

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CHARLES DAL CASTEL

**ESTUDO SOBRE COMPATIBILIZANTES EM NANOCOMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO-MONTMORILONITA**

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler
Orientadora

Porto Alegre
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CHARLES DAL CASTEL

**ESTUDO SOBRE COMPATIBILIZANTES EM NANOCOMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO-MONTMORILONITA**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre
em Química

Prof^ª. Dr^ª. Raquel Santos Mauler
Orientadora

Porto Alegre
2008

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre agosto/2006 e julho/2008, sob orientação da Prof^a Dr^a. Raquel Santos Mauler. Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte comissão examinadora:

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Marly Antonia Maldaner Jacobi

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Dr. Mauro Alfredo Soto Oviedo

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler

AGRADECIMENTOS

À minha família, Mama, Bisco e Teco, pelo incentivo, apoio e amor em todos os momentos.

À Lislá, por todo o amor, compreensão, paciência e apoio durante todo o tempo.

À Prof^{ra}. Raquel Santos Mauler pela orientação, incentivo e confiança demonstrada na minha capacidade durante o período de mestrado. Obrigado também por todos os ensinamentos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pelos conhecimentos transmitidos. Em especial aos membros da banca, Prof^{ra}. Dr^a. Marly A. M. Jacobi, Prof. Dr. Cesar L. Petzhold.

Ao pessoal da Braskem pela oportunidade neste projeto e pela bolsa, em especial ao Dr. Mauro A. S. Oviedo pelas contribuições ao trabalho e participação na banca, à Dr^a. Susana A. Liberman por toda a ajuda no andamento da pesquisa e ao Dr. Marcelo Farah pelas contribuições no exame de qualificação.

A todos os colegas do Laboratório K212, pela amizade e companheirismo durante este período de mestrado: Creusa Ferreira, Patrícia Alves, Evelise Santos, Simone Leal, Kelly Santos, Fabrício Celso, Tarcisio Pellegrini Jr., Luciano Furlan, Otávio Bianchi e Rodrigo Silva.

Ao CTI da Braskem e analistas, Simone, Norton, Kátia, Mariele e Aline pelas análises realizadas.

Ao meu grande amigo Prof. Dr. Luiz A. Mazzini Fontoura que me incentivou a seguir este caminho.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

2nd French Brazilian Meetings on Polymers, realizado em Florianópolis - Brasil/2008. Título do trabalho: Viscoelasticity and morphological properties of PP/clay using different interfacial agents.

9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado em Campina Grande – Brasil/2007. Título do trabalho: Propriedades dinâmico mecânicas de nanocompósitos de polipropileno/argila utilizando EVA e EVOH como agente compatibilizante.

23th Annual Meeting of the Polymer Processing Society - PPS-23, realizado em Salvador – Brasil/2007. Título do trabalho: Effect of processing conditions on the PP nanocomposites properties.

23th Annual Meeting of the Polymer Processing Society - PPS-23, realizado em Salvador – Brasil/2007. Título do trabalho: The effect of the compatibilizer agent in the dispersion of the PP/clay nanocomposites.

XI International Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado – Brasil/2007. Título do trabalho: Polypropylene/clay nanocomposites: Effect of EVA and EVOH as compatibilizing agents on mechanical properties.

TRABALHOS ENVIADOS PARA PUBLICAÇÃO

Resultados parciais deste trabalho foram enviados para os seguintes periódicos:

Dal Castel, Charles ; Pelegrini Jr, Tarcisio ; Barbosa, Ronilson. V. ; Liberman, Susana A.; Mauler, Raquel S. “Properties of silane grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites”. *Composites Science and Technology*, 2008.

Dal Castel, Charles ; Bianchi, Otávio; Liberman, Susana A.; Oviedo, Mauro A. S.; Oliveira, Ricardo V. B. ; Mauler, Raquel S. “Viscoelasticity and morphological properties of PP/MMT nanocomposites using different interfacial agents”. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, 2008.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 POLIPROPILENO.....	4
2.1.1 Aplicações.....	5
2.2 NANOCOMPÓSITOS.....	6
2.2.1 Estrutura e propriedades da montmorilonita.....	7
2.2.2 Modificadores orgânicos.....	8
2.2.3 Morfologia dos nanocompósitos.....	9
2.2.4 Obtenção de nanocompósitos.....	10
2.2.4.1 Intercalação em solução.....	10
2.2.4.2 Polimerização <i>in situ</i>	11
2.2.4.3 Intercalação no estado fundido.....	12
2.2.5 Termodinâmica da intercalação.....	15
2.2.6 Cinética de intercalação.....	17
2.2.7 Propriedades dos Nanocompósitos.....	17
2.2.7.1 Módulo de elasticidade.....	18
2.2.7.2 Resistência ao impacto.....	21
2.2.7.3 Propriedade de barreira.....	22
2.2.7.4 Estabilidade térmica.....	23
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1 MATERIAIS.....	24
3.2 PROCESSAMENTO.....	25
3.3 CARACTERIZAÇÃO.....	27
3.3.1 Difração de raios-X (XRD).....	27
3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	27
3.3.3 Análise das imagens de TEM.....	27
3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	28
3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	29
3.3.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	29

3.3.7 Módulo de flexão (Secante a 1 %)	30
3.3.8 Ensaio de tração	31
3.3.9 Resistência ao impacto Izod	31
3.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO	32
4.1.1 Efeito da rota de processamento	32
4.1.1.1 Morfologia	32
4.1.1.2 Propriedades mecânicas	34
4.1.1.3 Estabilidade Térmica	40
4.1.2 Efeito do teor de PPG	41
4.1.2.1 Morfologia	41
4.1.2.2 Propriedades mecânicas	44
4.1.3 Considerações	45
4.2 NANOCOMPÓSITOS COMPATIBILIZADOS COM EVA	46
4.2.1 Efeito do Tipo de EVA	46
4.2.1.1 Morfologia	46
4.2.1.2 Propriedades térmicas	48
4.2.1.3 Propriedades dinâmico-mecânicas	49
4.2.1.4 Propriedades mecânicas	50
4.2.2 Efeito da quantidade de EVA	51
4.2.2.1 Propriedades mecânicas	52
4.2.3 Efeito do tipo de argila	53
4.2.3.1 Propriedades mecânicas	53
4.2.4 Efeito da rota por diluição de masterbatch	54
4.2.4.1 Morfologia	54
4.2.4.2 Propriedades mecânicas	55
4.2.5 Considerações	55
4.3 NANOCOMPÓSITOS COMPATIBILIZADOS COM PP-G-VTES	57
4.3.1 Morfologia	57
4.3.2 Cinética de cristalização não isotérmica	60

4.3.3 Atividade nucleante	65
4.3.4 Propriedades Mecânicas	68
4.3.5 Estabilidade térmica	69
4.3.6 Considerações.....	70
5 CONCLUSÃO.....	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Número de artigos e patentes publicados nas bases de dados Web of Science e Derwent Innovations com os termos polypropylene e nanocomposites.....	2
Figura 2.1 Consumo de polipropileno por processo de conversão.....	6
Figura 2.2 Estrutura cristalina da montmorilonita.....	8
Figura 2.3 Exemplos de sais de amônio quaternário utilizados na modificação de MMT (HT corresponde a 65% C ₁₈ , 30% C ₁₆ e 5% C ₁₄).....	9
Figura 2.4 Tipos de estrutura dos nanocompósitos: microcompósito (a), nanocompósito intercalado (b) e nanocompósito esfoliado (c).	10
Figura 2.5 Esquema da polimerização <i>in situ</i> por inchamento no monômero.	11
Figura 2.6 Efeito do processamento sobre a morfologia de nanocompósitos com diferentes graus de compatibilidade entre o polímero e a argila.....	13
Figura 2.7 Mecanismos de dispersão durante o processamento.....	13
Figura 2.8 Curvas do produto do espaçamento lamelar (h) pela variação de energia livre por unidade de volume interlamelar (Δf_v) em função da variação do espaçamento lamelar.....	16
Figura 2.9 Curvas típicas de tensão x deformação de um polímero, um reforço de alto módulo e do compósito resultante.....	19
Figura 2.10 Mecanismo de transferência de carga da matriz para o reforço ⁷³	19
Figura 2.11 Efeito do número de plateletes por partícula (N) e da distância interplanar (d_{001}) da argila sobre o módulo dos nanocompósitos.....	21
Figura 2.12 Mecanismos de dissipação de energia durante a fratura.....	22
Figura 2.13 Representação do caminho tortuoso para difusão de gases em nanocompósitos poliméricos.....	23
Figura 3.1 Esquema das rotas de processamento.....	26
Figura 3.2 Micrografias de TEM obtidas pelo microscópio eletrônico e depois da conversão para imagem em preto e branco.....	28
Figura 3.3 Determinação da temperatura de deflexão térmica através da análise dinâmico mecânica.....	30
Figura 4.1 Difratoograma de raios X dos nanocompósitos.....	33

Figura 4.2 Micrografias de TEM dos nanocompósitos: (a) PP+(20A+MEK+PPG); (b) PP+20A+(MEK+PPG); (c) PP+20A.....	34
Figura 4.3 Propriedades mecânicas do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A.....	35
Figura 4.4 Micrografias de SEM das superfícies fraturadas do (a) PP e dos nanocompósitos (b) PP+(20A+MEK+PPG), (c) PP+(20A+MEK) e (d) PP+20A.....	37
Figura 4.5 Curvas típicas de tensão x deformação em ensaio de tração do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A.	39
Figura 4.6 Curvas de TGA do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A sob atmosfera de nitrogênio.....	40
Figura 4.7 Difratoograma de raios X dos nanocompósitos.	42
Figura 4.8 Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida sem PPG (a) e com 1% (b), 3% (c) e 10% m/m de PPG (d).....	43
Figura 4.9 Propriedades mecânicas do PP e nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida com teor de PPG entre 0 e 10 % m/m.	44
Figura 4.10 Micrografias de SEM das superfícies fraturadas do (a) PP e dos nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida sem PPG (b) e com 1% (c) e 10% m/m de PPG (d).	45
Figura 4.11 Difratoogramas de raios X da argila pura e dos nanocompósitos obtidos pela rota úmida com 1% m/m de PPG.	47
Figura 4.12 Micrografias de TEM dos nanocompósitos: (a) PP20A; (b) PP20A819 – 5%, (c) PP20A728 – 5% e (d) PP20A2528 – 5%.	48
Figura 4.13 Comportamento dinâmico-mecânico do PP e nanocompósitos.	49
Figura 4.14 Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos.	51
Figura 4.15 Micrografias de SEM das superfícies fraturadas dos nanocompósitos não compatibilizado (a) e compatibilizado com 5 % m/m de EVA 819.....	51
Figura 4.16. Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos.	52
Figura 4.17 Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos.	53
Figura 4.18 Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PP/EVA/MMT obtidos pela rota por diluição de masterbatch (a), pela rota úmida (b) e pela rota seca (c).....	55

Figura 4.19 Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos de PP/EVA/MMT obtidos por diferentes rotas de processamento.....	56
Figura 4.20 Difratogramas de raios-X da argila pura (a) e dos nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes proporções: (b) 95:0:5, (c) 85:10:5 e (d) 75:20:5.	58
Figure 4.21 Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes proporções: (a) 95:0:5, (b) 85:10:5 e (c) 75:20:5.	59
Figura 4.22 Histograma do número de plateletes de argila por partícula nos nanocompósitos de PP.....	60
Figura 4.23 – Curvas de DSC durante o resfriamento a 10 °C/ min do PP e dos nanocompósitos.	61
Figura 4.24 Desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização para o PP (a) e nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes proporções: (b) 95:0:5, (c) 85:10:5 e (d) 75:20:5.	63
Figura 4.25 Gráfico de $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ vs. $\log t$ para a cristalização não isotérmica do PP (a) e nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes composições: (b) 95:0:5, (c) 85:10:5 and (d) 75:20:5.	65
Figura 4.26 Gráfico de $\log\phi$ vs. $1/(2.3\Delta T_p^2)$ para o PP e nanocompósitos.....	67
Figura 4.27 Propriedades mecânicas do PP e dos nanocompósitos.	68
Figura 4.28 Curvas de TGA do PP e nanocompósitos sob atmosfera de nitrogênio.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Composição dos nanocompósitos.....	32
Tabela 4.2 Propriedades mecânicas em ensaio de tração do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A.	38
Tabela 4.3 Dados termogravimétricos do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A sob atmosfera de nitrogênio.	41
Tabela 4.4 Caracterização dos diferentes tipos de EVA	46
Tabela 4.5 Comportamento não isotérmico do PP e dos nanocompósitos.....	62
Tabela 4.6 Resultados da análise de Avrami para a cristalização não isotérmica do PP e dos nanocompósitos.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

- % m/m – percentual mássico.
- % v/v – percentual volumétrico.
- A – Trabalho de nucleação tridimensional.
- CEC – Capacidade de troca iônica.
- d_{001} – Distância interplanar da argila.
- DMA – Análise dinâmico-mecânica.
- DSC – Calorimetria diferencial de varredura.
- E – Módulo de elasticidade.
- E' – Módulo de armazenamento.
- EVA – Poli(etileno-*co*-acetato de vinila).
- FEM – Método de elementos finitos.
- h – Espaçamento lamelar.
- HDT – Temperatura de deflexão térmica.
- l/d – Razão entre o comprimento e o diâmetro.
- MA – Anidrido maleico.
- MEK – Metil-etil-cetona (butanona).
- MMT – Montmorilonita.
- M_w – Massa molecular ponderal média.
- N – Número de plateletes por partícula.
- n – Expoente de Avrami
- P – Coeficiente de Permeabilidade.
- PA6 – Poliamida 6.
- PP – Polipropileno.
- PPG – Polipropilenoglicol.
- PP-g-MA – Polipropileno enxertado com anidrido maleico.
- PP-g-VTES – Polipropileno enxertado com viniltriétoxisilano.
- PS – Poliestireno.
- rpm – Rotações por minuto.
- SEM – Microscopia eletrônica de varredura.

$t_{1/2}$ – Tempo para atingir 50 % de cristalinidade relativa.

T_c – Temperatura de cristalização.

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão.

T_g – Temperatura de transição vítrea.

T_m – Temperatura de fusão.

V_f – Fração volumétrica do reforço.

VTES – Viniltriétoxisilano.

W_c – Fração mássica do reforço.

X_c – Grau de cristalinidade.

XRD – Difração de raios-X.

X_T – Cristalinidade relativa.

Z_c – Constante de velocidade de Avrami corrigida para cristalização não isotérmica.

Z_t – Constante de velocidade de Avrami.

Δf_v – Variação de energia livre por unidade de volume interlamelar.

ΔH_m – Calor de fusão.

Φ – Atividade nucleante do substrato.

ε – Deformação.

σ – Tensão.

τ – Fator de tortuosidade.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita (MMT) modificada organicamente. Foram utilizados poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) e polipropileno enxertado com viniltrióxido de silano (PP-g-VTES) como agentes compatibilizantes. Os nanocompósitos foram preparados através da intercalação no estado fundido em extrusora dupla rosca. A influência do método de adição da argila à extrusora, do tipo e concentração dos agentes compatibilizantes sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos materiais foram avaliadas por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados mostraram que o nível de dispersão e a interação entre a argila e o PP afetam fortemente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Os materiais obtidos pela incorporação da argila em suspensão apresentam incremento do módulo associado a elevado aumento na resistência ao impacto. A adição de pequenas quantidades de agentes compatibilizantes melhora a dispersão da argila na matriz polimérica. A adição de EVA resulta em maior incremento da resistência ao impacto. O uso de PP-g-VTES proporciona maior aumento do módulo, além de aumentar a atividade nucleante da argila. A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi superior ao polímero puro.

ABSTRACT

In this work nanocomposites of polypropylene (PP) and organically modified montmorillonite (MMT) were prepared. Poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) (EVA) and vinyltriethoxysilane grafted polypropylene (PP-g-VTES) were used as compatibilizing agents. The nanocomposites were prepared by melt compounding using a twin screw extruder. The influence of the clay addition method to the extruder, the type and content of compatibilizing agent on morphological, thermal and mechanical properties of the materials were evaluated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), mechanical properties and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the dispersion level and interaction between clay and the PP matrix strongly affect the nanocomposites mechanical properties. The materials obtained by using the clay suspension method showed an increase on modulus associated with a remarkable increase on impact strength. Adding low content of compatibilizing agents results in better clay dispersion in the polymeric matrix. The EVA addition results in higher increase on impact strength. The use of PP-g-VTES provides high increase on modulus, besides enhance the nucleating activity. The thermal stability of nanocomposites was improved when compared to the pristine PP.

1 INTRODUÇÃO

Polipropileno é um dos polímeros termoplásticos que apresenta maior crescimento de consumo no mundo. Este crescimento é atribuído à combinação atrativa de baixo custo, fácil processabilidade e bom balanço de propriedades. A extraordinária versatilidade da resina virgem ou reforçada permite uma ampla gama de aplicações em fibras, filmes e artefatos moldados. Entretanto o PP apresenta deficiências em suas propriedades físicas e químicas que limitam seu uso. Sua baixa propriedade de barreira ao oxigênio, por exemplo, limita seu uso em embalagens, enquanto a baixa estabilidade térmica e dimensional limita seu uso na indústria automobilística. Diversas estratégias têm sido utilizadas para transpor estes limites, tais como filmes multicamadas com polímeros de alta propriedade de barreira para reduzir a permeabilidade a gases, e o uso de cargas inorgânicas (fibra de vidro, talco, etc) para melhorar suas propriedades para o uso automotivo. Contudo estas estratégias podem comprometer o custo do produto final ou a processabilidade do material.

Outra estratégia para melhorar as propriedades do PP é o uso de nanotecnologia para obtenção de nanocompósitos de PP. Esta abordagem tem atraído grande interesse tanto acadêmico como industrial, conforme apresentado na Figura 1.1, devido ao notável incremento das propriedades mecânicas do PP com a adição de pequenas quantidades de aditivos¹⁻³. Além disto, nanocompósitos de PP podem apresentar incremento nas propriedades de barreira¹, estabilidade térmica^{2,3}, resistência à chama², condutividade térmica^{3,4} e elétrica⁵, entre outras.

Nanocompósitos são polímeros reforçados em que pelo menos uma das dimensões do reforço está em escala nanométrica (<100 nm). Diversos tipos de nanoreforço têm sido utilizados para o incremento de diferentes propriedades do PP, tais como nanotubos de carbono⁶, grafite⁷, argilas⁸ e nanopartículas inorgânicas⁹, sendo que o mais utilizado atualmente é a argila montmorilonita (MMT). Esta argila é caracterizada por uma estrutura de silicatos lamelares com elevada razão de aspecto e elevada rigidez¹⁰.

O método de preparação no estado fundido é o mais utilizado para obtenção de nanocompósitos de PP/MMT devido à fácil processabilidade da resina base. Entretanto, por causa da baixa polaridade das cadeias do PP é extremamente desafiador obter

nanocompósitos de polipropileno com elevado grau de dispersão da argila. Diversos fatores influenciam a formação do nanocompósito no estado fundido, tais como: tratamento superficial da argila, características da resina base, condições de processamento e o uso de compatibilizantes.

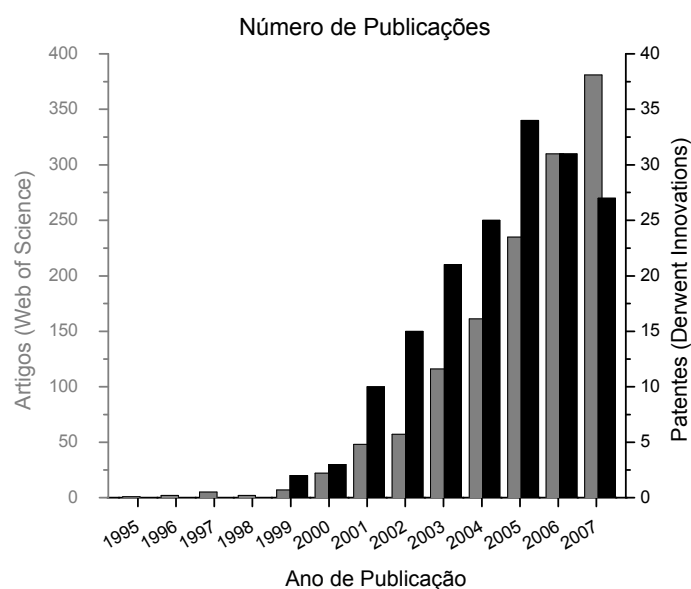


Figura 1.1 Número de artigos e patentes publicados nas bases de dados Web of Science e Derwent Innovations com os termos polypropylene e nanocomposites.

Para aumentar a compatibilidade entre a montmorilonita e as cadeias apolares do PP, a superfície hidrofílica da montmorilonita é modificada por reação de troca iônica com sais quaternários de amônio contendo cadeias alquílicas longas¹¹. Desta forma, há formação de uma camada orgânica na superfície da argila, reduzindo sua polaridade.

Características da resina bases, tais como massa molecular e distribuição de massas moleculares, também influenciam as propriedades dos nanocompósitos obtidos, uma vez que modificam a cinética de intercalação das cadeias de PP para o interior das lamelas, bem com afetam a viscosidade do fundido alterando o nível de cisalhamento sofrido pelo polímero no estado fundido¹².

O processamento em extrusora dupla rosca é o mais indicado para obtenção de nanocompósitos devido à alta taxa de cisalhamento gerado por este equipamento¹³. Porém as condições de processamento, tais como perfil e velocidade de rosca, temperatura do

fundido e forma de adição dos materiais na extrusora são importantes fatores para dispersão da argila. Recentemente Liberman e colaboradores¹⁴ desenvolveram uma rota de processamento que utiliza uma suspensão de argila em MEK na obtenção de nanocompósitos de PP com incremento nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira.

Agentes compatibilizantes são utilizados para melhorar a interação entre a argila organicamente modificada e a matriz polimérica. PP enxertado com uma grande variedade de monômeros polares, tais como anidrido maleico, glicidil metacrilato, ácido acrílico, maleato de dietila e acrilato de butila, têm sido utilizados para este fim¹⁵⁻¹⁷. Nanocompósitos de PP/MMT preparados com o uso de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente compatibilizante tem apresentado a melhor performance, entretanto o elevado custo deste compatibilizante tem comprometido a utilização comercial dos nanocompósitos.

Polímeros com grupos polares, tal como o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), apresentam elevada interação com a argila, obtendo elevado grau de dispersão das lamelas e elevado incremento nas propriedades térmicas e mecânicas¹⁵. O EVA é um polímero relativamente barato que além de possuir elevada interação com a argila possui certa compatibilidade com o PP¹⁶, podendo atuar como agente compatibilizante em nanocompósitos de PP/MMT, levando ao incremento das propriedades do material.

Outra alternativa ao uso do PP-g-MA é a utilização de polipropileno modificado com organosilanos, que são largamente utilizado como agente compatibilizante em compósitos de PP. Diversos trabalhos têm demonstrado que o uso de PP enxertado com viniltriétoxissilano (VTES) provoca expressiva melhora nas propriedades de compósitos de PP com reforços polares como hidróxido de alumínio, fibra de vidro, talco, etc¹⁷⁻¹⁹. Muitos pesquisadores têm estudado a modificação da argila com organosilanos^{20,21}, entretanto poucos trabalhos exploram o uso do polímero enxertado com organosilanos para obtenção de nanocompósitos de PP com argila.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos de polipropileno com montmorilonita organicamente modificada utilizando os agentes compatibilizantes poli(etileno-co-acetato de vinila) e polipropileno enxertado como viniltriétoxissilano, avaliando as condições de processamento, quantidade e característica dos compatibilizantes nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos materiais obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIPROPILENO

Polipropileno (PP) é um material termoplástico produzido pela polimerização do propeno. As propriedades do PP no estado fundido são consequência da massa molecular e da distribuição de massa molecular do polímero²². Já no estado sólido, as principais propriedades do PP são reflexo do tipo e quantidade da fase cristalina e da fase amorfa formadas pelas cadeias do polímero. A quantidade relativa de cada fase depende das características estruturais e estereoquímicas das cadeias poliméricas assim como das condições empregadas no processamento do material até a obtenção dos produtos.

O PP têm boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas quando utilizado a temperatura ambiente. Possui baixa densidade, elevado ponto de fusão e rigidez relativamente alta associada a uma boa resistência ao impacto²³. Estas propriedades podem variar através de métodos relativamente simples como alteração da regularidade das cadeias (taticidade) e incorporação de comonômeros, como o etileno, na cadeia polimérica. Desta forma o polipropileno é classificado em: homopolímero quando contém apenas o monômero propileno e copolímero quando contém outros monômeros (entre 6 e 15% m/m).

Homopolímeros possuem elevada cristalinidade, o que lhe confere maior rigidez. Copolímeros possuem comonômeros que alteram a regularidade das cadeias e provocam a diminuição da cristalinidade, reduzindo também a rigidez do material²⁴. Entretanto, o incremento da quantidade da fase amorfo provoca elevado aumento na resistência ao impacto do material.

As propriedades mecânicas de maior interesse no PP são sua rigidez, resistência à tensão e resistência ao impacto. Essas propriedades mecânicas são utilizadas principalmente para prever as propriedades dos produtos moldados de PP. O módulo de flexão, relacionado à rigidez, tende a aumentar com o aumento da cristalinidade, sendo que o grau de cristalinidade observado para o PP extrudado na forma de péletes situa-se entre 60 e 70%. A baixa densidade do PP ($0,9 \text{ g/cm}^3$) é outro atrativo, visto que sua aplicação produz peças e produtos relativamente leves²⁵.

A facilidade de reciclagem e incineração do PP é outro atrativo para sua aplicação,

pois atualmente os aspectos relacionados em garantir processos e produtos que sejam ambientalmente corretos estão sendo adotados em todos os setores²⁶.

2.1.1 Aplicações

O PP é um dos plásticos mais usados mundialmente devido ao baixo custo, fácil processabilidade e boas propriedades mecânicas²⁷. Os produtos de PP são confeccionados através de diversos processos de conversão. Atualmente está ocorrendo a substituição de outras resinas por polipropileno em peças injetadas, fibras, filmes, em materiais rígidos transparentes e em polímeros de engenharia com custo mais elevado. Devido à ampla gama de propriedades apresentadas pelos diferentes *grades* de polipropileno, as aplicações destes materiais são bem diversificadas²⁸, tais como em:

-Fibras e tecidos: as vantagens do polipropileno nesta aplicação são a baixa densidade, inércia química e resistência à tensão. Esta aplicação abrange carpetes, cordas, sacarias e lonas.

-Filmes mono-orientado ou bi-orientado (BOPP). O processo de obtenção dos dois filmes é semelhante (extrusão com posterior sopro em balão), contudo o filme mono-orientado possui apenas estiramento na direção da máquina, enquanto o BOPP também possui na direção transversal. Isto confere ao último excelente transparência e brilho, flexibilidade e maior resistência. A principal aplicação de ambos é no setor de embalagens, principalmente de alimentos devido à inércia química.

-Chapas / termoformagem: a aplicação predominante das lâminas de PP é na termoformagem de embalagens rígidas. Uma dificuldade no processamento do polipropileno através da termoformação é a baixa resistência da resina no estado fundido.

-Injeção: este processo é muito utilizado devido à eficiência, rapidez, aparência e uniformidade das peças produzidas. É aplicado para produzir embalagens rígidas, utilidades domésticas, cabos de ferramentas, cadeiras e garrafas, etc.

No século XX o polipropileno passou por um grande crescimento no mundo todo. A taxa de crescimento de produção do PP nos anos 1960-70 era de aproximadamente 25% ao ano. No período dos anos 1980-2000, o aumento do consumo ficou entre aproximadamente 7 e 12% ao ano. A Figura 2.1 apresenta o consumo de PP de acordo com o processo de

manufatura do produto final, onde é possível ver que para todas as aplicações houve aumento no consumo do polímero entre os anos de 2000 e 2005²⁸.

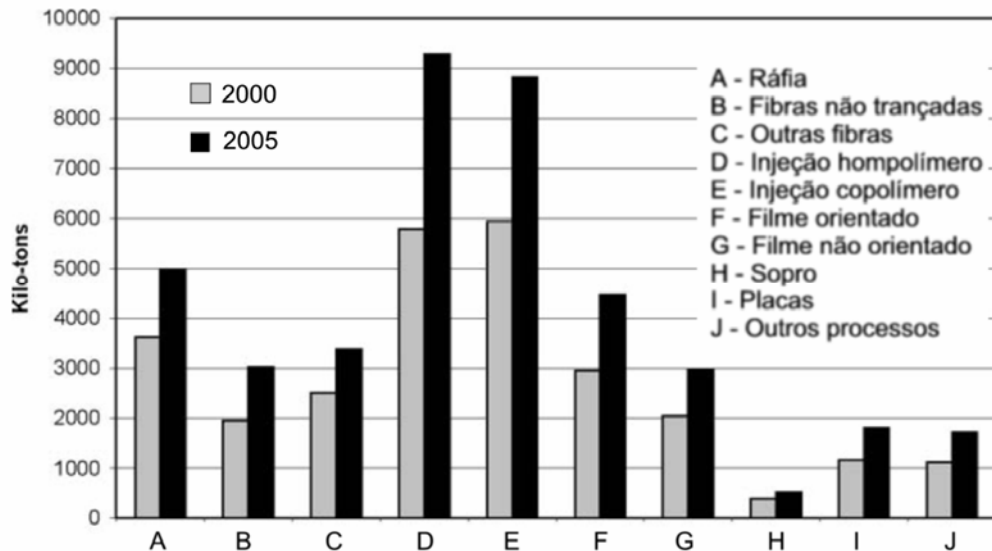


Figura 2.1 Consumo de polipropileno por processo de conversão²⁸.

2.2 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como materiais formados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Estes componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais²⁹. Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase de reforço com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica³⁰. A partir desta definição pode-se classificar os nanoreforços de acordo com o número de dimensões nanométricas em³¹:

-Lamelares: apresentam uma dimensão em escala nanométrica. Ex.: argilas, grafite.

-Fibrilares e tubulares: apresentam duas dimensões nanométricas. Ex.: nanofibras e nanotubos de carbono, nanowhiskers de celulose.

-Isodimensionais: apresentam as três dimensões nanométricas. Ex.: nanoesferas de sílica, nanopartículas metálicas, negro-de-fumo.

O uso de nanopartículas isodimensionais como reforço de polímeros é de certa maneira muito comum, pois o negro-de-fumo é a carga de reforço mais utilizada em borrachas. Pesquisas mais recentes têm estudado o uso de nanoesferas de sílica como reforço de plásticos⁹. Cargas fibrilares e tubulares também têm sido adicionadas a polímeros, como é o caso de nanotubos de carbono⁶. Entretanto, a maioria das pesquisas está atualmente voltada ao estudo de nanocompósitos de polímeros contendo silicatos lamelares por causa do grande incremento em diversas propriedades do material em relação ao polímero puro ou a um compósito tradicional.

Uma das grandes vantagens destes materiais é que a melhoria das propriedades é obtida com pequenas concentrações de argila (geralmente, menores que 5% m/m)³². Para se obterem propriedades semelhantes em compósitos convencionais é necessário adicionar teores entre 30 a 50% de carga³³. Como a concentração de carga em nanocompósitos é baixa, o peso específico do material é próximo ao do polímero sem carga, algo muito desejado em algumas áreas, como na indústria automobilística e aeroespacial, onde a redução de peso sempre significa redução de custos. Além disso, em geral, a presença de cargas convencionais aumenta a resistência mecânica e a rigidez de polímeros através da redução da mobilidade das cadeias do polímero. Porém, as partículas agem como concentradores de tensão, diminuindo a resistência ao impacto em relação ao polímero puro. Nos nanocompósitos, além da baixa concentração da carga, as lamelas dispersas apresentam dimensões próximas do tamanho das moléculas do polímero, reduzindo muito o efeito de concentração de tensões. Estes e outros mecanismos de reforço durante a fratura do material têm garantido aos nanocompósitos uma resistência ao impacto muito próxima à do polímero puro ou, em alguns casos, até maior³⁴.

2.2.1 Estrutura e propriedades da montmorilonita

A montmorilonita pertence à família dos filossilicatos 2:1, com estrutura cristalina formada por tetraedros de silicatos que partilham um dos vértices com folhas octaédricas de hidróxido de alumínio, conforme apresentado na Figura 2.2. O empacotamento das camadas é resultado de forças de Van der Waals, deixando entre as lamelas um espaço vazio denominado galeria interlamelar^{30,35}.

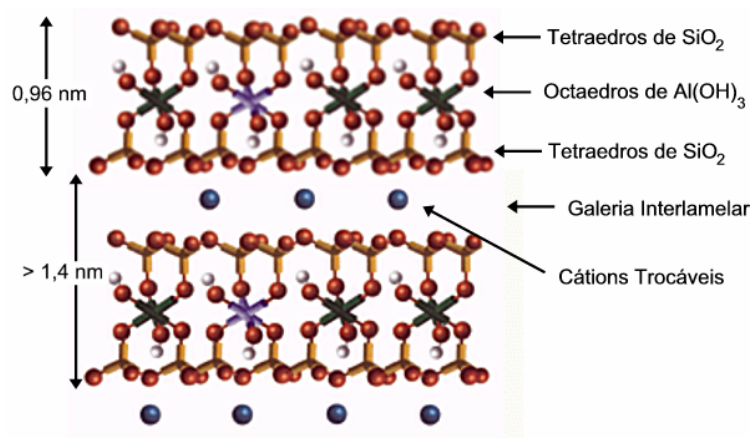


Figura 2.2 Estrutura cristalina da montmorilonita³⁵.

Devido à substituição isomórfica dos átomos de Si^{+4} nas posições tetraédricas por Al^{+3} e dos átomos de Al^{+3} nas posições octaédricas por Mg^{+2} ou Fe^{+2} há uma deficiência de carga na estrutura cristalina e surge um potencial negativo na superfície da argila. Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions na superfície. Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como por exemplo, os sais de amônio quaternário que tornam organofílica a superfície da argila permitindo a intercalação de moléculas de monômero ou polímero. A quantidade total de cátions adsorvidos na argila é chamada de capacidade de troca iônica (CEC), sendo expressa em mequiv/100g de argila seca.

As características que levam a MMT a ser o nanoreforço mais utilizado na obtenção de nanocompósitos são: sua origem natural (originária da alteração das cinzas vulcânicas), grande capacidade de inchamento e troca iônica (CEC de 60 a 170 meq/100g), elevada razão de aspecto (50-1000) e elevada rigidez (módulo de elasticidade de 178 GPa)³⁶.

2.2.2 Modificadores orgânicos

Os cátions orgânicos que substituem os inorgânicos nas galerias dos filossilicatos, através de troca catiônica, têm a função de modificar as características hidrofílicas das lamelas de argila para torná-las mais compatíveis com as cadeias do polímero, bem como aumentar a distância interplanar para facilitar a penetração do polímero no interior das lamelas.

Os modificadores orgânicos apresentam uma cabeça positiva, que é atraída pela superfície da argila, e uma ou duas cadeias alquílicas contendo entre 12 a 20 átomos de carbono, podendo ter outros grupos orgânicos ligados para aumentar a interação com polímeros, monômeros ou solventes orgânicos. Estes modificadores são, geralmente, cátions de sais de amônio quaternário produzidos a partir de reação de aminas com ácidos graxos hidrogenados³⁷. Os ácidos graxos utilizados normalmente provêm de uma fonte natural (óleos vegetais) e são formados por misturas de ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia, como os exemplificados na Figura 2.3.

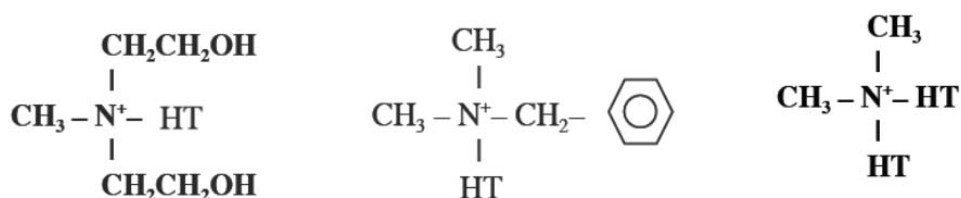


Figura 2.3 Exemplos de sais de amônio quaternário utilizados na modificação de MMT (HT corresponde a 65% C₁₈, 30% C₁₆ e 5% C₁₄).

2.2.3 Morfologia dos nanocompósitos

Existem basicamente dois tipos de nanocompósitos polímero-argila, de acordo com a sua morfologia: os nanocompósitos intercalados e esfoliados. Quando as moléculas de um polímero penetram no espaço interlamelar aumentando a distância entre as lamelas, porém mantendo a ordenação das mesmas, tem-se um nanocompósito intercalado. Se a interação entre o polímero e as lamelas for muito grande, a ponto de separá-las individualmente, de modo que fiquem uniformemente dispersas na matriz polimérica, o material obtido é classificado como esfoliado³². Quando há pouca interação entre a argila e o polímero e não há penetração alguma de polímero nas galerias do silicato, obtém-se um microcompósito convencional em que os cristais microscópicos de argila, chamados de tactóides ou aglomerados, encontram-se dispersos no polímero. A Figura 2.4 ilustra estes três tipos de microestrutura. Um nanocompósito pode apresentar as uma combinação das 3 morfologias citadas.

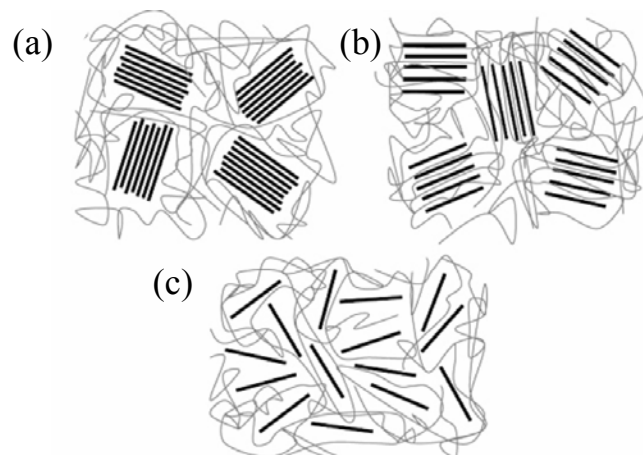


Figura 2.4 Tipos de estrutura dos nanocompósitos: microcompósito (a), nanocompósito intercalado (b) e nanocompósito esfoliado (c)³².

2.2.4 Obtenção de nanocompósitos

Existem principalmente três métodos de obtenção de nanocompósitos: intercalação em solução, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido. Além disso, é possível preparar nanocompósitos a partir da combinação destes métodos. Cada um desses métodos é descrito a seguir.

2.2.4.1 Intercalação em solução

As argilas organofílicas podem ser esfoliadas parcial ou completamente quando imersas em um solvente adequado. Se este solvente também dissolver o polímero desejado, é possível misturar o polímero com a argila no mesmo solvente. As moléculas de polímero tendem a se adsorver na superfície das lamelas dispersas. Após a retirada do solvente por evaporação, estas lamelas se reagrupam formando tactóides, porém agora contendo o polímero intercalado. Entretanto, deve ser feita uma escolha adequada do solvente e do modificador da argila em função do polímero estudado, pois, em alguns casos, o solvente se adsorve na argila preferencialmente ao polímero, de modo que não há intercalação. Nanocompósitos de policloreto de vinila³⁸, poli(ácido láctico)³⁹, poli(óxido de etileno)⁴⁰, borrachas SBS⁴¹, entre outros têm sido obtidos através deste método.

Este método também pode ser utilizado na produção de nanocompósitos de termofixos. Como estes são insolúveis e infusíveis, uma das únicas maneiras de se obter seus nanocompósitos é a partir da intercalação do pré-polímero em solução. Um exemplo é a poliimida, cujo precursor foi intercalado na argila em solução de dimetilacetamida e a polimerização foi completada posteriormente⁴². Neste caso a microestrutura obtida foi do tipo esfoliado.

2.2.4.2 Polimerização *in situ*

Neste método o monômero líquido (ou solução de monômero) é intercalado dentro das camadas do silicato e em seguida a polimerização é iniciada, conforme apresentado na Figura 2.5. A polimerização pode ser iniciada sob o efeito do calor ou de radiação através da ativação do iniciador ou catalisador. De acordo com cada caso, pode-se obter estrutura intercalada ou esfoliada após a polimerização. Este método foi desenvolvido para obtenção de nanocompósitos de montmorilonita e poliamida por pesquisadores da Toyota⁴³, a partir da abertura do anel da ϵ -caprolactama dentro do espaço interlamelar. Este material apresenta estrutura esfoliada e hoje é vendido comercialmente. Esta técnica permite também o preparo de nanocompósitos de termofixos, dentre os quais as resinas epóxi são as que apresentam melhores níveis de esfoliação⁴⁴.

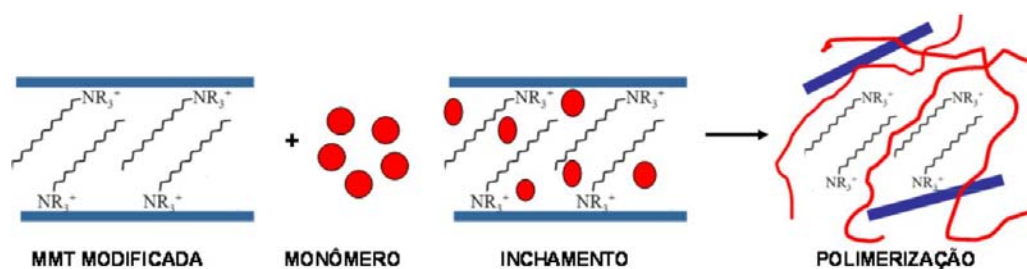


Figura 2.5 Esquema da polimerização *in situ* por inchamento no monômero.

Esta abordagem é limitada a polímeros que possuam monômeros polares, entretanto, novas técnicas de polimerização *in situ* têm sido utilizada para a obtenção de nanocompósitos de poliolefinas. Nesta abordagem, o catalisador metalloceno é intercalado no interior das lamelas da argila e, posteriormente, o monômero é alimentado ao reator^{45,46}. A polimerização ocorre a partir do interior das lamelas e nanocompósitos com bom nível de

dispersão da argila são obtidos.

2.2.4.3 Intercalação no estado fundido

Nesta técnica, a argila é misturada com o polímero acima de seu ponto de amolecimento (para termoplásticos amorfos) ou de fusão (para termoplásticos semicristalinos), de modo que este penetre nas galerias da argila, intercalando as lamelas e eventualmente esfoliando-as. Porém para que haja a intercalação é necessário algum grau de afinidade entre o polímero e a argila. A intercalação pode ser estática, a partir de recozimento estático⁴⁷ ou com auxílio de cisalhamento por extrusão⁴⁸ ou misturador⁴⁹. Este método apresenta duas grandes vantagens em relação aos demais: não necessita solventes orgânicos, sendo menos nocivo ao meio ambiente, além de ser compatível com processos industriais de extrusão e injeção. Por esses motivos, este método tem sido o mais estudado recentemente.

Além do polipropileno, diversos outros polímeros foram utilizados no preparo de nanocompósitos via polímero fundido. Liu e colaboradores foram os primeiros a preparar nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) em uma extrusora de dupla rosca⁵⁰. Os materiais obtidos apresentaram esfoliação parcial. Dennis et al¹³ realizaram um estudo comparativo entre diversos tipos de extrusoras, demonstrando que a otimização dos parâmetros de extrusão, bem como a configuração da rosca, são fundamentais para uma dispersão efetiva dos silicatos. Neste trabalho foi proposto um mecanismo para a esfoliação auxiliada pelo cisalhamento, conforme ilustram as Figuras 2.6 e 2.7.

Para compósitos com alta afinidade química entre o polímero e a argila, a esfoliação ocorre com relativa facilidade. Se a afinidade química for menor, mas ainda razoável, o cisalhamento introduzido pelo processamento pode auxiliar na delaminação do silicato. Porém, se a afinidade química for muito baixa, o processamento é capaz somente de separar as partículas em tactóides pequenos.

No entanto, estudos como os de Bousmina⁵¹ e Yoshida e Okamoto⁵² mostraram que a atração entre as camadas de argila é geralmente forte demais (por causa da pequena distância entre elas) para que ocorra uma esfoliação do tipo ilustrado na última parte da Figura 2.7.

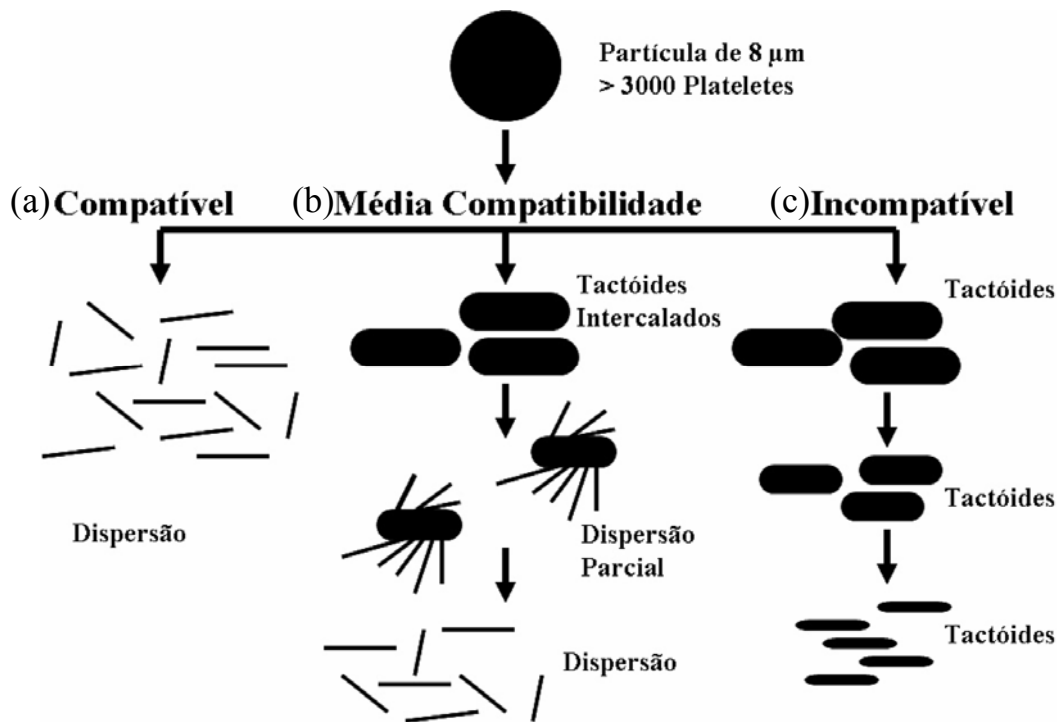


Figura 2.6 Efeito do processamento sobre a morfologia de nanocompósitos com diferentes graus de compatibilidade entre o polímero e a argila¹³.

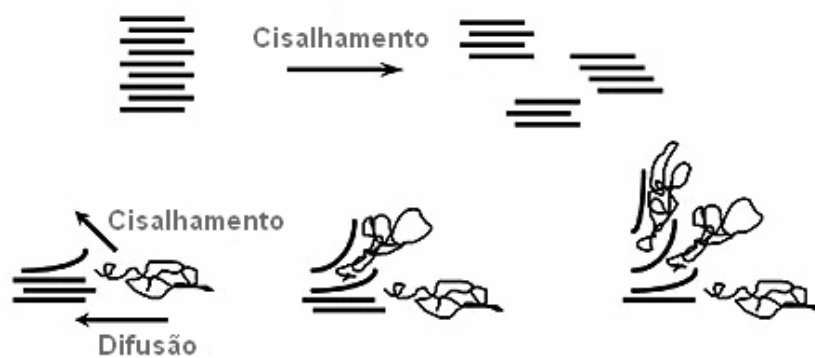


Figura 2.7 Mecanismos de dispersão durante o processamento¹³.

Fornes et al⁵³ estudaram o efeito da massa molar em nanocompósitos de PA6 preparados por extrusão com dupla rosca. Neste trabalho, foi verificado que as melhores dispersões de silicato ocorreram para o material com maior massa molar. Os autores sugerem que isto ocorreu porque a maior viscosidade do material de alta massa molar

garante maiores tensões de cisalhamento, facilitando a delaminação das partículas de argila.

A intercalação no estado fundido é o método preferido para obtenção de nanocompósitos PP/MMT por causa da fácil processabilidade do PP. Porém, devido à baixa compatibilidade entre o polipropileno (hidrofóbico) e a montmorilonita (hidrofilica) diversas estratégias têm sido utilizadas para superar esta restrição.

Reichert e colaboradores¹¹ modificaram silicatos lamelares com alquilaminas protonadas, variando o comprimento da cadeia alquílica de 4 a 18 átomos de carbono para investigar o efeito do comprimento da cadeia do modificador orgânico em nanocompósitos de PP. Estes pesquisadores concluíram que a argila modificada com octadecilamina (18 átomos de carbono) atingiu maiores níveis de esfoliação, resultando em forte incremento das propriedades mecânicas do material. Outros estudos indicam que argilas com modificadores orgânicos de duas cadeias alquílicas apresentam melhor dispersabilidade e estabilidade térmica^{54,55}.

Uma das abordagens mais efetivas para melhorar a dispersão e a interação do reforço com o polipropileno é a adição de agentes compatibilizantes à formulação dos nanocompósitos de PP com argila. Agentes compatibilizantes são moléculas bifuncionais, que apresentam grupos funcionais capazes de interagir com a superfície da argila além de possuírem uma cadeia apolar que interage com a matriz polimérica.

A modificação de polipropileno com diversos grupos polares tem sido largamente utilizada para obtenção de agentes compatibilizantes. López-Quintanilla et al⁵⁶ testaram polipropileno enxertado com anidrido maleico, ácido acrílico e glicidil metacrilato na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT e observaram um maior incremento na dispersão do reforço, bem como nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos compatibilizados quando comparados aos materiais não compatibilizados. Além da natureza química do grupo funcional, a massa molar⁵⁷ e a quantidade de grupos funcionais⁵⁸ do agente compatibilizante influenciam nas propriedades dos nanocompósitos.

Estudos sobre as condições de processamento indicam que as condições de processamento tais como, velocidade dos rotores, taxa de cisalhamento, tempo de residência e temperatura do fundido, influenciam fortemente os níveis de dispersão da argila na matriz de polipropileno^{48,59,60}.

Novas abordagens na obtenção de maiores níveis de dispersão do reforço na matriz têm sido reportadas recentemente. Ahn e colaboradores⁶¹ obtiveram nanocompósitos intercalados de PP/MMT, sem o uso de agentes compatibilizantes, através da aplicação de um campo elétrico no polímero fundido durante o processamento em extrusora. Lee et al⁶² obtiveram nanocompósitos com maior teor de plateletes esfoliados utilizando extrusão assistida por CO₂ supercrítico. Liberman e colaboradores¹⁴ desenvolveram uma rota de processamento que utiliza uma suspensão de argila na obtenção de nanocompósitos de polipropileno com argila. O material obtido por este método apresenta maior rigidez associada a elevado aumento na resistência ao impacto, além de apresentar propriedades térmicas e de barreira superiores.

2.2.5 Termodinâmica da intercalação

A formação de nanocompósitos estáveis depende da termodinâmica dos componentes envolvidos na mistura⁶³. A intercalação de argilas por polímeros no estado fundido é governada por princípios termodinâmicos de maneira similar à miscibilidade de polímeros numa blenda polimérica. Vaia e Giannelis realizaram diversos estudos de intercalação utilizando poliestireno (PS) e desenvolveram uma teoria estatística de campo médio para tentar prever a penetração dos polímeros entre as camadas de silicatos^{64,65}. De acordo com estes estudos, a intercalação ocorre por causa do balanço de fatores entálpicos e entrópicos. O confinamento de moléculas de polímero entre o silicato diminui a entropia total do sistema, mas esta diminuição pode ser compensada pelo aumento de graus de liberdade das moléculas de surfactante ao aumentar a distância interlamelar. Os dois fatores resultam em uma variação de entropia quase igual a zero. Desse modo, a intercalação passa a ser governada pela variação de entalpia do sistema.

Neste modelo a entalpia de mistura foi classificada em dois componentes: um apolar, geralmente desfavorável, correspondente às interações entre o polímero e a cadeia alquílica do modificador orgânico e outro polar, favorável, resultante do caráter ácido-base de Lewis de interações entre a superfície do silicato e o polímero. Estas interações polares devem ser promovidas para obtenção de afinidade entre o polímero e a argila e assim atingir a esfoliação.

Como resultado, a teoria prevê três situações, a partir de curvas de energia livre em função da distância interlamelar (Figura 2.8):

-Se a curva é totalmente positiva para qualquer distância, o sistema silicato-polímero é totalmente incompatível (Figura 2.8 (a));

-Se a curva apresenta um ou mais pontos de mínimo, forma-se um sistema intercalado com uma ou mais distâncias de intercalação de equilíbrio (Figura 2.8 (b) e (c));

-Se a curva apresenta um decaimento constante com o aumento do espaço interlamelar, o sistema é totalmente “miscível”, ou seja, tende a esfoliar (Figura 2.8 (d)).

Este modelo é simples e, portanto, tem limitações, mas pode ser utilizado para selecionar sistemas polímero/argila potencialmente compatíveis para a produção de materiais com a estrutura desejada.

Estudos posteriores demonstraram que, quando são utilizadas argilas modificadas, a capacidade de intercalação do polímero depende do comprimento do modificador de superfície¹¹. Por um lado, quanto maior o modificador, maior o espaço entre as camadas do argilomineral e, portanto, maior a probabilidade de intercalação. Por outro lado, quanto menor o modificador, menor a sua miscibilidade com o polímero.

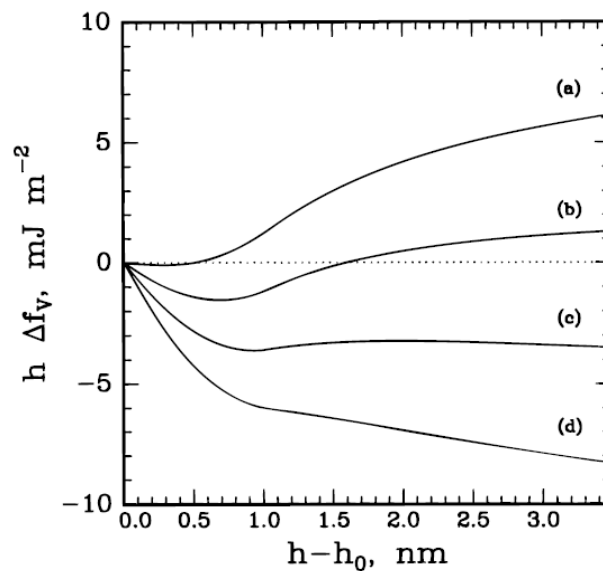


Figura 2.8 Curvas do produto do espaçamento lamelar (h) pela variação de energia livre por unidade de volume interlamelar (Δf_v) em função da variação do espaçamento lamelar⁶⁵.

2.2.6 Cinética de intercalação

Outro tema importante em nanocompósitos poliméricos é a cinética de formação. Lorin e colaboradores^{66,67} investigaram o processo de intercalação em nanocompósitos de polímero e argila utilizando dinâmica molecular. Eles observaram que aumentando a afinidade entre o polímero e a superfície da argila, diminui a velocidade do fluxo de polímero para o interior das lamelas, comportamento que está de acordo com os resultados experimentais. Entretanto, os resultados da simulação mostraram fraca dependência da massa molecular do polímero, o que contraria o comportamento observado experimentalmente.

Em trabalho posterior⁶⁸, estes autores introduziram a contribuição do modificador orgânico e da capacidade de inchamento da argila, negligenciados no estudo anterior, e observaram que para haver intercalação espontânea é necessária uma afinidade moderada entre o polímero e a argila. Porém com elevada afinidade polímero-argila a velocidade de intercalação é reduzida.

Se por um lado, quanto maiores as interações polares entre polímero e argila, maior a tendência termodinâmica à intercalação ou esfoliação; por outro lado, interações muito fortes diminuem a mobilidade do polímero nas galerias, de modo que a frente de intercalação pode tornar-se extremamente lenta e ser cineticamente inviável.

Desta forma, a presença de moléculas surfactantes é de fundamental importância, pois elas cobrem parcialmente a superfície do silicato, diminuindo efetivamente as interações com o polímero, e atuando como “lubrificante”. Portanto, para haver intercalação da argila por polímero fundido é necessário que haja atração polar suficiente entre os dois, mas não demasiada, para que o atrito não impeça cineticamente o processo.

2.2.7 Propriedades dos Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos contendo pequenas quantidades de silicatos lamelares frequentemente apresentam extraordinário incremento em diversas propriedades, tais como mecânicas, de barreira, estabilidade térmica e resistência à chama.

2.2.7.1 Módulo de elasticidade

Usuki et al⁴³ foram pioneiros no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Um dos primeiros materiais obtidos por estes pesquisadores foram nanocompósitos de PA6 com 4,2 %m/m de montmorilonita. Estes materiais apresentaram aumento de 55% na tensão máxima e 100% no módulo elástico quando comparados ao polímero puro, sem comprometer a resistência ao impacto. Além disto, este material apresentou temperatura de deflexão térmica (HDT) 87 °C superior.

Uma das matrizes poliméricas mais estudadas na obtenção de nanocompósitos é a resina epóxi devido às suas excelentes propriedades mecânicas⁶⁹. Messersmith e Giannelis⁷⁰ relataram um aumento de 58 % no módulo de armazenamento na região vítrea e 450 % na região do platô elástico de resina epóxi com a adição de 4 % v/v de argila. Lan e Pinnavaia⁷¹ causaram um aumento de mais de 1000% no módulo elástico e na tensão máxima de nanocompósitos de epóxi contendo concentração extremamente elevada e pouco usual de 15% de montmorilonita modificada organicamente.

O incremento no módulo dos nanocompósitos de polipropileno é mais modesto devido ao caráter apolar desta matriz. Svoboda et al prepararam nanocompósitos de PP com 5% m/m de MMT compatibilizados com PP-g-MA e obtiveram um material com módulo 30% maior que o polímero puro.

Tjong e colaboradores⁷² produziram nanocompósitos de polipropileno com 2 %m/m de vermiculita esfoliada utilizando um pré-tratamento da vermiculita com anidrido maleico para geração do compatibilizante *in situ*. A vermiculita é um silicato lamelar de alumínio e magnésio que possui razão de aspecto pelo menos duas vezes maior que a montmorilonita. O módulo de elasticidade do nanocompósito foi 54% maior que o polímero puro. Além disto, a tensão máxima aumentou de 28 para 37 MPa.

Em compósitos tradicionais, o módulo pode ser predito com relativa segurança, sendo que o mecanismo que leva a alteração no módulo é a transferência de carga. Por exemplo, se um reforço de alto módulo é adicionado a um polímero de módulo menor, a carga durante a solitação é transferida da matriz para o reforço resultando em aumento do módulo do material.

Como pode ser visto na Figura 2.9, a combinação de um reforço de alto módulo com uma matriz de módulo inferior resulta em um material com módulo intermediário. Este comportamento se dá através da transferência de carga da matriz para o reforço conforme apresentado na Figura 2.10, onde a tensão de cisalhamento na interface reforço-matriz é convertida em tensão de tração no reforço ao longo do comprimento deste. É possível observar por esta figura que as extremidades do reforço não carregam tensão. Outro destaque desta figura é o papel da interface matriz-reforço sobre o módulo do compósito. Quanto maior a tensão de cisalhamento na interface, maior a eficiência do reforço no carregamento da tensão e maior o módulo do material. Além disto, quanto maior a razão de aspecto do reforço (l/d), maior o comprimento do reforço que carrega a tensão máxima e consequentemente maior o módulo do polímero reforçado.

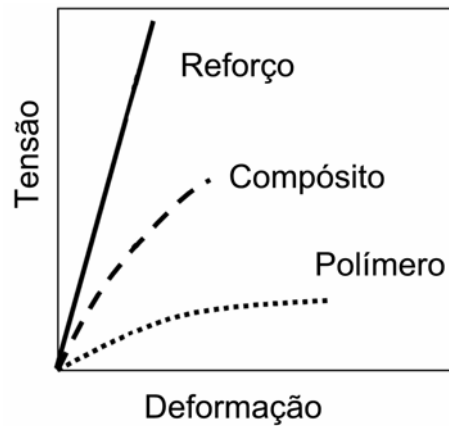


Figura 2.9 Curvas típicas de tensão x deformação de um polímero, um reforço de alto módulo e do compósito resultante⁷³.

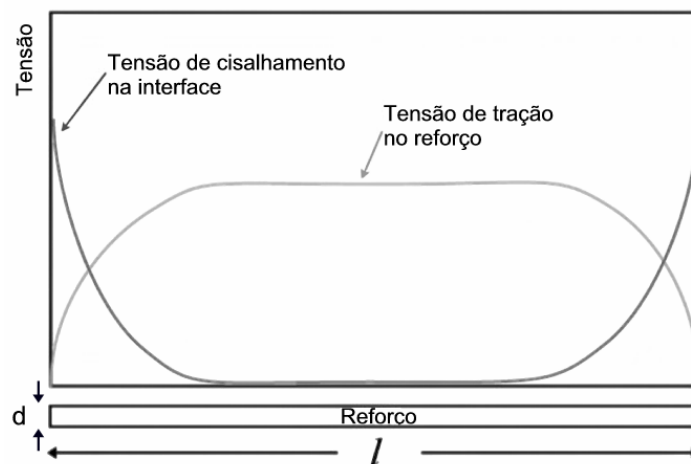


Figura 2.10 Mecanismo de transferência de carga da matriz para o reforço⁷³.

Os modelos utilizados para calcular o módulo dos compósitos tradicionais geralmente incluem parâmetros como fração volumétrica (V_f), razão de aspecto (l/d), orientação e módulo do reforço.

Alguns autores sugerem que o conceito de matriz e partícula, que são bem definidos em compósitos convencionais, não pode ser aplicado diretamente a nanocompósitos poliméricos porque as cadeias de polímero e a argila possuem quase o mesmo tamanho. Além disto, devido à elevada área superficial e pequenas distâncias interpartículas, as lamelas da argila podem alterar significativamente as propriedades da matriz polimérica^{74,75}, como por exemplo, a morfologia da fase cristalina, conformação e dinâmica das cadeias do polímero através do confinamento interlamelar, etc, resultando em mecanismos adicionais de transferência de carga.

No entanto, diversos autores têm descrito o comportamento do módulo de nanocompósitos utilizando teorias convencionais de compósitos com boa relação com os resultados obtidos experimentalmente^{76,77}. Um dos modelos mais utilizados é o de Halpin-Tsai, descrito pela seguinte equação:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad (1)$$

onde E_c e E_m são o módulo do compósito e da matriz, respectivamente, V_f é a fração volumétrica do reforço, ζ é um parâmetro de forma, dependente da geometria do reforço e da direção da carga e η é dado por:

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta} \quad (2)$$

onde E_f representa o módulo do reforço.

Boyce e colaboradores⁷⁸ utilizaram modelagem pelo método de elementos finitos (FEM) para descrever o comportamento de nanocompósitos de polímero e argila e observaram um aumento linear do módulo do compósito em função da fração mássica do reforço (W_c). Estes autores também observaram forte aumento do módulo do material com a diminuição do número de plateletes de argila por partícula, e aumento menor do módulo em função do aumento da distância interplanar (d_{001}), conforme apresentado na Figura 2.11 (a) e (b), respectivamente.

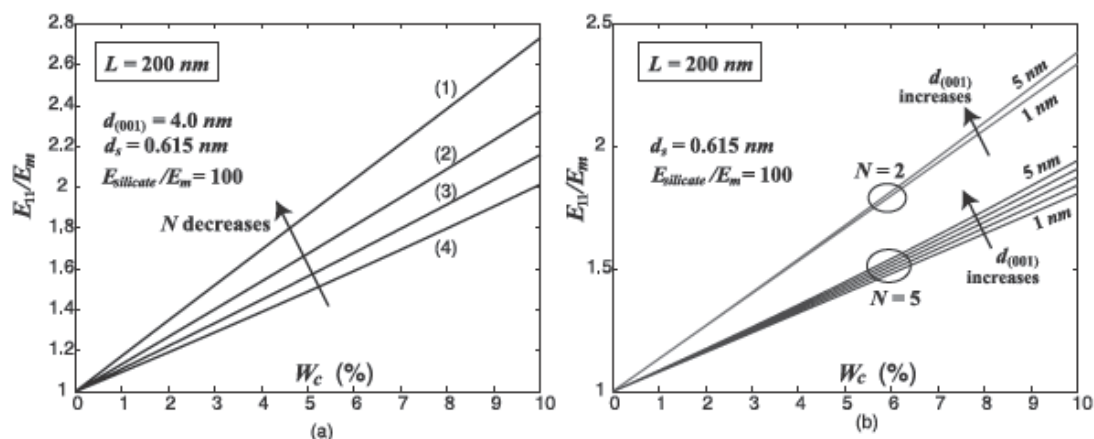


Figura 2.11 Efeito do número de plateletes por partícula (N) e da distância interplanar (d_{001}) da argila sobre o módulo dos nanocompósitos⁷⁸.

2.2.7.2 Resistência ao impacto

A adição de reforços convencionais a polímeros freqüentemente aumenta a rigidez do material, mas reduz sua resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um concentrador de tensões e os defeitos iniciados no entorno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material.

Nanoreforços bem dispersos são muito menores que o tamanho crítico de trinca para polímeros e não provocam o início da trinca. Desta forma, nanoreforços são capazes de aumentar a rigidez do material sem comprometer sua resistência ao impacto. Um exemplo deste comportamento foi relatado por Fornes e colaboradores que obtiveram nanocompósitos de PA6/MMT com incremento de 100% no módulo do material mantendo a resistência ao impacto no mesmo nível do polímero puro⁵³. Entretanto, a dispersão do reforço é um fator importante uma vez que aglomerados de argila podem atuar como concentradores de tensão reduzindo a tenacidade do material.

Em alguns casos, a resistência ao impacto do nanocompósito é até maior que a resistência da matriz, conforme estudo em nanocompósitos de epóxi com montmorilonita apresentado por Wang et al⁷⁹, onde o nanocompósito apresentou resistência à fratura 80% maior que a resina virgem. Santos observou forte incremento na resistência ao impacto de nanocompósitos de PP/PP-g-MA/MMT preparados utilizando uma suspensão de argila³⁴.

Para que haja aumento da resistência ao impacto do material, mecanismos adicionais de dissipação de energia devem estar presentes. A adição de um reforço de elevada razão de aspecto pode levar a processos adicionais de absorção de energia durante a fratura^{80,81}, conforme apresentado na Figura 2.12.

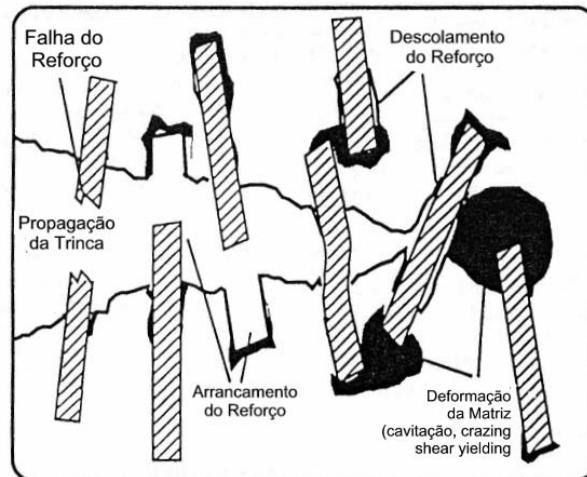


Figura 2.12 Mecanismos de dissipação de energia durante a fratura⁸⁰.

2.2.7.3 Propriedade de barreira

Os nanocompósitos apresentam maior propriedade de barreira, devido à dificuldade que impõem à difusão dos gases. Isto ocorre porque a argila apresenta baixa permeabilidade a gases fazendo com que estes tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas retardando sua difusão (Figura 2.13). Diversos trabalhos^{82,83} têm encontrado boa relação entre os dados experimentais e o modelo de Nielsen. Segundo este modelo⁸⁴, o fator de tortuosidade, τ , de um reforço lamelar disperso paralelamente em uma matriz é definido como:

$$\tau = 1 + (l / 2d)V_f \quad (3)$$

onde l , d e V_f , são o comprimento, espessura e fração volumétrica do reforço respectivamente. Desta forma, o coeficiente de permeabilidade relativa (P_c/P_p) é definido como:

$$\frac{P_c}{P_p} = \frac{1}{1 + (l / 2d)V_f} \quad (4)$$

onde P_c e P_p são os coeficientes de permeabilidade do compósito e do polímero puro, respectivamente.

Pela equação acima, é possível observar que quanto maior a razão de aspecto (l/d) do reforço e sua fração volumétrica (V_f), menor a permeabilidade do nanocompósito. Entretanto a permeabilidade é sensível ao nível de dispersão e ao alinhamento do reforço.

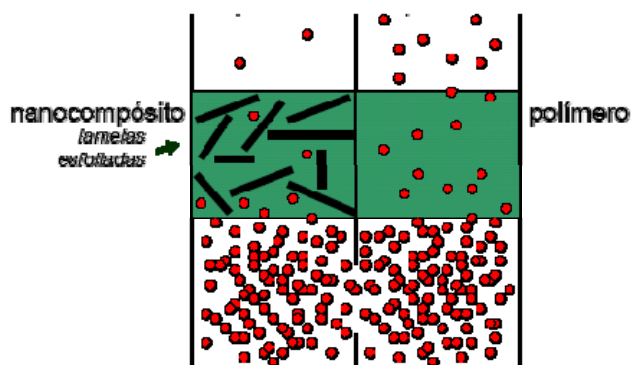


Figura 2.13 Representação do caminho tortuoso para difusão de gases em nanocompósitos poliméricos.

2.2.7.4 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos polímeros é normalmente estudada por análise termogravimétrica (TGA). A redução da massa da amostra, devido à formação de produtos voláteis durante a degradação a elevadas temperaturas, é monitorada em função da temperatura. Quando o aquecimento é realizado sob atmosfera inerte ocorre degradação não oxidativa e sob atmosfera de oxigênio ocorre degradação oxidativa.

Geralmente, a incorporação da argila aumenta a estabilidade térmica da matriz polimérica restringindo a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero⁸⁵⁻⁸⁸. Porém Zanetti et⁸⁹ al observaram que a degradação de nanocompósitos de EVA/MMT ocorre a temperaturas inferiores e mais rapidamente quando comparado ao polímero puro. Estes autores associaram este comportamento ao efeito catalisador dos sítios ácidos criados pela decomposição térmica do modificador orgânico da argila.

Em atmosfera de oxigênio os nanocompósitos apresentam um incremento significativo da temperatura inicial de degradação, pois além de restringir a saída dos gases de composição, os silicatos dificultam a difusão do oxigênio para o interior do polímero⁸⁸.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Polipropileno homopolímero (PP) comercializado sob o código H503, fornecido pela Braskem S.A., com índice de fluidez de 3,5 g/10 min (2,16 kg e 230°C), peso molecular (M_w) de 420 kg/mol e densidade de 0,905 g/cm³ (23°C).

Polipropileno enxertado com viniltriétoxissilano (PP-g-VTES) obtido por extrusão reativa conforme descrito na literatura⁹⁰, contendo 0,4 % m/m de VTES, M_w de 241 Kg/mol e índice de fluidez de 12,0 g/10min (230°C/ 2.16 Kg)

Poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) comercializado sob o código HM728, fornecido pela Braskem S.A., com teor de acetato de vinila de 28 % m/m, índice de fluidez de 6 g/10 min (2,16 kg e 190°C) e densidade de 0,95 g/cm³ (23°C).

Poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) comercializado sob o código HM2528, fornecido pela Braskem S.A., com teor de acetato de vinila de 28 % m/m, índice de fluidez de 25 g/10 min (2,16 kg e 190°C) e densidade de 0,95 g/cm³ (23°C).

Poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) comercializado sob o código 8019PE, fornecido pela Braskem S.A., com teor de acetato de vinila de 19 % m/m, índice de fluidez de 8 g/10 min (2,16 kg e 190°C) e densidade de 0,94 g/cm³ (23°C).

Polipropilenoglicol (PPG) comercializado sob o código P1000TB, fornecido por Dow Química, com M_w 1000 g/mol.

Argila montmorilonita comercializada sob o código Cloisite 15A, fornecido por Southern Clay Products Inc, com capacidade de troca iônica (CEC) de 125 meq/100 g modificada com sal de amônio quaternário contendo duas metilas e duas cadeias alquílicas longas saturadas* ligados ao átomo de nitrogênio e com distância interplanar (d_{001}) de 3,3 nm.

Argila montmorilonita comercializada sob o código Cloisite 20A, fornecido por Southern Clay Products Inc, com capacidade de troca iônica (CEC) de 95 meq/100 g modificada com sal de amônio quaternário contendo duas metilas e duas cadeias alquílicas longas saturadas* ligados ao átomo de nitrogênio e com distância interplanar (d_{001}) de 2,7 nm.

*Composição das cadeias alquílicas: ~65% C18, ~30% C16 e ~5% C14.

Metil Etil Cetona (MEK) fornecido por Nuclear com grau de pureza P.A. utilizado como recebido.

Antioxidante Irganox B215 (IB215) fornecido por Ciba Especialidades Químicas.

Estearato de Cálcio fornecido por Lestar Química S.A.

3.2 PROCESSAMENTO

Foram utilizadas duas rotas de processamento para o preparo de nanocompósitos, sendo denominadas rota seca e rota úmida. Na rota seca os materiais, polímero, argila e aditivos (2000 mg/kg de antioxidante IB215 e 500 mg/kg de auxiliar de fluxo estearato de cálcio), foram pré-misturados utilizando agitação mecânica para posterior alimentação na extrusora através do dosador de sólidos. O processamento foi realizado em extrusora dupla rosca co-rotativa Haake Rheomex PTW16/25 com diâmetro de 16 mm e $l/d = 25$. A velocidade da rosca foi de 80 rpm, sendo que a configuração da rosca foi otimizada* para o processamento de nanocompósitos. O perfil de temperatura utilizado no barril, da zona do alimentador para a zona da matriz, foi de 170, 175, 175, 180, 185 e 190°C. A vazão de polímero foi de aproximadamente 10 g/min, resultando em um torque de 60% do torque máximo da extrusora.

*Configuração da rosca: 5 T, 3 KB30, 3 KB60, 2 KB90, 3 KB60-LH, 4 T, 4 KB30, 3 KB60, 3 KB90, 2 T, 6 KB30, 2 KB30-LH, 3 KB90, 2 KB60-LH, 4 T.

Especificação dos elementos da rosca:

T - elemento de condução, filete simples, passo direito, 16 mm de passo e 16 mm de comprimento.

KBXX – elemento de malaxagem, bi-lobular, passo direito, com diferença angular de XX° e 4 mm de comprimento.

KBXX-LH – elemento de malaxagem, bi-lobular, passo esquerdo, com diferença angular de XX° e 4 mm de comprimento.

Na rota úmida, seguindo metodologia descrita por Liberman e colaboradores¹⁴, o polímero e aditivos (2000 mg/kg de antioxidante IB215 e 500 mg/kg de auxiliar de fluxo estearato de cálcio), foram pré-misturados utilizando agitação mecânica para posterior alimentação na extrusora através do dosador de sólidos. Para dosagem da argila, foi preparada uma suspensão de 8,5 g de argila por 100 mL de MEK. Esta suspensão foi agitada em liquidificador por 10 min e adicionada ao polímero fundido com auxílio de um dosador de líquidos acoplado à primeira entrada auxiliar da extrusora. Um sistema de degasagem a vácuo foi acoplado à extrusora para remoção do solvente do polímero. Após o processamento, o material foi seco a 50 °C por 5 horas em estufa a vácuo para remoção adicional do solvente. Os demais parâmetros de processamento da rota úmida foram os mesmos da rota seca.

A Figura 3.1 apresenta um esquema das rotas de processamento utilizadas neste trabalho.

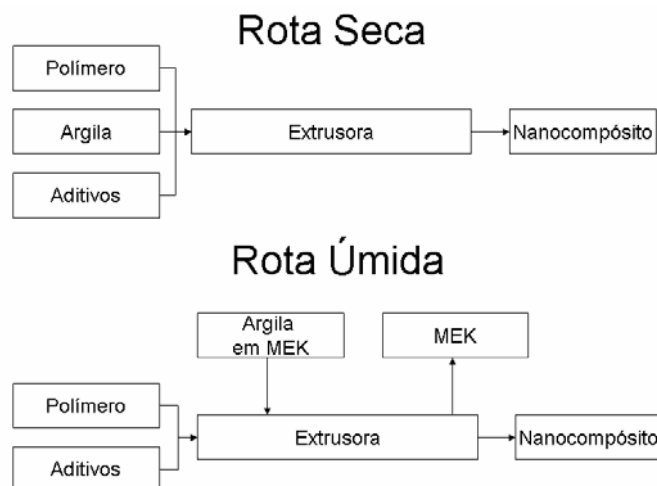


Figura 3.1 Esquema das rotas de processamento.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difração de raios-X (XRD)

A distância interplanar (d_{001}) dos nanocompósitos foi estudada através de difração de raios X utilizando um equipamento Siemens D500 no modo reflexão. A radiação incidente foi Cu $K\alpha$ com comprimento de onda de 1.54 Å. Os dados foram coletados em uma faixa angular (2θ) entre 1 e 45° e ângulo de passo de 0,05°. As amostras de argila foram utilizadas na forma de pó e os nanocompósitos foram utilizados na forma de filmes finos obtidos por prensagem em prensa hidráulica a 190 °C por 5 min e resfriados ao ar. Para determinação de d_{001} foi utilizada a lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda.n}{2.\text{sen } \theta} \quad (5)$$

onde d é distância entre os planos de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo da difração e n é um número inteiro que corresponde à ordem de difração.

3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Cortes ultrafinos (~100 nm), cortados perpendicularmente ao sentido de fluxo na região central de corpos de prova injetados, foram obtidos em um crioultramicrotomo Leica EM UC à -80 °C utilizando navalha de diamante. Os cortes foram coletados em telas de Cu de 300 mesh. As observações foram realizadas em um microscópio Jeol JEM – 1200 Ex II (Centro de Microscopia Eletrônica – UFRGS) e em um microscópio Philips EM 208 (Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise – ULBRA), ambos operando com tensão de aceleração de 80 kV.

3.3.3 Análise das imagens de TEM

No estudo da dispersabilidade da argila (item 4.3.1), foram utilizadas 5 imagens de

TEM obtidas conforme descrito acima, sendo 1 imagem em magnificação de 10 Kx, 2 em 20 Kx e 2 em 40 Kx. As imagens em escala de cinza originais foram convertidas em imagens em preto e branco utilizando o programa PhotoDraw 2000 (Microsoft Corporation) para favorecer a identificação das partículas pelo programa de análise de imagens. Durante esta conversão, aglomerados, estruturas intercaladas e plateletes isolados foram tratados como partículas simples, conforme mostrado na Figura 3.2. O programa de análise de imagens utilizado foi o ImageTool 3.0 (UTHSCSA). Este programa criou arquivos contendo a espessura e o comprimento de cada partícula, desta forma foi possível estimar o número de plateletes de argila por partícula utilizando a equação abaixo:

$$N = (t_{particula} + d_{001} - d_s) / d_{001} \quad (6)$$

Onde N é o número de plateletes por partícula, $t_{particula}$ é a espessura da partícula obtida pela análise da imagem de TEM, d_{001} é a distância interplanar medida por difração de raios-X e d_s é espessura de um único platelete, estimada em 0.94 nm⁹¹.

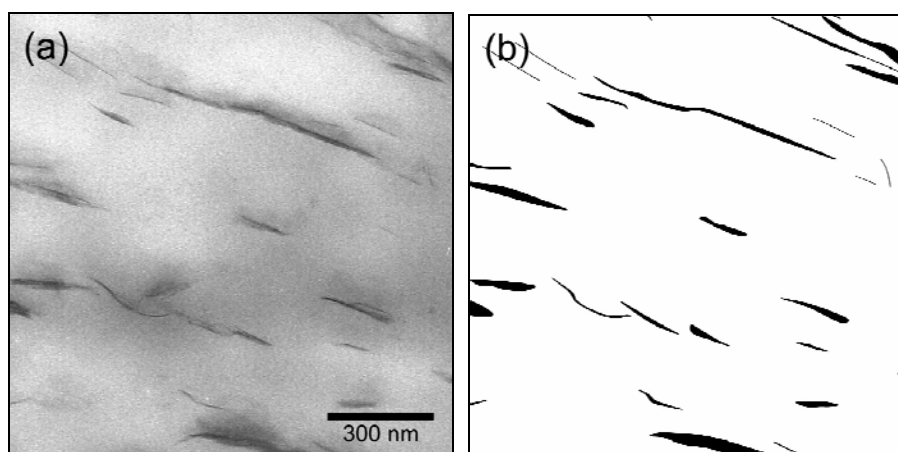


Figura 3.2 Micrografias de TEM obtidas pelo microscópio eletrônico e depois da conversão para imagem em preto e branco.

3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura dos nanocompósitos foram realizadas em um equipamento DSC 2100 TA Instruments utilizando atmosfera de nitrogênio e aproximadamente 6 ± 1 mg de amostra na forma de filmes finos. Para determinação da temperatura de cristalização (T_c), as amostras foram aquecidas da

temperatura ambiente até 200 °C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos para eliminar o histórico térmico do material. Em seguida, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 10 °C/min até 50 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 min. A amostra foi então aquecida a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de 200 °C. A temperatura de fusão (T_m) e o calor de fusão (ΔH_m) foram determinados neste aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) da matriz de PP foi determinada pela equação 7.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{f_p \Delta H_m^0} \times 100 \quad (7)$$

onde ΔH_m (J/g) é a entalpia de fusão da amostra, f_p é a fração mássica de PP na amostra e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PP cristalino puro (207,1 J/g⁹²). No estudo de cristalização não isotérmica foram realizados ensaios adicionais utilizando taxas de aquecimento e resfriamento de 5, 15 e 20 °C/min.

3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada por análises termogravimétricas realizadas em um equipamento Q50 TA Instruments. Foram utilizadas 10 ± 2 mg de amostra na forma de filmes finos. As amostras foram aquecidas de 50 a 800 °C a uma taxa de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica dos materiais foi avaliada em um equipamento TA instruments Q800 no módulo multifreqüência. As amostras foram analisadas na forma de barra duplamente engastada (dual cantilever), com um movimento oscilatório de 1 Hz e deformação de 0,1%. As amostras, com dimensões de 35,0 x 12,8 x 3,2 mm obtidas da região central de corpos de prova injetados, foram analisadas na faixa de temperatura de -30 °C a 130 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

A Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) foi estimada a partir dos resultados de DMA, conforme metodologia proposta por Scoboo⁹³. Segundo esta metodologia, a temperatura de deflexão a 1820 kPa corresponde à temperatura em que o módulo de

armazenamento atinge o valor de 794 MPa. Conforme apresentado na figura 3.3.

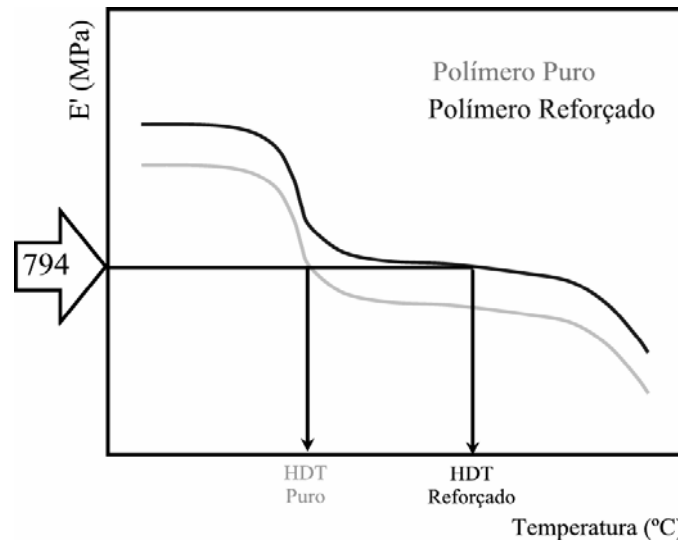


Figura 3.3 Determinação da temperatura de deflexão térmica através da análise dinâmico mecânica.

3.3.7 Módulo de flexão (Secante a 1 %)

Corpos de prova (ASTM D638 tipo I com 3,2 mm de espessura) foram injetados conforme a norma ASTM D4101 (temperatura do molde: 60 °C, ciclo de injeção: 1 s injeção, 19 s recalque, 20 s de resfriamento, temperatura do fundido: 230 °C, abertura do molde: 5 s) utilizando uma injetora Battenfeld Plus 350/75.

Estes corpos de prova foram acondicionados a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % de umidade relativa do ar por 40 horas, sendo em seguida analisados em uma máquina universal de ensaios Instron 4466 conforme a norma ASTM D790 procedimento A (distância entre os suportes: 50 mm, velocidade do teste: 13 mm/min).

O módulo de flexão foi determinado utilizando a equação 8.

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (8)$$

onde E é o módulo de flexão, L é a distância entre os suportes, b é a largura do corpo de prova, d é a espessura do corpo de prova e m corresponde a inclinação da reta que une a origem da curva tensão x deformação ao ponto que a deformação corresponde a 1%.

3.3.8 Ensaio de tração

Foram utilizados corpos de prova obtidos nas mesmas condições descritas no item 3.3.7. As amostras foram analisadas conforme a norma ASTM D638 (velocidade de teste: 50 mm/min, comprimento inicial: 50 mm) em uma máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000.

O módulo na tração foi determinado utilizando a equação 9.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F / A}{x / l} \quad (9)$$

onde E é o módulo de elasticidade (Pa), σ é a tensão (Pa), ε é a deformação, F é força (N), A é a secção transversal do corpo de prova (m²), x é a extensão (m) e l é o comprimento inicial.

3.3.9 Resistência ao impacto Izod

As amostras para ensaio de resistência ao impacto foram obtidas da porção central dos corpos de prova injetados conforme o item 3.3.7. Depois de entalhadas, as amostras foram acondicionadas a 23 ± 2 °C e 50 ± 5 % de umidade relativa do ar por 40 horas, sendo em seguida analisados em um equipamento Ceast Resil Impactor, conforme a norma D256 procedimento A da ASTM.

3.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As superfícies dos corpos de prova fraturados no teste de impacto foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Estas superfícies foram metalizadas com ouro e observadas em um microscópio Jeol JSM 6060 operando a 10 kV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

4.1.1 Efeito da rota de processamento

Para avaliar o efeito da rota de processamento sobre as propriedades dos nanocompósitos, foram realizados processamentos de PP com 5 % m/m de argila Cloisite 20A utilizando a rota seca, rota úmida e rota úmida com a adição de 1 % m/m de PPG, variando o ponto de dosagem da argila, conforme Tabela 4.1. Quando o PPG foi adicionado à suspensão, foi feita uma agitação adicional de 5 min. durante o preparo no liquidificador.

Tabela 4.1 Composição dos nanocompósitos.

Amostra	Dosador de Sólidos		Dosador de líquidos		Conc. de argila em MEK (% m/v)
	PP (% m/m)	Argila (% m/m)	Argila (% m/m)	PPG (% m/m)	
PP ¹	100	-	-	-	-
PP+(MEK+PPG)	99	-	-	1	8,5 ²
PP+(20A+MEK+PPG)	94	-	5	1	8,5
PP+(20A+1/2MEK+PPG)	94	-	5	1	17,0
PP+20A+(MEK+PPG)	94	5	-	1	8,5
PP+(20A+MEK)	95	-	5	-	8,5
PP+20A	95	5	-	-	-

¹ Polipropileno não processado

² Dosagem de MEK equivalente a 5% m/m de argila

4.1.1.1 Morfologia

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por difração de raios X e

microscopia eletrônica de transmissão para caracterização da dispersão nanométrica da argila. Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos são comparados ao da argila pura na Figura 4.1. Os picos abaixo de $2\theta = 4^\circ$ correspondem ao plano de reflexão (001) da argila nos nanocompósitos, sendo que a distância interlamelar da Cloisite 20A é 2,72 nm antes do processamento. Os picos em $2\theta \approx 4,7^\circ$ correspondem à difração de segunda ordem do plano de reflexão (001) da argila. Para a amostra obtida pela rota seca (PP+20A), a análise de XRD não exibiu aumento significativo da distância interlamelar (2,80 nm após o processamento). Isto indica que o polipropileno não intercalou entre as camadas da argila, mesmo com a modificação da montmorilonita por íons alquilamônio.

A rota úmida sem PPG provocou leve deslocamento do pico de difração para ângulos menores, resultando em uma distância de 2,99 nm entre as lamelas da argila. Este pequeno aumento da distância interlamelar pode ser atribuído à intercalação de moléculas de MEK. Esta intercalação é favorecida devido a interações entre as moléculas polares do MEK e a superfície também polar da montmorillonita. A adição de PPG pela rota úmida aumentou a distância interlamelar da argila em aproximadamente 1 nm. Estes resultados indicam que o PPG se difundiu para o interior das galerias da argila da mesma forma que as moléculas de MEK. As moléculas de PPG ocupam maior volume entre as camadas da argila devido à maior massa molecular do PPG quando comparado ao MEK.

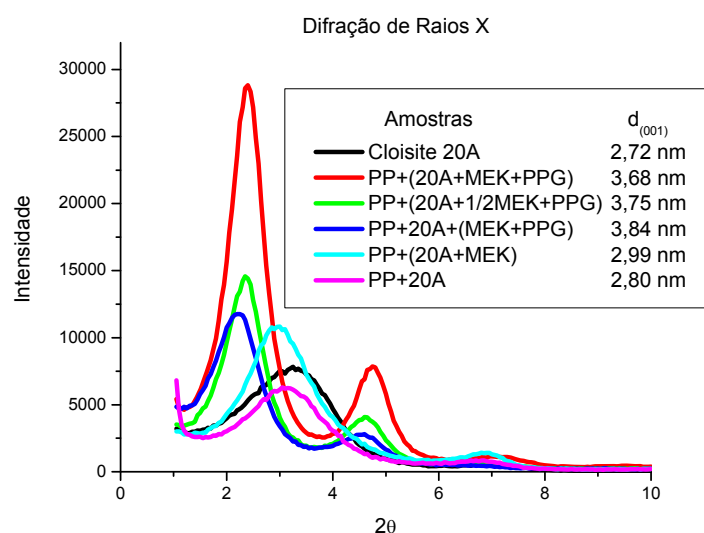


Figura 4.1 Difratograma de raios X dos nanocompósitos.

As micrografias de TEM de alguns dos nanocompósitos obtidos são apresentadas na Figura 4.2. Estas imagens mostram que as argilas apresentaram morfologias aglomeradas com pequena quantidade de lamelas esfoliadas. O nível de dispersão da argila é semelhante em todas as amostras embora os materiais obtidos com a adição de PPG (Figura 4.2 (a) e (b)) tenham apresentado maior distância interlamelar conforme análise de DRX. Como referência de baixa e elevada dispersão, consultar as Figuras 4.18 (a) e 4.21 (c), respectivamente.

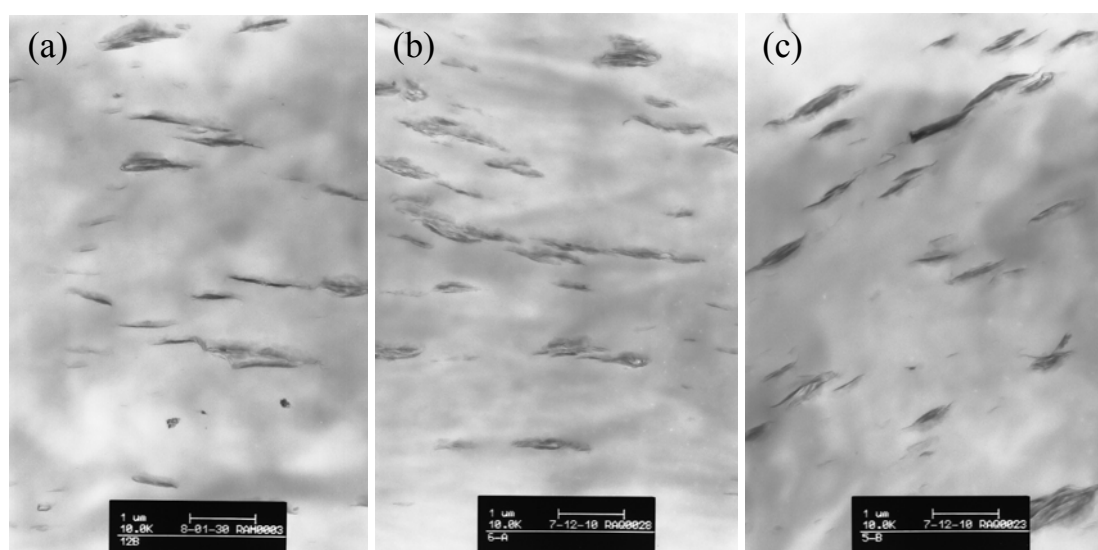


Figura 4.2 Micrografias de TEM dos nanocompósitos: (a) PP+(20A+MEK+PPG); (b) PP+20A+(MEK+PPG); (c) PP+20A.

4.1.1.2 Propriedades mecânicas

A Figura 4.3 apresenta o comportamento mecânico do PP e dos nanocompósitos. A simples adição de 1 % m/m de PPG pela rota úmida não apresentou variação significativa nas propriedades mecânicas do PP. Porém a combinação de PPG e argila na rota úmida provocaram um leve aumento no módulo de flexão (~9%) e elevado aumento na resistência ao impacto Izod (~40%) em relação ao PP puro. Este comportamento é independente da concentração de argila na suspensão de MEK bem como do ponto de adição da argila, ou seja, se a argila é adicionada juntamente com o polímero pelo dosador de sólidos ou se dosada na forma de suspensão pelo dosador de líquidos.

O processamento pela rota úmida na ausência de PPG provoca um aumento de 19%

no módulo de flexão e 9% na resistência ao impacto. A rota seca, por sua vez, apresentou um aumento de 34% no módulo de flexão e 14% na resistência ao impacto.

O aumento no módulo dos nanocompósitos é atribuído à alta rigidez e elevada razão de aspecto da montmorillonita⁷⁸. Porém, a intensidade deste aumento é influenciada pelo nível de dispersão da argila e sua interação com a matriz, além do alinhamento das lamelas em relação à sollicitação⁷⁶.

Uma vez que todas as amostras apresentam níveis de dispersão da argila semelhantes, a interação matriz/reforço parece ser o fator que determina as propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados pelas diferentes rotas.

De acordo com as análises de XRD, o PPG e o MEK possuem boa compatibilidade com a superfície da argila e tendem a difundir entre suas lamelas. Da mesma forma, estas moléculas polares devem aderir na superfície externa das partículas de argila. A formação deste revestimento polar na superfície da argila diminui a interação entre as cadeias apolares do PP e a superfície da argila, reduzindo a capacidade de transferência de carga da matriz para o reforço.

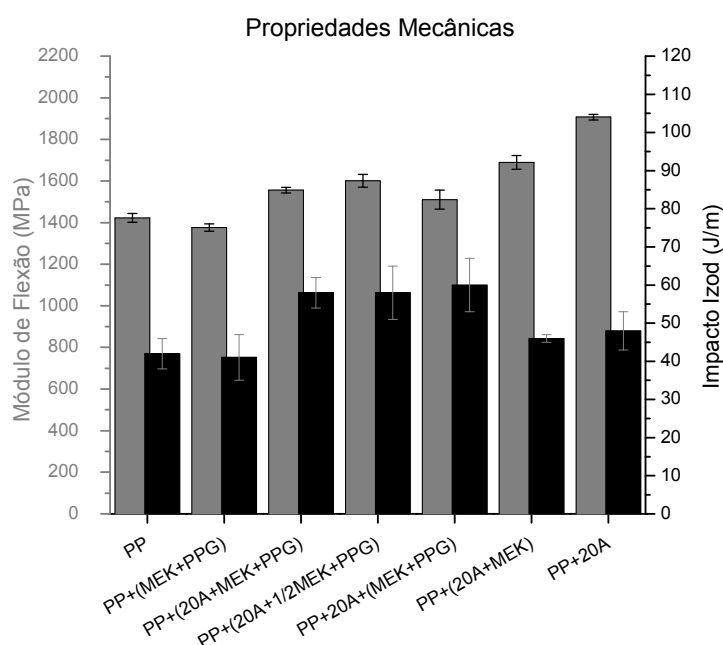


Figura 4.3 Propriedades mecânicas do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A.

Portanto, a argila apresenta menor interação com o PP nas amostras obtidas pela rota úmida com a adição de PPG, apresentando aumento inferior no módulo de flexão. O revestimento na superfície da argila parece ser menor quando é utilizado apenas o MEK. Desta forma a interação PP/argila apresenta intensidade intermediária entre a obtida pela rota úmida com PPG e a obtida pela rota seca, na qual a interação matriz/reforço é favorecida. Entretanto, a intensidade da interação PP/argila obtida na amostra PP+20A é fraca quando comparada com sistemas que utilizam agentes compatibilizantes como polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-MA)⁹⁴.

A resistência ao impacto dos polímeros está relacionada com os mecanismos de dissipação de energia escoamento por bandas de cisalhamento (shear yielding) e fissuramento (multiple-crazing)⁹⁵. De acordo com Canevarolo⁹⁶, o escoamento por bandas de cisalhamento é caracterizado por finas regiões planas de elevada deformação por cisalhamento iniciadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades de deformação, enquanto que o fissuramento é um processo conjunto de escoamento localizado e de início de fratura, formando pequenos buracos que produzem uma trinca inicial que é estabilizada por fibrilas do material polimérico, evitando a formação de uma trinca verdadeira. No caso do PP, o mecanismo de escoamento por bandas de cisalhamento tem maior contribuição para a dissipação de energia.

Processos adicionais de dissipação de energia aparecem com a presença de outros componentes na matriz polimérica. De acordo com a teoria de micro vazios (Micro-Voiding)⁹⁷, durante a deformação da matriz polimérica o reforço praticamente não sofre deformação devido ao seu elevado módulo. Quando a tensão aplicada excede a força de adesão interfacial entre o reforço e a matriz, há descolamento na interface gerando micro vazios. Neste caso, o impedimento da deformação da matriz em torno do reforço é liberado, resultando na produção de grande deformação elástica e absorção de energia. Além disto, a propagação da trinca é atenuada e a concentração de tensões é aliviada. Ao mesmo tempo, escoamento por bandas de cisalhamento e fissuramento na matriz polimérica também ocorrem, sendo que o fissuramento é favorecido quando há forte adesão interfacial enquanto escoamento por bandas de cisalhamento é favorecido por fraca adesão interfacial.

O mecanismo de resistência à fratura predominante em todos os sistemas estudados deve estar associado ao escoamento por bandas de cisalhamento (fraca interação

matriz/reforço). Porém este efeito é mais intenso nas amostras obtidas pela rota úmida com a adição de PPG (maior aumento na resistência ao impacto).

O uso de microscopia eletrônica de varredura para exame da superfície fraturada pode auxiliar o entendimento do mecanismo de reforço dos nanocompósitos⁹⁸. Micrografias de SEM da superfície fraturada do PP e dos nanocompósitos são apresentadas na Figura 4.4. É possível observar aglomerados de montmorilonita que foram arrancados da superfície e não estão recobertos por matriz nas amostras que foram preparadas pela rota úmida com PPG (indicado pelas setas na Figura 4.4 (b) e (c)), indicando baixa interação PP/argila. Por outro lado, a amostra preparada pela rota seca apresenta os aglomerados de argila recobertos por uma camada de PP, indicando que a interação entre o reforço e a matriz é maior e que a falha tende a se propagar pela matriz e não pela interface matriz/reforço.

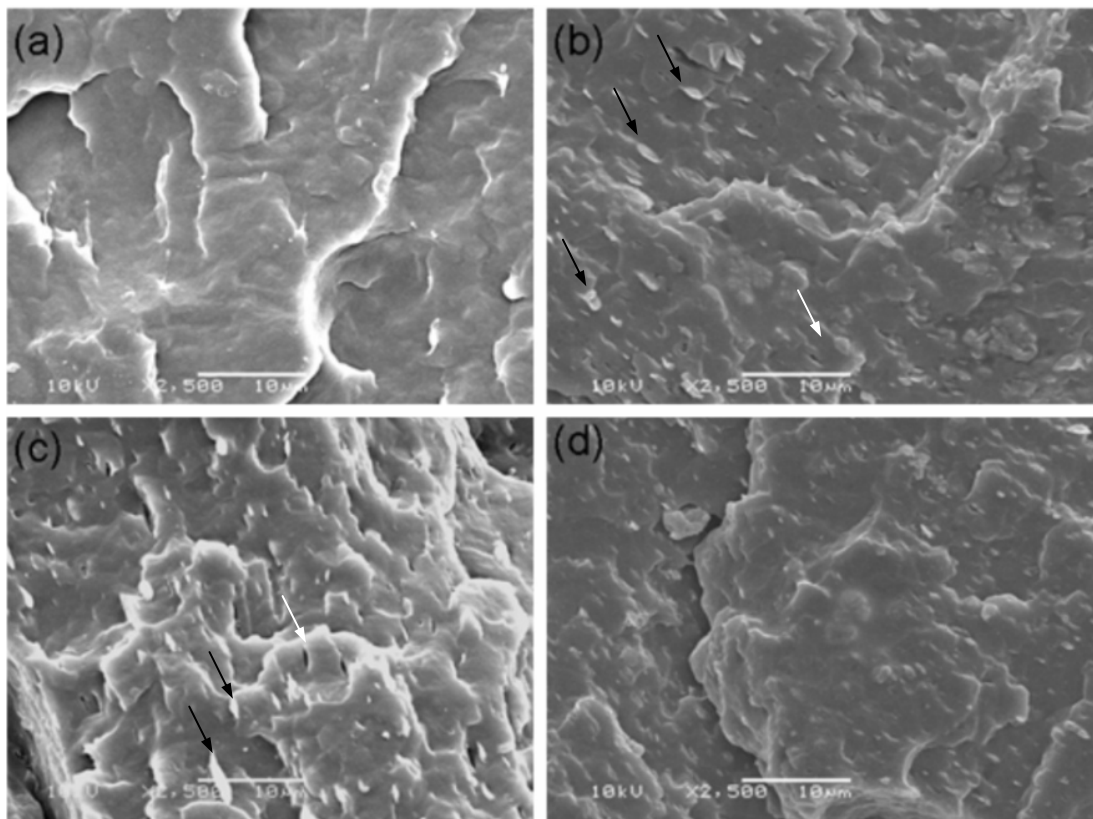


Figura 4.4 Micrografias de SEM das superfícies fraturadas do (a) PP e dos nanocompósitos (b) PP+(20A+MEK+PPG), (c) PP+(20A+MEK) e (d) PP+20A.

Comportamento semelhante foi observado por Kelnar⁹⁹ em blendas de polipropileno/elastômero reforçadas com fibra de vidro. Este autor observou maior resistência ao impacto quando a adesão interfacial entre a matriz e o reforço é fraca. Isto porque uma boa adesão interfacial afeta o processo de arrancamento (*pull out*) da fibra reduzindo a eficiência de redistribuição da tensão através dos processos de deformação da matriz, conforme observado em amostras preparadas com compatibilizante.

A Tabela 4.2 apresenta resultados de ensaios de tração do PP e nanocompósitos de PP com com 5 % m/m de Cloisite 20A obtidos pelas diferentes rotas de processamento. Os materiais apresentaram valores de módulo de elasticidade no ensaio de tração seguindo a mesma tendência do obtido em flexão, ou seja, o material obtido pela rota úmida com adição de PPG apresentou módulo praticamente igual ao PP puro, enquanto que o nanocompósito obtido pela rota seca apresentou o maior aumento nesta propriedade.

A tensão máxima dos nanocompósitos obtidos pela rota úmida foi praticamente igual a tensão máxima ao polímero puro. O nanocompósito obtido pela rota seca apresentou leve aumento na tensão máxima. Ray e Okamoto³², assim como Jordan e colaboradores¹⁰⁰ realizaram uma extensa revisão dos dados experimentais obtidos em nanocompósitos de polímero/argila e estes autores observaram que o aumento da tensão máxima nos nanocompósitos está associada a uma boa interação entre o reforço e a matriz. Desta forma a carga é transferida mais eficientemente da matriz para o reforço durante a sollicitação, resultando em um incremento na tensão máxima suportada pelo material.

Tabela 4.2 Propriedades mecânicas em ensaio de tração do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PP	1264 ± 56	34,5 ± 0,2	198 ± 75
PP+(20A+MEK+PPG)	1252 ± 53	34,7 ± 0,1	101 ± 24
PP+(20A+MEK)	1411 ± 42	34,8 ± 0,2	80 ± 11
PP+20A	1456 ± 65	35,9 ± 0,2	63 ± 10

Curvas típicas de tensão vs. deformação do PP e dos nanocompósitos são apresentados na Figura 4.5. Observa-se que todos os materiais apresentaram fratura dúctil, sendo que o alongamento na ruptura é menor nos nanocompósitos quando comparados ao PP puro. O alongamento na ruptura segue a tendência oposta do módulo de elasticidade, sendo maior nos materiais que apresentam menor interação entre o reforço e a matriz. O nanocompósito obtido pela rota seca apresentou alongamento na ruptura aproximadamente 3 vezes menor que o PP puro.

Os mecanismos que impedem a ruptura ou falha do material em um ensaio de tração são os mesmos descritos na análise da resistência ao impacto. Porém, como o comportamento dos polímeros é dependente, entre outros fatores, da velocidade de deformação, um polímero pode se comportar de forma dúctil durante um ensaio de tração e de forma frágil em um ensaio de resistência ao impacto^{29,96}.

Desta forma, as características da interface entre o reforço e a matriz é que estão influenciando o comportamento do alongamento na ruptura dos materiais, onde uma adesão interfacial maior resulta em menor alongamento na ruptura.

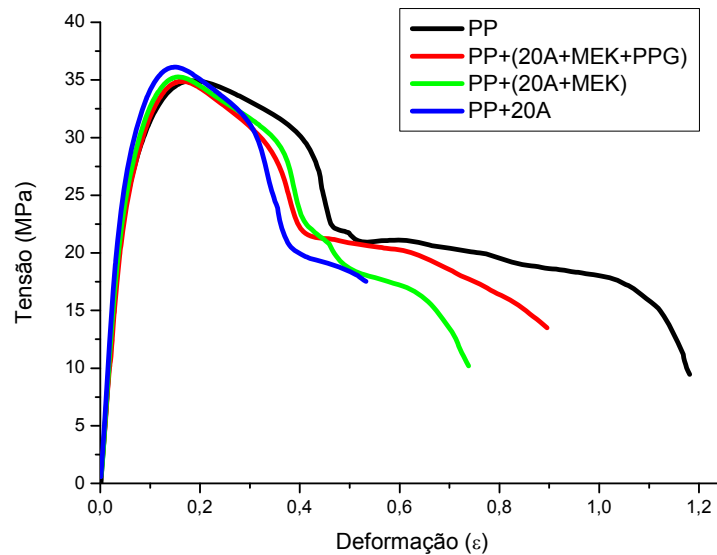


Figura 4.5 Curvas típicas de tensão x deformação em ensaio de tração do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A.

4.1.1.3 Estabilidade Térmica

Análises termogravimétricas foram realizadas para investigar o comportamento dos nanocompósitos durante o aquecimento sob atmosfera inerte. A degradação do PP nestas condições envolve reações de quebra da cadeia principal formando cadeias menores com radicais em suas extremidades, transferência intramolecular do radical formando radicais internos e em seguida cisão β formando produtos voláteis e resíduos de polímero com terminações insaturadas¹⁰¹. A Figura 4.6 apresenta as curvas de TGA do PP e dos nanocompósitos com 5 % m/m de Cloisite 20A sob atmosfera de nitrogênio. A adição de MEK e PPG ao PP afeta significativamente o início da degradação térmica do material, conforme mostrado pela temperatura de perda de 5 % de massa ($T_{5\%}$, Tabela 4.3), ficando 28 °C abaixo da $T_{5\%}$ do PP. Por outro lado, a adição de argila ao PP provoca um incremento da $T_{5\%}$, sendo que este incremento é maior na amostra PP+20A.

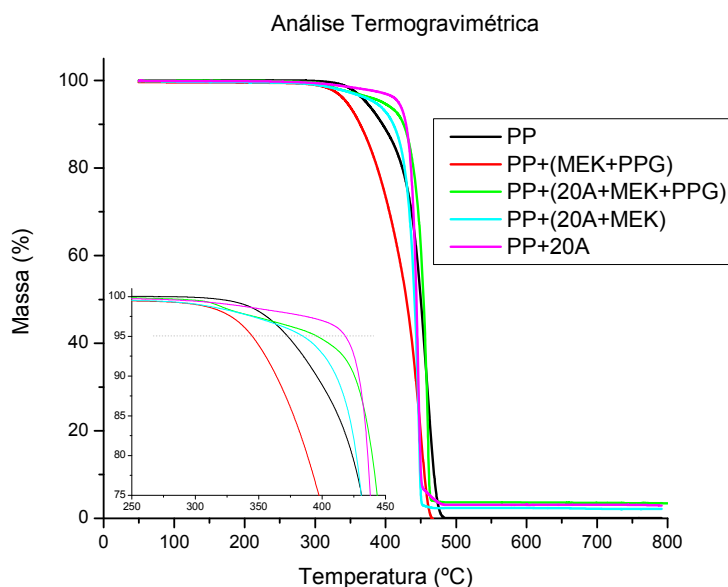


Figura 4.6 Curvas de TGA do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A sob atmosfera de nitrogênio.

Zanetti e colaboradores¹⁰² verificaram que o deslocamento da temperatura de início da degradação dos nanocompósitos de PP/MMT é provavelmente devido à adsorção

físico-química dos produtos de degradação à superfície dos silicatos e pelo efeito de labirinto das lamelas de silicato dispersas no nanocompósito. A combinação destes efeitos retarda a volatilização dos produtos originados pela degradação térmica do PP. Entretanto, estes efeitos atuam apenas no início da degradação térmica, visto que a perda de 50 % da massa ($T_{50\%}$, Tabela 4.3) ocorre praticamente na mesma temperatura para todos os materiais (~ 445 °C). Em temperaturas acima de 500 °C, apenas a fração inorgânica da argila aparece como resíduo.

Tabela 4.3 Dados termogravimétricos do PP e nanocompósitos de PP com 5 % m/m de Cloisite 20A sob atmosfera de nitrogênio.

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
PP	372	449
PP+(MEK+PPG)	344	429
PP+(20A+MEK+PPG)	394	454
PP+(20A+MEK)	384	440
PP+20A	417	442

$T_{5\%}$ e $T_{50\%}$ correspondem a temperatura na qual ocorre 5 e 50 % de perda de massa respectivamente

4.1.2 Efeito do teor de PPG

Devido ao bom balanço de propriedades mecânicas obtido nos materiais preparados pela rota úmida com adição de PPG, foram preparados nanocompósitos de PP com 5% m/m de Cloisite 20A utilizando a rota úmida com diferentes teores de PPG.

4.1.2.1 Morfologia

A morfologia dos nanocompósitos foi novamente avaliada por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão para caracterização da dispersão nanométrica da argila. Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos pela rota úmida com 0, 1, 3, 5 e 10 % m/m de PPG são comparados ao da argila pura na Figura 4.7. A amostra

preparada pela rota úmida sem a adição de PPG apresentou leve deslocamento do pico de difração para ângulos menores, indicando a intercalação de moléculas de MEK conforme discutido no item 4.1.1.1.

Observa-se, no entanto que o aumento do teor de PPG de 1 até 10 % m/m provocou o mesmo deslocamento do pico correspondente ao plano de reflexão (001) da argila nos nanocompósitos, resultando em distância interlamelar de aproximadamente 3,75 nm. A intensidade do pico é praticamente a mesma em todos os materiais, o que indica mesmo nível de ordenação das estruturas lamelares em todas as amostras preparadas com PPG. Estes resultados indicam que a capacidade de intercalação do PPG é limitada.

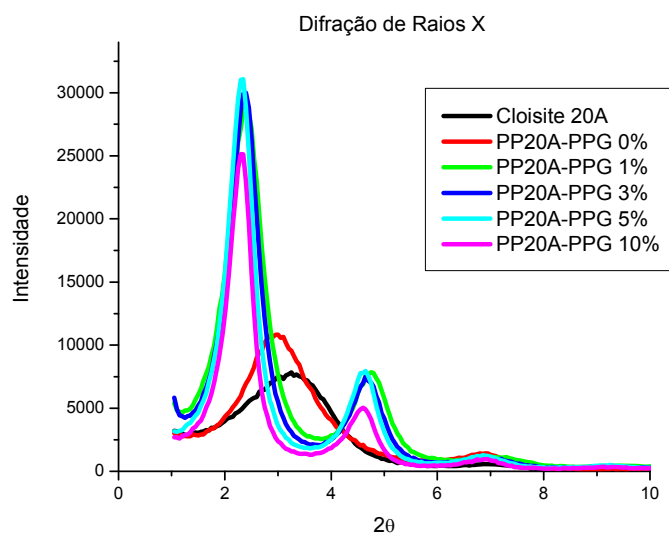


Figura 4.7 Difratoograma de raios X dos nanocompósitos.

Vaia e Giannelis^{64,65} mostraram através de modelagem que a intercalação e esfoliação dos silicatos lamelares organicamente modificados durante a intercalação no estado fundido é resultado de interações entre fatores entrópicos e energéticos. Os autores mostram que a redução da entropia pelo confinamento das cadeias de polímero pode ser compensada pelo aumento da liberdade conformacional das cadeias do modificador orgânico com o aumento da distância entre as lamelas do silicato. Desta forma, as interações entre a superfície do silicato, o modificador orgânico e as cadeias do polímero irão determinar se a intercalação e a esfoliação são termodinamicamente possíveis. Para que a completa esfoliação ocorra, é necessário o estabelecimento de interações muito

favoráveis, tais como reações ácido-base e ligações de hidrogênio entre o polímero e o silicato organicamente modificado. Entretanto, estas interações não estão presentes no sistema PP/PPG/20A.

As micrografias de TEM dos nanocompósitos com 0, 1, 3 e 10% m/m de PPG são apresentadas na Figura 4.8. Estas imagens mostram que as argilas apresentaram morfologias aglomeradas com pequena quantidade de lamelas esfoliadas. Observa-se também que com o aumento do teor de PPG o tamanho dos aglomerados também aumenta. Este efeito pode ser explicado pelo efeito de “ponte” entre os grupos polares do PPG e a superfície da argila conforme descrito por Sinsawat¹⁰³ e colaboradores. Este efeito ocorre devido à atração dos grupos polares presentes ao longo da cadeia do polímero e camadas adjacentes de silicatos formando uma ligação entre as camadas e impedindo a separação das lamelas. Desta forma, Sinsawat et al sugerem que polímeros funcionalizados apenas nas extremidades das cadeias são mais eficientes para a obtenção de nanocompósitos de polímero/MMT esfoliados.

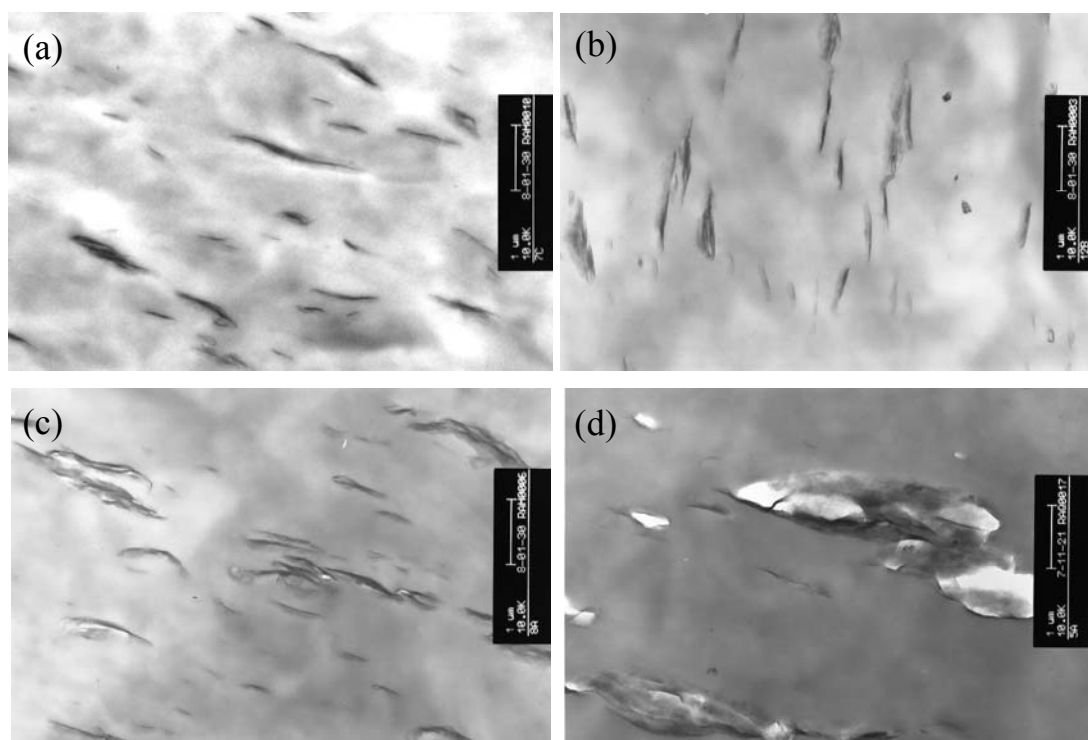


Figura 4.8 Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida sem PPG (a) e com 1% (b), 3% (c) e 10% m/m de PPG (d).

4.1.2.2 Propriedades mecânicas

A Figura 4.9 apresenta o comportamento mecânico do PP e dos nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida com teor de PPG entre 0 e 10 % m/m. Observa-se uma redução praticamente linear do módulo de flexão dos nanocompósitos em função do teor de PPG, esta redução está associada ao menor nível de dispersão da argila, associado com o maior teor de PPG que reduz a rigidez do material. A resistência ao impacto apresenta o comportamento oposto, apresentando forte aumento em função do teor de PPG.

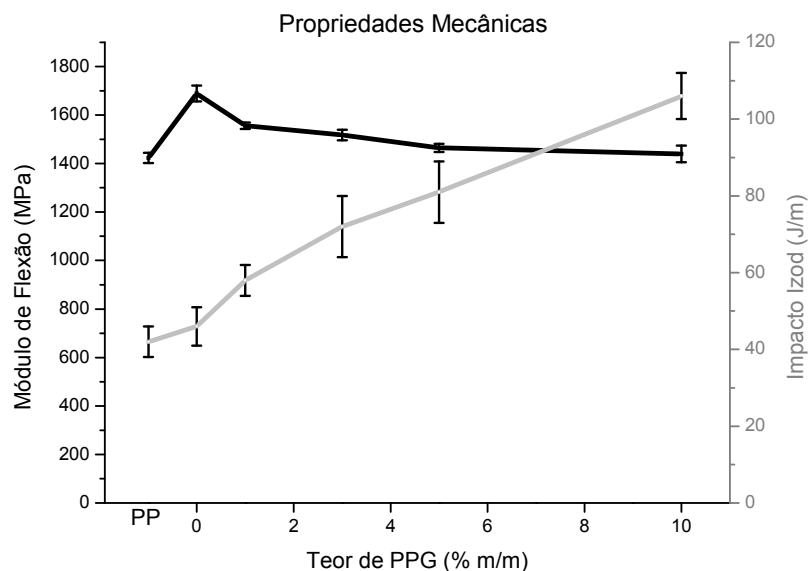


Figura 4.9 Propriedades mecânicas do PP e nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida com teor de PPG entre 0 e 10 % m/m.

Através da análise das micrografias de SEM da superfície fraturada dos nanocompósitos obtidos com diferentes teores de PPG (Figura 4.10) é possível observar o aumento do número de aglomerados de argila expostos nas amostras com maiores teores de polipropilenoglicol (Figura 4.10 (c) e (d)). Conforme discutido anteriormente (item 4.1.1.2), a presença destes aglomerados de argila indica a ocorrência de mecanismos adicionais de absorção de energia durante a fratura do material, resultando em uma maior resistência ao impacto.

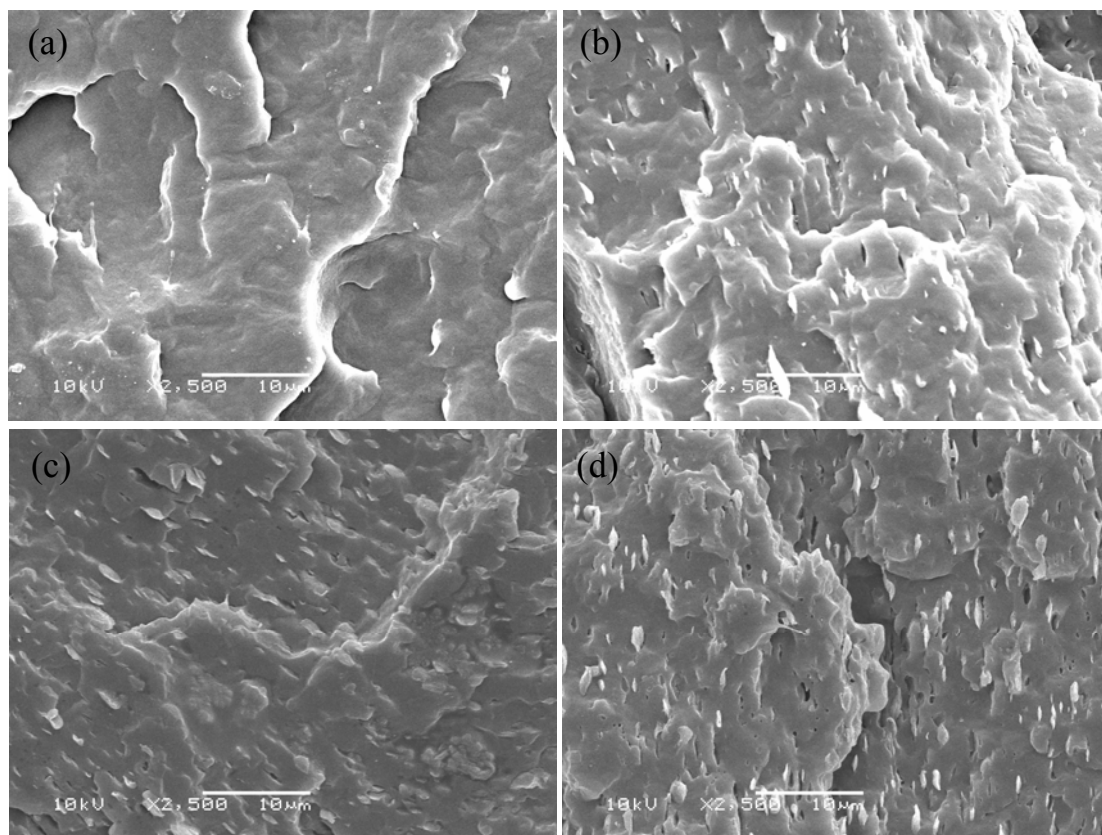


Figura 4.10 Micrografias de SEM das superfícies fraturadas do (a) PP e dos nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida sem PPG (b) e com 1% (c) e 10% m/m de PPG (d).

4.1.3 Considerações

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a rota úmida com a adição de 1% m/m de PPG é a rota que proporciona a obtenção do nanocompósito com o melhor balanço de propriedades porque apresenta aumento no módulo de flexão associado com um elevado aumento na resistência ao impacto.

Ainda que a adição de maiores teores de PPG resulte em maior aumento da resistência ao impacto, o uso de quantidades elevadas deste material é economicamente desfavorável devido ao alto custo deste insumo.

4.2 NANOCOMPÓSITOS COMPATIBILIZADOS COM EVA

4.2.1 Efeito do Tipo de EVA

Polímeros funcionalizados com grupos polares têm sido largamente utilizados para promover a dispersão de silicatos hidrofílicos como a montmorilonita em uma matriz apolar como o PP^{27,56,94}. O poli(etileno-*co*-acetato de vinila) apresenta elevada interação com a argila, gerando estruturas intercaladas e esfoliadas com incremento nas suas propriedades mecânicas e térmicas¹⁵. O EVA, além de possuir excelente interação com a argila, possui um caráter bifuncional, com segmentos polares e apolares ao longo da cadeia polimérica. Desta forma o EVA pode atuar como compatibilizante levando à melhoria das propriedades dos nanocompósitos de PP. Com este objetivo foram utilizados 3 tipos de EVA com diferentes índices de fluidez e teores de acetato de vinila, conforme descrito na Tabela 4.4. Os nanocompósitos foram obtidos pela rota úmida com a adição de 1 % m/m de PPG, utilizando 5% m/m de argila Cloisite 20A e 5 % m/m de EVA.

Tabela 4.4 Caracterização dos diferentes tipos de EVA

EVA	Índice de Fluidez (g/10 min – 190 °C – 2,16 kg)	Teor de Acetato de Vinila (% m/m)
819	8	19
728	6	28
2528	25	28

4.2.1.1 Morfologia

Para avaliar a morfologia dos nanocompósitos foram utilizadas as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos com e sem adição de EVA são comparados à argila na Figura 4.11

Os picos em $2\theta = 2,35^\circ$ correspondem ao plano de reflexão (001) da argila e os picos em $2\theta = 4,7^\circ$ correspondem à difração de segunda ordem do mesmo plano. Observou-se que não há alteração na distância interlamelar da amostra sem compatibilizante e das amostras com diferentes tipos de EVA, indicando uma morfologia intercalada em todos os sistemas. Conforme discutido no item 4.1.1.1, o PPG tem a

capacidade de difundir-se nas galerias da argila, provocando o aumento da distância entre as lamelas da argila. O EVA também tem a capacidade de difundir-se entre as lamelas da argila devido à polaridade dos grupos acetato presente na sua cadeia polimérica. Desta forma, a galeria interlamelar deve estar ocupada por moléculas de PPG e EVA.

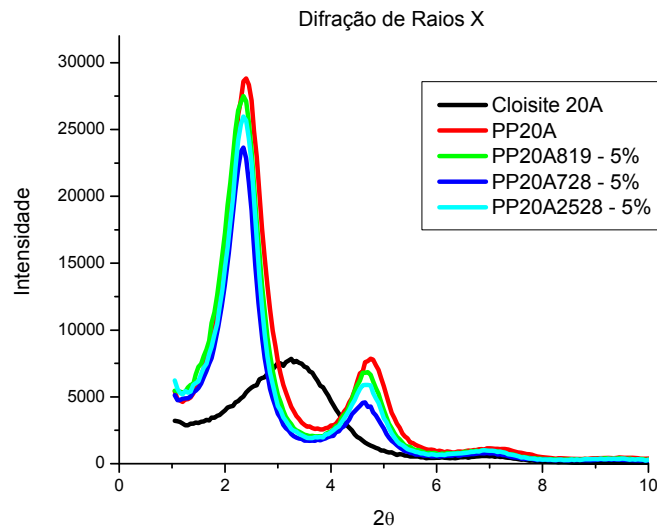


Figura 4.11 Difratogramas de raios X da argila pura e dos nanocompósitos obtidos pela rota úmida com 1% m/m de PPG.

As micrografias de TEM dos nanocompósitos obtidos são apresentadas na Figura 4.12. Estas imagens mostram que as argilas apresentaram morfologias intercaladas e esfoliadas. Embora todas as amostras tenham apresentado o mesmo espaçamento interlamelar, conforme análise XRD, as amostras compatibilizadas com EVA 819 e 728 apresentaram melhor dispersão da argila na matriz, visto que os tactóides de argila na matriz estão menores que nas amostras preparadas sem compatibilizante e aquela utilizando EVA 2528.

O mecanismo de intercalação e esfoliação no estado fundido não é totalmente conhecido, porém alguns autores sugerem que a intercalação e esfoliação são obtidas pela combinação de forças de cisalhamento produzidas durante o processo de extrusão e da difusão das macromoléculas nas galerias da argila, promovida por interações de grupos polares das mesmas e a superfície da argila^{13,64,104}. Desta forma, uma melhor dispersão da argila nas amostras com EVA 819 e 728 pode ser o resultado de um maior nível de

cisalhamento durante o processamento, provocado pelo menor índice de fluidez dos EVA 819 e 728 comparados ao EVA 2528.

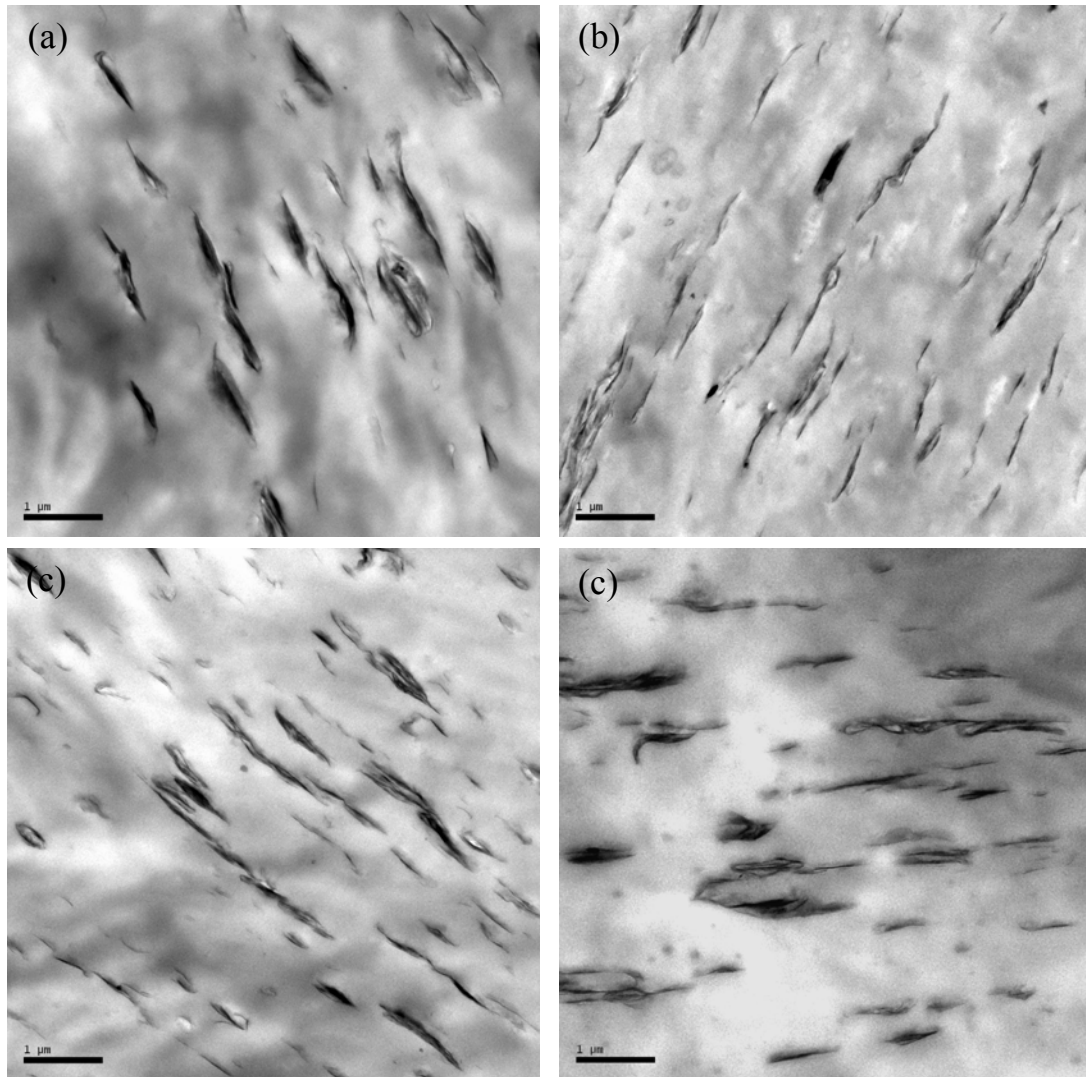


Figura 4.12 Micrografias de TEM dos nanocompósitos: (a) PP20A; (b) PP20A819 – 5%, (c) PP20A728 – 5% e (d) PP20A2528 – 5%.

4.2.1.2 Propriedades térmicas

O PP é um polímero semicristalino e suas propriedades são fortemente influenciadas pelo tipo e quantidade da fase cristalina^{105,106}. Por isto a cristalinidade dos nanocompósitos foi estudada por DSC. Porém, a presença da argila e do agente compatibilizante

aparentemente não provocaram mudanças na fase cristalina do PP, uma vez que a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e percentual de cristalinidade (X_c) apresentaram valores em torno de 162 °C, 113 °C e 48% respectivamente, para todas as amostras.

4.2.1.3 Propriedades dinâmico-mecânicas

Análise dinâmico-mecânica relaciona as propriedades macroscópicas do material com as relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares¹⁰⁷. A Figura 4.13 apresenta o comportamento dinâmico-mecânico do PP e dos nanocompósitos na região de -40 a 120°C. É possível observar que não há alteração na temperatura de transição vítrea (T_g), caracterizada por máximos em $\tan \delta$, ficando em torno de 13 °C em todas as amostras.

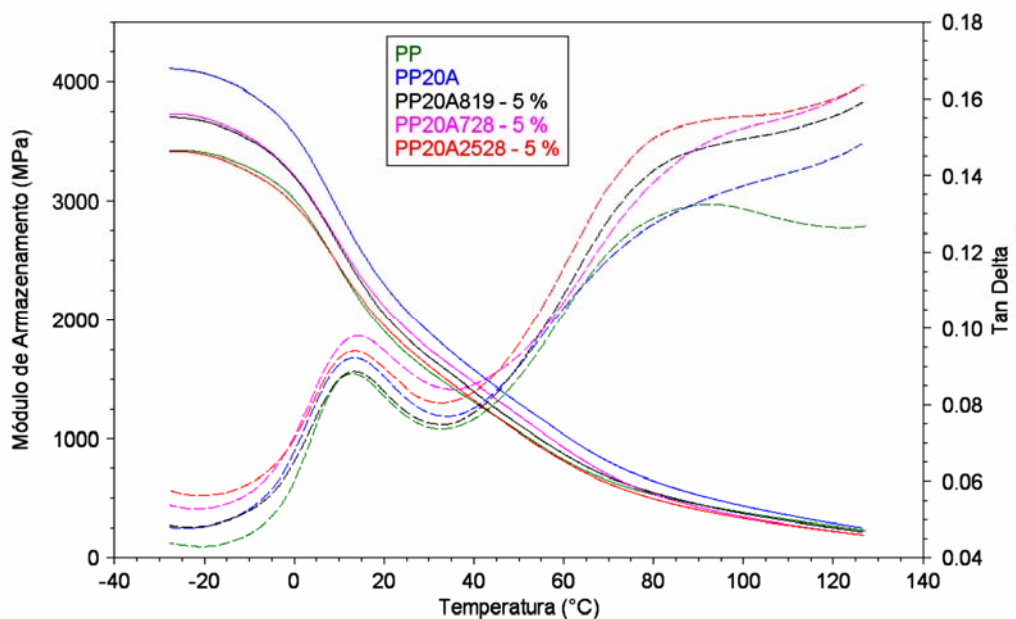


Figura 4.13 Comportamento dinâmico-mecânico do PP e nanocompósitos.

Também é possível observar que a adição da argila no material não compatibilizado provoca forte aumento no módulo de armazenamento (E') do material em toda a faixa de temperatura analisada quando comparado ao PP puro. A adição de 5 % m/m de EVA 819 ou EVA 728 também provoca um aumento no módulo de armazenamento, porém este

incremento é menor. Por outro lado, praticamente nenhuma alteração é observada no E' quando o EVA 2528 é utilizado.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) pode ser obtida diretamente da curva de módulo de armazenamento. De acordo com a metodologia proposta por Scobbo⁹³, o HDT (1820 KPa) corresponde à temperatura em que o módulo de armazenamento é igual a 794 MPa. Desta forma, o PP puro possui um HDT de 61 °C e o nanocompósito não compatibilizado apresentou um incremento no HDT de 10 °C em relação ao PP puro. Os nanocompósitos com EVA 819 e 728 apresentaram HDT de 65 e 64 °C respectivamente. O nanocompósito compatibilizado com EVA 2528 apresentou um HDT de 61 °C.

É possível observar que apesar dos nanocompósitos compatibilizados com EVA de menor índice de fluidez apresentarem melhor dispersão da argila que a amostra não compatibilizada, o incremento na rigidez do material é menor. Este comportamento pode ser associado ao menor módulo do EVA em comparação ao PP e também à reduzida compatibilidade entre o EVA e o PP.

4.2.1.4 Propriedades mecânicas

O módulo de flexão dos nanocompósitos apresentou comportamento semelhante ao apresentado na análise dinâmico-mecânica, conforme mostrado na Figura 4.14, onde o nanocompósito não compatibilizado apresentou maior aumento no módulo de flexão. Os nanocompósitos compatibilizados apresentaram praticamente o mesmo valor no módulo de flexão, sendo este 4% inferior ao do PP puro.

Entretanto, os nanocompósitos compatibilizados com EVA apresentaram elevado aumento na resistência ao impacto Izod, atingindo 74% de aumento na resistência ao impacto nas amostras compatibilizadas com os EVA de menor índice de fluidez. O aumento da resistência ao impacto no nanocompósito compatibilizado com o EVA 2528 foi de 52%.

Avaliando as micrografias de SEM das superfícies fraturas de nanocompósitos (Figura 4.15), observa-se que há a presença de aglomerados que foram arrancados da matriz polimérica, indicando que houve a formação de micro vazios, tanto no material não compatibilizado como naquele compatibilizado com EVA. Além disto, a presença de EVA

aumenta a resistência ao impacto devido à dissipação de energia através da deformação de gotículas de EVA dispersas na matriz e, conseqüentemente, a formação de fissuramento e escoamento por bandas de cisalhamento na matriz em contato com as gotículas¹⁰⁸.

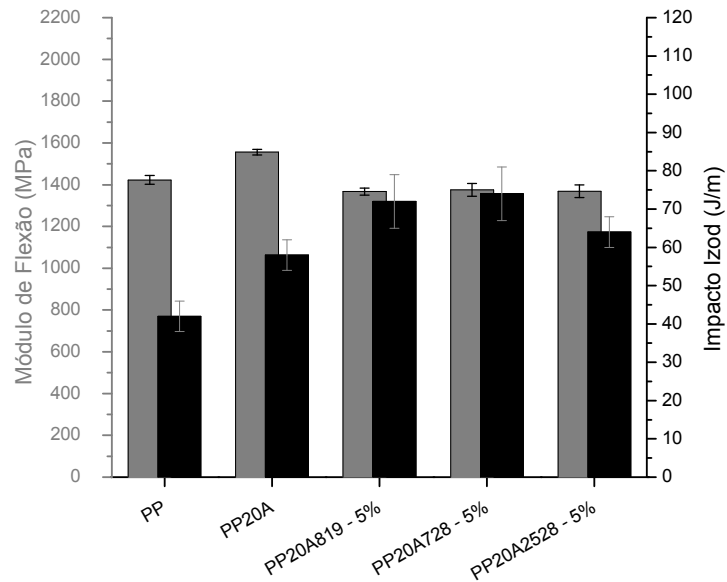


Figura 4.14 Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos.

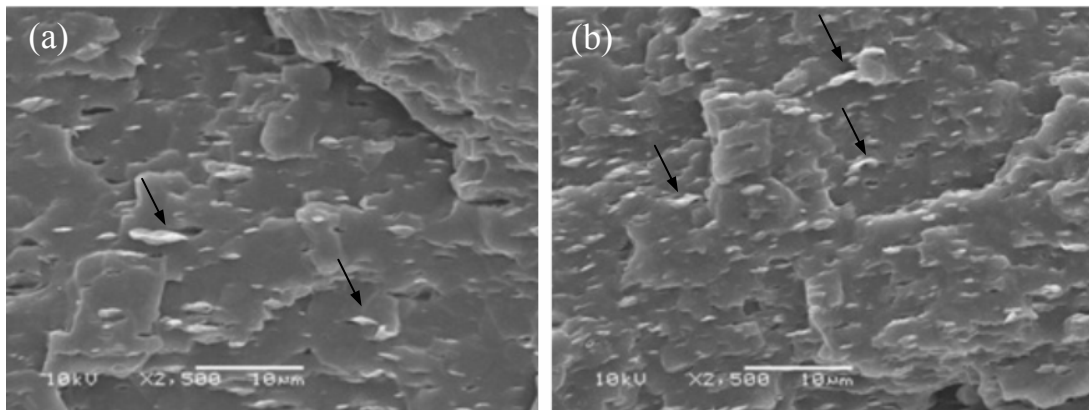


Figura 4.15 Micrografias de SEM das superfícies fraturadas dos nanocompósitos não compatibilizado (a) e compatibilizado com 5 % m/m de EVA 819

4.2.2 Efeito da quantidade de EVA

Buscando a otimização das propriedades dos nanocompósitos, foram preparados

nanocompósitos de PP com a argila Cloisite 20A com teores de 1 e 3 % m/m de EVA 819 através da rota úmida com 1% m/m de PPG.

4.2.2.1 Propriedades mecânicas

A Figura 4.16 apresenta os valores de módulo de flexão e resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos obtidos onde é possível observar que o módulo de flexão diminui com o aumento da quantidade de EVA, sendo que na amostra com 5% de EVA o material apresenta módulo de flexão menor que o PP puro. Comportamento oposto é obtido na resistência ao impacto, a qual tem maior aumento com maiores teores de EVA. Este comportamento é esperado, uma vez que o EVA possui menor módulo de flexão que o PP e o aumento do teor de EVA diminui a rigidez do material. Por outro lado, o aumento do teor de EVA intensifica os mecanismos de dissipação de energia de fratura e conseqüentemente aumenta a resistência ao impacto.

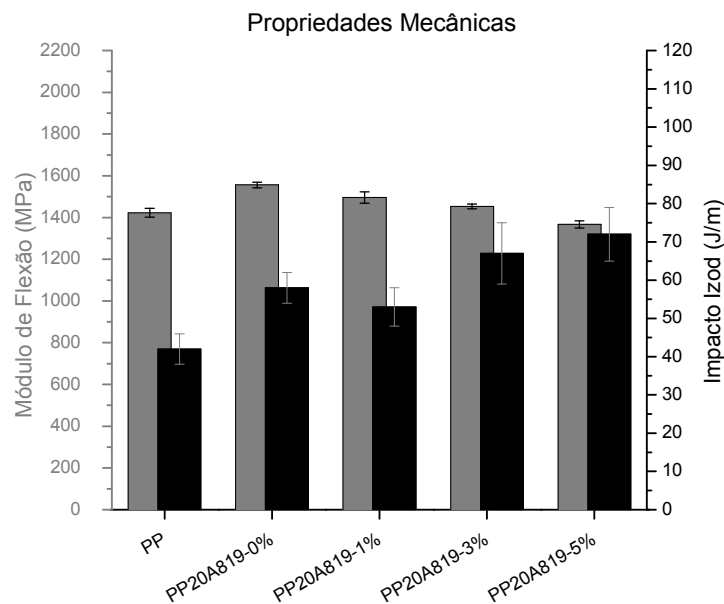


Figura 4.16. Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos.

4.2.3 Efeito do tipo de argila.

Continuando a otimização da formulação dos nanocompósitos, foi testada a argila Cloisite 15A, que assim como a argila Cloisite 20A, também é a montmorilonita modificada com sal quaternário de amônio contendo duas metilas e duas cadeias alquílicas longas saturadas ligadas ao átomo de nitrogênio. Porém a Cloisite 15A possui maior capacidade de troca iônica resultando em uma distância interplanar maior (3,33 nm) devido à maior quantidade de modificador orgânico.

4.2.3.1 Propriedades mecânicas

A Figura 4.17 apresenta os resultados de módulo de flexão e resistência ao impacto do PP e dos nanocompósitos com argila Cloisite 15A e Cloisite 20A não compatibilizados e compatibilizados com 5 % m/m de EVA 819. O aumento no módulo de flexão, comparado ao PP puro, é semelhante nos nanocompósitos preparados com Cloisite 15A e Cloisite 20A ficando em aproximadamente 10%. Por outro lado, um aumento de 95% na resistência ao impacto é obtido quando é utilizada argila Cloisite 15A. A Cloisite 20A, por sua vez, apresenta um aumento de 38% no nanocompósito não compatibilizado.

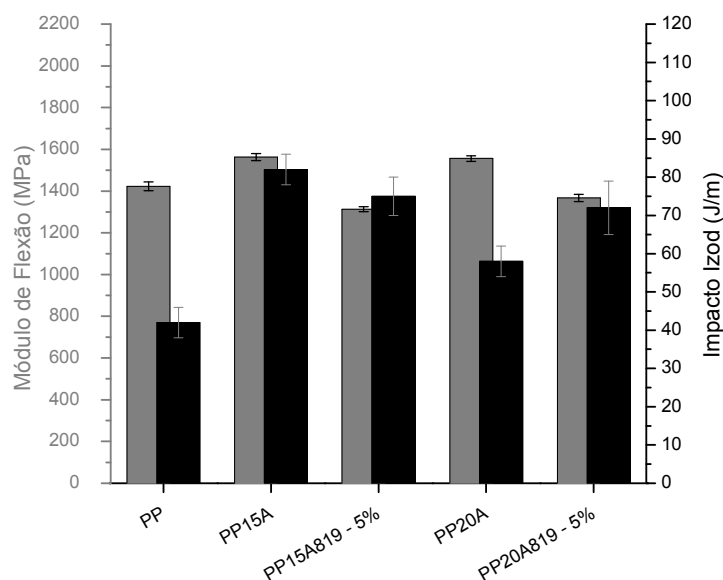


Figura 4.17 Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos.

Não foi observado o mesmo desempenho da Cloisite 15A quando utilizado 5 % m/m de EVA 819 como compatibilizante, uma vez que houve redução de 8% no módulo de flexão e um incremento de 79% na resistência ao impacto no nanocompósito obtido quando comparados ao PP puro. Estes resultados são inferiores aos obtidos pelo nanocompósito obtido com Cloisite 20A compatibilizado, uma vez que a redução do módulo neste caso foi de 4% e o incremento na resistência ao impacto foi de 71%.

Estes resultados indicam que a Cloisite 15A é mais indicada na preparação de nanocompósitos de PP sem adição de compatibilizante, uma vez que a adição do compatibilizante reduziu as propriedades mecânicas do material.

4.2.4 Efeito da rota por diluição de masterbatch

Outro aspecto importante na obtenção de nanocompósitos compatibilizados utilizando a intercalação no estado fundido é a ordem de adição dos componentes na mistura^{109,110}. Por este motivo foi testado outro procedimento para obtenção dos nanocompósitos de PP/EVA/MMT, denominado diluição de masterbatch. Neste procedimento foi preparado um concentrado de EVA 819 com argila Cloisite 20A, na proporção de 1:1 em massa, utilizando as mesmas condições de processamento da rota seca, porém com temperatura do barril da extrusora entre 150 e 170 °C. Em seguida este material foi diluído em polipropileno, utilizando as condições de processamento utilizadas na rota seca, para obtenção de nanocompósitos com a proporção de 95:5:5 (PP/EVA/MMT).

4.2.4.1 Morfologia

A Figura 4.18 apresenta micrografias de TEM do nanocompósito obtido pela diluição de masterbatch (Figura 4.18 (a)). Para efeito de comparação são apresentados também micrografias de TEM dos nanocompósitos de polipropileno com 5 %m/m de EVA 819 e 5% m/m de Cloisite 20A obtidos pela rota úmida com 1% de PPG e rota seca (Figura 4.18 (b) e (c) respectivamente). Observa-se que a amostra obtida por diluição de masterbatch apresenta aglomerados de argila maiores que os obtidos nas amostras

preparadas pelas outras rotas e praticamente não há lamelas esfoliadas. Este comportamento pode estar relacionado com a maior afinidade da argila com o EVA quando comparado ao PP. Desta forma, a argila fica impregnada com o EVA, não permitindo a intercalação das cadeias de PP para o interior das lamelas.

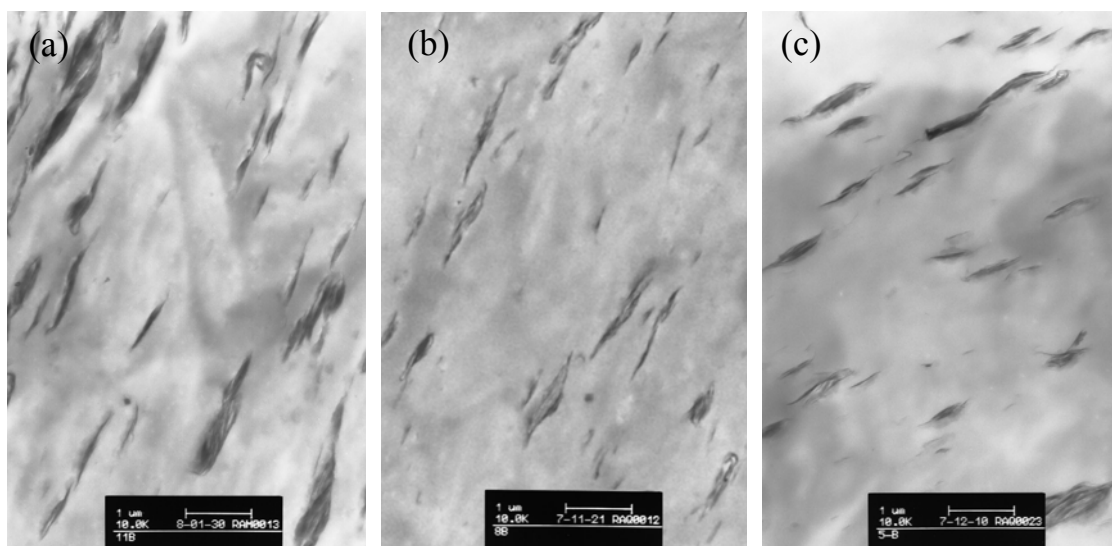


Figura 4.18 Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PP/EVA/MMT obtidos pela rota por diluição de masterbatch (a), pela rota úmida (b) e pela rota seca (c).

4.2.4.2 Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico dos nanocompósitos de PP/EVA/MMT obtidos pelas diferentes rotas de processamento são apresentados na Figura 4.19. O material obtido por diluição de masterbatch apresentou aumento de 16% no módulo de flexão e 48% na resistência ao impacto quando comparado ao PP puro. Estes valores são intermediários entre os obtidos pelo material processado pela rota úmida e rota seca.

4.2.5 Considerações

Avaliando-se os resultados obtidos, percebe-se que a adição de EVA para obtenção de nanocompósitos de PP resulta em pequena redução do módulo de flexão e elevado aumento da resistência ao impacto. Os melhores resultados foram obtidos com EVA de

menores índices de fluidez, não influenciando o teor de acetato de vinila.

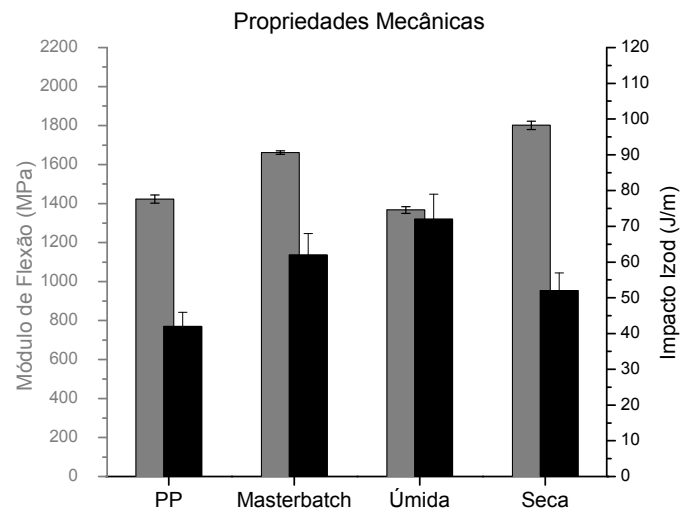


Figura 4.19 Módulo de flexão e resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos de PP/EVA/MMT obtidos por diferentes rotas de processamento.

A argila Cloisite 15A é a mais indicada para obtenção de nanocompósitos de PP, visto que o material preparado com esta argila apresentou propriedades superiores aos nanocompósitos preparados com a Cloisite 20A.

4.3 NANOCOMPÓSITOS COMPATIBILIZADOS COM PP-g-VTES

Polipropileno modificado com organossilanos é largamente utilizado como agente compatibilizante em compósitos de PP. Diversos trabalhos têm demonstrado que o uso de PP enxertado com viniltriétoxissilano (VTES) provoca expressiva melhora nas propriedades de compósitos de PP com reforços polares como hidróxido de alumínio, fibra de vidro, talco, etc¹⁷⁻¹⁹. Muitos pesquisadores têm estudado a modificação da argila com organossilanos^{20,21}, entretanto poucos trabalhos exploram o uso do polímero enxertado com organossilanos para obtenção de nanocompósitos de PP com argila.

Por esta razão, foram preparados nanocompósitos de PP com 5 %m/m de Cloisite 15A utilizando 10 e 20 %m/m de polipropileno enxertado com viniltriétoxissilano (PP-g-VTES) como agente compatibilizante, através da rota seca como método de processamento. Foram estudados a dispersabilidade da argila e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos. Devido à relevante influência do processo de cristalização sobre as propriedades da matriz, um estudo de cristalização não isotérmica também foi realizado.

4.3.1 Morfologia

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos de PP/PP-g-VTES/15A são comparados com o da argila pura na Figura 4.20. Os picos de maior intensidade correspondem ao plano (001) de reflexão da argila. A distância interlamelar (d_{001}) da argila e dos nanocompósitos de PP foram determinados pelo ângulo de difração do pico utilizando a lei de Bragg. A argila Cloisite 15A possui d_{001} de 3,33 nm antes do processamento. Os nanocompósitos de PP, por sua vez, não exibiram incremento significativo na distância interlamelar, variando de 3,27 a 3,39 nm após o processamento, indicando que praticamente não há intercalação das moléculas de PP no interior das lamelas, mesmo com a adição do compatibilizante. Entretanto a presença do compatibilizante reduz a intensidade do pico de difração, indicando menor regularidade entre os plateletes da argila. O pico em $2\theta = 7,3^\circ$ corresponde a uma distância interplanar de 1,2 nm a qual é a mesma da montmorilonita sódica, indicando que uma pequena porção da argila não possui o modificador orgânico.

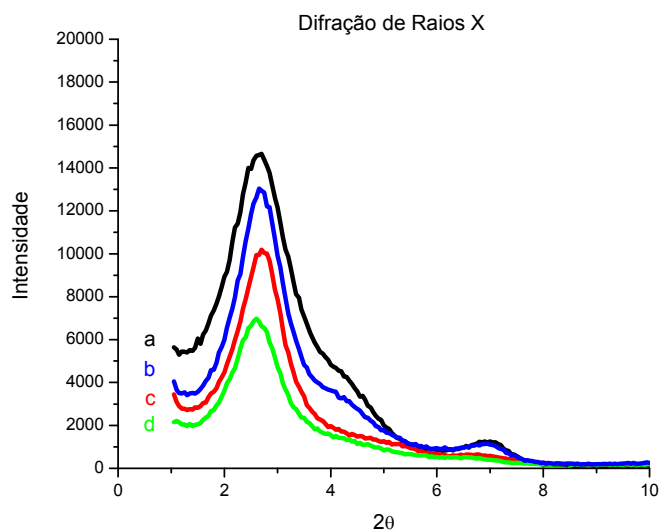


Figura 4.20 Difratogramas de raios-X da argila pura (a) e dos nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes proporções: (b) 95:0:5, (c) 85:10:5 e (d) 75:20:5.

A ausência de intercalação pode ser explicada pela reduzida interação entre o PP-g-VTES e a argila devido ao baixo teor de enxertia (0,4 % m/m) e a baixa mobilidade das cadeias do polímero devido ao seu elevado peso molecular (241 Kg/mol), conforme apresentado por Perrin-Sarazin e colaboradores no estudo de nanocompósitos de PP/MMT usando PP-g-MA como agente compatibilizante⁵⁷.

Apesar de não alterar a distância interplanar da argila, a presença do PP-g-VTES propicia melhor dispersão da argila na matriz polimérica, conforme mostrado na Figura 4.21. Na análise das imagens de TEM, conforme item 3.3.3, foram contadas 71, 383, e 477 partículas nas amostras com 0, 10 e 20 % m/m de PP-g-VTES, respectivamente.

Uma análise estatística foi aplicada sobre os resultados obtidos para quantificar a dispersão da argila. As partículas foram classificadas em quatro classes de acordo com a sua espessura e o histograma de distribuição de frequência obtido é apresentado na Figura 4.22. Na amostra não compatibilizada (Figura 4.21 (a)), poucas lamelas de argila estão dispersas em nível nanométrico (menos de 3 plateletes por partícula) correspondendo a 6,1 % do total de partículas analisadas nesta amostra. Entretanto, a população de partículas em nível micrométrico (mais de 20 plateletes por partícula) foi de 49,2 % nesta amostra. Por outro lado, a ocorrência de partículas dispersas em nível nanométrico aumentou para 16,5 e

17,5 % nas amostras com 10 e 20 %m/m de PP-g-VTES, respectivamente (Figura 4.21 (b) e 4.21 (c)). Estes resultados demonstram a baixa compatibilidade entre a argila e o PP (amostra não compatibilizada) e o efeito esfoliante do grupo polar VTES no PP modificado que durante o processamento no estado fundido são atraídos para o interior das lamelas devido às interações favoráveis entre estes grupos e a superfície também polar da argila^{13,64,104}.

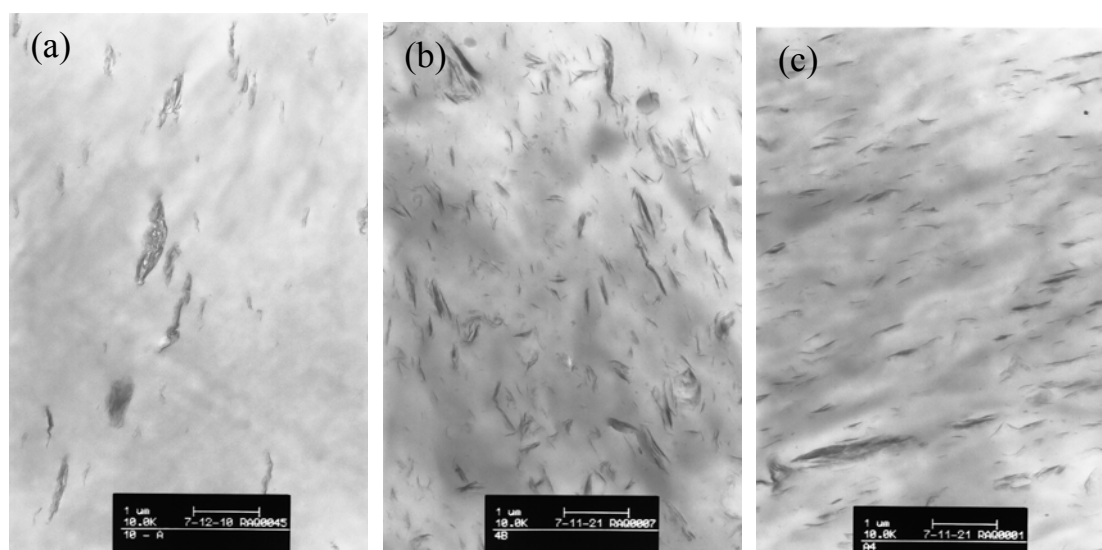


Figure 4.21 Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes proporções: (a) 95:0:5, (b) 85:10:5 e (c) 75:20:5.

O comprimento médio das partículas, obtido a partir da análise das imagens de TEM, foi 438, 241 e 267 nm para os nanocompósitos com 0, 10 and 20 %m/m de PP-g-VTES, respectivamente. A análise destes resultados sugere que os plateletes de argila estão desordenadamente sobrepostos nos aglomerados, resultando em comprimento de partícula maior que o comprimento real de um único platelete, uma vez que com o aumento da dispersão, menos plateletes estão presentes nos aglomerados resultando em um comprimento de partícula menor. Apesar de alguns autores sugerirem que o comprimento das lamelas da montmorilonita possa ser de até 1000 nm^{35,89}, medidas realizadas por microscopia eletrônica de transmissão demonstram que o comprimento da grande maioria das lamelas encontra-se na faixa entre 40 e 200 nm⁷⁶.

Maiores níveis de dispersão da argila proporcionam um aumento na razão de aspecto das partículas (razão entre o comprimento médio e a espessura média das partículas) que foi de 4,8, 6,4 e 8,6 para as amostras com 0, 10 e 20 %m/m de PP-g-VTES, respectivamente.

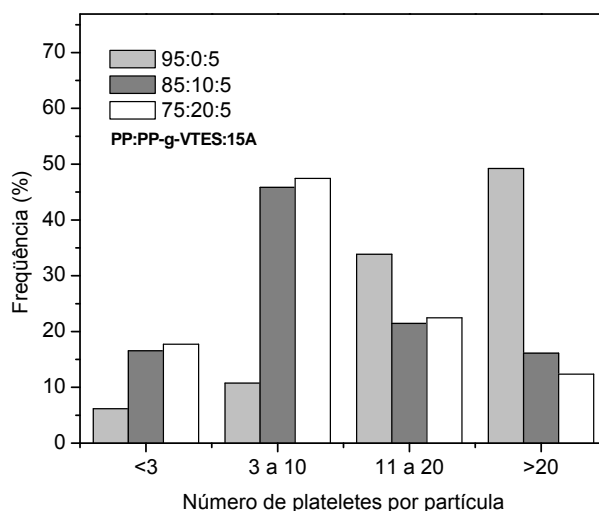


Figura 4.22 Histograma do número de plateletes de argila por partícula nos nanocompósitos de PP.

O aumento do teor de PP-g-VTES de 10 para 20 %m/m teve pequena influencia no nível de dispersão da argila, isto porque a distribuição do número de plateletes por partícula foi muito similar nos dois materiais. Talvez as condições de processamento utilizadas para o preparo dos nanocompósitos precisem ser modificadas para alcançar o máximo nível de dispersão proporcionado por maiores teores de PP-g-VTES^{48,60}, uma vez que em nanocompósitos de matriz polar mais de 90% das lamelas de argila estão esfoliadas (menos de 3 lamelas por partícula)⁷⁶.

4.3.2 Cinética de cristalização não isotérmica

Curvas representativas de fluxo de calor em função da temperatura durante a cristalização não isotérmica a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min do PP e dos nanocompósitos, são apresentadas na Figura 4.23. Observa-se um deslocamento do pico

exotérmico, T_c , dos nanocompósitos para temperaturas mais elevadas quando comparados ao pico do PP puro. Este efeito é mais pronunciado quando o PP-g-VTES está presente no material. As curvas de DSC obtidas a diferentes taxas de resfriamento também mostraram o mesmo comportamento, conforme mostrado na Tabela 4.5. Esta tabela apresenta também os valores da temperatura de fusão (T_m) que foi um pouco maior nos nanocompósitos compatibilizados quando comparados ao PP e ao nanocompósito não compatibilizado. Este aumento na T_m pode estar associado a uma estrutura cristalina mais perfeita nestes materiais¹¹¹. A presença da argila e do compatibilizante não alterou significativamente a cristalinidade do PP, já que ela ficou em 45, 48, 47 e 46 % no PP e nos nanocompósitos com 0, 10 e 20 %m/m de PP-g-VTES, respectivamente.

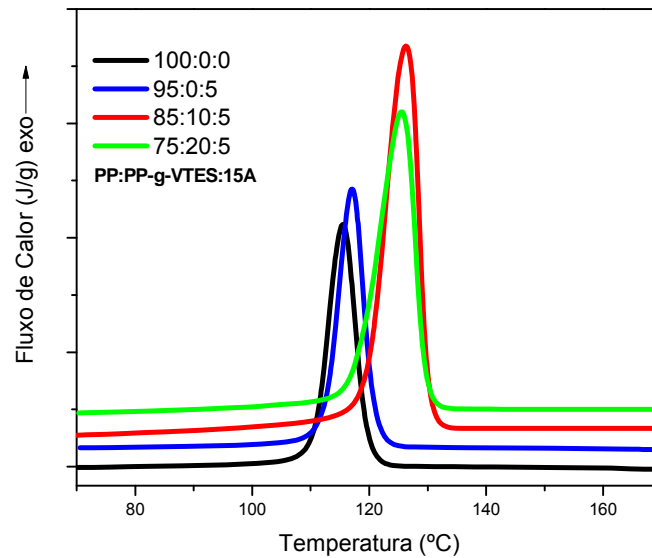


Figura 4.23 – Curvas de DSC durante o resfriamento a 10 °C/ min do PP e dos nanocompósitos.

A partir das curvas de DSC é possível calcular a cristalinidade relativa sendo que a cristalinidade relativa em função da temperatura pode ser definida como:

$$X_T = \frac{\int_{T_i}^{T_s} \left(\frac{dH}{dT} \right) dT}{\int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dH}{dT} \right) dT} \quad (10)$$

onde dH indica a entalpia de cristalização medida, T_s é a temperatura de cristalização instantânea, T_i e T_f representam a temperatura de cristalização inicial e final, respectivamente. A temperatura de cristalização instantânea pode ser convertida em tempo de cristalização, t , utilizando a relação para processos de cristalização não isotérmicos com taxa de resfriamento constante:

$$t = \frac{T_i - T_s}{\phi} \quad (11)$$

onde ϕ é a taxa de resfriamento. Desta forma, a cristalinidade relativa em função do tempo, X_t , é definida como:

$$X_t = \frac{\int_{t_i}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} \quad (12)$$

Tabela 4.5 Comportamento não isotérmico do PP e dos nanocompósitos

<i>Amostras</i>	<i>Comportamento não isotérmico</i>	<i>Taxa de resfriamento (°C/min)</i>			
		5	10	15	20
PP:PP-g-VTES:15A	T_c	119	116	112	109
	T_m	163	162	162	162
100:0:0	T_c	121	117	113	109
	T_m	164	163	163	162
95:0:5	T_c	131	126	124	121
	T_m	167	166	166	165
85:10:5	T_c	129	126	122	120
	T_m	167	166	165	165
75:20:5	T_c				
	T_m				

A Figura 4.24 apresenta o desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo para o PP e os nanocompósitos a diferentes taxas de resfriamento. Todas as curvas

apresentam forma sigmoidal semelhante, sendo que a curvatura superior é devida ao impedimento do crescimento dos esferulitos no estágio final da cristalização. Os tempos para atingir 50 % de cristalinidade ($t_{1/2}$) na cristalização não isotérmica foram obtidos a partir destas curvas. A uma taxa de resfriamento de 10 °C/min, os $t_{1/2}$ foram 31 s para o PP, 29 s para o nanocompósito não compatibilizado e 34 s para os nanocompósitos compatibilizados, indicando que a velocidade de cristalização não foi alterada pela presença da argila, mesmo com a adição de PP-g-VTES o qual promove a nucleação a temperaturas mais elevadas. O $t_{1/2}$ é uma medida da velocidade de cristalização, a qual torna-se mais rápida com o aumento da taxa de resfriamento. Desta forma, os valores de $t_{1/2}$ diminuem com o aumento da taxa de resfriamento em todos os materiais, assumindo valores em torno de 54, 24 e 21 s nas taxas de resfriamento de 5, 15 e 20 °C/min, respectivamente.

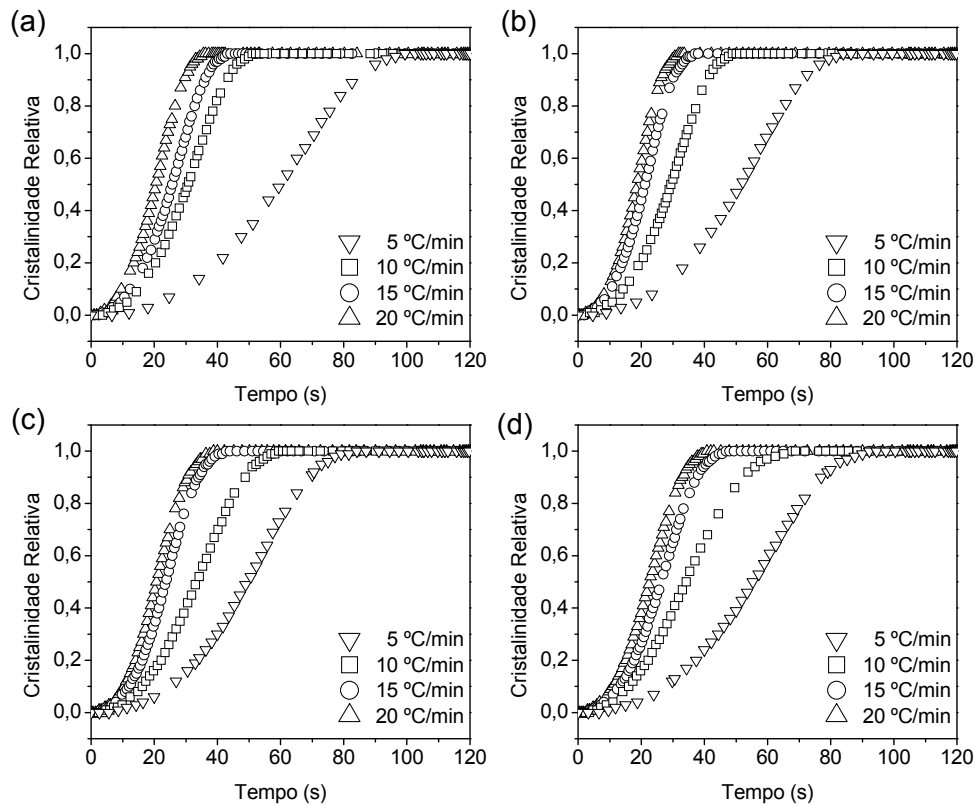


Figura 4.24 Desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização para o PP (a) e nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes proporções: (b) 95:0:5, (c) 85:10:5 e (d) 75:20:5.

A equação de Avrami^{112,113} foi desenvolvida para processos de cristalização isotérmica, entretanto também tem sido usada no estudo de processos não isotérmicos¹¹⁴, e é escrita como:

$$X(t) = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (13)$$

ou

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \log t + \log Z_t \quad (14)$$

onde n é o expoente de Avrami, Z_t é a constante de velocidade e $X(t)$ é a cristalinidade relativa no tempo t .

Apesar do significado físico de Z_t e n não poder ser associado de maneira simples ao caso de cristalização não isotérmica, o uso destes parâmetros auxilia o entendimento da cristalização não isotérmica¹¹⁴. Nos processos não isotérmicos, a constante de velocidade Z_t precisa ser corrigida¹¹⁵, uma vez que a temperatura está constantemente mudando durante o experimento. Assim, o parâmetro que caracteriza a cinética de cristalização não isotérmica é definido como:

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\phi} \quad (15)$$

Gráficos de $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ vs. $\log t$ para o PP e para os nanocompósitos a diferentes taxas de resfriamento são apresentadas na Figura 4.25. Os parâmetros cinéticos n e Z_c (isto é, Z_t corrigido) foram obtidos, respectivamente, pela inclinação e pela intersecção do ajuste linear das curvas (calculados de 10 a 80 % de cristalinidade relativa) e são apresentados na Tabela 4.6.

Os valores de n foram em torno de 2,4 para o PP e o nanocompósito não compatibilizado em todas as taxas de resfriamento, e em torno de 2,3 para os materiais compatibilizados. O expoente de Avrami observado sugere que o processo de cristalização não isotérmico corresponde a um crescimento esférico tridimensional com nucleação esporádica em todas as amostras¹¹⁶. Li et al¹¹⁷ encontraram resultados semelhantes para nanocompósitos de PP-g-MA com montmorilonita.

A constante de cristalização Z_c é uma medida da taxa de cristalização, assim como $t_{1/2}$, e por isto seu comportamento segue a mesma tendência de $t_{1/2}$. Ou seja, todos os materiais apresentaram mesma velocidade de cristalização a uma dada taxa de resfriamento e todos os materiais apresentaram maior velocidade de cristalização a taxas de resfriamento

mais elevadas.

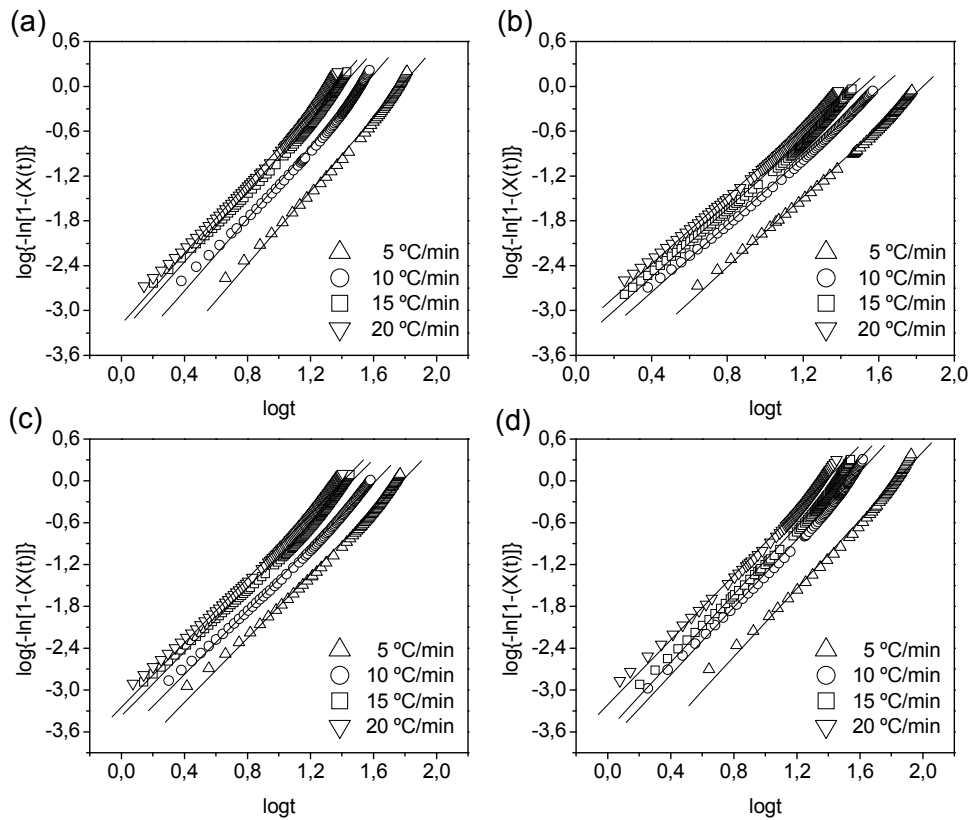


Figura 4.25 Gráfico de $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ vs. $\log t$ para a cristalização não isotérmica do PP (a) e nanocompósitos de PP:PP-g-VTES:15A com as seguintes composições: (b) 95:0:5, (c) 85:10:5 and (d) 75:20:5.

4.3.3 Atividade nucleante

Dobrevá e Gutzow^{118,119} apresentaram um método simples para calcular a atividade nucleante de um substrato em polímeros no estado fundido. Este método propõe a seguinte relação no caso de estudos não isotérmicos da cinética de cristalização de polímeros no estado fundido na presença de agente nucleante:

$$\log \phi = \text{const} - \frac{B}{2.3\Delta T_p^2} \quad (16)$$

onde ϕ é a taxa de resfriamento, ΔT_p é igual a $T_m - T_c$ (T_m é a temperatura de fusão e T_c a temperatura de cristalização) e B é um parâmetro que pode ser calculado pela equação:

$$B = \omega \frac{\sigma^3 V_m^2}{3kT_m \Delta S_m^2 n} \quad (17)$$

onde V_m é o volume molar do fundido, ΔS_m é a entropia molar do fundido, k é a constante de Boltzman, σ é a energia livre superficial da interface cristal-fundido e ω é um fator geométrico. Além disto, o trabalho de nucleação tridimensional A , é igual a nT_mB , sendo n o expoente de Avrami.

Tabela 4.6 Resultados da análise de Avrami para a cristalização não isotérmica do PP e dos nanocompósitos.

<i>Amostra</i>	<i>Parâmetros de Avrami</i>	<i>Taxa de resfriamento (°C/min)</i>			
		5	10	15	20
100:0:0	n	2.5	2.4	2.4	2.3
	Z_c	0.13	0.42	0.58	0.69
95:0:5	n	2.5	2.4	2.4	2.4
	Z_c	0.14	0.43	0.60	0.69
85:10:5	n	2.3	2.3	2.3	2.3
	Z_c	0.15	0.43	0.60	0.69
75:20:5	n	2.3	2.3	2.3	2.3
	Z_c	0.14	0.43	0.59	0.69

Assim, a atividade de um substrato (Φ) é definida como a razão entre o trabalho de nucleação tridimensional do polímero com o substrato e o trabalho de nucleação do polímero puro (A_s e A_p , respectivamente). Se o substrato é extremamente ativo para a nucleação, Φ se aproxima de 0 e para substratos absolutamente inertes Φ é igual a 1.

Uma vez que o valor de n foi praticamente constante em todos os materiais, conforme mostrado na análise de Avrami, a seguinte relação é válida:

$$\Phi = \frac{A_s}{A_p} = \frac{B_s}{B_p} \quad (18)$$

Então, a atividade de nucleação pode ser obtida diretamente pela razão entre a inclinação da reta no gráfico $\log \phi$ vs. $1/(2.3\Delta T_p^2)$ do polímero com o substrato e do polímero puro, conforme apresentado na Figura 4.26. A atividade nucleante da argila no nanocompósito não compatibilizado foi 0,91. Nos nanocompósitos compatibilizados com 10 e 20 %m/m de PP-g-VTES a atividade nucleante da argila foi 0,59 e 0,64 respectivamente. Estes resultados mostram que a montmorilonita é um agente nucleante efetivo para o PP principalmente na presença de PP-g-VTES. Esta maior atividade nos nanocompósitos compatibilizados pode ser atribuída à maior energia de adesão entre as lamelas de argila e a matriz polimérica promovida pelo compatibilizante, conforme indicado anteriormente. Alonso¹⁹ e colaboradores obtiveram efeito semelhante no estudo de compósitos de PP com talco modificado com silanos.

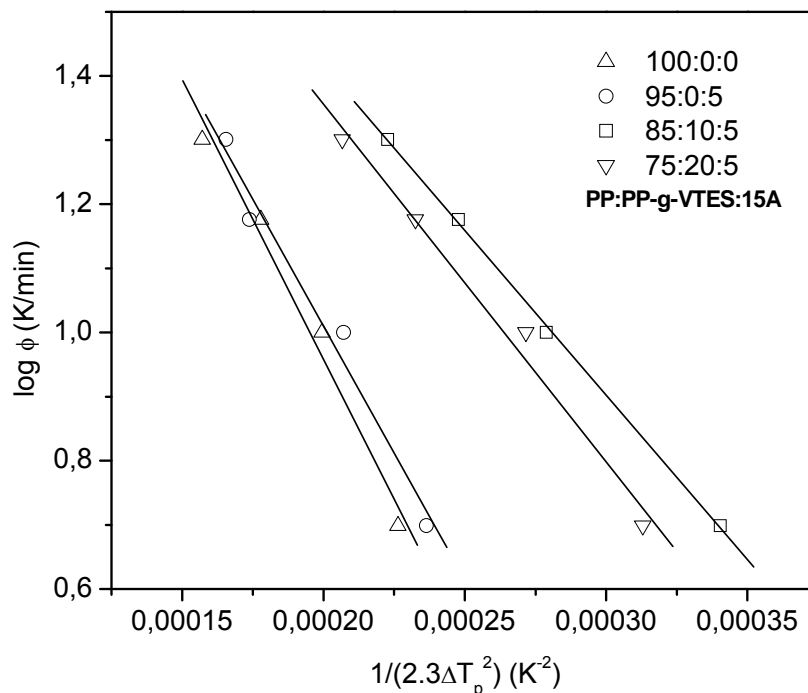


Figura 4.26 Gráfico de $\log \phi$ vs. $1/(2.3\Delta T_p^2)$ para o PP e nanocompósitos.

4.3.4 Propriedades Mecânicas

Na Figura 4.27 os resultados de módulo na tração e a resistência ao impacto Izod do PP e dos nanocompósitos são apresentados. A adição da argila aumenta o módulo do PP em 34%. Quando são utilizados 10 ou 20 %m/m de PP-g-VTES o aumento do módulo é de 50%. Conforme apresentado anteriormente, o reforço da matriz polimérica pela montmorilonita é devido ao alto módulo e alta razão de aspecto desta carga, sendo a intensidade do reforço definida pela morfologia do nanocompósitos (fração volumétrica, razão de aspecto e orientação da carga, etc.) e pela interação entre a carga e a matriz^{76,78}.

Como apresentado no item 4.3.1, a adição de PP-g-VTES promove melhor dispersão da argila, reduzindo a espessura dos aglomerados e aumentando a razão de aspecto. Uma maior atividade nucleante também foi observada nos nanocompósitos compatibilizados indicando uma maior interação entre a argila e a matriz de PP. Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos no módulo na tração dos nanocompósitos.

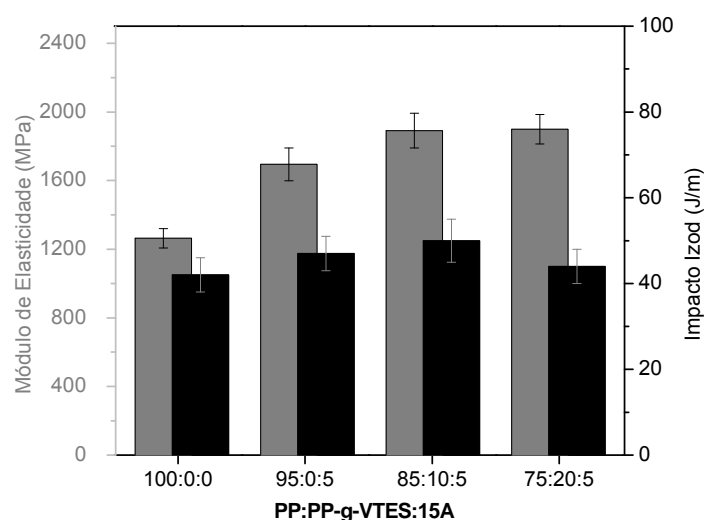


Figura 4.27 Propriedades mecânicas do PP e dos nanocompósitos.

Os mecanismos de tenacificação dos nanocompósitos de PP/MMT podem ser relacionados com a competição entre escoamento por bandas de cisalhamento (*shear yielding*) e fissuramento (*multiple-crazing*)⁹⁵. Liang⁹⁷ afirma que com forte adesão

interfacial entre o reforço e a matriz, o fissuramento é favorecido, enquanto que com fraca ligação interfacial, o escoamento por bandas de cisalhamento corresponde a maior parcela de absorção de energia durante a fratura.

O mecanismo de tenacificação na amostra não compatibilizada pode ser associado com o escoamento por bandas de cisalhamento, resultando em um incremento de 11% na resistência ao impacto Izod, como mostrado na Figura 4.27. A adesão interfacial é mais forte nos materiais compatibilizados, conforme apresentado anteriormente, e o fissuramento se torna mais importante. Entretanto, o efeito da argila sobre a resistência ao impacto nos nanocompósitos obtidos pela rota utilizada na obtenção destes nanocompósitos é muito menor que o efeito obtido pela rota na qual a argila é adicionada na forma de suspensão.

4.3.5 Estabilidade térmica

Análises termogravimétricas foram realizadas para investigar o comportamento dos nanocompósitos durante o aquecimento sob atmosfera inerte. A degradação do PP nestas condições ocorre por cisão de cadeia gerando produtos voláteis¹⁰¹, conforme apresentado anteriormente (item 4.1.1.3). Avaliando-se as curvas de TGA do PP e dos nanocompósitos apresentadas na Figura 4.28, observa-se que a presença da argila retarda o início da degradação do material. Este comportamento é devido ao efeito labirinto das lamelas de argila e à adsorção físico-química dos produtos de degradação à superfície dos silicatos que retardam a saída dos gases de decomposição¹⁰². Porém, após o início da degradação a velocidade de perda de massa é maior nos nanocompósitos. Ramos et al sugerem que a maior velocidade de degradação nos nanocompósitos de PP/MMT é devida à presença de sítios ácidos formados pela decomposição do modificador orgânico que atuam como catalisadores na degradação do polímero¹²⁰.

Outra observação importante é que o nível de dispersão da argila teve pouca influência sobre a estabilidade térmica destes nanocompósitos, uma vez que os nanocompósitos não compatibilizados e compatibilizados apresentaram comportamento bem semelhante.

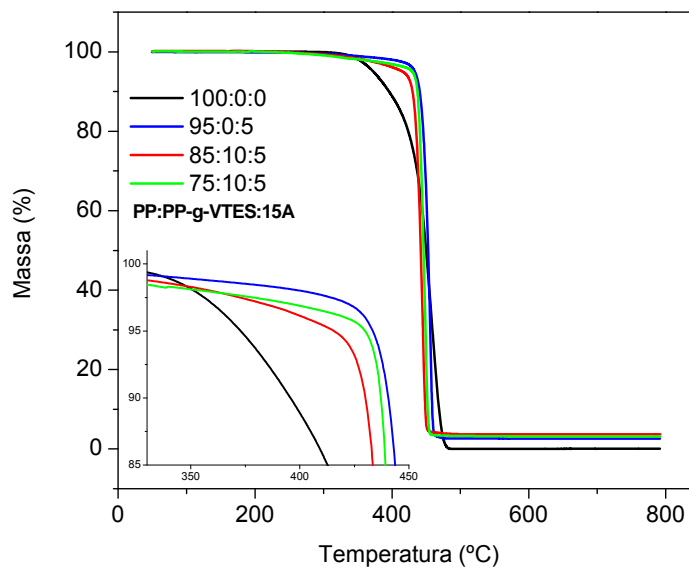


Figura 4.28 Curvas de TGA do PP e nanocompósitos sob atmosfera de nitrogênio.

4.3.6 Considerações

Tendo em vista os resultados apresentados percebe-se que o uso de PP-g-VTES como agente compatibilizante em nanocompósitos de PP/MMT melhora a dispersão da argila na matriz, aumentando o nível de esfoliação da argila e elevando a razão de aspecto das partículas. Nas condições de processamento utilizadas, um teor de 10 %m/m de compatibilizante é mais indicado, pois a adição de teor maior não resultou em aumento significativo das propriedades do material.

A presença da argila e do PP-g-VTES não alterou o processo e a velocidade de cristalização, conforme a análise de Avrami. Entretanto, a argila age como nucleante no PP, deslocando a temperatura de cristalização do mesmo para temperaturas mais elevadas. Este efeito é extremamente mais pronunciado quando o PP-g-VTES está presente, indicando maior adesão entre as lamelas de argila e a matriz polimérica.

Os nanocompósitos obtidos apresentaram leve aumento na estabilidade térmica, independentemente do nível de dispersão da argila.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita (MMT) modificada organicamente. Foram utilizados poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e polipropileno enxertado com viniltrióxido de silano (PP-g-VTES) como agentes compatibilizantes. Os nanocompósitos foram preparados através da intercalação no estado fundido em extrusora dupla rosca. A influência do método de adição da argila à extrusora, do tipo e concentração dos agentes compatibilizantes sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos materiais foram avaliadas por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados destes estudos mostraram que:

As rotas de processamento seca e úmida geram níveis semelhantes de dispersão da argila. Porém a rota úmida aumenta a distância interplanar da argila, sendo que este efeito é maior quando adicionado 1 % m/m de PPG. Os materiais obtidos pela rota por diluição de masterbatch apresentaram menores níveis de dispersão da argila.

A rota úmida com a adição de 1% m/m de PPG é a rota que proporciona a obtenção do nanocompósito com o melhor balanço de propriedades porque apresenta aumento no módulo de flexão associado com elevado aumento na resistência ao impacto. Ainda que a adição de maiores teores de PPG resulte em maior aumento da resistência ao impacto, o uso de quantidades elevadas deste material é economicamente desfavorável devido ao alto custo deste insumo.

A adição de EVA para obtenção de nanocompósitos de PP resulta em pequena redução do módulo de flexão e elevado aumento da resistência ao impacto. Maiores níveis de dispersão da argila e melhores propriedades mecânicas foram obtidos com EVA de menores índices de fluidez, não influenciando o teor de acetato de vinila.

As propriedades térmicas (T_m , T_c , T_g e X_c) do PP não são afetadas nos nanocompósitos compatibilizados com EVA.

A argila Cloisite com maior teor de modificador orgânico é a mais indicada para obtenção de nanocompósitos de PP, visto que o material preparado com esta argila

apresentou propriedades superiores.

O uso de PP-g-VTES como agente compatibilizante em nanocompósitos de PP/MMT melhora a dispersão da argila na matriz, aumentando o nível de esfoliação da argila e elevando a razão de aspecto das partículas. Nas condições de processamento utilizadas, um teor de 10 %m/m de compatibilizante é mais indicado, pois a adição de teor maior não resultou em aumento significativo das propriedades do material.

A presença da argila e do PP-g-VTES não alterou o processo e a velocidade de cristalização, conforme a análise de Avrami. Entretanto, a argila age como nucleante no PP, deslocando a temperatura de cristalização do mesmo para temperaturas mais elevadas. Este efeito é extremamente mais pronunciado quando o PP-g-VTES está presente, indicando maior adesão entre as lamelas de argila e a matriz polimérica.

De maneira geral pode se afirmar que as propriedades dos nanocompósitos estão associadas ao nível de dispersão da argila e a interação entre a argila e o PP.

A adição da argila provoca aumento da rigidez do material conforme observado nos resultados de módulo. O aumento da rigidez é maior quando a interação entre a argila e o PP é mais forte e quando a argila apresenta um maior nível de dispersão

O aumento da distância interplanar da argila está associado à intercalação de moléculas polares (MEK, PPG e EVA) no interior das lamelas da argila. Estas moléculas também devem aderir à superfície externa da argila reduzindo a interação entre a argila e a matriz de PP. Esta menor interação PP/argila resulta em um incremento na resistência ao impacto devido a mecanismos adicionais de absorção de energia durante a fratura do material. Maior incremento na resistência ao impacto é obtido quando o EVA é adicionado à formulação.

Além disto, os nanocompósitos apresentaram leve aumento na estabilidade térmica, independentemente do nível de dispersão da argila.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mittal, V.; *European Polymer Journal*. **2007**, 43, 3727.
2. Song, R. J.; Wang, Z.; Meng, X. Y.; Zhang, B. Y.; Tang, T.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2007**, 106, 3488.
3. Frommann, L.; Iqbal, A.; Abdullah, S. A.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**, 107, 2695.
4. Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T.; *Carbon*. **2007**, 45, 1446.
5. Lee, S.; Da, S. Y.; Ogale, A. A.; Kim, M. S.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2008**, 69, 1407.
6. Bikiaris, D.; Vassiliou, A.; Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.; Jannakoudakis, A.; Docoslis, A.; *Polymer Degradation and Stability*. **2008**, 93, 952.
7. Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Askeland, P.; Drzal, L. T.; *Journal of Materials Science*. **2008**, 43, 2895.
8. Sun, T. C.; Dong, X.; Du, K.; Wang, K.; Fu, Q.; Han, C. C.; *Polymer*. **2008**, 49, 588.
9. Ruan, W. H.; Mai, Y. L.; Wang, X. H.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; *Composites Science and Technology*. **2007**, 67, 2747.
10. Manevitch, O. L.; Rutledge, G. C.; *Journal of Physical Chemistry B*. **2004**, 108, 1428.
11. Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Brandsch, R.; Thomann, R.; Mulhaupt, R.; *Macromolecular Materials and Engineering*. **2000**, 275, 8.
12. Gianelli, W.; Ferrara, G.; Camino, G.; Pellegatti, G.; Rosenthal, J.; Trombini, R. C.; *Polymer*. **2005**, 46, 7037.
13. Dennis, H. R.; Hunter, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Cho, J. W.; Paul, D. R.; *Polymer*. **2001**, 42, 9513.
14. Liberman, S. A.; Da Silva, L. P.; Pelegri Jr, T.; Barbosa, R. V.; Mauler, R. S. **Process for Nanocomposites Preparation**. WO/2007/009200. 25 jan 2007. BRASKEM, UFRGS.
15. Peeterbroeck, S.; Alexandre, M.; Jerome, R.; Dubois, P.; *Polymer Degradation and Stability*. **2005**, 90, 288.
16. Ramirez-Vargas, E.; Navarro-Rodriguez, D.; Medellin-Rodriguez, F. J.; Huerta-Martinez, B. M.; Lin, J. S.; *Polymer Engineering and Science*. **2000**, 40, 2241.
17. Felix, A. H. O.; Cardozo, N. S. M.; Nachtigall, S. M. B.; Mauler, R. S.;

Macromolecular Materials and Engineering. **2006**, 291, 418.

18. Nachtigall, S. M. B.; Miotto, M.; Schneider, E. E.; Mauler, R. S.; Forte, M. M. C.; *European Polymer Journal*. **2006**, 42, 990.

19. Alonso, M.; Velasco, J. I.; deSaja, J. A.; *European Polymer Journal*. **1997**, 33, 255.

20. Subramani, S.; Lee, J. Y.; Choi, S. W.; Kim, J. H.; *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. **2007**, 45, 2747.

21. Wang, K.; Wang, L.; Wu, J. S.; Chen, L.; He, C. B.; *Langmuir*. **2005**, 21, 3613.

22. Chadwick, J. C.; van der Burgt, F.; Rastogi, S.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Heere, J. J. R.; *Macromolecules*. **2004**, 37, 9722.

23. Kissel, W. J.; Han, J. H.; Meyer, J. A. In *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*; Karian, H. (Edt.); Marcel Dekker: New York, 2003, p.

24. Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Talarico, G.; Togrou, M.; Wang, B.; *Macromolecules*. **2004**, 37, 8201.

25. Busico, V.; Cipullo, R.; *Progress in Polymer Science*. **2001**, 26, 443.

26. Jansson, A.; Moller, K.; Gevert, T.; *Polymer Degradation and Stability*. **2003**, 82, 37.

27. Ding, C.; Jia, D. M.; He, H.; Guo, B. C.; Hong, H. Q.; *Polymer Testing*. **2005**, 24, 94.

28. Karian, H. G.; *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*; Marcel Dekker: New York, 2003.

29. Callister Jr, W. D.; *Materials Science and Engineering* Wiley: New York, 2007.

30. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; *Química Nova*. **2004**, 27, 798.

31. Mai, Y. W.; Yu, Z. Z.; *Polymer Nanocomposites*; Woodhead: Cambridge, 2006.

32. Ray, S. S.; Okamoto, M.; *Progress in Polymer Science*. **2003**, 28, 1539.

33. Ariffin, A.; Mansor, A. S.; Jikan, S. S.; Ishak, Z. A. M.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**, 108, 3901.

34. Santos, K. S. *Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas*. Dissertação de Mestrado. UFRGS. 2007

35. Luckham, P. F.; Rossi, S.; *Advances in Colloid and Interface Science*. **1999**, 82, 43.

36. Kim, Y.; White, J. L.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**, 101, 1657.

37. Shehata, H. A.; El-Wahab, A. A. A.; Hafiz, A. A.; Aiad, I.; Hegazy, M. A.; *Journal of Surfactants and Detergents*. **2008**, 11, 139.

38. Liu, J.; Chen, G. M.; Yang, J. P.; Ma, Y. M.; *Chemistry Letters*. **2007**, 36, 1454.

39. Chang, J. H.; An, Y. U.; Cho, D. H.; Giannelis, E. P.; *Polymer*. **2003**, 44, 3715.
40. Ratna, D.; Divekar, S.; Samui, A. B.; Chakraborty, B. C.; Banthia, A. K.; *Polymer*. **2006**, 47, 4068.
41. Silva, P. A. *Nanocompósitos de borrachas termoplásticas do tipo poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) - SBS e poli(etireno-butadieno) - SSBR*. Dissertação de Mestrado. UFRGS. 2007
42. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. **1997**, 35, 2289.
43. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *Journal of Materials Research*. **1993**, 8, 1179.
44. Salahuddin, N. A.; *Polymers for Advanced Technologies*. **2004**, 15, 251.
45. Shin, S. Y. A.; Simon, L. C.; Soares, J. B. P.; Scholz, G.; *Polymer*. **2003**, 44, 5317.
46. Ma, J. S.; Qi, Z. N.; Zhang, S. F.; Wang, X.; Chen, S. J.; Hu, Y. L.; *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*. **2001**, 22, 1767.
47. Vaia, R. A.; Ishii, H.; Giannelis, E. P.; *Chemistry of Materials*. **1993**, 5, 1694.
48. Lertwilmolnun, W.; Vergnes, B.; *Polymer*. **2005**, 46, 3462.
49. Lei, S. G.; Hoa, S. V.; Ton-That, M. T.; *Composites Science and Technology*. **2006**, 66, 1274.
50. Liu, L. M.; Qi, Z. N.; Zhu, X. G.; *Journal of Applied Polymer Science*. **1999**, 71, 1133.
51. Bousmina, M.; *Macromolecules*. **2006**, 39, 4259.
52. Yoshida, O.; Okamoto, M.; *Journal of Polymer Engineering*. **2006**, 26, 919.
53. Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; *Polymer*. **2001**, 42, 9929.
54. Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. C.; *Chemistry of Materials*. **2001**, 13, 3516.
55. Ton-That, M. T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K. C.; Bureau, M. N.; Denault, J.; *Polymer Engineering and Science*. **2004**, 44, 1212.
56. Lopez-Quintanilla, M. L.; Sanchez-Valdes, S.; de Valle, L. F. R.; Medellin-Rodriguez, F. J.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**, 100, 4748.
57. Perrin-Sarazin, F.; Ton-That, M. T.; Bureau, M. N.; Denault, J.; *Polymer*. **2005**, 46, 11624.
58. Hasegawa, N.; Usuki, A.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2004**, 93, 464.

59. Peltola, P.; Valipakka, E.; Vuorinen, J.; Syrjala, S.; Hanhi, K.; *Polymer Engineering and Science*. **2006**, 46, 995.
60. Vermogen, A.; Masenelli-Varlot, K.; Seguela, R.; Duchet-Rumeau, J.; Boucard, S.; Prele, P.; *Macromolecules*. **2005**, 38, 9661.
61. Kim, D. H.; Park, J. U.; Cho, K. S.; Ahn, K. H.; Lee, S. J.; *Macromolecular Materials and Engineering*. **2006**, 291, 1127.
62. Lee, S. M.; Shim, D. C.; Lee, J. W.; *Macromolecular Research*. **2008**, 16, 6.
63. Zeng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu, G. Q.; *Progress in Polymer Science*. **2008**, 33, 191.
64. Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.; *Macromolecules*. **1997**, 30, 7990.
65. Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.; *Macromolecules*. **1997**, 30, 8000.
66. Baljon, A. R. C.; Lee, J. Y.; Loring, R. F.; *Journal of Chemical Physics*. **1999**, 111, 9068.
67. Lee, J. Y.; Baljon, A. R. C.; Loring, R. F.; Panagiotopoulos, A. Z.; *Journal of Chemical Physics*. **1998**, 109, 10321.
68. Lee, J. Y.; Baljon, A. R. C.; Loring, R. F.; *Journal of Chemical Physics*. **1999**, 111, 9754.
69. Kornmann, X.; Thomann, R.; Mulhaupt, R.; Finter, J.; Berglund, L. A.; *Polymer Engineering and Science*. **2002**, 42, 1815.
70. Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P.; *Chemistry of Materials*. **1994**, 6, 1719.
71. Lan, T.; Pinnavaia, T. J.; *Chemistry of Materials*. **1994**, 6, 2216.
72. Tjong, S. C.; Meng, Y. Z.; Hay, A. S.; *Chemistry of Materials*. **2002**, 14, 44.
73. Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braum, P. V.; *Nanocomposite Science and Technology*; Wiley: Weinheim, 2003.
74. Vanderhart, D. L.; Asano, A.; Gilman, J. W.; *Chemistry of Materials*. **2001**, 13, 3796.
75. Zax, D. B.; Yang, D. K.; Santos, R. A.; Hegemann, H.; Giannelis, E. P.; Manias, E.; *Journal of Chemical Physics*. **2000**, 112, 2945.
76. Fornes, T. D.; Paul, D. R.; *Polymer*. **2003**, 44, 4993.
77. Luo, J. J.; Daniel, I. M.; *Composites Science and Technology*. **2003**, 63, 1607.
78. Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M.; Rutledge, G. C.; Abes, J. I.; Cohen, R. E.; *Polymer*. **2004**, 45, 487.
79. Wang, K.; Chen, L.; Wu, J. S.; Toh, M. L.; He, C. B.; Yee, A. F.; *Macromolecules*.

- 2005**, 38, 788.
80. Karger-Kocsis, J. In *Polymer Blends*; Paul, D. R.; Bucknall, C. B. (Edt.); Wiley: New York, 2000, p. 395.
81. Thostenson, E. T.; Li, C. Y.; Chou, T. W.; *Composites Science and Technology*. **2005**, 65, 491.
82. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. **1993**, 31, 2493.
83. Ray, S. S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ogami, A.; Ueda, K.; *Chemistry of Materials*. **2003**, 15, 1456.
84. Nielsen, L. E.; *Journal of Macromolecular Science, Part A*. **1967**, 1, 929
85. Lakshmi, A. S.; Narmadha, B.; Redd, B. S. R.; *Polymer Degradation and Stability*. **2008**, 93, 201.
86. Lai, M. C.; Chang, K. C.; Huang, W. C.; Hsu, S. C.; Yeh, J. M.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2008**, 69, 1371.
87. Carrasco, F.; Pages, P.; *Polymer Degradation and Stability*. **2008**, 93, 1000.
88. Kim, S.; Wilkie, C. A.; *Polymers for Advanced Technologies*. **2008**, 19, 496.
89. Zanetti, M.; Camino, G.; Thomann, R.; Mullhaupt, R.; *Polymer*. **2001**, 42, 4501.
90. Nachtigall, S. M. B.; Stedile, F. C.; Felix, A. H. O.; Mauler, R. S.; *Journal of Applied Polymer Science*. **1999**, 72, 1313.
91. Chavarria, F.; Paul, D. R.; *Polymer*. **2004**, 45, 8501.
92. Bu, H. S.; Cheng, S. Z. D.; Wunderlich, B.; *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*. **1988**, 9, 75.
93. Scoboo, J. J. In *Polymer Blends*; Paul, D. R.; Bucknall, C. B. (Edt.); Wiley: New York, 2000, p. 335.
94. Garcia-Lopez, D.; Picazo, O.; Merino, J. C.; Pastor, J. M.; *European Polymer Journal*. **2003**, 39, 945.
95. Perkins, W. G.; *Polymer Engineering and Science*. **1999**, 39, 2445.
96. Canevarolo, S. V.; *Ciência dos Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2002.
97. Liang, J. Z.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2002**, 83, 1547.
98. Yuan, Q.; Misra, R. D. K.; *Polymer*. **2006**, 47, 4421.
99. Kelnar, I.; *Angewandte Makromolekulare Chemie*. **1991**, 189, 207.

100. Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I.; *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. **2005**, 393, 1.
101. Lattimer, R. P.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **1995**, 31, 203.
102. Zanetti, M.; Camino, G.; Reichert, P.; Mulhaupt, R.; *Macromolecular Rapid Communications*. **2001**, 22, 176.
103. Anuchai Sinsawat, K. L. A. R. A. V. B. L. F.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2003**, 41, 3272.
104. Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P.; *Chemistry of Materials*. **1996**, 8, 2628.
105. Dasari, A.; Rohrmann, J.; Misra, R. D. K.; *Materials Science and Engineering A*. **2003**, 360, 237.
106. Seo, Y.; Kim, J.; Kim, K. U.; Kim, Y. C.; *Polymer*. **2000**, 41, 2639.
107. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; scielo: 2005, p 255.
108. A. K. Gupta, B. K. R. K. R. S.: 1992, p 1303.
109. Li, X. C.; Park, H. M.; Lee, J. O.; Ha, C. S.; *Polymer Engineering and Science*. **2002**, 42, 2156.
110. Mert, M.; Yilmazer, U.; *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**, 108, 3890.
111. Quijada, R.; Scipioni, R. B.; Mauler, R. S.; Galland, G. B.; Miranda, M. S. L.; *Polymer Bulletin*. **1995**, 35, 299.
112. Avrami, M.; *The Journal of Chemical Physics*. **1939**, 7, 1103.
113. Avrami, M.; AIP: 1940, p 212.
114. Jain, S.; Goossens, H.; van Duin, M.; Lemstra, P.; *Polymer*. **2005**, 46, 8805.
115. Jeziorny, A.; *Polymer*. **1978**, 19, 1142.
116. Hiemenz, P. C.; Marcel Dekker, New York: 1984, p 227.
117. Li, J.; Zhou, C. X.; Gang, W.; *Polymer Testing*. **2003**, 22, 217.
118. Dobрева, A.; Gutzow, I.; *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1993**, 162, 13.
119. Dobрева, A.; Gutzow, I.; *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1993**, 162, 1.
120. Ramos, F. G. R.; Melo, T. J. A.; Rabello, M. S.; Silva, S. M. L.; *Polymer Degradation and Stability*. **2005**, 89, 383.