

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“NANOCOMPÓSITO DE PP/PP-g-AM/ARGILA ORGANOFÍLICA:
PROCESSAMENTO, PROPRIEDADES MECÂNICAS,
TERMO-MECÂNICAS E DE PERMEAÇÃO DE GÁS”

Fernanda Cathusca Morelli*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

***bolsista CAPES**

São Carlos – SP

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“NANOCOMPÓSITO DE PP/PP-g-AM/ARGILA ORGANOFÍLICA:
PROCESSAMENTO, PROPRIEDADES MECÂNICAS,
TERMO-MECÂNICAS E DE PERMEAÇÃO DE GÁS”

Fernanda Cathusca Morelli*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

***bolsista CAPES**

São Carlos – SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M842np

Morelli, Fernanda Cathusca.

Nanocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica :
processamento, propriedades mecânicas, termo-mecânicas
e de permeação de gás / Fernanda Cathusca Morelli. -- São
Carlos : UFSCar, 2009.
120 f.

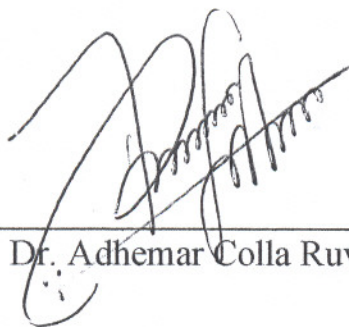
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2009.

1. Nanocompósitos. 2. Polipropileno. 3. Montmorilonita. I.
Título.

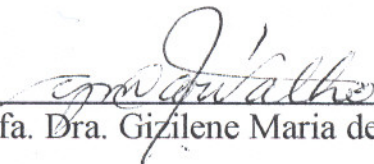
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Fernanda Cathusca Morelli**, realizada em 28 de agosto de 2009:*



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

**“Escolhas podem definir o momento,
mudar o caminho ou transformar
sua vida. Afinal você faz suas escolhas
e são elas que fazem você.”**

(Autor desconhecido)

Eu ofereço este trabalho aos meus pais Roberto e Lia, pelo apoio, amor, estímulo e pelos ensinamentos que formaram os alicerces de minha vida.

Aos meus irmãos Francieli e Felipe, por todo apoio, amor e compreensão. À nossa pequena Maria Fernanda que mesmo sem saber trouxe com sua ternura o que eu mais necessitava nas horas difíceis.

E ao Lucas, pelo amor, carinho, paciência e pela companhia ao longo da trajetória que me levou à realização deste sonho.

Amo todos vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer ao Senhor DEUS por sempre me guiar, por sempre me colocar no caminho certo, por mais essa etapa vencida e pelo que vem pela frente.

À toda a minha família.

Ao Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho, pela credibilidade depositada em mim, pelo incentivo, pelos ensinamentos e pela paciência.

Aos meus companheiros do grupo de polímeros, de eletrodeposição, baterias e eletroquímica pelo agradável convivência, amizade e apoio neste trabalho.

Um agradecimento em especial, as novas amizades que conquistei que tornaram meus dias mais felizes e que espero levar para sempre: Crislaine, Harumi, Marcos, Luciane, Regina, Ricardo, Silvéria e Wesley.

Às minhas amigas de longa data Mariana e Bruna, que mesmo a distância esteve sempre perto, pacientes, preocupadas, incentivando e torcendo pelo meu sucesso profissional.

Aos estimados amigos da cidade de São Carlos.

Ao LIEC, pela assistência na realização da análise de MEV/FEG e DRX.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais.

Ao Nelson e ao Daniel pelo auxílio na execução das medidas de MET, DMTA, ensaio mecânico de tração e de permeação ao gás O₂.

Aos Funcionários do Departamento de Química - UFSCar, que sempre estiveram à disposição.

As funcionárias da secretaria de Pós-Graduação pela atenção e principalmente pela paciência: Ariane, Cris e Luciani.

À agência de fomento CAPES pela bolsa concedida. Às agências de fomentos CNPQ e FAPESP pela ajuda direta e indireta.

LISTA DE ABREVIATURAS

A	área
AM	anidrido maleico
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEC	capacidade de troca iônica
c_1	constante de proporcionalidade
$dA/\Delta A/\delta A$	variação da energia livre de Helmohtz
dl	variação do comprimento do corpo de prova
DMSO	dimetilsulfóxido
DMTA	análise térmica dinâmico-mecânico
DRX	difração de raio-X
$dS/\Delta S/\delta S$	variação da energia entrópica
DSA	dodecil anidrido succínico
DSC	calorimetria diferencial de varredura
$dU/\Delta U/\delta U$	variação da energia interna
E	módulo de Young
E'	módulo elástico ou módulo de armazenamento
E''	módulo de perda ou módulo de dissipação viscosa
EVA	copolímero de etileno-vinil acetato
f	força
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
HDT	temperatura de deflexão térmica
HT	cadeias carbônicas dihidrogenadas
iPP	polipropileno isotático
J	fluxo
L/D	length/diameter (comprimento/diâmetro)
L	espessura da amostra
l_0	comprimento inicial do corpo de prova durante o ensaio
MAO	metilaluminoxane
meq	miliequivalente
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV/FEG	microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
m/m	massa/massa
MMT	montmorilonita
nano-MH	nanocompósito de hidróxido de magnésio
PLS	polímero de silicato em lamela

POE	copolímero de etileno-octeno
PP	polipropileno
PP-g-AA	polipropileno grafitizado com ácido acrílico
PP-g-AM	polipropileno grafitizado com anidrido maleico
PP-g-DEM	polipropileno grafitizado com dietil maleato
PP-g-VTEOS	polipropileno grafitizado com viniltriétoxisilano
P_H	permeação de vapor d'água
R	constante dos gases
r	deslocamento em relação à posição inicial dos átomos
r_0	posição inicial dos átomos
SAXS	espalhamento de raios-X em baixos ângulos
SEBS-g-AM	estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com AM
T	temperatura
t	tempo
T_g	temperatura de transição vítrea
T_f	temperatura de fusão cristalina
TGA	análise termogravimétrica
$\tan\delta$	tangente de perda ou amortecimento mecânico
VTEOS	viniltriétoxisilano
w	taxa de cisalhamento
Å	angstrom
ΔH_f	entalpia de fusão
Δm	variação de massa
Δt	variação do tempo
ΔP_v	pressão de vapor
α	fase monoclinica ou fase amorfa
α'	fase amorfa-rígida
γ	fase triclinica
δ	ângulo de fase
ϵ	deformação
ϵ_E	deformação no ponto de escoamento
ϵ_0	deformação na amplitude máxima
λ	comprimento de onda
σ	tensão
σ_E	tensão no ponto de escoamento
σ_r	tensão na ruptura
σ_0	tensão máxima
ω	freqüência de oscilação

LISTA DE TABELAS

TABELA 2. 1. Dado da capacidade de produção de PP no Brasil.....	5
TABELA 2. 2. Estrutura química da argila 2:1 filossilicatos [9].....	10
TABELA 4. 1. Propriedades gerais do PP H501C.....	40
TABELA 4. 2. Propriedades do PP-g-AM Orevac [®] CA 100.....	41
TABELA 4. 3. Propriedades do argilomineral Cloisite [®] 20A.....	42
TABELA 4. 4. Composição das amostras preparadas.....	43
TABELA 4. 5. Perfil de temperatura usada neste trabalho.....	44
TABELA 5. 1. Porcentagem de cristalinidade das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica e do PP extrudado.....	60
TABELA 5. 2. Dados de diferentes amostras de PP+DSA obtidos pela análise de FTIR.....	73
TABELA 5. 3. Valores da porcentagem de DSA, absorvância relativa e porcentagem de AM na amostra de PP-g-AM comercial.....	75
TABELA 5. 4. Valores obtidos por TGA para a amostra de PP extrudado e para PP/PP-g-AM/argila organofílica de diferentes concentrações de argila organofílica.....	77
TABELA 5. 5. Dados obtidos a partir da curva de DSC para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diferentes teores de argila organofílica e da amostra de PP extrudado.....	81
TABELA 5. 6. Porcentagem de cristalinidade (% crist) obtidos para a análise de DSC e DRX para o PP extrudado e para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diversas concentrações de argila organofílica.....	82
TABELA 5. 7. Valores de $\tan\delta$ e da $\Delta \tan\delta$ para os nanocompósitos preparados a diversas concentrações de argila organofílica.....	92
TABELA 5. 8. Parâmetros das propriedades mecânicas obtidas para amostras de nanocompósitos preparados a diversas concentrações de argila organofílica.....	93
TABELA 5. 9. Valores da espessura, da área, de $\Delta m/\Delta t$, do fluxo e da permeabilidade ao vapor d'água (P_H) para as réplicas do nanocompósito 1,5% de argila organofílica.....	101
TABELA 5. 10. Valores da permeabilidade ao vapor d'água dos nanocompósitos em diversas concentrações de argila organofílica.....	102

TABELA 5. 11. Dados da espessura e da permeabilidade ao O ₂ a 23°C da amostra de PP extrudado e das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica de diversas concentrações de argila organofílica.....	103
TABELA A. 1. Valores obtidos para a determinação da permeabilidade do vapor d'água das amostras de PP extrudado e PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica.....	120

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2. 1. Esquema da polimerização do PP.....	3
FIGURA 2. 2. Consumo per capita de PP.....	5
FIGURA 2. 3. Configurações do PP segundo sua taticidade: a) isotático, b) syndiotático, c) atático.....	6
FIGURA 2. 4. Estrutura da montmorilonita [8].....	9
FIGURA 2. 5. Estrutura química do PP funcionalizado (a) anidrido maleico (b) ácido acrílico.....	12
FIGURA 2. 6. Microestrutura da argila organofílica.....	14
FIGURA 2. 7. Esquema de tipos diferentes de combinação da interação de silicatos em lamelas e um polímero: (a) fase separada - microcompósito (b) intercalada - nanocompósito e (c) esfoliado nanocompósito.....	16
FIGURA 2. 8. Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de polimerização <i>in situ</i> [9].....	18
FIGURA 2. 9. Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação a partir de uma solução [10].....	19
FIGURA 2. 10. Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação a partir do estado fundido.....	20
FIGURA 2. 11. Diagrama esquemático tensão (σ) em função da deformação (ϵ) de material polimérico semi-cristalino.....	33
FIGURA 2. 12. Diagramas representativos das grandezas calculadas para um material semi-cristalino: a) variação da energia de Helmholtz (ΔA), b) variação da energia interna (ΔU) e c) energia dissipada.....	34
FIGURA 4. 1. Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite ® 20A.....	42
FIGURA 4. 2. Ilustração esquemática das roscas utilizada na extrusão dos nanocompósitos.....	43
FIGURA 4. 3. Esquema de funcionamento da termoprensa utilizada na confecção das amostras dos nanocompósitos.....	45
FIGURA 4. 4. Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor de água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo.....	52
FIGURA 4. 5. Representação teórica da variação da massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para uma amostra qualquer [40].....	53
FIGURA 4. 6. Representação gráfica de como se obter o valor de $\Delta m/\Delta t$ através da análise de permeação de vapor d'água para as amostras obtidas.....	54

FIGURA 4. 7. Ilustração do funcionamento do equipamento OX-TRAN.....	56
FIGURA 5. 1. Padrão de difração de raios-X da argila organofílica.....	57
FIGURA 5. 2. Padrões de DRX para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em suas diversas concentrações e para a amostra da argila organofílica.....	58
FIGURA 5. 3. Padrões de DRX para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.....	59
FIGURA 5. 4. Imagens de MEV/FEG da amostra de 1,5% de argila organofílica: a) superfície da amostra; b) superfície da fratura e da amostra de 2,5% de argila organofílica: c) superfície da amostra; d) superfície da fratura e com aumento de 30.000x.....	62
FIGURA 5. 5. Imagens de MEV/FEG da: a) superfície da amostra de 5,0% de argila organofílica e das amostras de 7,5% de argila organofílica: b) superfície da amostra; c) superfície da fratura e com aumento de 30.000 x.....	63
FIGURA 5. 6. Imagens de MET das amostras a) 1,5% de argila organofílica; b) 2,5% de argila organofílica; c) 5,0% de argila organofílica; d) 7,5% de argila organofílica com um aumento de 11.500 x.....	65
FIGURA 5. 7. Imagens de MET das amostras a) 1,5% de argila organofílica; b) 2,5% de argila organofílica; c) 5,0% de argila organofílica; d) 7,5% de argila organofílica com um aumento de 53.000 x.....	66
FIGURA 5. 8. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de PP extrudado.....	67
FIGURA 5. 9. Espectro de absorção na região do infravermelho para as amostras de PP extrudado e PP-g-AM comercial.....	68
FIGURA 5. 10. Espectros de absorção na região do infravermelho, ampliado na região $1650-1900\text{ cm}^{-1}$, das amostras de diversas concentrações.....	69
FIGURA 5. 11. Curva de deconvolução, na região de $1650\text{ a }1950\text{ cm}^{-1}$, utilizando a função Lorentz para o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de PP-g-AM comercial.....	70
FIGURA 5. 12. Curva de deconvolução, na região de $1120\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$, utilizando a função Lorentz para o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de PP-g-AM.....	70
FIGURA 5. 13. Absorbância relativa em função da % de argila organofílica para as amostras de nanocompósitos PP/PP-g-AM/argila organofílica mostrando a interação do anidrido maleico na superfície da argila organofílica.....	71

FIGURA 5. 14. Razão entre a soma dos picos principais e o pico de referência em função da porcentagem de DSA nas amostras de PP+DSA.....	74
FIGURA 5. 15. Espectro de absorção na região do infravermelho na região de 500 a 2000 cm^{-1} para a amostra de PP-g-AM comercial.....	75
FIGURA 5. 16. Curvas de TGA comparativas para o PP extrudado e para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diferentes concentrações.....	76
FIGURA 5. 17. Curvas de TGA ampliadas na região do início da degradação do PP extrudado e das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diferentes teores de argila organofílica.....	79
Figura 5. 18. Curvas de TGA ampliada da região de $T_{20\%}$ de degradação para a amostra de PP extrudado e para os nanocompósitos de diferentes teores de argila organofílica.....	79
FIGURA 5. 19. Curva de DSC para a amostra de PP extrudado e para as amostras de PP/PP-g-AM/argila com diferentes teores de argila organofílica...	80
FIGURA 5. 20. a) Módulo de armazenamento em função da temperatura e b) Módulo da dissipação viscosa em função da temperatura para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e PP extrudado.....	83
FIGURA 5. 21. Curvas dos módulos elásticos relativos ($E'_{\text{Nano}}/E'_{\text{PP}}$) em função da temperatura dos nanocompósitos com concentrações de: a) Nano 1,5%; b) Nano 2,5%; c) Nano 5,0% e d) Nano 7,5% de argila organofílica.....	84
FIGURA 5. 22. Módulo relativo de armazenamento em função da porcentagem da argila organofílica para todas as amostras nas temperaturas de $-8,93^{\circ}\text{C}$, 25°C e 30°C	85
FIGURA 5. 23. Módulo de dissipação viscosa em função da temperatura para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.....	86
FIGURA 5. 24. Variação na temperatura de transição de fases em relação ao PP extrudado em função da porcentagem de argila organofílica nas amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica.....	87
FIGURA 5. 25. Dados experimentais do módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos de PP/PP-g-AM/argila organofílica para estimular o valor de HDT.....	89
FIGURA 5. 26. HDT em função da % de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica.....	90
FIGURA 5. 27. Tangente de perda em função da temperatura para as amostras de PP extrudado e PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica.....	91

FIGURA 5. 28. Tensão no escoamento em função da porcentagem de argila organofílica obtido no ensaio de tração para todas as amostras preparadas em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.....	94
FIGURA 5. 29. Tensão na ruptura em função da porcentagem de argila organofílica obtida no ensaio de tração para todas as amostras preparadas em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.....	95
FIGURA 5. 30. Módulo elástico em função da tenacidade para as amostras de PP extrudado e PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica.....	96
FIGURA 5. 31. Variação da energia de Helmholtz (ΔA) em função da % de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.....	97
FIGURA 5. 32. Variação da energia interna (ΔU) na região elástica em função da % de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.....	98
FIGURA 5. 33. Variação da energia entrópica ($-T\Delta S$) na região elástica em função da porcentagem de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.....	98
FIGURA 5. 34. $-T\Delta S$ em função da energia dissipada em relação ao comportamento perfeitamente elástico.....	99
FIGURA 5. 35. Representação gráfica de Δm em função de tempo para a amostra de 1,5% de argila organofílica.....	100
FIGURA 5. 36. Representação gráfica de todas as permeabilidades de vapor d'água de todas as amostras dos nanocompósitos.....	101
FIGURA 5. 37. Permeação ao gás O_2 a $23^\circ C$ para os nanocompósitos preparados com diferentes teores de argila organofílica em comparação ao PP extrudado.....	105
FIGURA 5.38. Resultados comparativos da permeabilidade ao vapor d'água e ao gás O_2 para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica.....	106
FIGURA A. 1. Variação de massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para as amostras a) 1 e 2 de PP extrudado; b) 3 e 4 de PP extrudado, c) 1 de Nano1,5% de argila organofílica e d) 2, 3 e 4 de nanocompósito com 1,5% de argila organofílica.....	117
FIGURA A. 2. Variação de massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para as amostras a) 1 e 2 de Nano 2,5% de argila organofílica; b) 3 e 4 de Nano 2,5% de argila organofílica; c) 1 e 2 de Nano 5,0% de argila organofílica; d) 3 de Nano	

5,0% de argila organofílica e e) 4 e 5 de Nano 5,0% de argila organofílica.....	118
FIGURA A. 3. Variação de massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para as amostras a) 1 e 2 de Nano 7,5% de argila organofílica; b) 3 e 4 de Nano 7,5% de argila organofílica e c) 5 de Nano 7,5% de argila organofílica.....	119

RESUMO

NANOCOMPÓSITOS DE PP/PP-g-AM/ARGILA ORGANOFÍLICA: PROCESSAMENTO, PROPRIEDADES MECÂNICAS, TERMO-MECÂNICAS E DE PERMEAÇÃO DE GÁS.

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de um nanocompósito de polipropileno (PP) e argila organofílica (MMT) na presença de um agente compatibilizante (PP-g-AM) no estado fundido. Foi preparado um concentrado de PP-g-AM e argila organofílica em um misturador com alta taxa de cisalhamento. O material obtido foi moído criogenicamente e diluído na matriz de PP nas concentrações de 1,5%, 2,5%, 5,0% e 7,5% de argila organofílica em uma extrusora de rosca dupla mantendo sempre a relação de 1:3 de argila organofílica/PP-g-AM. A morfologia e a estrutura dos nanocompósitos foram avaliadas por meio de suas propriedades termomecânicas, mecânicas e de permeabilidade ao vapor d'água e oxigênio. As análises de DRX mostraram uma acentuada diminuição do pico referente ao da argila organofílica pura para todas as amostras preparadas. As micrografias de MEV/FEG apresentaram a morfologia da superfície das amostras, na qual a argila se encontra dispersa na fase contínua (matriz de PP) na forma de bastonetes misturados com alguns aglomerados. Já as micrografias de MET mostraram a formação de nanocompósitos com intensa intercalação para as amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica. As análises de TGA mostraram um aumento de 29°C na temperatura de degradação (2% de perda de massa) para a amostra de 1,5% de argila organofílica. As curvas de DSC não mostraram nenhuma influência da argila organofílica nos valores de ΔH_f e T_f para os nanocompósitos. A análise de DMTA apresentou uma melhora para todos os parâmetros analisados (módulo relativo de armazenamento, variação da temperatura da transição da fase α' e temperatura de deflexão térmica) para a amostra de 1,5% de argila organofílica. A permeabilidade ao vapor d'água se mostrou eficaz, principalmente para a

amostra de 1,5% de argila organofílica, onde a redução obtida foi da ordem de 43% menor em relação ao PP extrudado. No entanto, a permeação ao gás O₂ não apresentou a mesma melhora para os nanocompósitos estudados em comparação a permeação ao vapor d'água.

ABSTRACT

NANOCOMPOSITE OF PP/PP-g-MA/ORGANOCLAY: PROCESSING, MECHANICAL AND THERMO-MECHANICAL PROPERTIES, THERMAL AND GAS IN PERMEATION. The aim of present work was developing nanocomposites of polypropylene (PP) with organoclay (MMT) in the presence of a compatibilization agent (PP-g-MA) in the melt state. The masterbatch of PP-g-MA and organoclay was prepared in a mixer with high shear rate and then cryogenically frozen and ground. The nanocomposites were prepared with 1.5%, 2.5%, 5% and 7.5% (w/w) of organoclay into PP in a twin screw extruder. In the all case it was maintained the ratio of 1:3 organoclay/PP-g-MA. The morphology and structure of the nanocomposites were evaluated by their thermo-mechanical properties, tensile strain and permeability to water vapor and oxygen. The analysis of XRD showed a marked decrease the in peak intensity referring to the pure organoclay for all nanocomposites. The SEM / FEG micrographs revealed the morphology of the surface for all sample. It was observed the complete dispersion of organoclay into polymeric phase and the structure seen was like a rod with some mixed clusters. While the micrographs of TEM showed the formation of nanocomposites with high intercalation for 1.5% and 2.5% of organoclay. The TGA analysis demonstrated an increase in the temperature of degradation (2% loss of mass) of 29°C for the sample of 1.5% of organoclay. The DSC curves did not show any influence of organoclay in the values of T_f for ΔH_f and nanocomposites. The DMTA analysis showed an improvement for all parameters examined (on the storage modulus, change the temperature of phase transition α 'and HDT) once more for the sample of 1.5% of organoclay. The permeability to water vapor was effective, especially for the sample of 1.5% of organoclay, where the reduction was of 43% lower than extruded PP. However,

the permeation of O₂ didn't present the same improvement for the nanocomposites studied in comparison to the water vapor permeation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1. Polipropileno	3
2.2. Argila.....	8
2.3. Compatibilizante	11
2.4. Nanocompósito	12
2.4.1. Estrutura dos nanocompósitos	15
2.4.2. Propriedades de nanocompósitos.....	16
2.4.3. Preparação de nanocompósitos.....	17
2.4.4. Compatibilização entre carga inorgânica e a matriz polimérica	20
2.5. Nanocompósitos de Polipropileno	22
2.6. Fundamentos teóricos para análises de resultados de caracterização dos nanocompósitos	29
2.6.1. Difração de Raios- X (DRX)	29
2.6.2. Propriedades mecânicas	30
2.6.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânico (DMTA)	36
3. OBJETIVOS.....	39
3.1. Objetivo geral.....	39
3.2. Objetivos específicos	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. Materiais.....	40
4.2. Preparação dos nanocompósitos	42
4.3. Preparação das amostras	44
4.4. Difração de Raios-X (DRX)	45
4.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.6. Quantificação do teor de anidrido maleico no PP-g-AM comercial	47
4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV/FEG)	48
4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
4.9. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	49
4.10. Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
4.11. Propriedades Mecânicas.....	50
4.12. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	51

4.13. Análises de Transporte ou de Barreira.....	51
4.13.1. Permeação ao vapor d'água	52
4.13.2. Permeação ao gás O ₂	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1. Difração de Raios-X (DRX)	57
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV/FEG)	61
5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	63
5.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	67
5.5. Quantificação do teor de anidrido maleico no PP-g-AM comercial	72
5.6. Análise termogravimétrica (TGA).....	76
5.7. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	79
5.8. Análise Térmica Dinâmico-Mecânico (DMTA).....	82
5.8.1. Módulo de Armazenamento (E').....	83
5.8.2. Temperatura de transição das fases amorfas (α) e amorfa- rígida (α') via módulo de dissipação viscosa (E'').....	86
5.8.3. Temperatura de deflexão térmica (HDT) via módulo de armazenamento (E').....	88
5.8.4. Tangente de perda (tan δ)	91
5.9. Análise dos Ensaio Mecânicos de Tração	93
5.10. Análises de Transporte ou Barreira	100
5.10.1. Permeação ao vapor d'água	100
5.10.2. Permeação ao gás O ₂	103
6. CONCLUSÕES.....	107
7. SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
APÊNDICE A	117

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O campo de aplicação de materiais poliméricos foi ampliado nos últimos anos devido a características tais como: transparência, processabilidade, possibilidade de moldagens em diferentes formas, resistências ao estilhaçamento e baixo custo, ocupando espaços antes pertencentes aos outros materiais como às cerâmicas e metais [1,2]. Novas aplicações desses materiais poliméricos requerem, necessariamente, um novo conjunto de propriedades intrínsecas aos polímeros puros. Desta maneira, incorporação de cargas, fibras e aditivos, técnicas de tratamentos químicos e superficiais tem sido utilizados visando adequar as características do material a necessidade de aplicação desejada. As desvantagens de se obter novos materiais são como, por exemplo, o aumento do número de etapas do processo, incorporação de componentes tóxicos no polímero, entre outros.

A nanotecnologia está associada a diversas áreas de pesquisa e produção na escala nano. O princípio básico da nanotecnologia é a construção de estruturas e novos materiais a partir da escala nanométrica. Esta é uma área promissora, mas que dá apenas seus primeiros passos, mostrando, contudo, resultados surpreendentes. A nanotecnologia é extremamente importante para o Brasil, e vem recebendo atenção especial nos meios acadêmico, industrial e estratégico por ser um dos setores mais promissores para novas conquistas e descobertas.

Recentemente, uma nova classe de materiais foi desenvolvida, conhecida como nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos [1] são materiais no qual a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica. A utilização de nanocargas permite o melhoramento das propriedades de barreira, estabilidade térmica e dimensional, retardância de

chama e propriedades mecânicas com emprego de baixos teores de carga o que diferencia dos compósitos tradicionais que utilizam até 40% de carga em peso.

Vários métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos, tais como: polimerização *in situ*, em solução e intercalação no estado fundido. Dentre eles, o método de intercalação no estado fundido tem sido o mais empregado, pois é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo assim o número de etapas, os riscos ambientais e custo.

Diversos polímeros estão sendo empregados como matriz na preparação de nanocompósitos polímero/argila organofílica. O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais atrativos, pois exibe uma atrativa combinação de baixo custo e grande versatilidade em termos de propriedades e aplicação. Contudo, este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com grupos polares presentes na superfície da argila organofílica usadas como carga [2]. A ausência de polaridade no PP dificulta a interação e intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila organofílica. Alguns estudos foram realizados, visando à obtenção de nanocompósitos de PP/argila organofílica, utilizando a matriz de PP misturado com PP grafitizado (ou enxertado) com grupos polares e com argila organofílica. A enxertia de grupos polares na matriz do PP tem como objetivo promover a interações químicas destes grupos por meio de pontes de hidrogênio, com as hidroxilas presentes na superfície da argila organofílica e facilitar o processo de intercalação.

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica por meio da intercalação no estado fundido com o objetivo de promover melhorias em algumas de suas propriedades, tais como, propriedade térmica, termomecânica e de transporte de gases.

CAPÍTULO 2

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Polipropileno

O polipropileno é uma resina termoplástica, produzida a partir da polimerização catalítica do propeno por meio da catálise estereoespecífica de Ziegler-Natta, conforme mostrada na Figura 2.1.

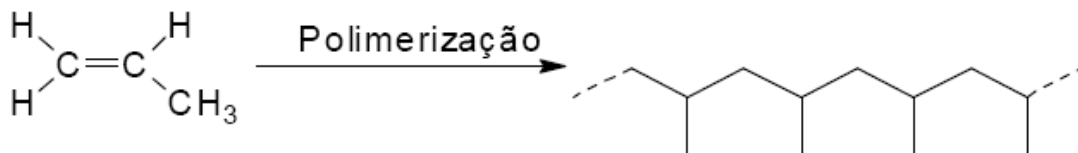


FIGURA 2. 1. Esquema da polimerização do PP [2].

Em meados da década de 1950, com o desenvolvimento de catalisadores organometálicos [3], por Karl Ziegler, na Alemanha, Guiglio Natta, na Itália, utilizou-os para a obtenção de polímeros estereoespecíficos, produzindo primeiramente o PP isotático, um plástico sólido e com uma imensa área de aplicação. O PP na forma atática já tinha sido obtido, no entanto na estrutura de um produto viscoso e com poucas aplicações comerciais.

Atualmente, o PP é uma das resinas poliolefinicas de maior importância em crescimento a nível mundial. A justificativa para esse fato se deve ao progresso no desenvolvimento de sistemas catalíticos Ziegler-Natta e sua tecnologia de produção além de sua versatilidade, e entre outros benefícios, tais como: baixo custo, fácil processabilidade, reciclabilidade e bom balanço de propriedades.

Os produtos de PP são confeccionados por meio de diversos processos de conversão. Devido à ampla gama de propriedades apresentadas pelas diferentes massas molares e índices de fluidez de PP, as aplicações destes materiais são bem diversificadas, tais como:

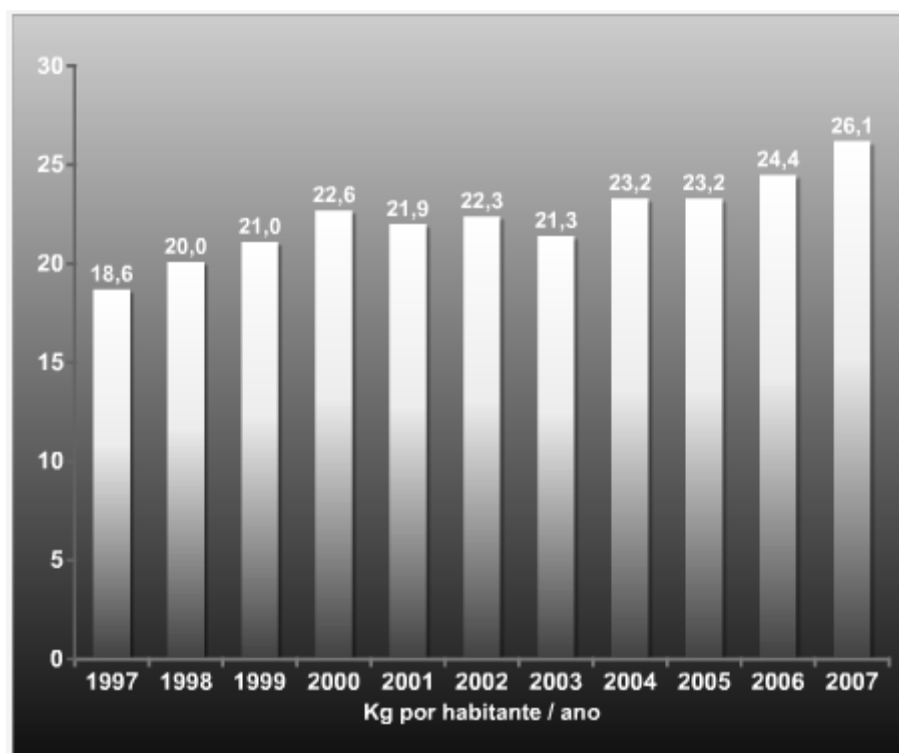
- Fibras e tecidos: as vantagens do PP nesta aplicação são a baixa densidade, inércia química e resistência a tensão. Esta aplicação abrange carpetes, cordas, sacarias e lonas.

- Filmes mono-orientado ou bi-orientado: 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 bi-orientado 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 PP por meio da termoformagem 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.

O PP é produzido no Brasil desde a década de 70 e o consumo *per capita* deste material para o ano de 2007 foi de 26,1 kg por habitante, conforme mostrado na Figura 2.2.



Fonte Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM)

FIGURA 2. 2. Consumo *per capita* de PP.

Além do mais, o Brasil possui hoje uma capacidade instalada para a produção de 1.915.000 toneladas por ano, mostrada na Tabela 2.1.

TABELA 2. 1. Dado da capacidade de produção de PP no Brasil.

Produto	Empresa	Localização	Capacidade Instalada (ton/ano)
PP	Braskem	RS/SP	1.040.000
	Quattor	BA/RJ/SP	875
			1.915.000

Fonte: Associação Brasileira da Indústria Química

Dependendo da disposição do grupo metil (CH_3) ao longo da cadeia, o PP pode apresentar diferentes configurações: isotática, sindiotática e atática. Quando todos os grupos se encontram no mesmo lado da cadeia, a configuração é isotática e a cadeia principal apresenta uma conformação zigue-

zague planar. Na configuração sindiotática os grupos metila se encontram alternados em cada lado da cadeia de carbono que produz uma estrutura altamente flexível. E nas de configuração atática os grupos estão distribuídos aleatoriamente. A Figura 2.3 apresenta os três tipos de configurações possíveis para o PP.

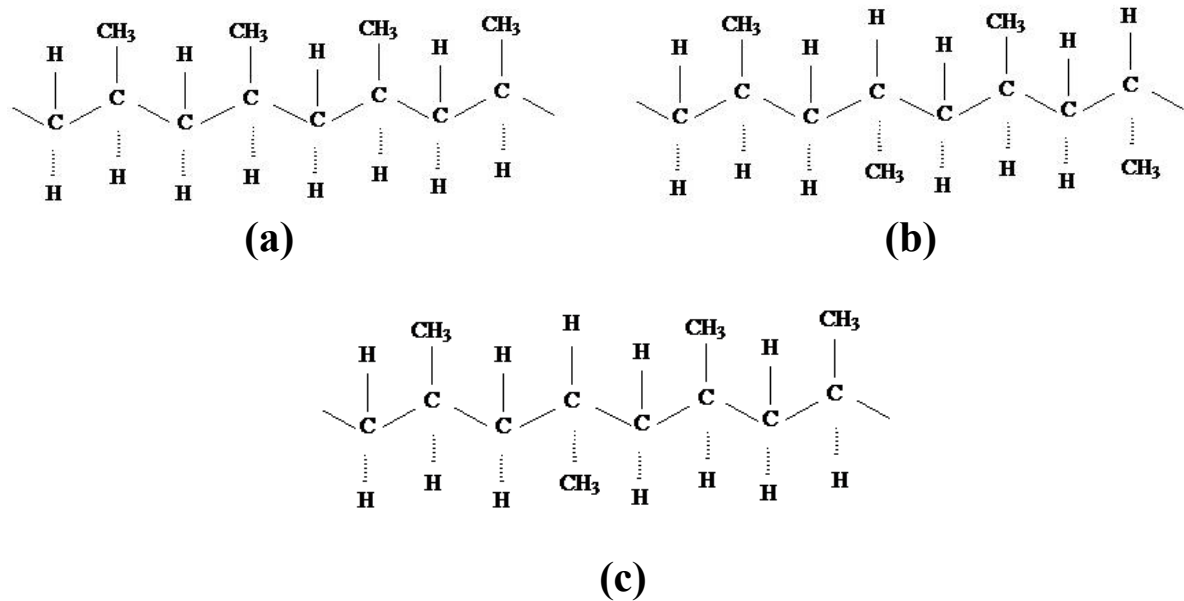


FIGURA 2. 3. Configurações do PP segundo sua taticidade: a) isotático, b) sindiotático, c) atático.

O PP é um polímero semi-cristalino, ou seja, apresenta duas fases, uma amorfa e uma cristalina. O PP isotático é um material polimórfico que pode apresentar diferentes formas cristalinas, tais como: monoclinica (α), hexagonal (β) e triclinica (γ). O aparecimento destas formas é dependente de vários fatores, entre eles: o tratamento térmico a que são submetidos às amostras, a massa molar e o grau de isotaticidade [4].

Na cristalização a partir do estado fundido, o PP cristaliza-se essencialmente a forma monoclinica (α), que pode ser acompanhada por uma menor ou maior quantidade de forma hexagonal (β) que dependente da velocidade de resfriamento do material fundido. A forma triclinica (γ) pode ser

obtida em PP de baixa massa molar, degradados ou em amostras cristalizadas sob alta pressão [5].

A forma hexagonal (β) geralmente é formada em uma mistura com a forma monoclinica (α) por meio de um super resfriamento. Nestas condições as quantidades relativas das formas α e β são dependentes da eficiência e do impacto sobre as condições da taticidade e do peso molecular do espécime.

O PP tem boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas, quando utilizado a temperatura ambiente. Ele é um plástico incolor, inodoro, atóxico, possui baixa densidade ($0,9 \text{ g/cm}^3$), apresenta elevado ponto de fusão e rigidez relativamente alta associada a uma boa resistência de impacto em relação aos demais polímeros. Estas propriedades podem variar dependendo da alteração da regularidade das cadeias (taticidade) e da incorporação de comonômeros como, por exemplo, o etileno, na cadeia polimérica. Desta maneira, o PP é classificado em duas classes:

- Homopolímero: quando contém apenas o monômero propileno;
- Copolímero: quando contém outros monômeros (entre 6 e 15% m/m).

Os homopolímeros possuem elevada cristalinidade, o que resulta em uma maior rigidez. Enquanto que os copolímeros possuem monômeros que alteram a regularidade das cadeias e provocam a diminuição da cristalinidade, reduzindo a rigidez do material, e estes copolímeros podem ser: copolímeros aleatórios ou copolímeros em blocos.

Copolímeros aleatórios geralmente contêm até 6% em massa de etileno ou outros comonômeros. E os copolímeros em blocos, ou também conhecidos como copolímeros heterofásicos, contêm normalmente 40% em massa de borracha etileno-propileno totalmente dispersos em matriz de PP, formada geralmente por um homopolímero [5].

A facilidade de reciclagem e incineração do PP é outro atrativo para as indústrias, pois atualmente os aspectos relacionados em garantir processos e produtos que sejam ambientalmente corretos estão sendo adotados em todos os setores.

2.2. Argila

Argilas são materiais naturais, de textura terrosa e de granulação fina, constituída essencialmente de partículas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilo-mineral” ou somente “argila”. As argilas são formadas quimicamente de silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros. As propriedades das argilas são controladas por diversos fatores, entre os principais pode-se citar: a composição mineralógica das argilas e das não-argilas (quartzo, mica, pirita, hematita, matéria orgânica e outras impurezas), as distribuições granulométricas de suas partículas, o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, a natureza e teor de componentes orgânicos e características de texturas da argila, tais como a forma dos grãos, grau de orientação, silicificação e outros [6].

As argilas possuem dois tipos de estruturas reticuladas: a fibrosa (cadeia) e a em lamelas. A estrutura em lamelas é a mais encontrada entre as argilas e são chamados de filossilicatos [7]. Os aspectos mais marcantes dos filossilicatos são representados principalmente pela divisibilidade, dureza e hábito, que residem na estruturação desse grupo de minerais. A estrutura constituída por tetraedros de silício compartilhados, em duas dimensões, formando uma folha, onde três dos quatro oxigênios dos tetraedros, SiO_4 , são compartilhados com os tetraedros vizinhos, leva a formação da folha tetraédrica. Para a constituição dos minerais dessa classe as folhas tetraédricas são unidas a

folhas octaédricas, constituídas por brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ ou gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, originando duas famílias ou clãs, denominados respectivamente de trifórmicos (lamelas 2:1, ou seja, duas folhas tetraedrais envolvendo uma folha octaedral) e difórmicos (lamelas 1:1, ou seja, cada lamela de argila é composta de uma folha tetraedral ligada a uma folha octaedral).

O empilhamento destas lamelas é feito por meio de fracas forças de van der Waals ou dipolo e leva a existência de intercamadas ou galerias [7]. A substituição isomórfica dentro das lamelas (por exemplo, Al^{+3} , substituiu por Mg^{+2} ou Fe^{+2} , ou Mg^{+2} substituída por Li^+) gera cargas negativas entre as lamelas da argila, que são contrabalançados por cátions como Ca^{2+} e Na^+ que estão situados dentro das galerias, entre as lamelas, conforme ilustrado na Figura 2.4.

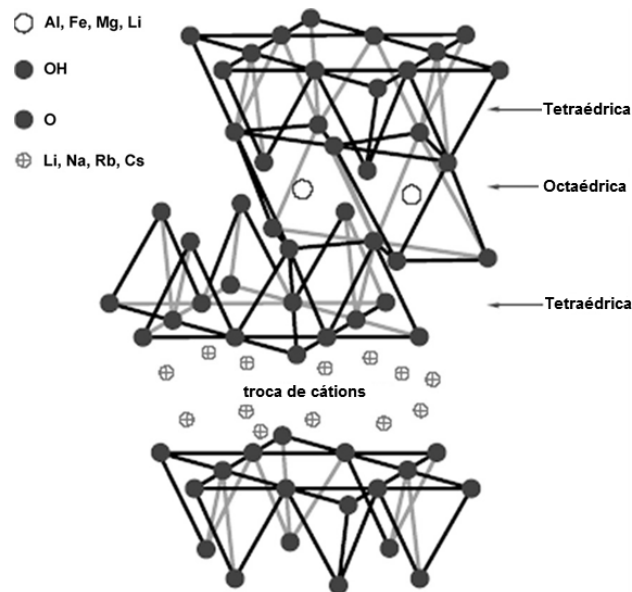


FIGURA 2. 4. Estrutura da montmorilonita [8]

Além do mais, a família das argilas 2:1 filossilicatos podem também ser classificada pela diferença da distância interplanar basal [9], pelo grau de substituição na lamela octaédrica da célula unitária e pelo tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. Desta maneira, temos os seguintes grupos

principais de argilas: esmectitas, vermiculitas, caolinitas, micas hidratadas, cloritas e argilas de lamelas mistas. As estruturas químicas das argilas mais comuns estão representadas na Tabela 2.2.

TABELA 2. 2. Estrutura química da argila 2:1 filossilicatos [9].

2:1 filossilicatos	Fórmula geral	Comprimento da partícula (nm)
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	50-60

M = cátion monovalente, x = grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3)

As argilas do grupo da esmectita são constituídas por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas. Uma importante argila dessa classe é a montmorilonita (MMT), uma argila com estrutura dioctaédrico, onde pode haver substituições isomórficas do alumínio por silícios nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser substituída por alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinação. Sua estrutura está representada na Figura 2.4.

Uma argila natural alterada com um modificador orgânico é chamada de argila organofílica. A argila organofílica utilizada nesse trabalho possui como estrutura de modificador um sal de amônio quaternário formado por dois grupos metila e duas cadeias carbônicas dihidrogenada (HT).

Essas argilas modificadas possuem um elevado potencial ao que diz respeito às propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas [10]. Essas variações podem ser atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais como variações na população das

posições octaédricas. A quantidade de cátion que podem ser trocados em uma argila é constante e conhecido [11] como capacidade de troca iônica. Essa capacidade de troca iônica pode ser medida em miliequivalente por grama (meq/g) ou mais usualmente miliequivalente por 100g (meq/100g).

2.3. Compatibilizantes

A utilização em potencial do PP como matriz de materiais reforçados, de blendas e mais atualmente de nanocompósitos (polímero/argila) tem sido dificultada por sua natureza apolar e por sua falta de sítios reativos que o tornam incompatível com metais, cargas inorgânicas e polímeros polares [1]. Para melhorar a adesão interfacial entre o PP e outros polímeros polares ou cargas é necessário funcionalizar o polímero ou adicionar agentes dispersantes como aditivos que modificam a tensão superficial e permitem a ligação interfacial.

A modificação por meio da inserção oferece meios eficientes para introduzir estas propriedades ao PP sem afetar a natureza de sua cadeia principal. A funcionalização produzida por meio do processo de extrusão reativa pela introdução de monômeros funcionais tais como o anidrido maleico e o ácido acrílico, confere ao PP a polaridade e os sítios reativos necessários para que este possa ser utilizado de maneira mais satisfatória na produção de blendas, compósitos e também nanocompósitos.

A estrutura química do PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-AM) é essencialmente uma cadeia longa de PP ligada a uma cadeia curta contendo grupos polares de ácido maleico [12], conforme a Figura 2.5(a), a estrutura química do PP funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) segue o mesmo padrão, vide Figura 2.5(b).

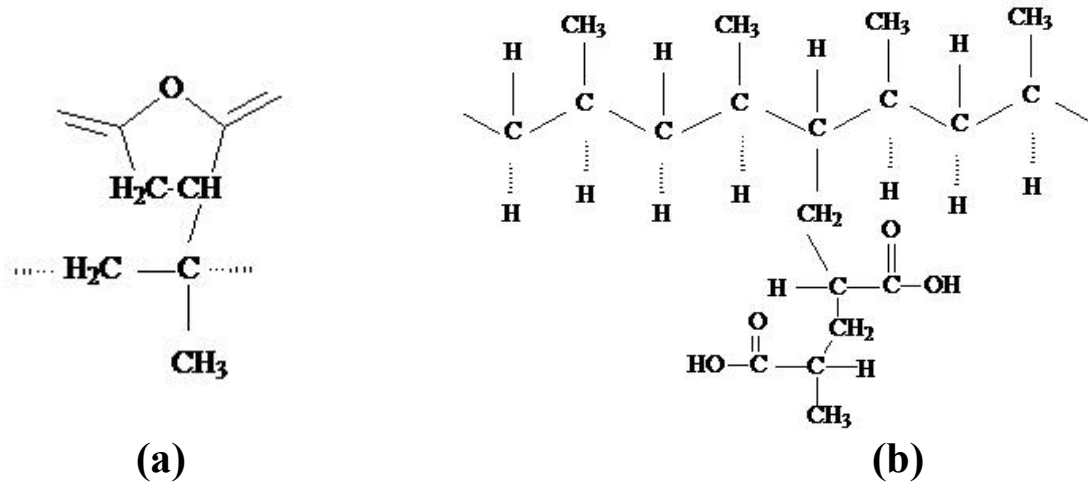


FIGURA 2. 5. Estrutura química do PP funcionalizado (a) anidrido maleico (b) ácido acrílico.

2.4. Nanocompósitos

Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico (10^{-9} m) [13]. Esta classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de poliamida (composto polar) e argila organofílica.

O conceito de compósitos e nanocompósitos diferem na dimensão da escala e em uma série de características como:

a) apresentam capacidade de reforço de matrizes poliméricas superior à de agentes de reforço tradicionais (partículas e fibras) para baixas concentrações de material inorgânico;

b) apresentam interface difusa entre fase orgânica e inorgânica (quando houver grande interação entre componentes).

Os nanocompósitos podem ser fabricados de diversas maneiras, tais como:

- a) combinação de polímeros dissolvidos com uma rede inorgânica preparada por meio da policondensação de alcóxidos metálicos;
- b) combinação de polímeros ou copolímeros funcionalizados com grupos alcóxissilanos e a rede inorgânica;
- c) precipitação de nanopartículas em um gel polimérico;
- d) impregnação de matrizes inorgânicas porosas com monômeros ou oligômeros;
- e) polimerização simultânea de alcóxidos e monômeros.

Uma das grandes vantagens destes materiais é que a melhoria das propriedades é obtida com pequenas concentrações de argila organofílica (geralmente menos que 5% m/m) [14]. Para se obterem propriedades semelhantes em compósitos convencionais é necessário adicionar teores de 30% a 50% de carga. 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 custo.

Atualmente o nanocompósito de muito interesse em várias pesquisas é o polímero de silicato em lamelas (PLS), mais conhecido como argila. Este nanocompósito possui uma fase dispersa (argila) que está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 10Å de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo, portanto um elevado fator de forma. A Figura 2.6 apresenta uma microestrutura da argila em seus diferentes fatores de forma.

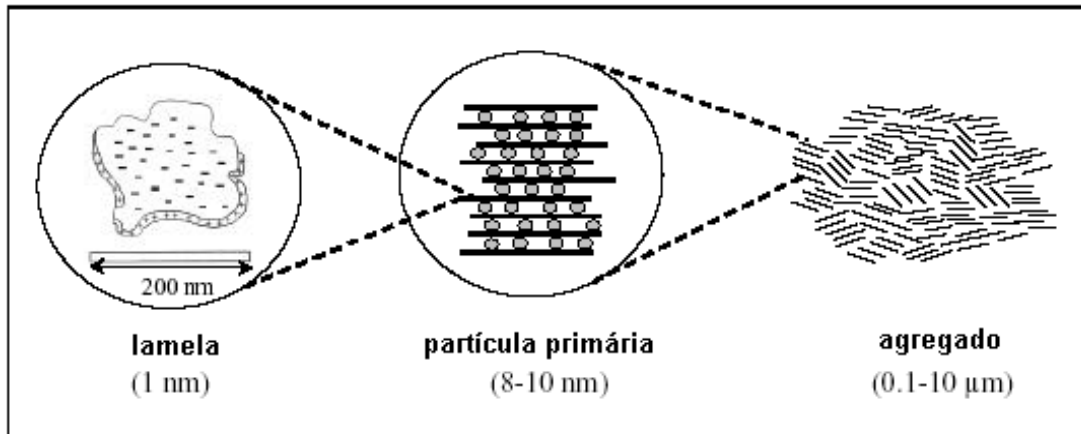


FIGURA 2. 6. Microestrutura da argila organofílica [9].

O interesse deste material vem crescendo [7,9], pois recentemente, nanocompósitos baseados na inserção de nanoentidades, na forma de argilas em matrizes poliméricas foram capazes de gerar materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira (reduzida difusão de espécies gasosas, por exemplo), elevadas propriedades térmicas e baixo custo.

Considerando as propriedades mecânicas, o reforço provocado pelo material inorgânico está baseado nas propriedades interfaciais e na mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas da argila organofílica. O aumento no valor de resistência à tração, compressão e módulo elástico tem sido relacionado com a dispersão, o grau de delaminação, o fator de forma da argila organofílica e as interações interfaciais polímero/argila organofílica.

Enquanto que no ponto de vista das propriedades de barreira, a redução da permeabilidade em relação à matriz polimérica pura tem sido atribuída ao elevado fator de forma das lamelas da argila organofílica, que aumentam o caminho médio livre percorrido por um determinado penetrante no material, e também a restrição imposta pela baixa mobilidade das cadeias poliméricas entre os espaços lamelares da argila organofílica.

2.4.1. Estruturas de nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes usados (silicato em lamelas, cátion orgânico e matriz polimérica) e o método de preparação, podem ser obtidos três tipos principais de combinações quando um polímero em lamelas é associado com um polímero normal [9]. Quando o polímero não pode intercalar entre as folhas de silicato, uma fase separa o composto, na qual é obtido um produto onde ambos ficam separados, conforme mostra a figura 2.7.a. Este é conhecido como microcompósitos.

Há também mais dois tipos possíveis estruturas de nanocompósitos, entre eles, a estrutura intercalada, onde uma única (e às vezes mais que uma) cadeia de polímero é intercalada entre as lamelas de silicato que resultam em uma morfologia ordenada de várias lamelas que são alternadas de lamelas poliméricas e inorgânicas, mostrada na figura 2.7.b. No entanto, quando os silicatos em lamelas são completamente e uniformemente dispersados em uma matriz de polímero contínua, um polímero esfoliado é obtido [7,9], indicado na figura 2.7.c. Esse tipo de estrutura é a mais desejável e é uma etapa muito importante que se bem sucedida o estudo terá atingido seu principal objetivo, pois promove modificações drásticas nas propriedades termomecânicas e físico-químicas da matriz polimérica como já dito anteriormente.

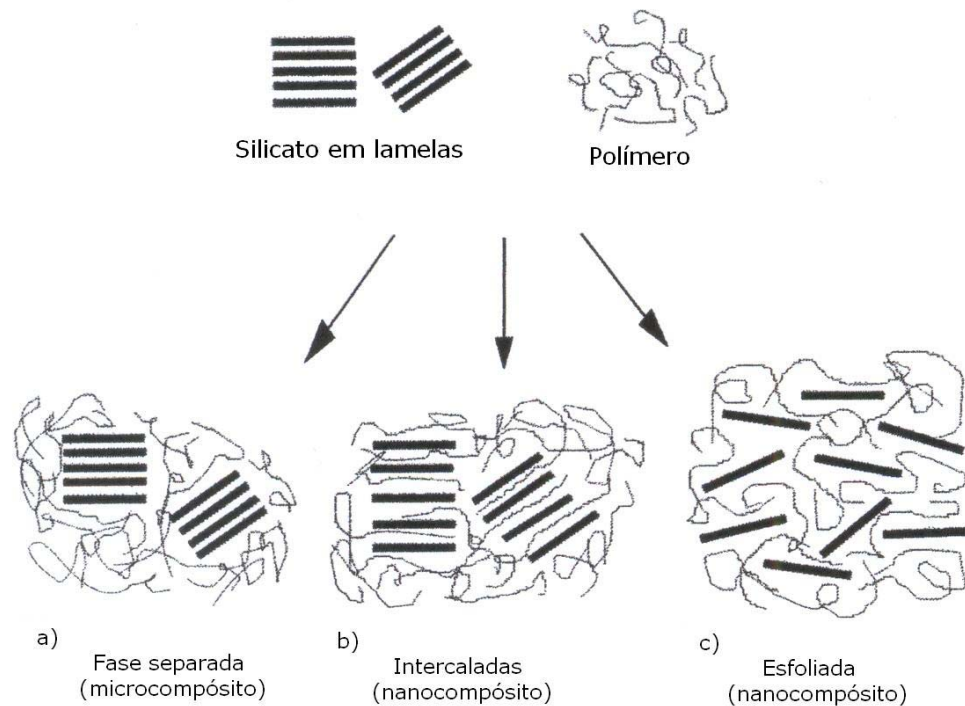


FIGURA 2. 7. Esquema de tipos diferentes de combinação da interação de silicatos em lamelas e um polímero: (a) fase separada - microcompósito (b) intercalada - nanocompósito e (c) esfoliada nanocompósito [7].

2.4.2. Propriedades de Nanocompósitos

As propriedades dos nanocompósitos se relacionam com a dispersão da argila organofílica na matriz polimérica, ou seja, se esta se encontra esfoliada, intercalada, ou não, que por sua vez está relacionada com o processamento utilizado na produção do nanocompósito. A formação de nanocompósitos esfoliados promove modificações drásticas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz, pois esse sistema é homogêneo e as interações polímero/argila organofílica são maximizadas devido à maior exposição da superfície das lamelas da argila organofílica ao polímero.

As explicações para o reforço provocado pela argila organofílica são baseadas nas propriedades interfaciais e na mobilidade restrita das cadeias

poliméricas em contato com as lamelas. A melhora nas propriedades de resistência mecânica à tração, compressão e fratura e no módulo elástico tem sido relacionadas com a dispersão, o grau de esfoliação e o fator de forma da argila organofílica, a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero/argila organofílica.

Entretanto, a resistência à fratura dos nanocompósitos, em alguns sistemas polímero/argila organofílica, pode sofrer reduções intensas devido à diminuição da deformação plástica da matriz polimérica restrita pelas lamelas inorgânicas.

Propriedades térmicas e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila organofílica. Nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menores coeficientes de expansão térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros.

Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, os nanocompósitos são transparentes devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila organofílica, evitando o espalhamento da luz.

A permeabilidade a pequenas moléculas nos nanocompósitos sofre reduções substanciais em relação ao polímero puro, devido principalmente a dois fatores: o elevado fator de forma das lamelas da argila organofílica (aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material) e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas [9,11].

2.4.3. Preparação de nanocompósitos

A produção de polímero/argila organofílica pode ser realizada de três formas distintas [11,15]:

- a) Polimerização *in situ*;
- b) Intercalação a partir de uma solução;
- c) Intercalação a partir do estado fundido.

Na polimerização *in situ*, ilustrada na Figura 2.8, a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero. Com a adição do agente de cura, a reação de polimerização tem início. A força motriz para a intercalação, nesse caso, está relacionada com a polaridade do monômero, tratamento superficial da argila organofílica e com a temperatura. A expansão ocorre devido à atração de moléculas polares do monômero pela superfície das lamelas até as cadeias do agente de acoplamento que estão orientadas perpendicularmente a elas. Com o início da polimerização, a polaridade das moléculas intercaladas diminui, deslocando o equilíbrio termodinâmico e provocando a difusão de outras moléculas de monômero para as galerias, sendo possível assim separar (e, eventualmente esfoliar) as lamelas da argila organofílica [11].

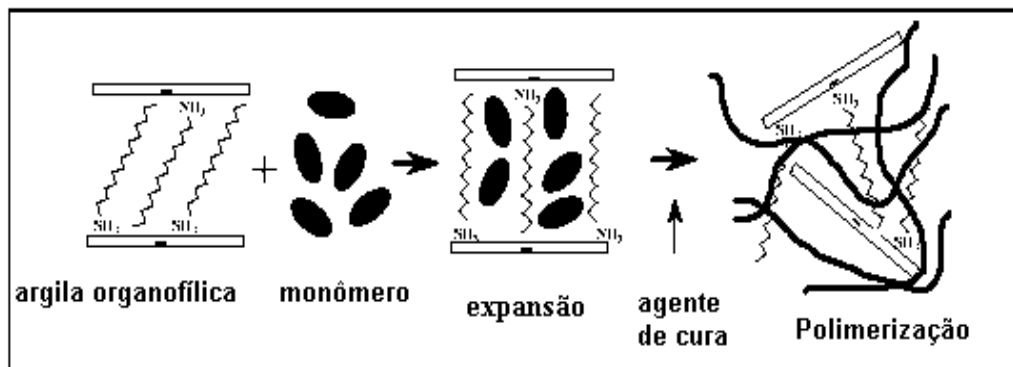


FIGURA 2. 8. Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de polimerização *in situ* [9].

Como ilustrada na Figura 2.9, a intercalação por solução é uma técnica viável na obtenção de nanocompósitos a partir de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade, mas paralelamente apresenta a desvantagem de utilizar quantidades elevadas de solvente. Neste método, inicialmente a argila organofílica é dispersa e expandida no solvente, com posterior adição da solução do polímero (no mesmo solvente ou em solventes miscíveis) permitindo a

intercalação do polímero nas lamelas da argila organofílica. O solvente é então retirado por evaporação [11].

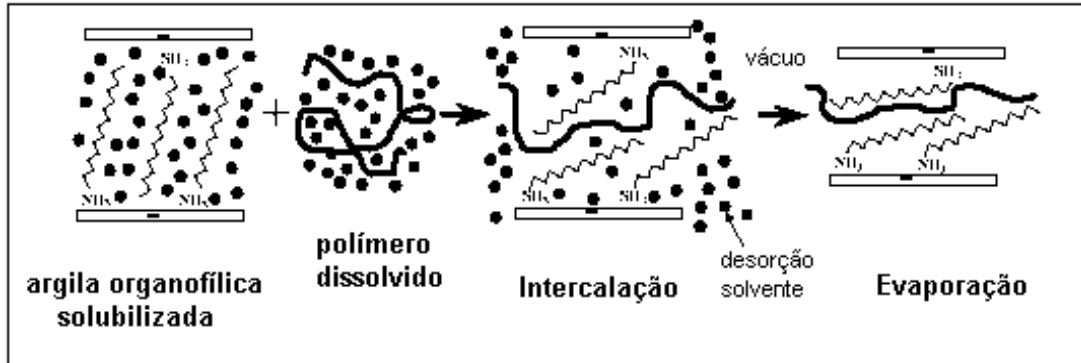


FIGURA 2. 9. Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação a partir de uma solução [10].

Na intercalação no estado fundido, ilustrada na Figura 2.10, o polímero é misturado com a argila organofílica no estado fundido/amolecido de forma a permitir a intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da argila organofílica. Devido à elevada queda de entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas, a força motriz desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila organofílica durante o processamento. As tensões cisalhantes, ao promoverem a destruição dos aglomerados de argila organofílica e o acesso das cadeias poliméricas às partículas primárias da argila organofílica, auxiliam o processo de intercalação, permitindo sua ocorrência em sistemas com cinética lenta ou com argila organofílica de difícil dispersão.

O processo de intercalação no estado fundido apresenta um grande potencial para aplicação industrial, pois nesse caso, são utilizados equipamentos convencionais de processamento (extrusoras, reômetros de torque, etc.) na produção dos nanocompósitos [11].

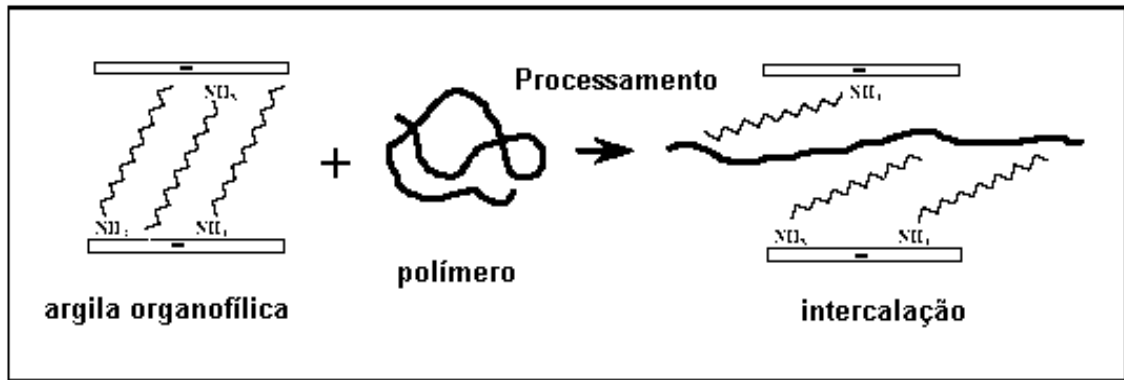


FIGURA 2. 10. Esquema da produção de nanocompósitos pela técnica de intercalação a partir do estado fundido [9].

2.4.4. Compatibilização entre carga inorgânica e a matriz polimérica

A afinidade química reduzida entre as cargas inorgânicas (com natureza predominantemente hidrofílica) e o polímero (com natureza predominantemente hidrofóbica) é um aspecto fundamental a considerar na preparação de nanocompósitos. A simples mistura física de um polímero com uma argila pode não resultar em um nanocompósito. Esta situação, do ponto de vista termodinâmico, é análoga a encontrada nas blendas poliméricas onde em muitos casos, a separação discreta em fases é observada. A compatibilidade das cargas com a matriz polimérica torna-se então o maior desafio na preparação destes materiais e pode ser melhorada por meio da modificação química superficial das partículas dos componentes. Para o efeito, é normalmente utilizado um agente de compatibilização, que promove a compatibilização química entre os componentes por intermédio de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica.

Existem duas estratégias principais para estabelecer as interações químicas/físicas entre os componentes do nanocompósito. Uma delas consiste na

passivação orgânica da superfície das partículas inorgânicas; a outra na inserção prévia de um monômero hidrofílico na cadeia polimérica.

A passivação orgânica da superfície das partículas inorgânicas consiste em reações de substituição na superfície das partículas. Estas, após a passivação, dispersam em solventes orgânicos e podem ser utilizadas posteriormente em métodos que envolvam polimerização em suspensão ou em emulsão. O material resultante após a passivação compõe-se num suporte de partículas inorgânicas com grupos orgânicos imobilizados em sua superfície. FOSHIERA et al., [16] modificaram a superfície de partículas de sílica com objetivo de acoplar moléculas orgânicas na superfície da sílica, tais como anilina, benzilamina e p-anisidina. O material resultante apresentou num suporte de sílica gel com grupos aromáticos imobilizados na superfície e que é utilizado como fase estacionária em cromatografia líquida. Outra forma de passivação orgânica da superfície de sólidos inorgânicos tornando-a hidrofóbica pode ser obtida via reação de troca iônica com surfactantes catiônicos incluindo íons alquilamonios primários, secundários terciários ou quaternários. Este método foi possível uma vez que, as argilas mais utilizadas contêm na sua estrutura íons Na^{+1} ou K^{+1} . Neste caso um dos parâmetros fundamentais é a capacidade de troca iônica (CEC) da argila, que deverá ser a mais elevada possível como dita anteriormente. A terceira e última estratégia para a passivação, consiste na ligação de moléculas orgânicas na superfície do sólido inorgânico por intermédio de ligações covalentes. Os reagentes mais comuns neste procedimento são os cloro-silanos, os alcoxi-silanos e os organotitanatos.

A segunda estratégia para promover a compatibilização entre as partículas inorgânicas e o polímero, consiste na inserção direta de unidades de caráter hidrofílico na cadeia polimérica da matriz. Em geral, neste caso são utilizadas técnicas de copolimerização na presença de monômeros tais como 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano ou 3-glicidiloxipropil-trimetoxi-silano ou

extrusão reativa na presença de polímeros grafitizado com anidrido maleico ou ácido acrílico.

2.5. Nanocompósitos de Polipropileno

As poliolefinas são definidas como sendo um polímero baseado em monômeros de alcenos-1 ou olefinas, cujo grupo é amplamente usado em polímero termoplástico [7]. Dentre as poliolefinas mais estudadas está o PP. A obtenção de nanocompósitos poliolefinicos vem sendo relatada desde 1996 quando KATO et al., [17] obtiveram compostos intercalados utilizando oligômeros de PP/argila organofílica, para quais foram utilizados três tipos de PP e argila organofílica. A obtenção dos nanocompósitos foi realizada por meio da mistura no estado fundido dos PP-AM e PP-OH com MMT com íon octadecilamonio (C18-Mt). Experimentos feitos com diversos tipos de amostras mostraram que a capacidade de intercalação não está relacionada, por exemplo, a massa molar do oligômero, uma vez que o nanocompósito constituído de PP grafitizado com AM com valor de acidez de 7 mg de KOH g⁻¹ (PP-AM-110TS) tem massa molar menor que as outras amostras.

TUDOR et al., [18] foram os primeiros a usar o método de polimerização *in situ* em intercalação para a preparação de nanocompósitos de PP/argila organofílica. Eles demonstraram a habilidade de catalisadores metalloceno solúveis intercalando dentro de lamelas do silicato e a origem da coordenação de polimerização do propileno. Após uma série de procedimentos, notou-se que não houve nenhum aumento do espaçamento entre as lamelas, embora o pico no DRX tenha alargado ligeiramente. Com a adição do catalisador metalloceno ($[Zr(\eta-C_5H_5)Me(THF)]^+$), uma reação de troca de cátion ocorreu entre o Na⁺ no hectorito com o metilaluminoxane (MAO) tratado e o mesmo manifestou um aumento nos espaços das intercadas de 0,47 nm devido ao tamanho das espécies.

Utilizando silicato em lamelas com um tipo de mica fluorado sintético de qualquer próton nas galerias, o catalisador pode ser intercalado diretamente dentro das lamelas do silicato sem a necessidade de tratamento de MAO. Estes dois silicatos em lamelas modificados catalisam a reação com uma atividade razoavelmente alta com a polimerização de propileno em contato com um excesso de MAO, produzindo oligômeros de PP. Infelizmente, os autores não informaram qualquer caracterização destas combinações.

VAIA e GIANNELIS [19] desenvolveram um modelo para descrever a intercalação de polímeros fundidos em argilas organofílicas. Segundo os autores, nanocompósitos intercalados são obtidos em sistemas que apresentam fracas interações entre o polímero e a argila organofílica, ao passo que nanocompósitos esfoliados são produzidos em sistemas que apresentam fortes interações entre o polímero/argila organofílica gerando a esfoliação das lamelas.

HASEGAWA et al., [20] prepararam híbridos de PP/argila organofílica utilizando oligômeros de PP modificado com anidrido maleico (PP-g-AM) como compatibilizante e estudaram a dispersividade da argila organofílica e as propriedades mecânicas dos híbridos obtidos. A argila organofílica foi preparada utilizando MMT sódica, estearil amina e HCl (ácido clorídrico) concentrado. Depois de realizados alguns procedimentos, foram observados que as partículas se tornaram menores e estavam mais dispersas nas amostras conforme maior a quantidade de PP-g-AM em relação à argila organofílica. Por outro lado amostras preparadas sem o PP-g-AM demonstraram a formação de agregados micrométricos. Assim sendo ficou aparente que o PP-g-AM auxilia a dispersão da argila organofílica nos híbridos.

Em mais um trabalho de HASEGAWA et al., [21] foram preparados híbridos PP/argila organofílica. Desta vez foram utilizados diretamente o PP modificado com anidrido maleico (PP-MA) e a argila organofílica. Resultados de DRX mostram a ausência de picos para os híbridos

de PP-g-AM/argila organofílica e picos na mesma região para híbridos de PP/argila organofílica e somente da argila organofílica. Estes resultados indicam que a intercalação efetiva dos híbridos PP-g-AM ocorre devido às interações entre os grupos AM e a argila organofílica. Foi observado também que a intercalação ocorre nos híbridos de PP modificado mesmo que este contenha uma pequena quantidade de grupos AM. O módulo sob tração e o módulo de armazenamento dinâmico demonstraram uma melhora conforme eram aumentadas as quantidades de argila organofílica no híbrido em relação ao PP-g-AM e a quantidade máxima de carga utilizada para os híbridos de PP/argila organofílica foi de 5,3% em peso.

NAM et al., [22] desenvolveram nanocompósitos intercalados de PP/argila organofílica via processo de extrusão. Para quais foram utilizados: PP-g-AM e argila organofílica, sintetizada por meio de reação de troca iônica entre MMT sódica e cloreto de estearil amônio. Verificou-se que com o aumento na proporção de argila organofílica, houve um aumento dos sítios de intercalação que levam a uma limitação da esfoliação frente às lamelas individuais de silicato. Observou-se também a possibilidade de orientação e/ou cristalização do intercalado.

GARCIA et al., [23] estudaram o efeito do agente compatibilizante na dispersão de argila organofílica em nanocompósitos PP/argila organofílica preparados via intercalação no estado fundido e 2 tipos de argila organofílica foram usadas: MMT comercial e bentonita purificada e modificada. Foram utilizados PP-g-AM e PP-g-DEM (DEM = dietil maleato) como agentes compatibilizantes. Os autores observaram que embora a argila organofílica comercial supere a outra em melhorias das propriedades mecânicas a diferença não é considerável quando se usa o PP-g-DEM como compatibilizante. Já a dispersão e adesão interfacial são fortemente afetadas pelo tipo de modificação na matriz. O PP-g-DEM possui menor polaridade que o PP-g-AM fornecendo então uma menor interação com os componentes polares da argila organofílica e

conseqüentemente os nanocompósitos PP-g-DEM/argila organofílica apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos nanocompósitos de PP-g-AM/argila organofílica.

DENNIS et al., [24] estudaram também a influência do tipo de extrusora e do perfil de rosca na estrutura de nanocompósitos. Os resultados obtidos foram discutidos em termo do tempo de residência e da intensidade de cisalhamento sofrido. Os autores sugerem que a melhor delaminação da argila organofílica é conseguida quando são aliados um certo grau de cisalhamento inicial, para a quebra dos agregados de argila organofílica e um tempo de residência relativamente longo sob baixo e médio cisalhamento para que o polímero possa se inserir entre as intercamadas da argila organofílica e por fim separá-las efetivamente em lamelas isoladas.

PAIVA et al., [13] estudaram nanocompósitos preparados pela técnica de intercalação do estado fundido, utilizando o PP, PP-g-AM e argila organofílica em diversas concentrações. O processamento desses nanocompósitos foi realizado por meio de uma extrusora de dupla rosca e analisado por DRX, ensaios de tração e impacto mecânico. Os resultados de DRX indicaram a formação de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas ou intercaladas, para as amostras de nanocompósitos contendo 2,5% e 5,0% de argila organofílica, que assim, proporcionaram um ligeiro aumento do módulo de elasticidade, enquanto as propriedades de resistência ao impacto não foram satisfatória.

PARK et al., [25] prepararam nanocompósitos de PP/argila organofílica a partir do estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca. Diferentes quantidades de AM (compatibilizante) foram utilizadas na obtenção de PP-g-AM. Foi investigada tanto a presença de AM na matriz como a dispersão das lamelas da argila organofílica na matriz. Com os resultados obtidos de DRX, MET e TGA, conclui-se que o uso de 0,5% m/m de PP-g-AM foi o que melhor ocasionou uma boa dispersão da argila organofílica, de modo a

obter uma estrutura de intercalação intensa. Do outro lado, uma quantidade excessiva de AM no material afeta sua estabilidade térmica.

RAKA et al., [26] obtiveram nanocompósitos de PP/argila organofílica contendo 1,0% de massa de argila organofílica pela tecnologia de látex previamente aplicada na preparação de nanotubos de carbono [27, 28]. O nível de dispersão da argila organofílica e das microestruturas dos nanocompósitos foi analisado por DRX, MET e MEV. Os resultados obtidos mostraram que a técnica de látex apresenta um método promissor para a preparação de nanocompósitos de PP/argila organofílica com boa dispersão da argila organofílica, ou seja, lamelas esfoliadas nas matrizes de PP. Foi avaliado também o módulo de armazenamento por DMA e verificou-se que houve um aumento de 30% acima do limite de temperatura, indicando um aumento da dureza do material com a introdução da argila organofílica.

SHARMA e NAYAK, [29] prepararam nanocompósitos de PP/PP-g-AM/argila organofílica (MMT) com diferentes tipos de argila organofílica por intercalação no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca seguido da obtenção de filmes soprados. Os efeitos da argila organofílica na matriz de PP foram estudados por propriedade físico-mecânica, térmica e morfológica. Os resultados obtidos mostraram um aumento de 95% da tensão no ponto de escoamento e um aumento de 152% do módulo de tensão. O resultado da análise de TGA numa atmosfera inerte mostrou um aumento na temperatura de degradação do material. Nas análises de DMA, os resultados mostraram uma melhora no módulo de armazenamento com a incorporação da argila organofílica e assim sua dureza. A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por MEV, DRX e MET que confirmaram a estrutura esfoliada do material.

MINGLIANG e DEMIN [30] modificaram a argila organofílica (MMT) com íons de alquilamônio por meio do método do estado sólido, assim nanocompósitos de PP/argila organofílica foram preparados por intercalação no

estado fundido. DRX e MET foram feitos para analisar a morfologia dos nanocompósitos e verificou-se a esfoliação das lamelas da argila organofílica na matriz de PP. Os resultados de TGA mostraram um aumento significativo para os nanocompósitos. As propriedades mecânicas também foram avaliadas e concluiu-se que o módulo foi bom para nanocompósitos com concentração abaixo de 7% de argila organofílica.

LUYT et al., [31] prepararam nanoestruturas de wollastonita por meio do método sol-gel, utilizando PP. As partículas de wollastonita obtidas foram investigadas por DRX, MET e FTIR. Análise de TGA apresentou melhoras na estabilidade térmica do nanocompósito em relação ao PP puro. Por meio das curvas de $\tan \delta$ analisadas de DMTA pode-se concluir que a adição da matriz de PP com wollastonitas induziu uma ligeira mudança da transição Tg para uma temperatura mais elevada. Com o módulo de armazenamento dos nanocompósitos pode-se observar uma maior rigidez em comparação ao PP puro.

ROHMANN et al., [32] estudaram nanocompósitos de PP e PP-g-AM e diferentes argilas organofílicas. As argilas organofílicas foram modificadas: o tamanho inicial das partículas, a quantidade e o tipo de surfactantes e/ou a capacidade de troca catiônica. Os nanocompósitos foram caracterizados por TGA, DRX, MEV e propriedade reológica. As amostras com Cloisite 15 A, Cloisite 93 A, Nanomer I44 (argilas organofílicas com modificadores diferentes) e uma argila organofílica bentonita modificada com octadecilamonio (B18) exibiram intercalação e esfoliação após a mistura com PP e PP-g-AM e produziram diferentes graus do comportamento reológico. As amostras a base de Cloisite 15A e Nanomer I44 mostraram muita semelhança na estrutura e no comportamento reológico, independentes da origem e das características iniciais da argila organofílica. E foram também os nanocompósitos mais afetados em relação à propriedade térmica. Por outro lado,

as amostras contendo Cloisite 10A e Cloisite 30B exibiram um colapso das lamelas dos silicatos após composição com qualquer evidência de esfoliação.

MARTINS et al., [33] estudaram nanocompósitos formados por blendas de PP/ copolímero etileno-vinil acetato (EVA) com dois tipos de argila organofílica (MMT) com o objetivo de alcançar um melhor equilíbrio entre rigidez e tenacidade. O EVA foi utilizado contendo 18% de acetato de vinila como modificador de impacto do PP e PP-g-AA como compatibilizante. As amostras foram preparadas por extrusora de rosca dupla, e suas morfologias e propriedades mecânicas foram estudadas. Os resultados mostraram que a incorporação de EVA aumenta a resistência da matriz de PP, mas sua rigidez diminui acentuadamente. A adição da argila organofílica aumentou ligeiramente o módulo para todos os nanocompósitos no que diz respeito à mistura, mas em relação ao PP puro continua inferior.

BAILLY e KONTOPOULOU [34] estudaram a morfologia e a propriedades físicas de PP grafitizado com silano (PP-g-VTEOS) reforçado com nanopartículas de sílica e copolímero de etileno-octeno (POE) em diversas concentrações. O viniltrióxsilano (VTEOS) foi grafitizado utilizando peróxido pelo estado fundido. Análise de MET revelou, para amostras contendo 7% de sílica, uma boa dispersão das nanopartículas de sílica. Uma caracterização reológica na região de viscoelasticidade linear mostrou um aumento significativo na frequência de baixa viscosidade. Em relação aos efeitos do tratamento da superfície da nanosílica sobre a morfologia mostrou que a resistência à tração e a flexão foram reforçadas.

LEE et al., [35] investigaram o efeito do AM como compatibilizante e o tratamento térmico sobre a estrutura interna e as propriedades físicas de nanocompósitos de PP/argila organofílica por meio de SAXS (espalhamento de raios-X em baixos ângulos), MET, DSC, DMTA e reômetro rotacional. Resultados experimentais mostraram que em relação ao tratamento térmico, a adição de AM afetou a estrutura interna e as propriedades

dinâmico-mecânico dos nanocompósitos de uma forma a melhorar tais propriedades.

LIU et al., [36] investigaram a adição de PP com nano-hidróxido de magnésio (nano-MH) em compósitos com 10% de estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com AM (SEBS-g-AM) como compatibilizante utilizando extrusora de rosca dupla. Os efeitos do SEBS-g-AM na dispersão da nano-MH em matriz de PP e aderência interfacial foram estudados. Os resultados mostraram que SEBS-g-AM melhorou tanto a dispersão das nano-MH quanto a aderência interfacial nos compósitos de PP/MH com até 40% de nano-MH. O módulo elástico dos nanocompósitos de PP/SEBS-g-AM/MH aumentaram significativamente.

2.6. Fundamentos teóricos para análises de resultados de caracterização dos nanocompósitos

2.6.1. Difração de Raios-X (DRX)

Para se determinar a separação basal da argila organofílica e das amostras de PP/PP-g-AM/argila utilizou-se a Lei de Bragg [37], dada pela equação 2.1.

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad 2.1$$

O grau de cristalinidade foi determinado utilizando o método Ruland [38]. Este método é descrito pela equação 2.2, onde a fração cristalina é dada por %C; I_c é o resultado da integração dos picos de difração; I_a é o resultado da integração do halo amorfo; e K é uma constante de proporcionalidade característica do polipropileno ($K=0,98$) [38].

$$\%C = 100 * [I_c / (I_c + K * I_a)] \quad 2.2$$

No entanto, com o intuito de se evitar o uso indevido da constante de K para o polipropileno (já que este material sendo um polímero dependerá de parâmetros como condições de síntese, catalisadores, distribuição de massa molar, taticidade entre outros), então o cálculo da porcentagem de cristalinidade, foi realizado utilizando-se a razão da massa da área cristalina do difratograma de cada amostra pela massa da área total, conforme a equação 2.3.

$$m_{\text{cristalina}} / m_{\text{total}} \cdot 100 = \%C \quad 2.3$$

2.6.2. Propriedades mecânicas

Para analisar os resultados das propriedades mecânicas do nanocompósitos preparados é necessário entender alguns dos principais parâmetros analisados [38]. Entre eles estão:

- a) Ponto de escoamento: é o primeiro ponto da curva tensão *versus* deformação no qual um aumento de deformação ocorre sem aumento de tensão (ponto D da Figura 2.11).
- b) Tensão de tração no escoamento: é a tensão na qual o material exibe um desvio do limite de elasticidade. Para materiais que exibem um ponto de escoamento nítido, é a tensão no ponto de escoamento. Se o ponto de escoamento a tensão for máxima, este termo deverá ser denominado como resistência à tração no escoamento (ponto A da Figura 2.11).
- c) Tensão à tração na ruptura (σ_r): é a tensão na qual o material se rompe devido à tensão exercida (ponto G da Figura 2.11).
- d) Módulo de Elasticidade em Tração ou Módulo de Young (E): é a razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material, conforme a equação 2.4.

$$E = \sigma/\epsilon \quad 2.4$$

e) Tenacidade: é uma medida da energia necessária para romper o polímero, e pode ser avaliada por meio da medida da área sob a curva tensão *versus* deformação do polímero.

Com base na termodinâmica [39], para um processo ocorrendo a volume e temperatura constantes, a variação da energia livre de Helmholtz (dA) está relacionada com a variação da energia interna (dU) e a entropia (dS) pela expressão:

$$dA = dU - TdS \quad 2.5$$

Por outro lado, dA é o trabalho útil realizado no sistema. Como o trabalho realizado é um trabalho de tração, podemos dizer então que $dA = fdl$, onde f é a força e dl a variação no comprimento do corpo de prova. Logo $fdl = dU - TdS$, ou:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad 2.6$$

A partir da equação 2.6, observa-se que pode haver dois tipos de forças elásticas: uma associada à variação da energia interna e outra com a variação da entropia e com o movimento térmico.

Quando há uma deformação de um cristal ideal, as variações nos arranjos relativos de seus íons ou átomos são muito pequenos e, portanto o termo $\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = 0$. Logo $f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T$, isto é, o trabalho realizado por uma força externa deformando o corpo de prova só altera a energia interna, assim temos que a deformação de um cristal ideal é puramente energética em sua natureza.

A deformação de uma borracha ideal não envolve variação da energia interna e, portanto $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$. Logo, a deformação da borracha ideal dependerá somente do termo $-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$, isto é, da temperatura e da variação da entropia. Ao se deformar, a borracha passa de um estado inicial não perturbado, de maior entropia, para um estado alongado, em que as cadeias poliméricas mudam de conformação, de menor entropia. Assim, a deformação de uma borracha ideal, à temperatura constante, será puramente entrópica em sua natureza.

Analisando a Figura 2.11, observa-se que na região elástica do ponto (0;0) até a tensão de escoamento ($\sigma_E; \epsilon_E$), para pequenas deformações, é válido considerar que a variação da energia interna ΔU seja diretamente proporcional ao quadrado da distância de equilíbrio da posição dos átomos, ou seja, $\Delta U = c_1 (r-r_0)^2$, onde r_0 é a posição inicial dos átomos, r o deslocamento em relação à posição inicial dos átomos e c_1 a constante de proporcionalidade. Desta maneira, a força elástica f devido à variação da posição r é $f = (d\Delta U/dr) = 2 c_1 (r-r_0)$. A tensão σ é dada pela razão força/área, logo, $\sigma = f/\text{área} = (2 c_1/\text{área}) (r-r_0) = (2 c_1 r_0/\text{área}) (r-r_0)/r_0 = E \epsilon$, sendo o módulo elástico E dado por $E = (2 c_1 r_0/\text{área})$, e a deformação ϵ sendo igual a $(r-r_0)/r_0$.

Portanto, o diagrama tensão – deformação deve apresentar uma relação linear, isto é, $\sigma = E \epsilon$. Ao se realizar trabalho mecânico no material à temperatura constante, este armazena a energia elástica deformacional (ΔA) de duas maneiras: aumentando a variação da energia interna ($\Delta U > 0$) ou diminuindo a variação de entropia ($\Delta S < 0$).

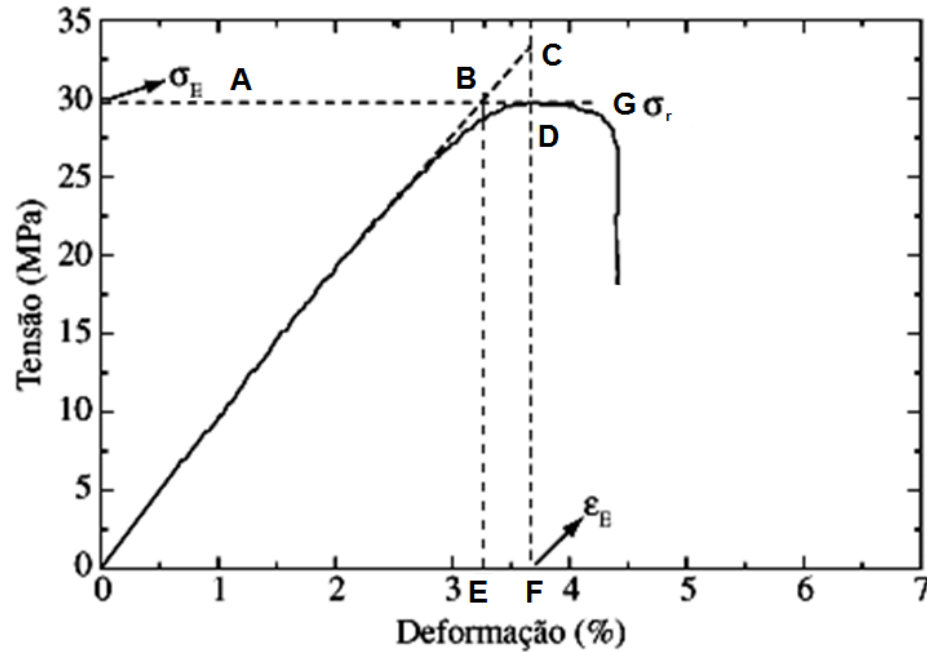


FIGURA 2. 11. Diagrama esquemático tensão (σ) em função da deformação (ϵ) de material polimérico semi-cristalino.

Assim, para pequenas deformações, na região elástica, é possível considerar-se que a deformação refere-se apenas ao distanciamento dos átomos da rede cristalina e, portanto, a variação entrópica deveria tender a zero, isto é, $\Delta A = \Delta U$. Este fenômeno, na Figura 2.11, corresponde à região entre os pontos (0,0) e B, onde $\sigma = E \epsilon$. A observação de desvios desta linearidade representa que no material ocorrem mecanismos de absorção da energia deformacional relativos à contribuição do termo entrópico ($-T\Delta S$) e distintos daqueles relativos apenas ao aumento da energia interna (ΔU).

Como $\sigma = f/\text{área}$, $dl = l_0 d\epsilon$ e sendo $dw = f dl$, pode-se calcular a variação da energia de Helmholtz por unidade de área da secção transversal na região elástica, que é dada pela equação 2.7 e representada na Figura 2.12.a. Sendo ΔA calculado em unidade de energia por área.

$$\Delta A = \int dw / \text{área} = \int f \frac{dl}{\text{área}} = \int \sigma_T \text{área} dl / \text{área} = l_0 \int_0^{\epsilon_E} \sigma_T d\epsilon \quad 2.7$$

Definindo os termos:

σ_T = tensão mecânica obtida experimentalmente;

área = área da secção transversal do corpo de prova;

l_0 = comprimento inicial do corpo de prova durante o ensaio;

ε_E = deformação no escoamento.

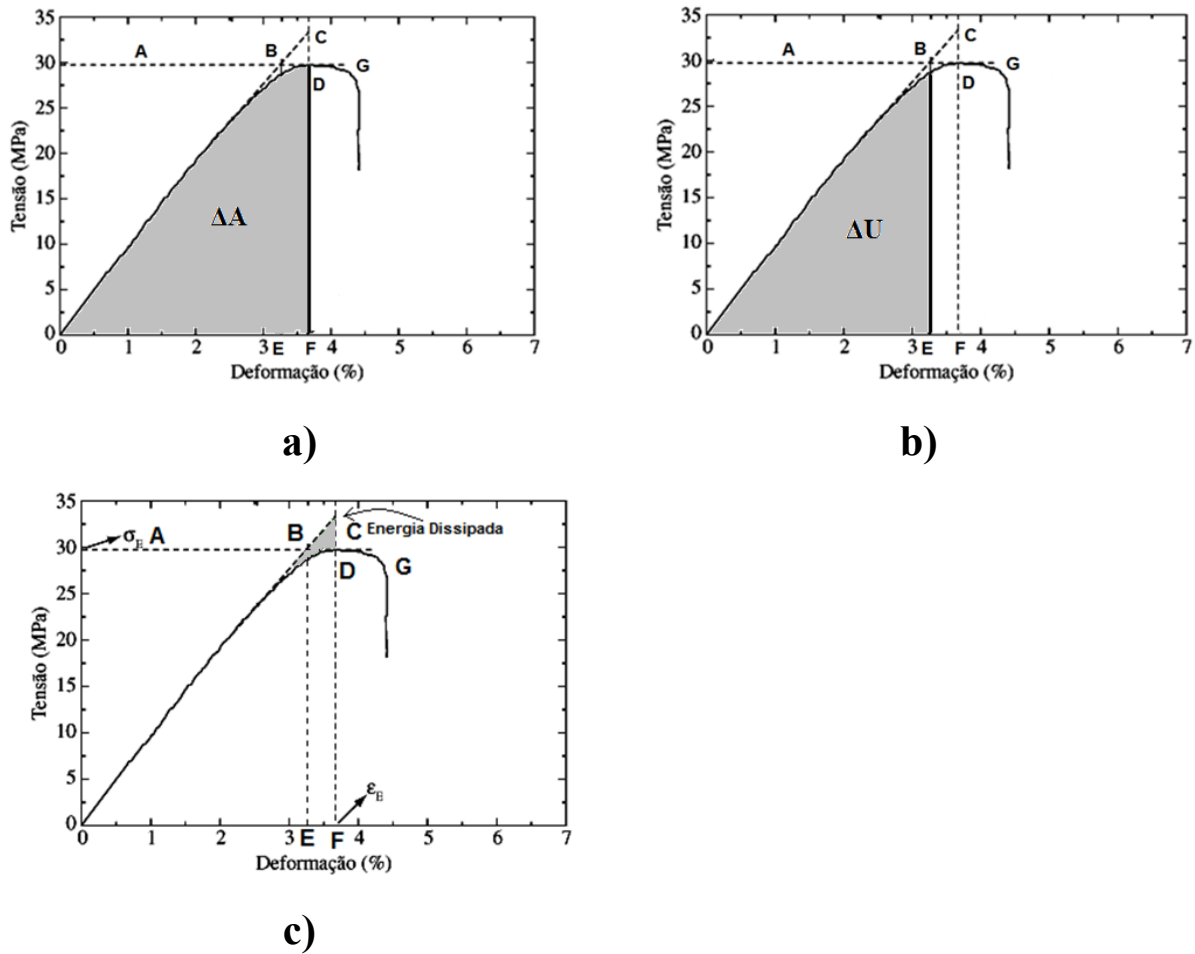


FIGURA 2. 12. Diagramas representativo das grandezas calculadas para um material semi-cristalino por meio dos ensaios de tração mecânica: a) variação da energia de Helmholtz (ΔA); b) variação da energia interna (ΔU) e c) energia dissipada.

Considerando-se a deformação do material até o limite de elasticidade, isto é, até o ponto de escoamento, se a energia deformacional

armazenada até este ponto correspondesse apenas ao aumento na energia interna do polímero, então o valor máximo de ΔU por unidade de volume seria dado pela área do triângulo representada na Figura 2.12.b e pode ser dada pela equação 2.8.

$$\Delta U = l_0 \left(\frac{\sigma_E^2}{2E} \right) \quad 2.8$$

Sabendo que $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$, a partir dos valores obtidos anteriormente de ΔA e ΔU pelas equações 2.7 e 2.8, respectivamente, pode-se obter a contribuição relativa ao armazenamento de energia conformacional devido o termo entrópico $-T\Delta S$ a partir da equação 2.9.

$$-T\Delta S = \Delta A - \Delta U = l_0 \int_0^{\epsilon_E} \sigma_T d\epsilon - l_0 \left(\frac{\sigma_E^2}{2E} \right) \quad 2.9$$

Com base na equação 2.3, considerando-se que o polímero apresente o comportamento ideal de um cristal perfeito ($\Delta S = 0$) até a deformação de escoamento (ϵ_E), na Figura 2.11, o material armazenaria uma quantidade de energia elástica $\Delta A = \Delta U$, igual ao produto de comprimento inicial do corpo de prova pela área do triângulo (0,0;C,F), ou representado no Figura 2.12.a. Como a curva típica da resposta mecânica, do material semicristalino, apresenta um desvio de linearidade, a energia dissipada na região elástica devido ao desvio deste comportamento ideal pode ser definida como um fenômeno de elasto-plasticidade, observado na Figura 2.12.c.

A dissipação de energia de uma material polimérico semi-cristalino pode ser calculado por meio do produto de l_0 pela área demonstrativa da Figura 2.12.c, que é igual à área do triângulo (0,0;C,F) subtraída da área sob a curva tensão – deformação. Assim, a equação para calcular a dissipação de energia é dada por:

$$\text{Dissipação de energia} = I_0 (E \varepsilon_E^2 / 2) - I_0 \int_0^{\varepsilon_E} \sigma d\varepsilon \quad 2.10$$

2.6.3. Análise Térmica Dinâmico-Mecânico (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânico fornece informações [38] a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma sollicitação dinâmica. Utilizando esses parâmetros, pode-se fazer uma analogia das propriedades desses materiais, como a tenacidade, resistência ao impacto, rigidez, módulo e amortecimento, temperatura de transição vítrea (T_g) e efeito de modificadores, cargas e outros aditivos.

Dependendo do tipo de material polimérico, têm-se dois tipos de respostas: a resposta em fase para materiais elásticos e a resposta fora-de-fase para materiais plásticos. Porém todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, ou seja, apresentam, quando deformados, um comportamento simultâneo característico dos materiais elásticos e plásticos. Assim, quando sollicitado a uma tensão cíclica haverá uma deformação como resposta, porém atrasada (defasada) de um ângulo δ com relação à sollicitação. Este atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica. Desta maneira, tem-se que para uma tensão cíclica, onde uma amostra é forçada a deforma-se:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad 2.11$$

Onde $\varepsilon(t)$ é a deformação a um dado tempo, ε_0 é a deformação na amplitude máxima, ω é a frequência de oscilação e t é o tempo. Como resposta a esta sollicitação, a amostra responde com uma tensão também cíclica:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad 2.12$$

Onde $\sigma(t)$ é a tensão a um dado tempo, σ_0 é a tensão máxima e δ é o ângulo de fase ou defasagem. Estendendo a equação acima, temos que:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)] \quad 2.13$$

A tensão pode então ser considerada composta por duas componentes, nas quais uma é em fase com a deformação:

$$\sigma' = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) \quad 2.14$$

e outra fora de fase:

$$\sigma'' = \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad 2.15$$

Partindo das equações 2.13 e 2.14, pôde-se calcular um módulo de elasticidade para cada caso.

$$E' = \frac{\text{amplitude da tensão}}{\text{amplitude da deformação}} = \sigma / \varepsilon \quad 2.16$$

Assim, pode-se calcular o módulo de cada fase:

- Em fase com a deformação (E'), que mede a quantidade de deformação induzida por uma dada força aplicada ciclicamente, com uma certa frequência:

$$E' = \sigma' / \varepsilon' = \sigma_0 / \varepsilon \cos(\delta) \quad 2.17$$

- Em fora de fase com a deformação (E''), que é proporcional à quantidade de energia dissipada pelo material em cada ciclo:

$$E'' = \sigma'' / \varepsilon'' = \sigma_0 / \varepsilon \sin(\delta) \quad 2.18$$

O amortecimento mecânico ou tangente de perda $\tan \delta$ é definida como a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (energia dissipada com calor) e a energia potencial máxima estocada por ciclo (energia armazenada elástica), ou seja:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \text{ para tração e flexão} \quad 2.19$$

CAPÍTULO 3

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento de um nanocompósito de PP e argila organofílica a partir da intercalação no estado fundido na presença de um agente compatibilizante (PP-g-AM). Os nanocompósitos preparados serão estudados numa faixa de concentração entre 0 a 7,5% m/m para a argila organofílica.

3.2. Objetivos Específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- a) A caracterização morfológica utilizando DRX, FTIR, MEV/FEG e MET;
- b) A avaliação das propriedades térmicas, térmica dinâmico-mecânico, mecânico sob tensão e de transporte de vapor d'água e gás O₂.

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O PP utilizado neste trabalho foi o PP H501C, cedido pela BRASKEM. Este material é um homopolímero de baixo índice de fluidez especialmente desenhado para aplicações que necessitam de elevadíssima rigidez com boa processabilidade. Suas principais propriedades físico-químicas estão representadas na Tabela 4.1, segundo o fabricante.

TABELA 4. 1. Propriedades gerais do PP H501C

Propriedades	Condições / Norma ASTM	Valor
Propriedades Mecânicas		
Módulo de Flexão	- / D-790	2,08 GPa
Resistência a Tração no Escoamento	- / D-638	38 MPa
Alongamento no Escoamento	- / D-638	9%
Dureza Rockwell	- / D-638	93 MPa
Resistência a Impacto IZOD	23 °C / D-256-A -20 °C / D-256-A	31 J/m -
Propriedades Térmicas		
HDT	1820 kPa / D-648 455 kPa / D-648	62 °C 110 °C
Ponto de amolecimento Vicat	1 kg / D-1525	160 °C
Propriedades Reológicas		
Índice de Fluidez	230 °C; 2.16kg/ D-1238-L	3,5 g/10min
Outras Propriedades		
Densidade	-	0,905 g/cm ³
Forma física	-	grânulos

Ficha técnica da BRASKEM

Foi utilizado como compatibilizante na preparação dos nanocompósitos PP funcionalizado com anidrido maleico o PP-g-AM de codinome Orevac[®] CA 100 da empresa ARKEMA. Algumas de suas propriedades estão representadas na Tabela 4.2, de acordo com o fabricante.

TABELA 4. 2. Propriedades do PP-g-AM Orevac[®] CA 100

Propriedades	Condições / Norma ASTM	Valor
Propriedades Mecânicas		
Módulo de Flexão	- / D-790	880 MPa
Resistência a Tração no Escoamento	- / D-638	22 MPa
Alongamento no Escoamento	- / D-638	12%
Teor de anidrido maleico	- / FTIR	Alto
Propriedades Térmicas		
Ponto de fusão	- / DSC	167 °C
Ponto de amolecimento Vicat	- / D-1525-82	147 °C
Propriedades Reológicas		
Índice de Fluidez	230 °C; 2.16kg/ D-1238	150-200 g/10min
	190 °C; 320g/ D-1238	10 g/10min

Ficha técnica da ARKEMA

A argila organofílica utilizada foi a montmorilonita comercial chamada Cloisite[®] 20A fornecida pela empresa americana Southern Clay Company. Ela consiste de uma argila natural modificada com um sal de amônio quaternário formado por dois grupos metila e duas cadeias carbônicas dihidrogenadas (HT) cuja estrutura química é composta: ~65% C₁₈H₃₇; ~30% C₁₆H₃₃; ~5% C₁₄H₂₉. De acordo com o fornecedor as propriedades da argila organofílica estão mostradas na Tabela 4.3 e a estrutura do modificador orgânico da argila está representada na Figura 4.1.

TABELA 4. 3. Propriedades da argila Cloisite ® 20A.

Propriedade	Valor
Capacidade de troca do cátion	95 meq/100g
Taxa de umidade inferior	2%
Perda de massa na queima	~ 38%
Densidade	1,77 g/cm ³

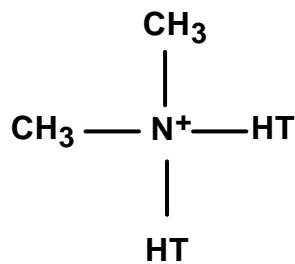


FIGURA 4. 1 - Estrutura do modificador orgânico da argila Cloisite ® 20A.

4.2 Preparação dos nanocompósitos

Para a preparação dos nanocompósitos todos os materiais necessários foram utilizados com um tratamento prévio. O PP e a argila organofílica foram colocados na estufa a 80°C por 24 horas e o PP-g-AM colocado num sistema a vácuo sem temperatura. Desta maneira foi feita a preparação da mistura de PP/PP-g-AM/argila organofílica em duas etapas a fim de se obter as 4 amostras de nanocompósitos com diferentes concentrações de acordo com a Tabela 4.4. Essas amostras foram obtidas utilizando uma relação constante de 1:3 entre argila organofílica/agente de compatibilização (PP-g-AM).

TABELA 4. 4. Composição das amostras preparadas.

Nome da amostra	Quantidade de argila (%)	Quantidade do concentrado (g)	Quantidade de PP (g)	Quantidade de PP-g-AM (%)
PP	0	0	200	0
Nano 1,5%	1.5	12	188	4.5
Nano 2,5%	2.5	20	180	7.5
Nano 5,0%	5	40	160	15
Nano 7,5%	7.5	60	140	22.5

A primeira etapa consistiu de uma mistura de PP-g-AM e argila organofílica, utilizando-se um misturador com alta taxa de cisalhamento ($w = 3500$ rpm) que produziu um concentrado com 25% de argila organofílica.

A segunda etapa consistiu na moagem crionêgica do concentrado utilizando um moinho modelo IKA Werke M20 da marca Merse e em seguida a diluição do concentrado na matriz de PP, para a obtenção dos nanocompósitos via intercalação no estado fundido, como exposto na Tabela 4.4, fazendo uso de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional modelo MT19TC-25:1 da marca B & P Process Equipment and Systems, com diâmetro de 19 mm, $L/D = 25$ e com 5 zonas de aquecimento, conforme está mostrado na Figura 4.2. A extrusora foi operada de modo que a velocidade de alimentação total (PP + concentrado) fosse de 1-2 kg/h, utilizando rotação da rosca de 150 rpm. O perfil de temperatura (dividido por zonas) utilizada está representado na Tabela 4.5.

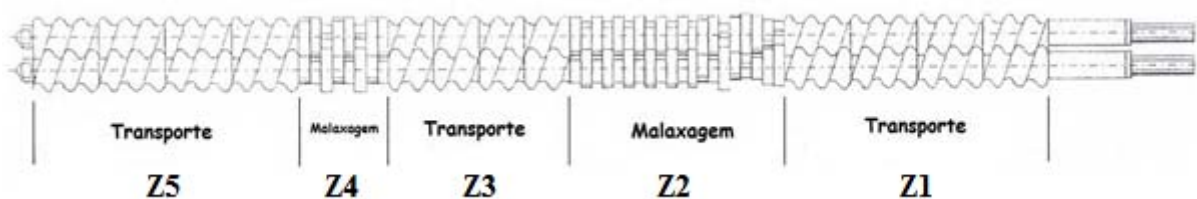


FIGURA 4. 2 – Ilustração esquemática das rosca utilizada na extrusão dos nanocompósitos.

TABELA 4. 5. Perfil de temperatura usada neste trabalho

Perfil de temperatura	$Z_1 = 187^\circ\text{C}$
	$Z_2 = 200^\circ\text{C}$
	$Z_3, Z_4 \text{ e } Z_5 = 210^\circ\text{C}$

Após a finalização da etapa de preparação das misturas, as mesmas foram submetidas à etapa de termoprensagem para a obtenção de amostras na forma de filmes e placas para a utilização nos ensaios mecânico de tração, DMTA, DSC, MEV/FEG, MET, DRX e permeação ao vapor de água e O_2 .

4.3 Preparação das amostras

As amostras foram confeccionadas em duas maneiras: filmes e placas. Os filmes e as placas foram preparados sob fusão em uma termoprensa, cujas placas e arranjo dos sistemas de aquecimento e resfriamento foram montados pelo Grupo de Processamento e Propriedades de Polímeros, conforme pode ser visualizado na Figura 4.3. O aquecimento foi feito por um sistema de resistências em paralelo no interior das placas, inspecionado por um controlador eletrônico de temperatura e seguido por um termopar Cromel-Alumel [40]. A temperatura utilizada para a preparação das amostras foi de aproximadamente 180°C utilizando uma pressão de 204 atm (3000 psi). Após o sistema atingir a temperatura necessária, as amostras foram colocadas na prensa sem pressão por 3 minutos. Entre a aplicação de uma pressão e outra foi utilizada uma etapa de alívio da pressão. Após este tempo aplicou-se uma pré-pressão por mais 2 minutos. Esta pré-prensagem teve como objetivo evitar a formação de bolhas nos filmes e nas placas. Em seguida, aplicou-se uma pressão efetiva e desligou-se o sistema de aquecimento mantendo-se a pressão até o final do resfriamento, ou seja, até atingir a temperatura ambiente. Os filmes obtidos apresentaram-se numa faixa de 40-60 μm .

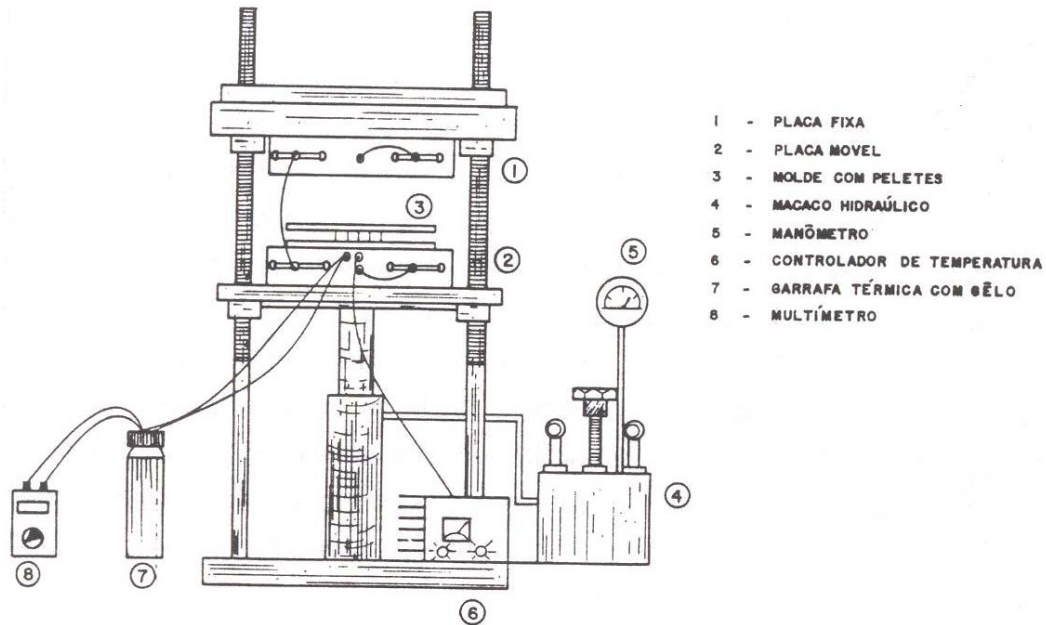


FIGURA 4. 3. Esquema de funcionamento da termoprensa utilizada na confecção das amostras de nanocompósitos.

Para os ensaios mecânicos de tração, DMTA, MEV/FEG e MET foram preparados corpos de prova na forma de placas prensadas, nas mesmas condições descritas anteriormente. O molde metálico utilizado tinha 1,54 mm de espessura, 13,1 cm de comprimento e 10,5 cm de largura.

Enquanto que para os ensaios de DRX, os corpos de prova foram preparados na forma de discos prensados com aproximadamente 1,55 mm de espessura, nas mesmas condições anteriores. Para isto foi utilizado também, um molde metálico colocado entre as folhas de poliimida, com 1,9 cm de diâmetro.

4.4 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para determinar a separação basal da argila organofílica no material (PP/PP-g-AM/argila

organofílica) a fim de identificar o tipo de estrutura formada nos diferentes nanocompósitos e sua cristalização.

As análises de DRX foram feitas duas vezes. A primeira análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar, utilizando amostras em forma de discos prensados, como descrito no item 4.3. O equipamento utilizado foi da marca RIGAKU, modelo Geigerflex equipado com tubo de alvo de cobre, operando a uma tensão de 40 kV e uma corrente de 25 mA. As amostras foram submetidas a uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $1,54056\text{\AA}$, aplicando uma varredura a 2θ na faixa de 2-10 graus

A segunda análise foi realizada no LIEC, do Departamento de Química da UFSCar, utilizando amostras em forma de placas, com 1,5 cm de comprimento, 0,5 cm de largura e 1,55 mm de espessura. O equipamento utilizado foi da marca Rigaku, modelo DMax 2500 PC equipado com tubo de alvo de cobre. As amostras também foram submetidas a uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $1,54056\text{\AA}$, aplicando uma varredura a 2θ na faixa de 5-30 graus.

4.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada com o objetivo de identificar e avaliar as interações entre a matriz polimérica (PP) e o compatibilizante (PP-g-AM).

Foram feitos filmes termoprensados de todas as amostras, como descrito no item 4.3, com espessura de 40-60 μm . Em seguida, os filmes de cada amostra foram colocados na estufa com aproximadamente 120°C e/ou num dessecador ligado a bomba a vácuo, ambos por mais de 24 horas. Os filmes foram fixados em suportes específicos para filmes para a utilização de análise de

infravermelho, em equipamento Bomem Hartmann & Braun/MB Modelo 102. Obteve-se a linha de base (dito “background”) com 32 varreduras e 2 cm^{-1} de resolução na faixa de comprimento de onda de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Os espectros das amostras foram obtidos nas mesmas condições de varredura da linha de base.

4.6. Quantificação do teor de anidrido maleico no PP-g-AM comercial

A quantificação do teor de anidrido maleico (AM) do PP-g-AM comercial foi realizada pela bolsista de apoio técnico da CNPq Paula Silva Martins.

Na tentativa de obter a curva de calibração para a quantificação do teor de AM na matriz polimérica do PP, foram feitos alguns filmes misturando o AM ao polímero. Observou-se que o AM não era suficientemente estável para a obtenção da curva e optou-se por fazer os filmes com dodecil anidrido succínico (DSA), utilizando-se fatores de conversão para que fosse possível quantificar o teor de AM na amostra do PP-g-AM comercial. Esse fator de conversão está relacionado com a quantidade de mols presente em cada composto, ou seja, DSA e AM. Desta maneira o fator de conversão é dado pela equação abaixo:

$$\% AM = \% DSA .0,368 \quad 4.1$$

Vários experimentos foram realizadas até se chegar à metodologia adequada para confecção dos filmes de PP + DSA. De todos os métodos testados, o mais adequado está descrito abaixo.

Pesou-se a porcentagem desejada de DSA, e em seguida um grama de PP finamente triturado. Notou-se que foi preciso peneirar o PP para se obter uma porção bem triturada, o que é fundamental para a homogeneidade do filme.

Em seguida misturou-se bem o PP com o DSA. A prensagem foi realizada numa termoprensa a 180°C, da mesma maneira como descrito no item 4.3.

Foram realizadas análises utilizando filmes de PP com porcentagens crescentes de DSA: 0,1%; 0,3%; 0,5%; 0,7% e 1,0% e também da amostra de PP-g-AM comercial. Cada filme foi dividido em 4 partes iguais e neles foram realizados análises de FTIR, no caso das amostras de PP+DSA, foram armazenados sob vácuo para uma maior estabilização do DSA.

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV/FEG)

A análise de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foi realizada a fim de diferenciar os tipos de estruturas formada nas amostras nanocompósitos.

As amostras foram termoprensadas, descritas no item 4.3, de 1,5 cm de comprimento, 1,54 mm de espessura e 0,5 cm de largura. A análise de MEV/FEG foi realizada no LIEC, no Departamento de Química da UFSCar, utilizando o microscópio eletrônico de modelo Zeiss-Supra 35. A análise foi realizada na superfície e na superfície de fratura de cada amostra. As superfícies de fratura foram geradas através da imersão dos materiais em nitrogênio líquido por quinze minutos e a fratura foi imediatamente realizada após a remoção. Tanto a superfície quanto a superfície de fratura foram recobertas com nitrato de prata para viabilizar a observação no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução.

4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de MET foi realizada a fim de visualizar a dispersão das camadas de argila organofílica e seu tamanho analisando as amostras de nanocompósitos de diversas concentrações.

As amostras foram fatiadas em espessura nominal de 50 nm em ultramicrotomo Leica Ultracut na temperatura de -45°C , utilizando-se faca de diamante DIATOME. As amostras cortadas permaneceram em flutuação em solução de DMSO/água (70/30 % volume) e posteriormente foram coletadas em grades de cobre de 400 mesh. Após a secagem, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS modelo CM120 a uma voltagem de aceleração de 120 kV.

4.9. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi realizada a fim de conhecer a energia envolvida nos eventos térmicos provocadas pela análise, às temperaturas de fusão cristalina (T_f) e o grau de cristalinidade.

Para a execução desta análise foi utilizado 5 a 7 mg de cada amostra de nanocompósito preparados em forma de filmes utilizando um suporte de amostra de alumínio tampado. A análise foi realizada pela equipe do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) de São Carlos. As análises de DSC foram realizadas em um calorímetro modelo 200 PC Phox da Netzsch e foram empregadas as seguintes condições: aquecimento de 25°C a 180°C com taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), a uma vazão de 70 mL/min.

A porcentagem de cristalinidade (% crist) das amostras foi calculado a partir dos resultados de entalpia de fusão (ΔH_f) de cada amostra. Foi utilizado dois valores teóricos distintos de entalpia de fusão para o PP 100%

cristalino ($\Delta H_f^{PP\ 100\%}$) de $\Delta H_f^{PP\ 100\%} = 240\text{ J/g}$ [41] e $\Delta H_f^{PP\ 100\%} = 207\text{ J/g}$ [42] como referência. Os valores de % crist foram calculados a partir da equação 4.1, onde X_{PP} é a fração mássica do PP nas amostras preparadas, $\Delta H_{f\ end}^{experim}$ é a entalpia de fusão experimental endotérmica e $\Delta H_{f\ exo}^{experim}$ é a entalpia de fusão experimental exotérmico que corresponde (se houver) a cristalização da amostra durante a varredura térmica de aquecimento.

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Delta H_{f\ end}^{experim} - \Delta H_{f\ exo}^{experim}}{X_{PP} \cdot \Delta H_f^{PP\ 100\%}} \quad 4.2$$

4.10. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com o intuito de conhecer o perfil de decomposição térmica dos nanocompósitos, permitindo avaliar a estabilidade térmica desses materiais.

Para a realização desta análise foi utilizado 10 a 15 mg de cada amostra dos nanocompósitos preparados em formato de filme utilizando um suporte de amostra de platina. A análise foi realizada pela equipe do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) de São Carlos utilizando um módulo termogravimétrico TA Q500 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 30°C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com vazão de gás de 100 mL/min.

4.11. Propriedades mecânicas

Os ensaios de tração mecânica foram realizados com o objetivo de avaliar a melhora das propriedades mecânicas de todos os nanocompósitos

obtidos, uma vez que a estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico.

Para a realização dos ensaios mecânicos de tração foram feitos corpos de prova, segundo norma ASTM D638 [43] (forma de gravatinhas) com espessura em média de 1,40 mm. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios universal, marca INSTRON modelo 5569, com temperatura de 25°C, com célula de carga de 5 kN e velocidade de deformação de 5 mm/min. Os testes foram ensaiados em 4 corpos de prova por amostra.

4.12. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Os ensaios térmicos dinâmico-mecânico foram realizados a fim de caracterizar os nanocompósitos através da detecção dos processos de relaxação.

Para a realização dos ensaios térmicos dinâmico-mecânico foram ensaiados corpos de provas em forma de fitas de 7 mm de largura com comprimento útil de 30 mm e aproximadamente 1,5 mm de espessura. A análise foi realizada no equipamento localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) na UFSCar, de nome Dynamic Molecular Thermal Analyser da marca Thermal Sciences. A frequência utilizada foi de 1 Hz, a faixa de temperatura foi de -50°C a 140°C numa taxa de aquecimento de 2°C/min, utilizou-se um torque de 25 cN.m, modo de flexão que foi estabelecido em três pontos das amostras (extremidade e centro).

4.13. Análises de Transporte ou de Barreira

Os ensaios de transporte (ou barreira) foram realizados com o objetivo de estudar a morfologia da matriz polimérica dos nanocompósitos. O método de transporte empregado foi o de permeação.

No método de permeação existem dois procedimentos básicos para as medidas de transporte [44]: o método da célula de partição (usado para gases); e o método da célula de pesagem (usado para vapores de penetrantes a partir do estado líquido). No presente trabalho, empregaram-se ambos os métodos, utilizando como gás o oxigênio (O_2) para o método de partição; e para o método de pesagem usou-se o vapor d'água.

4.13.1. Permeação ao vapor d'água

Para a análise de permeação ao vapor d'água, foi necessário fazer filmes termoprensados de todas as amostras, inclusive a de PP extrudado, como descrito no item 4.3. Os filmes foram recortados em forma de círculos com diâmetros de 2,0 cm cada e espessura variando de 40-70 μm e foram feitas em média 4 e/ou 5 réplicas de cada filme.

O sistema de permeação ao vapor d'água funciona da seguinte maneira: o filme polimérico é selado no topo de um copo, denominado Copo de Payne, e o esquema está apresentado na Figura 4.4.

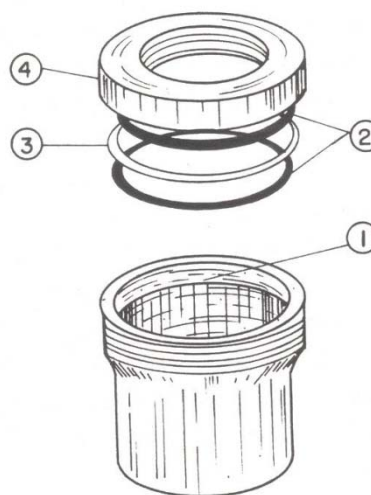


FIGURA 4. 4. Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor d'água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo.

Nesse copo de Payne é colocada água destilada, o filme polimérico e na ordem um anel de borracha, um anel de metal e um anel de borracha. O copo, após montado, é colocado em uma câmara selada, chamada de câmara isopiéstica (umidade relativa constante), tendo em seu interior um agente dessecante, no caso o óxido de fósforo (pentóxido) que gera uma gradiente de pressão, permitindo a permeação ao vapor d'água através do filme polimérico. Os copos são pesados inicialmente a cada 2 horas e posteriormente a cada 12 ou 24 horas e assim a quantidade de água ou variação da massa perdida (Δm) que passa pelo filme é diretamente proporcional a perda de água que flui através do filme e é determinada pela pesagem do sistema. A Figura 4.5, de forma ilustrativa, mostra as duas etapas da análise, ou seja, o estado de transição e o estado estacionário. O estado de transição é definido como sendo aquele em que a variação de massa perdida ainda não atingiu um comportamento constante. E o estado estacionário é definido como o tempo necessário para que o sistema atinja uma constância, ou seja, o fluxo de permeante (equação 4.3) através do material é constante.

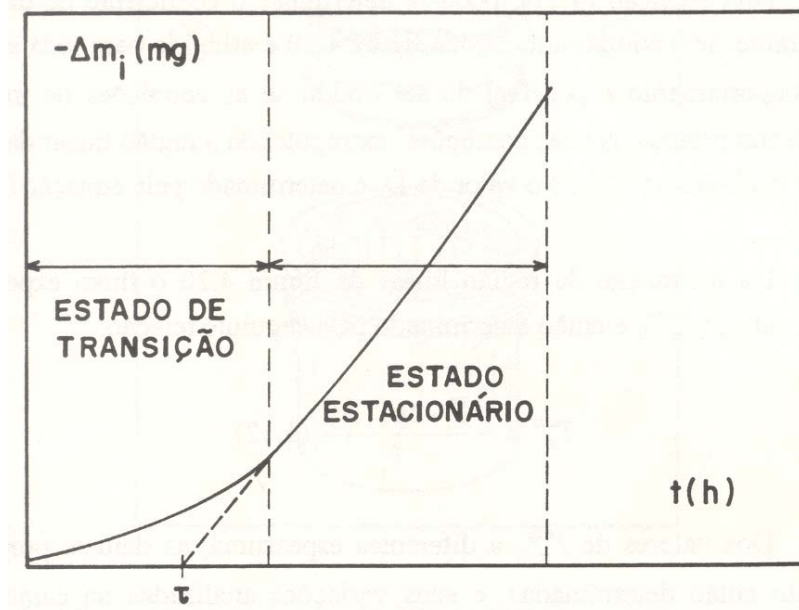


FIGURA 4. 5. Representação teórica da variação da massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para uma amostra qualquer [40].

A Figura 4.6 mostra um gráfico representativo de como se obter o valor de $\Delta m/\Delta t$. Observa-se que é traçado uma linha nos pontos onde se encontra a fase estacionária e dela obtêm-se o valor do coeficiente angular ($\Delta m/\Delta t$).

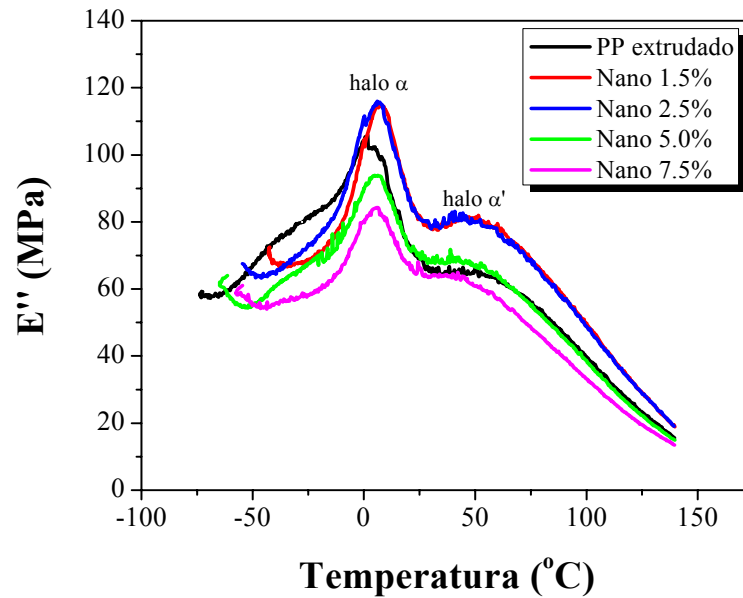


FIGURA 4. 6. Representação gráfica de como se obter o valor de $\Delta m/\Delta t$ através da análise de permeação ao vapor d'água para as amostras obtidas.

Através do fluxo (J) determinado pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta e com uso da 1ª Lei de Fick, que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, pode-se determinar o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (P_H):

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right) \cdot \frac{1}{A} = J \quad 4.3$$

Onde Δm é a massa perdida, Δt é a variação do tempo, A é a área da matriz polimérica, transversal à permeação e J é o fluxo.

Partindo da primeira Lei de Fick e da teoria do estado estacionário [44] obteve-se a relação do fluxo (J) com a permeabilidade, dada na equação 4.4.

$$J = P_H \cdot \frac{\Delta P_V(T)}{L} \quad 4.4$$

Onde novamente o J é o fluxo, o P_H é a permeabilidade do material em relação ao vapor d'água, $\Delta P_V(T)$ é a diferença de pressão de vapor em uma dada temperatura e L é a espessura da amostra. Para obter uma unidade expressa em cm^2/s foi necessário, utilizando a equação dos gases ideais, corrigi o termo ΔP_V por $\Delta P_V/RT$. Assim, a equação 4.4 é expressa pela equação 4.5, onde T é $22,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e ΔP_V é 19,8 mmHg e R é $62,32 \times 10^3 \text{ mmHg cm}^3/\text{K mol}$.

$$J = P_H \cdot \frac{\Delta P_V(T)}{RTL} \quad 4.5$$

4.13.2. Permeação do gás O_2

As medidas de permeabilidade foram realizadas em um equipamento comercial OX-TRAN modelo 2/21 da Mocon. Para a realização das análises de permeação do gás O_2 , foi necessário fazer filmes termoprensados de todas as amostras, inclusive a de PP extrudado, como descrito no item 4.3. As espessuras das amostras variaram de 60-130 μm e foram feitas 2 réplicas de cada uma. Foi indispensável o uso de uma máscara de alumínio com área de permeação de 5 cm^2 .

O princípio de funcionamento do equipamento é baseado no método de partição, onde uma pressão de gás constante é aplicada de um lado da membrana e o gás permeante difunde em direção do outro lado, onde a câmara inicialmente foi evacuada. A variação da pressão (ΔP) é medida em um

transdutor de pressão como função do tempo (Δt) e o valor da permeabilidade é dado automaticamente pela unidade $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ e assim convertido em $0,1 \text{ cm}^2 / \text{s}$. As condições de uso, de acordo com a norma ASTM D3985 [45], foram: temperatura constante de 23°C , pressão barométrica constante de $691,33 \text{ mmHg}$, o fator de correção é igual a $0,99$, o modo utilizado no sistema foi contínuo com ciclos de 30 min , o condicionamento das células foram de 2 h e o gás de arraste usado foi uma mistura de N_2/H_2 . A Figura 4.7 está à representação esquemática do sistema de permeabilidade ao gás O_2 .

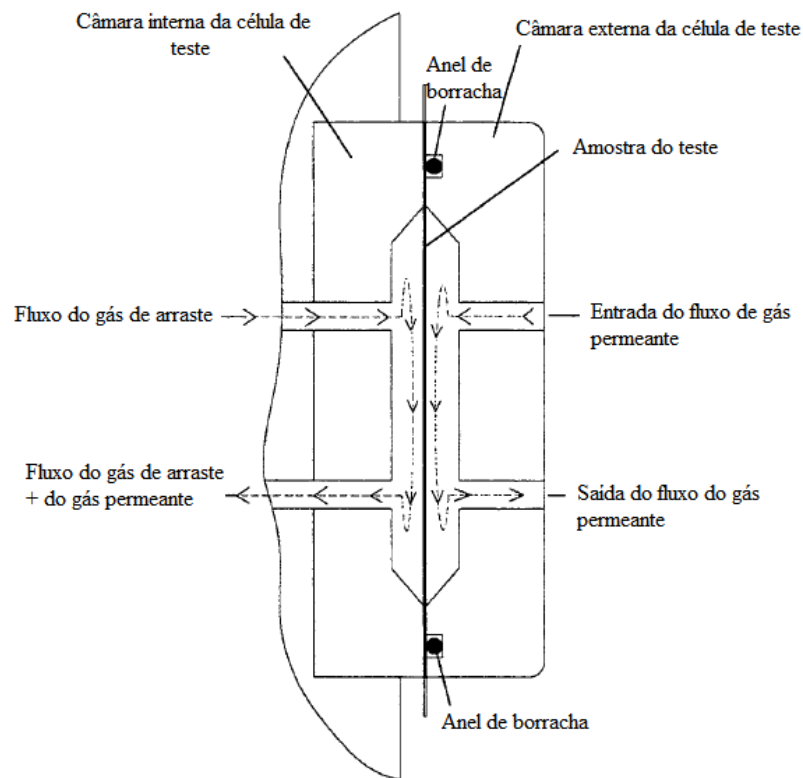


FIGURA 4. 7. Ilustração do funcionamento do equipamento OX-TRAN.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 5.1 apresenta os padrões de DRX da argila organofílica com 2θ variando na região entre 2 a 10° .

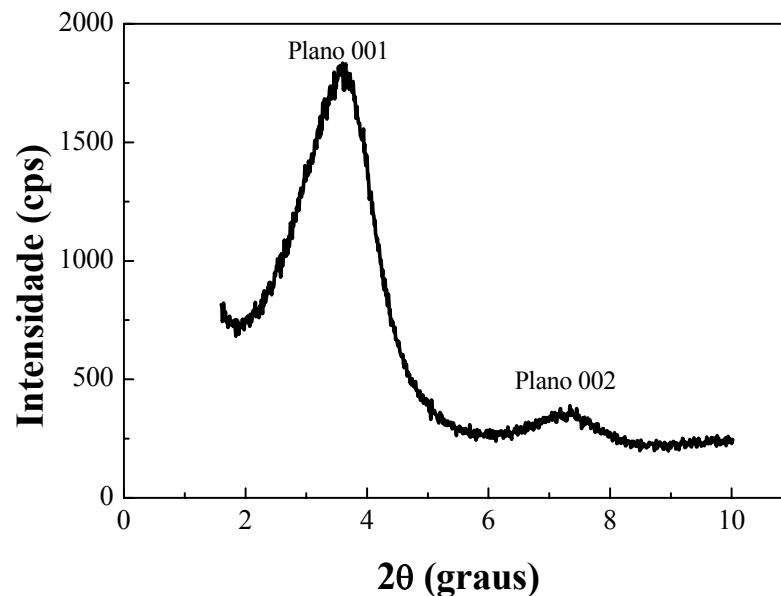


FIGURA 5. 1. Padrão de difração de raios-X da argila organofílica.

De acordo com o difratograma mostrado na Figura 5.1 observa-se um pico de difração com intensidade máxima em 2θ em torno de $3,57^\circ$, o qual está relacionado ao plano difratográfico 001 (d_{001}) da argila organofílica com distância basal de $d_{001}=2,47$ nm. Há outro pico em menor intensidade em torno de $7,28^\circ$, relacionado ao plano difratográfico 002 (d_{002}) no qual a distância basal é de $d_{002}=1,21$ nm. A importância de se analisar esses dois picos se deve ao fato

de compará-los aos picos referentes das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica.

A Figura 5.2 apresenta os padrões de DRX para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em suas diversas concentrações com 2θ na região entre 2 a 10° , em comparação com a amostra da argila organofílica.

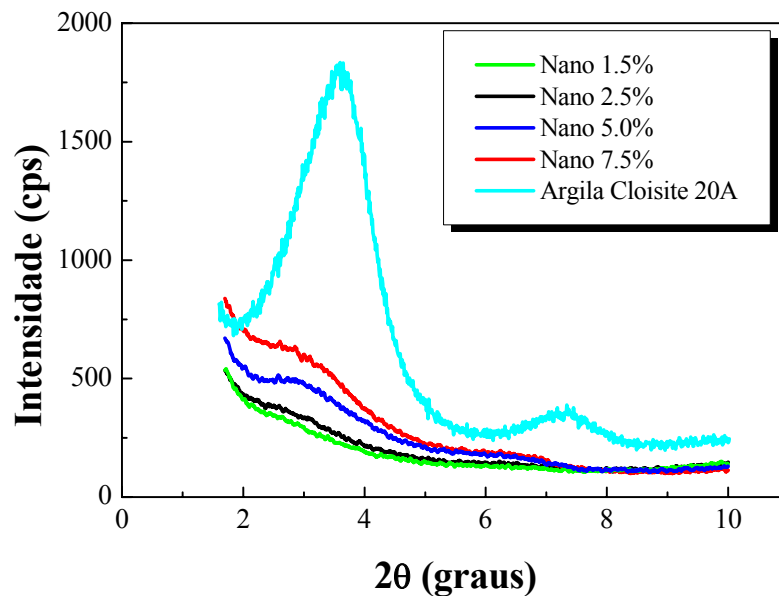


FIGURA 5. 2. Padrões de DRX para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em suas diversas concentrações e para a amostra da argila organofílica.

Com os padrões de DRX, exposta na Figura 5.2, pode-se observar que para todas as concentrações de PP/PP-g-AM/argila organofílica o pico principal em $2\theta=3,57^\circ$ para a argila organofílica aparece em $2\theta = 2,90^\circ$ para as demais amostras, ou seja, houve um ligeiro desvio para valores menores em 2θ comparado com os picos da argila organofílica. Analisando a distância basal das amostras e comparando com a distância basal da argila organofílica, observa-se um aumento em relação à argila organofílica, ou seja, para as amostras obteve-se $d_{\text{amostras}} = 3,04 \text{ nm}$ e para a argila organofílica $d_{\text{argila}} = 2,47 \text{ nm}$. Nota-se também

que para as concentrações de PP/PP-g-AM/argila organofílica correspondente a 5,0% e 7,5% de argila organofílica houve uma acentuada diminuição de suas intensidades e para as concentrações de 1,5% e 2,5% de argila organofílica os picos praticamente desaparecem. Essa diminuição da intensidade do pico principal da argila organofílica em relação às amostras sugere uma desorganização das lamelas. A partir desses dois resultados pode-se concluir que as estruturas das amostras de nanocompósitos estão possivelmente intercaladas e/ou esfoliadas.

Os padrões de DRX apresentada na Figura 5.3 foram obtidas aplicando uma varredura em 2θ na faixa de $10-30^\circ$. Essa faixa de 2θ foi utilizada com o intuito de analisar a cristalinidade do material.

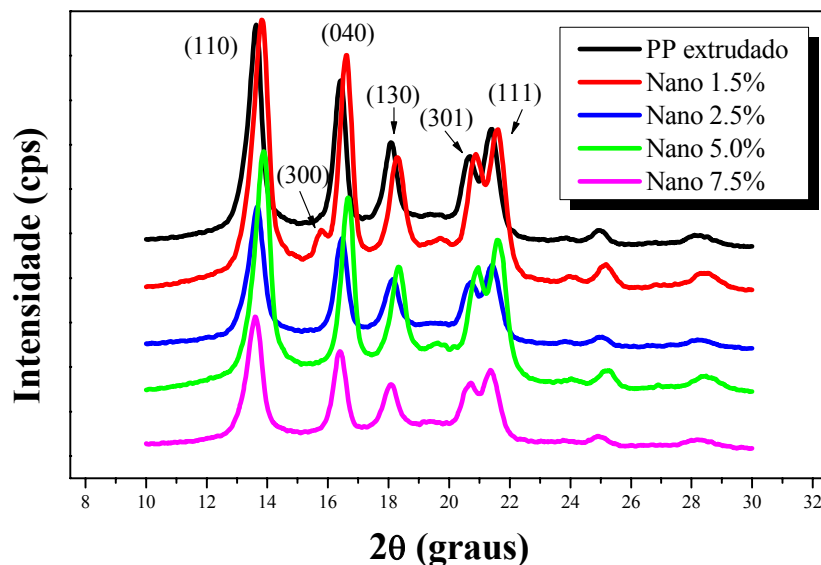


FIGURA 5. 3. Padrões de DRX para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.

A partir da Figura 5.3 foi possível calcular a porcentagem de cristalinidade de cada amostra dos nanocompósitos, conforme descrito anteriormente no item 2.6.1 do capítulo 2. A Tabela 5.1 apresenta os valores da

porcentagem de cristalinidade encontrados para cada amostra dos nanocompósitos. Observa-se que há um ligeiro aumento da porcentagem de cristalinidade em relação ao do PP extrudado, principalmente para a amostra de Nano 1,5% de argila organofílica. Em geral, os polímeros, quando se é atingida a temperatura de fusão e em seguida há um resfriamento, possivelmente há um aumento do número de cristalitos presente na amostra que se formam sobre uma superfície sólida, agindo como agente nucleante. No caso das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica preparadas neste trabalho, o aumento na ordem de 4% da cristalinidade pode ser um indicativo de que a argila organofílica estaria agindo como um agente de nucleação. Esta hipótese será rediscutida nas análises de DSC e TGA.

TABELA 5. 1. Porcentagem de cristalinidade das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica e do PP extrudado.

Amostra	Porcentagem de cristalinidade
PP extrudado	38,3
Nano 1,5%	42,6
Nano 2,5%	40,7
Nano 5,0%	41,2
Nano 7,5%	39,2

Na Figura 5.3, podemos observar também que o difratograma apresentou reflexões para todas as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica nos planos (110), (040), (130) e (111) correspondentes a forma α a $2\theta = 13,58^\circ$, $16,50^\circ$, $18,34^\circ$ e $21,51^\circ$ respectivamente. A reflexão no plano (301) corresponde a forma β em $2\theta = 20,76^\circ$ também para todas as amostras. Os valores encontrados foram muito próximos dos picos relatados na literatura [46,47]. De maneira surpreendente, para a amostra de 1,5% de argila organofílica é observado a presença de um ombro em 2θ em torno de $15,78^\circ$ referente ao plano

(300). A presença desse ombro sugere a formação da forma β [47, 48]. Como descrito anteriormente no capítulo 2, a forma α é comumente encontrada sob condições convencionais (a partir do estado fundido) de cristalização e a forma β pode ser encontrada sob condições específicas, como por exemplo, elevadas taxas de resfriamento, cisalhamento ou presença de agentes β -nucleantes [49].

SHANGGUAN et al., [47] processaram de três maneiras diferentes o PP isotático (iPP) e analisaram sua cristalinidade por DRX e DSC. Em apenas um dos processamentos o autor observou a presença de um pico em $2\theta = 16^\circ$ e atribui este pico a cristais na forma β . O processamento utilizado nessa amostra foi a fusão do iPP, em seguida a obtenção do filme e o seu resfriamento, sempre com pressão, ou seja, o mesmo processamento usado para as amostras de nanocompósitos feitas nesse trabalho.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV/FEG)

As micrografias apresentadas nessa seção são representativas das microestruturas observadas na superfície e na superfície da fratura para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica preparadas.

A morfologia gerada pelas micrografias do MEV/FEG são bifásicas do tipo fase dispersa/matriz, onde observa-se uma fase contínua e outra fase dispersa na forma de bastonetes ou aglomerados. As partículas dispersas foram atribuídas à fase da argila organofílica agregada ao polímero.

De acordo com as micrografias de MEV/FEG apresentadas a seguir, pôde-se notar, a partir da Figura 5.4a e 5.4b, que a amostra de 1,5% de argila organofílica apresentou, para ambas as análises das superfícies, diversos bastonetes com espessura em média de 59,9 nm e encontrou-se a fase argila bem dispersa na fase contínua. A amostra de 2,5% de argila organofílica (Figura 5.4c

e 5.4d) não apresentou uma boa dispersão da argila no polímero, na qual observou-se vários bastonetes misturados com aglomerados.

Observando a Figura 5.5a), pode-se notar que a amostra de 5,0% de argila apresentou a formação de mais agregados com dimensões micrométricas e com pouca dispersão da argila no polímero. Contudo a amostra de 7,5% de argila organofílica, mostrada na Figura 5.5b e 5.5c, apresentou a formação de placas de aglomeração de argila.

A afirmação de que houve a formação de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados só será comprovada por meio das análises de MET.

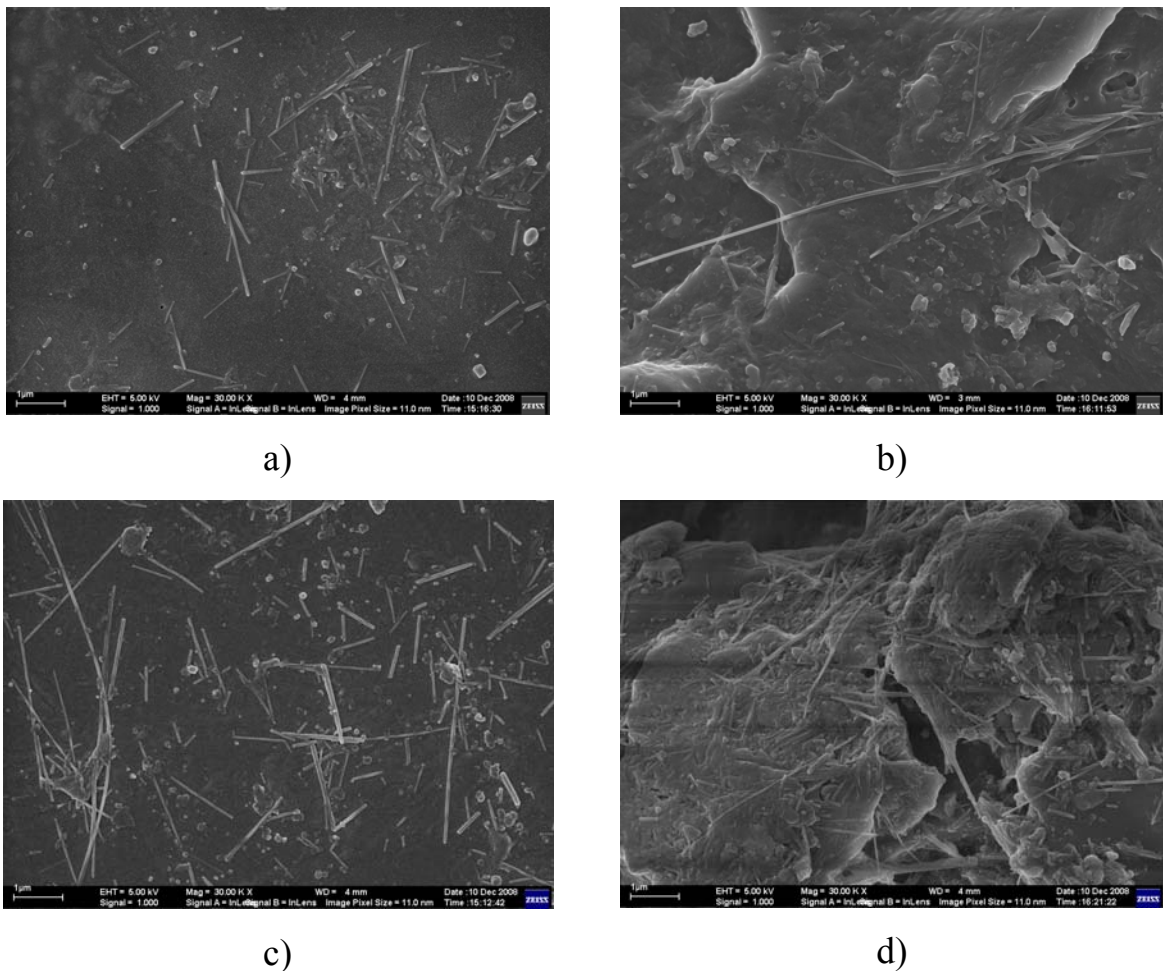


FIGURA 5. 4. Imagens de MEV/FEG da amostra de 1,5% de argila organofílica: a) superfície da amostra; b) superfície da fratura e da amostra de 2,5% de argila organofílica: c) superfície da amostra; d) superfície da fratura e com aumento de 30.000 x. A barra dimensional na Figura corresponde a 1 μm.

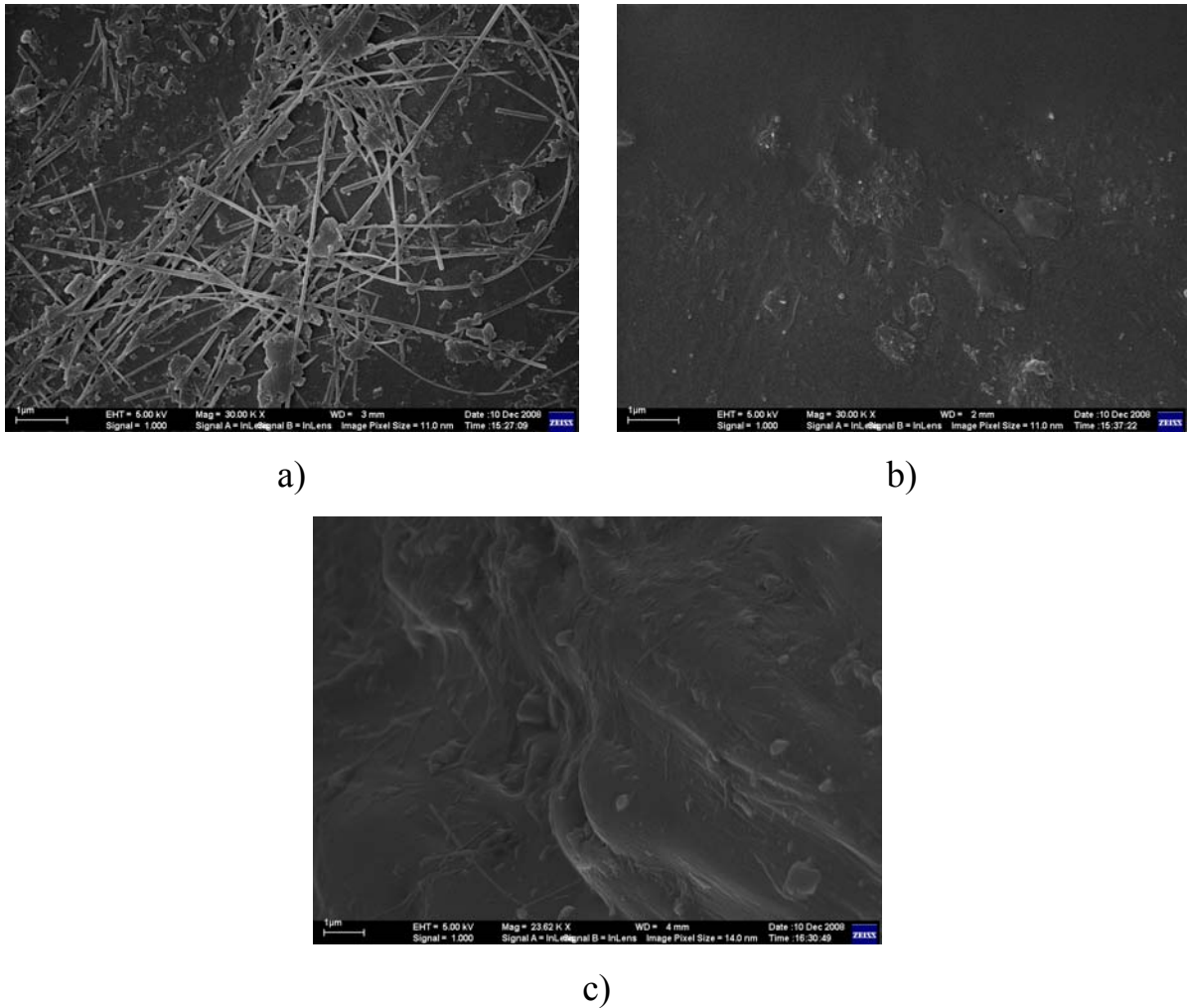


FIGURA 5. 5. Imagens de MEV/FEG da: a) superfície da amostra de 5,0% de argila organofílica e das amostras de 7,5% de argila organofílica: b) superfície da amostra; c) superfície da fratura e com aumento de 30.000 x. A barra dimensional na Figura corresponde a 1 µm.

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias apresentadas nesse item são representativas das microestruturas observadas para os nanocompósitos preparados neste trabalho, tendo sido escolhidas pelo aspecto global encontrado para cada uma das amostras observadas em várias regiões.

A Figura 5.6 apresenta as micrografias das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica para todas as concentrações com um aumento de 11.500 vezes e uma barra de escala de 2000 nm. Observa-se pelas micrografias obtidas que em todas as amostras há a formação de um sistema trifásico: a fase matriz, a fase argila e agregados de partículas de argila. A fase matriz é apresentada por uma fase contínua, representada pela matriz do PP. A fase composta pela argila apresenta uma morfologia alongada que constitui os tactóides. Os tactóides [1] são formados de regiões escuras que representam partículas de argila empilhadas e de regiões mais claras que representam a matriz do PP intercalado, ou seja, o PP difundido entre as lamelas de argila durante o processamento. No trabalho de TON et al., [50], os autores atribuem que a difusão é favorecida pela presença de compatibilizantes no sistema. Os tactóides presentes nessas micrografia se apresentam de forma a seguir um plano de orientação em todas as amostras. Há também uma terceira fase, constituída pela formação de agregados de partículas de argila, que aparentemente tem seu tamanho aumentado com o aumento da concentração de argila.

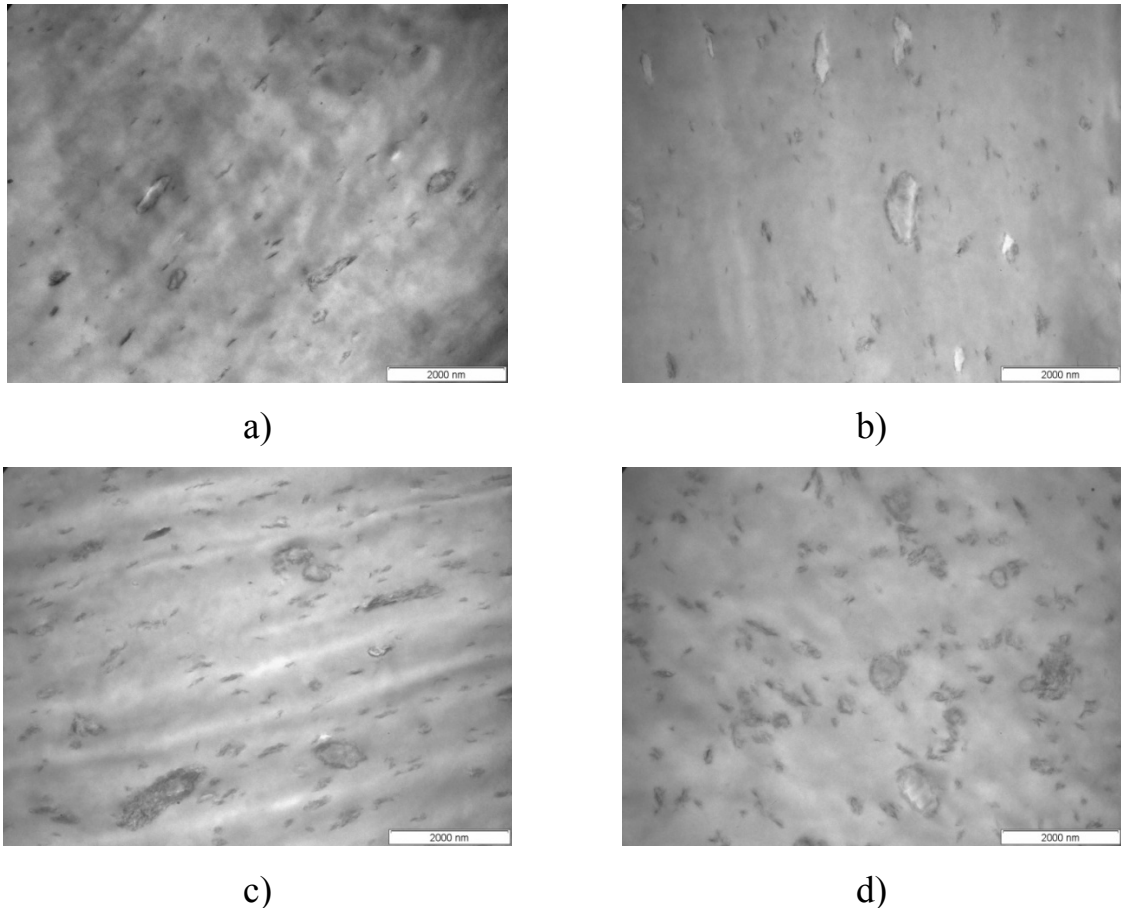


FIGURA 5. 6. Imagens de MET das amostras de: a) 1,5% de argila organofílica; b) 2,5% de argila organofílica; c) 5,0% de argila organofílica; d) 7,5% de argila organofílica com um aumento de 11.500 x.

A Figura 5.7 apresenta as micrografias das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica para todas as concentrações com um aumento de 53.000 vezes e uma barra de escala de 200 nm.

Assim as micrografias apresentadas nas Figuras 5.7 a) e 5.7 b), que correspondem as amostras de concentrações de 1,5% e 2,5% de argila organofílica, apresentaram mais regiões com partículas pequenas compostas por poucas camadas de argila, com formação de tactóides, cuja estruturas se encontram intercaladas pelo polímero. As Figuras 5.7 c) e 5.7 d), representadas pelas amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica revelaram a formação de vários agregados de tactóides, apresentando áreas com maior densidade de partículas grandes.

Portanto, para as amostras preparadas de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações utilizadas neste trabalho, têm-se que apenas para as amostras de concentração de 1,5% e 2,5% de argila organofílica há a formação de nanocompósitos cuja estrutura pode ser classificada como intercalação intensa. Enquanto que para as amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica, há a formação de microcompósitos.

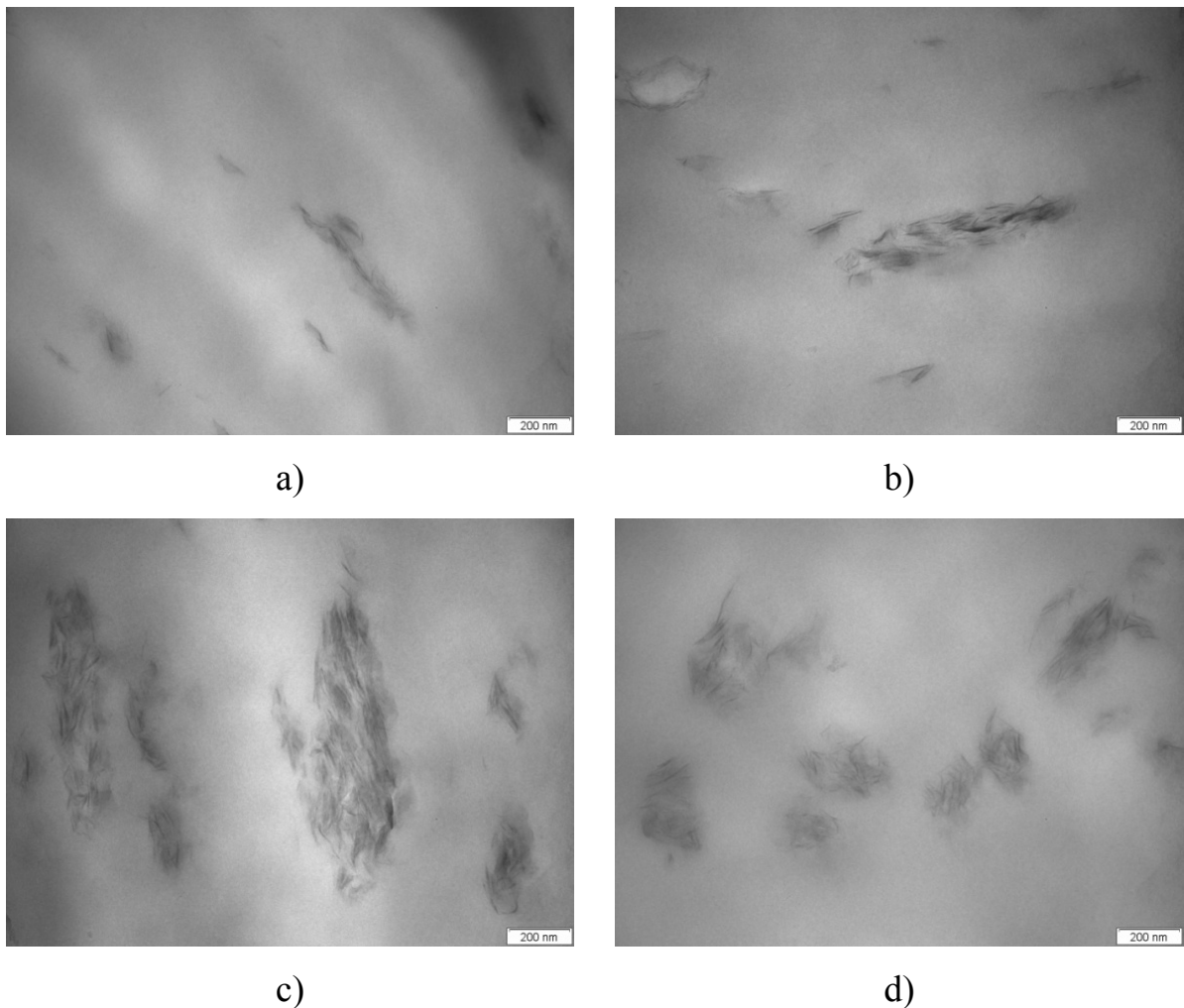


FIGURA 5. 7. Imagens de MET das amostras a) 1,5% de argila organofílica; b) 2,5% de argila organofílica; c) 5,0% de argila organofílica; d) 7,5% de argila organofílica com um aumento de 53.000 x.

5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.8 apresenta o espectro de infravermelho (FTIR) da amostra de PP extrudado. O espectro revela as bandas de absorção típicas [51] de ligações C-H presente no PP, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2839 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1359 e 1460 cm⁻¹; estiramento de ligações C-C em 1167 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos C-H em 899 cm⁻¹.

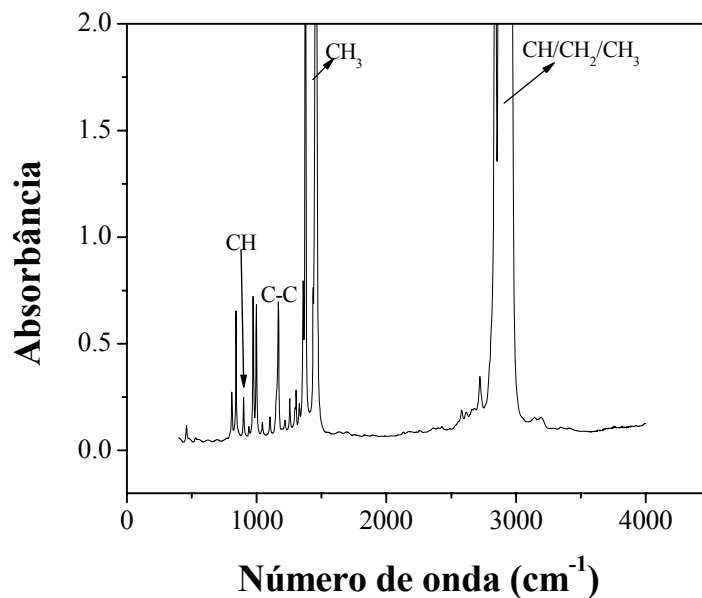


FIGURA 5. 8. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de PP extrudado.

A Figura 5.9 exibe os espectros de FTIR das amostras do PP extrudado e do PP-g-AM comercial. Nesses espectros observa-se claramente a presença de uma ampla banda de absorção para a amostra de PP-g-AM

comercial na região de absorção de 1700 a 1900 cm^{-1} , associados à ligação do anidrido maleico presente na matriz polimérica.

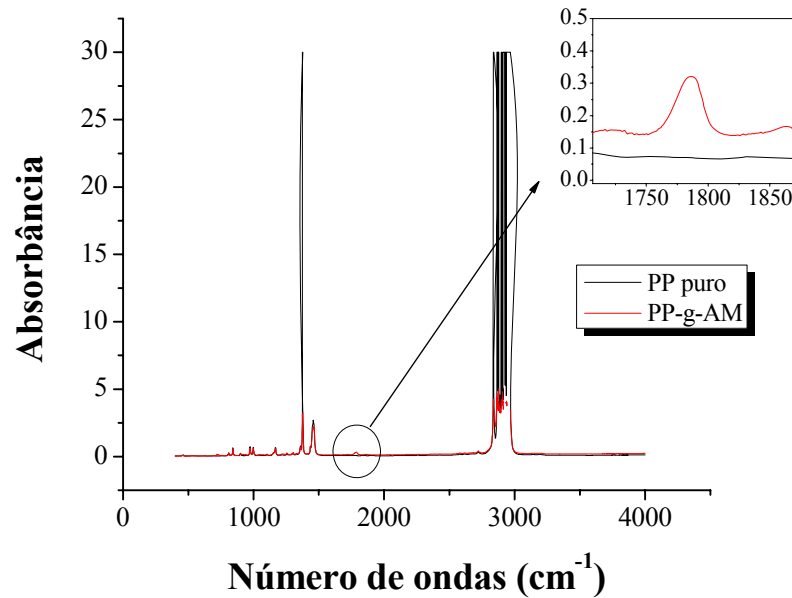


FIGURA 5. 9. Espectro de absorção na região do infravermelho para as amostras de PP extrudado e PP-g-AM comercial.

Na Figura 5.10 estão apresentados os resultados de FTIR para as amostras dos nanocompósitos de diversas concentrações, na região entre 1650 a 1900 cm^{-1} . Nessa região espectral podem-se observar as bandas típicas do anidrido maleico nas amostras de nanocompósitos. As bandas de absorção com picos em 1785 e 1830 cm^{-1} estão associadas respectivamente ao estiramento simétrico e assimétrico da carbonila do anidrido e a banda de absorção com pico em 1730 cm^{-1} é normalmente associada à carbonila do ácido maleico [52].

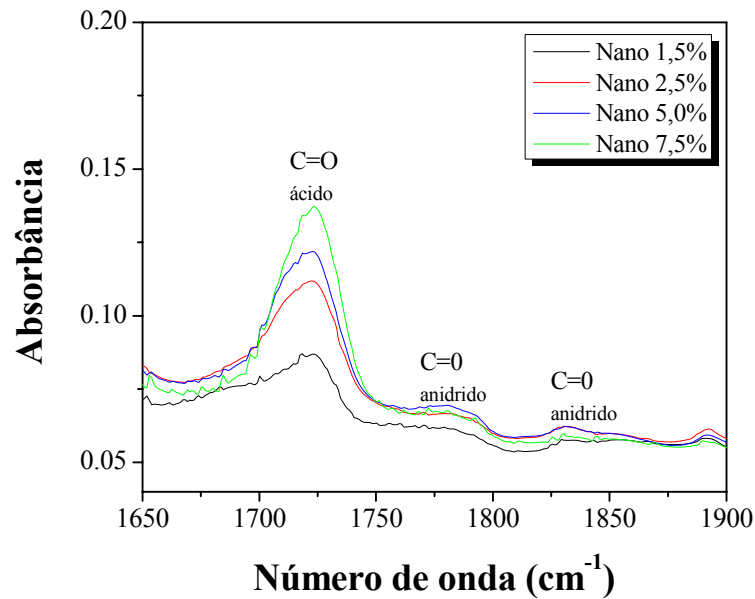


FIGURA 5. 10. Espectros de absorção na região do infravermelho, ampliado na região 1650-1900 cm^{-1} , das amostras de diversas concentrações.

Uma avaliação qualitativa da interação entre os grupos anidrido do agente de compatibilização (PP-g-AM) e a superfície das camadas da argila organofílica, foi realizada por meio da integração da área na região de absorção de 1650 a 1950 cm^{-1} , utilizando-se o método de deconvolução por meio de uma função de Lorentz. Como banda interna de referência utilizou-se o pico de absorção no comprimento de onda de 1167 cm^{-1} atribuída à deformação assimétrica dos grupos metila da cadeia do PP. Na região de absorção de 1120 a 1200 cm^{-1} também foi feita a integração da área utilizando o mesmo método. As Figuras 5.11 e 5.12 exibem exemplos de como foi realizado o método de deconvolução utilizando a função Lorentz para ambas as regiões. A análise da integração da área foi realizada apenas para o pico de referência, dado em 1167 cm^{-1} e para o pico principal correspondente a 1784 cm^{-1} de cada amostra preparada.

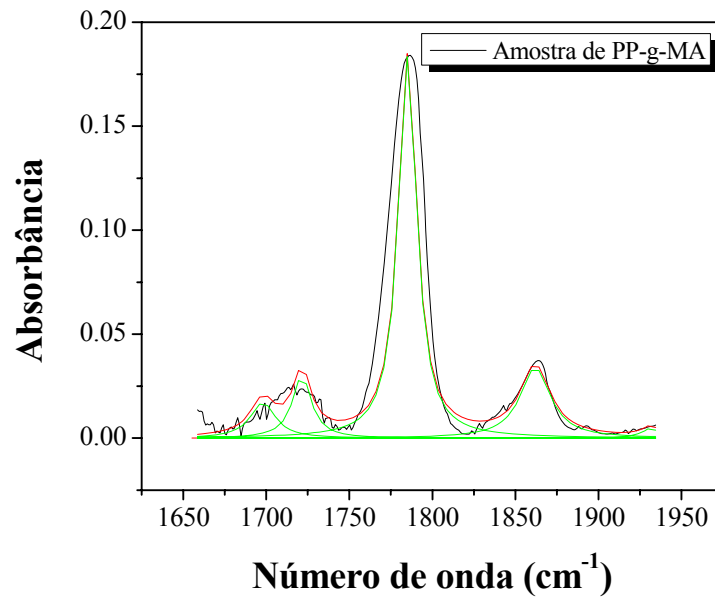


FIGURA 5. 11. Curva de deconvolução, na região de 1650 a 1950 cm^{-1} , utilizando a função Lorentz para o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de PP-g-AM comercial.

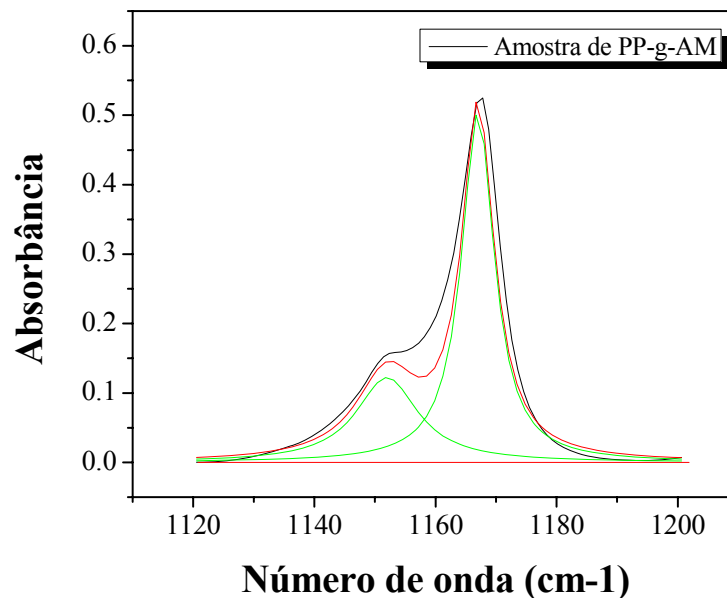


FIGURA 5. 12. Curva de deconvolução, na região de 1120 a 1200 cm^{-1} , utilizando a função Lorentz para o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de PP-g-AM.

Desta maneira calculou-se a absorbância relativa $\{[A_{1785}/A_{1167}]_{\text{Nano}}/[A_{1785}/A_{1167}]_{\text{PP-g-AM}}\}$ e construiu-se um gráfico de absorbância relativa em função da % de argila organofílica, conforme mostra a Figura 5.13.

Uma redução na área de absorção dos grupos carbonila do anel de cinco átomos de carbono do grupo anidrido, tendo como referência o PP-g-AM puro, é um indicativo da interação do compatibilizante com a superfície das lamelas da argila organofílica. A fixação destes grupos na superfície da argila organofílica diminui a quantidade de grupos carbonila livres para interação com a radiação infravermelha.

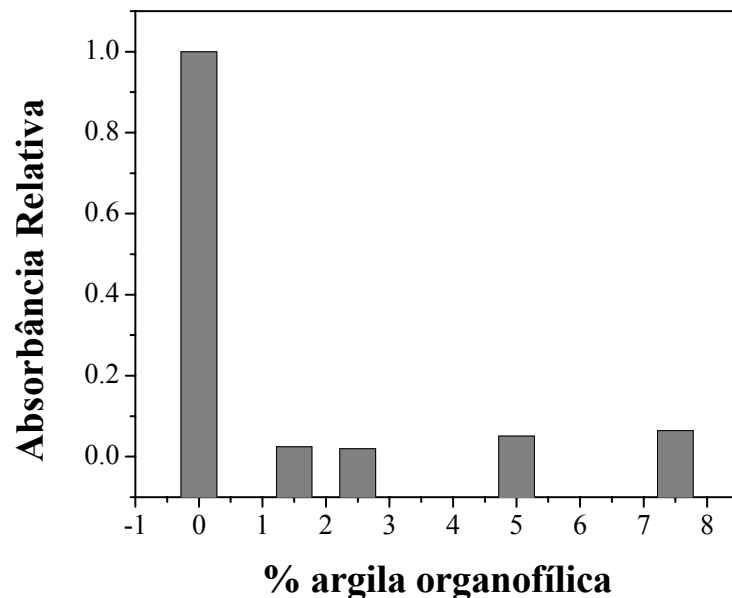


FIGURA 5. 13. Absorbância relativa em função da % de argila organofílica para as amostras de nanocompósitos PP/PP-g-AM/argila organofílica mostrando a interação do anidrido maleico na superfície da argila organofílica.

Os resultados mostrados na Figura 5.13 indicam que está ocorrendo interação do anidrido com a argila organofílica para todas as concentrações estudadas, no entanto com maior relevância, nos nanocompósitos com

concentração de argila organofílica de 1,5 e 2,5%, corroborando com a análise de DRX, apresentada na Figura 5.2.

HASEGAWA et al.,[21] concluíram por meio de análises de DRX em vez de análise de FTIR que as cadeias do polímero modificado (PP/PP-g-AM/argila organofílica) intercalam entre as lamelas da argila organofílica pelas interações entre os grupos do AM e atuam também nas superfícies da argila organofílica.

5.5. Quantificação do teor de anidrido maleico no PP-g-AM comercial

No espectro de FTIR das amostras de PP+DSA com diferentes concentrações de DSA pode-se observar que o pico de absorção de 1790 cm^{-1} refere-se ao grupo anidrido do DSA, o pico de absorção de 1710 cm^{-1} ao grupo do ácido do DSA e como já dito anteriormente, o pico de absorção de 1167 cm^{-1} é atribuído à deformação assimétrica dos grupos metila da cadeia do PP e dada como pico de referência.

Por meio desses picos de absorção foi possível obter a média das absorbâncias relativa das amostras com diferentes porcentagens de DSA por meio da razão da soma dos comprimentos de onda dos picos de absorção de 1790 cm^{-1} e de 1710 cm^{-1} pelo pico de referência do PP, ou seja, $[(A_{1790} + A_{1710})/A_{1167}]$. O uso dessa média é devido à conversão de anidrido para ácido após a termoprensagem para a preparação de filmes.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos para a quantificação do teor de anidrido maleico na amostra de PP-g-AM comercial.

TABELA 5. 2. Dados de diferentes amostras de PP+DSA obtidos pela análise de FTIR.

% DSA	Média $(A_{1790}+A_{1710})/A_{1167}$	Desvio Padrão
0,25	0,098	0,0058
0,5	0,14	0,010
1,0	0,22	0,030
1,5	0,29	0,048
2,0	0,42	0,049
2,5	0,51	0,15

Com os valores obtidos da absorvância relativa das amostras com diferentes teores de DSA da Tabela 5.2, foi possível dispor um gráfico de absorvância relativa em função da porcentagem de DSA na construção de uma curva padrão, conforme mostra a Figura 5.14. Desta forma, encontrou-se a equação da reta, dada pela equação 5.1, e substituindo os valores de y, a e b, calculou-se a porcentagem de DSA.

$$y = a + b \cdot x \quad 5.1$$

onde:

y = absorvância relativa;

a = coeficiente linear da reta;

b = coeficiente angular da reta;

x = % DSA.

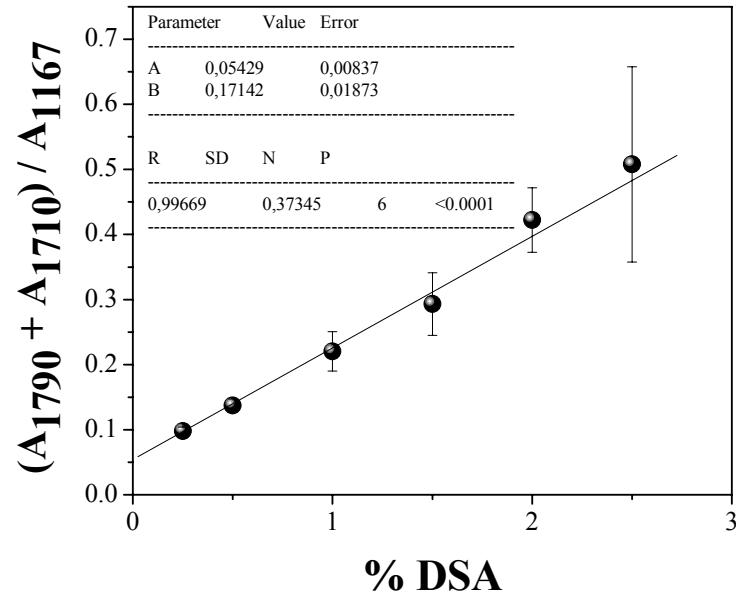


FIGURA 5. 14. Razão entre a soma dos picos principais e o pico de referência em função da porcentagem de DSA nas amostras de PP+DSA.

A Figura 5.15 apresenta o espectro de FTIR para a amostra de PP-g-AM comercial na região de absorção de 500 a 2000 cm^{-1} e em destaque os picos de absorção principais, conforme descrito no item 5.4.

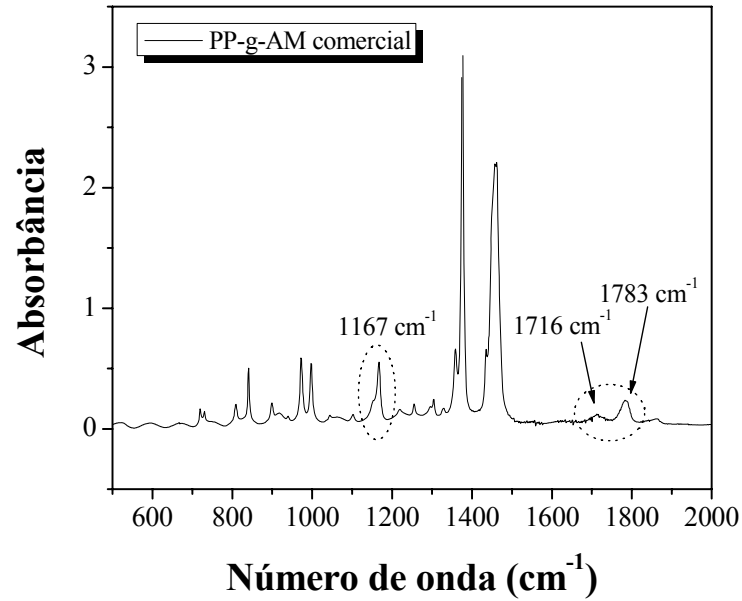


FIGURA 5. 15. Espectro de absorção na região do infravermelho na região de 500 a 2000 cm^{-1} para a amostra de PP-g-AM comercial.

Com a obtenção da absorbância relativa, da equação da reta e por meio da equação 4.1, descrita no item 4.6 do capítulo 4, foi possível calcular a porcentagem de AM presente na amostra comercial de PP-g-AM, conforme apresenta a Tabela 5.3. Portanto, o valor encontrado da porcentagem de AM presente na amostra de PP-g-AM comercial é de 1,67%.

TABELA 5. 3. Valores da porcentagem de DSA, absorbância relativa e porcentagem de AM na amostra de PP-g-AM comercial.

	% DSA	Média $(A_{1790}+A_{1710})/A_{1167}$	% AM
PP-g-AM comercial	0,45	0,83	1,67

5.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 5.16 apresenta o conjunto de curvas termogravimétricas obtidos para os nanocompósitos preparados neste trabalho.

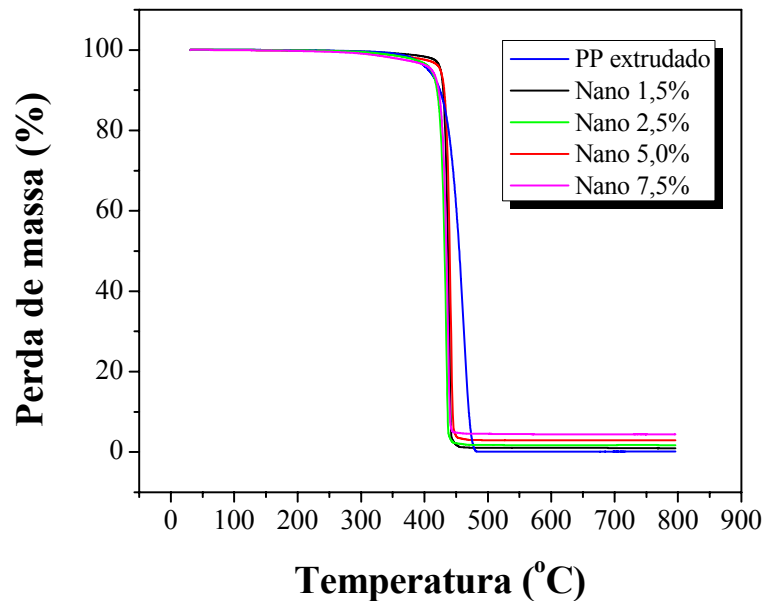


FIGURA 5. 16. Curvas de TGA comparativas para o PP extrudado e para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diferentes concentrações de argila organofílica.

A Tabela 5.4 apresenta valores obtidos por TGA para as amostras de PP extrudado e PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica. São apresentados valores de temperatura a 2% e 20% de degradação ($T_{2\%}$ e $T_{20\%}$), a fração de resíduos não voláteis (inorgânicos) a 600°C e a % de argila real presente em cada amostra.

TABELA 5. 4. Valores obtidos por TGA para a amostra de PP extrudado e para PP/PP-g-AM/argila organofílica de diferentes concentrações de argila organofílica.

Amostra	T _{2%} (°C)	T _{20%} (°C)	Resíduo a 600°C	% de argila real
PP extrudado	379,62	438,04	0	0
Nano 1,5%	409,41	432,65	1,13	1,05
Nano 2,5%	374,68	425,58	1,72	1,75
Nano 5,0%	386,15	435,03	2,91	3,5
Nano 7,5%	351,88	428,32	4,47	5,25

Sabe-se que a argila organofílica (Cloisite 20A) na sua composição tem 70% de argila (argilo-mineral) e 30% de modificador orgânico [sal de amônio quaternário formado por dois grupos metila e duas cadeias carbônicas dihidrogenadas (HT)]. Assumindo assim, que as amostras estudadas têm a quantidade de argila previamente definida, ou seja, a porcentagem real da amostra Nano 1,5% é 1,05% de argila; na de Nano 2,5% é 1,75% de argila; na de Nano 5,0% é 3,5% de argila e na de Nano 7,5% é 5,25% de argila. A quantidade de resíduo inorgânico encontrado a 600°C está apresentada na Tabela 5.4. Pode-se observar que houve uma pequena perda de resíduo inorgânico para cada nanocompósito o que é comum durante as etapas de mistura e extrusão.

Analisando-se a Tabela 5.4, observa-se um aumento na temperatura referente a 2% de degradação de até 29°C para a amostra de Nano 1,5%. O aumento da estabilidade térmica desse nanocompósito é atribuído a interação entre as fases orgânica/inorgânica correspondente a matriz polimérica e a argila organofílica [53]. Para as amostras de 2,5% e 7,5% de argila organofílica a diminuição da temperatura comparada com a do PP extrudado indica que há um maior número de unidades carbônicas do modificador da argila organofílica, que degradam para temperaturas mais baixas que a da matriz. Já para a amostra de 5,0% de argila organofílica observou-se um aumento de 6°C, um incremento

não tão significativo quanto para a amostra de 1,5% de argila organofílica. Muitos autores [25, 29, 31, 32, 51] mostram que, em geral, os nanocompósitos de PP/PP-g-AM/argila organofílica processados apenas utilizando extrusora dupla rosca, fornecem um aumento da estabilidade térmica com concentrações somente superiores a 7% de argila organofílica, sugerindo que o modo como o nanocompósito é processado influencia em sua estabilidade térmica.

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam as curvas de TGA ampliadas objetivando uma melhor visualização no início do processo de degradação e na temperatura de degradação de 20% de perda de massa dos nanocompósitos.

A degradação térmica do PP começa com a formação de radicais livres que promove o processo de fragmentação da cadeia polimérica [31, 54]. O grau de fragmentação vai depender da transferência dos radicais de uma cadeia em torno da outra e dos movimentos restritos devido à presença de substâncias com o efeito de reduzir a velocidade de formação. Assim, a diminuição da $T_{20\%}$ observada na Tabela 5.4 ou na Figura 5.18 para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica ocorre devido à presença da argila organofílica, que catalisa a formação de radicais nos nanocompósitos. Por outro lado o aumento observado em $T_{20\%}$ para o PP extrudado poderia ser explicado pela provável recombinação de radicais originando produtos de reticulação.

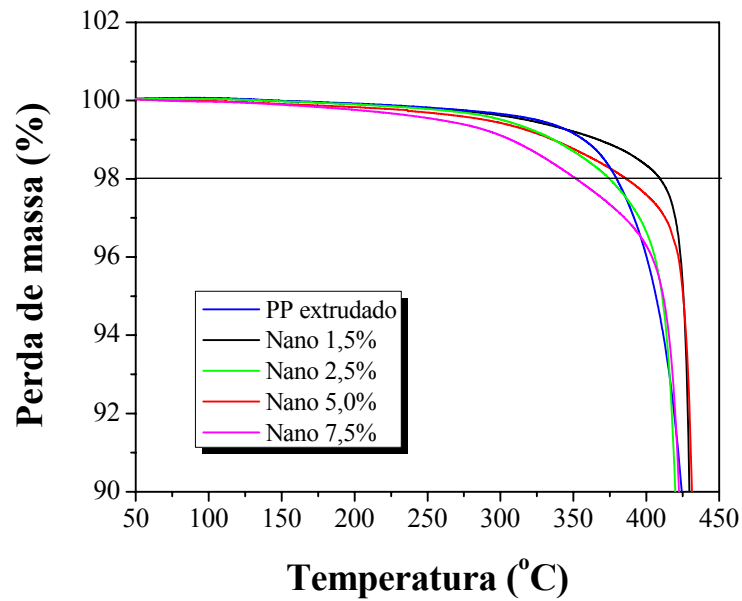


FIGURA 5. 17. Curvas de TGA ampliadas na região do início da degradação do PP extrudado e das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diferentes teores de argila organofílica.

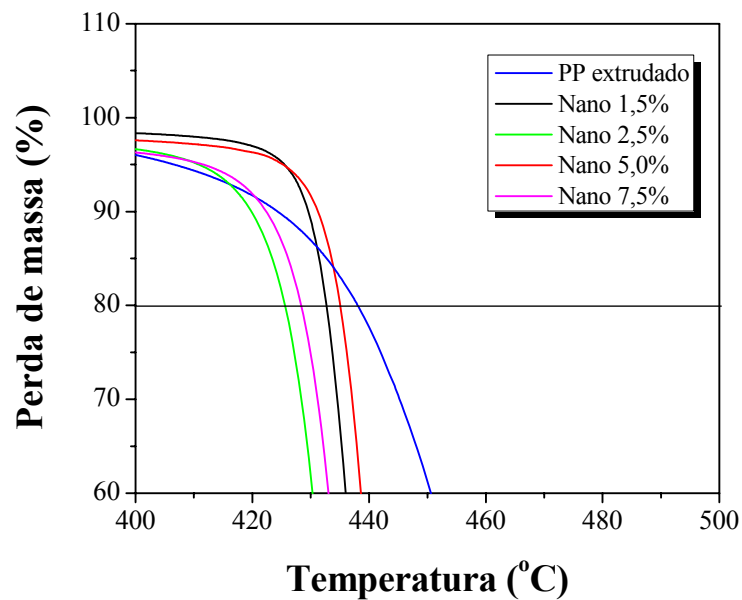


Figura 5. 18. Curvas de TGA ampliada da região de T_{20%} de degradação para a amostra de PP extrudado e para os nanocompósitos de diferentes teores de argila organofílica.

5.7. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 5.19 apresenta os termogramas de aquecimento para a amostra de PP extrudado e para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes concentrações de argila organofílica.

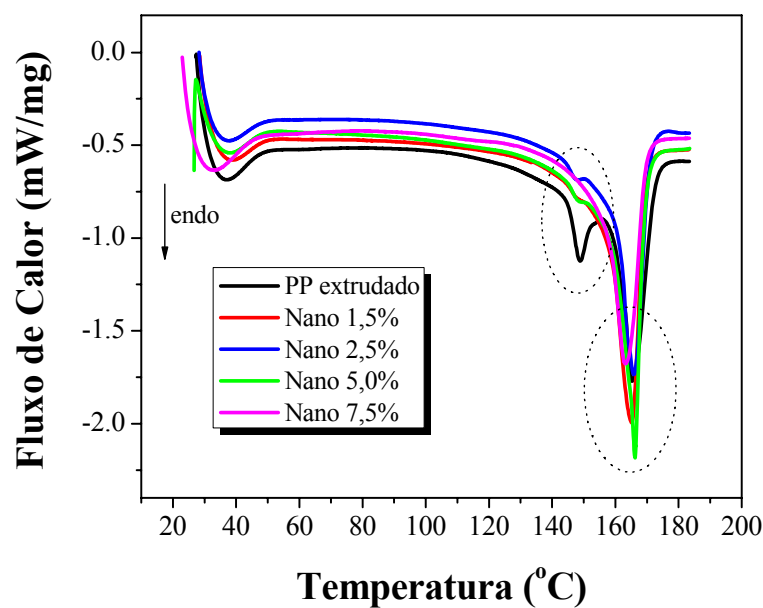


FIGURA 5. 19. Curva de DSC para a amostra de PP extrudado e para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica.

Pela Figura 5.19 pode-se observar a presença de 2 picos endotérmicos para todas as amostras analisadas. O primeiro pico destacado na Figura 5.19 representa a forma β (forma hexagonal) ou uma mistura das formas α (forma monoclinica) e β presentes na matriz polimérica (PP), como já discutido anteriormente no item 5.1 nos resultados de DRX e está mais acentuado para a amostra de PP extrudado. O segundo pico em destaque

representa apenas a forma α para todas as amostras analisadas. A presença destes picos apenas nos indica que na matriz polimérica utilizada em todas as amostras foram reproduzidas as mesmas fases cristalinas indicando a boa condição de repetibilidade do processamento dessas amostras na forma de filmes.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados referentes à entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura de fusão (T_f) relativa ao pico de fusão durante o aquecimento aos quais foram submetidas às amostras de nanocompósitos preparados em diversas concentrações de argila organofílica e de PP extrudado.

TABELA 5. 5. Dados obtidos a partir da curva de DSC para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diferentes teores de argila organofílica e da amostra de PP extrudado.

Amostra	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)
PP extrudado	113,4	165,3
Nano 1,5%	108,1	165,1
Nano 2,5%	101,1	165,8
Nano 5,0%	108,4	166,2
Nano 7,5%	98,2	163,3

Analisando-se a Figura 5.19 e a Tabela 5.5 pode-se perceber que as variações para a ΔH_f e para a T_f foram muito pequenas nas amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica para as diversas concentrações de argila organofílica em relação ao PP extrudado. A exceção, na amostra de 7,5% de argila organofílica a diminuição em relação ao PP extrudado, tanto para ΔH_f e T_f foi a mais acentuada entre todas as amostras, devido provavelmente a quantidade de argila organofílica presente na amostra.

A porcentagem de cristalinidade (% crist) calculado levando-se em conta somente a fração mássica de PP existente em cada amostra, apresenta resultados muito próximos aos obtidos para a amostra de PP extrudado. Porém,

quando comparados com as porcentagens de cristalinidade obtidos pela análise de DRX, já discutido anteriormente no item 5.1, observa-se valores inferiores, devido ao fato das técnicas apresentarem diferenças intrínsecas na realização das análises. Os resultados da porcentagem de cristalinidade (% crist) obtidos para a análise de DSC e DRX estão apresentados na Tabela 5.6.

TABELA 5. 6. Porcentagem de cristalinidade (% crist) obtidos para a análise de DSC e DRX para o PP extrudado e para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diversas concentrações de argila organofílica.

Amostra	% cristalinidade (DSC) _A	% cristalinidade (DSC) _B	% cristalinidade (DRX)
PP extrudado	47,0	54,0	38,0
Nano 1,5%	46,0	53,0	42,0
Nano 2,5%	43,0	50,0	40,0
Nano 5,0%	47,0	55,0	41,0
Nano 7,5%	44,0	51,0	39,0

_A - SAMAL, S. K.; NAYAK, S. K.; MOHANTY, S. *Journal of thermoplastic composite materials*. **21**: 243, 2008.

_B – WUNDERLICH, B. *Thermal Analysis*, Academic Press, p. 417, 1990.

Observa-se que para a porcentagem de cristalinidade a partir da análise de DSC encontrou-se 2 valores distintos. Este fato se deve a variação de valores encontrados para $\Delta H_f^{PP\ 100\%}$ na literatura. Os valores usados foram: referência A - $\Delta H_f^{PP\ 100\%} = 240$ J/g e referência B - $\Delta H_f^{PP\ 100\%} = 207$ J/g.

Os resultados apresentados na Tabela 5.6 para os nanocompósitos são muito próximos aos do PP extrudado, que podem ser entendidos como uma competição entre o efeito nucleante da argila organofílica e o efeito da restrição imposta por suas lamelas à movimentação das cadeias polimérica durante o processo de rearranjo para a cristalização.

5.8. Análise Térmica Dinâmico-Mecânico (DMTA)

A Figura 5.20 a) e 5.20 b) mostram a influência da temperatura nos valores de módulo elástico ou de armazenamento (E') e módulo de perda ou de dissipação viscosa (E'') respectivamente, para os nanocompósitos preparados em diversas concentrações e para o PP extrudado.

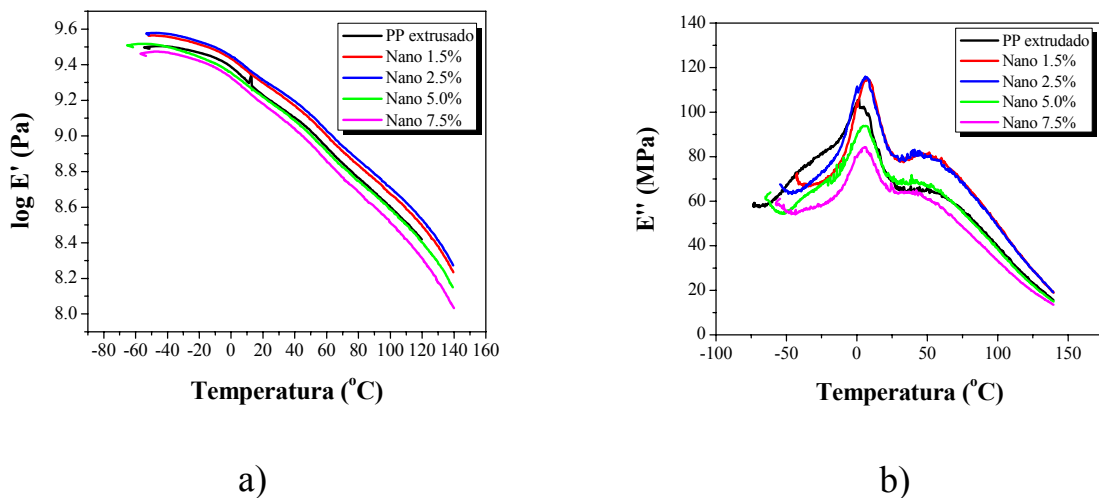


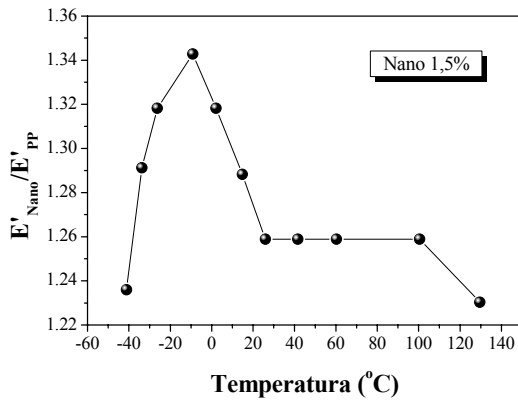
FIGURA 5. 20. a) Módulo de armazenamento em função da temperatura e b) Módulo da dissipação viscosa em função da temperatura para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e PP extrudado.

Analisando particularmente cada parâmetro, obtiveram-se os seguintes resultados:

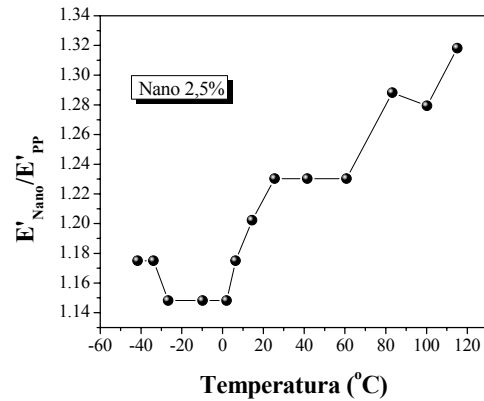
5.8.1. Módulo de armazenamento (E')

A partir do módulo de armazenamento (E') de cada amostra de PP/PP-g-AM/argila organofílica, calculou-se o módulo relativo de armazenamento, ou seja, $E'_{\text{Nano}}/E'_{\text{PP}}$, onde E'_{Nano} corresponde ao módulo de

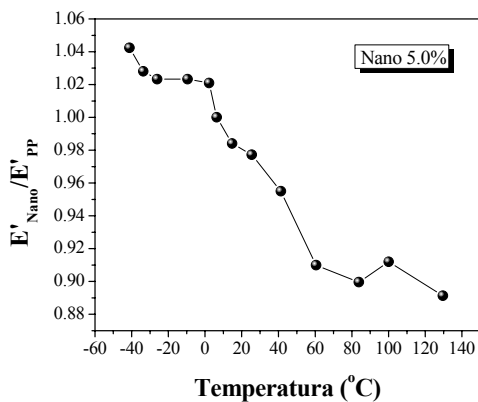
armazenamento das amostras de nanocompósitos e E'_{PP} da matriz extrudada. Os gráficos representativos dessa relação em função da temperatura estão mostrados nas Figuras 5.21a, 5.21b, 5.21c e 5.21d.



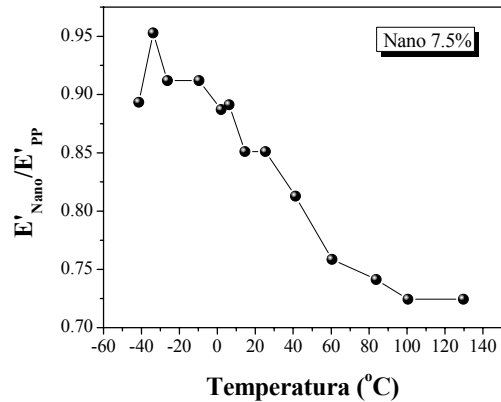
a)



b)



c)



d)

FIGURA 5. 21. Curvas dos módulos elásticos relativos (E'_{Nano}/E'_{PP}) em função da temperatura dos nanocompósitos com concentrações de: a) Nano 1,5%; b) Nano 2,5%; c) Nano 5,0% e d) Nano 7,5% de argila organofílica.

De acordo com as figuras acima, pode-se observar que para a amostra de Nano 1,5% de argila organofílica há a presença de um ponto máximo na temperatura de $-8,93^{\circ}\text{C}$.

Com base nesse resultado, analisou-se comparativamente o E' nessa temperatura para todas as amostras estudadas. Analisou-se também para as temperaturas de 25°C e 30°C, que normalmente são temperaturas usuais no ambiente de trabalho. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.22.

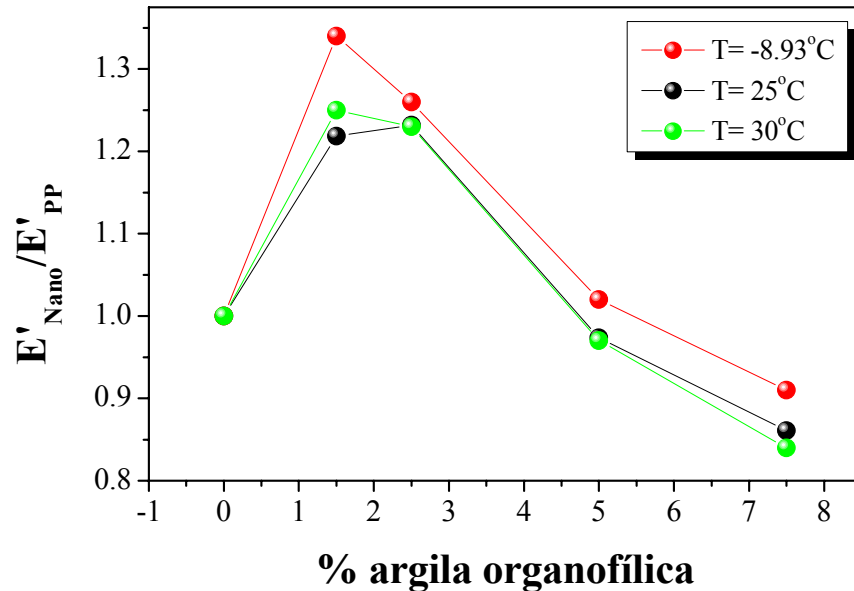


FIGURA 5. 22. Módulo relativo de armazenamento em função da % da argila organofílica para todas as amostras nas temperaturas de – 8,93°C, 25°C e 30°C.

Analisando-se a figura acima pode-se notar que o módulo relativo de armazenamento das amostras de Nano 1,5% e 2,5% de argila organofílica sofrem um aumento importante, para todas as temperaturas analisadas, em relação ao E' do PP extrudado.

Para as amostras de Nano 1,5%, 2,5% e 5,0% de argila organofílica o incremento em relação ao PP extrudado na temperatura de -8,93°C foi de 34%, 26% e 2% respectivamente. Enquanto que para a amostra de Nano 7,5% de argila organofílica, observou-se uma perda de 9% em relação à propriedade dinâmico-mecânica do PP extrudado.

Para a temperatura de 25°C, as amostras de Nano 1,5% e 2,5% de argila organofílica observaram-se um ganho de 21% e 23%, respectivamente, e

as amostras de Nano 5,0% e 7,5% de argila organofílica uma perda de 9,7% e 8,6%. E para a temperatura de 30°C, as amostras de Nano 1,5% e 2,5% de argila organofílica o incremento foi de 25% e 23%, respectivamente, e para as amostras de Nano 5,0% e 7,5% de argila organofílica, novamente uma perda de 9,7% e 8,4%, respectivamente.

Este conjunto de resultados sugere que uma pequena quantidade de argila organofílica atua de forma a maximizar o aumento do E' , devido provavelmente a uma maior intercalação da argila organofílica na matriz polimérica. Porém, o aumento da quantidade de argila organofílica faz com que o valor do E' diminua, chegando até mesmo a valores inferiores daquele obtido para o PP extrudado.

5.8.2. Temperatura de transição das fases amorfa (α) e amorfa-rígida (α') via módulo de dissipação viscosa (E'')

A partir dos dados obtidos na determinação do módulo de dissipação viscosa (E''), mostrado na Figura 5.23, pode-se obter a temperatura de transição das fases amorfa (α) e amorfa-rígida (α').

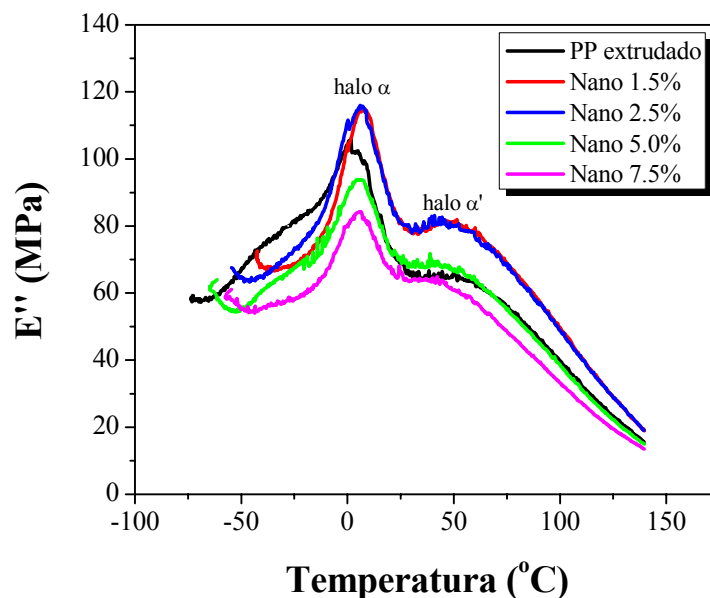


FIGURA 5. 23. Módulo de dissipação viscosa em função da temperatura para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.

Na Figura 5.24 estão mostrados os valores obtidos da variação nas temperaturas de transições de fase α e α' para os nanocompósitos de diferentes teores de argila organofílica e para o PP extrudado.

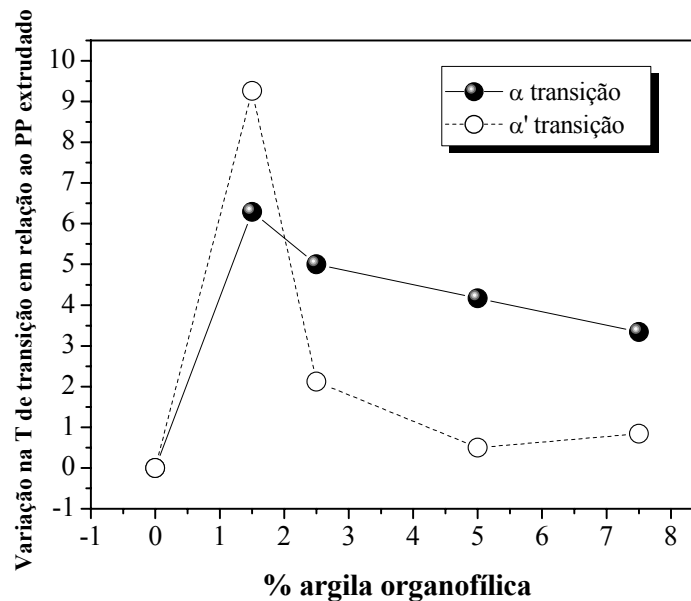


FIGURA 5. 24. Variação na temperatura de transição de fases em relação ao PP extrudado em função da porcentagem de argila organofílica nas amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica.

Observa-se na Figura 5.24 que o aumento mais significativo na variação da temperatura de transição das fases α e α' acontece para o nanocompósito com 1,5% de argila organofílica. Entretanto a partir desta concentração observa-se uma diminuição da variação das temperaturas de transição de fases, sendo mais acentuadas aquelas correspondentes à fase α' . Outro aspecto importante de ser ressaltado é o fato de que para as concentrações de 5,0% e 7,5% de argila organofílica a variação na temperatura de transição da

fase α' é praticamente desprezível comparativamente ao PP extrudado. Tendo em vista que a transição α' corresponde à mobilidade da fase amorfa localizada entre lamelas cristalinas; este resultado indica que a recristalização da matriz de PP na presença da argila organofílica é dependente de sua concentração. Entretanto para esta faixa de concentrações o efeito da presença da argila organofílica na transição α é desprezível. Analisando a cristalização por DSC e por DMTA, observa-se que a técnica de DSC não é tão sensível a ponto de detectar a fase amorfa-rígida (α') quanto a técnica de DMTA, sendo assim não possível compará-las.

5.8.3. Temperatura de deflexão térmica (HDT) via módulo de armazenamento (E')

PAUL et al., [55] demonstraram que a partir de dados obtidos na determinação do E' em função da temperatura utilizando a técnica de DMTA (quando a medida é realizada utilizando-se do modo de flexão com apoio em 3 pontos) é possível avaliar a temperatura de deflexão térmica (HDT) de cada material com o seguinte método: estipulando o valor (na escala logarítmica) de 8,9 Pa para o E' (que corresponde nas condições do ensaio a 1,82 MPa de tensão), que é equivalente a tensão aplicada continuamente no corpo de prova e estabelecido pela norma ASTM D648 [56] para ensaios de HDT é possível estimar o HDT via DMTA. Analisando assim os gráficos de E' e traçando uma linha horizontal, conforme mostrado na Figura 5.25 e que corresponde à tensão exigida, foi possível estimar o HDT de cada nanocompósito.

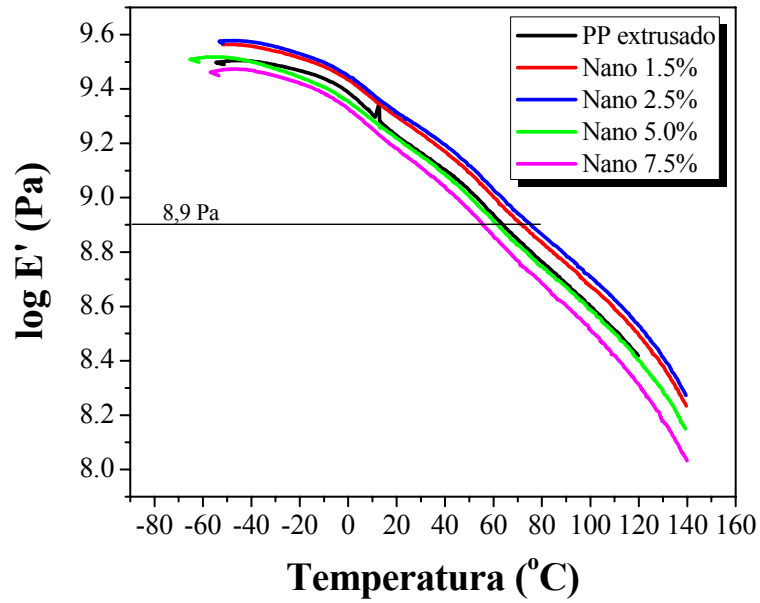


FIGURA 5. 25. Dados experimentais do módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos de PP/PP-g-AM/argila organofílica para estimular o valor de HDT.

Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 5.26, no qual é representado o valor de HDT em função da porcentagem de argila organofílica.

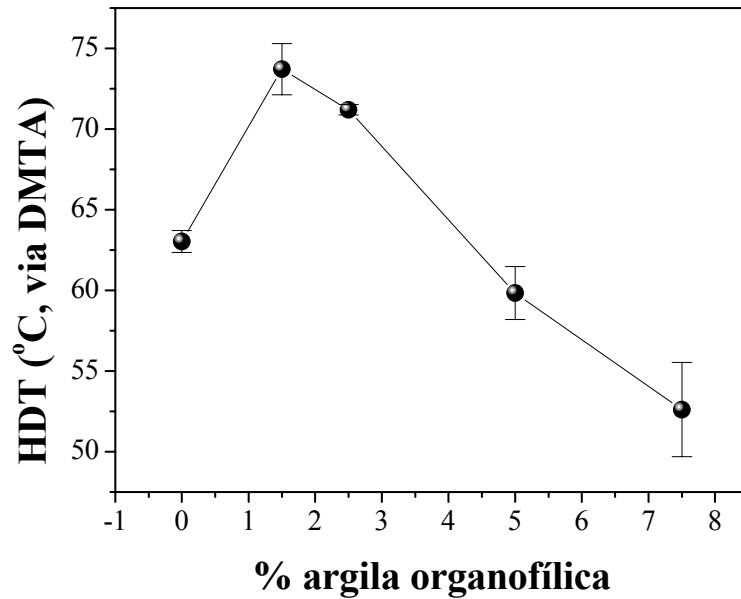


FIGURA 5. 26. HDT em função da % de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica.

Analisando a Figura 5.26 pode-se notar um aumento do HDT para baixas concentrações de argila organofílica (Nano 1,5% e 2,5%). A temperatura de deflexão térmica do PP extrudado é de 63°C e as amostras de Nano 1,5% e 2,5% mostraram um ganho neste parâmetro de 15% e 12%, respectivamente, em relação ao PP extrudado, ou seja, suas temperaturas foram de 73°C e 71°C. Enquanto que nas amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica observou-se uma perda de 5% e 18%, respectivamente e suas temperaturas de deflexão térmica foram de 60°C e 52°C.

O aumento do HDT, principalmente para as amostras de Nano 1,5% e 2,5% de argila organofílica corrobora com os resultados de DRX, MET e MEV/FEG, mostrando que nestes nanocompósitos intercalados de PP/PP-g-AM/argila organofílica, pode-se evidenciar uma intercalação classificada como intensa, e este aumento do valor de HDT representa também um ganho na estabilidade dimensional do material sob tensão mecânica e temperatura.

5.8.4. Tangente de perda ($\tan \delta$)

A partir dos dados obtidos no E' e do E'' foi possível analisar a tangente de perda ($\tan \delta$) para cada amostra, conforme já descrito anteriormente na equação 2.17, no item 2.6.3. A Figura 5.27 mostra as curvas obtidas para os nanocompósitos juntamente com a ampliação da região da T_α (temperatura da transição amorfa).

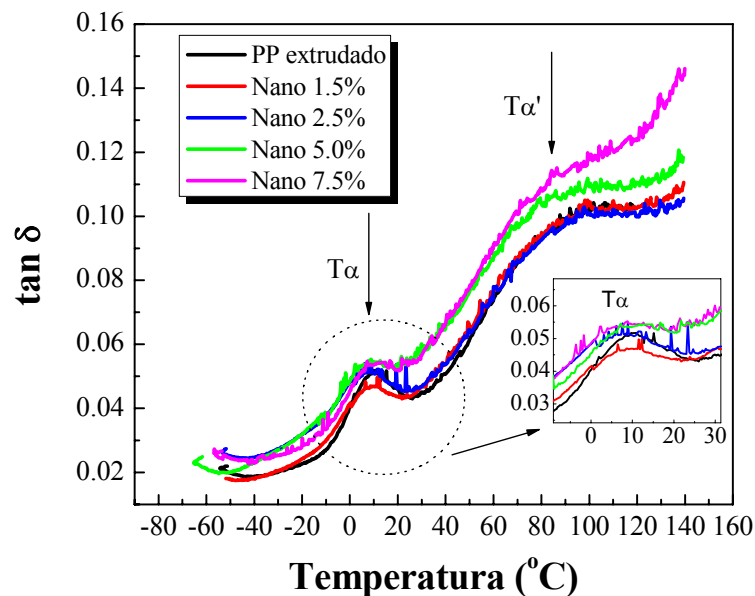


FIGURA 5. 27. Tangente de perda em função da temperatura para as amostras de PP extrudado e PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica.

MCCRUM et al., [57] demonstraram que a curva de $\tan \delta$ do PP exhibe três relaxações. Segundo os autores, a relaxação mais proeminente é localizada na região de 10°C e se refere à temperatura de transição vítrea da porção amorfa do material (T_g). As outras duas relaxações de menor intensidade encontradas nas regiões de -80°C e 100°C referem-se respectivamente a

transição γ (triclínica – responsáveis pelo movimento vibracional) e α' (monoclínica – responsável pela fase amorfa-rígida). Cabe ressaltar que os experimentos feitos neste trabalho foram realizados na faixa de -60 a 140°C e, portanto a transição γ não foi analisada.

A curva de $\tan \delta$ para o PP utilizado neste trabalho, no entanto, exibe duas relaxações na faixa de temperatura de -60°C a 140°C , conforme indicado pelas setas na Figura 5.27. A primeira referente à transição vítrea do material e a segunda referente a transição da fase amorfa-rígido (α'). Temos que o valor da T_g do PP extrudado é de $10,43^\circ\text{C}$. O efeito da presença da argila organofílica nas transições α e α' já foram analisadas no item 5.8.3.

Com base ainda na Figura 5.27 determinaram-se os valores de $\tan\delta$ e da variação da porcentagem de $\tan\delta$ ($\Delta \tan\delta$) em relação ao PP extrudado, para todos os nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.7.

TABELA 5. 7. Valores de $\tan\delta$ e da $\Delta \tan\delta$ para os nanocompósitos preparados a diversas concentrações de argila organofílica.

Amostras	$\tan\delta$	$\Delta \tan\delta$
PP extrudado	0,0514	-
Nano 1,5%	0,0469	-8,75
Nano 2,5%	0,0495	-3,7
Nano 5,0%	0,0512	-0,39
Nano 7,5%	0,0520	1,16

A $\tan \delta$ é avaliada pela T_g e é dada por E''/E' . Na Tabela 5.7 o que se observa distintamente pelos resultados das amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica é que para $\Delta \tan \delta$ a diminuição mais acentuada ocorre na amostra de 1,5%, para as amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica, embora a amostra de 5,0% o valor da $\Delta \tan \delta$ é negativa ele é mais positivo do que os

valores de 1,5% e 2,5% e em 7,5% de argila organofílica o valor de $\Delta \tan\delta$ é ainda maior.

A definição do $\tan\delta$ comparativamente ao PP extrudado mostra que um aumento de seu valor corresponde a um aumento do E' e conseqüentemente uma diminuição da $\tan\delta$. Portanto os resultados obtidos estão consistentes com que já foi dito anteriormente para o E' (vide Figura 5.21) confirmando que nas amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica a intercalação intensa nesses nanocompósitos reflete-se na redução ou impedimento nos movimentos moleculares na cadeia polimérica na região amorfa (α).

5.9. Análises dos Ensaio Mecânicos de Tração

A Tabela 5.8 apresenta os dados de propriedades mecânicas como o módulo elástico, porcentagem de alongação no escoamento, tensão no escoamento e tensão na ruptura obtidos para as amostras de nanocompósitos preparadas em diversas concentrações de argila organofílica.

TABELA 5. 8. Parâmetros das propriedades mecânicas obtidas para amostras de nanocompósitos preparados a diversas concentrações de argila organofílica.

Amostra	Módulo elástico (GPa)	% deformação no escoamento	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)
PP extrudado	$2,124 \pm 0,381$	$3,94 \pm 0,125$	$36,64 \pm 0,267$	$32,34 \pm 0,4776$
Nano 1,5%	$2,085 \pm 0,0689$	$3,84 \pm 0,0227$	$36,51 \pm 0,192$	$31,77 \pm 0,469$
Nano 2,5%	$2,118 \pm 0,0454$	$3,67 \pm 0,0841$	$35,04 \pm 0,4678$	$31,21 \pm 1,147$
Nano 5,0%	$2,073 \pm 0,0386$	$3,39 \pm 0,0905$	$32,43 \pm 0,4460$	$29,26 \pm 0,361$
Nano 7,5%	$2,002 \pm 0,1331$	$2,71 \pm 0,113$	$27,04 \pm 1,30$	$27,04 \pm 1,30$

Os resultados dos ensaios de tração para o PP extrudado e para os nanocompósitos com diversas concentrações, embora muito próximos, se

considerarmos os erros da medida, demonstram que a adição de argila organofílica age de forma a diminuir os valores do módulo de elasticidade, da porcentagem da deformação no escoamento, da tensão no escoamento e da tensão na ruptura.

Nas Figuras 5.28 e 5.29 estão representadas graficamente a tensão no escoamento e a tensão na ruptura ambas em função da porcentagem de argila organofílica, obtidas a partir do ensaio mecânico sob tração. Nessas figuras, pode-se observar melhor a diminuição dos valores das amostras dos nanocompósitos em relação ao PP extrudado.

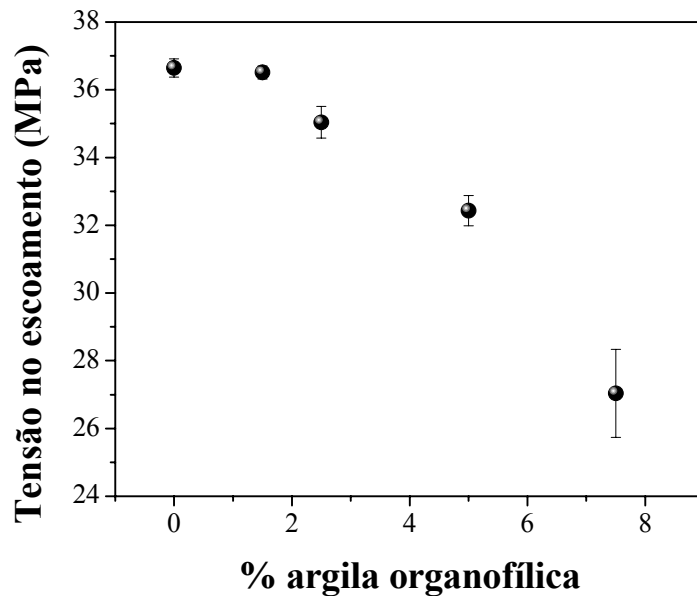


FIGURA 5. 28. Tensão no escoamento em função da porcentagem de argila organofílica obtido no ensaio de tração para todas as amostras preparadas em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.

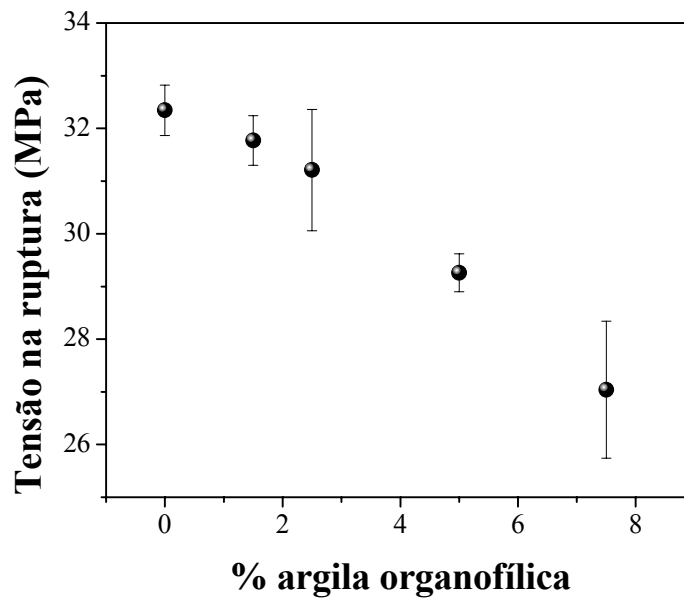


FIGURA 5. 29. Tensão na ruptura em função da porcentagem de argila organofílica obtida no ensaio de tração para todas as amostras preparadas em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.

Utilizando os dados obtidos nos ensaios de tração, foi possível dispor um gráfico do módulo elástico em função da tenacidade das amostras obtidas, conforme a Figura 5.30. Observa-se que com o aumento da concentração de argila organofílica nas amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica, a tenacidade tende a diminuir enquanto que o módulo elástico praticamente permanece constante. Nota-se também que para a amostra de Nano 1,5% de argila organofílica a tenacidade é menor do que a de Nano 2,5% de argila organofílica. Assim temos que o módulo elástico não varia muito e que a tenacidade diminui com o aumento da concentração de argila organofílica. Estes resultados nos mostram que não há um compromisso de incremento simultâneo dessas propriedades.

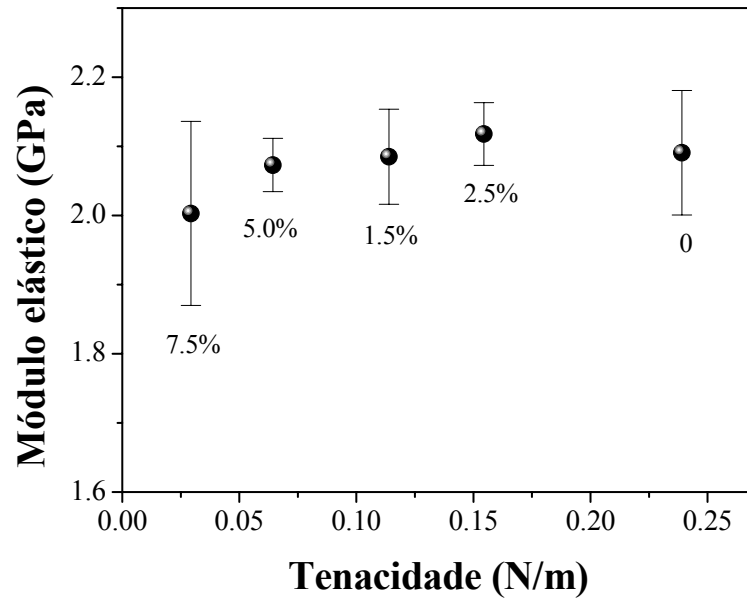


FIGURA 5. 30. Módulo elástico em função da tenacidade para as amostras de PP extrudado e PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica.

A partir dos resultados dos ensaios mecânicos de tração de cada composição de nanocompósito, foram calculados os valores das áreas sob a curva de tensão em função da deformação para uma análise termodinâmica dos resultados.

As Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 apresentam respectivamente os valores de ΔA , ΔU e $-T\Delta S$ que foram calculados para cada amostra dos nanocompósito preparado.

Observa-se nas Figuras 5.31 e 5.33 uma diminuição da energia elástica armazenada para os nanocompósitos em relação ao PP extrudado tanto para valores de ΔA quanto para valores de $-T\Delta S$.

Na Figura 5.32, observa-se que para o Nano 1,5% de argila organofílica há um ligeiro aumento em relação ao PP extrudado e em seguida uma diminuição da energia interna armazenada para as outras amostras de nanocompósitos. Isto sugere que o nanocompósito de 1,5% de argila

organofílica mostra uma tendência ao armazenamento de energia elástica o que aumentaria sua energia interna.

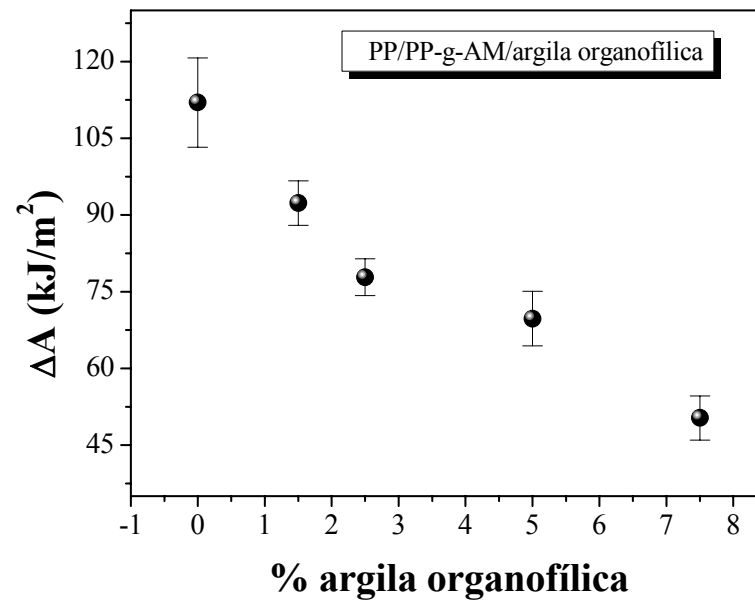


FIGURA 5. 31. Variação da energia de Helmholtz (ΔA) em função da % de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.

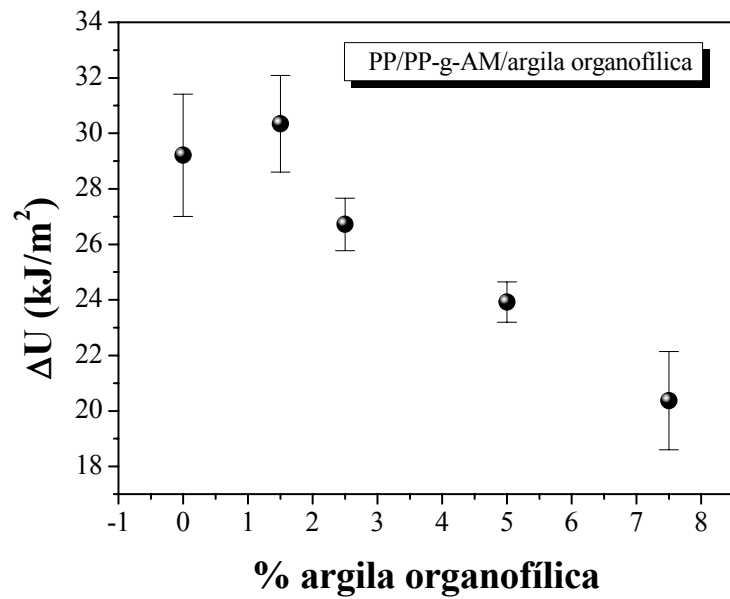


FIGURA 5. 32. Variação da energia interna (ΔU) na região elástica em função da % de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica em diversas concentrações de argila organofílica e para o PP extrudado.

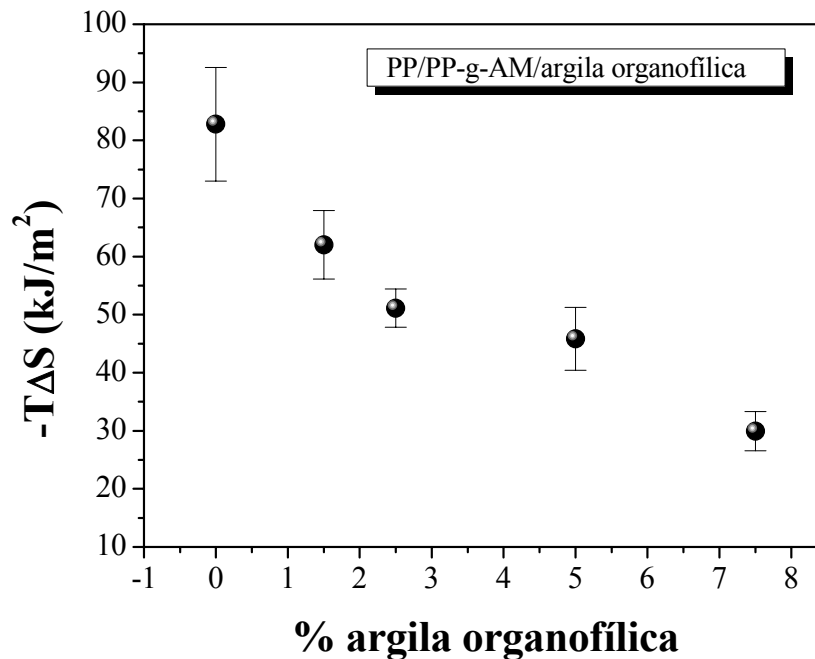


FIGURA 5. 33. Variação da energia entrópica ($-T\Delta S$) na região elástica em função da % de argila organofílica para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica e para o PP extrudado.

Por meio da Equação 2.10 (capítulo 2) e dos resultados dos ensaios mecânicos de tração para todas as amostras de nanocompósitos, foi possível calcular os valores da dissipação de energia. Com os valores da energia armazenada pela mudança de entropia conformacional ($-T\Delta S$) (Figura 5.33) e da dissipação de energia obteve-se um gráfico, conforme a Figura 5.34.

Pode-se observar uma diminuição tanto da energia dissipada quanto para a variação da mudança entrópica ($-T\Delta S$) para todos os nanocompósitos em relação ao PP extrudado. As amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica nas diversas concentrações e o PP extrudado, se considerarmos os erros da medida, estão em valores próximos da linha onde $-T\Delta S =$ dissipação de energia. A linha traçada em 45° sugere que toda energia armazenada entropicamente é convertida em energia dissipada. Para os sistemas estudados, não foi observado um comportamento elasto-plástico expressivo no qual a variação na energia dissipada deveria ser maior que a variação da energia entrópica. No entanto, a análise termodinâmica apresentada mostrou-se uma ferramenta útil e confiável para avaliar o efeito de cargas em sistemas poliméricos.

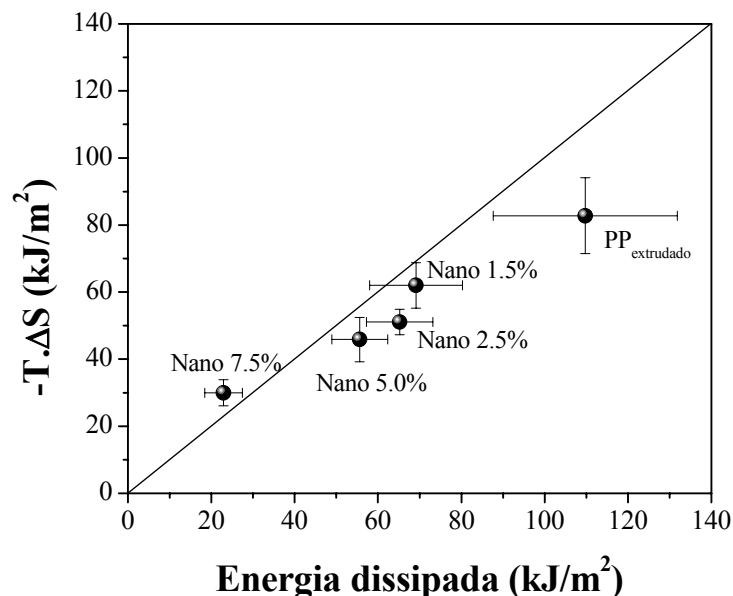


FIGURA 5. 34. $-T\Delta S$ em função da energia dissipada em relação ao comportamento perfeitamente elástico.

5.10. Análises de Transporte ou Barreira

5.10.1. Permeação de vapor d'água

Os resultados da análise de permeação de vapor d'água, realizada pelo método de pesagem, conforme descrito no capítulo 4, no item 4.13.1, estão apresentados na Figura 5.45, que representa graficamente a variação da massa perdida (Δm) em função do tempo (t) da amostra de 1,5% de argila organofílica. Os gráficos referentes às demais amostras estão apresentados no Apêndice A.

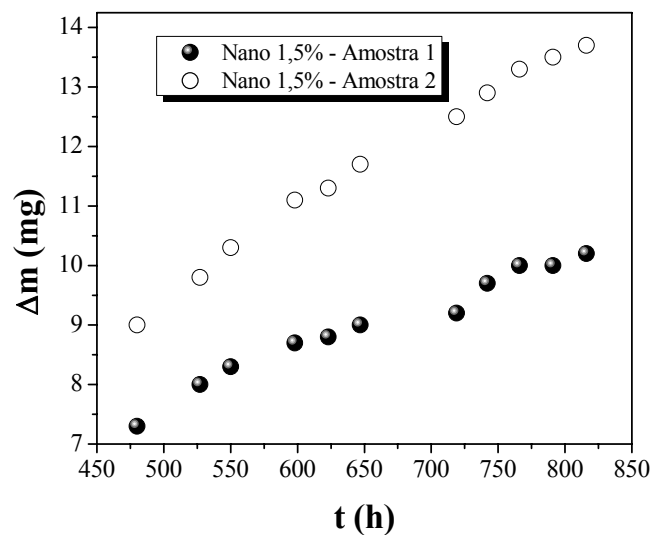


FIGURA 5. 35. Representação gráfica de Δm em função de tempo para a amostra de 1,5% de argila organofílica.

Na Tabela 5.9 estão apresentados os valores da espessura, da área do filme, de $\Delta m/\Delta t$, do fluxo (J) e da permeabilidade do vapor d'água (P_H) para as réplicas do nanocompósito 1,5% de argila organofílica com uma temperatura constante (T) de $22,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e uma pressão de vaporização (P_V) de 19,8 mmHg. Todos os dados das demais amostras também estão apresentados no Apêndice A.

TABELA 5. 9. Valores da espessura, da área, de $\Delta m/\Delta t$, do fluxo e da permeabilidade do vapor d'água (P_H) para as réplicas do nanocompósito 1,5% de argila organofílica.

Amostra	Espessura (cm)	A (cm²)	$\Delta m/\Delta t$ (g/h)	J_w (g/h.cm²)	P_H (cm²/s)
Nano 1,5%	0,00794	3,1416	7,93E-06	2,52E-06	2,87E-07
	0,00538	3,1416	1,38E-05	4,40E-06	3,40E-07
Média					3,14E-07

Com os valores da permeabilidade de vapor d'água de todas as amostras dos nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica, obteve-se a Tabela 5.10 e de uma maneira mais ilustrativa a Figura 5.36.

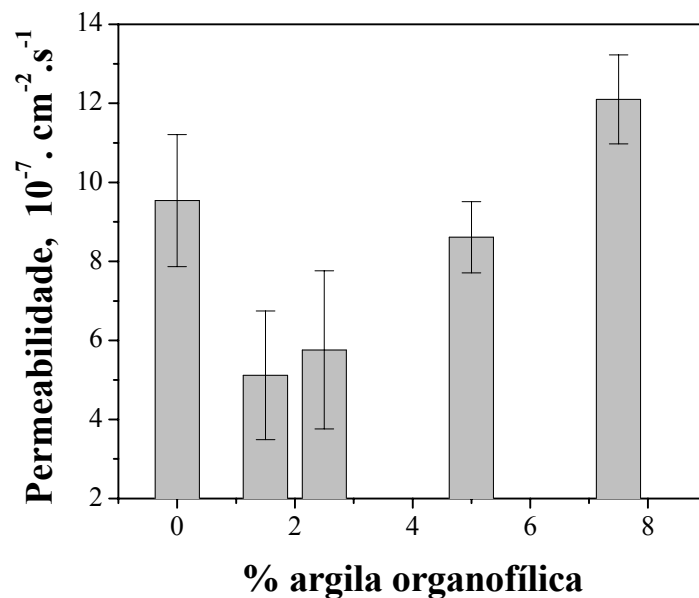


FIGURA 5. 36. Representação gráfica de todas as permeabilidades de vapor d'água de todas as amostras dos nanocompósitos.

TABELA 5. 10. Valores da permeabilidade de vapor d'água dos nanocompósitos em diversas concentrações de argila organofílica.

Amostra	P_H (cm²/s)	Média	Desvio Padrão
PP extrudado	1,03E-06		
	1,04E-06		
	7,04E-07		
	1,04E-06	9,54E-07	1,67E-07
Nano 1,5%	5,48E-07		
	7,21E-07		
	4,39E-07		
	3,40E-07	5,12E-07	1,63E-07
Nano 2,5%	4,37E-07		
	3,72E-07		
	7,33E-07		
	7,64E-07	5,76E-07	2,01E-07
Nano 5,0%	8,56E-07		
	7,45E-07		
	8,22E-07		
	8,92E-07		
	9,91E-07	8,61E-07	9,06E-08
Nano 7,5%	1,31E-06		
	1,23E-06		
	1,26E-06		
	1,05E-06	1,21E-06	1,13E-07

Tanto na Tabela 5.10 como na Figura 5.36, pode-se observar que os resultados obtidos com os nanocompósitos para concentrações de argila organofílica de 1,5 e 2,5% mostram uma redução expressiva na permeabilidade, em relação ao PP extrudado, na faixa de 46% e 40% respectivamente. As amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica não mostraram nenhuma melhoria em relação a sua permeabilidade. Uma pequena quantidade de argila organofílica levou a uma diminuição de permeabilidade, isto é, a capacidade de permeação do vapor d'água nas amostras de 1,5% e 2,5% está sendo dificultado

pela estrutura dos nanocompósitos, corroborando mais uma vez com os dados das análises de DRX, MET, DMTA, no qual as amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica apresentaram uma intercalação classificada como intensa.

5.10.2. Permeação de gás O₂

A propriedade de permeação ao O₂ das amostras preparadas de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica foram analisadas. Os valores de permeação foram dados diretamente já considerando a espessura de cada amostra. A Tabela 5.11 mostra a espessura e a permeabilidade das amostras analisadas.

TABELA 5. 11. Dados da espessura e da permeabilidade ao O₂ a 23°C da amostra de PP extrudado e das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica de diversas concentrações de argila organofílica.

Amostra	Espessura (mm)	Permeabilidade 10 ⁻⁹ . (cm ² /s)
PP extrudado	0,133	7,26
	0,116	5,60
		6,43 ± 0,83
Nano 1,5%	0,069	11,18
	0,075	7,26
		9,22 ± 1,96
Nano 2,5%	0,092	8,12
	0,086	7,72
		7,92 ± 2,02
Nano 5,0%	0,078	8,33
	0,084	8,41
		8,37 ± 0,037
Nano 7,5%	0,120	9,37
	0,082	12,2
		10,8 ± 1,41

Analisando os dados da Tabela 5.11 de forma comparativa com aqueles obtidos para a permeação de vapor d'água (Apêndice A, Tabela A.1) fica evidente que no caso do O₂ parece que a permeabilidade depende das espessuras das amostras ensaiadas. Qual seria uma possível razão para este fato? Considerando a 1ª Lei de Fick, dada pela equação 5.1 (já descrita no capítulo 4 equação 4.4).

$$J = P \cdot \Delta P_v / L \quad 5.1$$

e sendo ΔP_v uma gradiente de pressão de vapor fixo, quando o ensaio atingir a condição de regime estacionário o fluxo deve ser constante, logo a relação entre J e o inverso das espessuras das amostras deveriam ser lineares com o coeficiente angular igual a $P \cdot \Delta P_v$. Isto significa que o valor de P sendo ΔP_v um valor fixo e igual em todos os experimentos não deveria depender das espessuras das amostras. Uma possível explicação para a variação observada na Tabela 5.11 poderia ser de que a morfologia final nas amostras depende das espessuras, ou seja, varia na fase volume da matriz polimérica (ou nanocompósitos).

Mas por que então isto não foi observado no caso da permeação de vapor d'água? Uma possível resposta estaria baseada na diferença de polaridade e tamanho (volume molar) entre as moléculas e a conseqüente interação da água com a superfície hidrofílica das lamelas da argila organofílica. Neste caso a diminuição observada na permeabilidade do vapor d'água provavelmente tem uma contribuição relevante devido a esta interação, que no caso de O₂ podemos considerar desprezível. Esta análise nos leva a proposição de estudos futuros de permeação de gás com diferentes tamanhos, polaridades e configurações espaciais (por exemplo, oxigênio, dióxido de carbono e água) em amostras com diferentes espessuras. Este estudo teria o intuito de avaliar, para uma formulação constante, o efeito da espessura na morfologia da amostra ao longo da fase volume.

A Figura 5.37 mostra de maneira ilustrativa a permeabilidade ao O₂ das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica de diversas concentrações de argila organofílica em relação ao PP extrudado.

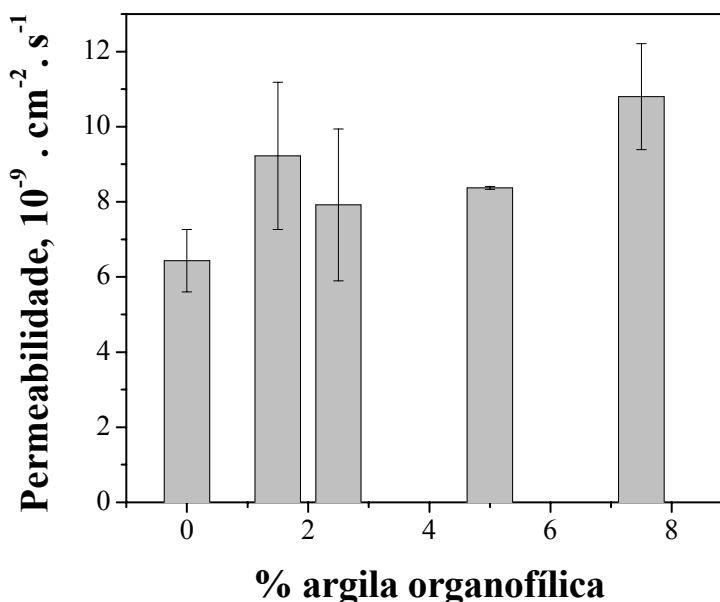


FIGURA 5. 37. Permeação ao gás O₂ a 23°C para os nanocompósitos preparados com diferentes teores de argila organofílica em comparação ao PP extrudado.

Analisando-se a Figura 5.37 pode-se notar que para as amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica, considerando os desvios experimentais, as considerações anteriormente apresentadas e fazendo-se uma comparação com o PP extrudado, não houve variação significativa em relação à permeação de O₂. Enquanto que para as amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica houve um incremento de 30% e 67% respectivamente.

Por meio das análises de MEV/FEG e MET, já discutidos anteriormente nos item 5.2 e 5.3, observa-se que apesar da obtenção de nanocompósitos com estruturas de intercalação intensas para as amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica a análise de permeação ao O₂ depende da

adesão interfacial entre as lamelas da argila organofílica e da matriz do PP [58] e a mesma, considerando o tamanho da molécula de O_2 , poderia não ser suficiente para reduzir sua permeabilidade. Por outro lado, fica também a hipótese de uma possível formação de agregados porosos do material inorgânico, o que também contribuiria para a permeabilidade de gás O_2 .

Finalmente, na Figura 5.38 estão apresentados de forma comparativa os resultados da permeabilidade ao vapor d'água e gás O_2 das amostras estudadas.

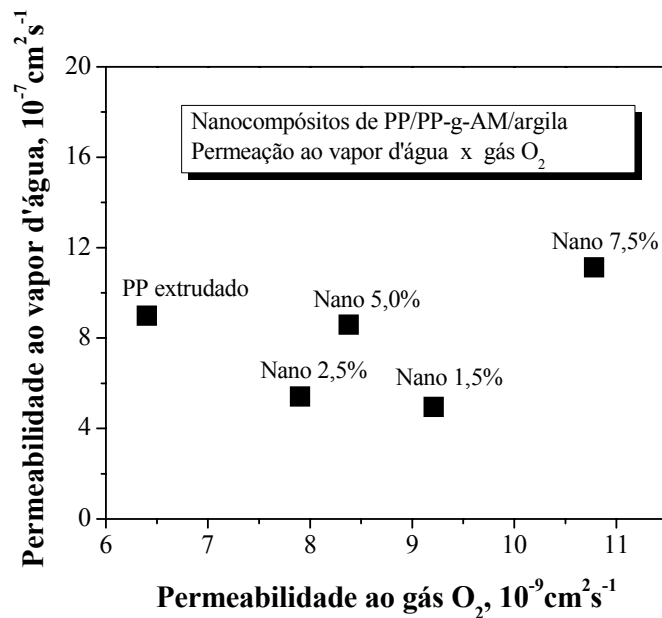


FIGURA 5. 38. Resultados comparativos da permeabilidade ao vapor d'água e ao gás O_2 para as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica.

Pode-se observar por meio da Figura 5.38 que as amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com 1,5% e 2,5% de argila organofílica se destacam em relação às demais amostras, de maneira a reduzir a permeabilidade ao vapor d'água embora apresentem um ligeiro aumento na permeabilidade ao gás O_2 em relação ao PP extrudado.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Os estudos dos nanocompósitos de PP e argila organofílica preparados a partir da intercalação no estado fundido na presença de um agente compatibilizante (PP-g-AM) mostraram que:

1. As análises de raios-X mostraram que para todas as concentrações de PP/PP-g-AM/argila organofílica houve uma acentuada diminuição de suas intensidades, principalmente para as concentrações de 1,5% e 2,5% de argila organofílica, no qual os picos praticamente desaparecem. Em relação à distância basal das lamelas da argila organofílica presente nas amostras, as análises de DRX mostraram que houve um aumento da distância basal para todas as amostras em relação à argila organofílica.
2. As micrografias de MEV/FEG mostraram que para as amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica uma argila dispersa em forma de bastonetes e de alguns aglomerados. E para as amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica, as micrografias apresentaram a formação de mais agregados com dimensões micrométricas e até mesmo placas de aglomerados de argila.
3. As micrografias de MET apresentaram um sistema trifásico: a fase matriz, a fase argila (tactóides) e agregados de partículas de argila. Os tactóides presentes nas micrografias se apresentaram de forma a seguir um plano de orientação em todas as amostras. As micrografias das amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica apresentaram nanocompósitos cuja estrutura pode ser classificada como intercalação intensa. E para as amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica, as micrografias apresentaram a formação de microcompósitos.

4. As análises de FTIR mostraram uma redução na área de absorção dos grupos carbonila para todas as amostras, sugerindo uma interação entre os grupos anidrido do agente compatibilizante com a superfície das lamelas da argila organofílica.
5. Por intermédio da construção da curva de calibração do DSA por meio da análise de FTIR, foi possível quantificar a porcentagem de AM presente na amostra de PP-g-AM comercial e o valor encontrado foi de 1,67% de AM.
6. As curvas termogravimétricas das amostras de PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica mostraram um aumento da temperatura de degradação de 29°C para a amostra de 1,5% de argila organofílica referente a 2% de perda de massa. Este aumento da estabilidade térmica para esse nanocompósito é atribuído a uma melhor interação entre as fases orgânica/inorgânica correspondente a matriz polimérica e a argila organofílica. As demais amostras não mostraram uma melhora significativa em sua estabilidade térmica. Outro fato observado foi que a perda de massa de 20% a argila organofílica age de forma a catalisar a formação de radicais nos nanocompósitos levando a uma diminuição na temperatura de degradação em relação ao PP extrudado.
7. Com a análise de DSC dos nanocompósitos foi possível calcular a porcentagem de cristalinidade para todas as amostras estudadas e observaram-se valores muito próximos do valor de PP extrudado que podem ser entendidos como uma competição entre o efeito nucleante da argila organofílica e o efeito da restrição imposta por suas lamelas à movimentação das cadeias polimérica durante o processo de rearranjo para a cristalização. Para os valores de ΔH_f e T_f encontrados para os nanocompósitos não foi observado grandes variações em relação ao PP extrudado.

8. Um aumento significativo no valor do módulo relativo de armazenamento para a amostra de 1,5% de argila organofílica observada por DMTA sugere que uma pequena quantidade de argila organofílica atua de forma a maximizar o aumento do módulo relativo de armazenamento, devido provavelmente a uma maior intercalação da argila organofílica na matriz polimérica.
9. A variação das temperaturas das transições de fase α e α' , em relação ao PP extrudado, por meio do DMTA, se mostrou mais efetivo para as amostras de 1,5% de argila organofílica na fase α' e tendo em vista que a transição α' corresponde à mobilidade da fase amorfa localizada entre lamelas cristalinas; este resultado indica que a cristalização da matriz de PP na presença da argila organofílica é dependente de sua concentração.
10. Para a análise de HDT via DMTA também foi observada uma temperatura de deflexão térmica significativamente maior para a amostra de 1,5% de argila organofílica e um aumento do valor de HDT representa um ganho na estabilidade dimensional do material sob tensão mecânica e temperatura.
11. Valores negativos para a $\Delta \tan\delta$ para as amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica refletem-se na redução ou impedimento nos movimentos moleculares na cadeia polimérica na região amorfa (α), corroborando com todos os resultados obtidos anteriormente.
12. O ensaio mecânico de tração para as amostras de diferentes teores de argila organofílica não apresentou nenhuma melhora nos parâmetros estudados (módulo elástico, porcentagem de alongação no escoamento, tensão no escoamento e tensão na ruptura) em relação ao PP extrudado.
13. As análises de permeação ao vapor d'água mostraram uma redução substancial para os nanocompósitos de concentrações de argila

organofílica de 1,5 e 2,5%, em relação ao PP extrudado, na faixa de 43% e 36%. As amostras de 5,0% e 7,5% de argila organofílica não houve nenhuma melhora em relação a permeabilidade ao vapor d'água. Os resultados encontrados para as análises de permeação de vapor d'água corroboram mais vez com os dados das análises de DRX, MET, FTIR e DMTA, no qual as amostras de 1,5% e 2,5% de argila organofílica apresentaram uma estrutura classificada como intercalação intensa.

14. As análises de permeação ao gás O₂ mostraram que para todas as concentrações de argila organofílica não houve nenhuma redução na permeabilidade.

CAPÍTULO 7

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ✓ Estudar o efeito das espessuras na morfologia de amostras ao longo da fase volume a partir da permeação de gás com diferentes tamanhos, polaridades e configurações espaciais para uma formulação constante.
- ✓ Refazer as misturas de PP/PP-g-AM/argila em uma única etapa, sem a utilização de um “master” utilizando uma extrusora dupla-rosca e avaliar a relação entre taxa de alimentação e a rotação da rosca.
- ✓ Realizar um estudo cinético sobre a decomposição térmica dos nanocompósitos utilizando a técnica de TGA.
- ✓ Estudar as propriedades anti-chamas dos materiais preparados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODRIGUES, A; BRASILEIRO, M. I; ARAUJO, W. D; ARAUJO, E. M; NEVES, G. A, MELO, T. J.A. “Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I Tratamento de argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **17** (3): 219, 2007.
2. FÉLIX, A. H. O. *Compósitos de polipropileno com fibra de vidro vinitrietoxisilano como agente de adesão*. Porto Alegre, Pós-Graduação em Engenharia Química – UFRGS, 2002. Dissertação de mestrado, 129 p.
3. CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª ed. Artliber Editora, São Paulo, 2006, p.17.
4. VITTORIA, V. *Handbook of polymer science and technology*. NewYork: Marcel Dekker, 1989, p.507.
5. PHILLIPS, R. A; WOLKWICZ, M. D. *Polypropylene handbook*. New York: Carl Hanser Verlag, 1996, p. 113.
6. SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argila*. 2ª ed. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1989, p. 45.
7. RAY, S. S; OKAMOTO, M. “Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing”. *Progress In Polymer Science*, **28**: 1539, 2003.
8. PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, S. D. “A review on polymer-layered silicate nanocomposites”. *Progress In Polymer Science*, **33**: 1119, 2008.
9. ALEXANDRE, M; DUBOIS, P. “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials.” *Materials Science and Engineering*. **28**: 1, 2000.
10. PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. “Organoclays: properties, preparation and applications”. *Applied Clay Science*. **42**: 8, 2008.
11. KORNMANN, X. “Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocompósitos: indrodution”. *Lulea: Lulea Tekniska Universitet*. 2000. Disponível em :
http://www.mb.luth.se/a_mpp/mpp_staff/Xavier.Kornmann/introduction.pdf.
Acessado em: 15 de abril de 2008.
12. CHINELLATTO, A. C. *Preparação e caracterização de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2005. Tese de Doutorado, 156 p.

13. PAIVA de, L. B; MORALES, A. R; GUIMARÃES, T. R. “Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **16** (2): 136, 2006.
14. CASTEL, C. D. *Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita*. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, 2008. Dissertação de mestrado, 104 p.
15. ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS-BARROS, A.; TRINDADE, T. “Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégia de síntese de materiais híbridos.” *Química Nova*. **27** (5): 798, 2004.
16. FOSHIERA, J. L.; PIZZOLATO, T. M.; BENVENUTTI, E. V. “FTIR thermal analysis on organofunctionalized silica gel”. *Journal of Brazilian Chemical Society*. **12**: 159, 2001.
17. KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. “Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds”. *Journal of Applied Polymer Science*. **66** (9): 1781, 1997.
18. TUDOR, J.; WILLINGTON, L.; O’HARE, D.; ROYAN, B. “Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerization catalyst”. *Chemical Communication*. 2031, 1996.
19. VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. “Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates”. *Macromolecules*. **30**: 7990, 1997.
20. HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. “Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride polypropylene oligomer”. *Journal of Applied Polymer Science*. **67**: 87, 1998.
21. HASEGAWA, N.; OKAMORO, H.; KATO, M.; USUKI, A. “Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay”. *Journal of Applied Polymer Science*. **78**: 1918, 2000.
22. NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. “A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposite”. *Polymer*. **42**: 9633, 2001.
23. GARCIA, L. D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. “Polypropylene-clay nanocomposite: effect of compatibilizing agents on clay dispersion”. *European Polymer Journal*. **39**: 945, 2003.
24. DENNIS, H.R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. “Effect of melt processing conditions on the extend of exfoliation in organo-clay based nanocomposites”. *Polymer*. **42**: 9512, 2001.

25. PARK, J. H.; LEE, H. M.; CHIN, I.; CHOI, H. J.; KIM, H. K.; KANG, W. G. "Intercalated polypropylene/clay nanocomposite and its physical characteristics". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **69**: 1375, 2008.
26. RAKA, L.; BOGOEVA-GACEVA, G.; LU, K.; LOOS, J. "Characterization of latex-based isotactic polypropylene/clay nanocomposites". *Polymer*. **xxx**: 1, 2009.
27. REGEV, O.; ELKATI, P. N. B.; LOOS, J.; KONING, C. E. "Preparation of conductive nanotube-polymer composites used latex technology". *Advanced Materials*. **16** (3): 248, 2004.
28. YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution". *Carbon*. **45** (3): 618, 2007.
29. SHARMA, S. K.; NAYAK, S. K. "Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties". *Polymer Degradation and Stability*. **94**: 132, 2009.
30. MINGLIANG, G.; DEMIN, J. "Preparation and properties of polypropylene/clay nanocomposites using an organoclay modified through solid state method". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. **28**: 1, 2009.
31. LUYT, A. S.; DRAMIC'ANIN, M. D.; ANTIC, Z.; DJOKOVIC, V. "Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler". *Polymer Testing*. **28**: 348, 2009.
32. ROHLMANN, C. O.; HORST, M. F.; QUINZANI, L. M.; FAILLA, M. D. "Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites". *European Polymer Journal*. **44**: 2749, 2008.
33. MARTINS, C. G.; LAROCCA, N. M.; PAUL, D. R.; PESSAN, L. A. "Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends". *Polymer*. **50**: 1743, 2009.
34. BAILLY, M.; KONTOPOULOU, M. "Preparation and characterization of thermoplastic olefin/nanosilica composites using a silane-grafted polypropylene matrix". *Polymer*. **50**: 2472, 2009.
35. LEE, S. H.; KIM, S. Y.; YOUN, J. R. "Effects of maleination and heat treatment on morphology and dynamic mechanical thermal behavior of polypropylene/organoclay nanocomposites". *Composites: Part A*. **40**: 968, 2009.
36. LIU, S. P.; YING, J. R.; ZHOU, X. P.; XIE, X. L.; MAI, Y. W. "Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA". *Composites Science and Technology*. **69**: 1873, 2009.

37. CAVALCANTE, M. A.; TAVOLARO, C. R. C. *Física moderna experimental*. 2ª ed. Editora Manole, São Paulo, 2007.
38. CANEVAROLO, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. 1ª. ed. Artliber, São Paulo, 2003.
39. MARCONCINI, J. M.; RUVOLO, A. F. “Análise Termodinâmica do comportamento mecânico na região plástica de blendas de poli (tereftalato de etileno) reciclado e poliolefinas recicladas”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **16** (4): 323, 2006.
40. SAMPAIO, E. M. V. *Morfologia de filmes de poliestirenos comerciais, produzidos por “casting” a partir de solução e termoprensagem*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1993. Dissertação de Mestrado, 206 p.
41. VAN KREVELEN, D. W. *Properties of Polymers*. 3a. ed. Elsevier Scientific. New York, 1997.
42. WUNDERLICH B. *Thermal Analysis*. Academic Press, p. 417, 1990.
43. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-01**: standard test methods for tensile properties of plastic, 2001.
44. ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. 4ª ed. Oxford University Press, Oxford, 1990.
45. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3985**: Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor, 2005.
46. CHEN, J. H.; TSAI, F. C.; NIEN, Y. H.; YEH, P. H. “Isothermal crystallization of isotactic polypropylene blended with low molecular weight atactic polypropylene. Part I: Thermal properties and morphology development”. *Polymer*. **46**: 5680, 2005.
47. SHANGGUAN, Y.; SONG, Y.; PENG, M.; LI, B.; ZHENG, Q. “Formation of β -crystal from nonisothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene mel”. *European Polymer Journal*. **41**: 1766, 2005.
48. CHEREMISINOFF, N. P. *Handbook of Polymer Science and Technology*. NewYork: Marcel Dekker, 1989.
49. BRAGA, F. C. F.; OLIVEIRA, M. F. L.; FURTADO, C. R.G.; OLIVEIRA, M. G. “Influência da incorporação de argila organofílica na cristalinidade da mistura PP/EPDM”. *Livro de Resumos da 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Porto de Galinha – PE, 2008. Resumo 409-025.

50. TON, M.; PERRIN, S. F.; COLE, C. K. "Polyolefin nanocomposite formulation and development". *Polymer Engineering and Science*. **44**: 7, 2004.
51. CARVALHO, G. M. X. de.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. "Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **17** (2): 98, 2007.
52. SCLAVONS, M.; LAURENT, M.; DEVAUX, J.; CARLIER, V. "Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction". *Polymer*. **46**: 8062, 2005.
53. SAMAL, S. K.; NAYAK, S. K.; MOHANTY, S. "Polypropylene nanocomposites: effect of organo-modified layered silicates on mechanical, thermal e morphological performance". *Journal of thermoplastic composite materials*. **21**: 243, 2008.
54. ALLEN, N. S.; EDGE, M. *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilizations*. 2a. ed. Elsevier Applied Science, London, 1992.
55. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. "Polymer nanotechnology: nanocomposites". *Polymer*. **49**: 3187, 2008.
56. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D648-01**.: standard test method for deflection temperature of plastic under flexural load in the Edgewise Position, 2001.
57. McCRUM, N. G.; READ, B. E.; WILLIAM, G. *Anelastic and dielectric effects in polymer solids*. London: Wiley, 1967.
58. ALEXANDRE, B.; LANGEVIN, D.; MÉDÉRIC, T.; COUDERC, H.; NGUYEN, Q. T.; SAITER, A.; MARAIS, S. "Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposites membranes: Structure and volume fraction effects". *Journal of membrane science*. **328**: 186, 2009.

APÊNDICE A

De acordo com o item 5.10.1, neste Apêndice estão apresentadas Figuras e Tabela referente à análise de permeação do vapor d'água das amostras de nanocompósitos em diferentes teores de argila organofílica.

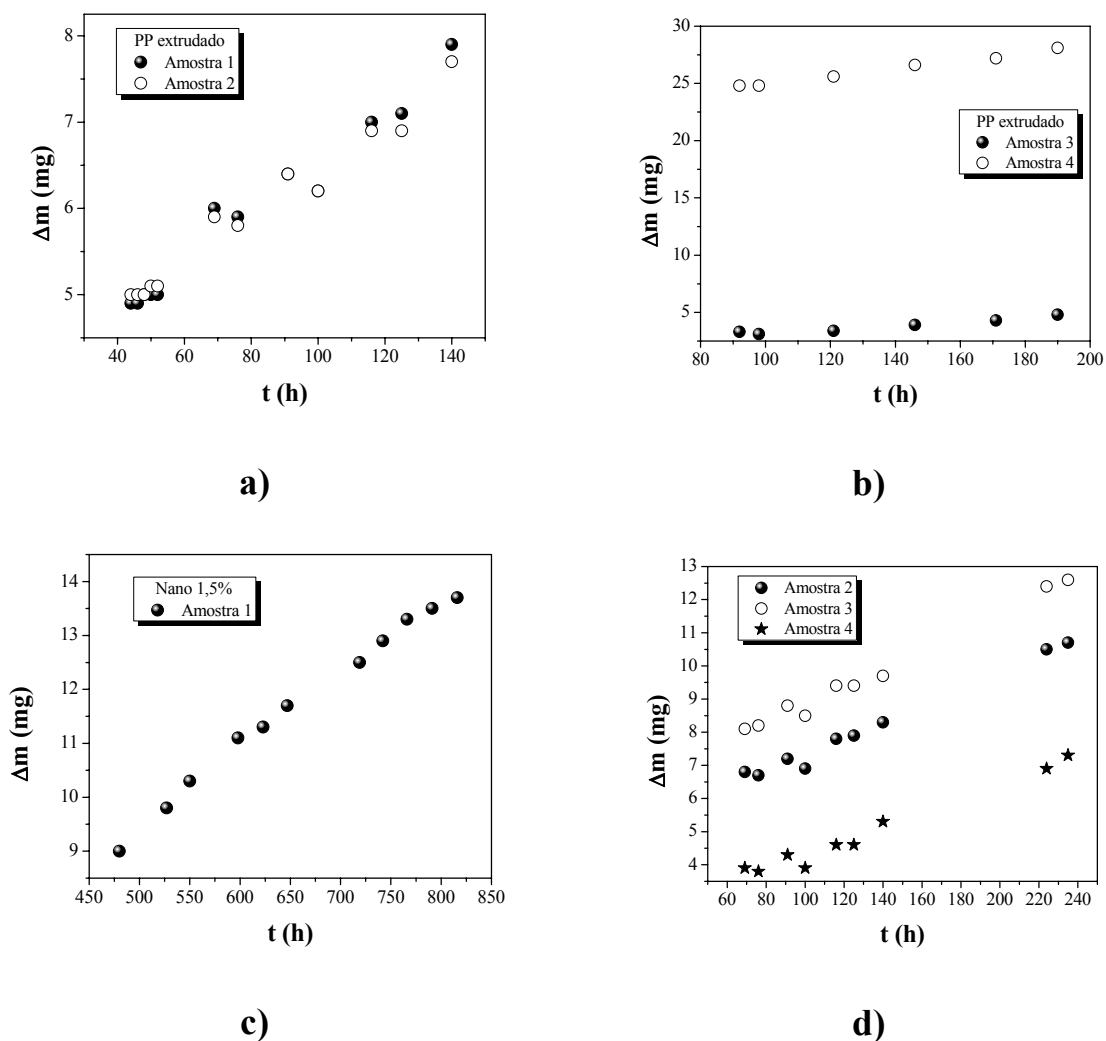
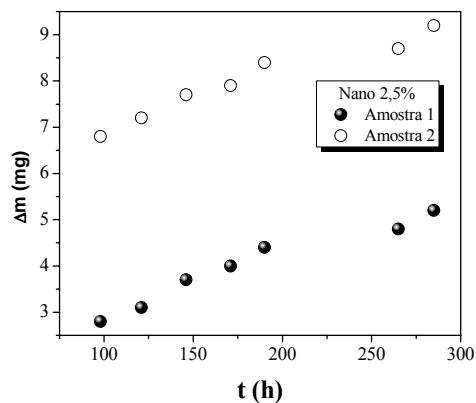
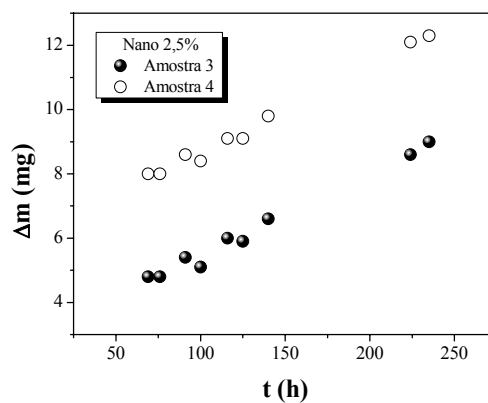


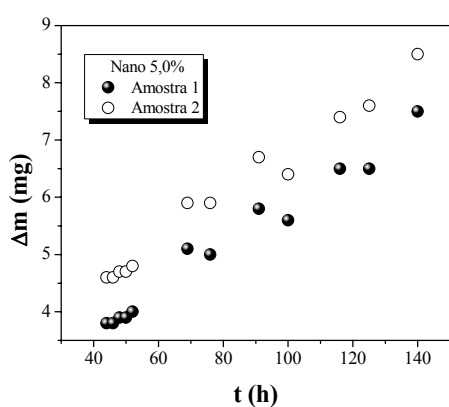
FIGURA A. 1. Variação de massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para as amostras a) 1 e 2 de PP extrudado; b) 3 e 4 de PP extrudado, c) 1 de Nano1,5% de argila organofílica e d) 2, 3 e 4 de nanocompósito com 1,5% de argila organofílica.



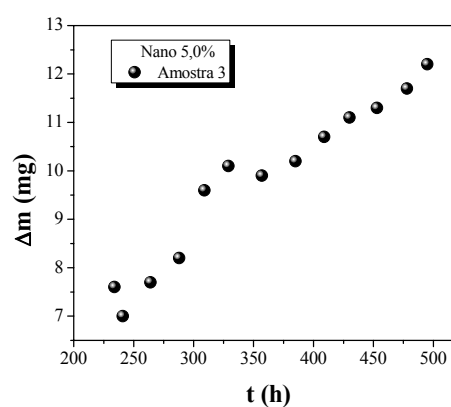
a)



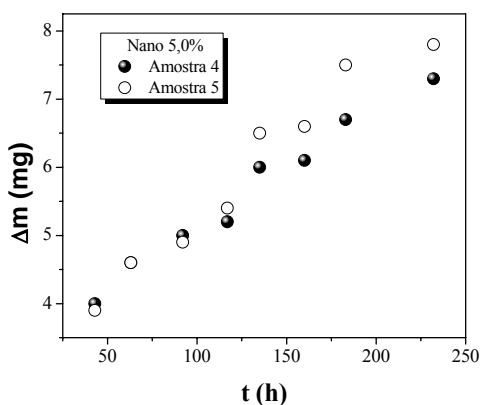
b)



c)

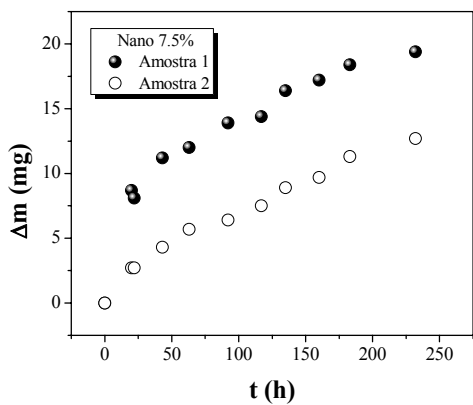


d)

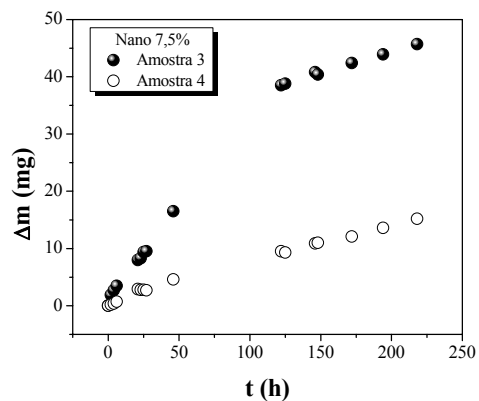


e)

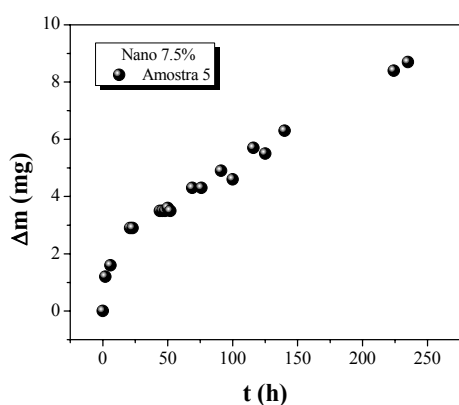
FIGURA A. 2. Variação de massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para as amostras a) 1 e 2 de Nano 2,5% de argila organofílica; b) 3 e 4 de Nano 2,5% de argila organofílica; c) 1 e 2 de Nano 5,0% de argila organofílica; d) 3 de Nano 5,0% de argila organofílica e e) 4 e 5 de Nano 5,0% de argila organofílica.



a)



b)



c)

FIGURA A. 3. Variação de massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para as amostras a) 1 e 2 de Nano 7,5% de argila organofílica; b) 3 e 4 de Nano 7,5% de argila organofílica e c) 5 de Nano 7,5% de argila organofílica.

TABELA A. 1. Valores obtidos para a determinação da permeabilidade do vapor d'água das amostras de PP extrudado e PP/PP-g-AM/argila organofílica com diferentes teores de argila organofílica.

Amostras		Espessura (cm)	Área (cm²)	$\Delta m/T$ (g/h)	J (g/cm²h)	P_H (cm²/s)
PP extrudado	1	0.00562	3.1416	2.94E-05	9.37E-06	6.90E-07
	2	0.00634	3.1416	2.66E-05	8.47E-06	7.04E-07
	3	0.00708	3.1416	3.38E-05	1.07E-05	1.03E-06
	4	0.00886	3.1416	2.74E-05	8.72E-06	1.04E-06
Nano 1,5%	1	0.00538	3.1416	1.38E-05	4.40E-06	3.40E-07
	2	0.00474	2.8353	2.49E-05	8.79E-06	5.46E-07
	3	0.00514	2.8353	3.02E-05	1.07E-05	7.21E-07
	4	0.00494	3.1416	2.14E-05	6.83E-06	4.42E-07
Nano 2,5%	1	0.00756	2.8353	1.21E-05	4.26E-06	4.36E-07
	2	0.0074	3.1416	1.16E-05	3.71E-06	3.72E-07
	3	0.00632	3.1416	2.78E-05	8.85E-06	7.33E-07
	4	0.00602	3.1416	3.04E-05	9.68E-06	7.64E-07
Nano 5,0%	1	0.00482	3.1416	3.73E-05	1.18E-05	7.45E-07
	2	0.00502	3.1416	3.93E-05	1.25E-05	8.22E-07
	3	0.013	3.1416	1.62E-05	5.17E-06	8.56E-07
	4	0.0134	3.1416	1.74E-05	5.54E-06	8.92E-07
	5	0.0131	3.4636	2.18E-05	6.29E-06	9.91E-07
Nano 7,5%	1	0.0074	3.1416	4.63E-05	1.47E-05	1.31E-06
	2	0.0067	3.1415	4.81E-05	1.53E-05	1.23E-06
	3	0.00446	3.1416	7.40E-05	2.36E-05	1.26E-06
	4	0.00458	3.1416	6.00E-05	1.91E-05	1.05E-06
	5	0.0063	3.1416	2.84E-05	9.06E-06	7.48E-07