orgânico ou hidrogênio e X é um ânion	13
Figura 3.8: Modelo de agregação das cadeias alquila. (a) cadeias curtas; (b) cadeias de comprimento intermediário; (c) cadeias mais longas. Círculos abertos (○) representam segmentos CH ₂ , enquanto os finais de cadeia catiônicos são representados por círculos preenchidos (●) [75].	13
Figura 3.9: Representação esquemática do processo de intercalação entre um polímero fundido e um filossilicato modificado organicamente [76]	14
Figura 3.10: Lei de Bragg	14
Figura 3.11: Representação esquemática da síntese de nanocompósito de nylon-6 através da polimerização in situ da caprolactama [80].	16
Figura 3.12: Ilustração esquemática do processo de dispersão da MMT em uma matriz de PP-MA [adaptado de 107].....	18
Figura 3.13: Mecanismo de esfoliação da argila no polímero durante o processamento (a) quebra da partícula da argila organicamente modificada; (b) quebra do tactóide ; (c) esfoliação. [8]	20
Figura 3.14: Regiões interfaciais como uma função do tamanho da partícula. A carga é apresentada em vermelho, a região interfacial em azul escuro e a matriz polimérica em azul claro. (a) partículas grandes de carga; (b) carga dispersa em partículas menores [adaptado de 144].....	23

Figura 4.1: Esquema da configuração da rosca extrusora	30
Figura 5.1: Difractogramas de Raios-X das argilas e nanocompósitos contendo 4% de MMT: (a) MMTNa e PETNa; (b) MMT30B e PET30B; (c) MMT15A e PET15A; (d) MMT10A e PET10A	35
Figura 5.2: Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMT15A.....	36
Figura 5.3: Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMT30B	36
Figura 5.4: (a) Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMT10A; (b) distribuição das espessuras das partículas de montmorilonita no PET15A, PET30B e PET10A	37
Figura 5.5: Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMTNa.	37
Figura 5.6: Fragmentação em tactóides visualizada em uma micropartícula no PET15A.....	38
Figura 5.7: Flexibilidade das folhas de argila.....	38
Figura 5.8: Comportamento de cristalização do PET e seus nanocompósitos	39
Figura 5.9: Cristalização secundária em amostras de PET cristalizadas com velocidade de resfriamento de 30°C/min.....	40
Figura 5.10: Desenvolvimento do grau relativo de cristalinidade (X_c) com o tempo (t) sob velocidade de resfriamento de 10°C/min (a) todo o intervalo de cristalização; (b) estágio final	41
Figura 5.11: Desenvolvimento do grau relativo de cristalinidade (X_c) com a temperatura sob velocidade de resfriamento de 10°C/min	41
Figura 5.12: Seqüência de cristalização por POM: (a-b) PET; (c-e) PETNa; (f-h) PET10A .	42
Figura 5.13: Curvas de Avrami para o PET (antes e após a extrusão) e para os nanocompósitos PETNa, PET30B e PET15A, determinadas para velocidades diferentes de resfriamento.	43
Figura 5.14: . Representação dos intervalos de cristalinidade relativa avaliados nas curvas de Avrami.	44
Figura 5.15: Avaliação de Z_c , constante de velocidade de Avrami, como função da velocidade de resfriamento para o PET e seus nanocompósitos para X_c entre 0,1 e 0,65 (os símbolos preenchidos representam os valores calculados de Z_c , enquanto os símbolos ociosos representam os valores obtidos pelo ajuste dos pontos em uma regressão quadrática).....	44
Figure 5.16: PET puro sem extrusão (a) Cristalinidade Relativa x Temperatura. A linha pontilhada representa o intervalo de temperatura usado na análise de Ozawa. (b) Análise de Ozawa, incluindo valores de X_c entre 0,01 e 0,997 (isotermas entre 182°C e 198°C).....	47

Figure 5.17: PET após a extrusão. (a) Cristalinidade Relativa x Temperatura. A linha pontilhada representa o intervalo de temperatura usado na análise de Ozawa. (b) Análise de Ozawa, incluindo valores de X_c entre 0,168 e 0,992 (isotermas entre 184°C e 194°C).....	48
Figure 5.18: Análise de Ozawa para a) PETNa; B) PET15A	49
Figure 5.19: Cristalinidade Relativa x Temperatura para o PET30B. As linhas pontilhadas representam os intervalos de temperaturas usados na Análise de Ozawa.....	49
Figure 5.20: Análise de Ozawa para o PET30B em resfriamento sob: a) velocidades maiores (7°C/min - 30°C/min); e b) velocidades menores (2°C/min - 5°C/min).....	50
Figura 5.21: Modificadores orgânicos nas argilas : (a) 30B; (b) 15A; (c) 10A. T =grupo alquila longo (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).	51
Figura 5.22: Morfologia dos domínios de PET em PP/PET (a,b) e PP/PET/PP-MA (c, d). Corpos de prova obtidos por compressão a 260°C.	53
Figura 5.23: AFM das blendas (a) PP/PET e (b) PP/PET/PP-MA. Imagens topográficas (esquerda) e de fase (direita).....	54
Figura 5.24: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET (a) nas blendas PP/PET e PP/PET/PP-MA; e (b) PP/PET e PP/PET/argila.....	54
Figura 5.25: Comparativo entre MMT, PP/PET/MMT e PP/PET/PP-MA/MMT por DRX.....	55
Figura 5.26: Micrografias de MET de PP/PET/argila (a,b) e PP/PET/PP-MA/argila (c).....	55
Figura 5.27: Morfologia dos domínios de PET em (a) PP/PET/argila e (b) PP/PET/PP-MA/argila. Corpos de prova obtidos por compressão a 260°C.....	56
Figura 5.28: Comportamento de cristalização das blendas (a) sem compatibilizante e (b) com compatibilizante.....	57
Figura 5.29: (a) Cristalização do PP a partir dos domínios de PET na blenda PP/PET/PP-MA. (b) Cristalização do PET no PP/PET/PP-MA e no PP/PET/PP-MA/argila	58
Figura 5.30: Desenvolvimento da cristalinidade relativa (X_c) das blendas não compatibilizadas	58
Figura 5.31: Desenvolvimento da cristalinidade relativa (X_c) das blendas compatibilizadas	59
Figura 5.32: Comportamento mecânico dinâmico (a) do PP e do PET puros; (b) da blenda e do nanocompósito sem compatibilizante; (c) da blenda e do nanocompósito com PP-MA.....	60

Figura 5.33: Tan δ versus temperatura para as blendas PP/PET	61
Figura 5.34: Morfologia dos domínios de PET em (a) PP/PET/MMT e (b) PP/PET/PP-MA/MMT preparados com velocidade de 80rpm na extrusora (corpos de prova obtidos por compressão a 260°C).....	62
Figura 5.35: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET nos nanocompósitos PP/PET/MMT e PP/PET/PP-MA/MMT obtidos em 80rpm	62
Figura 5.36: Comportamento mecânico dinâmico (a) do PP/PET/MMT; (b) do PP/PET/PP-MA/MMT.....	63
Figura 5.37: DRX para o PP/PET/PP-MA/MMT utilizando 1% e 5% de PP-MA.	64
Figura 5.38: Imagens de MET do PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA.....	65
Figura 5.39: Morfologia dos domínios de PET em (a) PP/PET/PP-MA e (b) PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA (corpos de prova obtidos por compressão a 260°C).....	65
Figura 5.40: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET na blenda PP/PET/PP-MA e PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA	66
Figura 5.41: Comportamento mecânico dinâmico (a) do PP/PET/PP-MA; (b) do PP/PET/PP-MA/MMT; comparativo entre 1% e 5% de PP-MA.....	66
Figura 5.42: Tan δ versus temperatura para as blendas PP/PET/PP-MA e PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA. (a) todo o intervalo de temperatura analisado; (b) de 70°C a 125°C (no detalhe a transição em 113°C)	67
Figura 5.43: DRX comparativo entre MMT e PP/PET/PP-MA/argila	68
Figura 5.44: TEM de (a) PP/PET/argila e (b) PP/PET/PP-MA/argila. (c) partículas de argila situadas na interface e nos domínios de PET.....	69
Figura 5.45: Fratura transversal ao fluxo de injeção (a) no PP/PET; e (b) no PP/PET/PP-MA..	69
Figura 5.46: Morfologia dos domínios de PET (a) fratura transversal ao fluxo de injeção em PP/PET/PP-MA/MMT; (b) fratura longitudinal ao fluxo de injeção em PP/PET/PP-MA/MMT; e (c) fratura em corpo de prova obtido por compressão a 200°C em PP/PET/PP-MA/MMT; (d) fratura transversal ao fluxo de injeção em PP/PET/MMT. Amostras contendo 2% em peso de MMT.....	70
Figura 5.47: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET (a) PP/PET e PP/PET/MMT e (b) PP/PET/PP-MA e PP/PET/PP-MA/MMT (na direção transversal ao fluxo de injeção e medidos na região do núcleo).....	71

Figura 5.48: Distribuição dos domínios de PET em corpos de prova injetados e moldados por compressão. (a) PP/PET/PP-MA; e (b) PP/PET/PP-MA/MMT	71
Figura 5.49: Morfologia dos domínios de PET observadas na fratura longitudinal ao fluxo de injeção (a) PP/PET/PP-MA e (b) PP/PET/PP-MA/MMT (0,6% MMT).....	72
Figura 5.50: Distribuição dos domínios de PET nas blendas obtidas sob maior estiramento (a) corpos de prova injetados; (b) corpos de prova moldados por compressão a 200°C	72
Figura 5.51: Distribuição dos domínios de PET em corpos de prova injetados e moldados por compressão a 200°C: (a) PP/PET/PP-MA (69:30:1); (b) PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6).	73
Figura 5.52: Morfologia dos domínios de PET das blendas preparadas sob maior estiramento e moldadas por compressão a 200°C (a) no PP/PET/PP-MA (69:30:1) e (b) no PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6)	73
Figura 5.53: Comportamento das blendas PP/PET sob tração.....	74
Figura 5.54: DRX comparativo entre corpos de prova preparados por compressão e injeção, nas temperaturas de 200°C e 260°C (PP/PET/PP-MA/MMT)	76
Figura 5.55: Comportamento mecânico dinâmico para PP/PET/PP-MA/MMT em filmes obtidos por compressão a 200°C e 260°C (a) 1% de PP-MA e; (b) 5% de PP-MA	78
Figura 5.56: Morfologia dos domínios de PET no PP/PET/PP-MA/MMT por compressão (a) 260°C, 1% de PP/MA e 2% de MMT; (b) 200°C, 1% de PP-MA e 2% de MMT; (c) 260°C, 5% de PP/MA e 2% de MMT; (d) 200°C, 5% de PP-MA e 2% de MMT; (e) 260°C, 1% de PP/MA e 0,6% de MMT; (f) 200°C, 1% de PP-MA e 0,6% de MMT	79
Figura 5.57: DRX comparativo entre nanoPET, PP/nanoPET e PP/nanoPET/PP-MA (compressão a 260°C).....	81
Figura 5.58: MET do (a) nanoPET; (b) e (c) PP/nanoPET	81
Figura 5.59: MEV do (a) PP/nanoPET e (b) PP/nanoPET/PP-MA.....	82
Figura 5.60: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET no PP/nanoPET e no PP/nanoPET/PP-MA	82
Figura 5.61: MEV do PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6)	82
Figura 5.62: Comportamento mecânico dinâmico do PP/nanoPET (70:30), do PP/nanoPET/PP-MA (69:30:1) e do PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6).....	83

Figura 5.63: Módulo de Perda x Temperatura para PP/nanoPET, ampliação da região intermediária às T_g 's	84
Figura 5.64: Quebra do domínio de PET	84
Figura 5.65: Fragmentação do PET e localização da argila.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento [adaptado de 161]	27
Tabela 4.1: Estrutura e características das montmorilonitas	29
Tabela 5.1: Dados de DRX e DSC para PET e seus nanocompósitos	40
Tabela 5.2: Parâmetros de Avrami determinados para ϕ igual a 10°C/min em intervalos de X_c diferentes.....	45
Tabela 5.3: Parâmetros de Ozawa para o PET e seus nanocompósitos	47
Tabela 5.4 – Morfologia das blendas de PP/PET sob 50rpm	53
Tabela 5.5: Comportamento térmico, de cristalização e mecânico-dinâmico das blendas PP/PET (compressão a 260°C)	57
Tabela 5.6 – Propriedades de tração e de impacto das blendas PP/PET (injeção a 200°C).....	68
Tabela 5.7: Comportamento mecânico-dinâmico do PP/PET/PP-MA/MMT, sob compressão a 260°C e 200°C	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

-
- γ - taxa de cisalhamento
- θ - ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra
- λ - comprimento de onda da radiação incidente
- τ - tensão de deformação
- σ - tensão interfacial
- ϕ - velocidade de resfriamento
- σ/R – tensão interfacial de conservação da forma esférica
- η_c – viscosidade da fase contínua
- η_d – viscosidade da fase dispersa
- ΔG_{mix} – energia livre de mistura
- ΔH – calor de fusão
- ΔH_m – calor de fusão do polímero 100% cristalino
- ΔH_{mix} – calor de mistura
- χ_{ij} – parâmetro de interação
- ΔS_{mix} – entropia de mistura
- AB – acrilonitrila-butadieno
- ABS – copolímero de estireno-acrilonitrila-butadieno
- AFM – Microscopia de Força Atômica (“Atomic Force Microscopy”)
- ANOVA – Análise de Variância (“Analysis of Variance”)
- Ca – número capilar
- Ca_{crit} – número capilar crítico
- D – diâmetro da rosca
- d – distância interplanar
- d_{001} – distância nas galerias da montmorilonita
- DMA – Análise Mecânica Dinâmica (“Dynamic Mechanical Analysis”)
- DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura (“Differential Scanning Calorimetry”)
- EPR-g-MA/PP – blenda de borracha de etileno-propileno graftizada com anidrido maleico e polipropileno
- EVA – copolímero de etileno-acetato de vinila
- FTIR – infravermelho por transformada de Fourier
- HIPS – poliestireno de alto impacto
- K – constante de velocidade de cristalização
- $k(T)$ – parâmetro de cristalização relacionado a velocidade de cristalização total
- L – comprimento da rosca
- MA – anidrido maleico
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFI – índice de fluidez (“melt flow index”)
- MMT – montmorilonita
- MMT10A - montmorilonita Cloisite®10A
- MMT15A - montmorilonita Cloisite®15A
- MMT30B - montmorilonita Cloisite®30B
- MMTNa – montmorilonita Cloisite®Na+
- n – coeficiente de Avrami
- PA – poliamida
- PA-6/ABS – blenda de poliamida-6 e copolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila

PC – policarbonato
PC/ABS – blenda de policarbonato e copolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila
PE – polietileno
PEAD – polietileno de alta densidade
PEEK – poli-etil-éter-cetona
PE-MA – polietileno grafitizado com anidrido maleico
PET – poli(tereftalato de etileno)
PET10A - nanocompósito com montmorilonita Cloisite®10A
PET15A - nanocompósito com montmorilonita Cloisite®15A
PET30B - nanocompósito com montmorilonita Cloisite®30B
PETNa – nanocompósito com montmorilonita Cloisite®Na+
PMMA – poli(metacrilato de metila)
POE – poli(óxido de etileno)
POM – Microscopia Óptica com Luz Polarizada (“Polarized Optical Microscopy”)
PP – polipropileno
PP/PA/PP-MA – blenda de polipropileno, poliamida e polipropileno grafitizado com anidrido maleico
PP/PET – blenda de polipropileno e poli(tereftalato de etileno)
PP/PET/MMT - nanocompósito de polipropileno, poli(tereftalato de etileno) e montmorilonita
PP/PET/PP-MA - blenda de polipropileno, poli(tereftalato de etileno) e polipropileno grafitizado com anidrido maleico
PP/PET/PP-MA/MMT - nanocompósito de polipropileno, poli(tereftalato de etileno), polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita
PP-MA – polipropileno grafitizado com anidrido maleico
PS – poliestireno
PS/PP/MMT – nanocompósito de poliestireno, polipropileno e montmorilonita
PU – poliuretano
PVA – poli(álcool vinílico)
R – raio local
SAN – copolímero de estireno-acrilonitrila
T – temperatura
t – tempo
 T_{∞} - temperatura final de cristalização (“endset”)
 T_c – temperatura de cristalização
 T_g – temperatura de transição vítrea
 T_m – temperatura de fusão
 T_o – temperatura inicial de cristalização (“onset”)
XRD – Difração de raios-X (“X-Ray diffraction”)
x – percentual de cristalinidade
X(t) – fração cristalina
 X_c – grau relativo de cristalinidade ou cristalinidade relativa
 Z_c – constante de velocidade de Avrami corrigido para processos não isotérmicos
 Z_t – constante de velocidade de cristalização de Avrami

1. INTRODUÇÃO

Plásticos são materiais amplamente usados devido a características tais como, facilidade de produção, densidade baixa e sua natureza freqüentemente dúctil. Contudo, eles apresentam módulo e resistência menor, quando comparado a metais e cerâmicas.

A maior parte do mercado da indústria de plásticos é atendida por apenas poucos polímeros do tipo *commodity*. No entanto, há uma demanda interessante de aplicações que requer melhoramentos e novas combinações de propriedades, as quais não são atendidas por estes polímeros. Por esta razão existe considerável interesse científico e industrial na modificação e mistura de diferentes polímeros com o objetivo de alcançar propriedades normalmente exibidas apenas por materiais não poliméricos ou, às vezes, por plásticos de engenharia [1].

Diversas metodologias possibilitam o desenvolvimento de novos materiais e a modificação de suas propriedades. Dois métodos muito utilizados consistem na formação de blendas e de nanocompósitos poliméricos. Uma conveniência na formação de blendas é a possibilidade de combinar, em um mesmo material, as propriedades de dois ou mais polímeros que constituirão a blenda [2]. Por outro lado, os nanocompósitos poliméricos exibem melhorias nas propriedades dos materiais pelo uso de cargas com, pelo menos, uma dimensão na escala nanométrica [3-4]. Numerosos estudos referentes a nanocompósitos contendo polímero/argila têm sido publicados [5-10]. Um novo enfoque consiste no estudo de nanocompósitos baseados em blendas entre dois ou mais polímeros. Nesse sentido, alguns estudos têm sido apresentados, especialmente para sistemas contendo poliolefinas/polímeros polares/argila [11-13].

Polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) – PET – são exemplos de polímeros utilizados em grande escala. O uso de PET na produção de blendas com poliolefinas resultam materiais reforçados [14-15] e a adição de nanocargas a blendas poliméricas pode originar características morfológicas e estruturais diferentes, resultando uma combinação de propriedades interessantes [5,16-17].

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo investigar o uso de montmorilonita na obtenção de nanocompósitos de PET e de PP/PET e avaliar a sua influência na morfologia, no comportamento de cristalização e nas propriedades mecânicas dos mesmos.

Inicialmente, nanocompósitos de PET serão preparados em extrusora utilizando-se montmorilonitas diferentes, sendo avaliada a influência do tipo de modificador orgânico na morfologia da argila. A influência da morfologia da argila no comportamento de cristalização também será avaliada, sendo estudada a cinética de cristalização não isotérmica do PET e de seus nanocompósitos, utilizando os modelos de Avrami e de Ozawa.

Com base nos resultados obtidos para os nanocompósitos de PET serão desenvolvidos sistemas contendo PP, PET e montmorilonita utilizando condições variadas de preparação. Nesta etapa serão avaliadas as influências da adição de argila, do uso de um compatibilizante e das condições de preparação dos nanocompósitos na morfologia de fase das blendas. Além disso, é proposta desse estudo relacionar o comportamento de cristalização, as propriedades mecânicas e as propriedades mecânico-dinâmicas às morfologias das fases dos nanocompósitos de PP/PET.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *Blendas Poliméricas [18-20]*

O desenvolvimento de blendas tem sido uma estratégia eficaz para a obtenção de materiais com performances melhoradas [18-20]. Uma blenda polimérica consiste na mistura de dois ou mais polímeros, que se apresenta homogênea em escala macroscópica, na qual se obtém um material que normalmente reúne propriedades dos constituintes [21]. O desenvolvimento delas é uma prática comum e econômica na indústria de polímeros para encontrar novos materiais para demandas específicas.

Alguns pares de polímeros são miscíveis, mas a maioria das blendas é imiscível sendo importante a compatibilização das fases para obter um máximo de sinergia [18, 22]. Adicionalmente, as propriedades finais de uma blenda são muito influenciadas pela interfase e a escala de tamanho da fase em menor proporção, o que é determinado pela relação entre as condições de processamento e o desenvolvimento da morfologia [22-23].

3.1.1. *Tipos gerais de blendas poliméricas*

Basicamente, uma blenda pode ser miscível, parcialmente miscível ou imiscível [18]. Em termodinâmica, miscibilidade significa que há uma única fase em nível molecular [19] e, para tal, requer uma energia livre de mistura (ΔG_{mix}) negativa e que a sua derivada segunda com relação à fração volumétrica seja maior que zero:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad \text{Equação 1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_{mix}}{\partial \phi^2} \right) > 0 \quad \text{Equação 2}$$

Contudo, se dois polímeros são misturados, o ganho de entropia, ΔS_{mix} , pode ser negligenciado e a energia livre de mistura somente pode ser negativa se o calor de mistura, ΔH_{mix} , for também negativo. Para tanto, o processo de mistura teria que ser exotérmico, o que requereria interações específicas entre os componentes da blenda. Normalmente, apenas interações fracas do tipo Van der Waals ocorrem, o que explica porque a miscibilidade de polímeros é mais exceção do que regra [18]. Além disso, blendas poliméricas obtidas no estado fundido utilizam condições que estão longe de serem um equilíbrio termodinâmico [24].

Em blendas completamente miscíveis, para as quais $\Delta H_{mix} < 0$, uma homogeneidade é observada no mínimo em escala nanométrica, se não em nível molecular. Este tipo de blenda exibe apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g), a qual está situada entre as T_g 's de ambos componentes da blenda, em uma relação íntima à composição da blenda. Em blendas parcialmente miscíveis, uma parte (pequena) de um componente da blenda está dissolvida no outro. Estes tipos de

blenda podem ser compatíveis e exibir morfologias de fase homogênea e propriedades satisfatórias. Ambas fases da blenda (uma sendo rica no polímero 1 e outra sendo rica no polímero 2) são homogêneas e tem sua T_g própria. Ambas T_g 's são deslocadas dos valores dos componentes puros em direção a T_g do outro componente da blenda. Neste caso, a interface é ampla e a adesão interfacial é boa. Por fim, a maioria das blendas é imiscível e se caracteriza pela presença de uma morfologia de fase heterogênea e adesão fraca entre as fases (cada uma exibe a T_g dos componentes puros da blenda), tal que essas blendas apresentam propriedades ruins a menos que sejam compatibilizadas [18]. A compatibilização de blendas será abordada no item 3.1.3.

Nas blendas de polímeros semicristalinos, independentemente da miscibilidade no estado líquido, há ainda a segregação de fase nas temperaturas de cristalização, tornando complexa a evolução da morfologia de fase.

A estabilização das propriedades desejadas (p.e. eliminação da tensão residual e a estabilização da morfologia, gerada no processamento, nas condições normais de uso) é uma das dificuldades encontradas na indústria para a aplicação de blendas poliméricas. Nestes casos, a situação é complicada não apenas por causa da natureza multicomponente das formulações, mas também porque, em alguns casos, a temperatura de processamento pode estar abaixo da temperatura de fusão (T_m) de um dos polímeros que compõem a blenda e a condição de equilíbrio termodinâmico nunca é alcançada. [19-20]

Em um senso prático, miscibilidade significa que o sistema mostra-se homogêneo em um tipo de teste aplicado no estudo. Os métodos utilizados para o estudo da miscibilidade em blendas podem ser divididos fundamentalmente em três grupos: métodos de equilíbrio de fase, medidas do parâmetro de interação (χ_{ij}) e testes de compatibilidade indireta. Esta divisão como todo sistema de classificação não é completa. Limites aproximados da escala útil de algumas técnicas para o estudo da morfologia de blendas são apresentados na Figura 3.1.[19]

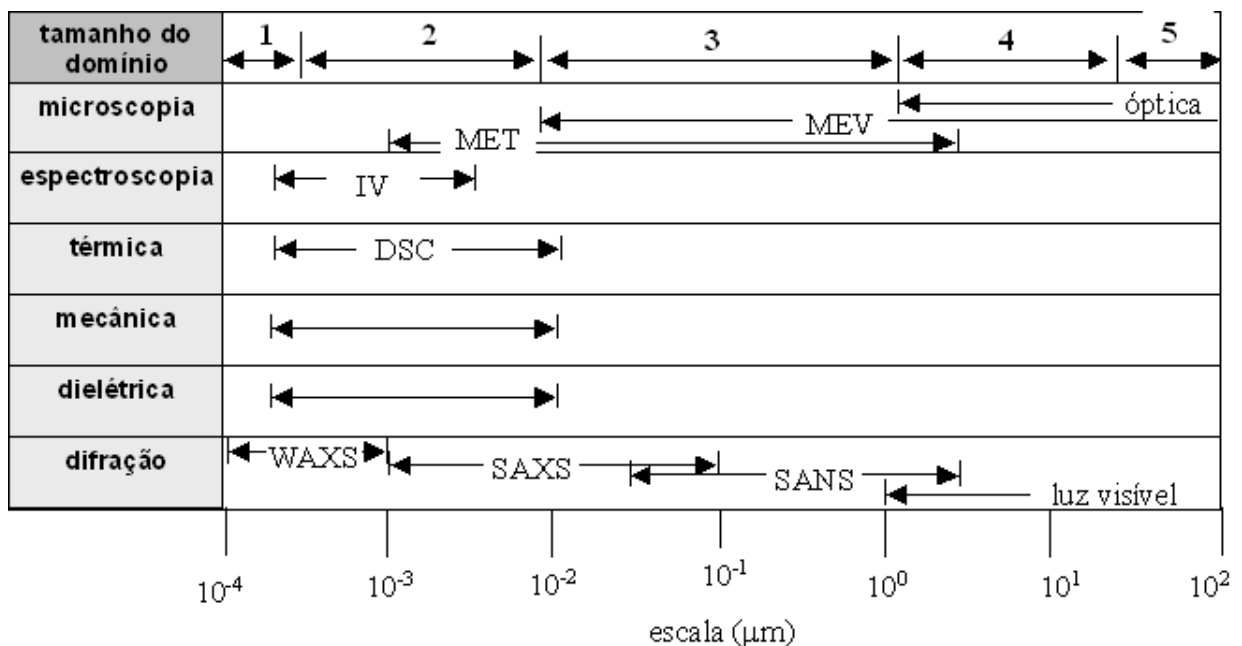


Figura 3.1: Escala útil aproximada de técnicas experimentais para o estudo da morfologia de blendas (1) interatômica; (2) molecular, esferulitos; (3) agregados de carga, blendas compatibilizadas; (4) reforços, blendas não compatibilizadas; (5) vazios [19].

Os materiais que compõem as blendas poliméricas, normalmente, apresentam texturas diferentes quando submetidos ao corte ou à fratura, resultando em uma topografia característica. Tendo em vista que uma das principais características de interesse na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é a topografia da superfície da amostra analisada, esta técnica será utilizada neste trabalho para inferir sobre a morfologia das fases nas blendas poliméricas.

Métodos diferentes podem ser usados para preparar blendas poliméricas, entre eles a mistura mecânica; a dissolução em co-solvente e então, “film casting”, congelamento ou “spray drying”; mistura em látex (por exemplo, SAN + AB → ABS); mistura de pós finos; uso de monômeros como solvente para outros componentes da blenda e então a polimerização como no HIPS. Por razões econômicas, a mistura mecânica predomina e tem uma grande importância industrial. Na prática, extrusoras de rosca dupla co-rotacionais tem demonstrado serem máquinas adequadas para a obtenção de misturas mais efetivas [18-19].

3.1.2. Morfologia de fase em Blendas Poliméricas

Blendas heterogêneas, ou seja, cujos componentes são imiscíveis [21], mostram uma variedade de morfologias. As morfologias mais conhecidas e mais freqüentemente observadas são: (i) a dispersão de um polímero em uma matriz de outro polímero; e (ii) uma morfologia em duas fases co-contínuas. A forma, o tamanho e a distribuição espacial das fases resultam de uma interação complexa entre a viscosidade (e elasticidade) das fases, propriedades interfaciais, composição da blenda e condições de processamento [18,25].

3.1.2.1. Desenvolvimento da morfologia em blendas

A otimização do tamanho da fase dispersa na blenda é importante tendo em vista a performance final desejada. Por exemplo, o tamanho da fase dispersa é normalmente reduzido a uma escala menor do que um micrometro, de forma a evitar estrias e delaminação durante a moldagem por injeção. Por outro lado, domínios maiores são necessários se a geração de estruturas lamelares ou fibrilares é desejada [19]. Assim, o controle da morfologia de fase durante o processamento da blenda é uma característica chave para a produção de novos materiais com propriedades melhoradas quando comparado aos polímeros constitutivos [18].

Quando as blendas são preparadas através da fusão dos componentes, a mobilidade da cadeia é relativamente baixa e a tensão induzida no equipamento de processamento é o aspecto dominante no desenvolvimento da morfologia. O processo de mistura inicia pela fusão dos dois componentes da blenda, sendo que os fluxos de cisalhamento e elongacional durante o processamento dão origem a filamentos (“threads”) e domínios esféricos (“droplets”). Nesta etapa, dois parâmetros principais atuam na dispersão de uma fase na outra, sendo eles: a tensão de deformação dos domínios e a tensão interfacial que resiste a esta deformação. Os filamentos podem romper ou permanecer estáveis para algumas

composições dependendo da razão de viscosidade entre os componentes poliméricos \diamond , da tensão interfacial e da tensão de cisalhamento envolvida [23-24].

A Figura 3.2 apresenta um esquema dos processos que ocorrem quando dois polímeros são misturados no estado fundido, particularmente para o caso de um polímero ficar disperso na fase contínua de outro polímero [18]. A etapa inicial consiste na deformação dos domínios, onde a área interfacial é aumentada e as dimensões locais são diminuídas na direção perpendicular ao fluxo [18,25].

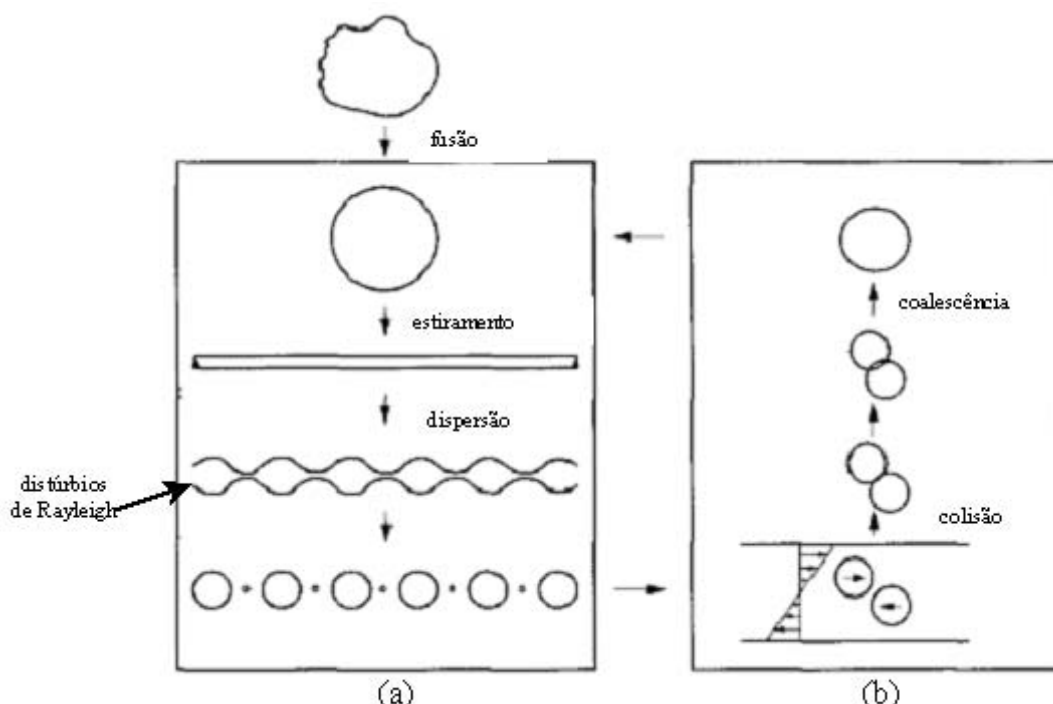


Figura 3.2: Representação esquemática dos processos que ocorrem durante a mistura de dois polímeros [18, adaptado]

No caso de dois polímeros viscosos, a deformação do domínio é principalmente governada pelo número capilar, Ca , que é proporcional a razão entre a tensão de deformação, τ , exercida no domínio por um campo de fluxo externo, e a tensão interfacial de conservação da forma esférica, σ/R (sendo σ a tensão interfacial e R o raio instantâneo da fase dispersa) $\diamond\diamond$.

$$Ca = \frac{\tau}{\sigma/R} \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\sigma}$$

Equação 3

A tensão interfacial resiste a tensão de deformação no caso de números capilares pequenos e os domínios permanecem na forma elipsoidal [18,25]. Acima de um valor crítico, Ca_{crit} , que ocorre tipicamente num estágio inicial de mistura (quando os domínios dispersos são grandes), a tensão de deformação predomina sobre a tensão interfacial, e os domínios são estirados em filamentos longos e finos (Figura 3.2a). Se o raio local do filamento torna-se suficientemente pequeno, distúrbios interfaciais

\diamond que é a razão entre a viscosidade da fase dispersa e a viscosidade da fase contínua, η_d/η_c

$\diamond\diamond$ η_c = viscosidade da fase contínua; $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

("distúrbios de Rayleigh" – Figura 3.2a) surgem no filamento, o que resulta na ruptura desse filamento em domínios menores. Se os domínios finais forem grandes o suficiente, os mesmos podem ser estirados e rompidos novamente. Se os domínios forem muito pequenos, a σ/R seria grande o suficiente para impedir o estiramento e ruptura adicional [18].

A morfologia final será o resultado de uma competição entre os processos de ruptura (Figura 3.2a) e de coalescência (Figura 3.2b) quando as concentrações da fase dispersa são relativamente altas. Por outro lado, o processo de ruptura dos domínios tem um efeito dominante em concentrações menores da fase dispersa e dita o limite inferior de seu tamanho, dependendo da deformabilidade do domínio disperso. Em uma certa gama de composições, tanto partículas dispersas como fibrilas podem coexistir. Então, a morfologia final dependerá da estabilidade da fibrila e também da estabilidade dos nódulos formados pelo mecanismo de Rayleigh, ou ainda, da inversão de fase pela coalescência de fibrilas estáveis. Num equipamento de mistura a coalescência dos domínios dispersos ocorre em regiões de taxa de cisalhamento baixa e resulta numa morfologia de fase mais heterogênea [18].

O processo de coalescência de fase, por sua vez, torna-se muito lento quando a fração da fase dispersa é pequena ou se a viscosidade de ambas fases, contínua e dispersa, for alta. Logo, algumas diferenças observadas entre blendas modificadas e não modificadas resultam principalmente das mudanças na tensão interfacial. Além disso, as condições de processamento (temperatura, velocidade de rosca, tempo de residência, tipo de rosca) também desempenham um papel importante no desenvolvimento da morfologia de fase. [18]

A morfologia das misturas poliméricas torna-se mais complexa se um dos componentes está apto a cristalizar. Do ponto de vista termodinâmico, a cristalização deste componente reduziria a energia livre total do sistema e a cinética de cristalização teria um papel decisivo na determinação da morfologia. A cristalização de um componente pode ser induzida pelo decréscimo da temperatura de uma blenda fundida e, se a cristalização for rápida, uma estrutura esferulítica pode incrustar a fase amorfa multicomponente, formando uma estrutura aparentemente homogênea (embora a interação entálpica favoreça um processo de separação da mistura). Por outro lado, se a cristalização for lenta ocorreria uma separação de fase, o que resultaria uma morfologia matriz/domínio [24].

Nas blendas extrudadas a morfologia é ainda dependente das condições de extrusão, uma vez que a tensão interfacial é da mesma ordem de magnitude da tensão de deformação (cisalhamento) durante o processo [24].

3.1.3. Compatibilização em Blendas Poliméricas

As boas propriedades mecânicas em blendas estão associadas à existência de uma morfologia de fase fina e de uma boa adesão entre as fases. Isto não é observado normalmente em blendas imiscíveis e a compatibilização é uma alternativa para alcançá-las.

A compatibilização em uma blenda imiscível (ou mesmo em um compósito) é um processo de modificação das propriedades interfaciais que resulta na formação de interfases e na estabilização da morfologia, sendo possível alcançá-la pelo uso de um compatibilizante [19, 21]

No processo de mistura, o compatibilizante reduz a tensão interfacial e retarda a formação de distúrbios de Rayleigh durante a formação dos filamentos do polímero, possibilitando um maior estiramento dos mesmos. Isto resulta em filamentos de diâmetro menor que, conseqüentemente, originarão domínios menores. Adicionalmente, a presença de moléculas compatibilizantes na superfície dos domínios evita a ocorrência da coalescência durante o processamento subsequente [18].

A compatibilidade é freqüentemente estabelecida pela observação da integridade mecânica sob condições pretendidas de uso de uma blenda imiscível ou um compósito [21].

3.1.3.1. Métodos de compatibilização

A modificação das propriedades interfaciais num sistema polimérico pode ser realizada pela adição de um terceiro componente (sintetizado em uma etapa anterior) ou pela geração *in situ* do compatibilizante durante a etapa de composição da blenda polimérica [18-20].

Os copolímeros, em bloco ou grafitizados estão entre os compatibilizantes mais comuns adicionados às blendas, os quais atuam de forma similar a um emulsificante [19,26]. A Figura 3.3 apresenta um esquema da conformação suposta para algumas moléculas compatibilizantes na interfase de uma blenda polimérica heterogênea, sendo apresentados copolímeros em bloco e grafitizados [18].

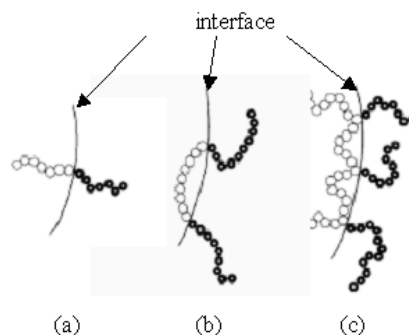


Figura 3.3: Figura esquemática das conformações de copolímeros (a) dibloco, (b) tribloco e (c) grafitizado na interfase de blendas heterogêneas [18, adaptado]

Via de regra, a estrutura desses compatibilizantes apresenta uma parte que é miscível com um dos componentes da blenda e outra parte que é miscível com o outro componente da blenda. Na fase em que se assemelha, respectivamente, cada parte do compatibilizante penetra o suficiente para se enrolar com as cadeias constitutivas, promovendo uma melhoria na adesão interfacial. [18-20].

Trabalho significativo tem sido realizado com o objetivo de melhorar as propriedades de misturas de polímeros pela modificação química da região interfacial ou através da adição dos modificadores como um terceiro componente. Em muitos casos, contudo, tais agentes interfaciais não estão disponíveis ou, em casos de aplicações de reciclagem, ainda são muito caros [27]. Polipropileno modificado com anidrido maleico, PP-MA, tem sido usado freqüentemente como compatibilizante em vários sistemas poliméricos heterogêneos [28-31].

3.1.3.2. Cargas inorgânicas como compatibilizantes

No item 3.1.3.1 foi apresentado que a miscibilidade de dois polímeros pode ser alcançada com a adição de um terceiro polímero, desde que ele seja miscível com cada um dos polímeros constituintes da blenda. De forma similar, Shifrin et al. [32] propôs uma alternativa que consiste do uso de uma carga mineral como um compatibilizante para uma blenda polimérica de duas fases. A localização seletiva da carga na interfase seria um pré-requisito, o qual seria satisfeito (ou não) dependendo do balanço de interações entre a carga e cada polímero constitutivo [33]. A carga tende a se concentrar preferencialmente na fase polimérica que interage mais fortemente com ela [18]. No entanto, no caso de uma afinidade da carga com ambos polímeros, pode-se esperar que a carga se acumule na região interfacial e forneça uma blenda imiscível com uma estabilidade melhorada. Esse assunto voltará a ser abordado no item 3.2.8.

3.1.3.2. Cargas inorgânicas como compatibilizantes

No item 3.1.3.1 foi apresentado que a miscibilidade de dois polímeros pode ser alcançada com a adição de um terceiro polímero, desde que ele seja miscível com cada um dos polímeros constituintes da blenda. De forma similar, Shifrin et al. [32] propôs uma alternativa que consiste do uso de uma carga mineral como um compatibilizante para uma blenda polimérica de duas fases. A localização seletiva da carga na interfase seria um pré-requisito, o qual seria satisfeito (ou não) dependendo do balanço de interações entre a carga e cada polímero constitutivo [33]. A carga tende a se concentrar preferencialmente na fase polimérica que interage mais fortemente com ela [18]. No entanto, no caso de uma afinidade da carga com ambos polímeros, pode-se esperar que a carga se acumule na região interfacial e forneça uma blenda imiscível com uma estabilidade melhorada. Esse assunto voltará a ser abordado no item 3.2.8.

3.2. Nanocompósitos Poliméricos

A introdução de aditivos e cargas nas matrizes poliméricas tem sido necessária para atender requerimentos de performance, bem como considerações de custo e processamento da maioria das aplicações atuais de plásticos. O uso de cargas em nanoescala estende essa estratégia para um nível diferente, explorando as vantagens que partículas de tamanho nanométrico oferecem comparado a cargas macro- e microscópicas.

A nanotecnologia é reconhecida hoje como uma das áreas mais promissoras para o desenvolvimento tecnológico no século 21. Na pesquisa de materiais, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem surgido como uma atividade de pesquisa multidisciplinar cujos resultados podem ampliar as aplicações dos polímeros em benefício de diversas atividades industriais e econômicas [34, 35].

Compósitos poliméricos são materiais multicomponentes e consistem de fases múltiplas sendo, no mínimo, uma delas uma fase contínua [21]. Nanocompósitos, por sua vez, são compósitos nos quais uma das fases possui pelo menos uma dimensão na ordem de nanômetros [21]. Com a diminuição da(s) dimensão(ões) da carga até uma escala nanométrica ocorrem modificações na contribuição da região interfacial para as propriedades do produto final, o que resulta em propriedades significativamente diferentes quando são comparados compósitos e nanocompósitos.

A mistura de nanopartículas com polímeros para formar materiais compósitos tem sido praticada por décadas. Por exemplo, a resina reforçada com argila conhecida como Bakelite foi introduzida por volta de 1900 como um dos primeiros compósitos de polímero-nanopartícula produzido em massa e, fundamentalmente, transformou a natureza dos materiais do dia a dia. Igualmente, antes da Bakelite, nanocompósitos foram encontrados em pneus automotivos que foram tenacificados com nanopartículas, pela mistura de negro de fumo, óxido de zinco e/ou sulfato de magnésio com a borracha vulcanizada. Apesar desses primeiros sucessos, não houve entusiasmo da comunidade científica por nanocompósitos até o início dos anos 90, quando publicações de pesquisadores da Toyota revelaram que a adição de nanocarga a nylon produziu um aumento de 5 vezes na resistência ao escoamento e

tensão do material [36, 37]. Desenvolvimentos subsequentes forneceram estímulos adicionais à pesquisa nessa área, em particular, o crescimento da disponibilidade de nanopartículas (com tamanho e forma precisos) e o desenvolvimento de instrumentação capaz de sondar escalas de comprimento tão pequeno, possibilitando, assim, a investigação da influência do tamanho e a forma da partícula nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos [36].

Os nanocompósitos podem alcançar um certo grau de rigidez, resistência e propriedades de barreira com uma quantidade de carga bem menor do que os polímeros reforçados com fibra de vidro ou outros reforços minerais convencionais [3, 4, 38, 39]. Adições em baixo volume (1-5%) das nanopartículas forneceram propriedades melhoradas com relação ao polímero puro que foram comparáveis àquelas alcançadas por 15-40% de cargas convencionais [37]. Complementarmente, o baixo teor de carga facilita o processamento e reduz o peso final do produto, além de resultar aumentos significativos na estabilidade térmica e apresentar características retardantes de chama [38, 40, 41]. Devido à orientação bidirecional das camadas, nanocompósitos com filossilicatos também exibem rigidez, resistência e estabilidade dimensional em duas dimensões. Por sua vez, os produtos podem ser transparentes uma vez que a escala de comprimento envolvida minimiza o espalhamento de luz. Todas essas características justificam a tendência de aumento no mercado de vários polímeros e a ampliação do uso desses materiais tem sido observada nos segmentos automotivo (barras de proteção), de embalagens (frascos e filmes) e da construção civil (tubos, cabos, coberturas) [37, 42-48].

3.2.1. Cargas utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos

De acordo com Jordan et. al. [49] as inclusões em tamanho nano são definidas como aquelas que tem no mínimo uma dimensão no intervalo de 1 a 100 nm. Em quase todos os casos, as cargas consistem de uma associação de nanopartículas (por exemplo, pós de 1-100 μ m), sendo necessário dispersá-las na matriz polimérica [39]. As cargas utilizadas como precursores na obtenção de nanocompósitos apresentam diferentes dimensões na escala nanométrica, podendo-se citar como exemplo:

- a) três dimensões: nanopartículas esféricas de carbonato de cálcio [50-53] e sílica [54];
- b) duas dimensões: nanotubos de carbono [55-59];
- c) uma dimensão: silicatos em camada, como mica [60-62] e montmorilonita [11].

A classe mineral dos silicatos é de grande importância, superando qualquer outra, pois compõem cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais mais comuns [63]. Entre os potenciais precursores de nanocompósitos, aqueles baseados em silicatos em camada, ou filossilicatos, têm sido amplamente investigados [3]. Duas características peculiares justificam o uso intensivo dos filossilicatos, como a montmorilonita (MMT), na preparação de nanocompósitos. A primeira é a sua habilidade para dispersar em folhas individuais. Desta forma, uma razão de aspecto (razão entre o comprimento e a espessura de cada folha) até 100x maior do que as observadas para partículas não dispersas (ou parcialmente dispersas) pode ser obtida. A segunda característica consiste na possibilidade de modificar sua superfície química através de reações de troca de íons com cátions orgânicos ou inorgânicos. Essas

duas características estão interrelacionadas uma vez que um dado grau de dispersão na matriz determina a razão de aspecto e depende, entre outros parâmetros, dos cátions localizados na intercâmara [38].

A montmorilonita é uma argila que pertence à família das smectitas e apresenta a característica singular de inchar (expandir) em meio polar [64]. O minério que a contém é encontrado em depósitos vastos ao redor do mundo. A bentonita branca é um mineral constituído principalmente por montmorilonita sódica (MMT-Na), que deve ser separada do minério cru (para eliminação de impurezas) antes de seu uso. No Brasil, na década de 80, houve extração de bentonita no Rio Grande do Norte e Paraíba. Atualmente, há a ocorrência desse mineral nos estados da Paraíba, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul.

3.2.1.1. Estrutura da Montmorilonita

A montmorilonita apresenta uma estrutura cristalina em camadas, composta por folhas finas e de forma irregular, cujas razões de aspecto estão na ordem de 50-150. A vista lateral das folhas apresenta uma espessura uniforme de 0,94nm, resultando uma área superficial grande [64]. A Figura 3.4 apresenta uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de uma montmorilonita refinada [64].

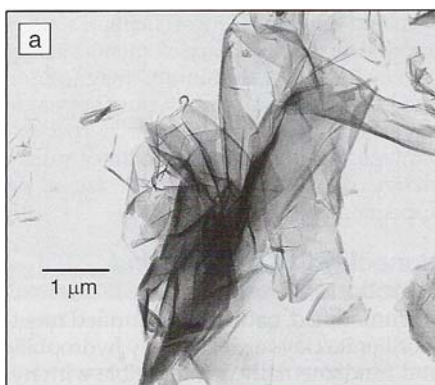


Figura 3.4: Microscopia Eletrônica de Transmissão da montmorilonita refinada [64]

Estas folhas se auto-organizam e formam empilhamentos com um espaço regular entre elas, chamado intercâmara ou galeria, que pode variar de 1nm a 3nm. Cada folha da montmorilonita consiste em uma estrutura 2:1, na qual camadas de sílica tetraédrica estão ligadas a uma camada interna de alumina octaédrica, como apresentado na Figura 3.5. O plano comum de junção entre as camadas tetraédricas e octaédricas consiste de oxigênios axiais e grupos OH não compartilhados [63-67].

A maioria dos filossilicatos possui hidroxilas e as peculiaridades estruturais associadas a esse grupo são de enorme importância para a determinação de suas propriedades, por exemplo, resultam ligações de hidrogênio fortes com a água [63]. Por outro lado, as forças que unem as diferentes unidades estruturais são mais fracas do que as existentes entre os constituintes em uma mesma folha, possibilitando aos filossilicatos delaminarem na direção paralela a das folhas [66]. Além disso, as folhas apresentam um módulo elevado e podem conferir reforço quando incorporadas em matrizes poliméricas[68].

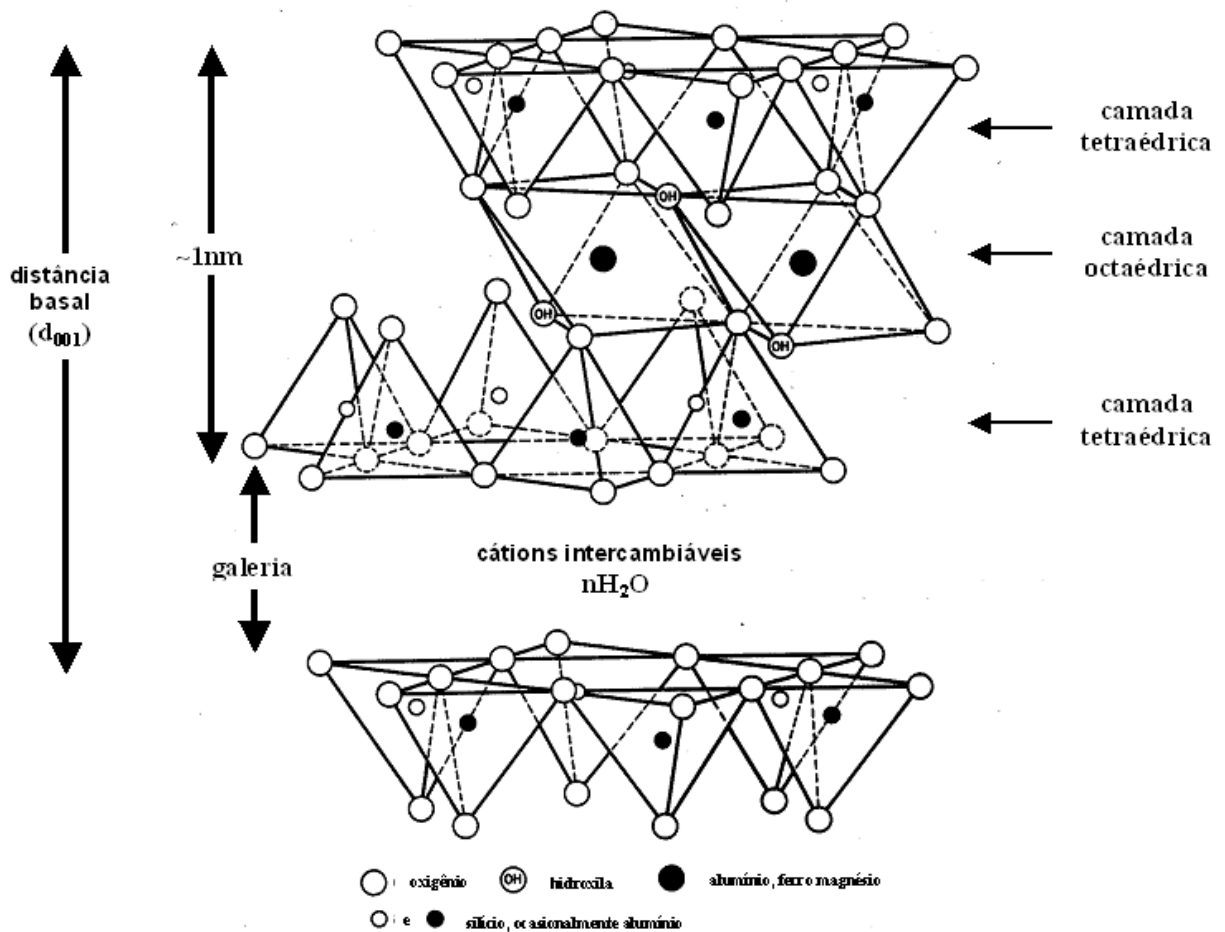


Figura 3.5: Estrutura 2:1 dos filossilicatos [adaptado de 4, 65-67]

A substituição isomórfica dentro das camadas (magnésio ou ferro, substituindo alumínio na camada octaédrica, ou o alumínio substituindo silício na camada tetraédrica) gera cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions (cálcio, potássio ou sódio) localizados na intercâmara [38, 64, 69].

3.2.1.2. Morfologia da argila

Três morfologias da argila podem ser distinguidas quando nanocompósitos poliméricos são preparados, conforme a seguinte classificação: (i) intercalada, na qual uma ou mais camadas moleculares de cadeias de polímeros estão inseridas entre as folhas ou galerias da argila, (ii) esfoliada, na qual as camadas de argila estão dispersas homoganeamente em uma matriz polimérica na forma de folhas individuais, ou (iii) híbrida, na qual ambas morfologias intercalada e esfoliada são observadas (Figura 3.6). Por outro lado, apenas um compósito convencional é formado quando a dispersão da carga não resulta inclusões de tamanho nano.

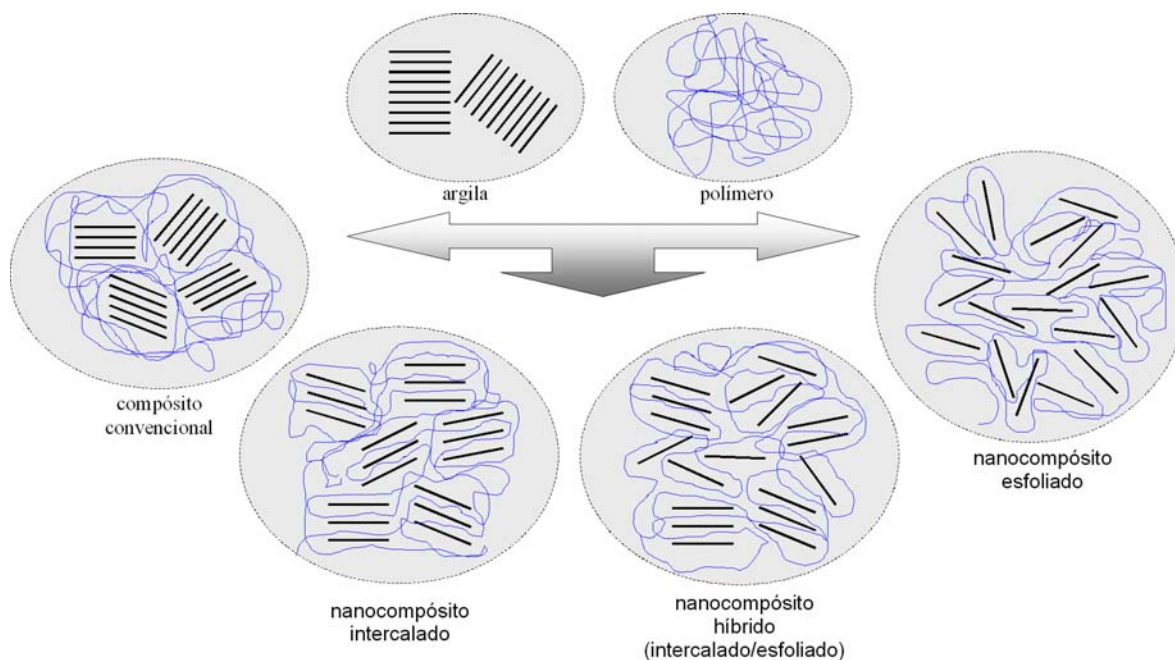


Figura 3.6: Morfologia da argila nos nanocompósitos [adaptada de 70]

Diferentemente da morfologia intercalada, na morfologia esfoliada apenas um pequeno percentual em peso de folhas de argila apresenta algum ordenamento estrutural. Para obter sistemas contendo folhas individuais de argilas é importante que a reagregação das folhas na matriz polimérica seja evitada [71]. O fenômeno de agregação será comentado no item 3.2.5.1.

Muitas publicações na área de nanocompósitos enfatizam suas vantagens e, freqüentemente, reivindicam esfoliação completa ou no mínimo extensa. No entanto, a esfoliação completa é difícil de ser alcançada [72] e, normalmente, forma-se uma estrutura híbrida contendo tactóides (partículas que não foram intercaladas pelo polímero), estruturas intercaladas (nas quais as distâncias na galeria são aumentadas) e camadas individuais de silicato esfoliadas.

3.2.1.3. *Montmorilonita modificada*

A MMT é um material naturalmente hidrofílico, o que torna a sua esfoliação difícil em uma matriz polimérica que é hidrofóbica. Por esta razão, torna-se importante um tratamento superficial das camadas de silicato com o objetivo de promover maior hidrofobicidade à argila, sendo que, a argila modificada (ou organoargila) tende a apresentar uma melhor compatibilidade com polímeros orgânicos [3]. Além disso, a cobertura da superfície pelo uso de uma substância orgânica sempre resulta no decréscimo da tensão superficial, o que diminui a interação entre as folhas de silicato, favorecendo a separação das folhas [73]. Um caminho convencional para isso consiste na troca dos cátions localizados na superfície das folhas por cátions orgânicos, referidos freqüentemente como surfactantes, tal como os sais quaternários de amônio, cuja estrutura geral está representada na Figura 3.7 [64,74].

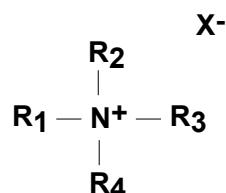


Figura 3.7: Estrutura geral de um sal quaternário de amônio. R é um grupo orgânico ou hidrogênio e X é um ânion

Os ligantes do surfactante (R_i) podem ser átomos de hidrogênio ou metila, benzila, hidroxi-etila, ou ainda, outros grupos contendo um ou dois radicais alquila longos (geralmente 16-22 carbonos), derivados de ácidos graxos [64]. Os cátions orgânicos diminuem a energia superficial do silicato e melhoram as características de molhabilidade (“wetting”) com relação a matriz polimérica, sendo que, o enfraquecimento das forças de van der Waals, que atraem as folhas adjacentes da montmorilonita, facilita a delaminação [38, 64, 71, 74]. A modificação orgânica também resulta na expansão do espaçamento basal devido à presença das cadeias alquilas que estão intercaladas no espaço intercamada [64,74,75] (Figura 3.8). De maneira geral, quanto maior o comprimento da cadeia no surfactante, maior a expansão da camada.

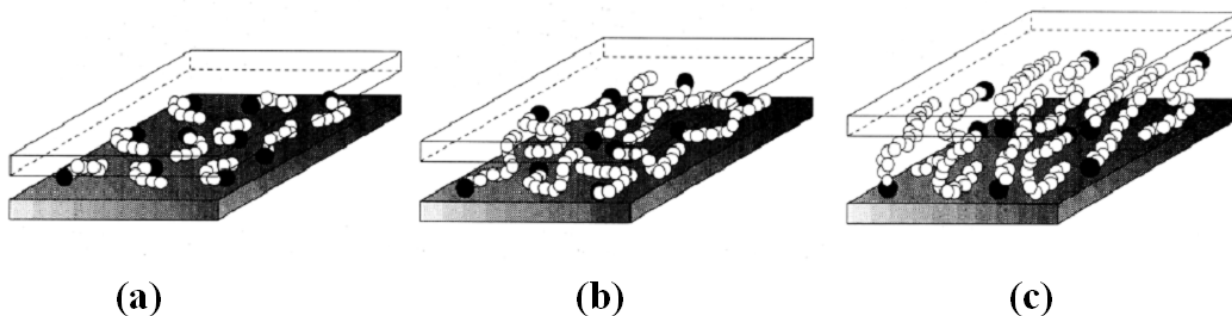


Figura 3.8: Modelo de agregação das cadeias alquila. (a) cadeias curtas; (b) cadeias de comprimento intermediário; (c) cadeias mais longas. Círculos abertos (o) representam segmentos CH_2 , enquanto os finais de cadeia catiônicos são representados por círculos preenchidos (●) [75].

Embora tenha sido sugerido que o aumento do espaço na galeria seja desejável, evidências empíricas sugerem que um espaçamento maior tem uma importância menor para a esfoliação, se comparado às características de compatibilidade entre o polímero, a superfície do silicato e o surfactante utilizado para modificar a argila [64].

Os surfactantes que modificam as argilas podem ser escolhidos de forma a auxiliar o inchamento da argila e, adicionalmente, podem atuar como compatibilizante entre as superfícies, hidrofílica da argila e hidrofóbica do polímero [71,76]. Os cátions (representados pelos círculos preenchidos na Figura 3.9) apresentam afinidade com a superfície da argila, enquanto que as interações intermoleculares entre o polímero e as cadeias alifáticas do surfactante podem favorecer a entrada do polímero na galeria. No caso de polímeros polares (ou que contenham grupos funcionais) podem também ocorrer interações com a superfície da argila, favoráveis ao processo de intercalação.

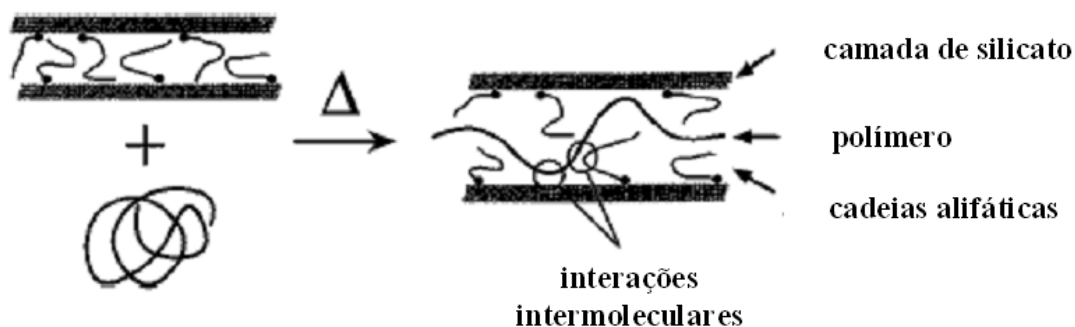


Figura 3.9: Representação esquemática do processo de intercalação entre um polímero fundido e um filossilicato modificado organicamente [76]

Além disso, grupos funcionais que possibilitam reação química com monômeros, oligômeros, ou polímeros podem ser introduzidos usando cátions orgânicos correspondentes e, então, a sua escolha adequada ao sistema pode melhorar a adesão entre a fase inorgânica e o polímero e, por consequência, as propriedades finais do nanocompósito [71].

3.2.2. Determinação da morfologia nos nanocompósitos

A estrutura morfológica dos nanocompósitos poliméricos com filossilicatos tem sido tradicionalmente caracterizada usando Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Difração de Raios - X possibilita inferir sobre a morfologia da argila e, devido à facilidade de manuseio e a disponibilidade, tem sido uma das técnicas mais utilizadas. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), por sua vez, permite uma compreensão qualitativa mais completa da estrutura interna, da distribuição espacial das várias fases e uma visualização direta de defeitos na estrutura.

3.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

O princípio da difração de raios - X pelos cristais resulta de um processo em que esses raios são espalhados pelos elétrons dos átomos sem a mudança do comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). O feixe difratado é produzido por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas são satisfeitas, expressas pela Lei de Bragg. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar, d , constante (Figura 3.10).

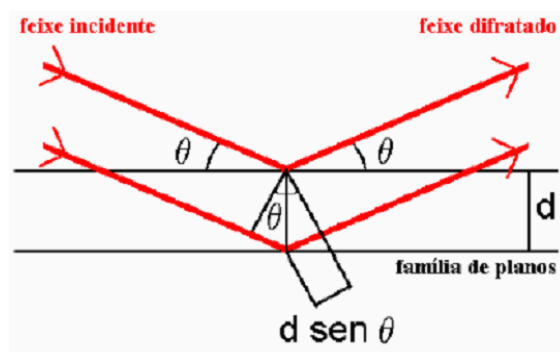


Figura 3.10: Lei de Bragg

Para ambos os planos espalharem em fase, a diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, isto é, $n\lambda$, em que n é o número inteiro. Essa condição é descrita pela lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação 4}$$

na qual λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d , a distância interplanar; e θ é o ângulo entre feixe incidente e o plano da amostra. Um máximo de difração ocorrerá quando a lei de Bragg for satisfeita.

Neste trabalho, DRX será utilizada para avaliar a morfologia da argila nos nanocompósitos. As montmorilonitas (originais ou modificadas) apresentam arranjos cristalinos ordenados, cujo espaço nas galerias (d_{001}) é da ordem de 10Å a 40Å e pode ser avaliada por DRX em ângulos rasantes ($2^\circ < 2\theta < 10^\circ$). A intercalação do polímero nas galerias pode ser avaliada através do deslocamento do pico característico da argila para ângulos de difração menores, indicando um afastamento das camadas da argila (aumento do espaço na galeria). O desaparecimento do pico característico, por sua vez, indica uma possível esfoliação da argila e o alargamento do mesmo tem sido considerado um indicativo da esfoliação parcial [77].

Embora DRX ofereça um método conveniente e simples para determinar o espaçamento médio da intercamada, tanto no filossilicato como nos nanocompósitos intercalados, esta técnica não possibilita a determinação da distribuição espacial da argila, nem a existência de heterogeneidades no nanocompósito, por exemplo, a ocorrência de estruturas híbridas. Assim, as estruturas em nanocompósitos não podem somente ser avaliadas por DRX.

3.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permite uma avaliação qualitativa da estrutura interna e da distribuição espacial de fases diferentes através de uma visualização direta. As interações entre os elétrons e a matéria podem originar espalhamentos elásticos e inelásticos. Os elétrons espalhados elasticamente são os principais formadores do contraste em imagens de campo claro, em microscopia eletrônica de transmissão.

No MET, quando o feixe de elétrons passa pela amostra, ocorre espalhamento devido às diferentes densidades dentro do espécime, ou diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra. A intensidade do feixe transmitido depende dos processos de espalhamento dos elétrons pelos átomos da amostra e, quanto maior o número atômico (Z), menor será o número de elétrons transmitidos e a imagem aparecerá mais escura na região.

O uso de MET é de grande importância no estudo da dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos. A diferença de número atômico entre os componentes dos silicatos (Si, O, Al) e dos polímeros (C, H) origina o contraste na imagem e, muitas vezes, mesmo sem a aplicação de técnicas de tingimento para contraste, é possível visualizar a morfologia. Além disso, esta técnica possibilita a avaliação do tamanho, da distribuição das partículas de argila e, por consequência, pode ser utilizada como método para avaliar a homogeneidade do processo de mistura [78].

3.2.3. Métodos de preparação de nanocompósitos [3,4,9,71, 78]

Criar uma técnica universal para a obtenção de nanocompósitos poliméricos é difícil devido às diferenças físicas e químicas entre cada sistema polimérico e os vários tipos de equipamentos disponíveis. Cada sistema polimérico requer uma seleção específica das condições para ser formado, baseado na eficiência da técnica e nas propriedades desejadas dos produtos. Além disso, o método de fabricação também influencia a microestrutura e, por consequência, as propriedades finais [79].

Existem essencialmente três concepções diferentes para produzir nanocompósitos poliméricos: (i) no estágio de monômero, pelo uso da polimerização *in situ*; (ii) pela mistura da argila e do polímero em solução (ou suspensão); e (iii) pela mistura direta da argila e do polímero no estado fundido [64]. Cada uma dessas concepções gerais possibilita o desenvolvimento de várias metodologias, e muitos métodos diferentes têm sido propostos para a obtenção de nanocompósitos.

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia utilizada para produzir nanocompósitos com polímero e argila. De forma genérica, este método parte de uma solução contendo a argila e o monômero na qual uma reação de polimerização é promovida. A argila atrai as moléculas de monômeros polares para a galeria até um equilíbrio ser atingido, devido à sua energia superficial elevada, o que tem sido denominado como o inchamento da argila no monômero. A reação de polimerização ocorre entre as camadas reduzindo a polaridade das moléculas que estão intercaladas e deslocando o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares difundam entre as camadas e progressivamente esfoliem a argila. Por consequência, é esperado que a natureza e as condições de polimerização tenham um papel importante no processo de esfoliação [78]. Muitas das técnicas de polimerização *in situ* separam completamente as camadas da argila umas das outras e originam nanocompósitos com as folhas distribuídas homogêneas [71]. Por outro lado, elas funcionam apenas com monômeros específicos, cuja polimerização seja adequada no ambiente contendo a argila [71]. A Figura 3.11 apresenta uma representação esquemática da polimerização *in situ* da caprolactama para formar o nanocompósito de nylon 6 [80].

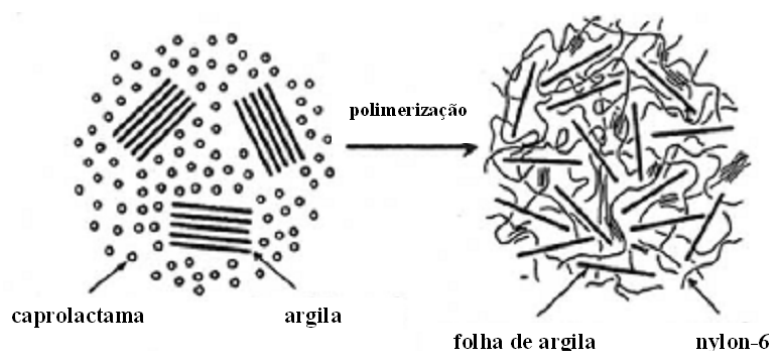


Figura 3.11: Representação esquemática da síntese de nanocompósito de nylon-6 através da polimerização *in situ* da caprolactama [80].

No método em solução, as folhas de silicato são dispersas usando um solvente no qual o polímero está solubilizado. O polímero adsorve nas folhas delaminadas e quando o solvente é evaporado (ou a mistura é precipitada) é obtido o nanocompósito. Nesta concepção acredita-se que o ganho de entropia pela desorção das moléculas de solvente possibilita a difusão das cadeias de

polímero entre as camadas de argila, compensando a diminuição na entropia conformacional. Para tal, o polímero deve ser solúvel em um solvente que possa preencher o espaço entre as camadas. Na maioria dos casos, um solvente polar é requerido, o que auxilia o inchamento da argila e, em alguns casos, já resulta a delaminação total das folhas. Esse critério não pode ser aplicado a uma variedade de sistemas poliméricos sendo, portanto, um fator limitante da técnica. Assim, a natureza do solvente é crucial para facilitar a inserção de materiais orgânicos entre as camadas. Além disso, essa concepção utiliza quantidades grandes de solvente, o que configura sua maior desvantagem. Por esta concepção também são preparados nanocompósitos de polímeros obtidos por emulsão, onde o filossilicato é disperso na fase aquosa [71,78].

No processo de mistura no estado fundido, denominado como “melt intercalation”, um polímero termoplástico é misturado mecanicamente com uma argila utilizando temperaturas elevadas, normalmente acima da temperatura de fusão (T_m) do polímero. Dessa maneira é esperado que as cadeias de polímero sejam intercaladas entre as camadas individuais de argila. Essa concepção baseia-se na contribuição entálpica, principalmente das interações polímero-argila, que favoreceriam a intercalação [78].

Para a maioria dos polímeros tecnologicamente importantes, o uso da polimerização *in situ* ou a intercalação em solução é limitado, por que nem sempre um monômero adequado ou um sistema de solvente compatível com ambos, polímero e silicato, está disponível. Assim, muitas das atividades de pesquisa e desenvolvimento (com interesse comercial) estão baseadas na mistura direta no estado fundido. Embora esta concepção apresente uma cinética de formação do nanocompósito relativamente lenta (originada pelo fenômeno de difusão), sua flexibilidade e os aspectos econômicos associados ao seu uso são muito interessantes. Tendo em vista que, os nanocompósitos utilizam quantidades menores de carga, há uma redução nas dificuldades e custos associados às técnicas de fabricação comumente usadas em polímeros reforçados com teores altos de fibras e outros minerais. Quando quantidades grandes de cargas são utilizadas, como no caso dos compósitos convencionais, a processabilidade torna-se difícil e, equipamentos de mistura com torque elevado são necessários resultando, muitas vezes, uma dispersão ruim da carga. Especialmente com respeito a características ambientais, a mistura direta no estado fundido é o processo preferido para a formação de nanocompósitos. Além disso, essa concepção é aplicável a uma ampla variedade de polímeros e é compatível com os processos industriais usuais [38,39,71,79].

3.2.4. Uso de MMT em polímeros

Diferentes matrizes poliméricas têm sido utilizadas na obtenção de nanocompósitos e, numerosos estudos podem ser encontrados na literatura, os quais utilizam técnicas, insumos e composições variadas.

A preparação de nanocompósitos contendo MMT tem apresentado algum sucesso com polímeros polares ou polarizáveis. Por exemplo, nanocompósitos de poliamida-6 –nylon-6 [81-85], poliuretano - PU [86-89], copolímero de etileno-acetato de vinila - EVA [8,70,90], e poli(tereftalato de etileno) - PET [91-93] têm sido preparados pelo uso de organoargilas, resultando intercalação e esfoliação extensiva. Como apresentado no item 3.2.1.3, interações favoráveis entre grupos polares do

polímero com a superfície da argila (e com o surfactante) podem auxiliar no processo de intercalação/esfoliação. Resultados de FTIR obtidos por Uricano et al [94] indicaram, por exemplo, que os grupos ésteres do acetato de vinila interagem fortemente com a superfície da MMT. Ainda, a dispersão das folhas da MMT sódica foi observada em polímeros solúveis em água, como o poli(álcool vinílico) – PVA [95] e o poli (óxido de etileno) – POE [96] e foi demonstrado que a interação da MMT com o poli(álcool vinílico) completamente hidrolisado é impulsionada pela ligação de hidrogênio entre o grupo álcool vinílico do polímero e os oxigênios do silicato [95,97].

Por outro lado, a dispersão eficiente de folhas de argila em sistemas poliolefinicos, como PP e PE, tem representado um desafio à comunidade científica que deseja obter esse tipo de nanocompósito. A deficiência de forças motrizes para a intercalação do polímero na argila, devido à baixa polaridade das poliolefinas torna difícil a obtenção da esfoliação completa e a dispersão homogênea do filossilicato nesses materiais [64, 98-100]. Uma estratégia muito utilizada para driblar essa dificuldade consiste no uso concomitante de polímeros funcionalizados, como os graftizados com anidrido maleico (PP-MA, PE-MA), que auxiliam na esfoliação e homogeneização [30,64,72,101-106]. A Figura 3.12 apresenta um esquema do processo de dispersão da argila em PP-MA [107]. O PP-MA seria capaz de intercalar no espaço intercamada da argila devido à presença dos grupos anidrido maleico e a força motriz se originaria de ligações de hidrogênio fortes entre os grupos MA e a superfície polar da argila [4]. Lee et al [104] mostrou que um teor excessivo de MA no PP-MA dificulta a difusão das moléculas de PP devido à diferença de polaridade entre os dois. Além disso, as moléculas de PP-MA contendo maiores teores de MA, interagem preferencialmente com a MMT, podendo resultar em uma morfologia apenas intercalada, a qual limitaria uma penetração posterior de outras moléculas.

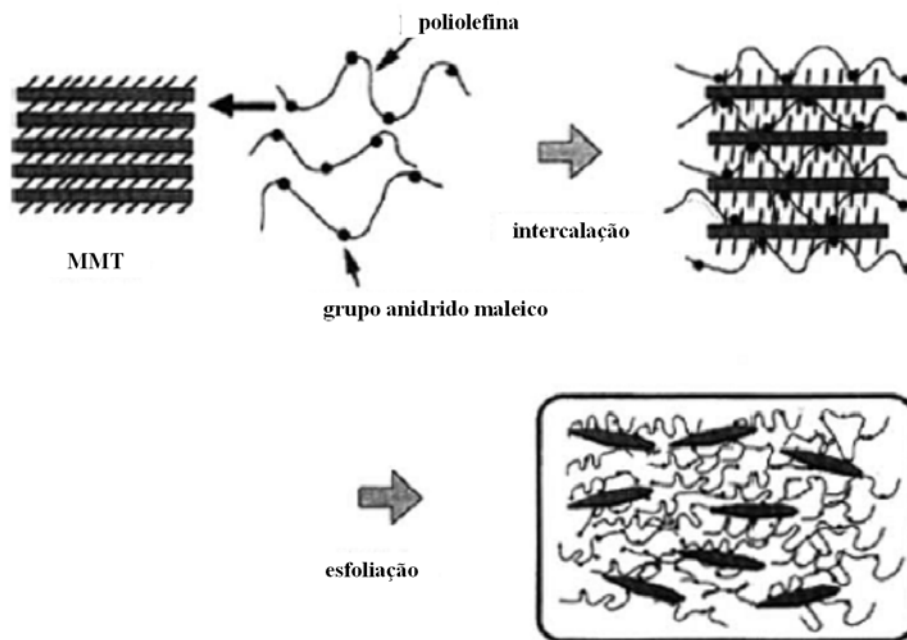


Figura 3.12: Ilustração esquemática do processo de dispersão da MMT em uma matriz de PP-MA [adaptado, 107].

Pukánszky et al [101] mostrou também que, além do efeito de adsorção competitiva (PP-MA e surfactante) na superfície da argila e a solubilidade mútua dos componentes (PP, PP-MA, surfactante), reações químicas também desempenham um papel importante na formação da estrutura de nanocompósitos de PP contendo polímeros funcionalizados. Seus resultados demonstraram que o PP-

MA reage quimicamente com o surfactante utilizado na organofilização da carga, se este último possuir grupos hidrogênio ativos. Logo, a morfologia final e a influência relativa das interações que contribuem para a intercalação/esfoliação podem mudar com o tipo de surfactante, polímero funcionalizado, recobrimento da superfície (sítios para interação) e condições de processamento.

Assim, os resultados apresentados na literatura possibilitam sugerir que os aspectos químicos usados para modificar as argilas, o uso de compatibilizantes e as condições de processamento devem ser combinados de forma adequada aos diferentes polímeros (apolares ou polares) para que seja alcançado um grau melhor de dispersão e esfoliação da argila.

3.2.5. Dispersão de nanopartículas e o uso de extrusora

Um dos principais pontos de discussão na preparação de um nanocompósito polimérico de boa qualidade está relacionado à forma de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, tendo em vista que a reprodutibilidade das propriedades e dos resultados está intimamente relacionada ao controle e à homogeneidade da morfologia desenvolvida.

Na obtenção de nanocompósitos pela mistura direta no estado fundido, a intercalação/esfoliação tem sido obtida com o uso de técnicas de processamento convencionais [7, 8, 83,108-110]. Equipamentos e métodos que promovam tensão e velocidades de cisalhamento elevadas auxiliam na dispersão da argila quando são usadas argilas modificadas adequadas [7,83]. A extrusão em rosca dupla, cuja eficiência na preparação de compósitos é reconhecida, tem provado ser efetiva na esfoliação e dispersão dos silicatos em camada. No entanto, cabe lembrar que, além de cisalhamento e de tempo de residência adequados, o sucesso da esfoliação na extrusora também está associado com a presença de interações fortes entre a argila e a cadeia polimérica [109].

Uma vez que uma boa dispersão da argila e a esfoliação tenham sido alcançadas, o processamento subsequente do material pode ser realizado utilizando técnicas convencionais (extrusão, injeção, sopro, termoformagem, etc) e podem até melhorar a eficiência de algumas etapas pós-processamento [64].

3.2.5.1. Propostas Mecanísticas para a esfoliação/intercalação em extrusora

Mecanismos para a esfoliação da argila durante o processo de extrusão têm sido propostos [7,8,64,69,111]. Teorias convencionais propõem que durante o processo de extrusão, o polímero gradualmente entra no espaço intercamada, e se inicia a expansão da galeria, até que as forças de van der Waals (que mantém as folhas unidas) sejam sobrepostas e a esfoliação tenha lugar. Fornes et al.[8] e Dennis et al [7], por sua vez, propuseram que, anterior ao ingresso do polímero na galeria (Figura 3.13c), a altura dos empilhamentos de argila é diminuída por cisalhamento (Figura 3.13b). A etapa de difusão seria determinada pelo tempo de residência e pelas afinidades química e física, sendo também auxiliada pelo cisalhamento.

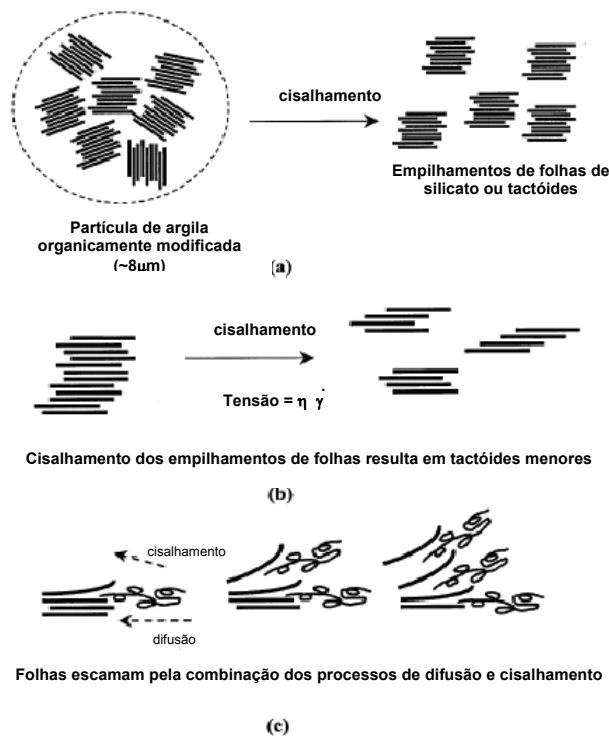


Figura 3.13: Mecanismo de esfoliação da argila no polímero durante o processamento (a) quebra da partícula da argila organicamente modificada; (b) quebra do tactóide ; (c) esfoliação. [8]

Embora Dennis et al [7] tenham demonstrado que a difusão da cadeia polimérica tem uma contribuição importante no processo de intercalação/esfoliação, Lee et al [112] obtiveram a dispersão da argila mesmo quando o processo de difusão foi suprimido, apenas pela aplicação do cisalhamento, o que demonstra também a contribuição deste último parâmetro para o processo de esfoliação.

3.2.5.2. Agregação das partículas

Dois tipos de interações são esperados quando cargas são incorporadas a polímeros. As interações que existem entre a matriz e a carga determinam os processos de deformação micromecânica, o comportamento macroscópico e, por conseqüência, a performance do material. Por outro lado, as interações entre as partículas de carga favorecem a agregação das mesmas [74], sendo que sua ocorrência e extensão são influenciadas pela adesão interfacial, pelas forças de cisalhamento e pelo tamanho das partículas. Embora não seja desejável, as partículas inorgânicas tendem a agregar em uma matriz polimérica independentemente do tipo de material e do tamanho [71]. A tendência à agregação da carga aumenta muito com a diminuição do tamanho da partícula e isso se deve ao aumento da superfície de contato [39,74]. Tendo em vista que nos nanocompósitos as partículas são muito pequenas e a área superficial é grande, torna-se difícil evitar o processo de agregação. Adicionalmente, o tamanho e a interação das partículas determinam também a resistência dos agregados e, sob o efeito de forças externas, ocorre falha prematura do compósito por inteiro se o agregado fraturar [74]. Durante o processo de mistura, as forças de cisalhamento podem ser mudadas até um determinado limite. Logo, um fator importante no controle da agregação das partículas está associado com a modificação da superfície da carga, conforme apresentado no item 3.2.1.2.

3.2.5.3. Fatores energéticos que influenciam a morfologia da argila

Como visto anteriormente, a morfologia da argila nas misturas entre polímero e MMT é influenciada pela escolha do modificador orgânico da argila, assim como pelo método e condições de preparação do nanocompósito.

A esfoliação em grande extensão, ou até mesmo total, tem sido observada com maior frequência em polímeros que apresentam alguma polaridade em sua estrutura. Por outro lado, em sistemas poliméricos que não possuem qualquer grupo polar há uma dificuldade em obter uma dispersão homogênea de camadas individuais de silicato somente pela mistura do polímero e da argila [item 3.2.4].

O processo de intercalação/esfoliação da argila no polímero, no estado fundido (como apresentado no item 3.2.5.1) está fortemente associado ao fenômeno de difusão da cadeia polimérica para o espaço intercamada da argila. Assim, torna-se importante considerar parâmetros como a mobilidade da cadeia polimérica e as possibilidades de interação entre silicato, surfactante e polímero.

O processo de mistura entre o polímero e a argila para formar sistemas intercalados e/ou esfoliados tem sido estudado e modelos teóricos têm sido propostos, indicando que o processo envolve contribuições energéticas de natureza diferente [76,83,113-117]. O processo de intercalação resultaria em um decréscimo de entropia, que está associado ao confinamento do polímero entre as camadas de argila. Este fator tenderia a proibir fortemente a formação do híbrido intercalado [76]. Por outro lado, a expansão da galeria e a existência de interações favoráveis entre a argila e o surfactante com o polímero, minimizariam os efeitos entrópicos desfavoráveis.

Balazs et al [116] mostrou que se o polímero e a superfície experimentam uma interação atrativa, o polímero difundirá através de uma galeria energeticamente favorável, o que maximizaria o contato com as duas camadas. Nesta situação, o polímero manteria as duas superfícies juntas e se moveria através da intercamada. Essa condição poderia resultar em um estado apenas intercalado e tem sido denominada como efeito "glue" [114,116]. Por outro lado, quando polímeros funcionalizados são utilizados, os finais de cadeia seriam atraídos para a superfície da argila, enquanto o restante da cadeia não teria a mesma afinidade. Dessa maneira, o polímero poderia penetrar entre as folhas, mas a maior parte da cadeia (que tenderia a se manter enovelada) dificultaria a manutenção das folhas de argila juntas. Comportamento similar seria esperado em copolímeros dibloco, onde um bloco seria atraído pelo substrato e o outro tenderia a separar as camadas [116]. Nessa condição, a intercalação e a esfoliação seriam possíveis.

Além dessas considerações, como comentado no item 3.2.1.2., a escolha de um surfactante adequado também auxilia na formação do nanocompósito. Assim, as interações entre o surfactante e o polímero podem auxiliar na difusão da cadeia polimérica para o espaço intercamada e, por outro lado, a presença do modificador pode reduzir a atração entre as camadas de argila, favorecendo os processos de intercalação e esfoliação.

3.2.6. Uso de MMT em blendas poliméricas

As mudanças na morfologia e na compatibilização de fases imiscíveis induzidas pela presença de uma carga, bem como o reforço preferencial de uma fase (ou da interfase) pode resultar em materiais

com uma combinação de propriedades interessantes, sendo que a adição de nanocargas a blendas poliméricas pode resultar na formação de nanocompósitos singulares. O efeito de nanocargas na morfologia e propriedades de blendas poliméricas imiscíveis ou parcialmente miscíveis tem sido um tópico de intensa investigação recente [5, 23, 118-135].

As folhas de argila (ou mesmo partículas de sílica) têm dimensões que podem ser menores ou comparáveis aos tamanhos dos domínios de muitas blendas multifásicas. Assim, sua presença pode influenciar o desenvolvimento estrutural das blendas durante a mistura no estado fundido e causar substanciais reduções nos tamanhos dos domínios dispersos [23,118, 121-127,134]. As teorias que descrevem esses efeitos variam conforme a localização da carga (na fase contínua, na fase dispersa ou na interfase entre os dois componentes das blendas).

Recentemente, Wang et al. [136] estudou dois tipos de compósitos poliméricos contendo argila, preparados pela mistura no estado fundido de PC/ABS ou PA-6/ABS com MMT modificada. A localização das camadas de silicato foi dependente da miscibilidade entre o polímero e a argila modificada. Nas blendas PA-6/ABS, por exemplo, ela migrou para a fase PA-6, enquanto nas blendas PC/ABS, a MMT ficou localizada principalmente na fase ABS. Contudo, em ambas blendas, a maior densidade de argila foi observada na região da interfase, o que modificou a morfologia da blenda. Estas observações sugerem que os silicatos em camada modificados organicamente podem atuar como compatibilizantes entre os polímeros imiscíveis [122,128], sendo que três formas de compatibilização têm sido sugeridas: (1) pela ação do modificador orgânico (intercalante) miscível em ambos componentes da blenda; (2) pela adsorção sólido-fundido que resulta em ganho de energia livre; e (3) pela migração para a interfase e a modificação da tensão superficial entre as duas fases [122]. Além disso, as mudanças na morfologia podem ainda estar relacionadas ao fato de que as folhas de argila que estão localizadas na interfase poderiam impedir a coalescência dos domínios, atuando como uma barreira física, resultando domínios dispersos de tamanho menor [123,124,126].

Como foi comentado no item 3.1.3.2., a carga se concentrará preferencialmente na fase polimérica que interage mais fortemente com ela. Em uma blenda de EPR-g-MA/PP, Kontopoulou et al [118] observou que a migração da carga para a fase funcionalizada ocorreu durante os estágios iniciais de mistura, logo após a adição da MMT modificada. A esfoliação da argila em grande extensão influenciou as propriedades reológicas das blendas e com a presença da argila esfoliada na matriz houve reduções substanciais no tamanho da fase dispersa [118]. Assim, tem sido proposto que a migração preferencial da argila para a matriz poderia originar um aumento na viscosidade e, por consequência, poderia melhorar a transferência de tensão para a fase dispersa e/ou retardar a coalescência dos domínios durante a etapa de composição [118,126,127]. Além disso, as mudanças resultantes na razão de viscosidade podem também influenciar o balanço entre a quebra e a coalescência dos domínios [23]. Adicionalmente, o potencial das partículas de argila para reforçar a interfase também tem sido apresentado como um fator que contribui para a redução na velocidade de ruptura da fase dispersa e, portanto, para a modificação da morfologia [127]. Por fim, quando a MMT está localizada na fase dispersa, a capacidade de ruptura dos domínios é reduzida e há uma tendência para a coalescência, resultando no aparecimento de partículas irregulares [118].

3.2.7. Propriedades Mecânicas em Nanocompósitos

A importância e a atenção dadas aos nanocompósitos poliméricos estão intimamente relacionadas às possibilidades de obter materiais multifuncionais com características diferenciadas, bem como, a melhoria simultânea de várias propriedades. Assim, o uso do nylon foi estendido para a fabricação de peças automotivas estruturais, tendo em vista que a temperatura de distorção ao calor de seus nanocompósitos foi aumentada em mais de duas vezes. A redução significativa na adsorção de água pelo nanocompósito, a diminuição na permeabilidade a gases e a melhoria em características de flamabilidade são outros exemplos de propriedades que foram melhoradas pelo uso de cargas em escala nanométrica [38,91,103,137-139]. As mudanças significativas nessas (e outras) propriedades são o resultado da diminuição das dimensões da carga até uma escala nanométrica.

Neste item serão abordados os aspectos relacionados às modificações nas propriedades mecânicas de nanocompósitos. A adição de nanocargas aos polímeros tem resultado num aumento substancial da resistência e do módulo, sem o decréscimo simultâneo na resistência ao impacto, como é usual em compósitos convencionais [87-89,140]. O melhoramento das propriedades dos nanocompósitos está diretamente relacionado com a dispersão/esfoliação das camadas de argila na matriz polimérica. Como foi comentado no item 3.2.1.1, a esfoliação total é difícil de ser alcançada e, muitas vezes, a morfologia híbrida não resulta em melhorias na proporção esperada [74,83,105,141,142] ou ainda, algumas propriedades se deterioram [6,90,110]. As propriedades poliméricas pela adição de partículas inorgânicas é uma função complexa de interações interfaciais, área interfacial e a distribuição das inter-distâncias das nanocargas [72,74,141,143,144]. Os dois últimos fatores dependem da dispersão da nanocarga. A Figura 3.14 apresenta as regiões interfaciais como uma função do tamanho das partículas de carga [144]. Partículas grandes produzem uma área interfacial pequena e uma quantidade relativamente pequena de polímero estaria localizada na região interfacial (Figura 3.14a). Por outro lado, se o mesmo volume de carga for disperso em partículas menores, uma área interfacial maior será gerada e, por conseqüência, uma quantidade maior do polímero poderia se localizar na região interfacial (Figura 3.14b).

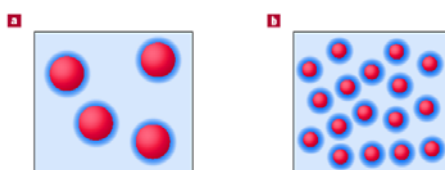


Figura 3.14: Regiões interfaciais como uma função do tamanho da partícula. A carga é apresentada em vermelho, a região interfacial em azul escuro e a matriz polimérica em azul claro. (a) partículas grandes de carga; (b) carga dispersa em partículas menores [adaptado de 144]

A Figura 3.14 ilustra o caso para partículas esféricas, mas as mesmas observações são válidas para a delaminação de partículas bidimensionais, como as folhas na MMT. Assim, a geração de interfaces extremamente grandes é esperada quando os filossilicatos são esfoliados e, devido à razão de aspecto elevada, a argila apresentaria uma alta capacidade e eficiência para suportar tensões elevadas, o que resultaria num reforço em grande extensão, mesmo com o uso de uma quantidade muito pequena da carga [73,145]. Por outro lado, quando a argila não está bem dispersa, as micropartículas presentes atuariam como concentradores de tensão, formando fendas e iniciando a ruptura, o que resultaria na falha prematura sob a ação de tensão externa [146,147]. Embora a esfoliação completa, ou em grande

extensão resulte em propriedades melhoradas, a formação de estruturas intercaladas e híbridas também resulta na melhoria das propriedades poliméricas, porém em menor escala [139,146].

A presença de inclusões rígidas na matriz polimérica sempre aumenta o módulo e, nesta propriedade, a área superficial tem apenas um efeito moderado. Via de regra, o módulo não é sensível às interações da interfase. Por outro lado, a condição básica para um reforço eficiente está na adesão forte entre a matriz e o componente de reforço, sendo que a sua indicação se dá pela ocorrência simultânea de valores elevados no módulo e na resistência. Se a tensão na ruptura (ou tensão no escoamento) for pequena, significa que o reforço não foi alcançado, o que seria um indicativo de que as interações na interfase são fracas (embora o módulo possa ser alto). Assim, a avaliação da tensão na ruptura ou tensão no escoamento fornece informações mais exatas do que o módulo sobre o efeito de reforço de silicatos em nanocompósitos [72].

A resistência ao impacto e o alongamento na ruptura são propriedades sensíveis ao estado da interfase. Um melhoramento do módulo e da resistência ao escoamento está associado a um efeito reforçante da argila (como comentado anteriormente), enquanto que a retenção (ou melhoramento) da resistência ao impacto, por sua vez, está associada a forte interação entre a argila e a matriz polimérica [148]. A combinação superior de resistência/tenacidade apresentada pelos nanocompósitos poliméricos sugere que a argila não restringe a habilidade do polímero escoar e sofrer deformação plástica, tal que não influencia negativamente a resistência ao impacto [148]. Em nanocompósitos com morfologia híbrida é comum observar a diminuição na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura (semelhante aos compósitos convencionais) [90,110,147], mas um efeito menos prejudicial é observado à medida que o percentual de esfoliação aumenta. Este comportamento tem sido atribuído a um mecanismo característico de reforço, no qual as folhas flexíveis de argila estão intimamente aderidas às cadeias poliméricas, sendo que, por um lado, é observado um aumento do módulo elástico devido ao impedimento de rotação de segmentos de cadeia, mas por outro, ele pode ser seguido pelo desdobramento da cadeia quando a tensão mecânica sobrepõe o impedimento da rotação das ligações [147].

Nas blendas poliméricas, as propriedades são muito sensíveis a sua morfologia, ao tamanho e à interação das fases, bem como, à espessura da interfase. A rigidez tende a ser dominada pela matriz, enquanto que a tenacidade na fratura pode ser melhorada ou, indesejavelmente, reduzida pela presença de cargas [2]. Além de apresentarem uma dispersão mais fina do componente da fase em menor composição, as blendas compatibilizadas diferem das blendas de polímeros incompatíveis, principalmente, pela estrutura e propriedades da interfase entre os componentes. Normalmente, a tenacidade alcançada em blendas compatibilizadas é consequência de uma deformação plástica grande [149]. Tendo em vista que a morfologia de fase e a interfase são modificadas com a adição de nanocargas às blendas poliméricas, conforme apresentado no item 3.2.8, é esperada também a modificação nas suas propriedades. Ishak et al [5] observaram que a MMT localizou-se preferencialmente no PA e no PP-MA em blendas PP/PA/PP-MA e estes nanocompósitos apresentaram um aumento significativo da rigidez e da resistência. Bousmina et al[122] no estudo de blendas de PS/PP/MMT observaram um aumento grande no alongamento na ruptura, o que foi atribuído a presença da MMT que, além de se comportar como carga (por conferir um módulo maior) também atuou como um agente interfacial ativo que promoveu uma melhor adesão entre as fases.

3.3. *Cristalização de Polímeros*

A estrutura de polímeros no estado sólido é dependente do modo como as cadeias moleculares estão empacotadas, sendo que elas podem estar desorganizadas, formando uma fase amorfa, ou organizadas, de forma regular e repetitiva, definindo uma fase cristalina. Desta forma, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensional e, polímeros com suficiente regularidade estrutural podem cristalizar em um intervalo de temperatura, entre a transição vítrea, T_g , e a temperatura de fusão cristalina, T_m [150-151]. Além disso, para que a cristalização em um polímero ocorra, deve ser disponibilizado tempo suficiente para que as moléculas (longas) se organizem para formar o cristal [152]. Via de regra, ambas fases, amorfa e cristalina, estão presentes.

A facilidade com que a cristalização ocorre depende também da estrutura química, da presença de uma segunda fase (agentes nucleantes, por exemplo) e das condições de cristalização do polímero. A cristalização, por exemplo, pode ser favorecida pela existência de grupos na cadeia polimérica que promovam ligações intermoleculares fortes, tais como grupos polares, ou ainda, que permitam a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. Em todos os casos, quando a influência é no sentido de aumentar a ordem ou a regularidade espacial da molécula e, por consequência, facilitar o empacotamento, tem-se um favorecimento para que ocorra a cristalização [150].

O processo de cristalização dos polímeros difere daquele observado em sólidos convencionais devido aos primeiros apresentarem cadeias moleculares longas. Os domínios cristalinos, também chamados cristalitos, possuem tamanhos muito menores do que os cristais convencionais e contêm imperfeições, além de estarem interconectados com as regiões amorfas [150]. A principal forma morfológica dos polímeros a partir do estado fundido é a formação esferulítica, sendo que os esferulitos são formados a partir dos cristalitos que crescem radialmente a partir de um núcleo comum e são unidos entre si por moléculas que participam de mais de um cristalito ao mesmo tempo [153,154]. Quando o polímero é resfriado abaixo da T_m , a partir do estado fundido, a cristalização é iniciada por núcleos localizados em diferentes pontos (etapa de nucleação), seguida pelo crescimento dos cristais (que formaram os esferulitos) [150,154,155]. Este estágio de cristalização é conhecido como cristalização primária e é finalizado quando os esferulitos preenchem completamente o espaço [150,155].

A velocidade de cristalização no resfriamento, a partir do fundido, depende basicamente de dois fatores: a velocidade de nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais [155]. O processo de nucleação pode ser espontâneo ou induzido por orientação, onde ocorre a agregação e orientação das moléculas na fase fundida e, por consequência, uma cristalização espontânea. Nestes casos, a energia necessária para a nucleação é fornecida pelo super-resfriamento, que é a diferença entre as temperaturas de fusão e de cristalização. A nucleação pode ainda ser do tipo heterogênea, na qual uma segunda fase (impurezas e cargas, por exemplo) atua como núcleos de cristalização, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo total de cristalização [150,153,154]. Neste tipo de nucleação o super-resfriamento necessário é menor, resultando num aumento da temperatura de cristalização (T_c) [150,154]. Na literatura são encontrados vários trabalhos que mostram o papel dos filossilicatos como agentes nucleantes em polímeros, acelerando o processo de cristalização.

A discussão sobre a cristalização de polímeros puros pode ser diretamente aplicada a blendas poliméricas imiscíveis, onde a cristalização ocorre dentro de um domínio próximo ao do polímero puro, não afetado pela presença de outras macromoléculas [19,154].

A maioria das propriedades físicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. De maneira geral, uma maior cristalinidade resulta em uma maior estabilidade dimensional e resistência química, por exemplo. Em contrapartida, o seu aumento também provoca a redução na resistência ao impacto, no alongamento na ruptura e na claridade óptica [150].

3.3.1. Cristalização não isotérmica

Normalmente, os estudos de cristalização são limitados a condições idealizadas, nas quais as condições externas são constantes, por exemplo, em condições isotérmicas. Em tais situações, a análise teórica é relativamente fácil e os problemas associados às velocidades de resfriamento e gradientes térmicos dentro dos corpos de prova são evitados. No entanto, o comportamento de polímeros termoplásticos semicristalinos durante a cristalização não isotérmica, a partir do estado fundido, é de importância tecnológica, devido a essas condições estarem mais próximas das condições reais do processamento industrial. Quando o processamento do polímero ocorre na fase fundida, o tamanho, as dimensões e a distribuição dos cristalitos desenvolvidos durante o resfriamento do fundido determinam as propriedades finais dos materiais. Assim, em situações reais, as condições externas mudam continuamente e o tratamento teórico da cristalização torna-se mais complexo, uma vez que a temperatura como uma função do tempo é mais uma variável que deverá ser levada em consideração. A cristalização de um polímero também pode ocorrer após um resfriamento rápido do material, abaixo da sua T_g , seguido de um aquecimento. Este processo é geralmente conhecido como cristalização a frio e não será abordado nesse estudo [151,156].

O mecanismo de mudança de fase (amorfo para cristalino) é dependente da velocidade de resfriamento. Sob velocidades de resfriamento mais altas, a ativação da nucleação ocorre em temperaturas mais baixas, enquanto que sob velocidades de resfriamento mais baixas, a cristalização inicia em temperaturas mais altas. No caso do uso de velocidades mais baixas, há mais tempo para sobrepor a barreira de nucleação, enquanto que sob velocidades maiores, o núcleo somente torna-se ativo em temperaturas mais baixas [50,151]. Assim, com o aumento da velocidade de resfriamento é observado um decréscimo no valor da T_c .

3.3.2. Cinética de Cristalização

As primeiras análises da velocidade de cristalização total foram realizadas pelo uso da equação de Avrami, a qual permite determinar a fração cristalina com o decorrer do tempo, sob condições isotérmicas [157-159].

$$1 - X(t) = \exp(-K t^n) \quad \text{Equação 5}$$

onde $X(t)$ é a fração cristalina (ou cristalinidade relativa) de um material cristalizável no tempo t .

K e n são constantes típicas relacionadas à morfologia e ao tipo de nucleação. K é a constante de velocidade de cristalização e é dependente da temperatura. O expoente de Avrami, n , está associado

à velocidade de nucleação e a morfologia de crescimento das partículas cristalinas e, deveria assumir valores inteiros para dadas formas geométricas das partículas [154]. A interpretação do expoente n não é direta e sua determinação pode ser complicada por fatores como mudanças de volume devido à transformação de fase, cristalização incompleta, recozimento ou mecanismos diferentes envolvidos no processo de cristalização. Assim, a análise de dados experimentais, freqüentemente, tem encontrado expoentes de Avrami fracionários e, tem atribuído quatro causas principais para isso:

- (i) a razão entre as densidades da fase cristalina e líquida varia durante o processo de cristalização (se a razão diminui, o valor de n também diminui);
- (ii) a velocidade de nucleação varia durante o processo de cristalização (se ela diminui, o valor de n também diminui);
- (iii) a velocidade de crescimento muda durante o processo de cristalização (se ela diminui, o valor de n também diminui);
- (iv) a morfologia de crescimento muda durante o processo de cristalização, por exemplo passa da forma de barras para esferulítico (no caso o valor de n aumenta).

Contudo, a descrição da cristalização isotérmica de polímeros pode ser realizada satisfatoriamente pela equação de Avrami, no mínimo para os estágios iniciais de cristalização [160]. A cristalização não isotérmica, por sua vez, não é fácil de descrever e várias tentativas têm sido realizadas (Nakamura e Ziabicki; Harnischi e Muschik; Ozawa) baseadas, principalmente, em modificações da equação de Avrami [154].

A dependência da cristalinidade relativa com o tempo, no processo de cristalização não isotérmica pode ser avaliada por uma equação de Avrami modificada, como a apresentada abaixo [160]:

$$X_c = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad \text{Equação 6}$$

a qual pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log[-\ln(1 - X_c)] = n \log t + \log Z_t \quad \text{Equação 7}$$

onde n , o coeficiente de Avrami; Z_t é a constante de velocidade de Avrami, envolvendo parâmetros de nucleação e crescimento e t é o tempo de cristalização.

De acordo com as considerações originais da teoria, o valor do expoente de Avrami pode ser um número entre 1 e 4. Os valores de n para cada tipo de nucleação e geometrias de crescimento estão apresentados na Tabela.2.1 [161].

Tabela 3.1: Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento [adaptado de 161]

Forma de crescimento	Nucleação homogênea ^a	Nucleação heterogênea ^a
Tridimensional	4	$3 \leq n \leq 4$
Bidimensional	3	$2 \leq n \leq 3$
Em uma dimensão	2	$1 \leq n \leq 2$

^a crescimento linear

Uma vez que o processo é não isotérmico, foi sugerido que o parâmetro de velocidade Z_t deveria ser corrigido levando em consideração a influência da velocidade de resfriamento do polímero [160].

Considerando a velocidade de resfriamento constante, ou aproximadamente constante, o parâmetro que caracteriza a cinética da cristalização não isotérmica seria fornecido, então, pela seguinte expressão:

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\phi} \quad \text{Equação 8}$$

Assim, se as equações acima descreverem adequadamente o comportamento de cristalização não isotérmica de um polímero, o gráfico obtido do $\log[-\ln(1-X_c)]$ versus $\log t$ deveria apresentar linhas retas, possibilitando a obtenção dos valores de n e Z_t (ou Z_c) a partir dos parâmetros angular e linear, respectivamente.

Ozawa [151,160] também considerou o efeito da velocidade de resfriamento, ϕ , na cristalização dinâmica, tratando a etapa de cristalização como uma seqüência de estágios infinitesimais e propôs modificações na equação de Avrami. O método pode ser usado quando a cristalização ocorre sob uma velocidade de resfriamento constante.

De acordo com a teoria de Ozawa, a cristalinidade relativa a uma certa temperatura pode ser determinada através da expressão

$$1 - X_c = \exp[-k(T) / \phi^m] \quad \text{Equação 9}$$

onde ϕ é a velocidade de resfriamento, m é o expoente de Ozawa (que depende das dimensões de crescimento do cristal) e k é uma função da cristalização no resfriamento (que está relacionada a velocidade de cristalização total e, este parâmetro, indica o quão rápido a cristalização ocorre). A equação acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log [-\ln (1 - X_c)] = \log k(T) - m \log \phi \quad \text{Equação 10}$$

Similar ao apresentado, anteriormente, para a equação de Avrami modificada, se a equação de Ozawa descreve corretamente a cinética de cristalização não isotérmica, o gráfico $\log [-\ln (1-X_c)]$ versus $\log \phi$ resultará uma linha reta, na qual os parâmetros cinéticos $k(T)$ e m poderiam ser obtidos dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

Uma característica interessante do método de Ozawa é a possibilidade de comparar os resultados de cristalização durante um resfriamento contínuo com os resultados obtidos por meio da equação de Avrami. Como este tratamento requer valores de cristalinidade relativa a uma dada temperatura para diferentes velocidades de resfriamento, o intervalo de temperatura sobre o qual a análise pode ser aplicada é pequeno [151].

A aplicação do método de Ozawa é, contudo, restrita aos sistemas nos quais o expoente m permanece constante e independente da temperatura. Se há uma cristalização secundária apreciável ou mudança morfológica durante a cristalização, a técnica falha na predição da cinética de cristalização com resfriamento contínuo. Os resultados de testes feitos para vários polímeros (PEAD, PEEK, PMMA) mostraram que, com exceção do PET e do PP isotático, a cristalização durante o resfriamento para a maioria dos sistemas poliméricos não pode ser predita satisfatoriamente usando o método de Ozawa [151].

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

PET (Rhopet S-80 – Rhodia Ster/ Mossi and Ghisolfi Group, viscosidade intrínseca = 0,80dl/g) e MMT (Cloisite ® Na, Cloisite ® 15A, Cloisite ® 30B e Cloisite ® 10A – Southern Clay Products) foram desumidificadas a 140°C, sob vácuo, por aproximadamente 4 horas. A Cloisite ® Na é uma montmorilonita natural e as demais são montmorilonitas naturais modificadas com sais quaternários de amônio. Os modificadores orgânicos são constituídos por dois grupos metila e dois grupos graxos hidrogenados (2M2HT, onde HT ~65%C18, ~30%C16, ~5% C14) na Cloisite®15A; um grupo metila, um grupo graxo e dois grupos 2-hidróxi-etila (MT2EtOH, onde T ~65%C18, ~30%C16, ~5% C14) na Cloisite®30B; dois grupos metila, um grupo benzila e um grupo graxo hidrogenados (2MBHT, onde HT ~65%C18, ~30%C16, ~5% C14) na Cloisite®10A. As estruturas são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Estrutura e características das montmorilonitas

Montmorilonita	Modificador orgânico	Teor de inorgânicos (%)	Capacidade de troca de cátions
Cloisite ® Na	nenhum	93	92
Cloisite ® 15A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	57	125
Cloisite ® 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	70	90
Cloisite ® 10A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$	60	125

PP (MFI=3,5 – Braskem) e polipropileno graftizado com anidrido maleico, PP-MA (polybond 3002 – Crompton, 0,2 wt% de MA, MFI = 3,0) foram usados como recebido.

4.2. Preparação dos Nanocompósitos de PET

As misturas foram preparadas no Laboratório de Processamento de Polímeros no Instituto de Química da UFRGS. PET e MMT foram pré-misturados manualmente e alimentados, com o auxílio de um dosador (25rpm), em uma extrusora Haake de rosca dupla co-rotacional (modelo Rheomex PTW 16/25, D = 16mm, L/D = 25, passo constante \cong 0,5D, espessura dos blocos de amassamento \cong 0,3D, 25rpm), usando perfil de temperatura de 225°C a 245°C. A Figura 4.1 apresenta um esquema da configuração da rosca. Para comparação, o PET foi extrudado nas mesmas condições sem a argila.

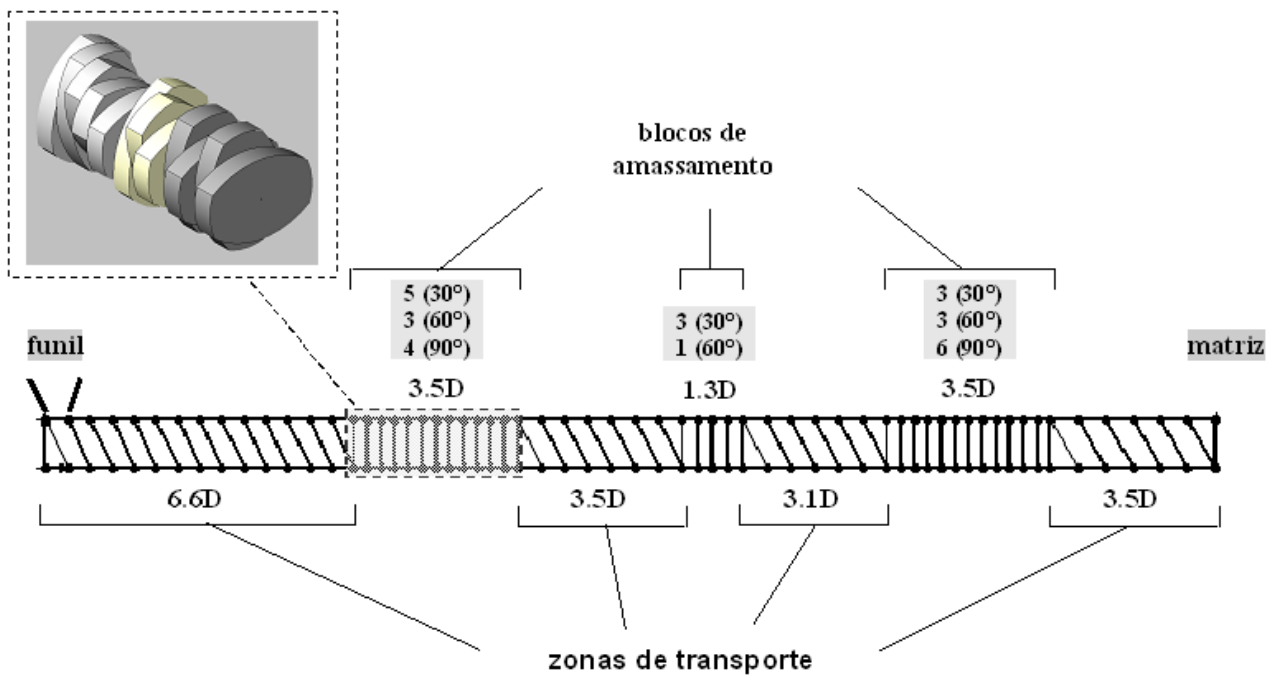


Figura 4.1: Esquema da configuração da rosca extrusora

4.3. Preparação das Blendas Poliméricas e seus Nanocompósitos

As blendas poliméricas foram preparadas utilizando-se dois métodos diferentes, os quais são apresentados a seguir. As composições das blendas são explicitadas nas tabelas do item 5.2 na discussão dos resultados.

Método 1: PP, PET, PP-MA e MMT (Cloisite ® 10A) foram pré-misturados manualmente e alimentados, com o auxílio de um dosador (50rpm), em uma extrusora Haake de rosca dupla co-rotacional (modelo Rheomex PTW 16/25, D = 16mm, L/D = 25, 50rpm), usando perfil de temperatura de 225°C a 245°C. A configuração da rosca é a mesma utilizada na preparação dos nanocompósitos de PET (item 4.2, Figura 4.1). Em todas as amostras 0,2% de antioxidante (IB215 - CIBA) foi usado para evitar a degradação do PP durante o processamento. Na preparação de algumas blendas foi utilizada uma velocidade 80 rpm tanto no dosador como na extrusora.

Método 2: Inicialmente, um nanocompósito de PET com a Cloisite ® 10A foi preparado conforme o procedimento descrito no item 4.2. Após a granulação e a secagem a 140°C, os grãos do nanocompósito foram pré-misturados manualmente ao PP e ao PP-MA, sendo após alimentados na extrusora, nas mesmas condições descritas no Método 1.

4.3.1. Corpos de Prova

Os corpos de prova foram preparados por compressão e injeção. Filmes de aproximadamente 400µm e corpos de prova com espessura de até 2mm foram obtidos por compressão, em prensa hidráulica (Carver, série Monarch, modelo 3710), pelo aquecimento do polímero até a fusão completa dos grãos, sendo mantido nessa temperatura por 5 min. Após, uma pressão de 100lbs foi aplicada por 5 min. A amostra foi então resfriada a temperatura ambiente a uma taxa de 20°C/min. Folhas de teflon (ou,

às vezes, silicone líquido) foram utilizadas para evitar a aderência do material às paredes do molde. Na obtenção de corpos de prova mais espessos foram realizados estágios repetidos de descompressão/compressão para a eliminação de bolhas de ar. A temperatura de compressão dos nanocompósitos de PET foi de 260°C e nas blendas poliméricas foram utilizadas duas temperaturas, 260°C e 200°C. Os corpos de prova injetados (Tipo I, conforme ASTM D-638) foram obtidos em uma injetora (Romi 65R) usando um perfil de temperatura de 180°C a 200°C.

4.4. Difração de Raios-X (DRX)

Os experimentos de DRX foram realizados no Instituto de Física e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS nos difratômetros Siemens D-500 e X'pert MRD Philips. Os filmes foram analisados no modo reflexão Bragg-Brentano utilizando radiação de CuK_α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) e os dados foram coletados em uma faixa angular (2θ) entre 1° a 10°, utilizando um ângulo de passo de 0,05°/min. O espaço na galeria da argila e dos nanocompósitos foi determinado usando a Lei de Bragg. As curvas foram normalizadas utilizando-se um fator obtido pela razão entre a área maior e a área menor, sob a curva no intervalo avaliado.

4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A preparação dos cortes e os experimentos de MET foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Corpos de prova de até 2mm (obtidos por compressão ou injeção) foram cortados com o auxílio de uma faca de diamante, em Ultramicrótomo Leica (ULTRACUT UCT) à temperatura ambiente, sendo coletados em água destilada e colocados em telas de Cu com 300mesh. As micrografias foram executadas usando cortes ultrafinos (80-100nm) e as imagens foram obtidas usando um microscópio JEOL JEM-120 EXII, operando a 80kV. As análises foram repetidas pelo menos duas vezes, em cortes obtidos de corpos de prova diferentes.

4.6. Calorimetria Diferencial de Varredura ("Differential Scanning Calorimetry" - DSC)

O comportamento térmico e de cristalização foi determinado usando equipamento DSC Perkin Elmer Instruments do Laboratório de Caracterização e Controle de Qualidade de CEFET/RS, utilizando-se dois métodos diferentes. A temperatura e a energia foram calibradas usando índio e zinco de acordo com ASTM D3417 e D3418. Todas as medidas foram executadas em atmosfera de nitrogênio. As medidas foram repetidas pelo menos três vezes, utilizando-se amostras diferentes.

Método 1: para a determinação da T_m , da T_c e do grau de cristalinidade a amostra foi aquecida até 300°C, sendo mantida nesta temperatura por 5 min e, então, resfriada e novamente aquecida sob taxa constante de 10°C/min em ambas etapas.

As medidas de temperatura de cristalização (T_c) foram realizadas no resfriamento e as medidas de temperatura de fusão (T_m) e de cristalinidade no 2° aquecimento. O percentual de cristalinidade foi determinado pela comparação entre medida da área sob o pico endotérmico (fusão) e o calor de fusão do polímero 100% cristalino, conforme a seguinte relação

$$x = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times 100$$

Equação 11

onde ΔH é o calor de fusão medido na amostra e ΔH_m é o calor de fusão do polímero 100% cristalino. ΔH_m (PET) = 140J/g; ΔH_m (PP) = 190J/g [162a]. Nos cálculos de cristalinidade, a massa relativa à quantidade de montmorilonita foi subtraída da massa total de amostra utilizada.

Método 2: para a avaliação do comportamento de cristalização e da cinética de cristalização não isotérmica foi utilizado um método semelhante ao método 1, exceto pela taxa de resfriamento. Para tal, as medidas foram realizadas utilizando-se taxas de resfriamento que variaram de 2 a 30°C/min.

Na determinação do comportamento de cristalização não isotérmica, os dados de cristalização, obtidos nas análises de DSC, foram tratados conforme os modelos teóricos da cinética (item 2.3.2) e as relações apresentadas a seguir.

O grau de cristalinidade relativa (X_c) como função da temperatura é definido como:

$$X_c = \frac{\int_{T_o}^T (dHc / dT) dT}{\int_{T_o}^{T_\infty} (dHc / dT) dT}$$

Equação 12

onde T_o e T_∞ são as temperaturas de cristalização “onset” e “endset”, respectivamente e dHc/dT é o fluxo de calor. Para fins de cálculo e aplicação dos modelos teóricos da cinética não foram utilizadas as temperaturas “onset” e “endset” como definidas na ASTM, pois foi verificado que o uso das mesmas resultaria em alteração significativa no valor de cristalinidade total, uma vez que os picos apresentavam alargamento na base. Assim, após a definição da linha base, os valores de T_o e T_∞ foram determinados a partir de variações de fluxo de calor que originaram um desvio da linha base, considerando uma variação de cristalinidade relativa igual a 0,0001.

Na cristalização não isotérmica, o tempo t está relacionado com a temperatura como segue:

$$t = \frac{T_o - T}{\phi}$$

Equação 13

onde T é a temperatura no tempo t , T_o é a temperatura na qual a cristalização inicia ($t = 0$) e ϕ é a taxa de resfriamento.

4.7. Microscopia Óptica com Luz Polarizada (“Polarized Optical Microscopy” - POM)

Experimentos de POM foram executados em microscópio Olympus-BX41 usando objetiva de 40x, realizando o aquecimento de filmes finos a 250°C, sendo mantidos nesta temperatura por 5 min. A cristalização foi monitorada durante o resfriamento.

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em microscópio Jeol JSM 6060, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, com o objetivo de examinar a forma e o tamanho da fase dispersa nas blendas poliméricas. As superfícies foram obtidas pela fratura criogênica da amostra e foram recobertas

com Au. Quatro micrografias (normalmente, na magnificação de 1000x) foram analisadas para cada amostra para determinar o diâmetro médio dos domínios. As medidas dos domínios foram realizadas utilizando o software livre Image J 1.33u (Wayne Rasband – National Institute of Health – USA). Existe diferença entre as medidas realizadas em superfícies fraturadas e àquelas onde a fase dispersa foi extraída (<10%) [162b]. Tendo em vista que as tendências no tamanho dos domínios não mudam, não foram feitas correções das medidas nesse estudo. Por outro lado, os tamanhos apresentaram uma distribuição normal assimétrica (deslocada para valores menores), sendo que a média e o desvio padrão foram determinados utilizando-se uma distribuição log normal, conforme expressões abaixo.

$$y = \ln x \quad \text{Equação 14}$$

$$\mu_x = e^{\mu_y + \frac{\sigma_y^2}{2}} \quad \text{Equação 15}$$

$$\sigma_x^2 = e^{2\mu_y + \sigma_y^2} \cdot (e^{\sigma_y^2} - 1) \quad \text{Equação 16}$$

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} \quad \text{Equação 17}$$

onde x = medidas dos diâmetros; μ_i = média dos valores; σ_i^2 = variância dos valores; σ_x = desvio padrão.

4.9. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens de AFM foram obtidas em microscópio Nanoscope IIIa (Digital Instruments) no Laboratório de Magnetismo no Instituto de Física da UFRGS. Os experimentos foram realizados em superfícies preparadas por ultramicrotomia (Ultramicrótomo Leica, CME, UFRGS), em temperatura ambiente, com o microscópio operando no modo intermitente. As sondas de silício (Nanoprobes, Digital Instruments) foram usadas em suas frequências fundamentais de ressonância, que tipicamente variaram de 170 a 210kHz.

4.10. Resistência à Tração e ao Impacto

O módulo de Young, tensão no escoamento, resistência à tração e alongamento na ruptura foram determinados através de ensaios de tração, usando uma máquina universal de ensaios EMIC, baseado na ASTM D-638. Os experimentos foram executados em condições ambientes, nos corpos de prova injetados (5 corpos de prova, mínimo), utilizando uma velocidade de afastamento das garras de 5mm/min.

A parte central de corpos de prova injetados foi entalhada e, posteriormente, utilizada na investigação das propriedades de impacto. Os testes de impacto (5 repetições, mínimo) foram realizados usando um equipamento de impacto EMIC, do Laboratório de Caracterização e Controle de Qualidade de Polímeros do CEFET, baseado na ASTM D256-D.

4.11. Análise Mecânica Dinâmica

As análises mecânicas dinâmicas foram realizadas no DMA da TA Instruments, modelo Q800, usando filmes obtidos por compressão com geometria retangular (15mm x 4mm x 0,4mm). Os experimentos foram executados no modo de tração em filmes, com 0,1% de deformação e frequência de 1Hz, entre -25°C e 125°C. Os módulos de armazenamento (E') e perda (E'') foram avaliados usando uma taxa de aquecimento de 3°C/min. As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram determinadas a partir dos máximos dos picos nas curvas de módulo de perda em função da temperatura. Os experimentos foram repetidos pelo menos duas vezes.

4.12. Análise de Variância (“Analysis of Variance” - ANOVA)

Análise de Variância - ANOVA foi utilizado como método estatístico visando avaliar se os resultados eram significativamente diferentes, considerando um nível de confiança de 95%. Este método foi utilizado em todos os casos onde houve repetição de medidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo dos sistemas contendo PP, PET e MMT foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foram preparados nanocompósitos de PET, no estado fundido, utilizando argilas diferentes, onde foram avaliados a influência do modificador orgânico da MMT na morfologia da argila e o comportamento de cristalização desses nanocompósitos. Na segunda etapa, os nanocompósitos de PP/PET foram o foco do estudo, sendo avaliada a influência da adição da MMT e de PP-MA na morfologia e nas propriedades mecânicas desses sistemas.

5.1. Nanocompósitos de PET

Os nanocompósitos de PET contendo de 2 a 4%, em massa, de MMT foram preparados em extrusora, conforme descrito no item 4.2 (pág. 29) e, nesta primeira etapa, quatro argilas comerciais diferentes foram utilizadas. A Cloisite® Na⁺ (MMTNa) é uma montmorilonita natural e os nanocompósitos na qual ela foi incorporada foram identificados com a sigla PETNa. As Cloisite®15A, Cloisite®30B e Cloisite®10A são argilas naturais modificadas com cátions orgânicos (sais de amônio quaternário), sendo os nanocompósitos identificados com as siglas PET15A, PET30B e PET10A, respectivamente.

5.1.1. Morfologia dos Nanocompósitos

DRX das argilas e dos nanocompósitos são apresentados na Figura 5.1. A MMTNa apresenta d_{001} igual a 12,8Å ($2\theta = 6,9^\circ$), enquanto as argilas modificadas apresentam uma distância basal maior, sendo elas: MMT15A, $d_{001} = 32,7\text{Å}$ ($2\theta = 2,7^\circ$); MMT30B, $d_{001} = 18,8\text{Å}$ ($2\theta = 4,7^\circ$); MMT10A, $d_{001} = 19,2\text{Å}$ ($2\theta = 4,6^\circ$). As distâncias basais determinadas para os nanocompósitos de PET estão apresentadas na Figura 5.1.

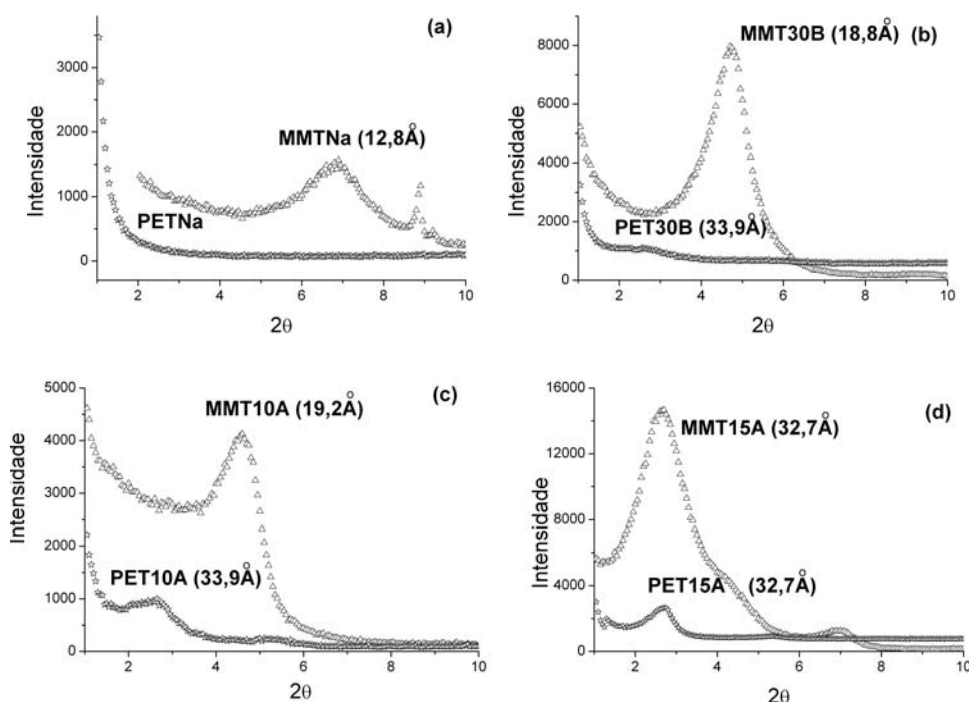


Figura 5.1: Difratomogramas de Raios-X das argilas e nanocompósitos contendo 4% de MMT: (a) MMTNa e PETNa; (b) MMT30B e PET30B; (c) MMT15A e PET15A; (d) MMT10A e PET10A.

A ausência de sinal em DRX, quando a MMTNa foi usada, sugere que ocorreu um distanciamento superior a 7nm entre as folhas de argila, ou ainda, que o arranjo organizado da montmorilonita foi destruído (Figura 5.1a). Diferentemente, um deslocamento do pico característico da argila para valores de 2θ inferiores foi observado quando as montmorilonitas 30B e 10A foram utilizadas, o que indica que ocorreu a intercalação do polímero no espaço entre as folhas da argila (Figuras 5.1b e 5.1c). No difratograma da MMT15A (Figura 5.1d), além do pico característico da argila modificada ($2\theta = 2,7^\circ$), também pode ser observado um pico em $2\theta = 6,9^\circ$, que foi atribuído à existência da montmorilonita natural (MMTNa) mesmo após a modificação orgânica. No nanocompósito PET15A foi observado o estreitamento do pico característico da argila, bem como o deslocamento do pico em $6,9^\circ$ para ângulos menores, sugerindo a presença de tactóides.

Uma distância média máxima, de cerca de 33,9Å, entre as folhas de argila foi observada para todos os nanocompósitos (exceto PETNa). De acordo com Balazs et al [116, 163], quando o polímero difunde através de uma galeria favorável, ele maximiza o contato com as duas camadas de silicato (chamado efeito “glue”). Assim, um papel adesivo das cadeias poliméricas entre as folhas de argila hidrofílicas tenderia a proibir a dissociação completa das folhas de argila, freqüentemente resultando em um estado apenas intercalado e com um aumento limitado da altura da galeria. No entanto, além desta distância, poderia ser sugerido que ocorre a esfoliação.

Nas micrografias de transmissão da PET30B e PET15A é possível observar as partículas de argila, mesmo sob magnificações menores (Figuras 5.2 e 5.3).

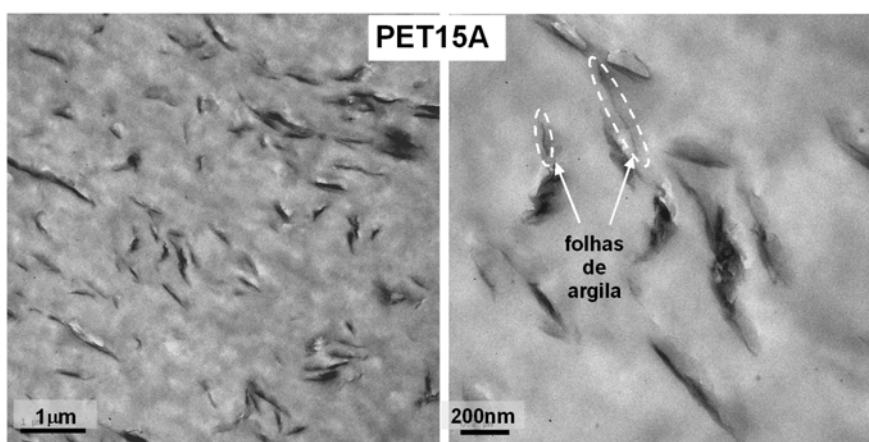


Figura 5.2: Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMT15A.

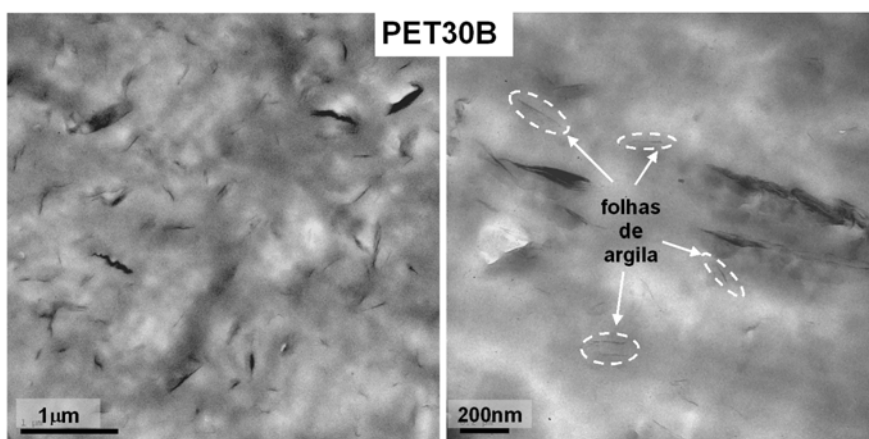


Figura 5.3: Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMT30B.

No PET15A, partículas mais longas ($405 \pm 235\text{nm}$) e mais espessas ($56 \pm 22\text{nm}$) são observadas quando comparado a PET30B ($200 \pm 118\text{nm}$; $39 \pm 21\text{nm}$, respectivamente) e, embora existam folhas individuais, elas estão em quantidade menor. Como pode ser visto na Figura 5.4 um número maior de partículas com espessura menor ($23 \pm 12\text{nm}$) foram observadas quando a MMT10A foi utilizada, o que sugere a ocorrência de uma esfoliação maior neste caso.

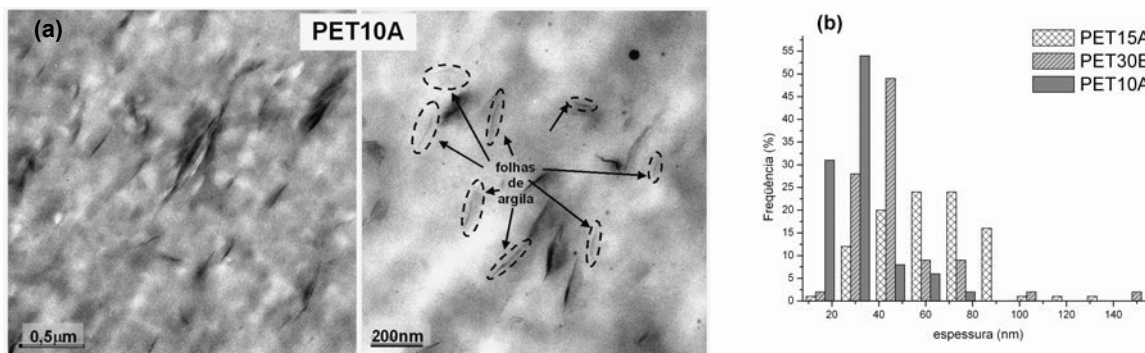


Figura 5.4: (a) Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMT10A; (b) distribuição das espessuras das partículas de montmorilonita no PET15A, PET30B e PET10A.

Na Figura 5.5 podem ser visualizados vários pontos escuros na PETNa. Neste nanocompósito, folhas planas (abertas) de argila foram difíceis de serem observadas (Figura 5.5b).

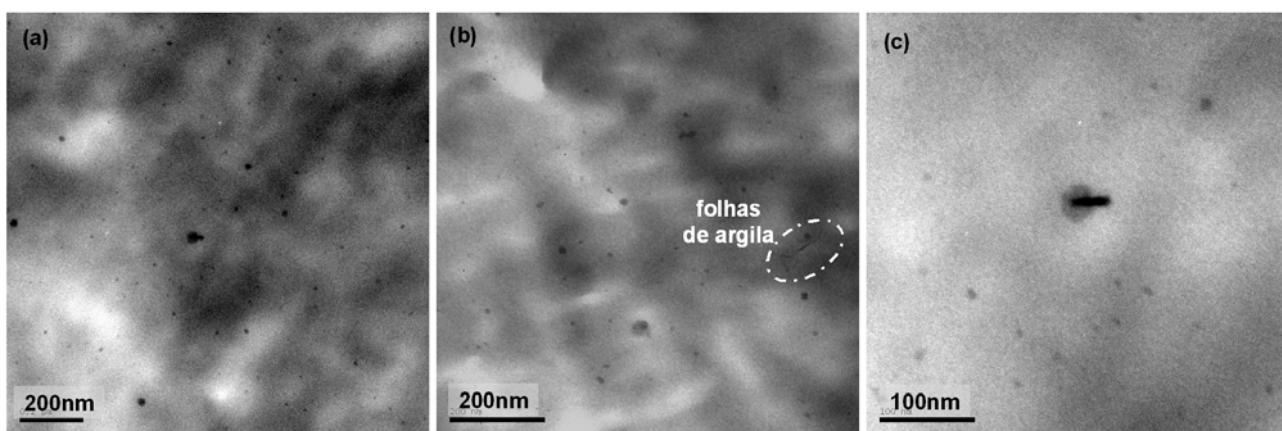


Figura 5.5: Imagens de MET no nanocompósito contendo 4% de MMTNa.

Micropartículas de argila foram raramente observadas nos nanocompósitos preparados e na única observada no PET15A (Figura 5.6) foi possível visualizar a fragmentação em tactóides. Fornes et al [8] sugeriram que, inicialmente, a tensão ajudaria a quebrar as partículas grandes de argila em tactóides menores. Na extrusora, acredita-se que a transferência de tensão do polímero fundido para os tactóides promove o cisalhamento, originando empilhamentos menores. Finalmente, folhas individuais escamariam através de uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas na galeria da argila. Na Figura 5.6, próximo às bordas da micropartícula, é possível visualizar a argila fragmentando-se em tactóides e escamando. No PET15A, os resultados sugerem que o processo de difusão ocorre apenas em pequena extensão.

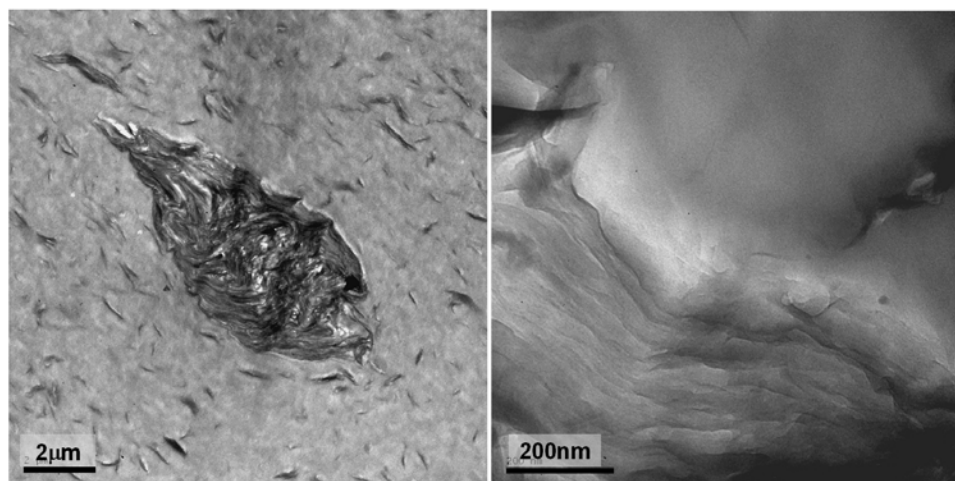


Figura 5.6: Fragmentação em tactóides visualizada em uma micropartícula no PET15A.

Nas figuras 5.3 e 5.4 é possível observar a presença de camadas individuais de argila e, sendo assim, os nanocompósitos possuem ambas morfologias, intercalada e esfoliada. Além da escolha adequada de um modificador orgânico, o processo de esfoliação e dispersão do filossilicato na matriz polimérica é influenciado pelo cisalhamento e pelo tempo de residência quando o nanocompósito é preparado em uma extrusora [7, 8, 99,112,164]. Assim, além da influência do modificador (que será discutida no item 5.1.5), pode-se supor que o cisalhamento na extrusora também deve ter contribuído para o processo de esfoliação e para o desenvolvimento de uma morfologia final mista.

A flexibilidade de partículas sólidas está relacionada às suas dimensões e tende a aumentar à medida que a espessura diminui. A Figura 5.7 apresenta imagens obtidas de amostras diferentes nas quais as camadas de argila parecem estar aptas a se curvar, parecendo partículas muito flexíveis. Observações semelhantes têm sido relatadas na literatura [7,8].

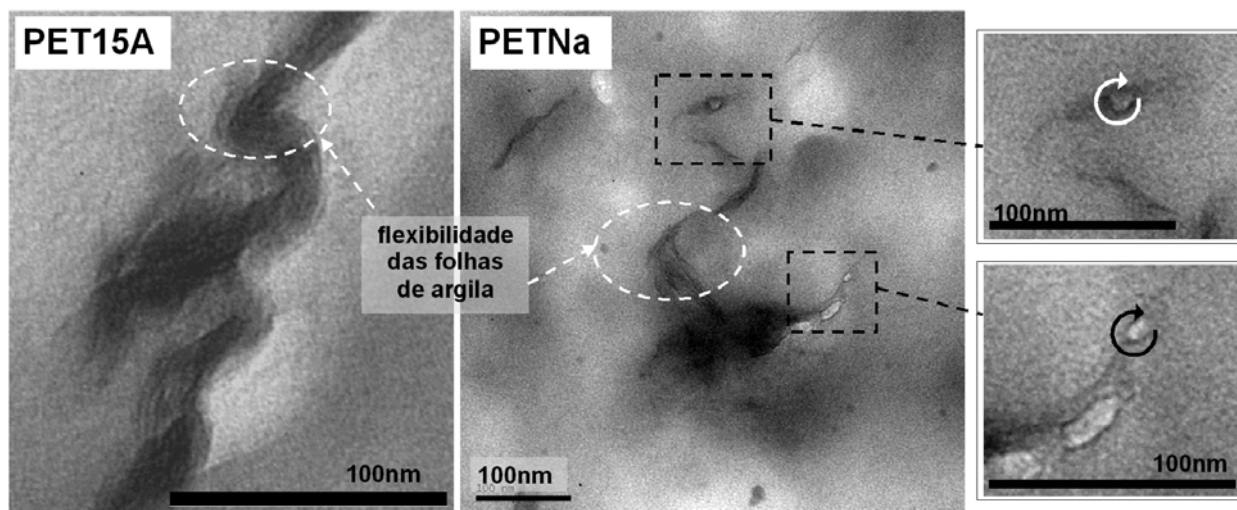


Figura 5.7: Flexibilidade das folhas de argila

É possível sugerir, baseado nas micrografias de transmissão (Figura 5.7 - detalhe), que as folhas escamam e enrolam. A Figura 5.5c (página 37) apresenta uma imagem ampliada obtida para o PETNa onde é possível visualizar um formato cilíndrico da partícula de argila. A flexibilidade das folhas de argila poderia explicar os vários pontos escuros observados principalmente na PETNa (Figura 5.5), as quais teriam a capacidade de se enrolar após a esfoliação.

5.1.2. Comportamento Térmico e de Cristalização

A Figura 5.8 apresenta as curvas de cristalização do PET e seus nanocompósitos. A temperatura de cristalização (T_c) do PET aumentou de 178°C para 185°C após a extrusão. Durante o processo de extrusão, a pressão e temperatura elevadas podem promover a cisão das cadeias de PET, ou ainda, a transesterificação, originando cadeias menores, o que facilitaria a cristalização e, por consequência, resultaria um aumento na T_c . Nos nanocompósitos de PET foi observado um aumento maior ainda nos valores da T_c , o que pode ser atribuído à presença da argila (Tabela 5.1). Resultados semelhantes têm sido relatados na literatura [8,99, 112,165,166] e, o aumento da T_c nos nanocompósitos poderia ser explicado pelo efeito de nucleação heterogênea das partículas de argila no processo de cristalização do PET. Neste caso, no estado fundido, os segmentos das moléculas de PET podem interagir com a superfície da MMT, originando núcleos de cristalização. As amostras com diferentes quantidades de argila apresentaram morfologia semelhante (conforme resultados de MET) e nenhuma variação significativa foi observada nos valores da T_c (Tabela 5.1).

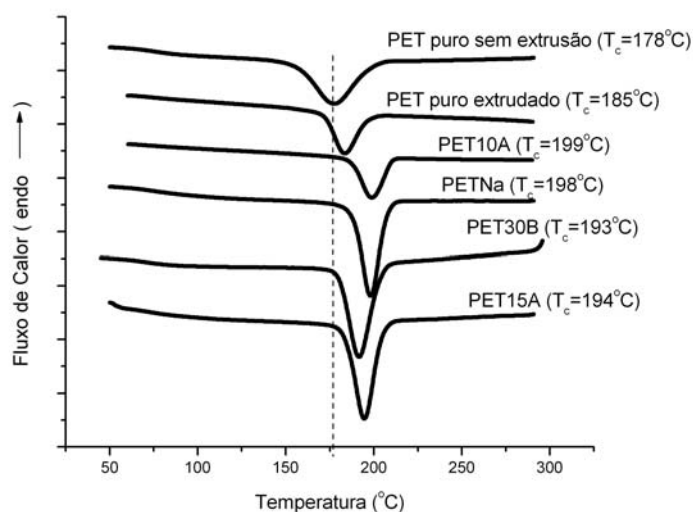


Figura 5.8: Comportamento de cristalização do PET e seus nanocompósitos ($\phi= 10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Os valores de T_c para a PET30B e PET15A são similares, enquanto o deslocamento da T_c foi cerca de 4°C maior para a PET10A e PETNa. Como apresentado no item 5.1.1, um número maior de partículas com espessura menor foi observado no PET10A, o que resultou em um número maior de partículas por área nos nanocompósitos com essa argila (8,5 partículas/ μm^2 , comparado a 2 partículas/ μm^2 e 4 partículas/ μm^2 no PET15A e PET30B, respectivamente). Com isto, a área superficial das partículas de argila disponível para interações no PET10A deve ter sido maior e, embora o teor do componente inorgânico incorporado nesse nanocompósito seja inferior aos demais (Tabela 5.1), o uso dessa MMT resultou em um efeito nucleante maior. Por outro lado, tendo em vista que o arranjo organizado da MMTNa foi destruído durante a obtenção do PETNa, seria esperado que o seu efeito nucleante fosse superior. No entanto, nesse nanocompósito as partículas de argila apresentaram-se enroladas, o que deve ter resultado em uma área superficial menor, e a T_c foi similar a do PET10A (que apresenta morfologia intercalada e esfoliada).

Tabela 5.1: Dados de DRX e DSC para PET e seus nanocompósitos

	Distância Basal (Å) ^a	T _m (°C) ^b	Argila (% massa)	T _c (°C) ^b	Cristalinidade (%)	Processo de Cristalização ^c		
						t _{1/2} (min) ^d	Tempo total (min)	Intervalo de temperatura (°C)
PET ^e	-	247	-	178	32 ± 3	1,9	3,9	196 a 157
PET ^f	-	247	-	185	22 ± 3	2,1	3,8	209 a 171
PETNa	-	250	2 ^g	198	30 ± 9	1,6	3,7	216 a 162
PET10A	33,9	247	2 ^h	199	18 ± 3	1,3	3,0	214 a 182
PET30B	33,9	247	2 ⁱ	193	29 ± 13	1,8	4,7	213 a 165
			3	193	-	-	-	-
PET15A	32,7	249	2 ^j	194	26 ± 10	1,9	3,3	216 a 166
			3	195	-	-	-	-
			4	194	-	-	-	-

a. distância basal para as argilas são 12,8Å na MMTNa; 19,2 Å na MMT10A; 18,8 Å na MMT30B e 32,7 Å na MMT15A; b. desvio padrão ± 1°C; c. $\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ d. desvio padrão ± 0,2 min, exceto para PETNa e PET10A que foi de ±0,1min; e. sem extrusão; f. extrudado; g. teor de inorgânico = 1,9%; h. teor de inorgânico = 1,1%; teor de inorgânico = 1,4%; j. teor de inorgânico = 1,1%

A ocorrência da cristalização a frio é uma característica do PET e se deve a dificuldade de completar a cristalização durante o processo de resfriamento. Assim, é comum observar a continuação da cristalização durante um aquecimento subsequente. A Figura 5.9 mostra o aquecimento subsequente de amostras de PET que foram cristalizadas a uma taxa de 30°C/min, onde foi possível visualizar a cristalização à frio.

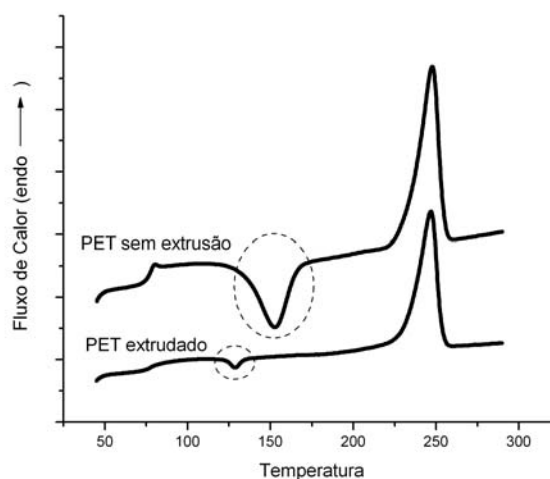


Figura 5.9: Cristalização secundária em amostras de PET cristalizadas com taxa de resfriamento de 30°C/min.

Nos nanocompósitos não foi observada a cristalização a frio, mesmo sob taxas de resfriamento elevadas. Nas amostras de PET (extrudada ou não) submetidas a taxas de resfriamento menores ($\leq 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) também não foi observada a cristalização secundária.

5.1.3. Cristalização não-isotérmica

O desenvolvimento do grau relativo de cristalinidade (X_c) com o tempo (t) pode ser determinado a partir do processo de cristalização não isotérmico [10b]. Conforme pode ser visualizado na Figura 5.10a e na Tabela 5.1, o tempo total de cristalização é similar para o PET e seus nanocompósitos, exceto para PET10A, na qual ele foi menor. Contudo, todos os nanocompósitos alcançam 95% de cristalinidade relativa mais rapidamente do que o polímero puro, indicando que a argila aumenta a taxa de cristalização do PET (Figura 5.10b). No entanto, um decréscimo da taxa de cristalização é observado na etapa final e pode ser explicado pela colisão entre cristais.

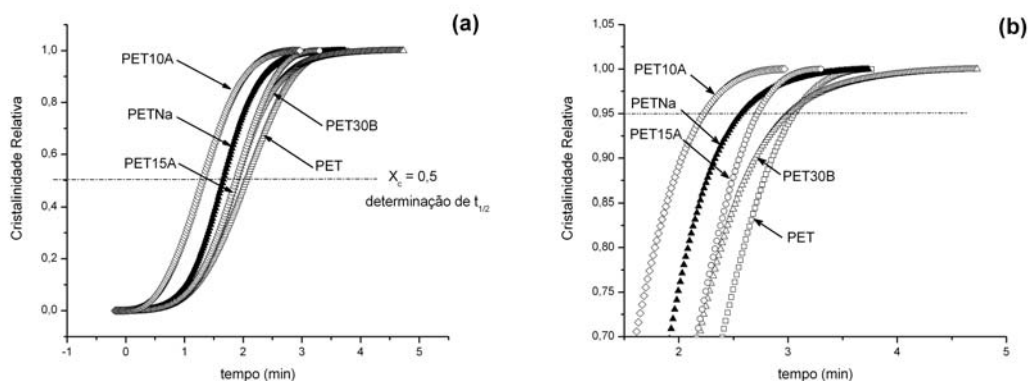


Figura 5.10: Desenvolvimento do grau relativo de cristalinidade (X_c) com o tempo (t) sob taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (a) todo o intervalo de cristalização; (b) estágio final

O valor $t_{1/2}$ representa o tempo necessário para o sistema atingir 50% de cristalinidade relativa e é frequentemente usado para avaliar a taxa de cristalização de sistemas diferentes. Os valores de $t_{1/2}$ dos nanocompósitos foram menores do que aquele do PET extrudado, conforme pode ser visto na Tabela 5.1. Comportamento similar tem sido relatado na literatura [8,99]. Por outro lado, os valores de $t_{1/2}$ não foram significativamente influenciados pelo tipo de argila, exceto quando a argila 10A foi usada, sendo que este sistema apresentou valor menor. Esses resultados também demonstram que a cristalização ocorre mais rapidamente quando a argila está presente.

Assim como os tempos totais de cristalização, os intervalos de temperatura para a cristalização completa do PET e seus nanocompósitos também foram similares (Figura 5.11 e Tabela 5.1), exceto para o PET10A.

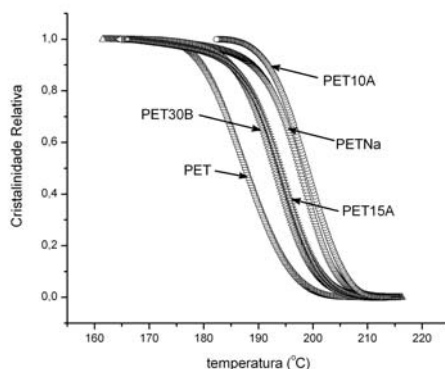


Figura 5.11: Desenvolvimento do grau relativo de cristalinidade (X_c) com a temperatura sob taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Nos intervalos entre 10 e 90% do grau relativo de cristalinidade é observado que os nanocompósitos alcançam esses percentuais em temperaturas mais altas do que o PET extrudado. Além disso, o PET requer maior sub-resfriamento (maior intervalo de temperatura) para atingir 10% de cristalinidade relativa, o que confirma o efeito nucleante da argila no nanocompósito.

A morfologia de cristalização foi observada por POM, onde foi possível visualizar durante o experimento uma cristalização mais rápida dos nanocompósitos. Além disso, eles apresentaram uma quantidade maior de núcleos e esferulitos de tamanho menor do que o PET (Figura 5.12).

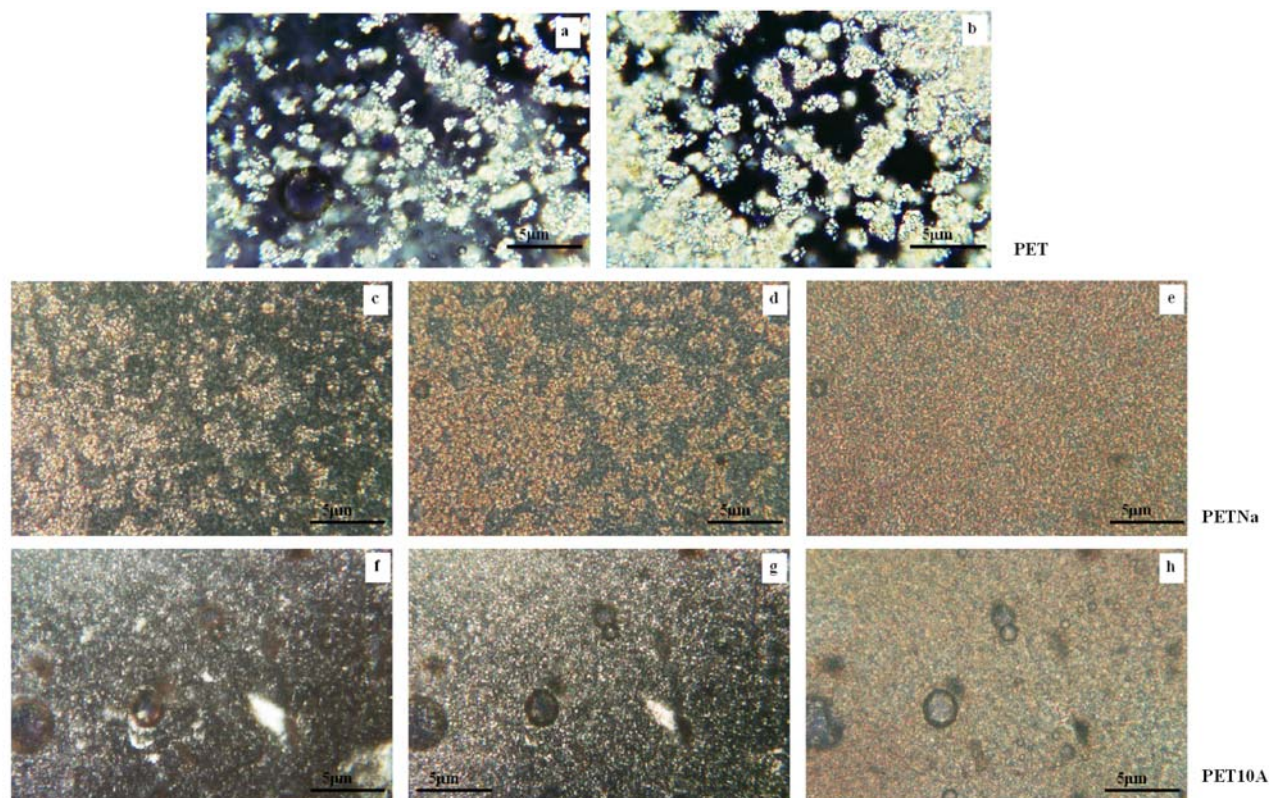


Figura 5.12: Seqüência de cristalização por POM: (a-b) PET; (c-e) PETNa; (f -h) PET10A – (escala 5µm)

5.1.4. Cinética de Cristalização Não isotérmica

Nesta etapa do estudo foi avaliada a cinética de cristalização não isotérmica do PET e dos seus nanocompósitos pela aplicação dos modelos de Avrami modificado e de Ozawa. O estudo foi realizado pelo tratamento matemático dos dados de cristalização obtidos em DSC e o processo de cristalização foi avaliado em taxas diferentes de resfriamento. Os nanocompósitos utilizados nesse estudo foram PETNa, PET30B e PET15A e, tendo em vista que não foi observada uma influência significativa do teor de MMT no comportamento de cristalização (item 5.1.2), foram avaliados apenas os nanocompósitos com 2% em massa de MMT. Esse estudo cinético foi realizado em etapa anterior ao teste da MMT10A e não foi aplicado aos nanocompósitos com essa argila.

5.1.4.1. Modelo de Avrami

O modelo de Avrami foi aplicado aos dados de cristalização para o PET e seus nanocompósitos, obtidos em taxas diferentes de resfriamento, e forneceu curvas como as apresentadas na Figura 5.13. Os dados abrangem valores de cristalinidade relativa (X_c) que variam de 0,001 até 1 e os experimentos foram realizados utilizando taxas de resfriamento entre 2°C/min e 20°C/min (apenas algumas curvas estão representadas).

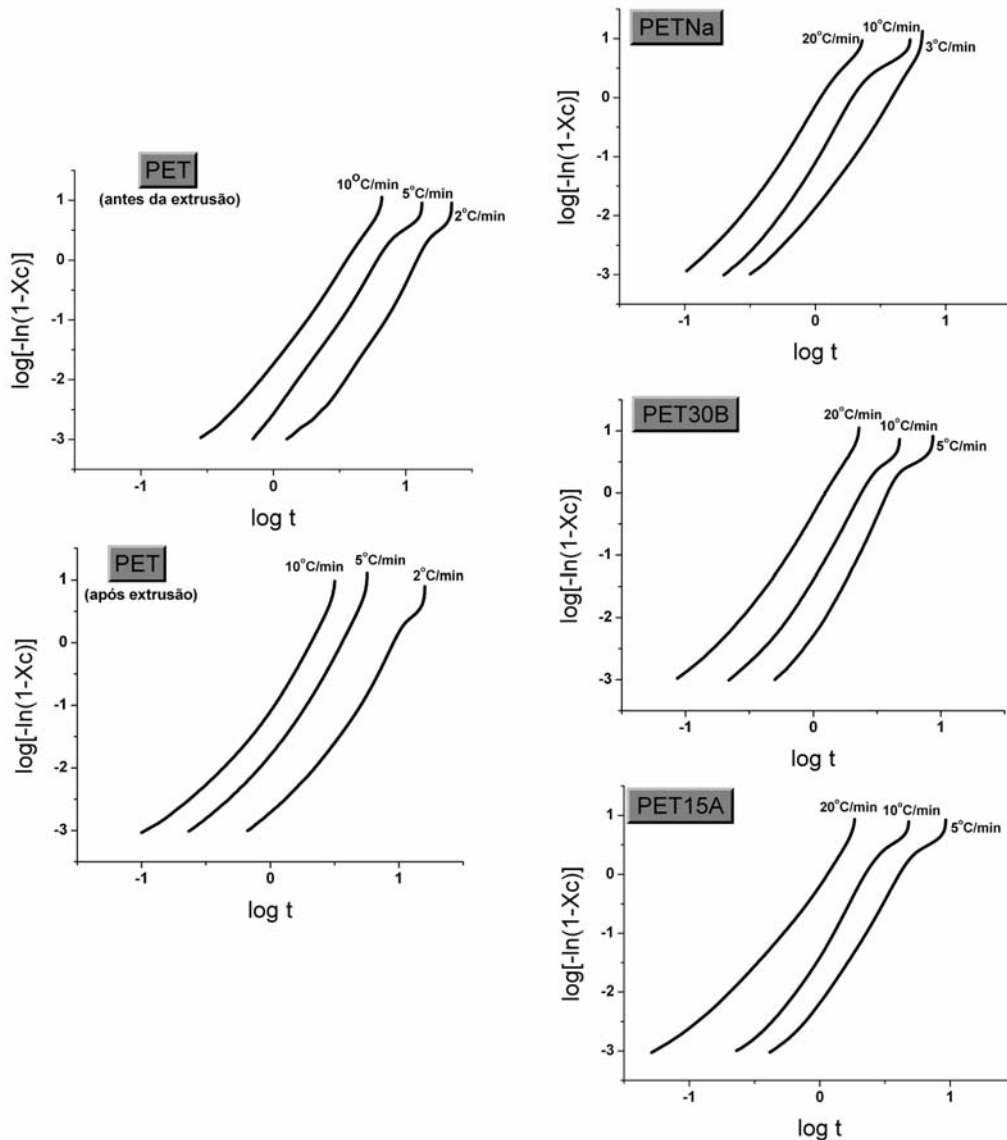


Figura 5.13: Curvas de Avrami para o PET (antes e após a extrusão) e para os nanocompósitos PETNa, PET30B e PET15A, determinadas para taxas diferentes de resfriamento.

Como pode ser visto, não há uma linearidade completa nos gráficos, indicando que o modelo de Avrami modificado falha na descrição completa da cinética de cristalização não isotérmica do PET e dos nanocompósitos analisados. No entanto, duas regiões distintas apresentam-se lineares nos gráficos, sendo a primeira na etapa inicial de cristalização (até X_c igual a 1%) e a segunda no intervalo de X_c entre 0,1 e 0,65, o que abrangeria uma região ampla de cristalização, como mostra a Figura 5.14.

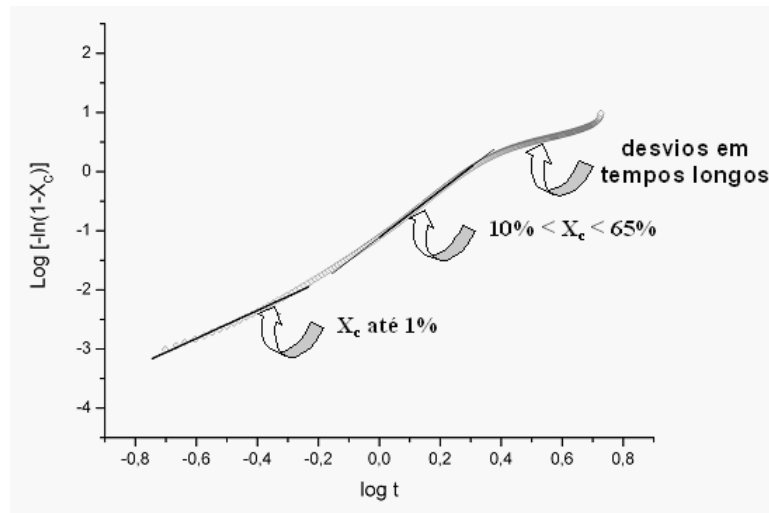


Figura 5.14: . Representação dos intervalos de cristalinidade relativa avaliados nas curvas de Avrami.

Nesse estudo, os parâmetros de Avrami foram determinados para essas duas regiões. Como apresentado no item 3.3.2 (página 27), o valor da constante de velocidade de Avrami, Z_c , pode ser determinado a partir do coeficiente linear das curvas de Avrami. Um aumento no valor de Z_c é observado à medida que taxas maiores de resfriamento são utilizadas, como pode ser visualizado na Figura 5.15. O PET puro cristaliza mais lentamente antes da extrusão (Figura 5.15a).

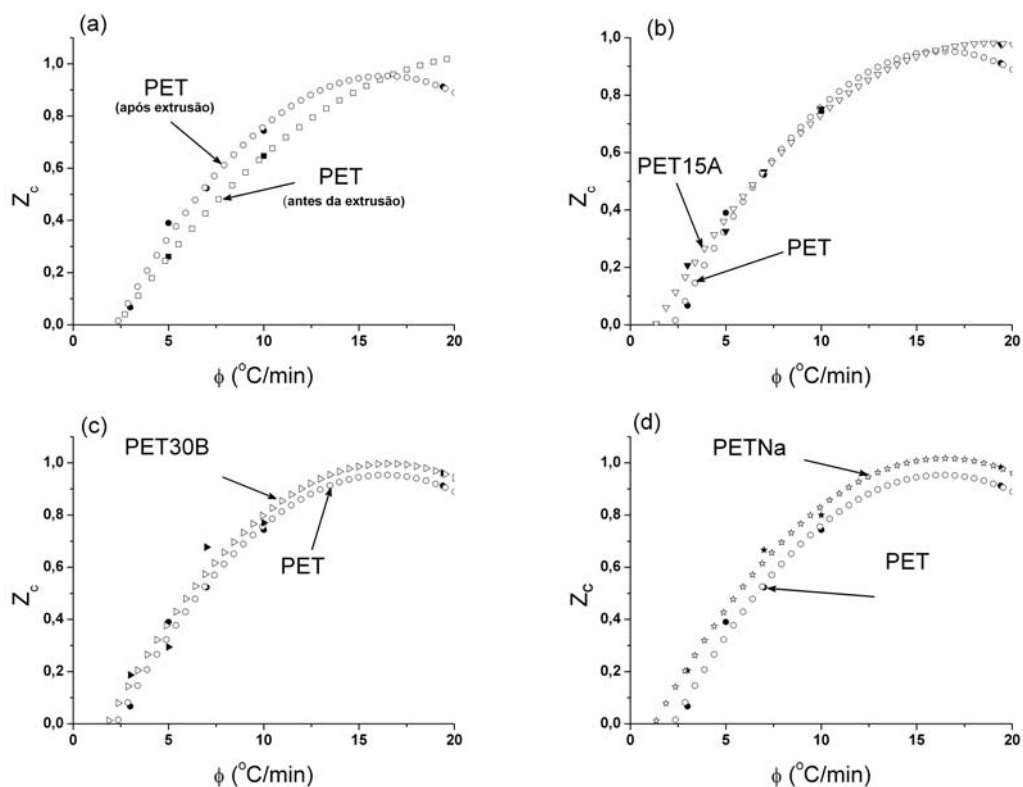


Figura 5.15: Avaliação de Z_c , constante de velocidade de Avrami, como função da taxa de resfriamento para o PET e seus nanocompósitos para X_c entre 0,1 e 0,65 (os símbolos preenchidos representam os valores calculados de Z_c , enquanto os símbolos vazios representam os valores obtidos pelo ajuste dos pontos em uma regressão quadrática, com $R^2 > 0,96$).

Conforme foi comentado no item 5.1.2. a pressão e a temperatura altas durante o processo de extrusão promovem a cisão das cadeias de PET, originando cadeias menores, o que facilitaria a cristalização no PET extrudado. O PET15A e o PET (após extrusão) apresentaram taxas de cristalização

semelhantes, enquanto que a cristalização ocorreu um pouco mais rápida no PET30B (Figuras 5.15 b e 5.15c). As taxas maiores foram observadas para o PETNa. A variação das taxas de cristalização nos nanocompósitos pode ser associada à morfologia da argila em cada caso, uma vez que, quanto maior o percentual de esfoliação, maior seria o número de núcleos de cristalização, o que poderia favorecer uma cristalização mais rápida. Conforme apresentado no item 5.1.1, o PET30B possui uma morfologia mais esfoliada do que o PET15A, o que explica sua cristalização mais rápida nesta comparação. No PETNa, por sua vez, o arranjo cristalino da argila foi destruído completamente e, além disso, o percentual do componente inorgânico incorporado nesse nanocompósito foi maior (Tabela 5.1), o que resulta num número maior de sítios de nucleação e, por conseqüência, justificaria sua maior taxa de cristalização entre os nanocompósitos avaliados nesse estudo cinético [99]. As curvas apresentadas na Figura 5.15 foram obtidas no intervalo de X_c entre 0,10 e 0,65, mas as mesmas tendências foram observadas para a etapa inicial de cristalização.

Uma análise pormenorizada foi realizada para os parâmetros determinados em ϕ igual a 10°C/min, os quais estão apresentados na Tabela 5.2. Na etapa inicial de cristalização (até 1%), o PET e seus nanocompósitos apresentaram valores similares para o coeficiente de Avrami. Considerando que a argila tem efeito nucleante na matriz polimérica (conforme apresentado no item 5.1.2), supõe-se que o mecanismo de nucleação nos nanocompósitos é do tipo heterogêneo, sendo que um valor de n igual a 2 representaria um crescimento como disco (bidimensional) [161]. Assim, pode ser sugerido que na etapa inicial de cristalização o polímero se liga à superfície da argila, iniciando núcleos de cristalização. O crescimento, nesse estágio, ocorre em duas dimensões, seguindo a superfície da argila. O valor de Z_c (constante de velocidade de Avrami) indica que a cristalização é mais rápida nos nanocompósitos do que no polímero puro, conforme havia sido comentado anteriormente.

Tabela 5.2: Parâmetros de Avrami determinados para ϕ igual a 10°C/min em intervalos de X_c diferentes.

X_c	Parâmetros de Avrami	PET ^(a)	PET ^(b)	PETNa	PET30B	PET15A
Até 1%	n	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,3	2,2 ± 0,3	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,2
	Z_t	0,015± 0,006	0,031± 0,006	0,050±0,008	0,040±0,016	0,035±0,014
	Z_c	0,657± 0,012	0,705±0,015	0,741±0,012	0,722±0,029	0,711±0,027
entre 10% e 65%	n	3,4 ± 0,2	3,5 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,7 ± 0,2	3,9 ± 0,3
	Z_t	0,013 ± 0,017	0,054±0,017	0,108±0,027	0,082±0,046	0,067±0,045
	Z_c	0,647 ± 0,021	0,743±0,027	0,799±0,021	0,770±0,046	0,752±0,047

^(a) antes da extrusão; ^(b) após extrusão

Na segunda região analisada, os parâmetros de Avrami foram determinados considerando o intervalo entre 10% e 65% de cristalinidade relativa (em algumas amostras a região linear extrapolou esses limites). Nesse intervalo de cristalização foi encontrado um valor de n próximo a 3,5 para o PET puro e n entre 3,7 e 3,9 para os nanocompósitos. Valores de n fracionários têm sido interpretados como uma contribuição média da ocorrência simultânea de vários modos de nucleação e crescimento [167]. Os valores determinados para n , no intervalo de 10% < X_c < 65%, são ligeiramente superiores nos nanocompósitos, quando comparados ao PET puro. Comportamento similar tem sido relatado para

nanocompósitos sugerindo que o processo de cristalização dos mesmos corresponde a um crescimento tridimensional com nucleação heterogênea [14,168,169]. Wang et al [168] encontrou valores de n para nanocompósitos de PET superiores aos encontrados nesse trabalho.

As porções lineares nas curvas de Avrami são seguidas, na maioria das vezes, por um leve desvio em tempos longos, que é normalmente atribuído à cristalização secundária (Figura 5.14). Comportamento similar tem sido relatado em estudos com nanocompósitos de PET [168-170]. Nas amostras estudadas, esse comportamento foi observado para uma cristalinidade relativa superior a 90%. O estágio secundário de cristalização é normalmente considerado um resultado da cristalização mais lenta ou do aperfeiçoamento cristalino, que seria causado pela colisão de cristais no último estágio do processo de cristalização, ou ainda, pela reorganização de moléculas cristalizadas precariamente, cristais pequenos ou metaestáveis [171]. No caso da cristalização secundária não ser completada, o produto continuaria cristalizando durante o seu uso, o que resultaria em uma mudança contínua nas propriedades do produto [171]. Uma vez que na equação de Avrami é assumido que o crescimento radial do cristal ocorre a uma taxa constante e que não ocorre a colisão de cristais, este modelo cinético não foi aplicado nas curvas onde $\log[-\ln(1-X_c)] > 0$ (estágios finais de cristalização).

De acordo com os resultados apresentados, é possível concluir que o modelo de Avrami permite uma descrição parcial do processo de cristalização do PET e seus nanocompósitos até aproximadamente 90% de cristalinidade relativa. Assim, a cristalização dos nanocompósitos inicia pela formação de núcleos e é favorecida pela presença da argila que atua como agente nucleante, iniciando mais rapidamente a cristalização. Nesta etapa, supõe-se que as cadeias de PET que estão localizadas próximas à superfície da argila organizam-se e iniciam a cristalização. O crescimento, nesta etapa, ocorre em duas dimensões, seguindo a superfície da argila. Após a formação dos núcleos, inicia o segundo estágio no qual o crescimento cristalino pode ocorrer de forma tridimensional, sem a influência orientacional da superfície da argila (tendo diferentes contribuições mecânicas). Nesta etapa, a taxa de cristalização dos nanocompósitos também é maior do que a do PET sem argila. A partir de 90% passa a ocorrer colisão dos cristais, tornando o processo de cristalização mais lento.

5.1.4.2. Modelo de Ozawa

A maioria das formulações teóricas que predizem a cinética de cristalização não isotérmica está relacionada à cristalização em massa e as propostas estão baseadas em modificações da equação de Avrami [151]. Várias aproximações da equação de Avrami têm sido testadas, podendo-se citar entre elas a análise de Ozawa, que trata a etapa de cristalização como uma seqüência de estágios infinitesimais [154]. O modelo de Ozawa foi aplicado, anteriormente, com sucesso ao PET [168, 172], o que estimula sua aplicação neste estudo.

O modelo foi aplicado ao PET antes da extrusão (Figura 5.16b), usando os dados obtidos em uma varredura de taxas de resfriamento que variaram entre 2°C/min e 30°C/min, no intervalo de temperatura de 182°C e 198°C, o qual foi selecionado no gráfico X_c x Temperatura (Figura 5.16a). Os dados usados incluem valores de X_c entre 0,01 e 0,997.

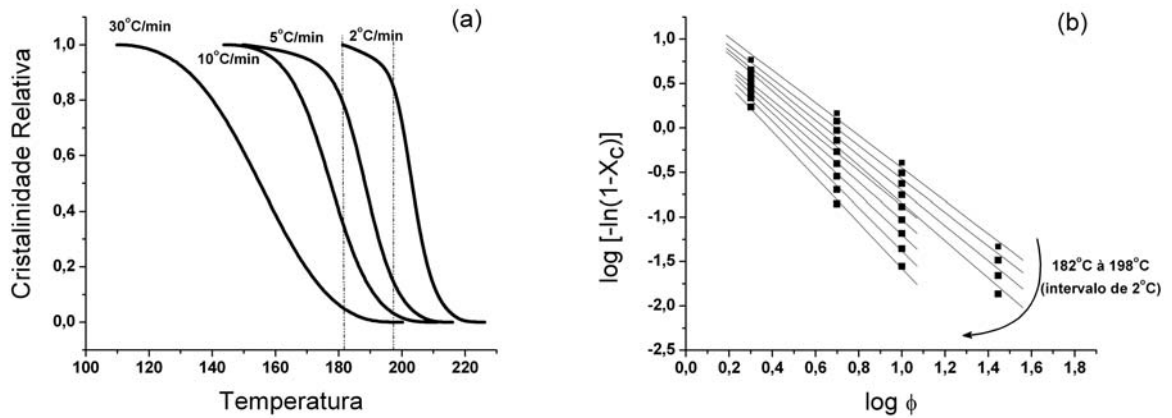


Figura 5.16: PET puro sem extrusão (a) Cristalinidade Relativa x Temperatura. A linha pontilhada representa o intervalo de temperatura usado na análise de Ozawa. (b) Análise de Ozawa, incluindo valores de X_c entre 0,01 e 0,997 (isotermas entre 182°C e 198°C).

Os pontos apresentam uma boa linearidade ($R > 0,997$), sendo possível observar uma seqüência de isotermas quase paralelas. Os parâmetros de Ozawa, m e $k(T)$, para o PET puro sem extrusão estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros de Ozawa para o PET e seus nanocompósitos

PET ^(a) 2-30°C/min	temperatura	182	184	186	188	190	192	194	196	198
	m	1,83	1,89	1,97	2,01	1,98	2,12	2,28	2,43	2,57
	$K(T)$	0,14	0,11	0,10	0,10	0,04	0,04	0,03	0,02	0,0
PET ^(b) 3-10°C/min	temperatura	184	186	188	190	192	194			
	m	1,25	1,38	1,52	1,64	1,71	1,77			
	$K(T)$	0,13	0,08	0,11	0,09	0,04	-0,02			
PETNa 7-20°C/min	temperatura	194	196	198	200	202				
	m	2,8	3,1	3,5	3,8	4,2				
	$K(T)$	0,47	0,49	0,51	0,53	0,55				
PET15A 5-20°C/min	temperatura	190	192	194	196	198	200	202		
	m	1,8	2,0	2,2	2,5	2,8	3,2	3,8		
	$K(T)$	0,24	0,26	0,28	0,29	0,31	0,34	0,40		
PET30B 7-30°C/min	temperatura	180	182	184	186	188	190	192		
	m	2,65	2,89	3,24	3,5	3,8	4,18	4,56		
	$K(T)$	0,51	0,53	0,57	0,59	0,61	0,64	0,66		
PET30B 2-5°C/min	parâmetros	206	208	210	212	214				
	m	2,91	3,28	3,62	3,94	4,28				
	$K(T)$	0,09	0,07	0,02	-0,07	-0,23				

^(a) antes da extrusão; ^(b) após a extrusão

Desvios da linearidade foram observados quando o PET foi resfriado sob taxas maiores ($\log \phi = 1,44$) e em temperaturas superiores a 190°C . Nessas condições, o processo de cristalização está em estágio inicial ($X_c < 1\%$), e esses dados não foram considerados na determinação dos parâmetros de Ozawa. Além disso, a função $X(T)$ escolhida no método de Ozawa incluiu valores selecionados de estágios iniciais de cristalização (sob taxas de resfriamento maiores) e valores dos estágios finais de cristalização (sob taxas de resfriamento menores). No entanto, para altas conversões, a taxa de cristalização é reduzida por fatores como a colisão de esferulitos e a ocorrência de cristalização secundária e esses valores não podem ser comparáveis àqueles obtidos nos estágios iniciais de conversão, quando a nucleação é a etapa de controle da velocidade [151]. Por fim, é razoável concluir que a análise de Ozawa foi adequada para descrever a cinética de cristalização do PET puro sem extrusão, no mínimo no intervalo de temperatura entre 182°C e 192°C , no qual o valor de m variou muito pouco (1,83 a 2,12). Os valores de m encontrados nesse estudo foram similares àqueles apresentados por Wang et al. [168] para o PET. Supaphol et al [172], por sua vez, também encontraram valores similares de m quando eles aplicaram o método de Ozawa. No entanto, os valores de $k(T)$ foram diferentes e superiores aos encontrados nesse trabalho.

O modelo foi aplicado ao PET após a extrusão (Figura 5.17b), usando os dados obtidos em uma varredura de taxas de resfriamento entre $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no intervalo de temperatura de 184°C à 194°C , selecionados no gráfico de X_c x Temperatura, como apresentado na Figura 5.17a. Os dados incluíram valores de X_c entre 0,168 e 0,992.

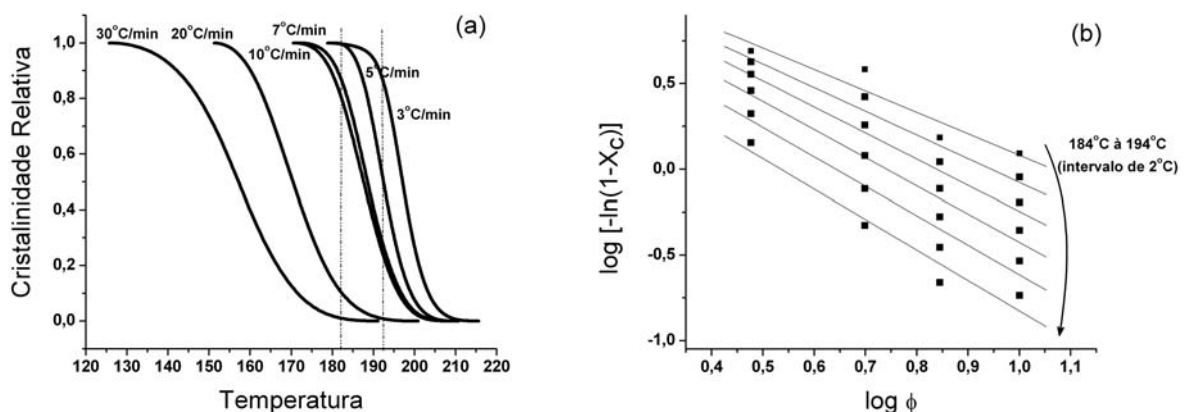


Figura 5.17: PET após a extrusão. (a) Cristalinidade Relativa x Temperatura. A linha pontilhada representa o intervalo de temperatura usado na análise de Ozawa. (b) Análise de Ozawa, incluindo valores de X_c entre 0,168 e 0,992 (isotermas entre 184°C e 194°C)

Os pontos apresentaram linearidade razoável ($R > 0,948$) e os parâmetros de Ozawa, m e $k(T)$ para o PET após a extrusão estão apresentados na Tabela 5.3. Desvios da linearidade foram observados quando taxas maiores de resfriamento foram utilizadas, sendo razoável concluir que o modelo não descreve a cinética de cristalização para o PET após a extrusão, devido às mudanças consideráveis que foram observadas no valor de m com a temperatura. Assim, após a extrusão foi observada a alteração da cinética de cristalização do PET e, no estágio inicial ($X_c < 15\%$), parece que a cristalização ocorre por um caminho mais complexo. Na extrusora, os processos mecânicos, térmicos e oxidativos resultam na quebra da cadeia polimérica, o que poderia modificar a cristalização.

Procedimento similar ao usado para o PET puro foi aplicado aos nanocompósitos. Para o PETNa, as taxas de resfriamento variaram entre 7°C/min e 20°C/min e para o PET15A, entre 5°C/min e 20°C/min. Os gráficos de Ozawa obtidos para esses nanocompósitos estão apresentados na Figura 5.18.

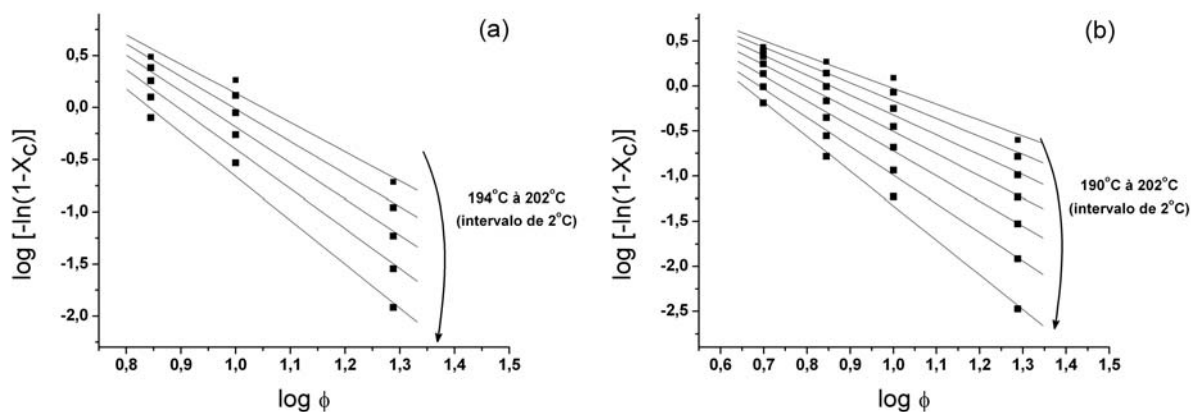


Figura 5.18: Análise de Ozawa para a) PETNa; B) PET15A

Uma regressão linear boa foi obtida dos dados, mas a modificação contínua nos valores de m e de $k(T)$ foi observada, sendo que o modelo de Ozawa não foi satisfatório na representação da cinética de cristalização dos nanocompósitos PETNa e PET15A. A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de Ozawa determinados em ambos os casos. Embora o modelo não descreva satisfatoriamente a cinética de cristalização desses nanocompósitos, é interessante observar que os valores de $k(T)$ são praticamente constantes (nas temperaturas mais baixas) e superiores aos valores encontrados para o PET, sendo possível concluir que a taxa de cristalização dos nanocompósitos é maior, uma vez que $k(T)$ está associado à velocidade de cristalização total e ele indica o quão rápido a cristalização ocorre.

A Figura 5.19 apresenta o gráfico de X_c x Temperatura para o nanocompósito PET30B, sendo possível identificar dois intervalos de temperatura nos quais é possível aplicar o modelo de Ozawa. O primeiro intervalo pode ser observado entre 180°C e 192°C e inclui o processo de cristalização sob taxas de resfriamento maiores (7°C/min e 30°C/min), enquanto o segundo intervalo, entre 206°C e 214°C, inclui o processo de cristalização sob taxas de resfriamento menores (2°C/min e 5°C/min).

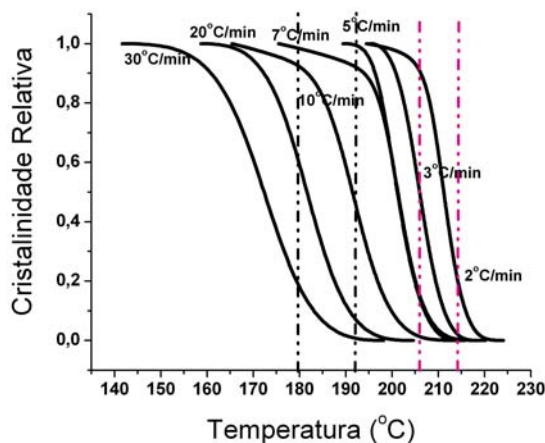


Figura 5.19: Cristalinidade Relativa x Temperatura para o PET30B. As linhas pontilhadas representam os intervalos de temperaturas usados na Análise de Ozawa.

As curvas de Ozawa para o PET30B estão apresentadas na Figura 5.20 e os parâmetros de Ozawa determinados para esta amostra estão apresentados na Tabela 5.3. Uma regressão linear boa foi obtida dos dados, mas uma alteração contínua foi observada para os valores de m e $k(T)$, sendo que o modelo de Ozawa também não representa satisfatoriamente a cinética de cristalização do nanocompósito PET30B, em nenhum dos intervalos de resfriamento estudados.

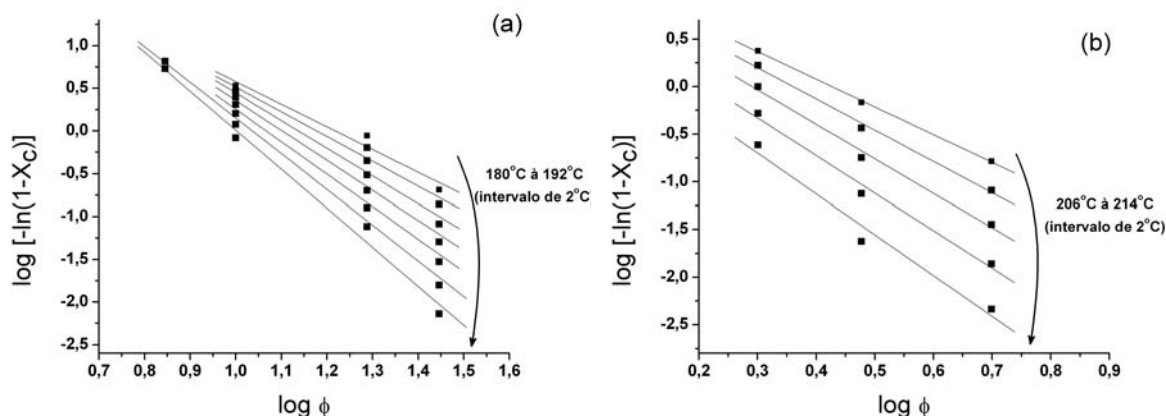


Figura 5.20: Análise de Ozawa para o PET30B em resfriamento sob: a) taxas maiores (7°C/min - 30°C/min); e b) taxas menores (2°C/min - 5°C/min).

A análise de Ozawa para os nanocompósitos não apresentou pontos com boa linearidade, quando aplicada a um intervalo amplo de taxas (2°C/min a 30°C/min) e, mesmo em intervalos menores de taxa de resfriamento, uma mudança contínua foi observada nos valores dos coeficientes de Ozawa. Sendo assim, pode-se concluir que o modelo de Ozawa não descreveu satisfatoriamente a cinética de cristalização de nenhum dos nanocompósitos de PET estudados. Resultados similares foram publicados na literatura para nanocompósitos de PEAD/POSS e PET/CaCO₃ [50, 160].

Entre as teorias apresentadas, a proposta de Ozawa tem obtido sucesso quando aplicada a análise da cinética de cristalização de polímeros. Contudo, para polímeros como o PE, PEEK e nylon-11, esse método não descreveu este tipo de cinética de cristalização satisfatoriamente [151]. Para esses materiais, uma grande parte da cristalização total é atribuída à cristalização secundária e este comportamento não é considerado no método de Ozawa [151]. Uma possível explicação para a falha desse método pode ser os mecanismos de cristalização diferentes que esses polímeros podem seguir.

5.1.5. Efeito do Modificador Orgânico na Morfologia do Nanocompósito.

Contribuições entrópicas e entálpicas estão presentes na obtenção de sistemas intercalados e esfoliados durante o processo de mistura entre o polímero e a argila. O espaçamento entre as folhas empilhadas da MMTNa é da ordem de 1nm, aumentando a barreira entrópica associada com a penetração de polímeros fundidos nesse espaço [114]. Uma forma de diminuir esta barreira entrópica consiste em utilizar argilas modificadas organicamente. Assim, pela escolha adequada de parâmetros, os ganhos energéticos provenientes das interações entre o polímero e o modificador orgânico podem sobrepor as desvantagens entrópicas. Sob estas condições, os polímeros podem penetrar na galeria, separar as folhas de argila e potencialmente dispersá-las no fundido [114]. Além disso, tem sido proposto

que interações específicas na interface entre o polímero e os silicatos em camada desempenham um papel importante na mudança de arranjo das moléculas intercalantes, bem como na difusão das mesmas [163].

Neste estudo, três morfologias diferentes (tactóides, intercalado/esfoliado e esfoliado) foram observadas nos nanocompósitos de PET, quando as argilas diferentes foram utilizadas sob as mesmas condições de mistura. A intercalação do polímero entre as folhas de argila não foi observada na PET15A. O modificador orgânico nesta MMT (Figura 5.21b) apresenta apenas grupos apolares e dois deles são grupos alquila longos. Este sistema formou tactóides e, apenas em pequena extensão, foram observadas folhas isoladas. Além das interações favoráveis entre o PET e a MMT, pode ser mencionado o maior espaçamento inicial da galeria nesta argila (32,7Å) como um efeito favorável que reduziria a atração entre as folhas e auxiliaria na difusão da cadeia polimérica na galeria. Na PET15A, as interações desfavoráveis entre os grupos polares (do PET) e apolares (do modificador) e o impedimento estérico originado pelos grupos alquila longos devem estar superpondo os efeitos favoráveis esperados e a intercalação do polímero não é observada. Resultados similares foram relatados para nanocompósitos de polímeros polares [84,85,168,173].

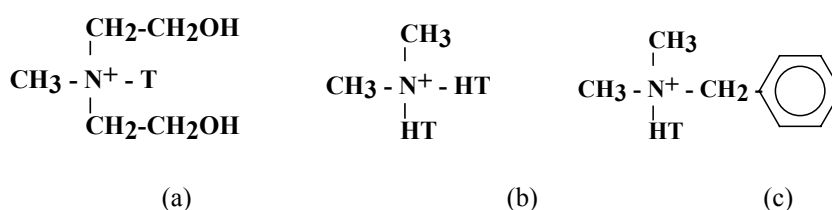


Figura 5.21: Modificadores orgânicos nas argilas : (a) 30B; (b) 15A; (c) 10A. T =grupo alquila longo (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

Os nanocompósitos PET30B e PET10A apresentaram morfologia intercalada/esfoliada. Os modificadores orgânicos dessas argilas (Figuras 5.21a e 5.21c) possuem um grupo alquila longo e grupos com alguma polaridade (bis-2-hidroxi-etila e benzila, respectivamente). Comparativamente ao PET15A, a presença de apenas um grupo alquila longo nesses sistemas resulta em um número menor de interações desfavoráveis entre o polímero e o modificador, sendo que um número maior de interações entre a argila e o PET poderia ocorrer. A polaridade imposta pela presença de grupos polares no modificador pode também favorecer a difusão do polímero na galeria, originando uma morfologia intercalada. Além disso, a decomposição dos modificadores orgânicos ocorre em temperaturas maiores que 200°C e os produtos de baixo peso molecular, originados nesse processo, poderiam auxiliar no processo de esfoliação [174]. Estas considerações podem explicar os melhores resultados das argilas 30B e 10A em comparação com a argila 15A na formação de uma morfologia intercalada/esfoliada. Resultados semelhantes têm sido relatados com nanocompósitos de nylon-6 [168, 173], poli(óxido de etileno)[175], poli (tereftalato de etileno-co-naftalato de etileno) [176] e poliéster alifático [177]. O nanocompósito PET10A apresentou um número maior de partículas de tamanho menor e o maior efeito nucleante, conforme foi apresentado nos itens 5.1.1 a 5.1.3. Este resultado pode estar relacionado à presença do anel aromático no modificador, resultando uma melhor dispersão da argila no PET e, por consequência, em um número maior de núcleos de cristalização.

No PETNa o arranjo organizado da argila foi destruído e pequenos pontos escuros foram observados nas imagens de MET. Jang et al. [164] classificou o PET como um polímero com um parâmetro de solubilidade médio e, de acordo com estes autores, a intercalação e esfoliação da argila nestes sistemas somente seriam esperadas se argilas modificadas organicamente fossem utilizadas. De outra maneira, Vaia e Giannelis [76, 114] propuseram que morfologias imiscíveis, intercaladas e delaminadas podem ser explicadas em termos de mudanças de energia livre usando o modelo do campo médio ("mean-field model"), sendo que foi sugerido e provado por experimentos que estruturas delaminadas foram obtidas em sistemas onde as interações polímero/argila eram favoráveis. No PETNa, o modificador não estava presente e parece que as interações polímero-MMT e as condições de extrusão (cisalhamento) foram suficientes para quebrar o arranjo organizado da argila, dispersando suas folhas na matriz polimérica. Além disso, nessa condição, as folhas de argila delaminadas poderiam enrolar devido a sua flexibilidade e às interações intramoleculares, conforme apresentado no item 5.1.1 (Figuras 5.5c e 5.7, páginas 36 e 37). Em sistemas onde as amostras foram preparadas por solução, esta morfologia foi mais frequentemente observada por MET [177b]. Assim, quando o modificador orgânico está presente parece que ele protege a superfície da argila e impede que as camadas esfoliadas enrolem, o que resulta partículas dispersas com uma área superficial maior.

No PETNa o arranjo organizado da argila foi destruído e pequenos pontos escuros foram observados nas imagens de MET. Jang et al. [164] classificou o PET como um polímero com um parâmetro de solubilidade médio e, de acordo com estes autores, a intercalação e esfoliação da argila nestes sistemas somente seriam esperadas se argilas modificadas organicamente fossem utilizadas. De outra maneira, Vaia e Giannelis [76, 114] propuseram que morfologias imiscíveis, intercaladas e delaminadas podem ser explicadas em termos de mudanças de energia livre usando o modelo do campo médio (“mean-field model”), sendo que foi sugerido e provado por experimentos que estruturas delaminadas foram obtidas em sistemas onde as interações polímero/argila eram favoráveis. No PETNa, o modificador não estava presente e parece que as interações polímero-MMT e as condições de extrusão (cisalhamento) foram suficientes para quebrar o arranjo organizado da argila, dispersando suas folhas na matriz polimérica. Além disso, nessa condição, as folhas de argila delaminadas poderiam enrolar devido a sua flexibilidade e às interações intramoleculares, conforme apresentado no item 5.1.1 (Figuras 5.5c e 5.7, páginas 36 e 37). Em sistemas onde as amostras foram preparadas por solução, esta morfologia foi mais freqüentemente observada por MET [177b]. Assim, quando o modificador orgânico está presente parece que ele protege a superfície da argila e impede que as camadas esfoliadas enrolem, o que resulta partículas dispersas com uma área superficial maior.

5.2. Nanocompósitos de PP/PET

Nesta etapa foram preparadas misturas contendo PP, PET e montmorilonita em extrusora. A argila utilizada nesta fase do estudo foi a Cloisite®10A, cuja escolha foi motivada pelos resultados obtidos para os nanocompósitos de PET, apresentados no Capítulo 5.1. Esta argila apresentou melhor dispersão, quando comparada às outras argilas estudadas, originando morfologia intercalada/esfoliada, onde se supõe ter ocorrido o maior grau de esfoliação. Adicionalmente, as propriedades que foram avaliadas nos nanocompósitos de PET não mostraram variações em função da quantidade de MMT, nos níveis estudados. Desta maneira, foi feita a opção de utilizar 2% de MMT (a menor concentração) em relação à massa total da blenda (exceto quando for mencionado valor diferente). Assim, misturas e corpos de prova foram obtidos sob condições diferentes, sendo avaliada a influência da adição de argila e de PP-MA na morfologia e nas propriedades mecânicas de blendas PP/PET.

5.2.1. Corpos de Prova obtidos por compressão a 260°C

Os filmes preparados por compressão, na temperatura de 260°C, foram submetidos a análises em DRX, TEM, MEV, AFM, DSC e DMA, e foi avaliada a influência do uso de MMT e PP-MA na morfologia, no comportamento de cristalização e nas propriedades mecânicas dinâmicas das blendas preparadas. A influência da velocidade de extrusão também foi considerada nesta etapa do estudo. A Tabela 5.4 apresenta as composições das blendas preparadas.

Tabela 5.4 – Morfologia das blendas de PP/PET sob 50rpm

	Composição (wt %)				Distância Basal (Å)	Tamanho dos domínios de PET (μm)
	PP	PET	PP-MA	MMT		
PP	100	-	-	-	-	-
PET		100	-	-	-	-
PP/PET	70	30	-	-	-	$6,5 \pm 4,3$
PP/PET/MMT	70	28	-	2	44,1	$4,1 \pm 3,6$
PP/PET/PP-MA	70	29	1	-	-	$2,7 \pm 1,7$
PP/PET/PP-MA/MMT	70	27	1	2	-	Morfologia interconectada

5.2.1.1. Efeito do Compatibilizante na Morfologia da Blenda (sem a adição de MMT)

PP e PET são polímeros imiscíveis e, por conseqüência, foram observadas duas fases nas imagens de MEV, onde o PET apresenta-se como fase dispersa na matriz de PP. As morfologias típicas observadas estão apresentadas na Figura 5.22. A blenda PP/PET apresentou domínios esféricos de PET, sendo que cavidades (Figura 5.22b) também foram observadas na superfície fraturada, indicando a remoção dos mesmos. Estes domínios facilmente se desligam da matriz de PP devido à adesão interfacial fraca entre os polímeros. No entanto, a blenda compatibilizada (PP/PET/PP-MA) apresentou uma adesão interfacial razoável entre as fases, como pode ser visualizado nas Figuras 5.22c e 5.22d. A dispersão ruim do PET tornou-se claramente mais homogênea devido à presença do compatibilizante. A superfície dos domínios de PET, neste caso, apresentou aparência diferente quando PP-MA foi usado e parece que ele recobre os domínios de PET (Figura 5.22d).

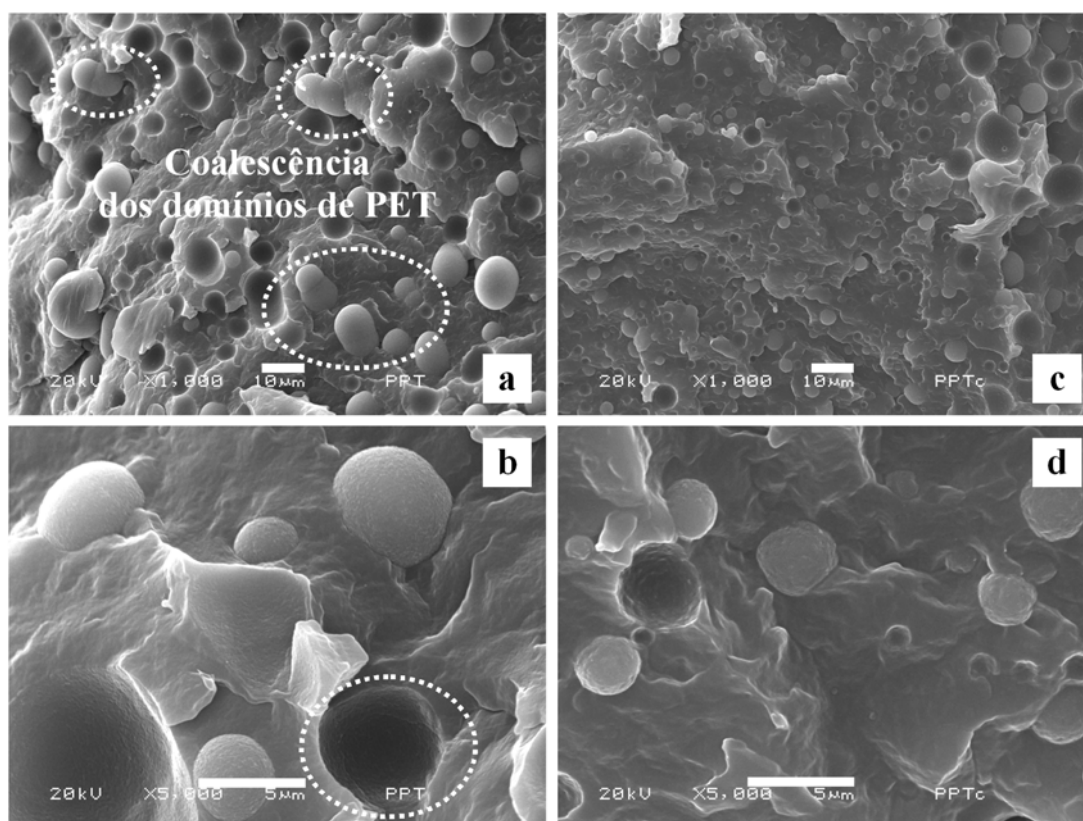


Figura 5.22: Morfologia dos domínios de PET em PP/PET por MEV (a,b) e PP/PET/PP-MA (c, d). Corpos de prova obtidos por compressão a 260°C.

A adesão interfacial também foi investigada por AFM e a Figura 5.23 apresenta as imagens, topográfica e de fase, obtidas para o PP/PET e o PP/PET/PP-MA. Os domínios de PET na blenda não compatibilizada (Figura 5.23a), como comentado anteriormente, estão soltos da matriz PP. Por outro lado, na blenda com PP-MA (Figura 5.23b) foi possível observar a ligação entre as fases, uma vez que o compatibilizante deve estar localizado na interface, atuando como elo entre as fases PP e PET.

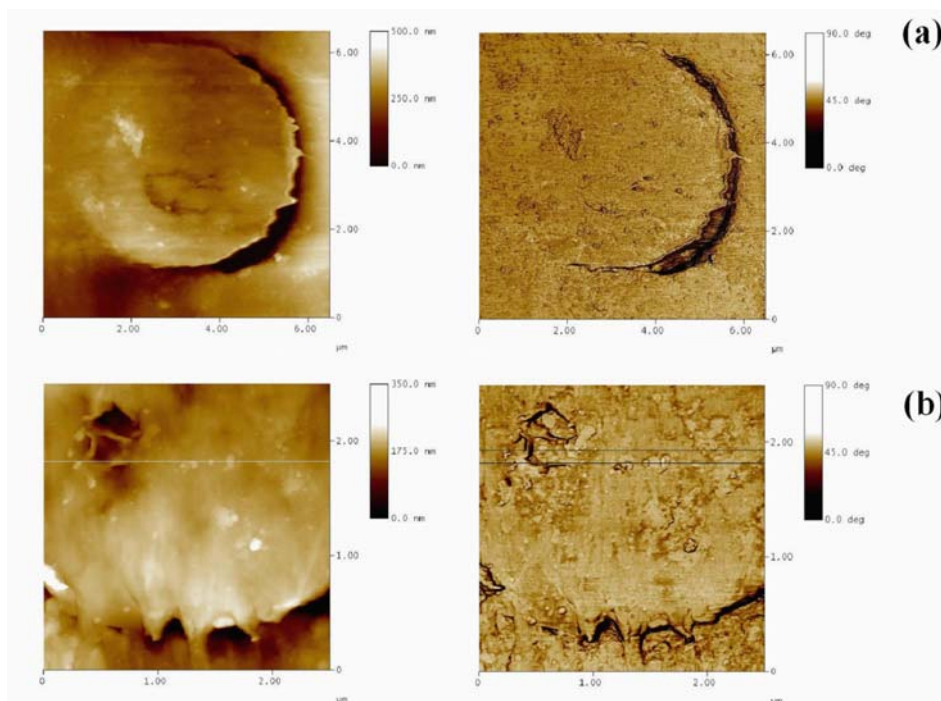


Figura 5.23: AFM das blendas (a) PP/PET e (b) PP/PET/PP-MA. Imagens topográficas (esquerda) e de fase (direita).

Os domínios de PET na blenda PP/PET são maiores do que na blenda PP/PET/PP-MA (Tabela 5.4 – pág.53). De forma geral, a dispersão foi ruim sem o PP-MA, com uma distribuição ampla dos diâmetros dos domínios de PET (Figura 5.24a). O tamanho final da fase dispersa é determinado pela competição entre a dispersão e a coalescência. A coalescência dos domínios de PET, na blenda não compatibilizada, pode ser observada em alguma extensão (Figura 5.22a), o que indica que um estado de equilíbrio ainda não havia sido atingido.

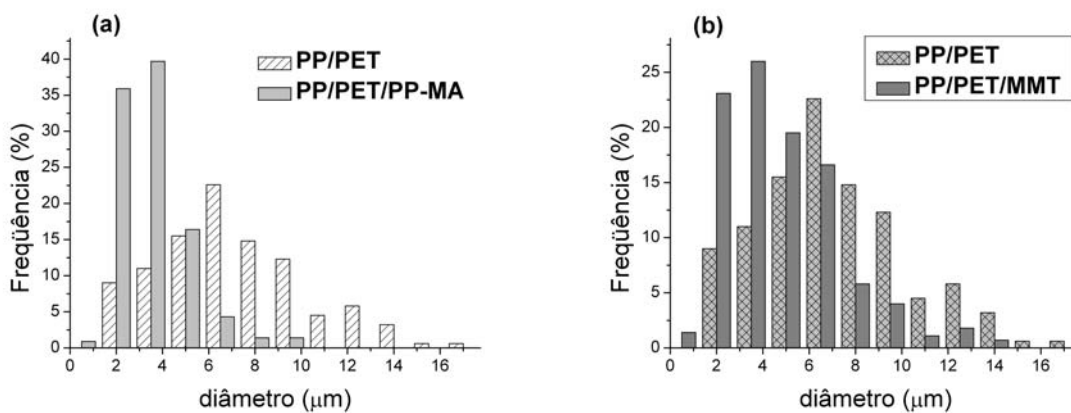


Figura 5.24: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET (a) nas blendas PP/PET e PP/PET/PP-MA; e (b) PP/PET e PP/PET/argila

Uma morfologia de fase mais fina foi observada para PP/PET/PP-MA (Figura 5.22c). Como esperado, a adição de compatibilizante reduziu o tamanho dos domínios de PET (provavelmente devido

à redução da tensão superficial) e resultou em uma distribuição de tamanhos mais estreita na blenda (Tabela 5.4 e Figura 5.24a). O tamanho médio de partícula diminuiu de 6,5 μm no PP/PET para 2,7 μm no PP/PET modificado com PP-MA.

5.2.1.2. Morfologia dos Nanocompósitos de PP/PET

No nanocompósito contendo PP-MA, a ausência de sinal em DRX sugere que ocorreu um distanciamento superior a 7nm entre as folhas de argila, ou ainda, que o arranjo organizado da montmorilonita foi destruído (Figura 5.25). Por outro lado, na ausência de compatibilizante, o pico característico da argila apresentou um deslocamento para ângulos inferiores no difratograma, indicando o aumento da distância entre as camadas da argila de 19,2 Å para 44,1 Å pela intercalação do polímero.

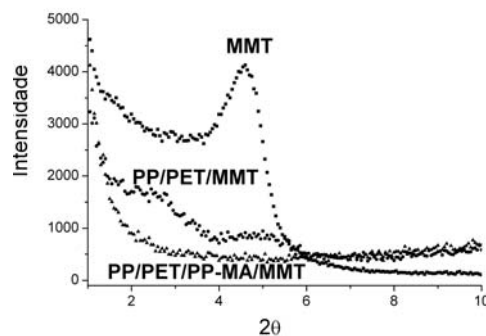


Figura 5.25: Comparativo entre MMT, PP/PET/MMT e PP/PET/PP-MA/MMT por DRX.

A Figura 5.26a e 5.26b apresenta as imagens de MET do PP/PET/MMT, onde é possível visualizar claramente os domínios de PET e as partículas de argila.

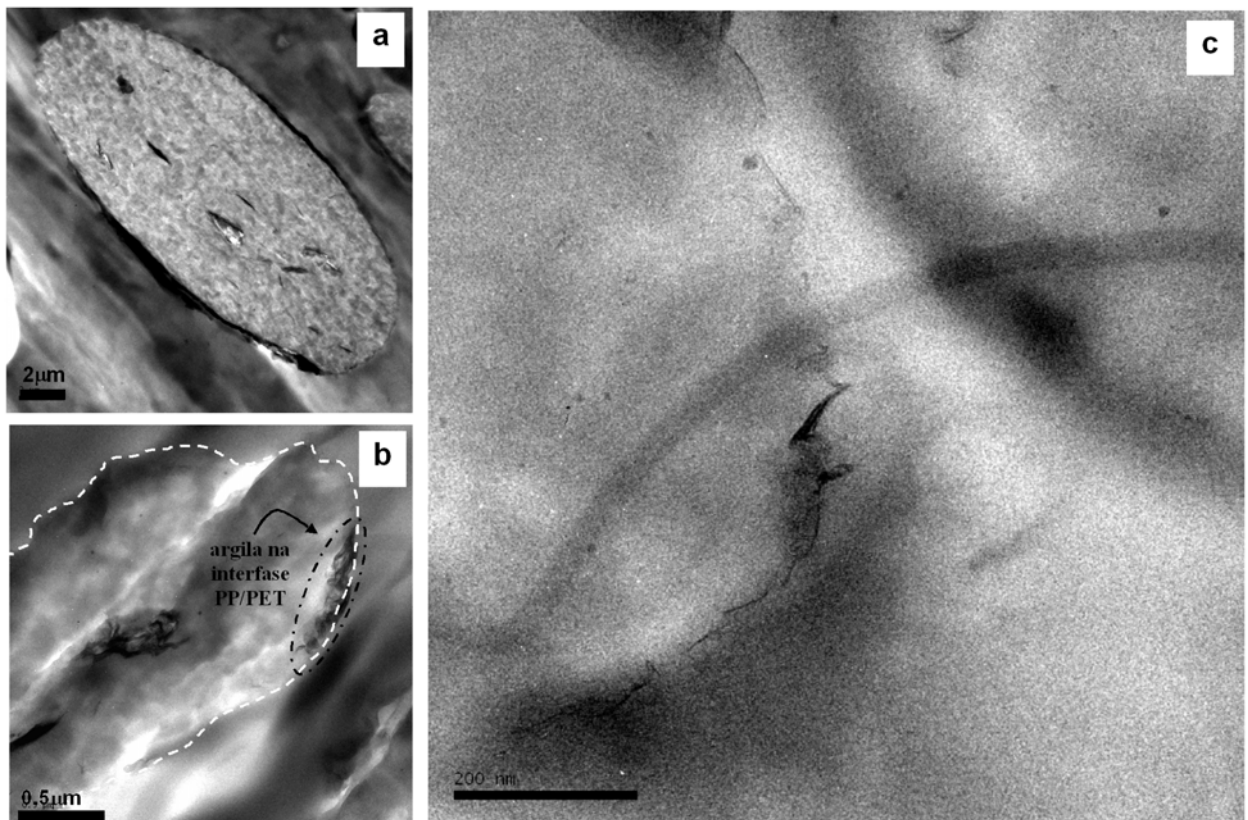


Figura 5.26: Micrografias de MET de PP/PET/argila (a,b) e PP/PET/PP-MA/argila (c).

No nanocompósito sem PP-MA, as partículas de argila são grandes e estão localizadas na região interfacial do PP/PET e dentro dos domínios de PET. A argila é mais facilmente esfoliada em polímeros polares e, por consequência, ela migra para a fase PET nas blendas PP/PET. Este comportamento também foi observado em outros estudos [22, 120, 121, 178,179].

Similar ao observado para o PP/PET e o PP/PET/PP-MA, o PP/PET/MMT também apresentou domínios de PET esféricos (Figura 5.27a). O tamanho médio foi de aproximadamente 4,1 μ m. Com a adição da argila houve um decréscimo no tamanho médio das partículas em relação à blenda PP/PET (Tabela 5.4, pág 53 e Figura 5.24b, pág 54).

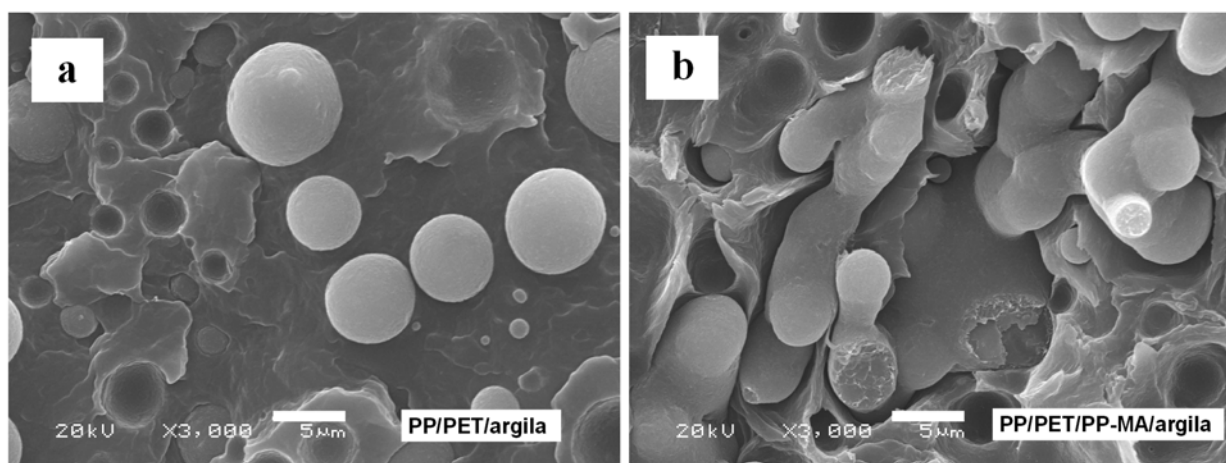


Figura 5.27: Morfologia dos domínios de PET em (a) PP/PET/argila e (b) PP/PET/PP-MA/argila. Corpos de prova obtidos por compressão a 260°C.

A redução do tamanho de partícula pode estar relacionada à dispersão da argila na região interfacial que poderia atuar como compatibilizante e inibir a coalescência [122]. Embora a argila esteja presente na região interfacial PP/PET no PP/PET/MMT, as imagens obtidas por MEV mostram que a fase dispersa está solta na matriz (Figura 5.27a). Desta maneira, o uso exclusivo da MMT aparentemente não resulta em boa compatibilização das fases PP e PET.

Quando PP-MA foi incorporado ao nanocompósito, as partículas de argila foram menores do que aquelas observadas no PP/PET/MMT. Quando ampliado, é possível observar camadas individuais localizadas na interfase (Figura 5.26c). Em ambos nanocompósitos foi observado que a argila está localizada, preferencialmente, na interfase e na fase PET.

O PP/PET/PP-MA/MMT apresentou uma morfologia dos domínios de PET completamente diferente quando observados por MEV. Eles assumiram um arranjo tridimensional complexo (Figura 5.27b), no qual os domínios de PET estão interligados em grande extensão. Nesta amostra, parece que os domínios de PET apresentam uma tendência a coalescer. A adesão entre as fases PP e PET, observada anteriormente para o PP/PET/PP-MA (Figura 5.22c – pág 53), foi aparentemente perdida no PP/PET/PP-MA/MMT. Morfologia semelhante também foi observada em nanocompósitos de PP/PS [122].

5.2.1.3. Comportamento Térmico e de Cristalização

A Tabela 5.5 apresenta o comportamento térmico e de cristalização das blendas de PP/PET. As temperaturas de fusão (T_m) das fases PP e PET permaneceram inalteradas nas blendas.

Tabela 5.5: Comportamento térmico, de cristalização e mecânico-dinâmico das blendas PP/PET (compressão a 260°C)

	T_m (°C) ^a		T_c (°C) ^a		Cristalinidade (%)		E' (MPa) ^b	E' (MPa) ^b	E' (MPa) ^b
	PP	PET	PP	PET	PP	PET	(25°C)	(40°C)	(60°C)
PP	163	-	122	-	36	-	1508 ± 22	1156 ± 49	766 ± 41
PET	-	247	-	184	-	24	-	2364 ± 180	2282 ± 180
PP/PET (70:30)	162	246	119	187	47	21	1739 ± 40	1440 ± 40	1040 ± 42
PP/PET/MMT (70:28:2)	160	247	117	189	41	19	1519 ± 136	1258 ± 112	914 ± 115
PP/PET/PP-MA (70:29:1)	162	247	118	188	45	23	1382 ± 192	1127 ± 158	823 ± 114
PP/PET/PP-MA/MMT (70:27:1:2)	161	246	117	190	47	20	1898 ± 129	1578 ± 104	1181 ± 84

^a determinado por DSC; ^b desvio padrão médio estimado para duplicatas.

O valor da T_c foi praticamente constante nas blendas e não foi influenciado pela adição de argila e/ou PP-MA (Figura 5.28 e Tabela 5.5). O grau de cristalinidade das fases PP e PET também permaneceram similares nas diferentes blendas. No entanto, o grau de cristalinidade do PP foi mais alto nas blendas do que no PP puro, o que pode ser explicado pela elevada densidade de nucleação induzida pelos domínios de PET. Como pode ser visualizado na Figura 5.29a, os domínios de PET foram o ponto de partida para a cristalização do PP nas blendas e um número maior de núcleos de PET foi observado quando a argila estava presente (Figura 5.29b).

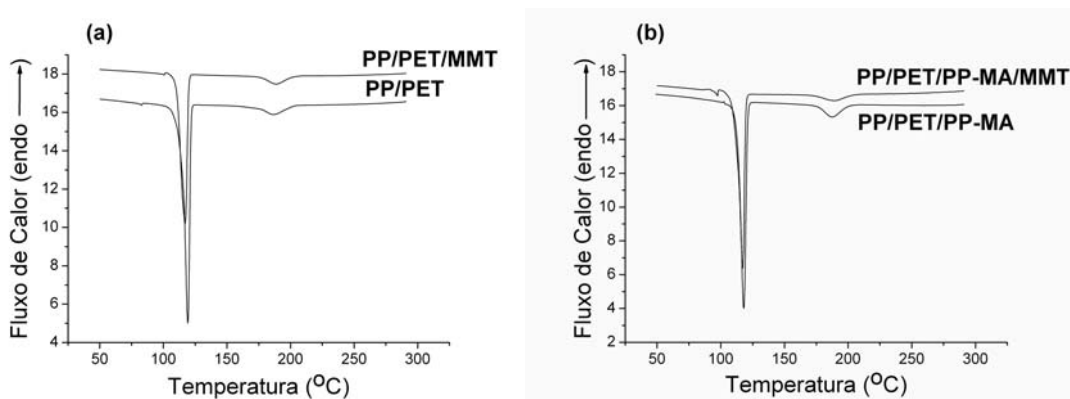


Figura 5.28: Comportamento de cristalização das blendas (a) sem compatibilizante e (b) com compatibilizante.

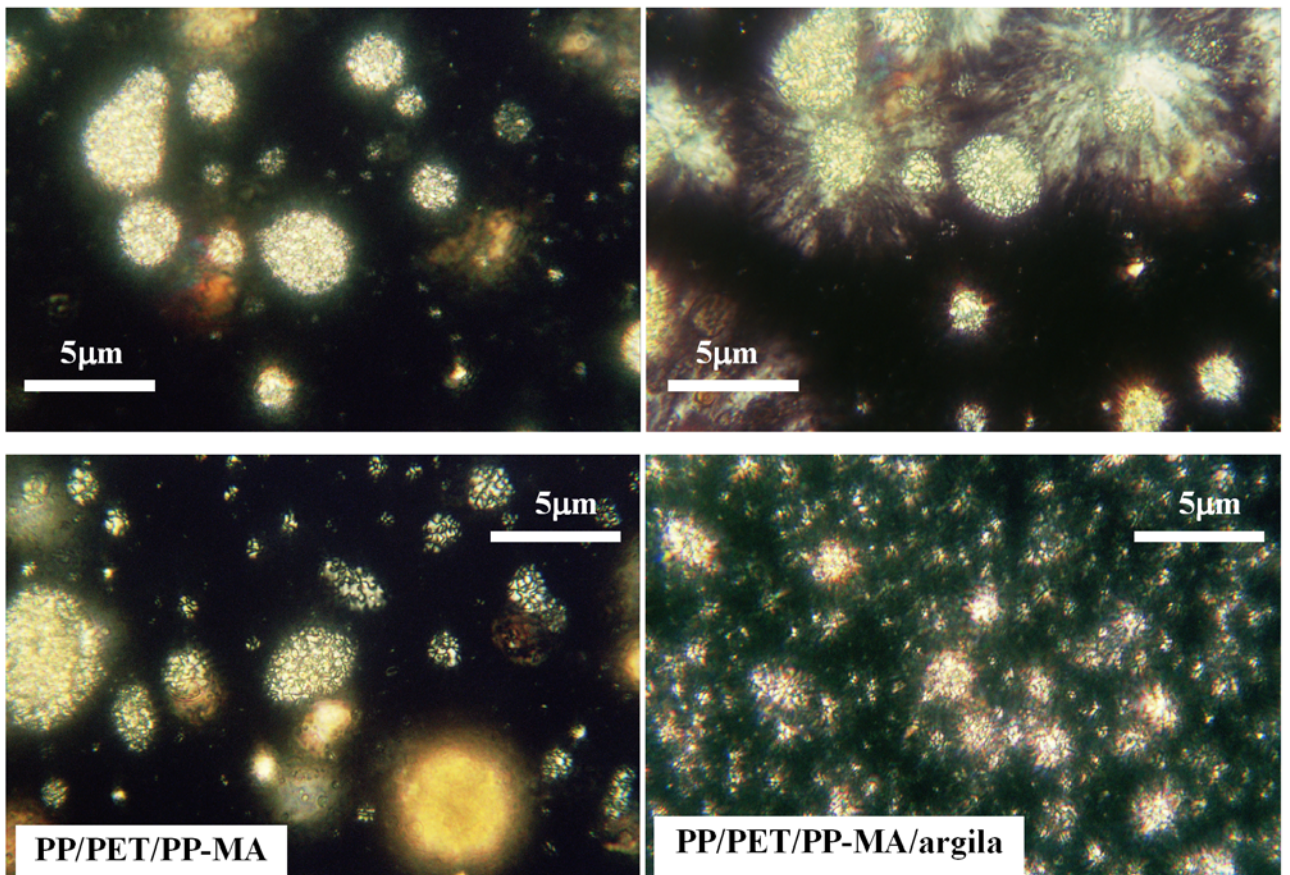


Figura 5.29: (a) Cristalização do PP a partir dos domínios de PET na blenda PP/PET/PP-MA. (b) Cristalização do PET no PP/PET/PP-MA e no PP/PET/PP-MA/argila

O desenvolvimento da cristalinidade relativa (X_c) com o tempo (t) foi avaliada de forma similar ao descrito no item 5.1.3 (página 41), sendo que o tempo de cristalização para as fases PP e PET foi avaliado separadamente. Vários estudos demonstraram que a argila tem efeito nucleante nos nanocompósitos, aumentando sua velocidade de cristalização e elevando sua T_c . Este também foi o comportamento observado e comentado na primeira etapa deste estudo (item 5.1.2). Contudo, a presença da argila em ambas blendas (com e sem PP-MA) resultou no decréscimo da velocidade de cristalização da fase PET (Figuras 5.30 e 5.31), sendo que este efeito foi mais evidente no nanocompósito contendo PP-MA (Figura 5.31).

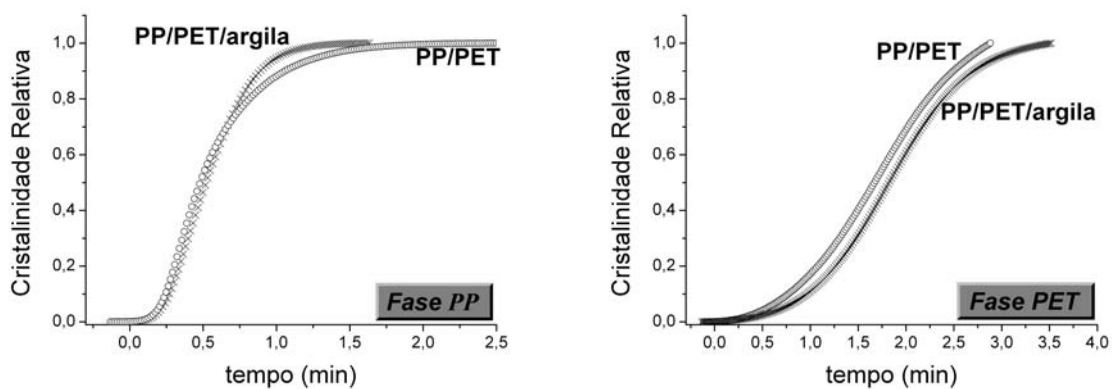


Figura 5.30: Desenvolvimento da cristalinidade relativa (X_c) das blendas não compatibilizadas

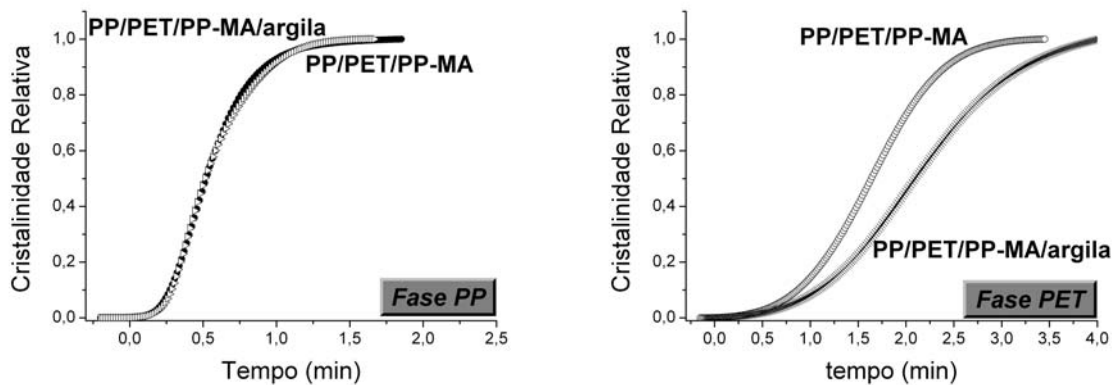


Figura 5.31: Desenvolvimento da cristalinidade relativa (X_c) das blends compatibilizadas

Como observado anteriormente, a incorporação do PP-MA facilitou a dispersão da argila no PP/PET, sendo que ela ficou localizada preferencialmente na fase PET. A diminuição na velocidade de cristalização do PET, mais pronunciada no PP/PET/PP-MA/MMT, pode estar relacionada à presença de um número maior de partículas de argila (de tamanho menor) na fase PET, o que dificultaria o processo de cristalização. Cabe lembrar que, há apenas 2% em peso de MMT em relação à massa total da blenda, mas com a migração preferencial da mesma para a fase PET, sua concentração nessa fase será superior.

5.2.1.4. Propriedades Mecânicas Dinâmicas

A análise mecânica dinâmica possibilita avaliar separadamente as contribuições elásticas e viscosas de materiais viscoelásticos. A Figura 5.32 apresenta o comportamento mecânico dinâmico observado para as blends e os nanocompósitos de PP/PET em função da temperatura.

Comparando as curvas dos módulos de armazenamento (E') obtidas para as blends e para o PP puro é possível observar que, em geral, com a adição de PET ao PP há um aumento no valor de E' , indicando uma maior rigidez. A elevação de E' é mais significativa em temperaturas superiores a T_g do PP (6°C). Este comportamento era esperado uma vez que o PET é um polímero mais rígido que o PP em temperaturas acima de 6°C . O aumento do módulo em temperaturas baixas pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade do PP nas blends.

A Tabela 5.5 (página 57) apresenta os valores dos módulos de armazenamento determinados em três temperaturas (25°C , 40°C e 60°C), onde é possível observar que a adição de PET ao PP resultou um aumento de cerca de 15% no valor de E' a 25°C , chegando a 36% na temperatura de 60°C .

No nanocompósito sem PP-MA (PP/PET/MMT) seria esperado um aumento do módulo de armazenamento devido à presença da MMT. Contrariamente, houve uma diminuição nos valores de E' (Figura 5.32b). Os resultados apresentados no item 5.2.1.2 mostraram uma adesão interfacial fraca entre o PP e o PET nesse nanocompósito. Além disso, foi observado que o grau de cristalinidade da fase PP foi cerca de 10% menor do que o observado para as demais blends (item 5.2.1.3). Assim, o grau de cristalinidade menor da fase PP e a adesão fraca entre as fases neste nanocompósito poderiam explicar os valores menores de E' encontrados.

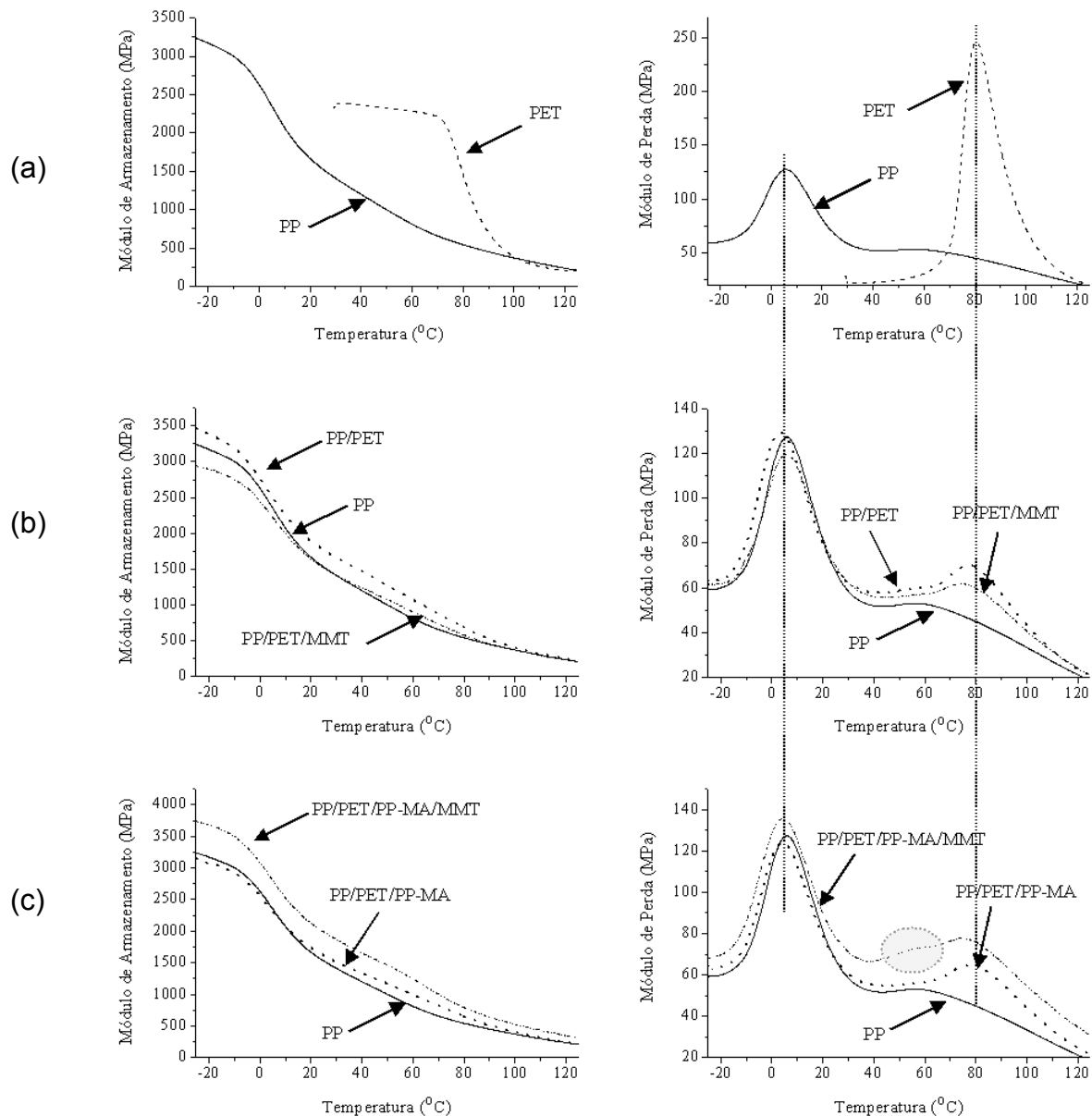


Figura 5.32: Comportamento mecânico dinâmico (a) do PP e do PET puros; (b) da blenda e do nanocompósito sem compatibilizante; (c) da blenda e do nanocompósito com PP-MA.

Quando MMT e PP-MA foram simultaneamente incorporados à blenda (PP/PET/PP-MA/MMT) foi observado um grande aumento nos valores de E' (Figura 5.32c). Nesse nanocompósito, os aumentos percentuais de E' em relação ao PP puro foram superiores àqueles observados para a blenda PP/PET, sendo de 26% na temperatura de 25°C e atingindo mais de 50% a 60°C. Dois principais motivos podem estar relacionados a este comportamento. A MMT é um material de rigidez elevada e ao ser incorporada, mesmo que em pequenas quantidades, poderia conferir a blenda um aumento no módulo de armazenamento. Além disso, conforme os resultados apresentados anteriormente (item 5.2.1.2), uma morfologia interconectada da fase PET foi observada nessa amostra, o que também poderia conferir um módulo maior.

O comportamento mecânico dinâmico dos homopolímeros pode ser visualizado na Figura 5.32a. Os máximos dos picos obtidos das curvas dos módulos de perda (E'') versus temperatura para o PP e o

PET puros ocorrem em 6°C e 80°C, respectivamente, e são atribuídos às transições vítreas (T_g) desses polímeros. Próximo a 90°C seria esperada a ocorrência da transição referente ao deslizamento entre cristais do PP, T_{α^*} . Esta transição foi observada nas curvas de $\tan \delta$ para o PP puro (Figura 5.33), mas ela não é claramente detectada nas blends de PP/PET. Nas blends, a transição observada em temperaturas mais altas pode ser atribuída a ambas transições, T_{α^*} do PP e T_g do PET, e esta última deve ter uma contribuição mais intensa.

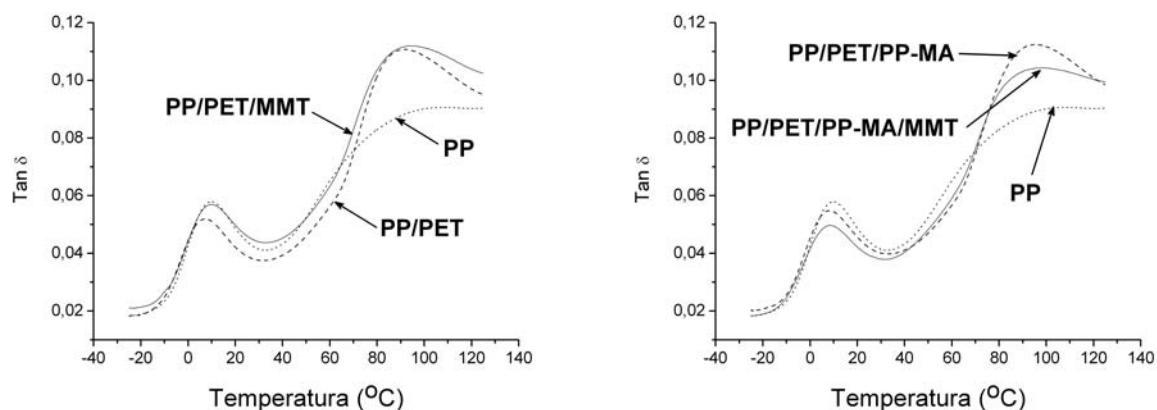


Figura 5.33: $\tan \delta$ versus temperatura para as blends PP/PET

Analisando as curvas de E'' versus T obtidas para as blends sem a adição de argila (com e sem PP-MA) podem ser observados dois picos, cujos valores máximos são iguais às transições vítreas características dos componentes puros. Por outro lado, a adição de MMT às blends resultou um pequeno deslocamento na T_g relacionada à fase PET, diminuindo de 80°C para 75°C, enquanto a transição relativa à fase PP permaneceu inalterada. De maneira geral, quando as blends e o PP são comparados, foi observado um aumento no valor de E'' em temperaturas superiores a 35°C. O ombro observado na curva E'' versus Temperatura (Figura 5.32c), em temperatura intermediária às T_g 's dos polímeros puros (em torno de 55°C), sugere que está ocorrendo uma interação entre as fases, o que deve estar associado à presença de PP-MA e MMT na interfase, conforme apresentado no item 5.2.1.2. Embora não tenha sido observada uma nova transição nas curvas de $\tan \delta$ (Figura 5.33), pode ser observado um decréscimo na amplitude dos picos correspondentes ao PP e ao PET com a incorporação de PP-MA e MMT.

5.2.1.5. Efeito da velocidade de extrusão

O aumento da velocidade de rotação da rosca na extrusora origina uma taxa de cisalhamento maior. Os resultados apresentados nos itens 5.2.1.1 até 5.2.1.4 referem-se a experimentos realizados utilizando uma velocidade de rotação igual a 50rpm.

Com o objetivo de avaliar a influência da velocidade de rotação na formação do nanocompósito foram realizados testes utilizando uma velocidade de 80rpm na extrusora. As análises por DRX mostraram que a morfologia da argila em ambos nanocompósitos (contendo ou não PP-MA) foi intercalada. A Figura 5.34 apresenta as imagens de MEV obtidas para os nanocompósitos preparados em 80rpm.

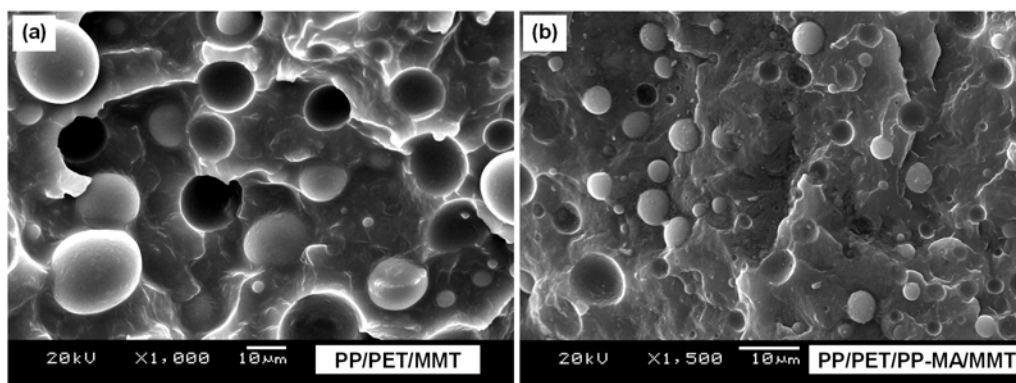


Figura 5.34: Morfologia dos domínios de PET em (a) PP/PET/MMT e (b) PP/PET/PP-MA/MMT preparados com velocidade de 80rpm na extrusora (corpos de prova obtidos por compressão a 260°C).

Uma distribuição bimodal dos tamanhos foi observada em ambos nanocompósitos, sendo que o conjunto de maior ocorrência de medidas, com até 80% dos dados, está entre 0 e 3,9µm (Figura 5.35). O PP/PET/PP-MA/MMT apresentou tamanhos médios de $1,5 \pm 1,0 \mu\text{m}$ (no intervalo entre 0 e 3,9µm) e de $5,0 \pm 0,7 \mu\text{m}$ (no intervalo entre 4,0 e 6,1µm), enquanto no PP/PET/MMT as médias foram maiores, iguais a $1,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$ e $5,4 \pm 1,0 \mu\text{m}$, respectivamente. O PP/PET/MMT apresentou uma dispersão maior dos valores e foram visualizados domínios com até 25µm de diâmetro nas imagens de MEV (dados não representados no histograma da Figura 5.35).

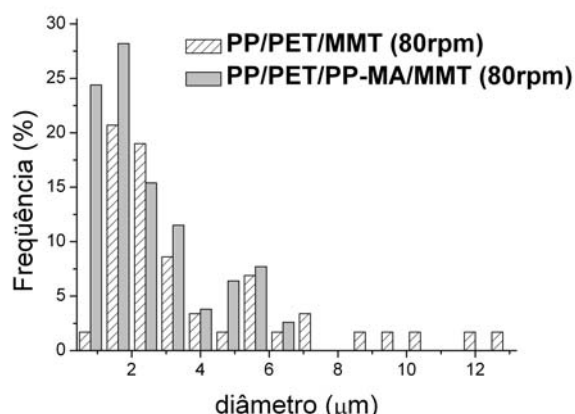


Figura 5.35: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET nos nanocompósitos PP/PET/MMT e PP/PET/PP-MA/MMT obtidos em 80rpm

A alteração na velocidade de extrusão resulta em variações tanto na taxa de deformação imposta ao material durante a mistura, quanto no tempo de residência do mesmo na extrusora. No PP/PET/PP-MA/MMT, os domínios esféricos pequenos apresentaram-se distribuídos homogeneamente na matriz de PP quando a velocidade de 80rpm foi utilizada. Esta morfologia é muito diferente daquela observada em 50rpm (Figura 5.27b, página 56), onde os domínios de PET estavam interligados em grande extensão. A coalescência dos domínios de PET não foi observada neste nanocompósito (80rpm) e a mudança na morfologia pode estar relacionada a maior taxa de cisalhamento originada durante a mistura, onde a dispersão do PET e uma distribuição mais eficiente pode ter sido favorecida. Quando comparada à mistura obtida em 50rpm, uma melhoria na adesão entre as fases PP e PET pode ser observada nessa amostra. Por outro lado, uma morfologia intercalada da argila foi observada quando a velocidade de 80rpm foi utilizada, enquanto que em 50rpm o difratograma havia indicado a destruição do

ordenamento cristalino da argila (item 5.2.1.2). Neste caso, embora tenha sido imposta uma taxa de cisalhamento maior durante a etapa de mistura, pode-se sugerir que, devido ao período de residência menor, não houve tempo suficiente para o material alcançar a morfologia esfoliada. Este resultado possibilita sugerir, ainda, que a difusão do polímero na galeria da argila consiste em uma etapa importante na esfoliação da argila no PP/PET/PP-MA/MMT.

A morfologia intercalada da argila e a mudança na morfologia dos domínios de PET no PP/PET/PP-MA/MMT podem ser os motivos para a diminuição nos valores de E' quando foi utilizado 80rpm (Figura 5.36b). Por outro lado, no PP/PET/MMT foram observados valores de E' maiores na amostra preparada em 80rpm (Figura 5.36a).

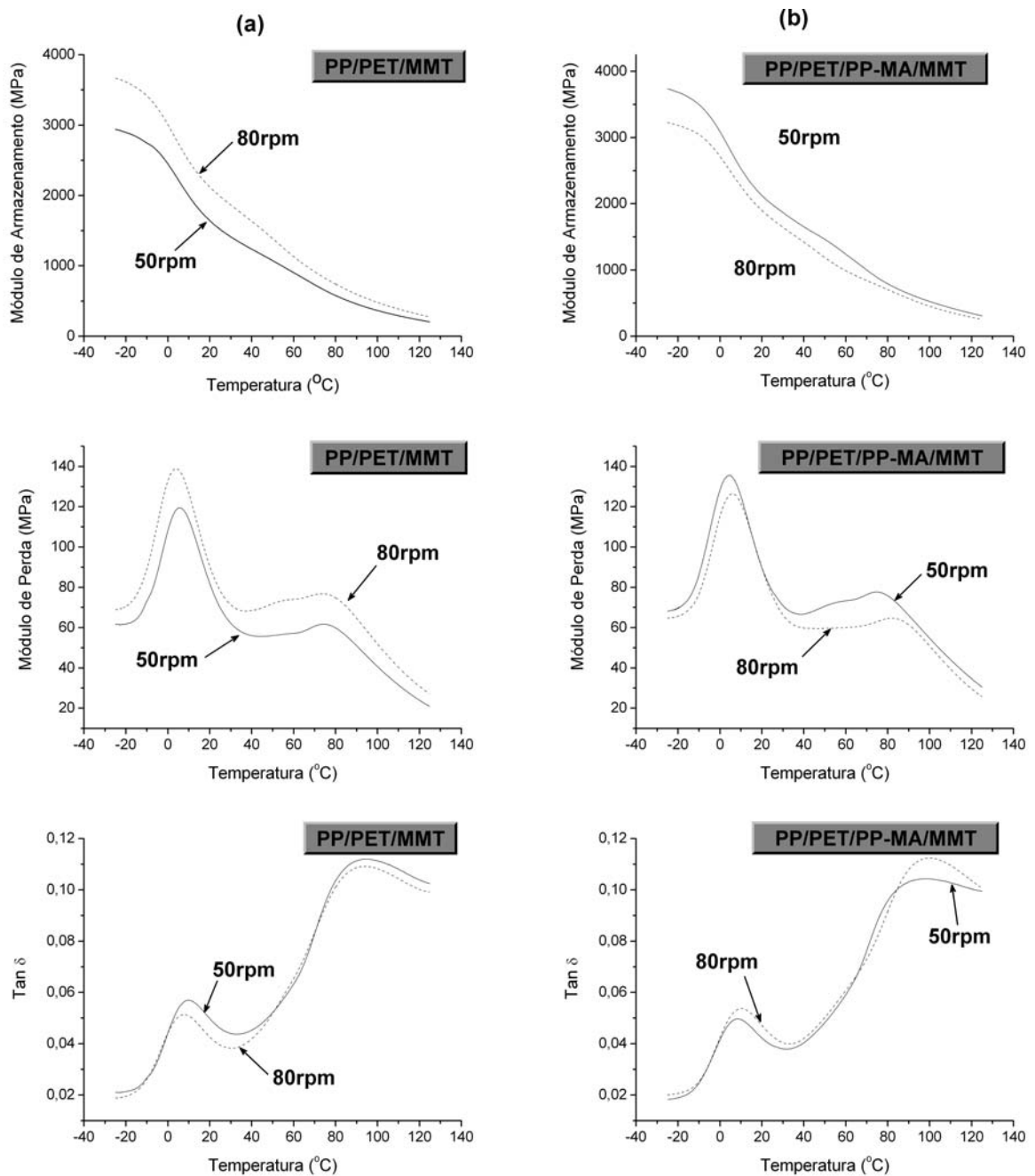


Figura 5.36: Comportamento mecânico-dinâmico (a) do PP/PET/MMT; (b) do PP/PET/PP-MA/MMT.

De maneira geral, a adição exclusiva de MMT ao PP/PET resulta em má dispersão e uma adesão fraca entre as fases. No entanto, as taxas de deformação superiores, originadas em velocidades maiores de extrusão, poderiam melhorar a dispersão do PET e da argila. Embora os domínios de PET apresentem uma distribuição ampla dos tamanhos, com diâmetros, em média, superiores àqueles observados para o PP/PET/MMT preparados em 50rpm ($4,1 \pm 3,6\mu\text{m}$, apresentado na Tabela 5.4), é possível observar uma população de domínios, no intervalo $0,5 \mu\text{m} < \text{diâmetros} < 4\mu\text{m}$, no qual estão localizadas as maiores freqüências (Figura 5.35). Assim, a quantidade significativa de domínios de menor dimensão e uma melhor dispersão da argila podem ser os motivos para o aumento do módulo de armazenamento neste caso. Além disso, também é possível visualizar um ombro na curva de módulo de perda versus temperatura (Figura 5.36a), em temperatura intermediária àquela esperada para as T_g 's do PP e do PET, sugerindo novamente a interação entre as fases (similar ao observado no item 5.2.1.4). Adicionalmente, uma pequena diminuição na amplitude dos picos correspondentes ao PP e ao PET também pode ser observada na curva de $\tan \delta$ versus temperatura.

5.2.1.6. Efeito da quantidade de PP-MA

Os nanocompósitos contendo 1% de PP-MA apresentaram uma dispersão melhor do PET e da argila, além de uma morfologia de fase mais homogênea, conforme apresentado nos itens 5.2.1.1 até 5.2.1.5. Alguns testes também foram realizados utilizando 5% de PP-MA com o objetivo de avaliar a influência da quantidade de compatibilizante na formação do nanocompósito. A análise por DRX mostrou que a morfologia da argila passou de esfoliada para intercalada com o aumento da quantidade de PP-MA, como pode ser visualizado na Figura 5.37.

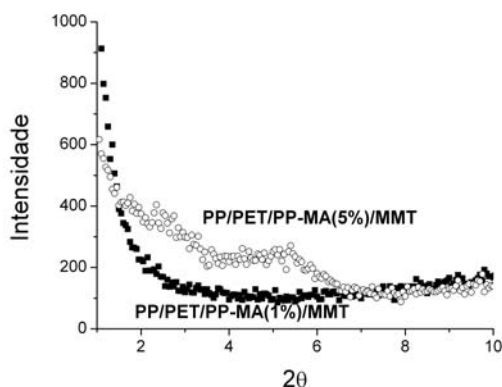


Figura 5.37: DRX para o PP/PET/PP-MA/MMT utilizando 1% e 5% de PP-MA.

A Figura 5.38 apresenta imagens de MET obtidas para o PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA, onde é possível visualizar uma interfase espessa entre o PP e o PET contendo partículas grandes de argila. Esta morfologia é diferente daquela observada para o nanocompósito contendo 1% de PP-MA, onde foram observadas principalmente folhas delaminadas na interface (Figura 5.26c). É razoável supor que a MMT tenha interações preferenciais com o PP-MA (quando comparado ao PP e ao PET) [104] e, quando este compatibilizante foi usado em quantidades maiores (5%), ele pode ter dificultado a difusão das moléculas de PP e de PET para o espaço intercamada, resultando em uma morfologia apenas intercalada.

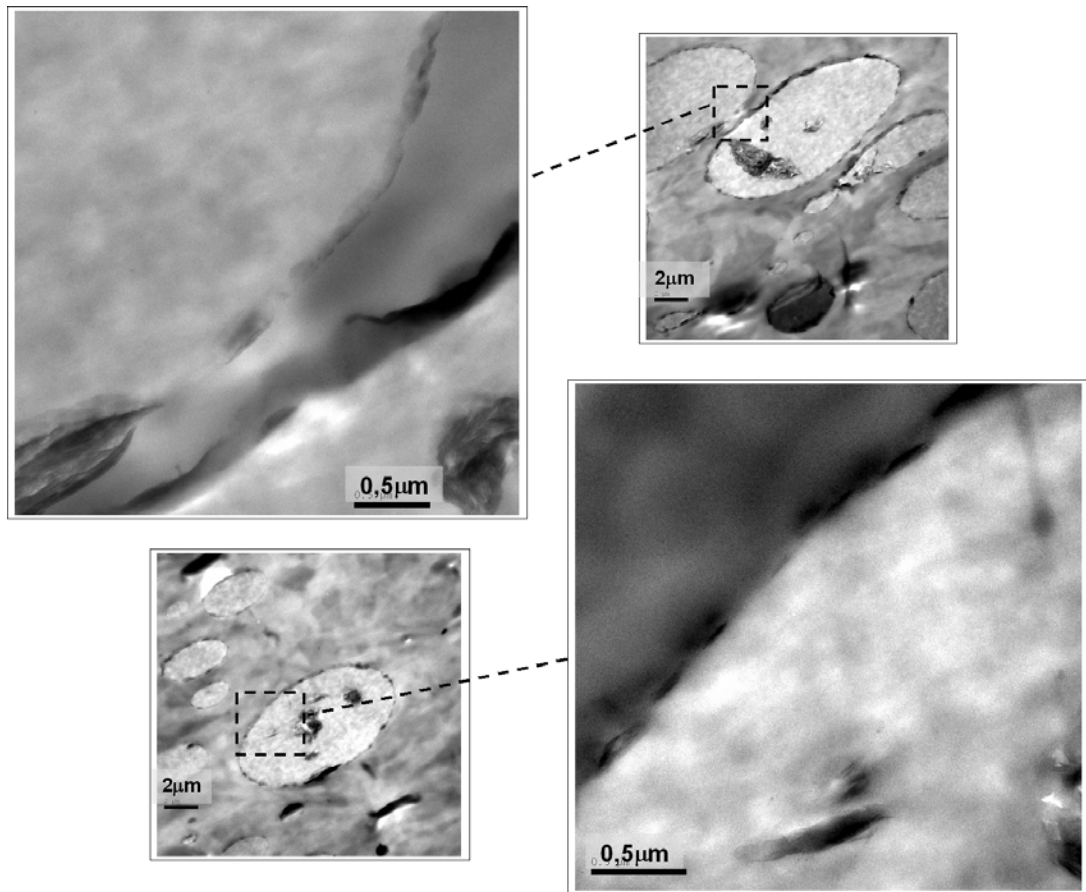


Figura 5.38: Imagens de MET do PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA.

Uma distribuição homogênea dos domínios de PET na matriz foi observada quando 5% de PP-MA foi utilizado, como pode ser visualizado na Figura 5.39. Comparando com as demais misturas PP/PET/PP-MA/MMT estudadas anteriormente (Figuras 5.27b, página 56 e 5.34b, página 62), quando o PP-MA foi utilizado em uma quantidade maior foi observada uma adesão melhor entre as fases PP e PET (Figura 5.39b).

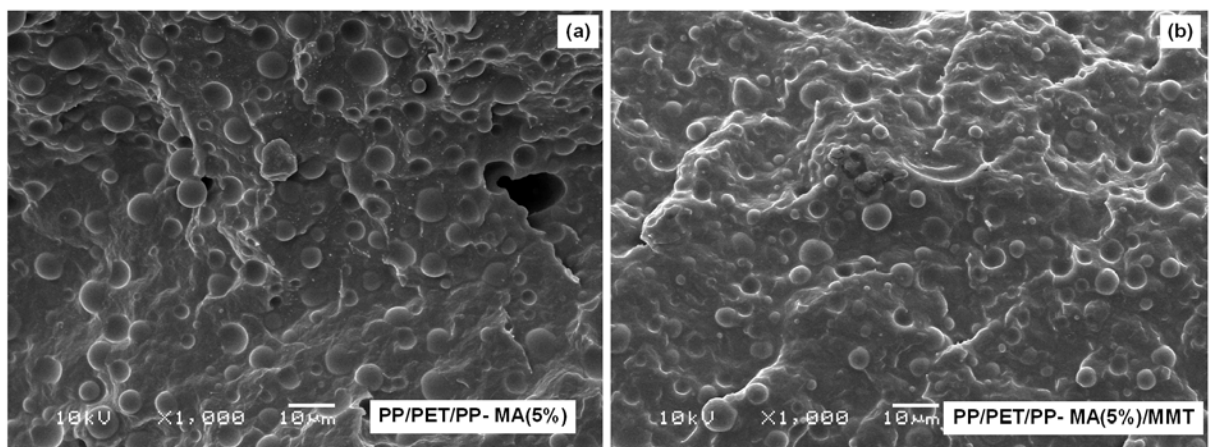


Figura 5.39: Morfologia dos domínios de PET em (a) PP/PET/PP-MA e (b) PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA (corpos de prova obtidos por compressão a 260°C).

O tamanho dos domínios diminuiu de $4,8 \pm 3,1\mu\text{m}$ no PP/PET/PP-MA para $3,1 \pm 2,3\mu\text{m}$ no PP/PET/PP-MA/MMT. Este comportamento em função da presença de MMT é similar ao observado na outra etapa deste estudo (item 5.2.1.2). Por outro lado, diferentemente do observado para as blendas

contendo 1% de PP-MA (Figuras 5.24a, página 54 e 5.35, página 62) ocorreu uma distribuição ampla do tamanho dos domínios, na presença ou não de MMT, como pode ser visualizado na Figura 5.40. Além disso, o uso de uma quantidade maior de compatibilizante resultou em diâmetros, em média, maiores (itens 5.2.1.1 e 5.2.1.5).

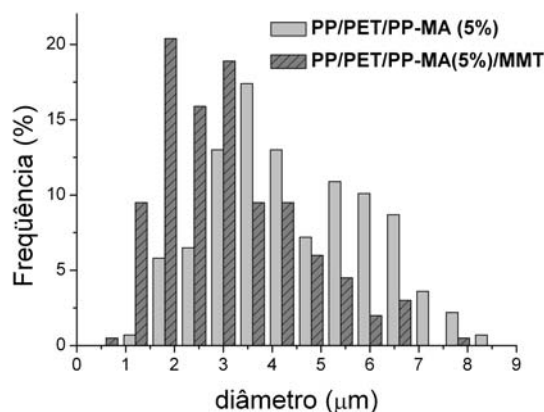


Figura 5.40: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET na blenda PP/PET/PP-MA e PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA

A Figura 5.41 apresenta o comportamento mecânico dinâmico para o PP/PET/PP-MA e o PP/PET/PP-MA/MMT contendo 1% e 5% de PP-MA. O uso de uma quantidade maior de PP-MA na blenda PP/PET/PP-MA não resultou na modificação do módulo de armazenamento, exceto em temperaturas superiores a 70°C, onde foi observada uma queda grande no seu valor, na região associada à T_g da fase PET (Figura 5.41a). Por outro lado, no nanocompósito PP/PET/PP-MA/MMT foi observada a diminuição no valor de E' , em todo o intervalo de temperatura estudado (Figura 5.41b), o que poderia ser associado a um efeito plastificante do PP-MA.

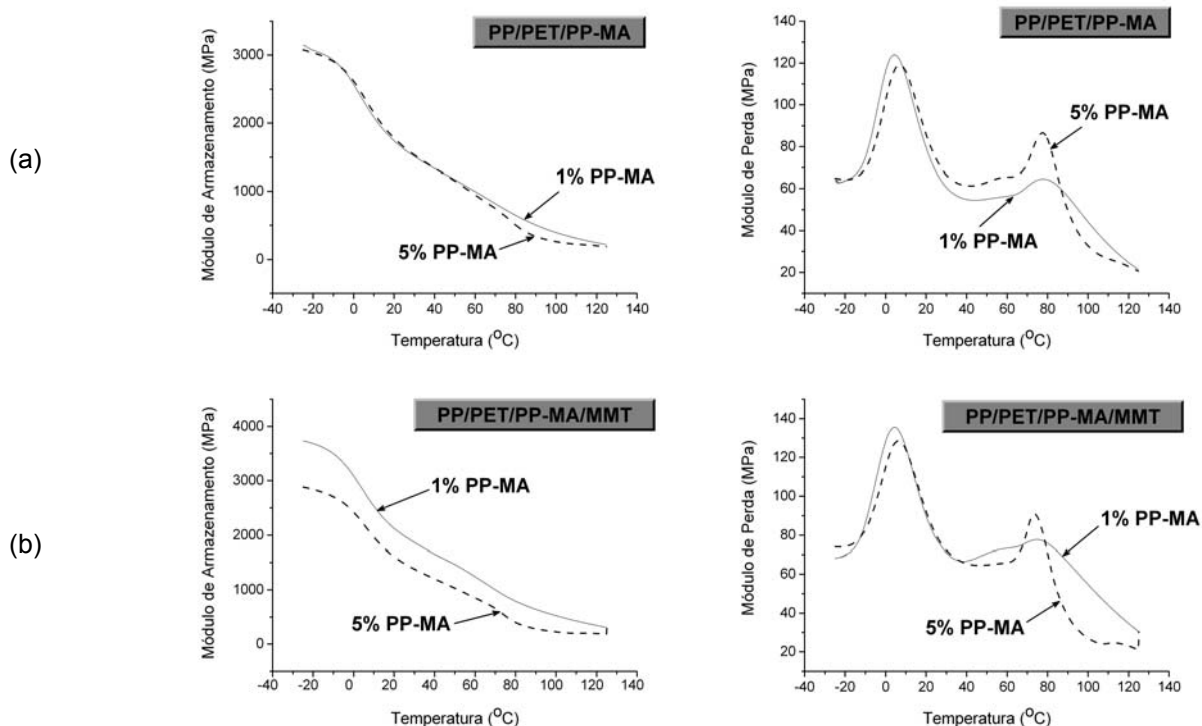


Figura 5.41: Comportamento mecânico dinâmico (a) do PP/PET/PP-MA; (b) do PP/PET/PP-MA/MMT; comparativo entre 1% e 5% de PP-MA

Nas curvas de E'' versus temperatura, um pico bem definido em temperaturas mais altas pode ser observado para ambas blendas com 5% de PP-MA (com e sem MMT), enquanto picos alargados e de menor intensidade haviam sido observado nesta mesma região nas amostras contendo 1% desse compatibilizante (item 5.2.1.4). Os máximos dos picos obtidos destas curvas ocorrem em 78°C no PP/PET/PP-MA e 74°C no PP/PET/PP-MA/MMT e são referentes à T_g da fase PET. A T_g referente à fase PP permaneceu praticamente inalterada (7°C).

Na blenda PP/PET/PP-MA foi observado novamente a presença de um ombro, em temperatura intermediária àquela esperada para as T_g 's do PP e do PET, sugerindo a interação entre as fases. As curvas de $\tan \delta$ versus temperatura estão apresentadas na Figura 5.42 e uma transição na temperatura de 113°C pode ser visualizada em ambas blendas, a qual está associada à cristalização a frio do PET [149, 180].

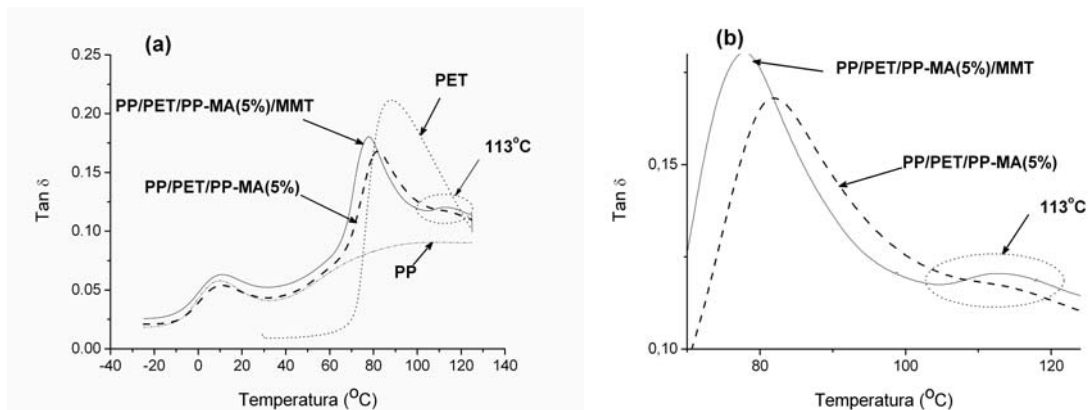


Figura 5.42: $\tan \delta$ versus temperatura para as blendas PP/PET/PP-MA e PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA. (a) todo o intervalo de temperatura analisado; (b) de 70°C a 125°C (no detalhe a transição em 113°C)

No PP/PET/PP-MA, a transição é visualizada como um ombro, sendo um pico mais evidente na blenda que contém MMT. A Figura 5.42 possibilita uma visualização mais clara do deslocamento da T_g do PET quando a MMT está presente.

Nas curvas de E'' versus temperatura, um pico bem definido em temperaturas mais altas pode ser observado para ambas blendas com 5% de PP-MA (com e sem MMT), enquanto picos alargados e de menor intensidade haviam sido observado nesta mesma região nas amostras contendo 1% desse compatibilizante (item 5.2.1.4). Os máximos dos picos obtidos destas curvas ocorrem em 78°C no PP/PET/PP-MA e 74°C no PP/PET/PP-MA/MMT e são referentes à T_g da fase PET. A T_g referente à fase PP permaneceu praticamente inalterada (7°C).

Na blenda PP/PET/PP-MA foi observado novamente a presença de um ombro, em temperatura intermediária àquela esperada para as T_g 's do PP e do PET, sugerindo a interação entre as fases. As curvas de $\tan \delta$ versus temperatura estão apresentadas na Figura 5.42 e uma transição na temperatura de 113°C pode ser visualizada em ambas blendas, a qual está associada à cristalização a frio do PET [149, 180].

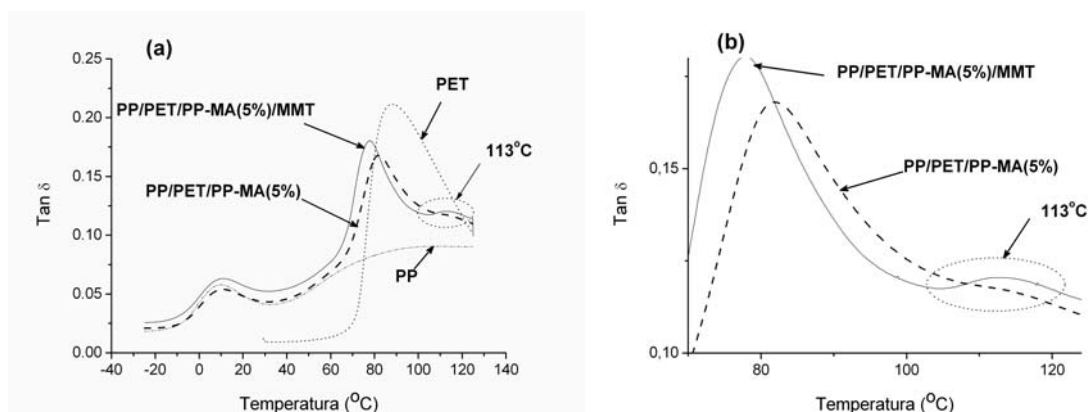


Figura 5.42: $\tan \delta$ versus temperatura para as blendas PP/PET/PP-MA e PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA. (a) todo o intervalo de temperatura analisado; (b) de 70°C a 125°C (no detalhe a transição em 113°C)

No PP/PET/PP-MA, a transição é visualizada como um ombro, sendo um pico mais evidente na blenda que contém MMT. A Figura 5.42 possibilita uma visualização mais clara do deslocamento da T_g do PET quando a MMT está presente.

5.2.2. *Corpos de Prova Injetados a 200°C*

As características dos produtos plásticos são influenciadas por diversos fatores, entre eles, o método de fabricação. Existem diversos métodos de fabricação (compressão, extrusão, injeção, sopro, termoformagem, entre outros), os quais impõem tensões diferenciadas ao material, provocando a deformação e a orientação do mesmo e, por conseqüência, resultando em características diferentes dependendo do método escolhido. No item 5.2.1, a morfologia e as propriedades das blendas foram avaliadas em corpos de prova obtidos por compressão a 260°C . Nesta etapa do estudo, novas misturas contendo PP, PET e MMT foram preparadas em extrusora e, posteriormente, submetidas ao processo de injeção. A Tabela 5.6 apresenta a composição das blendas estudadas. Os corpos de prova foram injetados a 200°C e submetidos às análises em DRX, MET e MEV. O efeito da adição de MMT e PP-MA nas propriedades de tração e de impacto foi avaliado.

Tabela 5.6 – Propriedades de tração e de impacto das blendas PP/PET (injeção a 200°C).

	Composição (wt %)				Tamanho dos domínios de PET (μm) ^(a)	Tensão no escoamento (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto (J/m)
	PP	PET	PP-MA	MMT						
PP/PET	70	30	-	-	2,1 ± 1,0	24,5 ± 0,2	734 ± 52	19,9 ± 0,5	24,9 ± 1,3	195 ± 14
PP/PET/MMT	70	28	-	2	2,5 ± 1,2	23,2 ± 0,3	675 ± 33	19,0 ± 1,0	21,1 ± 1,7	183 ± 15
PP/PET/PP-MA	69	30	1	-	1,5 ± 0,7	25,8 ± 0,2	650 ± 67	20,1 ± 0,3	33,2 ± 3,7	190 ± 23
PP/PET/PP-MA/MMT	69	28	1	2	1,9 ± 1,0	25,7 ± 0,3	785 ± 47	20,3 ± 1,2	48,8 ± 7,3	209 ± 15
PP/PET/PP-MA ^(b)	69	30	1	-	1,8 ± 0,8	26,9 ± 0,3	932 ± 22	21,7 ± 0,5	26,9 ± 1,4	244 ± 16
PP/PET/PP-MA/MMT ^(b)	69	29,4	1	0,6	1,6 ± 0,9	25,1 ± 0,1	810 ± 54	21,4 ± 0,2	19,2 ± 1,0	209 ± 17

^(a) medidas feitas na região central em corpos de prova injetados

^(b) maior estiramento durante a preparação da blenda

5.2.2.1. Morfologia da argila

A distância entre as camadas da argila aumentou de 19,2Å ($2\theta = 4,60^\circ$) na MMT para 34,6Å ($2\theta = 2,55^\circ$) nos nanocompósitos pela intercalação do polímero, como pode ser visualizado na Figura 5.43.

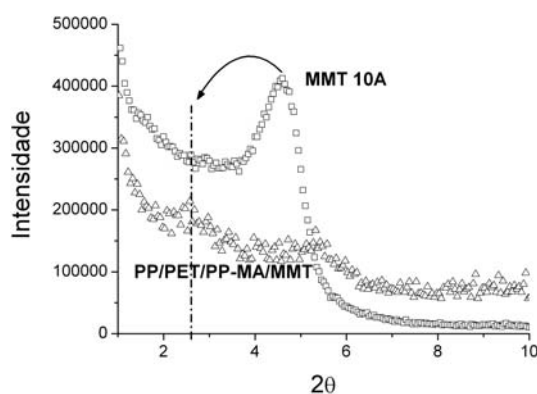


Figura 5.43: DRX comparativo entre MMT e PP/PET/PP-MA/argila

A Figura 5.44 apresenta as imagens de MET obtidas para os nanocompósitos, sendo que partículas de tamanhos diversos podem ser visualizadas. Os nanocompósitos de PP/PET apresentaram morfologia intercalada e parcialmente esfoliada. Embora camadas individuais possam ser visualizadas, folhas planas de argila são difíceis de observar nos domínios de PET e a maioria delas parece estar situada na interfase. Quando o PP-MA foi usado (Figura 5.44b), as partículas de argila foram menores do que no PP/PET/MMT (Figura 5.44a). Similar ao observado no item 5.2.1.2, em ambos nanocompósitos (PP/PET/MMT e PP/PET/PP-MA/MMT), as partículas de argila estão preferencialmente localizadas na interfase PP/PET e na fase PET (Figura 5.44c).

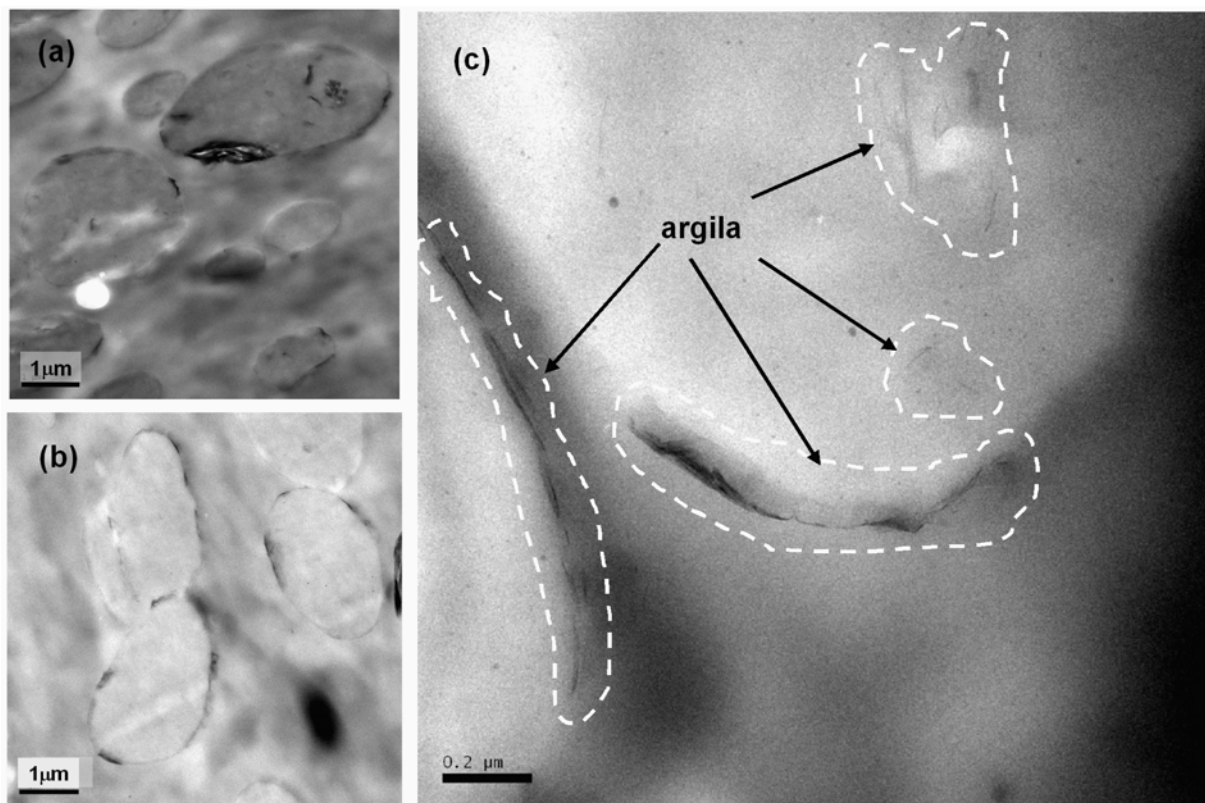


Figura 5.44: MET de (a) PP/PET/argila e (b) PP/PET/PP-MA/argila. (c) partículas de argila situadas na interfase e nos domínios de PET.

Assim, a argila é capaz de segregar em áreas onde o PET e o PP-MA estão localizados por ser mais compatível com polímeros contendo grupos polares.

5.2.2.2. Morfologia da Fase PET

Similar ao apresentado no item 5.2.1, um estudo comparativo das morfologias de fase das blendas foi realizado utilizando MEV. Os corpos de prova foram analisados nas direções perpendicular (transversal) e paralela (longitudinal) ao fluxo de injeção. As partículas de PET apresentaram forma irregular nos corpos de prova injetados. Além de formas esféricas, foi observada a existência de domínios alongados e na forma de fibras, como pode ser visualizado na Figura 5.45.

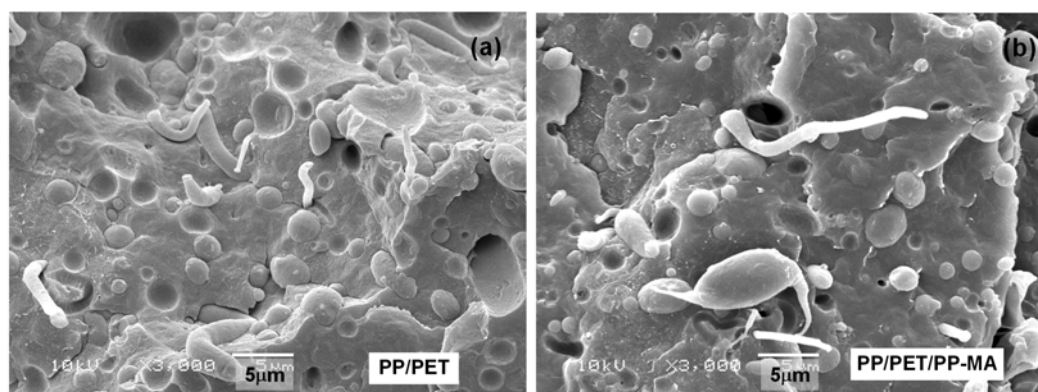


Figura 5.45: Fratura transversal ao fluxo de injeção (a) no PP/PET; e (b) no PP/PET/PP-MA;

Adicionalmente, durante o processo de fratura, vários domínios foram removidos de suas posições, sendo que orifícios profundos foram visualizados na direção transversal (Figura 5.46a). Além disso, fibras alinhadas com o fluxo também foram observadas (Figura 5.45b e 5.46b). A formação de microfibrilas em blendas de polímeros imiscíveis tem sido relatada [181]. De forma geral, a fibrilação pode ocorrer quando é utilizada uma temperatura intermediária as temperaturas de fusão dos polímeros. Tendo em vista que a injeção das blendas foi realizada na temperatura de 200°C, na qual apenas o PP estava fundido e que, além disso, a temperatura utilizada era maior que a T_g do PET, há a possibilidade de que os domínios de PET tenham sofrido deformação e originado as microfibrilas.

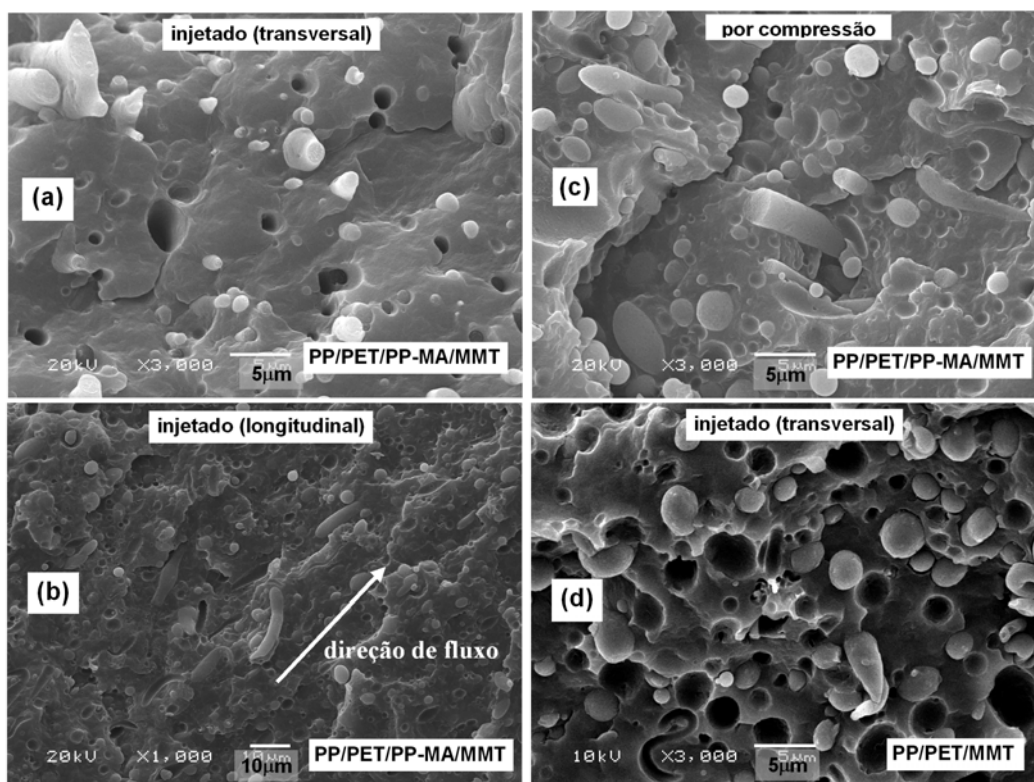


Figura 5.46: Morfologia dos domínios de PET (a) fratura transversal ao fluxo de injeção em PP/PET/PP-MA/MMT; (b) fratura longitudinal ao fluxo de injeção em PP/PET/PP-MA/MMT; e (c) fratura em corpo de prova obtido por compressão a 200°C em PP/PET/PP-MA/MMT; (d) fratura transversal ao fluxo de injeção em PP/PET/MMT. Amostras contendo 2% em peso de MMT.

O diâmetro médio dos domínios de PET foi determinado na direção transversal ao fluxo de injeção. Os diâmetros maiores foram observados quando a argila estava presente (Tabela 5.6 e Figura 5.47), exceto na amostra submetida a um maior estiramento que será abordada no item 5.2.2.3.

Os domínios de PET foram menores nas blendas que contém o PP-MA. O tamanho médio de partícula diminuiu de 2,5µm no PP/PET/MMT para 1,9µm no PP/PET/PP-MA/MMT. No PP/PET/MMT, uma adesão interfacial fraca entre o PP e o PET foi observada (Figura 5.46d) e esta característica é similar àquela observada na etapa anterior desse estudo (item 5.2.1.2). No entanto, uma boa interação entre as fases PP e PET pode ser observada nas imagens de MEV do PP/PET/PP-MA/MMT (Figuras 5.46a e 5.46b), promovida pela presença do PP-MA. Adicionalmente, a distribuição dos domínios de PET tornou-se mais estreita quando foi usado o PP-MA (Figura 5.47b).

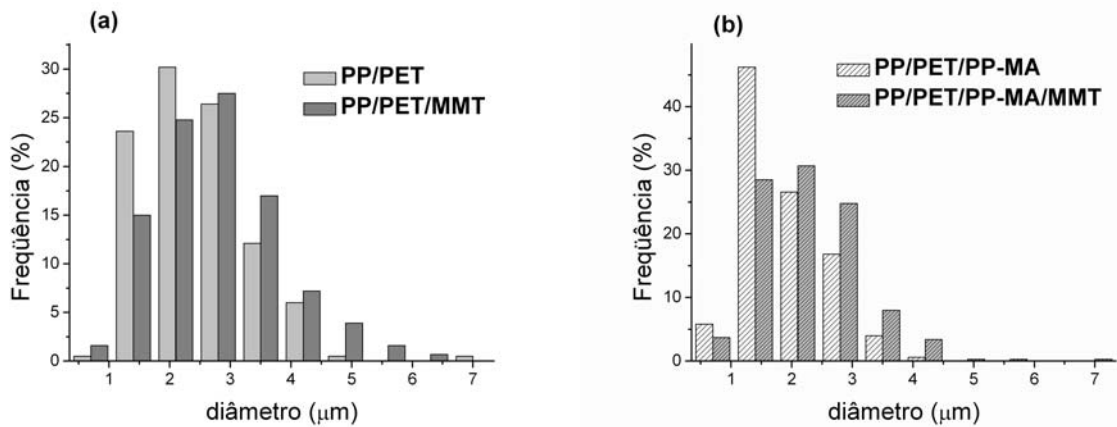


Figura 5.47: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET (a) PP/PET e PP/PET/MMT e (b) PP/PET/PP-MA e PP/PET/PP-MA/MMT (na direção transversal ao fluxo de injeção e medidos na região central).

A origem da morfologia do PET foi investigada comparando corpos de prova obtidos por compressão e por injeção. Tendo em vista que apenas o PP funde a 200°C, a moldagem por compressão foi realizada a esta temperatura de forma a manter a morfologia do PET originada na preparação da blenda. Os resultados indicaram que os domínios alongados e as fibras foram originados na etapa de extrusão (Figura 5.46c). Diâmetros médios iguais a $2.8 \pm 1.4 \mu\text{m}$ e $2.4 \pm 0.8 \mu\text{m}$ foram determinados para os domínios de PET (por compressão a 200°C) no PP/PET/PP-MA e no PP/PET/PP-MA/MMT (2%MMT), respectivamente. O tamanho médio dos domínios diminuiu com a adição de argila e este comportamento foi similar ao apresentado no item 5.2.1.2. Na fratura transversal dos corpos de prova injetados, duas regiões podem ser avaliadas separadamente, a camada externa e a região central (núcleo). No PP/PET/PP-MA, o diâmetro dos domínios de PET foi de $1,5 \pm 0,7\mu\text{m}$ no núcleo (Tabela 5.6), enquanto no PP/PET/PP-MA/MMT foram observados diâmetros iguais a $1,9 \pm 1,0\mu\text{m}$ no núcleo e $1,5 \pm 0,8\mu\text{m}$ na camada externa. No processo de injeção, além da orientação dos domínios de PET com a direção de fluxo, ocorreu uma diminuição nos seus diâmetros, provavelmente devido ao estiramento dos domínios de PET durante a moldagem (Figura 5.48). Este resultado reforça a idéia, apresentada anteriormente, de que microfibrilas de PET também podem ter sido formadas durante o processo de injeção.

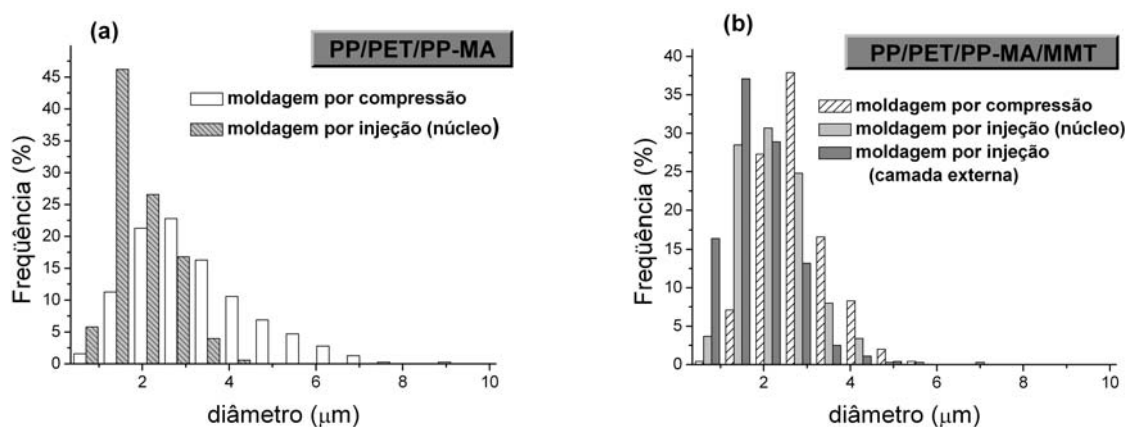


Figura 5.48: Distribuição dos domínios de PET em corpos de prova injetados e moldados por compressão. (a) PP/PET/PP-MA; e (b) PP/PET/PP-MA/MMT

A diminuição dos diâmetros foi maior na camada externa (Figura 5.48b) e este comportamento era esperado, uma vez que a deformação do polímero é maior próximo às paredes do molde, durante o preenchimento da cavidade. Interessantemente, os domínios de PET no PP/PET/PP-MA foram mais suscetíveis a deformação do que no PP/PET/PP-MA/MMT, resultando em diâmetros menores após o processo de injeção.

5.2.2.3. Estiramento durante a formação da blenda

No item 5.2.2.2 foi apresentado que os domínios alongados e fibras de PET se originam, em primeira instância, na etapa de preparação da blenda. Ao sair da extrusora, o filamento é puxado, o que resulta no estiramento do extrudado e, por conseqüência, na deformação em escala microscópica do PP e do PET. Testes foram realizados utilizando uma maior velocidade de puxamento durante a etapa de preparação da blenda (Tabela 5.6, duas últimas entradas). Além disso, uma quantidade menor de MMT foi utilizada nestes experimentos (2% em relação ao teor de PET).

A Figura 5.49 apresenta as imagens de MEV obtidas para o PP/PET/PP-MA (69:30:1) e o PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6), após o processo de injeção. Em ambas blendas é possível visualizar a existência de fibras longas de PET, sendo que um maior número pode ser visualizado no PP/PET/PP-MA.

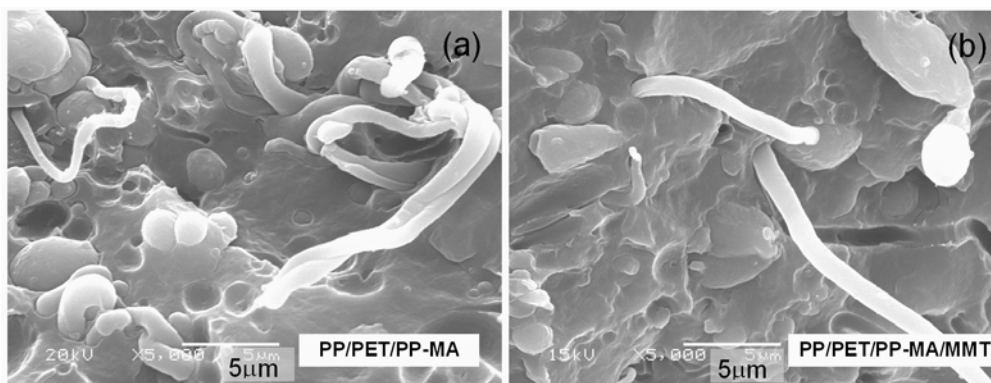


Figura 5.49: Morfologia dos domínios de PET observadas na fratura longitudinal ao fluxo de injeção (a) PP/PET/PP-MA e (b) PP/PET/PP-MA/MMT (0,6% MMT).

Os diâmetros médios determinados na região central (fratura transversal) foram de $1,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$ no PP/PET/PP-MA e de $1,6 \pm 0,9 \mu\text{m}$ no PP/PET/PP-MA/MMT (Tabela 5.6). O histograma da Figura 5.50a mostra a distribuição dos domínios nos corpos de prova injetados.

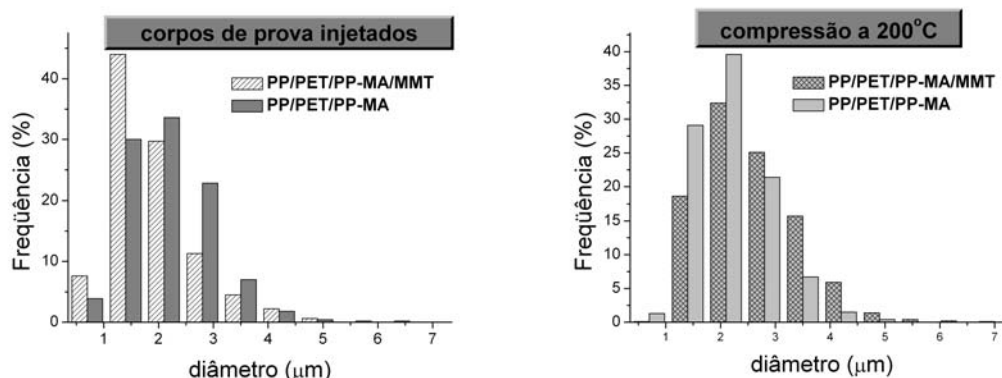


Figura 5.50: Distribuição dos domínios de PET nas blendas obtidas sob maior estiramento (a) corpos de prova injetados; (b) corpos de prova moldados por compressão a 200°C

Similar ao estudo realizado no item 5.2.2.2, os diâmetros médios dos domínios de PET também foram determinados nos corpos de prova obtidos por compressão a 200°C, sendo iguais a $1,8 \pm 0,7 \mu\text{m}$ no PP/PET/PP-MA e $2,2 \pm 0,9 \mu\text{m}$ no PP/PET/PP-MA/MMT. Oposto ao que foi observado anteriormente, em média, os domínios foram menores no PP/PET/PP-MA após compressão a 200°C. O histograma na Figura 5.50b apresenta a distribuição dos domínios nos corpos de prova obtidos por compressão a 200°C. Dois motivos podem ser assinalados para explicar a tendência diferente observada. Em primeiro lugar, a dispersão do PET ocorre durante o processo de mistura no interior da extrusora. Tendo em vista que uma menor quantidade de argila foi utilizada, sua influência na redução do tamanho dos domínios também foi menor. Além disso, como foi visto no item 5.2.2.2, o PET na presença da argila foi menos suscetível a deformação. Assim, além de apresentar um tamanho maior ao sair da extrusora, o estiramento alcançado pelo puxador foi menor, o que resultaria em diâmetros maiores no PP/PET/PP-MA/MMT moldado por compressão a 200°C. Cabe ressaltar que, nessa blenda, após o processo de injeção foi observada uma diminuição do tamanho médio dos domínios, resultante das elevadas tensões que esse processo impõe (Figura 5.51b).

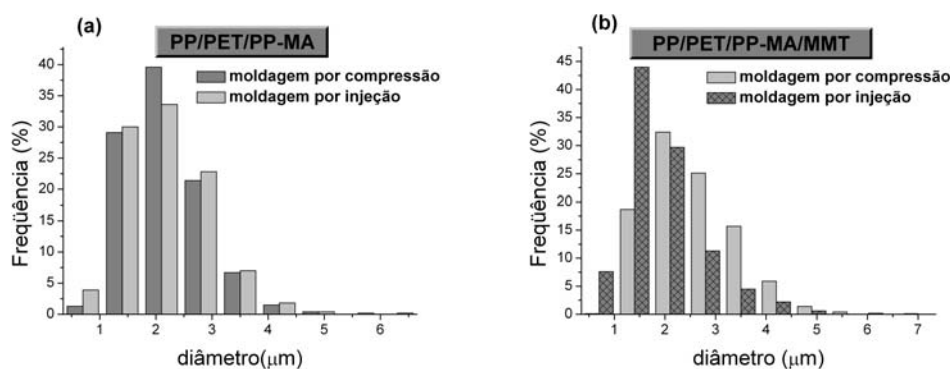


Figura 5.51: Distribuição dos domínios de PET em corpos de prova injetados e moldados por compressão a 200°C: (a) PP/PET/PP-MA (69:30:1); (b) PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6)

Por outro lado, no PP/PET/PP-MA não foi observado um estiramento adicional durante o processo de injeção, sendo que os diâmetros médios antes e após esse processo foram de cerca de $1,8\mu\text{m}$ (Figura 5.51a). A Figura 5.52 apresenta as imagens de MEV das blendas preparadas sob maior estiramento e moldadas por compressão a 200°C.

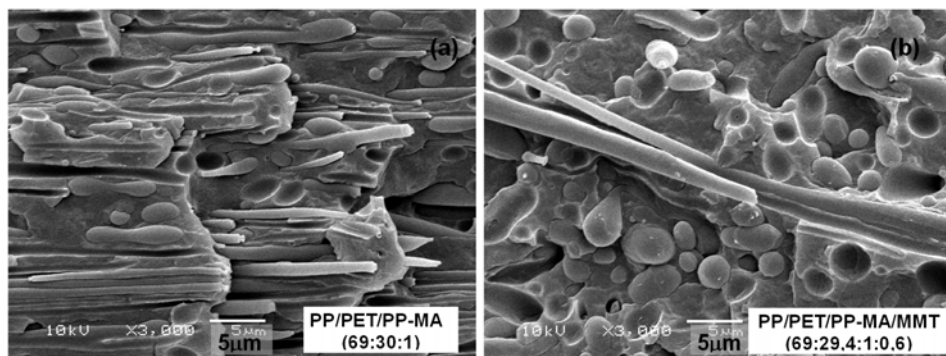


Figura 5.52: Morfologia dos domínios de PET das blendas preparadas sob maior estiramento e moldadas por compressão a 200°C (a) no PP/PET/PP-MA (69:30:1) e (b) no PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6)

Na Figura 5.52a é possível visualizar um grande número de estruturas fibrilares longas no PP/PET/PP-MA, sendo razoável supor que um estiramento adicional dessas estruturas durante o processo de injeção seria difícil (ou pouco provável). Por outro lado, no PP/PET/PP-MA/MMT é possível visualizar diversos domínios (esféricos ou alongados) que poderiam sofrer uma deformação adicional,

diminuindo seus diâmetros, embora também possam ser visualizadas estruturas fibrilares longas (Figura 5.52b). As estruturas fibrilares longas no PP/PET/PP-MA foram originadas na etapa de preparação da blenda e elas são o resultado da deformação dos domínios de PET submetidos a um maior estiramento na saída da extrusora, similar ao comentado no item 5.2.2.2. As morfologias observadas são semelhantes àquela obtida para compósitos reforçados microfibrilares [181].

5.2.2.4. Propriedades de Tração e de Impacto

O comportamento sob tração observado para as blends pode ser visualizado nas curvas de tensão versus deformação, apresentadas na Figura 5.53. As blends PP/PET e PP/PET/MMT apresentaram os menores valores de propriedades. Uma diminuição simultânea do módulo de Young, tensão no escoamento e alongamento na ruptura foi observada com adição de MMT ao PP/PET (Tabela 5.6 e Figura 5.53). Uma menor resistência ao impacto também foi observada para este nanocompósito, conforme mostrado na Tabela 5.6. Como pode ser visto na Figura 5.46d (página 70), no PP/PET/MMT há uma adesão interfacial fraca entre as fases PP e PET, o que pode originar propriedades mecânicas menores. Além disso, quando a argila é usada, a redução nas propriedades mecânicas também pode ser atribuída à presença de partículas grandes de MMT e a uma dispersão ruim das mesmas (Figura 5.44a, página 69). Tem sido publicado que as argilas tem um efeito compatibilizante em blends de polímeros imiscíveis [23, 120 –123, 179], mas nas blends de PP/PET estudadas o uso exclusivo da mesma não foi suficiente para compatibilizar as fases poliméricas. Este comportamento também foi observado no estudo apresentado no item 5.2.1.2.

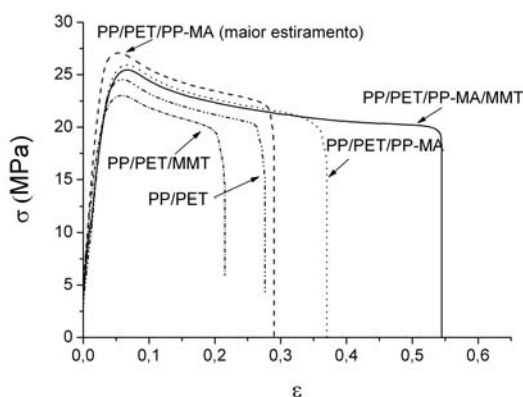


Figura 5.53: Comportamento das blends PP/PET sob tração.

A resistência à tração foi similar em todas as blends estudadas, conforme pode ser visto na Tabela 5.6, exceto nas amostras submetidas a um maior estiramento (que será discutida ao final deste item). Por outro lado, uma melhoria da tensão no escoamento e do alongamento na ruptura foi observada no PP/PET/PP-MA, quando comparado com o PP/PET, resultando aumentos de 5% e 33%, respectivamente. O PP-MA como esperado, teve um papel compatibilizante e resultou uma morfologia mais homogênea que, por conseqüência, originou melhores propriedades de tração. Melhoramentos similares foram observados para o PP/PET/PP-MA/MMT. No entanto, o aumento do alongamento na ruptura foi maior (cerca de 96%) quando a MMT foi usada. Além disso, este nanocompósito também apresentou um módulo de Young maior (cerca de 785MPa). Adicionalmente, a resistência ao impacto foi similar no PP/PET/PP-MA e no PP/PET/PP-MA/MMT (Tabela 5.6, blends 3 e 4).

Nos corpos de prova injetados contendo PP-MA, a morfologia do PET foi mais fina no PP/PET/PP-MA do que no PP/PET/PP-MA/MMT. Tendo por base esta morfologia, seria esperado que as propriedades mecânicas fossem maiores no PP/PET/PP-MA. Contudo, as propriedades foram similares em ambos sistemas, exceto a elongação na ruptura. Como visto anteriormente (item 5.2.2.2 e Figura 5.48, página 71), os domínios de PET foram mais suscetíveis à deformação no PP/PET/PP-MA durante a moldagem por injeção. Nos nanocompósitos, dependendo da afinidade da argila por um componente do sistema multicomponente, as propriedades do polímero mais compatível são melhoradas e é esperada uma maior resistência desta fase. Como apresentado no item 5.2.2.1 e na Figura 5.44c (página 69), a argila está preferencialmente situada na interfase PP/PET e na fase PET, o que modifica a deformabilidade dos domínios de PET. Este comportamento poderia explicar o fato do PP/PET/PP-MA/MMT apresentar propriedades similares ao PP/PET/PP-MA apesar de sua morfologia mais grosseira. Embora as propriedades de tração sejam similares, o alongamento na ruptura foi maior quando a argila foi usada, indicando um aumento na tenacidade. Em blendas poliméricas, propriedades de elevada deformação, tal como o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto são sensíveis ao estado da interfase. Com a adição de PP-MA e MMT foi observado um aumento na ductilidade da blenda, o que deve estar relacionado a uma melhoria na adesão entre as fases PP e PET. Assim, quando PP, PET, PP-MA e MMT estão simultaneamente presentes, eles podem constituir uma interfase, que poderia atuar como um compatibilizante melhor, aumentando a transferência de tensão entre estas fases.

Tensão no escoamento e resistência à tração maior foi observada no PP/PET/PP-MA, quando um estiramento maior foi aplicado na etapa de preparação da blenda (Tabela 5.6, blenda 6). Conforme exposto no item 5.2.2.3, o PP/PET/PP-MA apresenta uma morfologia contendo fibras longas que foram originadas na etapa de preparação da blenda, o que deve conferir ao material uma resistência mecânica maior. Esta morfologia também pode explicar os aumentos observados no módulo de Young e na resistência ao impacto nesta blenda. Cabe ressaltar que, entre os sistemas estudados, estes foram os maiores valores encontrados. No PP/PET/PP-MA submetido a um estiramento maior foi observada também a diminuição do alongamento na ruptura (Tabela 5.6). O comportamento mecânico observado está de acordo com aquele relatado para outros materiais reforçados, onde é esperado um melhoramento nas propriedades mecânicas como resultado de uma orientação, mas em contrapartida, normalmente ocorre uma diminuição da deformação total.

As propriedades de tração e de impacto do PP/PET/PP-MA/MMT contendo 0,6% de MMT foram similares às aquelas observadas para o nanocompósito contendo 2% de MMT, exceto o alongamento na ruptura (Tabela 5.6). Nas blendas preparadas sob menor estiramento, a presença da argila resultou nos aumentos do módulo de Young e do alongamento na ruptura. Por outro lado, no nanocompósito preparado sob maior estiramento, uma quantidade menor de argila foi utilizada, sendo que os ganhos com o estiramento devem ter compensado as perdas pela diminuição da quantidade de argila. Além disso, a diminuição do alongamento na ruptura nesse nanocompósito também pode estar relacionada à presença de fibras mais longas e de domínios de PET com menor diâmetro, provenientes dos estiramentos ocorridos durante a preparação da blenda e a injeção, conforme mostrado no item 5.2.2.3. Logo, nas blendas obtidas sob estiramento maior, a diminuição das propriedades pela adição da MMT deve estar relacionada ao número menor e comprimento menor das fibras presentes nesse nanocompósito.

5.2.3. Influência do método de preparação

Tendo em vista, por exemplo, que a morfologia passou de esfoliada para intercalada quando um tempo menor de residência foi aplicado ao material na extrusora, foi proposto no item 5.2.1.5 que a difusão do polímero na galeria consiste em uma etapa importante na intercalação/esfoliação da argila no PP/PET/PP-MA/MMT. Outros fatores também podem influenciar a morfologia do nanocompósito/blenda e, por consequência, suas propriedades finais, podendo-se citar o tipo de processamento, a seqüência de adição dos componentes e a temperatura utilizada na manufatura do produto (corpo de prova).

No desenvolvimento das composições, os componentes das blendas foram colocados simultaneamente na extrusora e as blendas foram preparadas utilizando a temperatura de 260°C, na qual ambos polímeros, PP e PET estavam fundidos. No item 5.2.1, os corpos de prova foram obtidos pela compressão dos grãos, provenientes da extrusora, utilizando uma temperatura de 260°C. No item 5.2.2, os corpos de prova foram obtidos pela injeção dos grãos utilizando uma temperatura de 200°C. Nesta etapa do estudo serão considerados na discussão a forma de obtenção dos corpos de prova e o método de preparação da blenda.

5.2.3.1. Método de preparação do corpo de prova: estudo por DRX

Neste estudo, o nanocompósito avaliado foi o mesmo, PP/PET/PP-MA/MMT, contendo 2% em massa de MMT, porém a forma de preparação dos corpos de prova foi variada, sendo utilizados métodos de fabricação e temperaturas diferentes. As análises de DRX realizadas no corpo de prova injetado, e em corpos de prova obtidos por compressão a 200°C e 260°C estão apresentadas na Figura 5.54. Todas as amostras apresentaram morfologia intercalada, onde um deslocamento do pico em relação à argila pura pode ser observado. A intensidade no difratograma pode ser relacionada à quantidade de argila presente naquele arranjo e, como pode ser observado na Figura 5.54, cada uma das amostras apresentou intensidade diferente. Adicionalmente, a distância média entre as camadas também mudou em função do método ou temperatura utilizados.

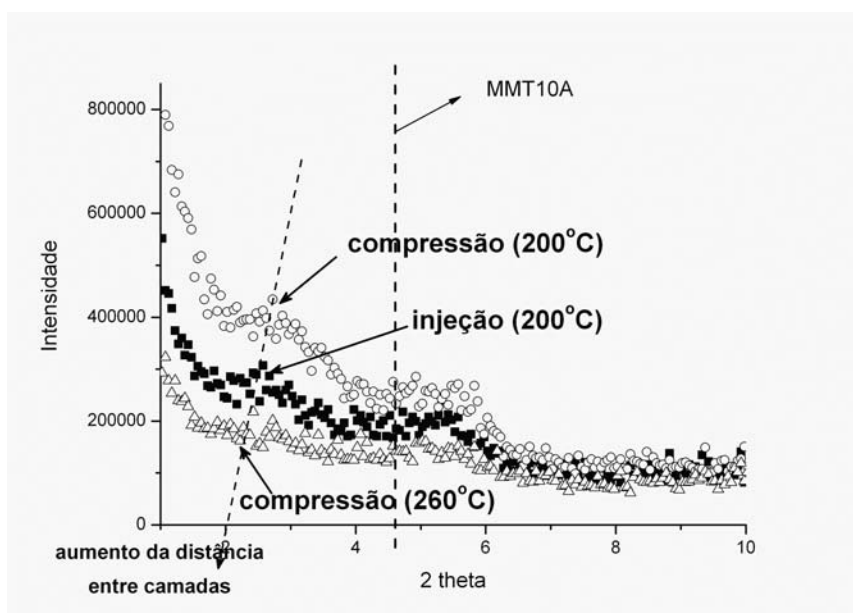


Figura 5.54: DRX comparativo entre corpos de prova preparados por compressão e injeção, nas temperaturas de 200°C e 260°C (PP/PET/PP-MA/MMT)

A intensidade maior no difratograma foi observada para o corpo de prova obtido por compressão a 200°C e este apresentou a distância média menor entre as camadas, igual a 32,1Å. Na compressão não é esperada a ocorrência de deformação cisalhante ou alongacional elevada. Além disso, na temperatura utilizada não ocorre a fusão da fase PET. Tendo em vista que é nessa fase que a argila está localizada preferencialmente, esta condição é aquela que deve apresentar uma morfologia da argila com maior similaridade daquela obtida diretamente na saída da extrusora.

No processo de injeção, por outro lado, deformações grandes por cisalhamento e alongacionais estão presentes, tendo em vista as tensões altas impostas por este processo. Na Figura 5.54, a intensidade no difratograma diminuiu em relação ao corpo de prova obtido por compressão a 200°C. Conforme mecanismo proposto por Furnes e col. [8], ambos processos de quebra/deformação e difusão são importantes para a esfoliação da argila. Como comentado no item 5.2.2.2, um estiramento dos domínios de PET no PP/PET/PP-MA/MMT foi observado após o processo de injeção. Assim, as partículas de argila também podem ter sofrido orientação e deformação na direção do fluxo de injeção. O cisalhamento originado durante esse processo poderia promover a modificação no arranjo organizado das folhas, possibilitando a esfoliação da argila. Adicionalmente, parte da argila está localizada na interfase, cuja composição inclui o PP-MA que atua como compatibilizante entre as fases imiscíveis PP e PET. Na temperatura de 200°C, tanto o PP como o PP-MA se tornam fluídos, adquirindo mobilidade e capacidade de difundir na galeria, que sob cisalhamento e alongação pode favorecer a esfoliação parcial da argila. Estas considerações auxiliam na explicação referente à diminuição da intensidade no difratograma. Além disso, a distância média entre as folhas de argila aumentou de 32,1Å no corpo de prova obtido por compressão a 200°C para 34,6Å no corpo de prova injetado. Esta observação reforça a idéia de que durante a injeção é alcançada condição suficiente para que ocorra a difusão de polímero no espaço intercamada.

A menor intensidade no difratograma foi observada para o corpo de prova preparado por compressão a 260°C. Nessa amostra, ocorre a fusão de ambas as fases, PP e PET, sendo que a difusão do polímero na galeria da argila poderia ocorrer mais facilmente, favorecendo a esfoliação da argila. Isto pode ser comprovado pelo aumento da distância média entre camadas para 36,0Å, sendo este o valor maior encontrado nesta etapa do estudo.

Como visto no item 5.2.1.5, um tempo de residência menor na extrusora resultou na mudança da morfologia de esfoliada para intercalada. De forma similar, o estudo apresentado aqui demonstrou que o tempo de residência e a temperatura são fatores importantes no desenvolvimento da morfologia da argila nas blendas. Quando ambas as fases estão fundidas e, por consequência, todos os componentes apresentam maior mobilidade, o processo de difusão é favorecido. Assim, a amostra que foi submetida a 260°C teve uma condição melhor para alcançar uma morfologia mais esfoliada, embora a esfoliação completa não tenha sido observada.

5.2.3.2. Propriedades mecânicas dinâmicas: 260°C x 200°C

Os filmes obtidos por compressão a 260°C e 200°C foram submetidos à análise mecânica dinâmica. Nessa etapa, amostras diferentes foram escolhidas para a realização do estudo, sendo apresentado os resultados obtidos para três delas, que consistem no PP/PET/PP-MA/MMT em três

composições diferentes: (69:28:1:2); (65:28:5:2); e (69:29,4:1:0,6). A Figura 5.55 apresenta o comportamento mecânico dinâmico observado para as blendas preparadas por compressão a 260°C e 200°C.

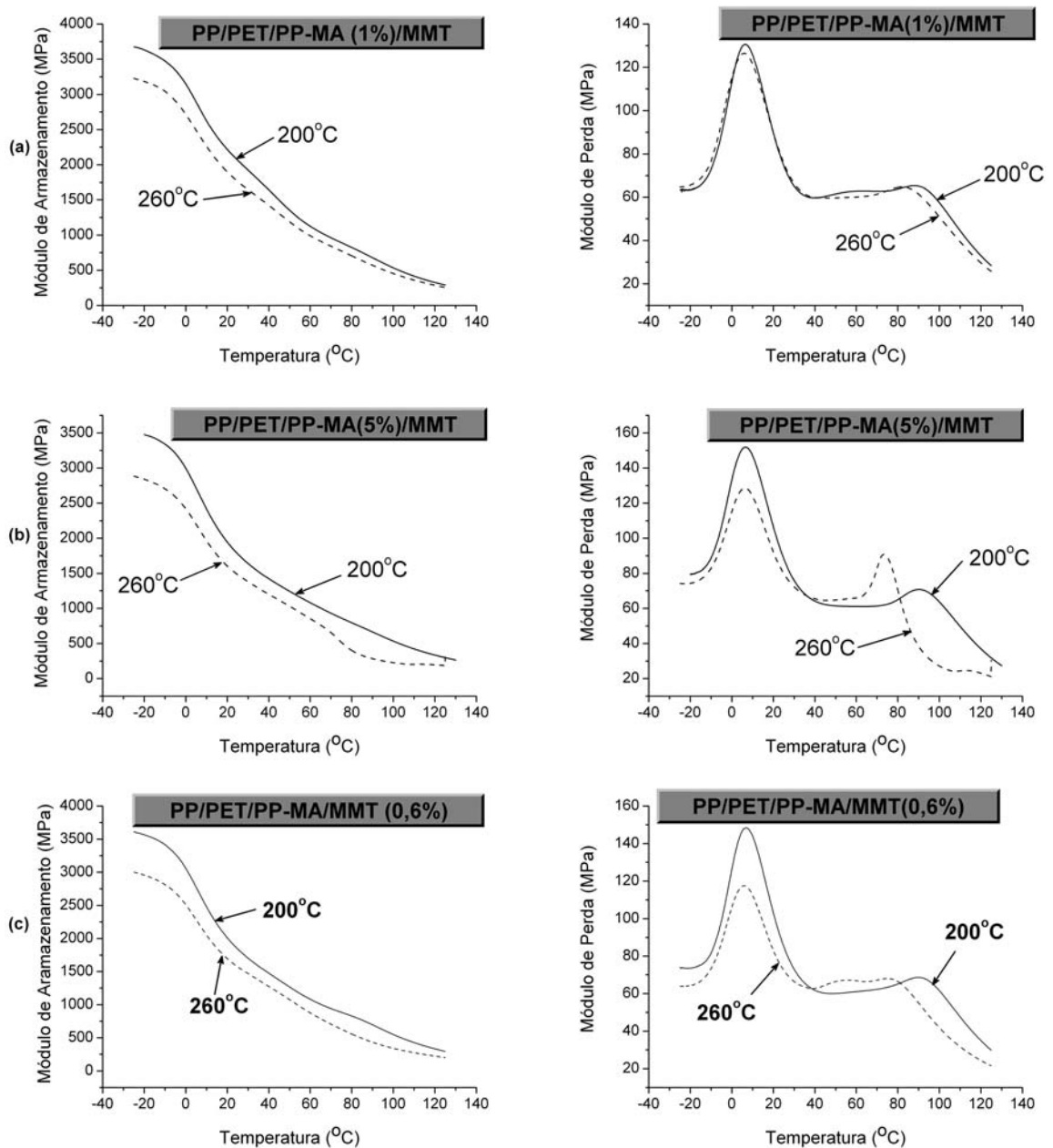


Figura 5.55: Comportamento mecânico dinâmico para PP/PET/PP-MA/MMT em filmes obtidos por compressão a 200°C e 260°C (a) 1% de PP-MA e; (b) 5% de PP-MA

A Tabela 5.7 apresenta os valores de E' determinados nas temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C. Considerando os desvios, em alguns casos os valores foram praticamente similares. No entanto, a avaliação sistemática de blendas diferentes (além das apresentadas nesse item) mostrou que há uma tendência para as amostras preparadas a 200°C apresentarem valores de E' superiores, com 10 a 20% de aumento.

Tabela 5.7: Comportamento mecânico dinâmico do PP/PET/PP-MA/MMT, sob compressão a 260°C e 200°C

	Temperatura de compressão	E' (MPa)			T _g (°C) ^(a)	
		25°C	40°C	60°C	PP	PET
PP/PET/PP-MA/MMT (69:28:1:2)	260	1902 ± 152	1427 ± 114	988 ± 79	6	82
	200	2221 ± 178	1645 ± 132	1124 ± 90	6	89
PP/PET/PP-MA/MMT (65:28:5:2)	260	1608 ± 129	1198 ± 96	852 ± 68	6	74
	200	1782 ± 143	1329 ± 106	1005 ± 80	6	91
PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6)	260	1700 ± 136	1272 ± 102	875 ± 70	6	76
	200	2014 ± 161	1476 ± 118	1083 ± 87	6	90

(a) determinada pelo máximo dos picos nas curvas de E'' x Temperatura

Nas Figuras 5.56a, 5.56c e 5.56e é possível visualizar os domínios esféricos de PET, quando o corpo de prova é obtido na temperatura de 260°C.

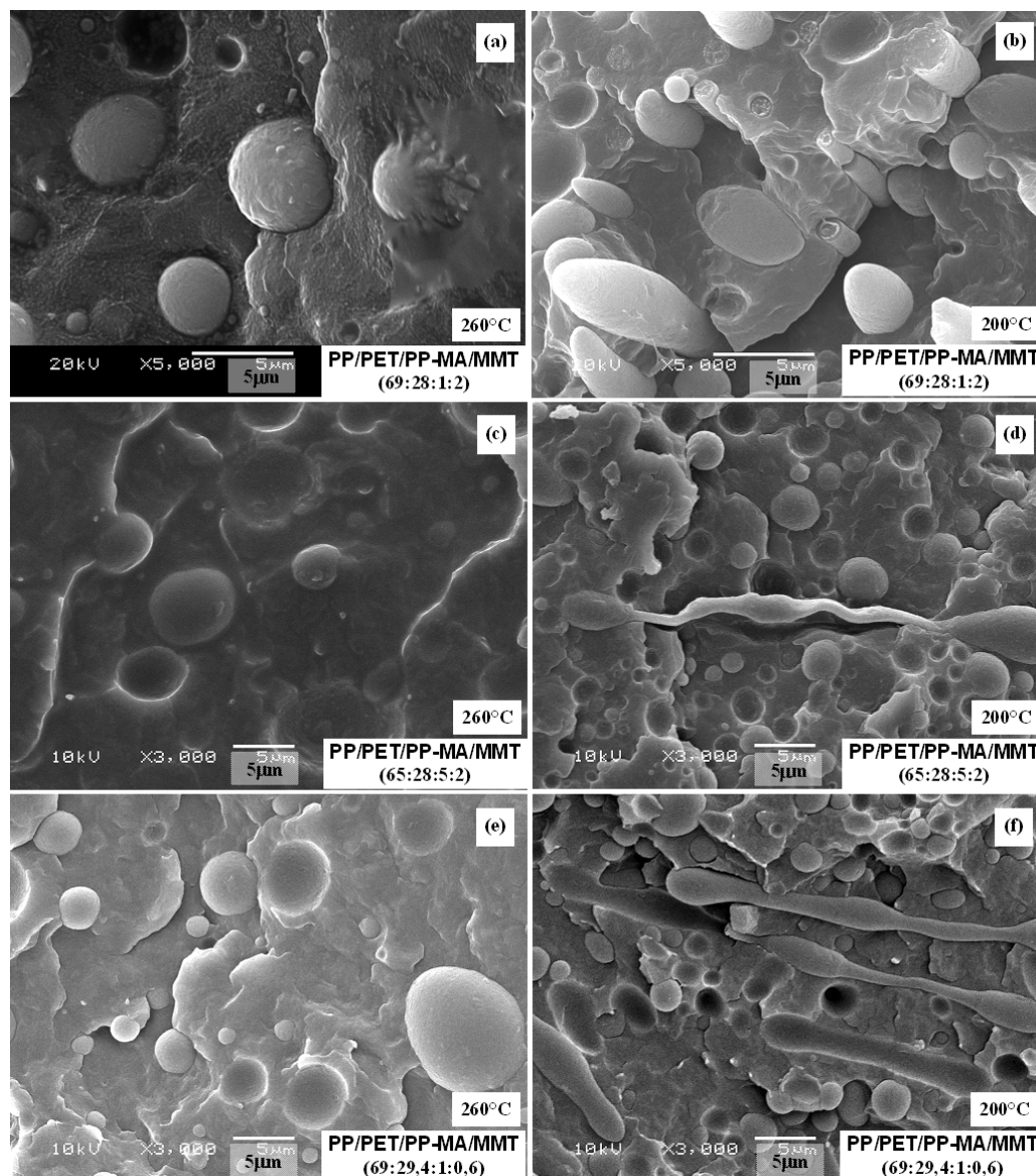


Figura 5.56: Morfologia dos domínios de PET no PP/PET/PP-MA/MMT por compressão (a) 260°C, 1% de PP/MA e 2% de MMT; (b) 200°C, 1% de PP-MA e 2% de MMT; (c) 260°C, 5% de PP/MA e 2% de MMT; (d) 200°C, 5% de PP-MA e 2% de MMT; (e) 260°C, 1% de PP/MA e 0,6% de MMT; (f) 200°C, 1% de PP-MA e 0,6% de MMT .

Nos corpos de prova preparados a 200°C são observados domínios de PET alongados e fibras, além da forma esférica (Figuras 5.56b, 5.56d e 5.56f). Esta morfologia é originada durante a preparação da blenda, pois ao sair da matriz, o extrudado é submetido a um estiramento (pelo puxador), resultando na orientação/estiramento das cadeias poliméricas e dos domínios de PET. Como comentado no item 5.2.2.2, na temperatura de 200°C, somente o PP funde e a morfologia da fase PET obtida na extrusão é mantida. Assim, o aumento no módulo de armazenamento deve estar relacionado à morfologia da fase PET que, por apresentar domínios alongados e fibras, resulta em uma rigidez maior. Valores de E' superiores também foram observados quando os domínios de PET apresentaram um arranjo tridimensional, conforme apresentado no item 5.2.1.4. No PP/PET/PP-MA/MMT contendo 5% de PP-MA, o aumento percentual no módulo de armazenamento foi menor. Nesta amostra, estruturas alongadas e fibras também foram observadas, porém em quantidade menor (Figura 5.56d).

Nas curvas E'' x temperatura é possível visualizar um deslocamento na transição referente à fase PET em todas as amostras, a qual ocorre em temperaturas superiores quando os corpos de prova foram preparados a 200°C (Tabela 5.7). A morfologia alongada e, por consequência, a orientação da fase PET pode resultar na diminuição da flexibilidade das cadeias, resultando um aumento na T_g .

5.2.3.3. Utilização do nanocompósito de PET na preparação da blenda

Nos itens 5.2.1 e 5.2.2, as blendas foram preparadas através da adição simultânea dos componentes na extrusora. Nos nanocompósitos foi observado que a argila segregou preferencialmente para os domínios de PET e para a interfase. Nos itens 5.2.3.1 e 5.2.3.2 foi demonstrado que o método de fabricação do corpo de prova e a temperatura na qual este método é executado tem influência na morfologia e, por consequência, nas propriedades do nanocompósito. Nesta etapa do estudo, o método de preparação da blenda foi modificado. Inicialmente, um nanocompósito de PET foi preparado contendo 2% de MMT (nanoPET) e, após a granulação e secagem, o nanoPET foi misturado ao PP em extrusora utilizando uma temperatura de 260°C. Os corpos de prova foram preparados por compressão a 260°C.

5.2.3.3.1. Morfologia dos nanocompósitos

A Figura 5.57 apresenta os difratogramas comparativos do nanoPET, PP/nanoPET (70:30) e PP/nanoPET/PP-MA (69:30:1). Um aumento na distância média entre camadas para 40,1Å pode ser observado pela adição de nanoPET em PP, o que possibilita sugerir que durante a formação da blenda ocorreu uma difusão maior dos polímeros para a galeria resultando em maior intercalação. Além disso, é possível visualizar que também ocorreu uma diminuição da intensidade no difratograma, o que estaria diretamente relacionado à diminuição da concentração total de argila pela diluição do sistema. Tendo em vista os resultados apresentados no item 5.2.3.1, também é razoável sugerir que ocorreu a esfoliação adicional da argila. Por outro lado, quando o PP-MA foi adicionado a blenda PP/nanoPET não foi observada a presença de sinal referente à argila, sugerindo que ocorreu a esfoliação.

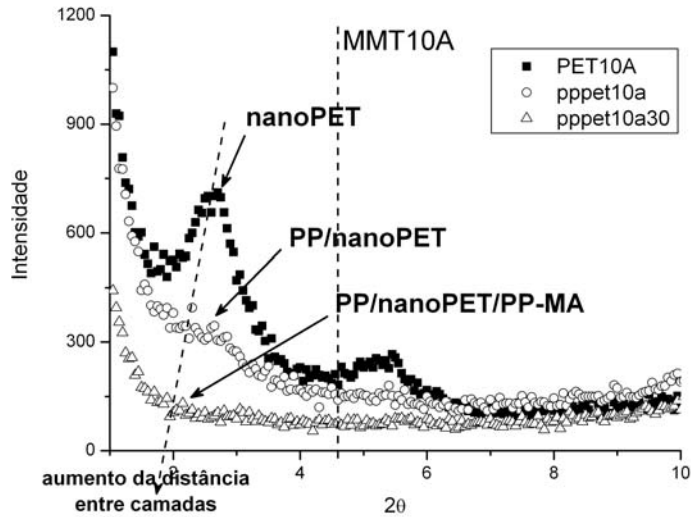


Figura 5.57: DRX comparativo entre nanoPET, PP/nanoPET e PP/nanoPET/PP-MA (compressão a 260°C).

Como pode ser visualizado na Figura 5.58a, folhas de argila e partículas maiores podem ser observadas no nanoPET.

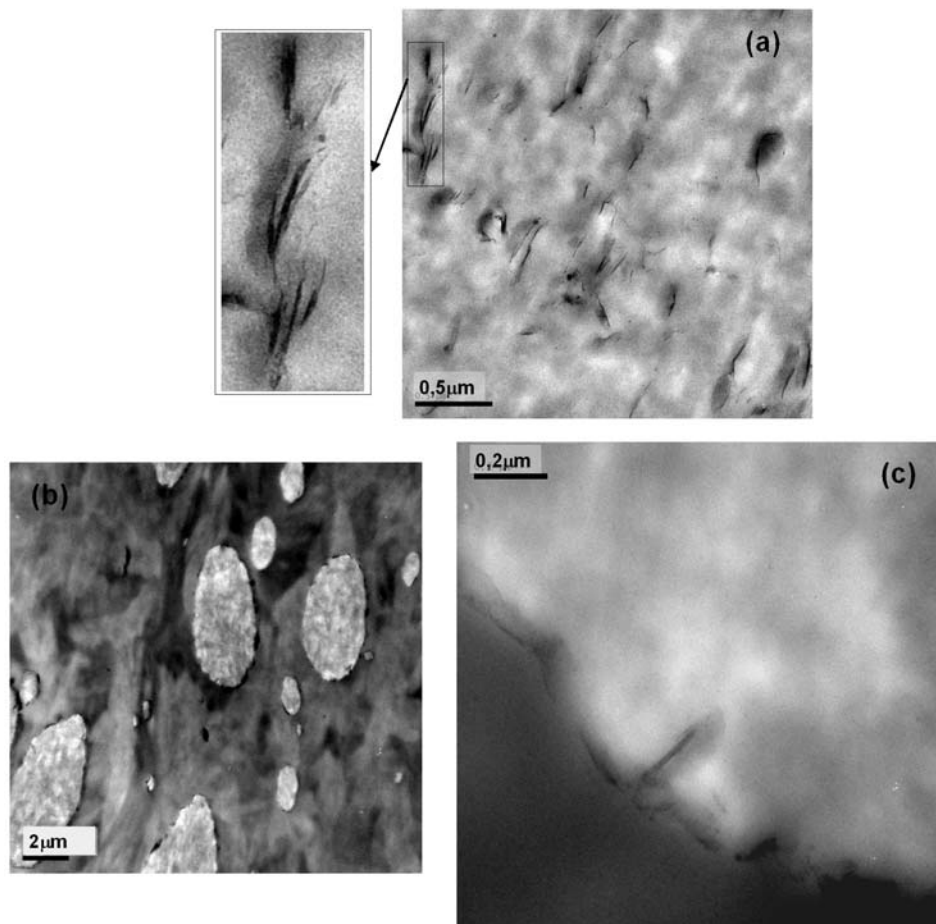


Figura 5.58: MET do (a) nanoPET; (b) e (c) PP/nanoPET

A Figura 5.58b mostra uma imagem de MET obtida para a blenda PP/nanoPET, na qual é possível visualizar domínios de PET e partículas de argila. Imagens ampliadas mostram que a argila está preferencialmente localizada na interfase (ver Figura 5.58c). As distâncias médias entre duas folhas de

argila no nanoPET (Figura 5.58a) são menores do que os diâmetros dos domínios de PET na blenda, sendo que, aparentemente, durante a mistura, as partículas de argila migram através do PET, localizando-se na interfase.

Imagens de MEV das blendas são mostradas na Figura 5.59 e apresentam que no PP/nanoPET a adesão entre a matriz e a fase dispersa é fraca. Por outro lado, a interação entre as fases é melhorada pela adição de PP-MA (Figura 5.59b). A importância do PP-MA na compatibilização entre as fases também foi identificada nas etapas anteriores deste estudo.

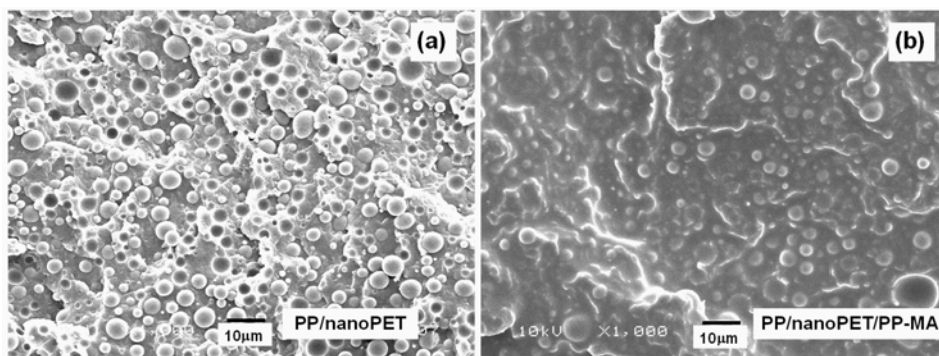


Figura 5.59: MEV do (a) PP/nanoPET e (b) PP/nanoPET/PP-MA

Similar aos resultados anteriores, a fase dispersa apresentou uma diminuição no tamanho dos domínios com adição de PP-MA, passando de $3,6 \pm 1,9\mu\text{m}$ no PP/nanoPET para $2,7 \pm 1,5\mu\text{m}$ no PP/nanoPET/PP-MA. O histograma da Figura 5.60a apresenta a distribuição dos domínios de PET.

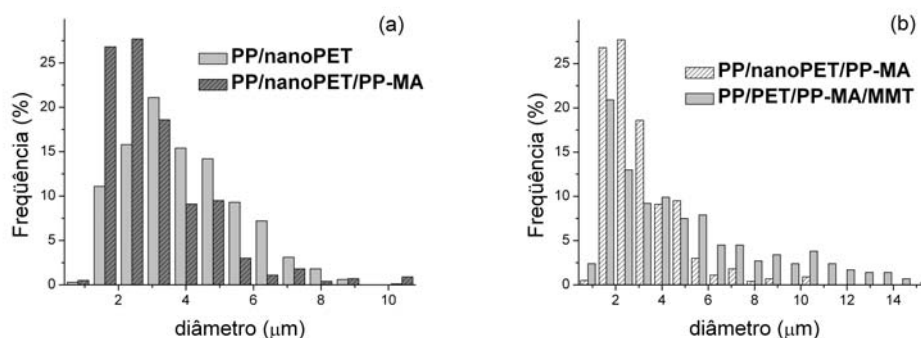


Figura 5.60: Distribuição dos diâmetros dos domínios de PET no PP/nanoPET e no PP/nanoPET/PP-MA.

Tendo em vista que o nanoPET utilizado na preparação das blendas tinha 2% em peso de MMT, a concentração de argila na blenda é de apenas 0,6%, devido a diluição. Assim, para fins comparativos foi utilizada uma blenda PP/PET/PP-MA/MMT cuja proporção entre os componentes foi de 69:29,4:1:0,6, preparada pela adição simultânea dos componentes na extrusora. A Figura 5.61 apresenta a imagem de MEV obtida para esta blenda.

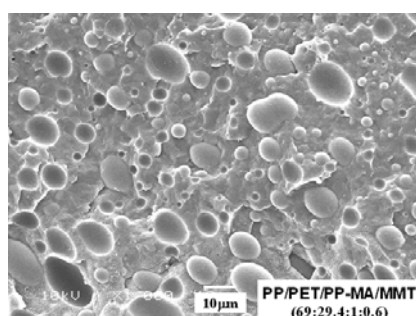


Figura 5.61: MEV do PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6)

A mistura direta dos componentes originou domínios de PET com tamanho médio igual a $4,5 \pm 3,5\mu\text{m}$, cuja média é maior do que a observada para o PP/nanoPET/PP-MA. Por outro lado, o histograma apresentado na Figura 5.60b mostra que as maiores freqüências ocorrem entre $1,6\mu\text{m}$ e $2,4\mu\text{m}$, sendo este o mesmo intervalo onde são observadas as maiores freqüências para o PP/nanoPET/PP-MA. No entanto, a blenda preparada pela adição simultânea dos componentes apresentou uma ampla distribuição dos domínios, indicando a maior heterogeneidade deste sistema.

5.2.3.3.2. Propriedades mecânicas dinâmicas

A Figura 5.62 apresenta o comportamento mecânico dinâmico observado para o PP/nanoPET (70:30), o PP/nanoPET/PP-MA (69:30:1) e o PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6).

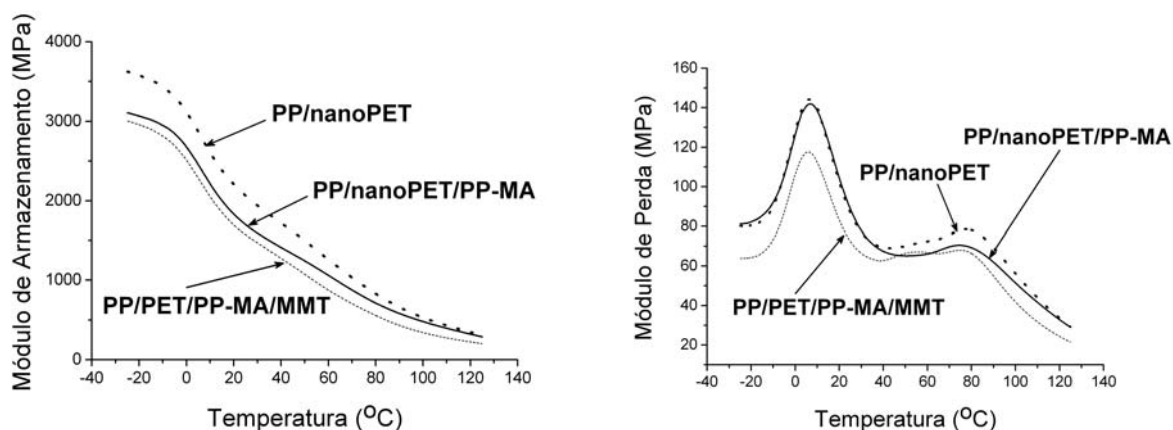


Figura 5.62: Comportamento mecânico dinâmico do PP/nanoPET (70:30), do PP/nanoPET/PP-MA (69:30:1) e do PP/PET/PP-MA/MMT (69:29,4:1:0,6).

Valores de E' cerca de 20% superiores foram observados para o PP/nanoPET, em comparação com o PP/nanoPET/PP-MA. Quando adicionado ao PP/nanoPET, o PP-MA pode ter um efeito plastificante resultando na diminuição do módulo de armazenamento. Assim, os valores menores de E' foram observados para as blends contendo PP-MA (adição simultânea e adição do nano ao PP). A diferença entre estas blends não é significativa e o método de preparação, neste caso, não teve influência nos valores de E' .

O valor da T_g determinada para o PET foi de 80°C , como apresentado no item 5.2.1.4. Um deslocamento para valores inferiores foi observado no PP/nanoPET, no PP/nanoPET/PP-MA e no PP/PET/PP-MA/MMT, sendo 77°C , 75°C e 76°C , respectivamente, enquanto a T_g relativa à fase PP permaneceu inalterada. A diminuição da T_g relativa a fase PET também foi observada em outras etapas do estudo (itens 5.2.1.4 e 5.2.1.6). Novamente, nas curvas de E'' versus temperatura foi observada a presença de um ombro (53°C), sugerindo a interação entre as fases no PP/PET/PP-MA/MMT. Os valores de E'' são maiores na blenda PP/nanoPET e a ampliação da região (Figura 5.63) possibilita visualizar um ombro também nesta amostra, embora em temperaturas um pouco superiores (60°C).

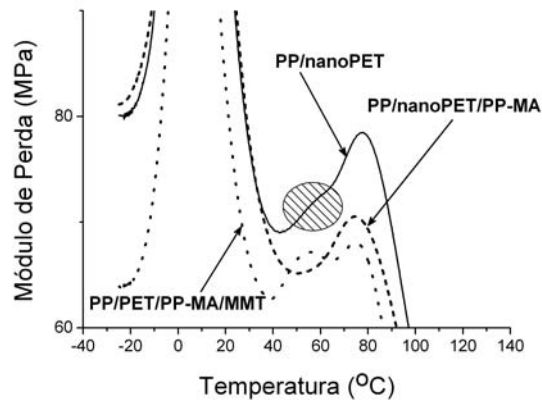


Figura 5.63: Módulo de Perda x Temperatura para PP/nanoPET, ampliação da região intermediária às T_g 's.

5.2.3.3.3. Migração da argila e dispersão da fase PET

O estudo da morfologia dos nanocompósitos apresentado nos itens 5.2.1 e 5.2.2 mostrou que a argila localiza-se preferencialmente na interfase PP/PET e no interior dos domínios de PET. No item 5.2.3.3.1 foi apresentado que embora a argila estivesse previamente dispersa no PET, na blenda ela segregou preferencialmente para a interfase PP/PET. Neste item, imagens de MET foram observadas e a dispersão do PET foi investigada.

As Figuras 5.64 e 5.65 apresentam imagens de MET obtidas para o PP/nanoPET.

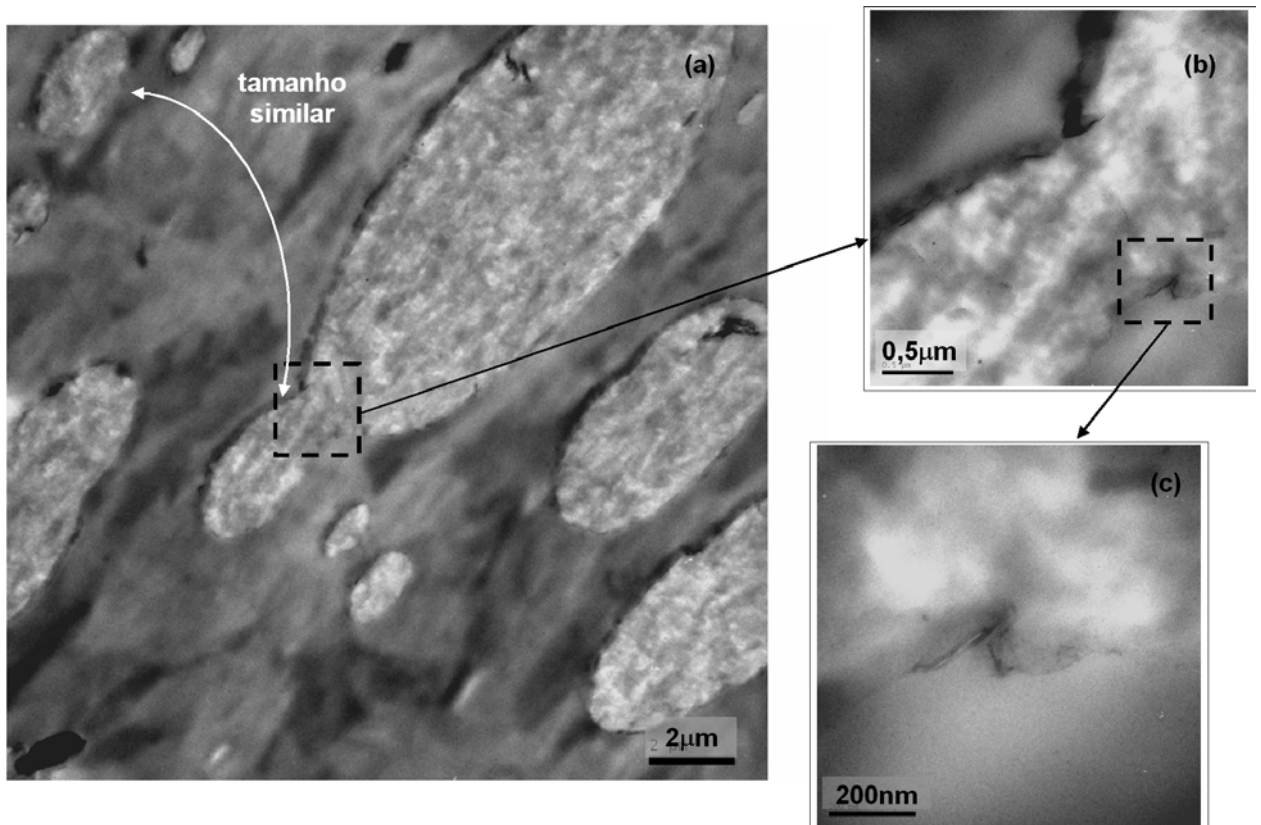


Figura 5.64: Quebra do domínio de PET

Na Figura 5.64a é possível visualizar a fragmentação do PET, que daria origem a um domínio de tamanho similar àquele observado acima (à esquerda). Na região do “estrangulamento” (Figura 5.64b e 5.64c) é possível visualizar que a argila tende a posicionar-se no local onde surgiria a fronteira do domínio de PET.

Na Figura 5.65 estão presentes dois tipos de domínios: um que fragmentaria posteriormente e outros dois que se originaram de uma fragmentação prévia. Na parte de cima da Figura 5.65a é possível observar o início da fragmentação do PET em dois domínios menores. No detalhe (Figura 5.65b) também se observa que a argila assume uma posição onde estariam localizadas as fronteiras dos domínios. Os dois domínios localizados na parte de baixo da Figura 5.65a se encaixam razoavelmente, sendo possível sugerir que naquele ponto ocorreu a fragmentação do PET em domínios menores. Adicionalmente, folhas de argila são visualizadas em toda a região de fronteira, conforme apresentado na Figura 5.65c.

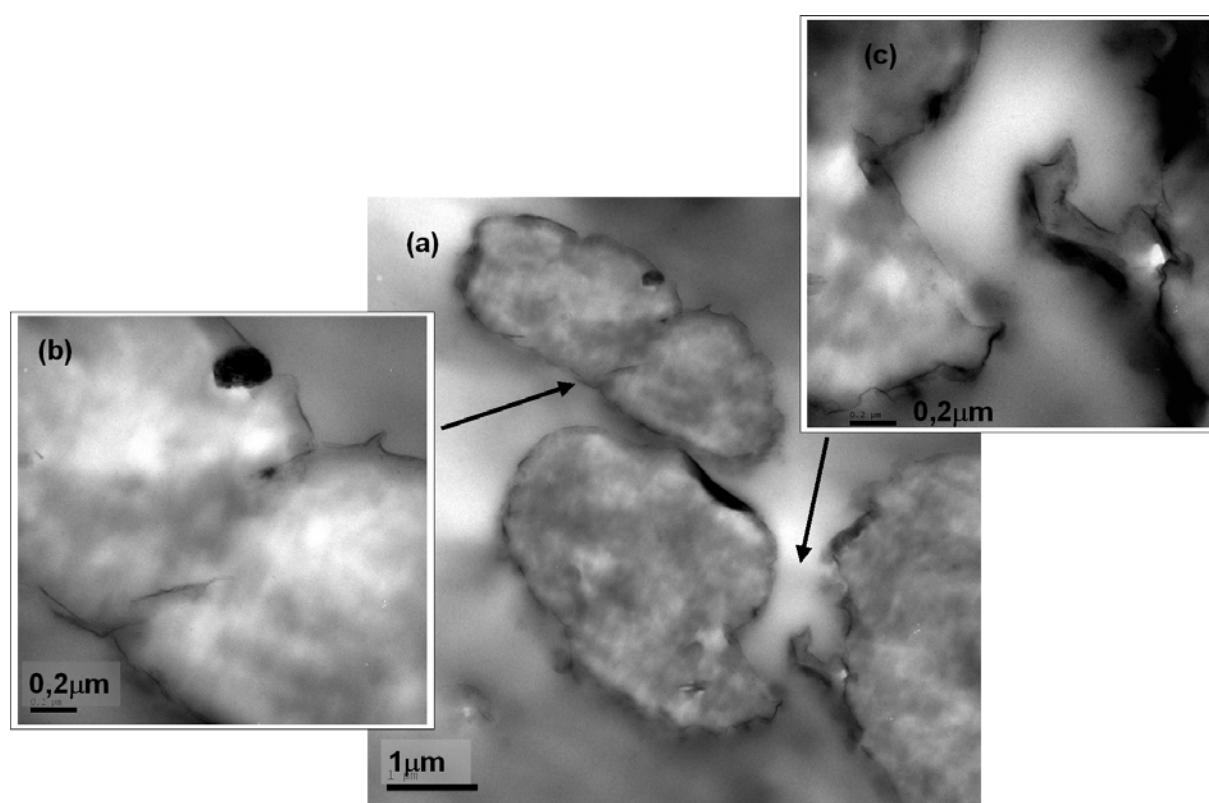


Figura 5.65: Fragmentação do PET e localização da argila.

O estudo por MET das blendas preparadas pela adição de um nanocompósito de PET ao PP evidencia a preferência da argila em se localizar na fronteira dos domínios de PET. A análise das diferentes imagens possibilita sugerir que a argila tem influência no processo de dispersão da fase PET. Cabe lembrar, que nas etapas anteriores desse estudo foi observado que a adição de MMT geralmente resulta na diminuição do tamanho dos domínios de PET (itens 5.2.1.2, 5.2.1.6 e 5.2.2.2). Pode-se sugerir que na formação da blenda pela adição de um nanocompósito de PET ao PP, quando ambas fases estão na forma fundida, há uma tendência da argila migrar de dentro do domínio de PET para a superfície, localizando-se na interfase, o que pode auxiliar na fragmentação do PET em domínios menores.

6. CONCLUSÕES

Nanocompósitos de PET

A morfologia da argila em nanocompósitos de PET foi influenciada pelo tipo de modificador orgânico presente na montmorilonita, sendo que ocorreu a formação simultânea das morfologias esfoliada e intercalada quando o modificador possuía alguma polaridade (Cloisite®30B e Cloisite®10A). No entanto, a intercalação do polímero na galeria da montmorilonita não ocorreu quando o modificador era apolar (Cloisite®15A). No caso da montmorilonita natural (Cloisite®Na⁺), as interações entre polímero-argila e as condições de extrusão foram suficientes para destruir o arranjo organizado na montmorilonita, sendo que, baseado nas micrografias de transmissão, foi sugerido que as folhas de argila seriam capazes de enrolar após a esfoliação. Por outro lado, quando o modificador está presente parece que ele protege a superfície da argila, impedindo que as folhas delaminadas se enrolem. Além da influência do modificador orgânico na morfologia da argila, foi sugerido que o cisalhamento na extrusora também contribuiu para o processo de esfoliação e para o desenvolvimento de uma morfologia mista.

A montmorilonita teve um efeito nucleante e resultou no aumento da temperatura e da velocidade de cristalização do PET. O efeito nucleante maior foi observado quando a Cloisite®10A foi utilizada, o que foi atribuído a maior área superficial da argila disponível neste caso, favorecendo a formação de uma quantidade maior de núcleos de cristalização. A modificação na quantidade de argila, entre 2 e 4% em massa, não resultou em mudanças significativas na morfologia da argila e nas propriedades de cristalização dos nanocompósitos de PET.

A cristalização ocorreu mais rapidamente nos nanocompósitos do que no PET puro, pelo menos até 90% de cristalinidade relativa. O modelo cinético de Avrami modificado permitiu uma descrição parcial do processo de cristalização não isotérmica dos nanocompósitos de PET, enquanto o modelo de Ozawa foi válido somente na descrição do comportamento de cristalização do PET antes de sua extrusão.

Os resultados de cristalização e da cinética possibilitaram sugerir que a cristalização dos nanocompósitos inicia com a formação de núcleos que é favorecida pela presença da argila, a qual atua como agente nucleante, iniciando mais rapidamente a cristalização. Nesta etapa, supõe-se que as cadeias de PET que estão localizadas próximas à superfície da argila organizam-se e iniciam a cristalização. O crescimento, nesta etapa, ocorre em duas dimensões, seguindo a superfície da argila. Após a formação dos núcleos, inicia um segundo estágio no qual o crescimento cristalino pode ocorrer de forma tridimensional, sem a influência orientacional da superfície da argila e com contribuições mecânicas diferentes. Nesta etapa, a velocidade de cristalização dos nanocompósitos também é maior do que a do PET sem a argila. A partir de 90% de cristalinidade relativa, a colisão dos cristais passa a ocorrer, tornando o processo de cristalização mais lento.

Nanocompósitos de PP/PET

A dispersão e o comportamento de deformação do PET foram influenciados pela adição da montmorilonita Cloisite®10A ao PP/PET.

A montmorilonita migrou preferencialmente para a fase PET e para a interfase, favorecendo a dispersão do PET no PP e originando uma fase dispersa com domínios menores. A migração preferencial foi atribuída à afinidade maior da argila com polímeros polares, enquanto que a redução dos domínios está associada a localização da argila na região interfacial. As blendas contendo PP/PET/montmorilonita apresentaram uma interação fraca entre as fases e o uso de 1% de PP-MA foi importante para o desenvolvimento de uma morfologia mais homogênea, uma vez que a sua presença favoreceu a dispersão da argila e promoveu uma melhor interação das fases PP e PET. No entanto, o seu uso em quantidade maior foi prejudicial, pois dificultou a difusão das cadeias de PP e PET para o espaço intercamada da montmorilonita, resultando em má dispersão da argila e uma morfologia mais heterogênea da fase PET. Além disso, em maior quantidade, o compatibilizante age como um plastificante, diminuindo o módulo de armazenamento.

Com relação ao processamento, a velocidade de extrusão influenciou a morfologia do nanocompósito, sendo que o seu aumento melhorou a dispersão do PET e da argila, o que foi atribuído às taxas de deformação maiores que são originadas dentro da extrusora neste caso. Por outro lado, a esfoliação ocorreu em menor extensão, tendo em vista que a diminuição do tempo de residência do material na extrusora deve ter prejudicado o processo de difusão da cadeia polimérica na galeria. O uso de temperaturas mais elevadas e de tempos de residência maiores durante a preparação do nanocompósito favoreceu a difusão da cadeia polimérica no espaço intercamada da montmorilonita, resultando num aumento da distância média entre as folhas da argila e um grau maior de esfoliação.

Os aumentos observados no módulo de armazenamento foram associados à presença da montmorilonita e também ao aumento da rigidez provocado pela formação, durante a extrusão, de domínios alongados e de fibras. O processamento, subsequente, por injeção provocou a orientação desses domínios com a direção de fluxo. Além disso, ocorreu a diminuição do diâmetro dos domínios devido ao estiramento adicional imposto durante a moldagem. Os domínios de PET, neste caso, foram mais suscetíveis à deformação no PP/PET/PP-MA do que no PP/PET/PP-MA/montmorilonita, tendo em vista que a argila aumenta a resistência da fase do PET.

As estruturas fibrilares longas, que foram originadas na extrusão e na injeção, também conferiram às blendas uma resistência maior à tração e ao impacto. Além disso, houve um aumento de cerca de 96% no alongamento na ruptura para o nanocompósito, o qual foi associado a uma melhor adesão entre as fases pela presença da montmorilonita. A presença do PP-MA e montmorilonita na blenda pode levar à formação de uma interfase, que atua de forma eficiente como um compatibilizante das fases PP e PET.

Por fim, a morfologia dos nanocompósitos de PP/PET é influenciada pelo método de preparação. Quando são preparados pela adição simultânea dos componentes na extrusora, a morfologia fica mais heterogênea do que a de quando se utiliza o nanocompósito de PET preparado previamente. Neste caso, quando se adicionou o nanocompósito de PET, que já apresentava uma morfologia intercalada, a distância média entre as camadas aumentou devido à difusão adicional dos

polímeros na galeria durante a formação da blenda. Além disso, ocorreu a migração da montmorilonita de dentro dos domínios de PET para a interfase e a preferência da argila em se localizar na fronteira dos domínios de PET ficou evidenciada nos estudos por microscopia eletrônica de transmissão. O uso de PP-MA levou a uma esfoliação ainda maior da argila.

7. REFERÊNCIAS

1. PERNOT, H.; BAUMERT, M.; COURT F.; LEIBLER, L. "Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending" *Nature Materials*, 2002; 1, 54 -58.
2. RYAN, A.J. "Designer polymer blends" *Nature Materials* 2002; 1, 8 -10.
3. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials" *Mater. Sci. Eng.* 2000; 28: 1.
4. RAY, S. S.; Okamoto, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.* 2003; 28: 1539.
5. CHOW, W.S.; MOHD ISHAK, Z.A.; KARGER-KOCSIS, J.; APOSTOLOV, A.A.; ISHIAKU, U.S. "Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites" *Polymer* 2003; 44: 7427.
6. (a) WANG, H.; ZENG, C.; ELKOVITCH, M.; LEE, L. J.; KOELLING, K. W. "Processing and Properties of Polymeric Nano-Composites" *Polym eng sci.* 2001; 41 (11): 2036. (b) RHUTESH, K. S.; PAUL, D.R. "Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process" *Polymer* 2004; 45:2991.(c) ZHANG, G.; SHICHI, T.; TAKAGI, K. "PET-clay hybrids with improved tensile strength" *Mater Lett* 2003; 57:1858.
7. DENNIS, H.R.; HUNTER, D.L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J.L.; CHO,J.W.; PAUL, D.R. "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites" *Polymer* 2001;42:9513.
8. FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight" *Polymer* 2001; 42: 9929.
9. (a) MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, L.; STRAWHECKER, K.; LU, B.; CHUNG, T.C. "Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties" *Chem Mater* 2001; 13: 3516. (b) PEETERBROECK, S.; ALEXANDRE, M.; JEROME, R.; DUBOIS, P. "Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties" *Polym Degrad Stab* 2005; 90: 288. (c) CHEN-YANG Y. W.; YANG, H. C.; LI, G. J.; LI, Y. K. "Thermal and Anticorrosive Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposites" *J Polym Res* 2004; 11: 275.
10. (a) SOHN, J.-I.; LEE, C.H.; LIM, S.T.; KIM, T.H.; CHOI, H.J.; JHON, M.S. "Viscoelasticity and relaxation characteristics of polystyrene/clay nanocomposite" *J Mater Sci* 2003; 38: 1849. (b) XU, W.B.; ZHAI, H.B.; GUO, H.Y.; ZHOU, Z.F.; WHITELY, N.; PAN, W.-P. "PE/ORG-MMT Nanocomposites Non-isothermal crystallization kinetics" *J Therm Anal Calorim* 2004; 78:101. (c) FEDULLO, N.; SORLIER, E.; SCLAVONS, BAILLY, M.; C.; LEFEBVRE, J.M.; DEVAUX, J. "Polymerbased nanocomposites: Overview, applications and perspectives" *Progress in Organic Coatings* 2007, 58, 87–95
11. SU, Q.; FENG, M.; ZHANG, S.; JIANG, J.; YANG, M. "Melt blending of polypropylene-blendpolyamide 6-blend-organoclay systems" *Polym Int* ; 2007; 56:50–56 ;
12. MEHRABZADEH, M.; KAMAL, M.R. "Melt Processing of PA-66/Clay, HDPE/Clay and HDPE/PA-66/Clay Nanocomposites" *Polymer Eng sci*; 2004; 44(6), 1152-1161;
13. ACIERNO, D.; SCARFATO, P.; AMENDOLA, E.; NOCERINO, G.; COSTA, G. "Preparation and Characterization of PBT nanocomposites Compounded with Different Montmorillonites" *Polym Eng Sci* 2004; 44(6):1012.
14. LI ZM, YANG MB, LU A, FENG JM, HUANG R. "Tensile properties of poly(ethylene terephthalate) and polyethylene in-situ microfiber reinforced composite formed via slit die extrusion and hot stretching". *Mater Lett* 2002;56:756–62
15. LI ZM, YANG MB, XIE BH, FENG JM, HUNAG R. "In-situ microfiber reinforced composite based on PET and PE via slit die extrusion and hot stretching. Influences of hot stretching ratio on morphology and tensile properties at a fixed composition." *Polym Eng Sci* 2003;43:615–28.
16. HONG, J.S.; NAMKUNG, H.; AHN, K.H.; LEE, S.J.; KIM, C. "The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends" *Polymer* ; 2006; 47, 3967–3975.

17. KONTOPOULOU, M.; LIU, Y.; AUSTIN, J.R.; PARENT, J. S. "The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene-propylene rubber/polypropylene blends" *Polymer*; 2007; 48, 4520-4528;
18. KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE C.; JEROME, R. "Strategies for compatibilization of polymer blends" *Prog. Polym. Sci.*, 1998;; 23, 707-757.
19. ULTRACKI, L. A. "Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology" Munich; Vienna; New York: Hanser, 1989.
20. PAUL, D.R.; NEWMAN, S. "Polymer Blends" New York; San Francisco; London: Academic Press, V1-V2, 1978.
21. WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R. F. T. "Definitions of terms related to polymer Blends, composites, and multiphase Polymeric materials" *Pure Appl. Chem.*, 2004;; 76 (11), 1985-2007.
22. PERILLA; J. E.; JANA,S. C. "A time scale approach for analysis of coalescence in processing flows" *Polymer engineering and science*; 2004; 44(12), 2254-2265.
23. HONG, J.S.; NAMKUNG, H.; AHN, K.H.; LEE, S.J.; KIM, C. "The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends" *Polymer* ; 2006; 47, 3967–3975.
24. CARONE JR, E.; FELISBERTI, NUNES, M. I.; S. P. "Blends of poly(methyl methacrylate) and Polyamides" *J Mater. Sci.*; 1998; 33, 3729-3735.
25. TUCKER III, C.L.; MOLDENAERS,P. "Microstructural evolution in polymer blends" *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2002; 34:177–210.
26. HORIE, K.; BARÓN, M.; FOX, R. B.; HE, J.; HESS, M.; KAHOVEC, J.; KITAYAMA, T.; KUBISA, P.; MARÉCHAL, E.; MORMANN, W.; STEPTO, R. F. T.; TABAK, D.; VOHLÍDAL, J.; WILKS, E. S.; WORK, W. J. "Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials" *Pure Appl. Chem.*,2004; 76 (4), 889–906.
27. LECLAIR, A.; FAVIS, B. D. "The role of interfacial contact in immiscible binary polymer blends and its influence on mechanical properties" *Polymer* ; 1996; 37 (21), 4723-4728.
28. VALERA-ZARAGOZA, M.; RAMÍREZ-VARGAS, E.; MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F.J.; HUERTA-MARTÍNEZ, B.M.; "Thermal stability and flammability properties of heterophasic PPeEP/EVA/organoclay nanocomposites" *Polymer Degradation and Stability*; 2006; 91, 1319-1325.
29. DING, C.; JIA, D.; HE, H.; GUO, B.; HONG, H. "How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene" *Polymer Testing* ; 2005; 24, 94–100.
30. LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. "Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix" *Polymer* ; 2005; 46, 3462–3471.
31. MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S.; "Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions" *Polymer Degradation and Stability* ; 2006; 91, 672-680.
32. SHIFRIN, V. V.; LIPATOV, Y. S.; NESTEROV, A. Y. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1985, 27, 4 12. apud KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE C.; JEROME, R. "Strategies for compatibilization of polymer blends" *Prog. Polym. Sci.*, 1998;; 23, 707-757.
33. GUBBELS, F., BLATHER, S., VANLATHM, E., JEROME, R., DELTOUR, R., BROUERS, F.;TEYSSIE, Ph., *Macromolecules*, 1995, 27, 4 12. apud KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE C.; JEROME, R. "Strategies for compatibilization of polymer blends" *Prog. Polym. Sci.*, 1998;; 23, 707-757.
34. MARK, J.E. "Some Novel Polymeric Nanocomposites" *Accounts of chemical research*; 2006; 39(12), 881-888.
35. POWELL, C.E.; BEALL,G.W. "Physical properties of polymer/clay nanocomposites" *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2006; 10, 73–80.
36. BALAZS, A.C.; EMRICK, T.; RUSSELL, T.P. "Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet" *Science*; 2006; 314, 1107-1110.
37. WINEY, K.I.; VAIA, R.A. "Polymer nanocomposites" *MRS bulletin*; 2007; 32(4), 314-319.

38. GIANNELIS, E.P. "Polymer Layered Silicate Nanocomposites" *Advanced Materials*; 1996; 8(1); 29-35.
39. GACITUA E.W., BALLERINI, A.A., ZHANG, J. "Polymer Nanocomposites: Synthetic And Natural Fillers A Review" *Ciencia y tecnología*; 2005; 7(3): 159-178.
40. YANG, F.; YNGARD, R.; NELSON, G.L. "Flammability of Polymer-Clay and Polymer-Silica Nanocomposites" *Journal of Fire Sciences*; 2005; 23; 209-226.
41. BEYER, G. "Flame Retardancy of Nanocomposites – from Research to Technical Products" *Journal of Fire Sciences*; 2005; 23; 75.
42. "Auto applications drive commercialization of nanocomposites" *Plastics Additives & Compounding* ; 2002; 30-33;
43. GAO, F. "Clay/polymer composites: the story." *Materials Today*; 2004;50-55;
44. LEAVERSUCH, R. "Nanocomposites broaden roles in automotive, barrier packaging" *Plastics Technology*; 2001;On line;
45. PRESTING, H.; KÖNIG, U. "Future nanotechnology developments for automotive applications" *Materials Science and Engineering C* ; 2003; 23, 737–741;
46. KIVILEVICH, A. "A paradigm shift: the new role of heterogeneity and interactions" *JCT coatings Tech*; 2004; April, 38-48;
47. MARKARIAN, J. "Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites" *Plastics Additives & Compounding* ; 2005; November/December, 18-21;
48. SCHUT, J.H. "Nanocomposites" *Plastics Technology*; 2006; February, 56-68;
49. JORDAN, J.; JACOB, K.I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M.A.; JASIUK, I. "Experimental trends in polymer nanocomposites—a review" *Materials Science and Engineering A* ; 2005; 393, 1–11;
50. Di LORENZO, M. L.; ERRICO, M. E.; AVELLA M. "Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites", *Journal of Materials Science*, 2002, 37, 2351 – 2358
51. LAZZERI, A.; ZEBARJAD, S.M.; PRACELLA M.; CAVALIER K.; ROSA, R. "Filler toughening of plastics. Part 1—The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites" *Polymer*, 2005, 46, 827–844
52. BLAGOJEVIC, S.L.; KOVACEVIC, V.; LESKOVAC, M.; VRSALJKO, D.; VOLOVISEK, V.; NOVER, C. "Silane pré-treatment of Calcium Carbonate nanofillers for polyurethane composites." *e-polymers*; 2004; 036;
53. BHIMARAJ, P.; BURRIS, D.L.; ACTION, J.; SAWYER, W. G.; TONEY, C. G.; SIEGEL, R. W.; SCHADLER, L.S. "Effect of matrix morphology on the wear and friction behavior of alumina nanoparticle/poly(ethylene) terephthalate composites" *Wear* ; 2005; 258, 1437–1443;
54. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A. M.; MARTINS, J.A.; ZHANG, W.; CRUZ-PINTO, J.; TRINDADE, T. "Crystallization behaviour of new poly(tetramethyleneterephthalamide) nanocomposites containing SiO₂ fillers with distinct morphologies" *Composites: Part B*, 2005, 36, 51–59
55. WU, M.; SHAW, L. L. "A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plates" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30, 373-380
56. WU, M.; SHAW, L. L. "On the improved properties of injection-molded, carbon nanotube-filled PET/PVDF blends" *Journal of Power Sources*, 2004, 136, 37–44
57. XIE, X.-L.; MAI, Y.-W.; ZHOU, X.-P. "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review" *Materials Science and Engineering R* ; 2005; 49, 89–112;
58. LI, L.; LI, C.Y.; NI, C.; RONG, L.; HSIAO, B.; "Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents" *Polymer*; 2007; 48, 3452-3460;
59. STRANO, M.S. "Polymer-wrapped nanotubes nature materials" 2006; 5, 433-434;
60. SAUJANYA, C.; IMAI, Y.; TATEYAMA, H. "Structure development and isothermal crystallization behavior of compatibilized PET/expandable fluorine mica hybrid nanocomposite" *Polymer Bulletin*, 2003, 51, 85-92

61. IMAI, Y.; NISHIMURA, S.; ABE, E.; TATEYAMA, H.; ABIKO, A.; YAMAGUCHI, A.; AOYAMA, T.; TAGUCHI, H. "High-Modulus Poly(ethylene terephthalate) /Expandable Fluorine Mica Nanocomposites with a Novel Reactive Compatibilizer" *Chemistry of Materials*, 2002, 14, 477-479
62. SAUJANYA, C.; IMAI, Y.; TATEYAMA, H. "Structure and thermal properties of compatibilized PET/expandable fluorine mica nanocomposites" *Polymer Bulletin*, 2002, 49, 69-76.
63. FONSECA, M.G.; AIROLDI, C. "Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos" *Quim. Nova*, 2003; 26 (5), 699-707.
64. HUNTER, D.L.; KAMENA, K.W.; PAUL, D.R. "Processing and Properties of Polymers Modified by clays" *MRS Bulletin*; 2007; 32(4), 323-327;
65. SOLIN, S.A. "CLAYS AND CLAY INTERCALATION COMPOUNDS: Properties and Physical Phenomena" *Annu. Rev. Mater. Sci.*; 1997; 27, 89-115.
66. ROMERO, E. G.; BARRIOS, M.S. "LAS ARCILLAS: PROPIEDADES Y USOS" <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>.
67. HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. "Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview" *Journal of COMPOSITE MATERIALS*, 2006; 40 (17), 1511-1575.
68. SUTER, J.L.; COVENEY, P.V.; GREENWELL, H. C.; THYVEETIL, M.-A. "Large-Scale Molecular Dynamics Study of Montmorillonite Clay: Emergence of Undulatory Fluctuations and Determination of Material Properties" *J. Phys. Chem. C*; 2007; 111, 8248-8259.
69. HU, G.-H.; HOPPE, S.; FENG, L.-F.; FONTEIX, C. "Nano-scale phenomena and applications in polymer processing" *Chemical Engineering Science*; 2007; 62, 3528 – 3537.
70. SRIVASTAVA, S. K.; PRAMANIK, M.; ACHARYA, H. "Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer/Clay Nanocomposites" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2006; 44, 471-480.
71. KICKELBICK, G. "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale" *Prog. Polym. Sci.*; 2003; 28, 83-114;
72. SZÁZDI, L.; POZSGAY, A.; PUKÁNSZKY, B. "Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites" *European Polymer Journal*; 2007; 43, 345-359;
73. KÁDÁR, F.; SZÁZDI, L.; FEKETE, E.; PUKÁNSZKY, B. "Surface Characteristics of Layered Silicates: Influence on the Properties of Clay/Polymer Nanocomposites" *Langmuir*; 2006; 22, 7848-7854;
74. PUKÁNSZKY, B. "Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future" *European Polymer Journal*; 2005; 41, 645-662;
75. VAIA, R.A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E.P. "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates" *Chem. Mater.*; 1994; 6, 1017-1022;
76. VAIA, R.A.; GIANNELIS, E.P. "Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates." *Macromolecules*; 1997; 30, 7990-7999;
77. FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; SALEHPOUR, Z.; NOFERESTI, M. "Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites" *Journal of Membrane Science*; 2006; 282, 142-148;
78. AHMADI, S. J.; HUANG, Y. D.; LI, W. "Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites" *J. Mater. Sci.* 2004; 39, 1919 – 1925;
79. PARK, C.; PARK, O. O.; LIM, J.G. KIM, H.J. "The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties" *Polymer*; 2001; 42, 7465-7475;
80. USUKI A, KOJIMA Y, KAWASUMI M, OKADA A, FUKUSHIMA Y, KURAUCHI T, KAMIGAITO O. "Synthesis of nylon-6-clay hybrid" *J Mater Res* 1993;8:1179-83 apud RAY, S. S.; Okamoto, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.* 2003; 28: 1539.
81. SEONG, D. G.; KANG, T. J.; YOUN, J. R. "Rheological Characterization of Polymer-based nanocomposites with different nanoscale dispersions." *e-polymers*; 2005;005;
82. FORNES, T.D.; HUNTER, D.L.; PAUL, D.R. "Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites" *Polymer*; 2004; 45, 2321-2331 ;

83. CHO, J.W.; PAUL, D.R. "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding" *Polymer*; 2001; 42, 1083-1094.
84. FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. "Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation" *Macromolecules*; 2004; 37, 1793-1798.
85. FORNES, T.D.; Yoon, P.J.; HUNTER, D.L.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. "Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties." *Polymer*; 2002; 43; 5915–5933.
86. CAO, F.; JANA, S. C. "Nanoclay-tethered shape memory polyurethane nanocomposites" *Polymer*; 2007; 48, 3790-3800.
87. WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. "Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane." *Chemistry of Materials*; 1998; 10, 3769-3771.
88. TIEN, Y.I.; WEI, K.H. "Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios" *Polymer*; 2001; 42 , 3213-3221;
89. CHEN, T.-K.; TIEN, Y.-I.; WEI, K.-H. "Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites" *Polymer*; 2000; 41, 1345–1353 ;
90. ARDHYANANTA, H.; ISMAIL, H.; TAKEICHI, T. "Effects of Organoclay Loading and Ethylene Glycol on Mechanical, Morphology and Thermal Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Organoclay Nanocomposites" *Journal of Reinforced Plastics and Composites*; 2007; 26; 789-806;
91. VIDOTTI, S.E.; CHINELLATO, A.C.; BOESEL, L.F.; PESSAN, L. A. "Poly(ethylene terephthalate)-organoclay Nanocomposites: Morphological, Thermal and Barrier Properties" *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*; 2004; 22, 57-64;
92. CHANG, J.-H.; MUN, M.K. "Nanocomposite fibers of poly(ethylene terephthalate) with montmorillonite and mica: thermomechanical properties and morphology" *Polym Int* 2007; 56, 57–66;
93. CHANG, J.-H.; KIM, S.J.; JOO, Y. L.; IM, S. "Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers" *Polymer* ; 2004; 45, 919–926;
94. COROBEA, M.C.; URICANU, V.; DONESCU, D.; RADOVICI, C.; SERBAN, S.; GAREA, S.; IOVU, H. "Poly(vinyl acetate)–clay hybrids prepared via emulsion polymerization, assisted by a nonionic surfactant" *Materials Chemistry and Physics* ; 2007; 103 , 118–126;
95. STRAWHECKER, K. E.; MANIAS, E. "Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na+ Montmorillonite Nanocomposites" *Chem. Mater.*, 2000; 12, 2943-2949;
96. VAIA, R. A; VASUDEVAN, S.; KRAWIEC, W.; SCANLON, L. G.; GIANNELIS, E. P. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 154
97. STRAWHECKER, K. E.; MANIAS, E. "AFM of Poly(vinyl alcohol) Crystals Next to an Inorganic Surface" *Macromolecules*; 2001; 34, 8475-8482;
98. OSMAN, M. A.; RUPP, J.E.P.; SUTER, U. W. "Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites" *Polymer* ; 2005; 46, 1653–1660;
99. GOPAKUMAR, G.; LEE, J.A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J.S. "Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites." *Polymer*; 2002; 43; 5483-5491;
100. REICHERT, P.; HOFFMANN, B.; BOCK, T.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R.; FRIEDRICH, C. "Morphological Stability of Poly(propylene) Nanocomposites" *Macromol. Rapid Commun.*, ; 2001; 22, 519–523;
101. SZÁZDI, L.; PUKÁNSZKY Jr, B.; FÖLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. "Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites" *Polymer* ; 2005; 46, 8001–8010;
102. HOTTA, S.; PAUL, D.R. "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays" *Polymer*; 2004; 45, 7639–7654 ;
103. KATO, M.; OKAMOTO, H.; HASEGAWA, N.; TSUKIGASE, A.; USUKI, A. "Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids" *Polymer Eng Sci*; 2003; 43(6), 1312-1316;
104. KIM, K.-N.; KIM, H.; LEE, J.-W. "Effect of interlayer structure, Matrix viscosity and Composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite Nanocomposites" *Polymer Engineering and Science*; 2001; 41 (11), 1963-1969;

105. LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview." *Applied Clay Science*; 1999; 15; 11-29;
106. WANG, K. H.; CHOI, M.H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites polymer" 2001; 42, 9819-9826;
107. Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A, Okada A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *J Appl Polym Sci* 1998;67: 87-92. apud RAY, S. S.; Okamoto, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.* 2003; 28: 1539.
108. VAIA RA; JANDT KD; KRAMER EJ; GIANNELIS EP "Kinetics of Polymer Melt Intercalation" *Macromolecules* 1995;28:8080.
109. VAIA RA, JANDT KD, KRAMER EJ, GIANNELIS EP "Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites" *Chem Mater* 1996;8: 2628-35.
110. PEGORETTI, A.; KOLARIK, J.; PERONI, C.; MIGLIARESI, C. "Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties" *Polymer* ; 2004; 45, 2751-2759;
111. MENG, X.; WANG, Z.; ZHAO, Z.; DU, X.; BI, W.; TANG, T. "Morphology evolutions of organically modified montmorillonite/ polyamide 12 nanocomposites" *Polymer*; 2007; 48, 2508-2519 ;
112. LEE, S.-S.; KIM, J.Y. "Surface Modification of Clay and Its effect on the intercalation behavior of the polymer/clay nanocomposites". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*; 2004; 42(12), 2367-2372;
113. SOLÍS, A.S.; IBARRA, I. R.; ESTRADA, M.R.; CALDERAS, F.; MANERO, O. "Mechanical and Rheological Studies on Polyethylene Terephthalate-Montmorillonite Nanocomposites." *Polymer Engineering and Science*; 2004; 44(6), 1094-1102;
114. VAIA, R.A.; GIANNELIS, E. P. "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment." *Macromolecules*; 1997; 30, 8000-8009;
115. VAIA, R.A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E.P. "Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates." *Chemistry of Materials*; 1993; 5, 1694-1696;
116. BALAZS, A.C.; SINGH, C.; ZHULINA, E. "Modeling the Interactions between Polymers and Clay Surfaces through Self-Consistent Field Theory" *Macromolecules*, ; 1998; 31, 8370-8381;
117. LYATSKAYA, Y.; BALAZS, A.C. "Modeling the Phase Behavior of Polymer-Clay Composites" *Macromolecules*, ; 1998; 31, 6676-6680;
118. KONTOPOULOU, M.; LIU, Y.; AUSTIN, J.R.; PARENT, J. S. "The dynamics of montmorillonite clay dispersion and morphology development in immiscible ethylene-propylene rubber/polypropylene blends" *Polymer*; 2007; 48, 4520-4528
119. RAY, S. S.; BOUSMINA, M.; MAAZOUZ, A. "Morphology and properties of organoclay modified polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend" *Polymer engineering and science*; 2006; 1121-1129;
120. SI, M.; ARAKI, T.; ADE, H.; KILCOYNE, A. L. D.; FISHER, R.; SOKOLOV, J.C.; RAFAILOVICH, M.H. "Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays" *Macromolecules*; 2006; 39, 4793-4801;
121. SU, Q.; FENG, M.; ZHANG, S.; JIANG, J.; YANG, M. "Melt blending of polypropylene-blend/polyamide 6-blend-organoclay systems" *Polym Int* ; 2007; 56:50-56 ;
122. RAY, S. S.; POULIOT, S.; BOUSMINA, M.; UTRACKI, L.A. "Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends" *Polymer*; 2004; 45, 8403-8413;
123. KHATUA, B. B.; LEE, D.J.; KIM, H. Y.; KIM, J. K. "Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene-ran-propylene) Rubber Blends" *Macromolecules* ; 2004; 37, 2454-2459;
124. LEE, H.-s.; FASULO, P. D.; RODGERS, W.R.; PAUL, D.R. "TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties" *Polymer*; 2005; 46, 11673-11689 ;
125. MEHRABZADEH, M.; KAMAL, M.R. "Melt Processing of PA-66/Clay, HDPE/Clay and HDPE/PA-66/Clay Nanocomposites" *Polymer Eng sci*; 2004; 44(6), 1152-1161;

126. LI, Y.; SHIMIZU, H. "Novel morphologies of poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide 6 (PA6)blend nanocomposites" *Polymer*; 2004; 45, 7381–7388 ;
127. ZHANG, Q.; YANG, H.; FU, Q. "Kinetics-controlled compatibilization of immiscible polypropylene/polystyrene blends using nano-SiO₂ particles" *Polymer*; 2004; 45, 1913–1922 ;
128. VOULGARIS, D.; PETRIDIS, D. "Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorite in polystyrene/poly(ethyl methacrylate)blends" *Polymer*; 2002; 43, 2213-2218;
129. DASARI, A.; YU, Z.-Z.; MAI, Y.-W. "Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites" *Polymer*; 2005; 46, 5986–5991 ;
130. LIPATOV, Y. S.; NESTEROV, A. E.; IGNATOVA, T. D.; NESTEROV, D. A. "Effect of polymer-filler surface interactions on the phase separation in polymer blends" *Polymer*; 2002; 43, 875-880;
131. KARIM, A.; LIU, D.-W.; DOUGLAS, J.F.; NAKATANI, A.I.; AMIS, E.J. "Modification of the phase stability of polymer blends by fillers" *Polymer* ; 2000; 41, 8455–8458;
132. YUREKLI, K. KARIM, A. AMIS, E. J. KRISHNAMOORTI, R. "Influence of Layered Silicates on the Phase-Separated Morphology of PS-PVME Blends" *Macromolecules*; 2003; 36, 7256-7267;
133. GINZBURG, V.V. "Influence of Nanoparticles on Miscibility of Polymer Blends. A Simple Theory" *Macromolecules*; 2005; 38, 2362-2367 ;
134. AUSTIN, J. R.; KONTOPOULOU, M. "Effect of Organoclay content on the rheology, morphology, and physical properties of polyolefin elastomers and their blends with polypropylene" *Polymer Eng Sci*; 2006; 1491-1501;
135. YUREKLI, K.; KARIM, A.; AMIS, E. J.; KRISHNAMOORTI, R. "Phase Behavior of PS-PVME Nanocomposites" *Macromolecules*; 2004; 37, 507-515;
136. Wang S, Hu Y, Song L, Liu J, Chen Z, Fan W "Study on the dynamic self-organization of montmorillonite in two phases" *J. Appl Polym Sci* 2004; 91:1457–62.
137. RANADE, A.; ANNE'D'SOUZA, N.; GNADE, B.; DHARIA, A. "Nylon-6 and Montmorillonite-Layered Silicate (MLS) Nanocomposites" *Journal of Plastic Film & Sheeting*, ; 2003; 19, 271-285;
138. JIANG, T.; WANG, Y.-h.; YEH, J.-t.; FAN, Z.-q. "Study on solvent permeation resistance properties of nylon6/clay nanocomposite" *European Polymer Journal* ; 2005; 41, 459–466;
139. GILMAN, J. W. "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate clay nanocomposites" *Applied Clay Science* ; 1999; 15, 31–49;
140. YAO, K.J.; SONG, M.; HOURSTON, D.J.; LUO, D.Z. "Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites" *Polymer* ; 2002; 43, 1017-1020;
141. SHENG, N.; BOYCE, M.C.; PARKS, D.M.; RUTLEDGE, G.C.; ABES, J.I.; COHEN, R.E. "Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle" *Polymer* ; 2004; 45, 487–506;
142. OSMAN, M.A.; RUPP, J.E.P.; SUTER, U.W. "Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites" *Polymer* ; 2005; 46, 1653–1660;
143. RITTIGSTEIN, P.; PRIESTLEY, R. D.; BROADBELT, L.J.; TORKEKSON, J.M. "Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites" *Nature Materials* 2007; 6, 278-282;
144. SCHADLER, L. "Model interfaces" *Nature Materials* 2007; 6, 257-258;
145. LIANG, Y.; WANG, Y.; WU, Y.; LU, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, L. "Preparation and properties of isobutylene–isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites" *Polymer Testing* 2005; 24, 12–17;
146. UHL, F. M.; DAVULURI, S. P.; WONG, S.-C.; WEBSTER, D.C. "Organically modified montmorillonites in UV curable urethane acrylate films" *Polymer*; 2004; 45, 6175–6187 ;
147. GIANELLI, W.; FERRARA, G.; CAMINO, G.; PELLEGGATTI, G.; ROSENTHAL, J.; TROMBINI, R.C. "Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites" *Polymer*; 2005; 46, 7037–7046 ;
148. DESHMANE, C.; YUAN, Q.; MISRA, R.D.K. "High strength–toughness combination of melt intercalated nanoclay-reinforced thermoplastic olefins" *Materials Science and Engineering A* ; 2007; 460–461, 277–287;

149. GALESKI, A. "Dynamic mechanical properties of crystalline polymer blends. The influence of interface and orientation" *e-Polymers*, . ; 2002; no. 026;
150. CANEVAROLO Jr., S. V. "Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros" São Paulo: Artliber Editora, 2002.
151. Di LORENZO, M.L.; SILVESTRE, C. "Non-isothermal crystallization of polymers" *Prog. Polym. Sci.* ; 1999; 24, 917–950;
152. WARD, A.M.; HADLEY, D.W. "An introduction to the mechanical properties of solid polymers" Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons, 1997.
153. RABELLO, M. "Aditivacão de Polímeros" São Paulo: Artliber Editora, 2000.
154. LONG, Y.; SHANKS, R.A.; STACHURSILI, Z.H. "Kinetics of polymer crystallisation" *Prog. Polym. Sci.*, ; 1995; 20, 651-701.
155. MCCRUM, N.G.; BUCKLEY, C.P.; BUCKNALL, C.B. "Principles of Polymer Engineering" Oxford; New York; Tokyo: Oxford University Press, 1995.
156. LIU, X.; WU, Q. "Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay Nanocomposites" *European Polymer Journal* ; 2002;38, 1383–1389.
157. AVRAMI, M. "Kinetics of phase change. I. General Theory." *Journal of Chemical Physics*; 1939; 7, 1103-1112;
158. AVRAMI, M. "Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for Random distribution of Nuclei." *Journal of Chemical Physics*; 1940; 8, 212-224;
159. AVRAMI, M. "Granulation, phase change and microstructure. Kinetics of phase III." *Journal of Chemical Physics*; 1941; 9, 177-184;
160. JOSHI, M.; BUTOLA, B.S. "Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites" *Polymer*; 2004; 45, 4953-4968;
161. MANDELKERN, L. "Crystallization of Polymers – Kinetics and Mechanisms; Volume 2". Cambridge: Cambridge University Press, 2ª Edição, 2004.
162. (a) KAISERBERGER, E.; KNAPPE, S.; MÖHLER, H.; RAHNER, S.; "Netzsch Annual for Science and Industry; 1.5 Dados característicos de polímeros", 1994; Pag 13; (b) SUNDARARAJ, U.; MACOSKO C. W. "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization" *Macromolecules*, 1995, 2647-2657.
163. ZHULINA, E.; SINGH, C.; BALAZS, A.C. "Attraction between Surfaces in a Polymer Melt Containing Telechelic Chains: Guidelines for Controlling the Surface Separation in Intercalated Polymer-Clay Composites" *Langmuir*; 1999; 15, 3935-3943;
164. JANG, B.N.; WANG, D.; WILKIE, C.A. "Relationship between the Solubility Parameter of Polymers and the Clay Dispersion in Polymer/Clay Nanocomposites and the Role of the Surfactant" *Macromolecules*; 2005; 38, 6533-6543;
165. OU, C. F.; HO, M.T.; LIN, J. R. "The Nucleating Effect of Montmorillonite on Crystallization of PET/Montmorillonite Nanocomposite" *Journal of Polymer Research* ; 2003; 10, 127–132.;
166. BERASAIN, L.G. "Nanocompósitos de poliamida 6 com montmorilonitas e xisto" Tese de doutorado, PGCIMAT/UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2007.
167. GUPTA, A.K.; RANA, S. K.; DEOPURA, B.L. "Crystallization kinetics of High-density polyethylene/linear low-density polyethylene blend" *Journal of Applied Polymer Science*; 1994; 51; 231-239;
168. WANG, Y.; SHEN, C.; LI, H.; LI, Q.; CHEN, J. "Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites" *Journal of Applied Polymer Science*; 2004; 91, 308-314;
169. WAN, T.; CHEN, L. ; CHUA, Y. C.; LU, X. "Crystalline Morphology and Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites" *Journal of Applied Polymer Science*; 2004; 91,1381-1388;
170. KE, Y.-C.; YANG, Z.-B. ZHU, C.-F. "Investigation of properties, nanostructure and distribution in controlled polyester polymerization with layered silicate." *Journal of Applied Polymer Science*; 2002; 85, 2677-2691;

171. LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. "Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone)" *Polymer Engineering and Science*; 1997; 37 (3); 568-575;
172. SUPAPHOL, P.; DANGSEYUN, N.; SRIMOAN, P.; NITHITANAKUL, M. "Nonisothermal melt-crystallization kinetics for three linear aromatic polyesters" *Thermochimica Acta*; 2003; 406, 207-220;
173. WU, Z.; ZHOU, C.; ZHU, N. "The nucleating effect of montmorillonite on crystallization of nylon 1212/montmorillonite nanocomposite." *Polymer Testing*; 2002; 23, 479-483;
174. (a) XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. "Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite" *Chem Mater*, 2001, 2979 – 2990; (b) YOON P.J., HUNTER, D.L., PAUL D.R. "Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation" *Polymer*, 2003, 5341-5354; (c) FORNES T.D., YOON P.J., PAUL D.R. " Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites" *Polymer*, 2003, 7545-7556.
175. LOYENS, W.; JANNASCH, P.; MAURER, F. H.J. "Effect of clay modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt-compounding" *Polymer* ; 2005; 46, 903–914;
176. LAI, M.; KIM, J.-K. "Effects of epoxy treatment of organoclay on structure, thermo-mechanical and transport properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)/organoclay nanocomposites" *Polymer* ; 2005; 46, 4722–4734;
177. LEE, S.-R.; PARK, H.-M.; LIM, H.; LI, X.; CHO, W.-C.; HA, C.-S. "Microstructure, Tensile Properties, and Biodegradability of Aliphatic Polyester Clay/Nanocomposite." *Polymer*; 2002; 43; 2495-2500; (b) resultados do laboratório não publicados
178. CHOW, W.S.; BAKAR, A.A.; ISHAK, Z.A.M.; KARGER-KOCSIS, J.; ISHIAKU, U.S. "Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites" *European Polymer Journal*; 2005; 41, 687-696;
179. HONG, J.S.; KIM, Y. K.; AHN, K. H.; LEE, S. J.; KIM, C. "Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite" *Rheol Acta* ; 2007; 46, 469-478;
180. DONG, W.; ZHAO, J.; LI, C.; GUO, M.; ZHAO, D.; FAN, Q. "Study of the amorphous phase in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) via dynamic mechanical thermal analysis" *Polymer Bulletin* 2002; 49, 197-203;
181. FUCHS, C.; BHATTACHARYYA, D.; FAKIROV, S. "Microfibril reinforced polymer-polymer composites: Application of Tsai-Hill equation to PP/PET composites" *Composites Science and Technology* ; 2006; 66, 3161–3171;