

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS COMPATIBILIZANTES NAS CORRELAÇÕES  
ENTRE PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E  
DE TRANSPORTE EM NANOCOMPÓSITOS DE BLENDAS HDPE/LLDPE E  
OMMT

Fabio Roberto Passador

São Carlos  
2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS COMPATIBILIZANTES NAS CORRELAÇÕES  
ENTRE PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E  
DE TRANSPORTE EM NANOCOMPÓSITOS DE BLENDAS HDPE/LLDPE E  
OMMT

Fabio Roberto Passador

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-Orientador: Dr. Adhemar Collà Ruvolo Filho

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2012

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

P285as

Passador, Fabio Roberto.

Avaliação de sistemas compatibilizantes nas correlações entre processamento e propriedades térmicas, mecânicas e de transporte em nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE e OMMT / Fabio Roberto Passador. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

269 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Nanocompósitos. 2. Blendas poliméricas. 3. Propriedades de transporte. 4. Permeabilidade. I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)



## **DEDICATÓRIA**

*A Deus,*

Por ter proporcionado mais essa conquista em minha vida,

*Aos meus pais, José Roberto e Margarete,*

*Aos meus irmãos Raphael e Renata,*

Por todo carinho, incentivo e apoio,

*A Thalissa,*

Pelo amor, incentivo, compreensão e paciência.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2005).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
**FABIO ROBERTO PASSADOR**  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 11 DE ABRIL DE 2012.

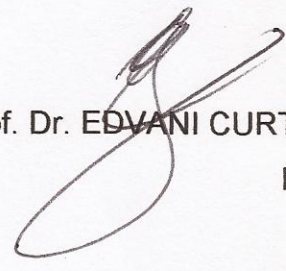
BANCA EXAMINADORA:



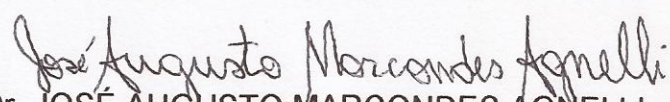
Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN  
Orientador  
DEMa/PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. CRISTIANO PIACSEK BORGES  
COPPE/UFRJ



Prof. Dr. EDVANI CURTI MUNIZ  
DQI/UEM



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI  
DEMa/PPG-CEM/UFSCar



Profa. Dra. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS  
DEMa/PPG-CEM/UFSCar



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, apoio, confiança, amizade, paciência e auxílio em todos os aspectos no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adhemar Collà Ruvolo Filho pela co-orientação, apoio, entusiasmo, confiança e amizade.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos alunos de iniciação científica Daniel Rocha Travain e Eduardo Henrique Backes por toda a ajuda, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela amizade e auxílio com os ensaios de envelhecimento.

À Dra. Ana Catarina Gomes de Oliveira pela amizade, companheirismo e auxílio com os ensaios de permeação.

Aos amigos da pós-graduação pela amizade, apoio, troca de experiências em vários momentos, em especial a Amanda Oliveira, Vanessa Laurindo, César Beatrice, Márcio Kobayashi, Henrique Finnochio, Rafael Grande, Bruna Rego, Márcia Favaro, Leonardo Zborowski, Carolina Morelli, Nelson Larocca

Aos meus queridos amigos Juliano Marini e Lais Koshimizu pela amizade, companheirismo, conselhos e incentivo durante essa trajetória.

Aos técnicos Carlinhos, Lourival, Fernando, Osvaldo, Mário e Helena pelas colaborações.

A Malu pela amizade e colaboração.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio do DQ/UFSCar pelo auxílio com os ensaios de RMN.

À Braskem pela doação do LLDPE.

## RESUMO

A obtenção de nanocompósitos de matriz poliolefínica vem despertando grande interesse tecnológico e científico devido a possibilidade de incrementos significativos nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dessa matriz. Entretanto, a natureza hidrofóbica das poliolefinas dificulta a dispersão e esfoliação das lamelas de nanoargila na matriz polimérica, sendo necessária a utilização de agente compatibilizante. Neste trabalho, estudou-se a influência da ordem de mistura dos componentes e da adição de três sistemas compatibilizantes (HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e mistura HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA) em nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT. O HDPE-g-MA, por possuir maior viscosidade auxiliou na quebra e dispersão dos tactóides de argila, o LLDPE-g-MA, com menor viscosidade, auxiliou no processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila e a mistura dos agentes compatibilizantes otimizaram o processo de quebra, intercalação e dispersão de argila organofílica na matriz polimérica. Nanocompósitos de HDPE/LLDPE/OMMT com estrutura predominantemente intercalada foram obtidos utilizando-se os diferentes sistemas compatibilizantes e teores de nanoargila. O comportamento térmico, mecânico e as propriedades de transporte foram fortemente afetados pelos diferentes sistemas compatibilizantes. A mistura de agentes compatibilizantes (HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA) propiciou melhor interação na interface entre a fase dispersa e a matriz polimérica contribuindo para o aumento da rigidez, módulo elástico e módulo de flexão dos nanocompósitos. O estudo das propriedades de transporte revelou que os nanocompósitos comportam-se como barreira ao vapor de água e baixa barreira ao CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A diminuição do coeficiente de permeabilidade está relacionada a utilização dos sistemas compatibilizantes que proporcionaram uma boa dispersão da carga inorgânica, boa molhabilidade desta pela matriz e forte interações na interface que diminuiram o número de microvazios, que poderiam ser facilitadores do processo difusional.





**EVALUATION OF COMPATIBILIZING SYSTEMS ON THE CORRELATIONS  
BETWEEN PROCESSING AND THERMAL, MECHANICAL AND  
TRANSPORT PROPERTIES OF HDPE/LLDPE BLEND-BASED  
NANOCOMPOSITES**

**ABSTRACT**

Polyolefin nanocomposites have attracted significant technological and scientific interest due to the possibilities of improvements in thermal, mechanical and barrier properties. However, the hydrophobic nature of polyolefins poses a challenge to the exfoliation and dispersion process of the nanoclay in the polymeric matrix, requiring usually the use of compatibilizing agents. In this work, it was studied the influence of the blending protocol of the components and the effects of the addition of three compatibilizing systems (HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA and mixture of HDPE-g-MA and LLDPE-g-MA) in HDPE /LLDPE blend-based nanocomposites. HDPE-g-MA has a higher viscosity and play a important role in the breaking and dispersion of the clay tactoids. The LLDPE-g-MA, with lower viscosity, helped in the intercalation process of the polymer chains between the nanoclay's lamellae and the mixing of the compatibilizing agents optimized the breakdown and intercalation process, and dispersion of the organophilic clay in the polymeric matrix. HDPE/LLDPE/OMMT nanocomposites with predominantly intercalated structure were obtained using different compatibilizing systems and concentrations of nanoclay. The thermal, mechanical and transport properties were strongly affected by the different compatibilizing systems. The mixture of compatibilizing agents (HDPE-g-MA and LLDPE-g-MA) produced a stronger interface between the dispersed phase and the polymeric matrix contributing to the increase in rigidity, elastic and flexural moduli of the nanocomposites. The transport properties showed that the nanocomposites behave as good barrier to water vapor and but showed low barrier characteristics to CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The decrease of the permeability coefficient is related to the use of compatibilizer systems which provided a good dispersion of the inorganic filler, good wettability of the matrix and strong interactions with the interface which could facilitate the diffusion process.



## PUBLICAÇÕES

### Congressos Internacionais:

- PASSADOR, F.R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Influence of the compatibilizer type on the rheological properties of HDPE/LLDPE/organoclay nanocomposites. In: MACRO 2010. 43rd IUPAC World Polymer Congress. Glasgow – U.K., 2010.
- PASSADOR, F.R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Effect of blending sequence on the rheological and morphological properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites. In: 27<sup>th</sup> Polymer Processing Society Annual Meeting (PPS-27). Marrakech, Morocco, 2011.
- PASSADOR, F.R.; TRAVAIN, D.R.; BACKES, E.H.; GOMES, A. C.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Mechanical, thermal and transport properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites. In: 10<sup>o</sup> Encontro da SBPMat, Gramado, Brazil, 2011.
- PASSADOR, F.R.; TRAVAIN, D.R.; BACKES, E.H.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Mechanical, thermal and gas barrier properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites. In: PPS Americas Regional Meeting, Niagara Falls, 2012

### Congressos Nacionais:

- PASSADOR, F.R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Influência da sequência de mistura no comportamento reológico de nanocompósitos HDPE/LLDPE/MMT. In: 19<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Campos do Jordão, 2010.

- TRAVAIN, D.R.; PASSADOR, F.R.; BACKES, E.H.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Efeito da adição de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas e de barreira de nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos, 2011.
- BACKES, E.H.; PASSADOR, F.R.; TRAVAIN, D.R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Efeito do teor de argilomineral nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos, 2011.
- PASSADOR, F.R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Caracterização estrutural de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE obtidos por diferentes sequências de mistura. In: 11<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Campos do Jordão, 2011.
- TRAVAIN, D.R.; PASSADOR, F.R.; BACKES, E.H.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Caracterização térmica e mecânica de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de argila. In: 11<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Campos do Jordão, 2011.
- BACKES, E.H.; PASSADOR, F.R.; TRAVAIN, D.R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Influência da ação do intemperismo nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE. In: 11<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Campos do Jordão, 2011.

#### **Revistas:**

- PASSADOR, F.R.; RUVOLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Effect of Blending Protocol on the Rheological Properties and Morphology of HDPE/LLDPE Blend-Based Nanocomposites. **International Polymer Processing** (aceito para publicação)

- PASSADOR, F.R.; RUVOLLO FILHO, A.; PESSAN, L.A. Caracterização estrutural de nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE obtidos por diferentes sequências de mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (aceito para publicação)



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxxv
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Considerações Gerais .....	1
1.2 Objetivos.....	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Polietileno.....	5
2.1.1 Polietileno de alta densidade (HDPE).....	6
2.1.2 Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE).....	6
2.2 Blendas poliméricas.....	7
2.2.1 Estado de mistura de blendas poliméricas.....	8
2.2.2 Microrreologia de blendas poliméricas.....	9
2.2.3 Blendas poliméricas de HDPE/LLDPE.....	11
2.3 Nanocompósitos poliméricos.....	13
2.3.1 Estrutura dos argilominerais.....	16
2.3.2 Estrutura dos nanocompósitos poliméricos.....	18
2.3.3 Compatibilização em nanocompósitos de matrizes apolares.....	19
2.3.4 Nanocompósito de polietileno/argila.....	21
2.3.5 Sequência de mistura dos componentes.....	27
2.3.6 Propriedades reológicas de nanocompósitos.....	29
2.4 Propriedades de transporte em polímeros.....	33
2.5 Modelos de permeabilidade em nanocompósitos.....	37
2.6 Propriedades térmicas, mecânicas e de permeação de	

nanocompósitos.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	45
3.1.1 Polietileno de alta densidade. (HDPE).....	45
3.1.2 Polietileno linear de baixa densidade. (LLDPE).....	45
3.1.3 Agentes compatibilizantes.....	45
3.1.3.1 Polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico (HDPE-g-MA).....	46
3.1.3.1 Polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico (LLDPE-g-MA).....	46
3.1.4 Argila organofílica (OMMT).....	47
3.2 Métodos.....	47
3.2.1 Caracterização dos materiais utilizados.....	48
3.2.1.1 Determinação do Índice de Fluidez (MFI).....	48
3.2.1.2 Reometria capilar.....	48
3.2.1.3 Determinação da distribuição de ramificações curtas.....	48
3.2.1.4 Ressonância magnética nuclear de carbono $^{13}\text{C}$ (NMR $^{-13}\text{C}$ ) .....	49
3.2.1.5 Avaliação da estabilidade térmica da argila organofílica.....	49
3.2.2 Processamento e caracterização das blendas poliméricas e dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura.....	50
3.2.2.1 Obtenção das blendas poliméricas HDPE/LLDPE.....	50
3.2.2.2 Avaliação da miscibilidade das blendas poliméricas.....	51
3.2.2.3 Obtenção dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem agente compatibilizante.....	52
3.2.2.4 Obtenção dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA como sistema compatibilizante.....	53
3.2.2.5 Obtenção dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante.....	54
3.2.2.6 Obtenção dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante.....	54
3.2.2.7 Avaliação da formação de ligações cruzadas nos concentrados de agente compatibilizante e argila organofílica.....	55



3.2.2.8 Caracterização estrutural.....	56
3.2.3 Processamento e caracterização dos nanocompósitos.....	58
3.2.3.1 Obtenção dos concentrados de agente compatibilizante/argila organofílica.....	60
3.2.3.2 Obtenção da blenda HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE.....	60
3.2.3.3 Conformação dos corpos de prova através de moldagem por injeção.....	61
3.2.3.4 Caracterização estrutural.....	62
3.2.3.5 Caracterização térmica.....	62
3.2.3.6 Caracterização mecânica.....	64
3.2.3.7 Estudo da influência da ação do intemperismo nas propriedades de tração.....	65
3.2.3.8 Extrusão de filmes planos.....	66
3.2.3.9 Propriedades de transporte de gases e vapor de água.....	67
3.2.3.10 Propriedades óticas dos filmes.....	71
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 Avaliação das características físico-químicas dos polímeros utilizados	73
4.2 Avaliação da estabilidade térmica da argila organofílica.....	81
4.3 Avaliação da processabilidade das blendas poliméricas e nanocompósitos.....	82
4.3.1 Reometria de torque das resinas.....	82
4.3.2 Reometria de torque das blendas poliméricas.....	83
4.3.3 Reometria de torque dos nanocompósitos.....	90
4.3.3.1 Avaliação da formação de ligações cruzadas nos concentrados e nanocompósitos através de FTIR e inchamento em solvente.....	95
4.4 Caracterização estrutural dos nanocompósitos.....	103
4.4.1 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE sem agente compatibilizante.....	103
4.4.2 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA.....	111
4.4.3 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA.....	119
4.4.4 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e	

LLDPE-g-MA.....	125
4.3 Avaliação da processabilidade das blendas poliméricas e nanocompósitos.....	82
4.3.1 Reometria de torque das resinas.....	82
4.3.2 Reometria de torque das blendas poliméricas.....	83
4.3.3 Reometria de torque dos nanocompósitos.....	90
4.3.3.1 Avaliação da formação de ligações cruzadas nos concentrados e nanocompósitos através de FTIR e inchamento em solvente.....	95
4.4 Caracterização estrutural dos nanocompósitos.....	103
4.4.1 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE sem agente compatibilizante.....	103
4.4.2 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA.....	111
4.4.3 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA.....	119
4.4.4 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.....	125
4.5 Avaliação estrutural dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de OMMT.....	132
4.6 Caracterização térmica dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de OMMT.....	148
4.6.1 Análise Termogravimétrica.....	148
4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial.....	159
4.6.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA) e temperatura de deflexão térmica (HDT).....	167
4.6.4 Considerações gerais sobre a caracterização térmica.....	180
4.7 Caracterização mecânica dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de OMMT.....	182
4.7.1 Tração uniaxial.....	182
4.7.2 Flexão em três pontos.....	191
4.7.3 Ensaio de impacto em corpos de prova entalhados tipo Izod.....	196
4.7.4 Influência da ação do intemperismo nas propriedades de tração uniaxial.....	199
4.7.5 Considerações gerais sobre a caracterização mecânica.....	209

4.8 Propriedades de transporte de gases e vapor de água dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de OMMT.....	211
4.8.1 Simulação dos modelos de permeação.....	221
4.8.2 Considerações gerais sobre as propriedades de transporte a gases e vapor de água.....	234
4.9 Propriedades óticas dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de OMMT.....	235
5 CONCLUSÕES.....	239
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	243
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	245
APÊNDICE A.....	263



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Índice de fluidez das resinas e compatibilizantes estudados.....	73
Tabela 4.2 Limites de integração para o comonômero 1-buteno segundo De Pooter.....	79
Tabela 4.3 Atribuições dos picos dos materiais estudados.....	80
Tabela 4.4 Número de ramificações por 1000 átomos dos materiais estudados.....	81
Tabela 4.5 Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do HDPE, LLDPE e das blendas poliméricas estudadas.....	89
Tabela 4.6 Valores do resíduo, obtidos por TGA e do teor de reticulação (%) dos concentrados estudados.....	99
Tabela 4.7 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE sem adição de agente compatibilizante.....	106
Tabela 4.8 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA.....	113
Tabela 4.9 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA.....	121
Tabela 4.10 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante.....	127
Tabela 4.11 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA.....	136
Tabela 4.12 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA.....	139

Tabela 4.13 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.....	143
Tabela 4.14 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT.....	147
Tabela 4.15 Temperatura de início de decomposição térmica e % de resíduo dos materiais puros e dos nanocompósitos sem compatibilizante..	150
Tabela 4.16 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos com HDPE-g-MA.....	152
Tabela 4.17 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA.....	154
Tabela 4.18 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.....	156
Tabela 4.19 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com OMMT.....	158
Tabela 4.20 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do HDPE, LLDPE, HDPE/LLDPE e nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante.....	160
Tabela 4.21 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA.....	162
Tabela 4.22 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA.....	163
Tabela 4.23 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA.....	165

Tabela 4.24 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.....	166
Tabela 4.25 Valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) calculados a partir da temperatura on-set para a relaxação $\gamma$ dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT.....	171
Tabela 4.26 Valores da temperatura de deflexão térmica (HDT) das composições estudadas.....	179
Tabela 4.27 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) das composições estudadas.....	186
Tabela 4.28 Módulo de flexão (G), resistência à flexão ( $\sigma_F$ ) e tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ) das composições estudadas.....	192
Tabela 4.29 Resistência ao impacto (RI) e tenacidade à fratura ( $KI_C$ ) das composições estudadas.....	197
Tabela 4.30 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) do HDPE, LLDPE e da blenda HDPE/LLDPE.....	212
Tabela 4.31 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante e com diferentes teores de OMMT.....	214
Tabela 4.32 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22) com diferentes teores de OMMT.....	216
Tabela 4.33 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água	

( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.....	217
Tabela 4.34 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.....	219
Tabela 4.35 Valores do Coeficiente de Permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.....	220
Tabela 4.36 Valores de L/W das amostras estudadas obtidas através de diferentes modelos de permeabilidade.....	232
Tabela 4.37 Propriedades óticas das composições estudadas.....	237



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a) Ilustração da estrutura química do polietileno e (b) Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária..	5
Figura 2.2 Representação esquemática do (a) HDPE e (b) LLDPE.....	7
Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos .....	10
Figura 2.4 Formação do nanocompósito por polimerização <i>in situ</i> .....	14
Figura 2.5 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido.....	15
Figura 2.6 (a) Estrutura dos silicatos (2:1) e (b) flexibilidade das lamelas...	17
Figura 2.7 Esquema dos diferentes tipos de compósitos que podem ser formados da mistura entre silicatos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito (separação das duas fases), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado.....	18
Figura 2.8 Esquema da ação do copolímero em bloco na esfoliação das lamelas de argila em uma matriz polimérica.....	20
Figura 2.9 Representação esquemática do processo de dispersão e organização da argila na matriz de PP compatibilizada com PP-g-MA.....	21
Figura 2.10 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de nylon 66/argila organofílica/SEBS-g-MA utilizando quatro diferentes sequências de mistura.....	28
Figura 2.11 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de PP/EVA/PP-g-AA/OMMT utilizando três diferentes sequências de mistura	29
Figura 2.12 Representação esquemática da rede percolada.....	31
Figura 2.13 Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas.....	32
Figura 2.14 Permeação através de um filme em função do tempo.....	36
Figura 2.15 Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito.....	38
Figura 2.16 Representação de partículas em forma de disco com	

orientação a uma direção dada por um vetor $\hat{u}$ .....	39
Figura 2.17 Definição da direção da orientação preferencial das lamelas de silicato.....	41
Figura 3.1 Estrutura molecular do monômero do HDPE-g-MA.....	46
Figura 3.2 Estrutura química do modificador orgânico da <i>Cloisite</i> <sup>®</sup> 20A.....	47
Figura 3.3 Perfil de rosca utilizado na obtenção das blendas HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos.....	60
Figura 3.4 Esquema do sistema de medida de permeação de vapor de água.....	67
Figura 3.5 Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás.....	69
Figura 4.1 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida dos materiais puros. T = 180 °C.....	74
Figura 4.2 Ilustração esquemática do mecanismo de fracionamento CRYSTAF.....	75
Figura 4.3 Distribuição de ramificações curtas no HDPE e LLDPE.....	75
Figura 4.4 Espectros de RMN- <sup>13</sup> C em 1,2,4-triclorobenzeno a 125 °C: (a) HDPE, (b) HDPE-g-MA, (c) LLDPE e (d) LLDPE-g-MA.....	78
Figura 4.5 Análise termogravimétrica da argila organofílica, <i>Cloisite</i> <sup>®</sup> 20A.	81
Figura 4.6 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180 °C, 80rpm e 10min dos materiais puros.....	83
Figura 4.7 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180 °C, 80rpm e 10min das blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.....	84
Figura 4.8 Curvas de módulo de perda obtidas por análise dinâmico-mecânica: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.....	85
Figura 4.9 Curvas de tan $\delta$ obtidas por análise dinâmico-mecânica: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.....	86
Figura 4.10 Termogramas de DSC obtidos durante o resfriamento: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas	

poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.....	88
Figura 4.11 Termogramas de DSC obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.....	88
Figura 4.12 Termogramas de DSC do HDPE, LLDPE e blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de blenda: (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.....	90
Figura 4.13 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180°C, 80rpm e 10min: (a) nanocompósitos sem agente compatibilizante; (b) nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA; (c) nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e (d) nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA....	91
Figura 4.14 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180°C, 80rpm e 10min dos concentrados compatibilizante/argila organofílica.....	93
Figura 4.15 Reações de cisão de cadeia: (a) radical peroxi formando carbonila e hidroxil; (b) radical alcoxi formando carbonila e alquil; (c) radical alquil secundário formando grupo vinílico e outro radical alquil; (d) radical alquil terciário formando grupo vinilideno e outro radical alquil e (e) reação de reticulação de cadeia.....	94
Figura 4.16 Espectro FTIR obtido por transmitância: (a) HDPE; (b) LLDPE; (c) HDPE-g-MA; (d) LLDPE-g-MA e (e) OMMT.....	97
Figura 4.17 Espectro FTIR obtido por transmitância dos concentrados.....	99
Figura 4.18 Análise de TGA dos concentrados.....	100
Figura 4.19 Espectros FTIR obtidos por transmitância dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE obtidos a partir da mistura dos concentrados diluídos em HDPE e LLDPE.....	101
Figura 4.20 Esquema representativo do aumento da distância interlamelar com a difusão de polietileno reticulado.....	102
Figura 4.21 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante obtidos por diferentes sequências de mistura.....	104

Figura 4.22 Difratogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos sem agentes compatibilizante obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.....	105
Figura 4.23 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos sem agentes compatibilizantes obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.....	107
Figura 4.24 (a) G' em função da frequência e (b) G'' em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos sem agente compatibilizante obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.....	109
Figura 4.25 Micrografias obtidas por MET da composição N1 - (HDPE + LLDPE + OMMT): (a) 19.500x e (b) 31.000x.....	110
Figura 4.26 Difratogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências de mistura.....	111
Figura 4.27 Difratogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.....	112
Figura 4.28 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.....	114
Figura 4.29 (a) G' em função da frequência e (b) G'' em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.....	116
Figura 4.30 Micrografias obtidas por MET da composição N7 - (HDPE-g-MA + HDPE + OMMT) + LLDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x....	118
Figura 4.31 Micrografias obtidas por MET da composição N17 - (HDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + LLDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x.....	119

Figura 4.32 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências de mistura.....	120
Figura 4.33 Difractogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.....	120
Figura 4.34 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.....	122
Figura 4.35 (a) G' em função da frequência e (b) G'' em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.....	123
Figura 4.36 Micrografias obtidas por MET da composição N11 - (LLDPE-g-MA + LLDPE + OMMT) + HDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x..	124
Figura 4.37 Micrografias obtidas por MET da composição N18 - (LLDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + LLDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x.	125
Figura 4.38 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante obtidos por diferentes sequências de mistura.....	126
Figura 4.39 Difractogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.....	127
Figura 4.40 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.....	128
Figura 4.41 (a) G' em função da frequência e (b) G'' em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA obtidos a partir de	

diferentes sequências de mistura. Ensaios realizados em 180°C.....	130
Figura 4.42 Micrografias obtidas por MET da composição N14 - ( <i>LLDPE + LLDPE-g-MA + OMMT</i> ) + HDPE + HDPE-g-MA: (a) 53.000x e (b) 88.000x.....	131
Figura 4.43 Micrografias obtidas por MET da composição N19 - ( <i>HDPE-g-MA + LLDPE-g-MA + OMMT</i> ) + HDPE + LLDPE: (a) 53.000x e (b) 88.000x.....	132
Figura 4.44 Difrátogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante com diferentes teores de nanoargila.....	133
Figura 4.45 Micrografias obtidas por MET: (a) N1(2,5), (b) N1(5,0) e (c) N1(7,5). Aumento de 31.000x.....	134
Figura 4.46 Difrátogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e diferentes teores de nanoargila: (a) N7 e (b) N17.....	135
Figura 4.47 Micrografias obtidas por MET: (a) N7(2,5), (b) N7(5,0) e (c) N7(7,5). Aumento de 31.000x.....	136
Figura 4.48 Micrografias obtidas por MET: (a) N17(2,5), (b) N17(5,0) e (c) N17(7,5). Aumento de 31.000x.....	137
Figura 4.49 Difrátogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e diferentes teores de nanoargila: (a) N11 e (b) N18.....	139
Figura 4.50 Micrografias obtidas por MET: (a) N11(2,5), (b) N11(5,0) e (c) N11(7,5). Aumento de 31.000x.....	140
Figura 4.51 Micrografias obtidas por MET: (a) N18(2,5), (b) N18(5,0) e (c) N18(7,5). Aumento de 31.000x.....	141
Figura 4.52 Difrátogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA e diferentes teores de nanoargila: (a) N14 e (b) N19.....	142
Figura 4.53 Micrografias obtidas por MET: (a) N14(2,5), (b) N14(5,0) e (c) N14(7,5). Aumento de 31.000x.....	143
Figura 4.54 Micrografias obtidas por MET: (a) N19(2,5), (b) N19(5,0) e (c)	

N19(7,5). Aumento de 31.000x.....	144
Figura 4.55 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT: (a) N20, (b) N21 e (c) N22.....	146
Figura 4.56 Micrografia obtida por MET do nanocompósito N20(2,5). Aumento de 66.000x.....	148
Figura 4.57 Curvas de TGA do HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%).....	149
Figura 4.58 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem adição de agente compatibilizante.....	150
Figura 4.59 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizadas com HDPE-g-MA: (a) N7 e (b) N17.....	151
Figura 4.60 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizadas com LLDPE-g-MA: (a) N11 e (b) N18.....	153
Figura 4.61 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizadas com mistura de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA: (a) N14 e (b) N19.....	155
Figura 4.62 Curvas de TGA dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT: (a) N20, (b) N21 e (c) N22.....	158
Figura 4.63 Termogramas de DSC do HDPE, LLDPE e da blenda HDPE/LLDPE (75/25%): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.....	159
Figura 4.64 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem agente compatibilizante com diferentes teores de OMMT: (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.....	159
Figura 4.65 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA: (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.....	161
Figura 4.66 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com HDPE-g-MA (N7 e N17): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.....	163

Figura 4.67 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com LLDPE-g-MA (N11 e N18): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.....	164
Figura 4.68 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA (N14 e N19): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.....	166
Figura 4.69 (a) Módulo de perda e (b) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica do HDPE, LLDPE e HDPE/LLDPE.....	167
Figura 4.70 (a) Módulo de perda e (b) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante.....	170
Figura 4.71 (a), (b) e (c) Módulo de perda e (d), (e) e (f) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT.....	172
Figura 4.72 (a) e (b) Módulo de perda e (c) e (d) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.....	173
Figura 4.73 (a) e (b) Módulo de perda e (c) e (d) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.....	175
Figura 4.74 (a) e (b) Módulo de perda e (c) e (d) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.....	176
Figura 4.75 Determinação da HDT utilizando o módulo de armazenamento obtido por análise dinâmico-mecânica do HDPE, LLDPE e HDPE/LLDPE.....	178
Figura 4.76 Influência dos sistemas compatibilizantes na HDT.....	180
Figura 4.77 Curvas de tensão em função da deformação: (a) HDPE,	



LLDPE e HDPE/LLDPE; e nanocompósitos com diferentes teores de OMMt das sequências (b) N1; (c) N7; (d) N17; (e) N11; (f) N18; (g) N14; (h) N19; (i) N20; (j) N21 e (k) N22.....	185
Figura 4.78 Módulo Elástico em função do teor de OMMT dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22).....	188
Figura 4.79 Módulo Elástico em função do teor de OMMT dos nanocompósitos com diferentes sistemas compatibilizantes.....	189
Figura 4.80 Aumento efetivo do módulo elástico ( $E_{\text{composições}}/E_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) dos nanocompósitos estudados.....	190
Figura 4.81 Módulo de flexão em função do teor de OMMT dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22).....	193
Figura 4.82 Módulo de flexão em função do teor de OMMT dos nanocompósitos com diferentes sistemas compatibilizantes.....	194
Figura 4.83 Aumento efetivo do módulo de flexão ( $G_{\text{composições}}/G_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) dos nanocompósitos estudados.....	195
Figura 4.84 Resultados comparativos da resistência ao impacto ( $RI_{\text{composições}}/RI_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) dos nanocompósitos estudados.....	198
Figura 4.85 Corpos de prova de tração uniaxial submetidos a diferentes condições de intemperismo: (a) HDPE/LLDPE, (b) HDPE/LLDPE/OMMT - N1 e (c) HDPE/LLDPE/LLDPE-g-MA/OMMT - N11.....	200
Figura 4.86 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento do HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE.....	201
Figura 4.87 Termogramas de DSC do 1º ciclo de aquecimento (a) e grau de cristalinidade (b) do HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE em função dos diferentes tipos de envelhecimento.....	202
Figura 4.88 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante e com diferentes teores de OMMT.....	204
Figura 4.89 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos: (a) HDPE-g-MA/OMMT; (b)	

LLDPE-g-MA/OMMT e (c) HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT, com diferentes teores de OMMT.....	205
Figura 4.90 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA, com diferentes teores de OMMT e sequências de mistura.....	206
Figura 4.91 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA, com diferentes teores de OMMT e sequências de mistura.....	207
Figura 4.92 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA, com diferentes teores de OMMT e sequências de mistura.....	208
Figura 4.93 Curva teórica da permeabilidade relativa em função da fração volumétrica de argila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Cussler-Aris e (c) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	222
Figura 4.94 Curva teórica da permeabilidade relativa em função da fração volumétrica de argila do Modelo de Bharadwaj: (a) $S=-1/2$ , (b) $S=0$ e (c) $S=1$ .....	223
Figura 4.95 Curva da permeabilidade relativa da composição N1 em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj; $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj; $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	224
Figura 4.96 Curva da permeabilidade relativa da composição N7 em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj; $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj; $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	225
Figura 4.97 Curva da permeabilidade relativa da composição N17 em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj; $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj; $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	226
Figura 4.98 Curva da permeabilidade relativa da composição N11 em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen,	

(b) Modelo de Bharadwaj; $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj; $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	227
Figura 4.99 Curva da permeabilidade relativa da composição N18 em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj; $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj; $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	228
Figura 4.100 Curva da permeabilidade relativa da composição N14 em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj; $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj; $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	229
Figura 4.101 Curva da permeabilidade relativa da composição N19 em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj; $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj; $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.....	230
Figura 4.102 Micrografia obtida por MET da amostra N19(2,5) com aumento da região intercalada e tactóide e cálculo da razão de aspecto...	233
Figura 4.103 Filmes das composições HDPE/LLDPE, N1 e N7 com diferentes teores de argilomineral.....	236



## SIMBOLOS E ABREVIACÕES

$\beta_{obs}$  - largura a meia altura do pico principal de difração da amostra

$\beta_p$  - largura a meia altura do pico principal de difração padrão

$\Delta G_m$  - variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)

$\Delta H_m$  - variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)

$\Delta S_m$  - variação molar de entropia de mistura (cal/mol)

$\epsilon_R$  - deformação na ruptura (%)

$\theta$  - tempo de indução

$\lambda$  - comprimento de onda (Å)

$\mu$  - fator geométrico combinado

$\sigma_E$  - tensão de escoamento (MPa)

$\sigma_F$  - resistência à flexão (MPa)

$\sigma_R$  - tensão na ruptura (MPa)

$\Phi_c$  - fração volumétrica crítica teórica

$\Phi_{NC}$  - fração volumétrica de carga

$\phi_i$  - fração volumétrica do componente  $i$

$\eta_d$  - viscosidade da fase dispersa (Pa.s)

$\eta_m$  - viscosidade da matriz polimérica (Pa.s)

$\lambda$  - razão de viscosidade entre a gota dispersa e a matriz

$\nu$  - tensão interfacial

$\sigma$  - tensão de cisalhamento (Pa)

$\tau$  - tortuosidade

$\dot{\gamma}$  - taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ )

$A_{amorfa}$  - áreas da banda amorfa

$A_{crist}$  - área dos picos cristalinos

$C$  - concentração

$C_1$  - concentração de penetrante na face adjacente à câmara de maior pressão

$L$  - comprimento das camadas de argila

$D$  - coeficiente de difusão

$d$  - diâmetro da gota

- d - distância mais curta em que o penetrante deve atravessar em um filme
- d' - distância real que o penetrante deve atravessar em um filme
- $D_c$  - diâmetro do capilar
- DMA - análise dinâmico-mecânica
- DSC - calorimetria exploratória diferencial
- E - módulo elástico (GPa)
- E' - módulo de armazenamento (MPa)
- E'' - módulo de perda (MPa)
- EVA - copolímero de etileno-acetato de vinila
- F - taxa de transferência de massa por unidade de área da seção transversal
- FTIR - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- G - módulo de flexão (GPa)
- G' - módulo de armazenamento em cisalhamento (Pa)
- G'' - módulo de perda em cisalhamento (Pa)
- HDPE - polietileno de alta densidade
- HDPE-g-AA - polietileno de alta densidade enxertado com ácido acrílico
- HDPE-g-MA - polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico
- HDT - temperatura de deflexão térmica
- IPN - reticulados poliméricos interpenetrantes
- K - número de capilaridade
- $K_{Ic}$  - tenacidade à fratura ( $MJ/m^2$ )
- l - espessura do polímero
- $L_c$  - comprimento do capilar
- LDPE - polietileno de baixa densidade
- LLDPE - polietileno linear de baixa densidade
- LLDPE-g-MA - polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico
- MET - microscopia eletrônica de transmissão
- MFI - índice de fluidez
- MMT - argila montmorilonita
- N - fluxo do gás no estado estacionário
- n - grau de polimerização

- n - índice da Lei das Potências
- ODCB - orto-diclorobenzeno
- OMMT - argila montmorilonita organofílica
- P - coeficiente de permeabilidade
- $P_0$  - coeficiente de permeabilidade do polímero puro
- PBT - polibutileno tereftalato
- $PCO_2$  - coeficiente de permeabilidade ao dióxido de carbono (Barrer)
- $PO_2$  - coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (Barrer)
- PP - polipropileno
- PP-g-AA - polipropileno enxertado com ácido acrílico
- Q - quantidade de gás que atravessa o filme
- RI - resistência ao impacto (J/m)
- RMN - ressonância magnética nuclear
- S - coeficiente de solubilidade
- S - orientação das lamelas de argila
- SEBS-g-MA - copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno – estireno  
enxertado com anidrido maleico
- T - temperatura absoluta (K)
- $T_c$  - temperatura de cristalização (°C)
- $T_g$  - temperatura de transição vítrea (°C)
- TGA - análise termogravimétrica
- $T_m$  - temperatura de fusão cristalina (°C)
- $TPCO_2$  - taxa de permeabilidade ao dióxido de carbono
- $TPO_2$  - taxa de permeabilidade ao oxigênio
- UHMWPE - polietileno de ultra alto peso molecular
- ULDPE - polietileno de ultra baixa densidade
- W - espessura das camadas de argila (nm)
- WAXD - difração de Raios-X de alto ângulo
- WVT - taxa de transmissão de vapor de água
- $X_c$  - grau de cristalinidade (%)





# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

As poliolefinas, como polietilenos e polipropileno, são amplamente utilizadas em aplicações nos setores de embalagens, automotivo e elétrico, nos quais as propriedades de resistência térmica, mecânica e de transporte a gases e vapores possuem grande importância. As propriedades finais dos produtos obtidos a partir de poliolefinas estão intimamente relacionadas à morfologia desses materiais desenvolvida durante o processamento. Dentre as alternativas utilizadas para melhorar o desempenho mecânico e de barreira das poliolefinas, a dispersão de camadas de silicatos lamelares tem se mostrado bastante versátil.

Nanocompósitos poliméricos são materiais compósitos, onde a matriz é um polímero e cuja fase dispersa inorgânica possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica e, devido a grande razão de aspecto das camadas inorgânicas, podem-se originar grandes interações superficiais polímero-argila, permitindo a obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, de barreira e estabilidade térmica. A utilização destes materiais tem atraído grande interesse tecnológico e científico, pois exibem uma melhora significativa em diversas propriedades em relação à matriz não modificada e em relação aos compósitos tradicionais, com a vantagem adicional de utilizar pequenas quantidades de carga. Estudos recentes têm mostrado que a modificação orgânica da superfície das argilas, que são hidrofílicas, com íons alquilamônio pode auxiliar no processo de esfoliação das lamelas de argila em polímeros polares, como as poliamidas, utilizando-se condições e técnicas de processamentos apropriados. Entretanto, é difícil a obtenção de nanocompósitos esfoliados de poliolefinas devido ao caráter hidrofóbico e carências de interações apropriadas com a superfície polar dos silicatos. Dessa forma, somente a aplicação de alto cisalhamento durante o processo de fusão dificilmente poderá levar à formação de estrutura intercalada e/ou esfoliada das lamelas de argila na matriz polimérica. Basicamente, dois

tipos de procedimentos têm sido descritos na literatura para contornar esse obstáculo: o primeiro envolve o método de polimerização *in situ*, com a possibilidade de ocorrer re-ordenação das camadas da argila e perda da estrutura esfoliada quando a resina nanocompósita é processada; o segundo procedimento envolve a mistura no estado fundido, sendo necessário melhorar a interação da carga inorgânica com a matriz polimérica, através da utilização de agentes compatibilizantes. Tentativas iniciais de produzir nanocompósitos polímero apolar/argila por intercalação no estado fundido foram baseadas na introdução de um oligômero para mediar a polaridade entre a superfície da argila e do polímero. A partir desses estudos, várias tentativas de compatibilização estão sendo avaliadas dentre as quais se destaca a utilização de resinas poliméricas modificadas (enxertadas) com grupos polares, principalmente grupos anidrido maleico, que proporcionam um aumento na afinidade química e estrutural da argila com a matriz polimérica. Porém, para alcançar o estado esfoliado é necessário que o polímero funcionalizado seja compatível com a argila e miscível com a matriz polimérica, o que ainda é um desafio ao se utilizar como matriz o polietileno. Dessa forma, a avaliação de possíveis agentes compatibilizantes para esses nanocompósitos torna-se muito importante para a obtenção de boas propriedades.

Dentre as poliolefinas, o polietileno de alta densidade (HDPE) possui um grande potencial para aplicações nos setores de embalagens e no setor elétrico, porém a elevada viscosidade do fundido dificulta o processamento. A adição de material com estrutura química semelhante ao polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), com baixa viscosidade, auxiliará o processamento, modificando a morfologia e as propriedades da blenda polimérica.

A correlação entre as propriedades finais de nanocompósitos poliméricos, as morfologias obtidas e a história de processamento é extremamente complexa, tornando fundamental a compreensão da influência da adição da argila no desempenho térmico, mecânico e nas propriedades de transporte de sistemas constituintes por duas ou mais fases.

## 1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- Avaliar os efeitos de três possíveis compatibilizantes na preparação de nanocompósitos de blenda de matriz de polietileno de alta densidade (HDPE)/polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), buscando alcançar boa dispersão e obtenção da estrutura intercalada e/ou esfoliada das lamelas de argila na matriz polimérica;
- Correlacionar a história de processamento (através da sequência de mistura dos componentes e de diferentes técnicas de processamento) e as propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de gases e vapores;
- Avaliar a resistência ao intemperismo desses nanocompósitos através de diferentes condições de envelhecimento;
- Melhorar a metodologia para estimar a razão de aspecto de argila em nanocompósitos poliméricos utilizando modelos de permeação.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Polietileno

Polietileno é um polímero semicristalino, cujas propriedades são altamente influenciadas por seu grau de cristalinidade. Quimicamente, a resina de polietileno é constituída de alcanos com fórmula  $C_{2n}H_{4n+2}$ , onde  $n$  é o grau de polimerização. A estrutura cristalina típica do polietileno é a hexagonal ortorrômbica, porém também pode apresentar estrutura cristalina metaestável monoclinica [1]. A estrutura química e cristalina do polietileno está representada na Figura 2.1.

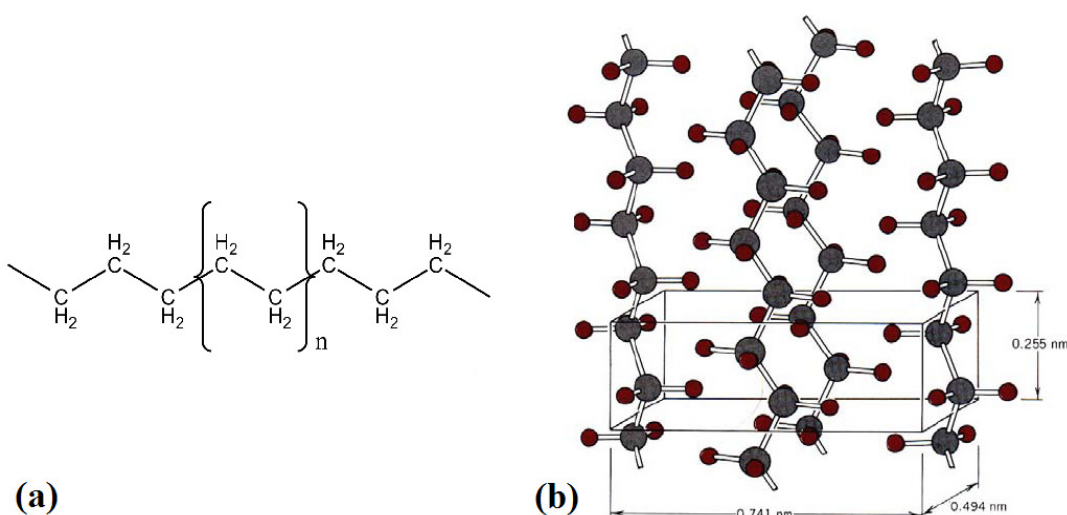


Figura 2.1 (a) Ilustração da estrutura química do polietileno e (b) Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária [1].

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietilenos podem ser produzidos: polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE) [1, 2]. Dentre os diferentes tipos de polietilenos, foram utilizados neste trabalho o HDPE como a matriz dos nanocompósitos e o LLDPE como uma segunda fase para auxiliar no processamento dos nanocompósitos.

### 2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (HDPE)

Polietilenos de alta densidade são produzidos com catalisadores organometálicos, como os Ziegler-Natta ou Phillips, são altamente cristalinos (entre 60 e 80%) sendo compostos por ramificações curtas e com poucas irregularidades. Esse polímero contém menos de uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal; a densidade encontra-se na faixa entre 0,94 e 0,97 g/cm<sup>3</sup> enquanto que a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) situa-se na faixa entre 125 e 135°C. A linearidade das cadeias e, conseqüentemente, a maior densidade do HDPE faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes, permitindo que as forças intermoleculares possam agir mais intensamente e, dessa forma, aumentar a cristalinidade [1, 2].

### 2.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE)

Polietileno linear de baixa densidade é um copolímero de etileno que possui de 8 a 10% de uma  $\alpha$ -olefina como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, produzido através de polimerização em solução ou em fase gasosa. Apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas. A densidade da resina de LLDPE encontra-se na faixa entre 0,92 e 0,94 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que a temperatura de fusão cristalina está na faixa entre 120 e 130°C [1, 2]. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Geralmente, catalisadores Ziegler-Natta geram polímeros com ramificações de alto e baixo peso molecular, devido a composição do comonômero randômico e a distribuição das seqüências moleculares, gerando maior heterogeneidade intermolecular, o que afeta a cinética de cristalização, enquanto que catalisadores metalocênicos geram polímeros com distribuição

de grupos laterais homogênea e estreita faixa de distribuição de peso molecular [1, 3-6].

A Figura 2.2 apresenta esquematicamente a estrutura do HDPE e do LLDPE. As ramificações de cadeias curtas têm influência sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como rigidez, densidade, dureza e resistência a tração, uma vez que a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede o arranjo perfeitamente ordenado das cadeias.



Figura 2.2 Representação esquemática do (a) HDPE e (b) LLDPE [1].

## 2.2 Blendas Poliméricas

A evolução da produção comercial de termoplásticos provocou uma grande expansão no desenvolvimento técnico e científico da área, com a possibilidade de se produzir novos materiais através da modificação de polímeros já existentes, como por exemplo, com a mistura de dois ou mais polímeros, formando uma blenda polimérica.

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerado uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente [7].

Uma classificação de blendas poliméricas pode ser feita através dos métodos de obtenção, havendo, dessa forma, três tipos de blendas [7-9]:

- Blendas por solução que são obtidas através da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas, seguido pela etapa de evaporação do solvente.

- Blendas por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) que são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam dois reticulados interpenetrantes, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles;

- Blendas por mistura mecânica no estado fundido que são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos em estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento; é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala.

### 2.2.1 Estado de Mistura de Blendas Poliméricas

Uma das características importantes a ser considerada em uma blenda polimérica é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes, que corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema [7-9]. As blendas poliméricas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas; ou seja, são homogêneas em escala molecular. No caso de blendas imiscíveis há a formação de mais de uma fase, onde nenhuma molécula de uma fase se encontra intimamente ligada à fase vizinha [7, 9].

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

onde  $\Delta G_m$  é a variação molar de energia livre de mistura,  $\Delta H_m$  é a variação molar de entalpia de mistura,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\Delta S_m$  é a variação molar de entropia de mistura.



Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três situações para sistemas poliméricos: quando  $\Delta G_m$  for maior que zero ( $\Delta G_m > 0$ ) o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes; quando  $\Delta G_m$  for igual a zero ( $\Delta G_m = 0$ ) o sistema estará em equilíbrio dinâmico e quando  $\Delta G_m$  for menor que zero ( $\Delta G_m < 0$ ) o sistema será miscível, constituído por uma única fase. Para o que sistema seja miscível e estável, além de  $\Delta G_m < 0$ , deve-se satisfazer a relação:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$ . Esta relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases.

A morfologia de blendas poliméricas é afetada por diversos fatores (tamanho, forma e teor da fase dispersa; condições de processamento; entre outros), e uma maneira de compreender a morfologia gerada é através da correlação desta com o comportamento reológico das blendas [8].

A compatibilidade é outro conceito importante, porém é mais relativo e abrangente. Em um sentido estritamente tecnológico, a compatibilidade é frequentemente utilizada para descrever se um resultado desejado ou benéfico ocorre quando dois materiais são combinados ao mesmo tempo.

### 2.2.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas

A microrreologia é uma área da reologia que tem como objetivo correlacionar as propriedades reológicas macroscópicas de componentes individuais e de um sistema disperso, como viscosidade e elasticidade, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. Dessa forma, é possível correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda [7-9].

Taylor citado por Utraki [10] estendeu as pesquisas de Einstein sobre a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos. Uma forma de

compreender o comportamento sob fluxo de blendas poliméricas é através da dispersão de uma gota de um líquido Newtoniano em outro líquido Newtoniano, por exemplo gotas de óleo em água, sujeitos a campos deformacionais bem definidos. A Figura 2.3 apresenta a deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor.

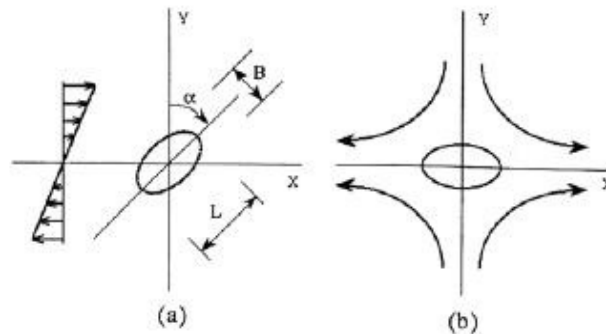


Figura 2.3 Esquema da deformação de gotas (a) em fluxo cisalhante uniforme e (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos.  $\alpha$  é o ângulo de orientação, B e L são a largura e o comprimento do esferóide [10].

Taylor observou que a baixas taxas de deformação, em ambos os campos de fluxo, há deformação da gota esférica. O comportamento das gotas é influenciado por dois fatores: razão de viscosidade ( $\lambda$ ) entre a gota dispersa e a matriz, que é dada por  $\lambda = \eta_d / \eta_m$ , onde  $\eta_d$  e  $\eta_m$  são as viscosidades da fase dispersa e da matriz, respectivamente, e número de capilaridade ( $k$ ) que é dado por  $k = \sigma \cdot d / v_{12}$ , onde  $\sigma (= \eta_m \cdot \dot{\gamma})$  é a tensão de cisalhamento local,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $d$  é o diâmetro da gota e  $v$  é a tensão interfacial [8, 10].

Muitos trabalhos foram desenvolvidos correlacionando a razão de viscosidades com o fenômeno de quebra de gotas dispersas. Com base em trabalhos anteriores de Taylor, Rumscheidt e Mason definiram quatro regiões de deformabilidade da gota, segundo a razão de viscosidades: 1)  $\lambda < 0,2$ , pequenas gotas são desprendidas das duas pontas da gota original que assumiu a forma sigmoidal durante a mistura inicial; 2) entre  $0,2 < \lambda < 0,7$ , a relação de Taylor é obedecida; 3) entre  $0,7 < \lambda < 3,7$ , a gota se alongaria em fibrila, que pode romper por mecanismos de instabilidade capilar; 4) para  $\lambda >$

3,7, a gota se deforma em elipsóides, porém não rompe, por mais alta que seja a taxa de cisalhamento.

Contudo, o uso da teoria de Taylor em blendas poliméricas imiscíveis é falho, uma vez que não considera o efeito da coalescência das gotas, condições não isotérmicas e, principalmente, efeitos não-Newtonianos, como efeitos elásticos em cisalhamento.

Através dos trabalhos citados por Utracki, pode-se concluir que o comportamento microrreológico de um sistema de líquidos Newtonianos bifásicos auxilia na compreensão do processo de deformação e quebra de gotas durante o processamento. Durante a mistura, a fase dispersa sofre um processo de cominuição (quebra das gotas) progressiva até atingir um diâmetro mínimo da gota, com essa diminuição do diâmetro, a quebra torna-se cada vez mais difícil. Uma justificativa para tal fenômeno é o efeito da coalescência, gerado pela colisão das gotas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido [11], e o diâmetro final de equilíbrio da gota na mistura é definido pela relação entre as taxas de cominuição e de coalescência das gotas da fase dispersa.

### **2.2.3 Blendas Poliméricas de HDPE/LLDPE**

A grande versatilidade de uso e baixo custo das poliolefinas têm gerado grande interesse tecnológico e científico, principalmente na obtenção de blendas HDPE/LLDPE com propriedades específicas para diversos setores, destacando-se o setor de embalagens e setor elétrico [12-17]. O processamento de HDPE com baixo índice de fluidez é dificultado devido ao aumento da viscosidade do fundido. A adição de um material com estrutura química semelhante como o LLDPE, com alto índice de fluidez, auxilia no processamento, reduzindo a viscosidade do fundido. Além disso, essa semelhança estrutural pode levar a formação de sistemas miscíveis e/ou compatíveis.

A miscibilidade das blendas HDPE/LLDPE foram sistematicamente estudadas. Munaro e colaboradores [12] correlacionaram o comportamento

térmico e mecânico de blendas HDPE/LLDPE, com razão da blenda variando de 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90% em massa. Blendas contendo maior quantidade de HDPE apresentaram maior cristalinidade. Todos os sistemas apresentaram apenas uma temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), indicando uma possível miscibilidade do sistema e ocorrência de co-cristalização do HDPE com o LLDPE.

Liu, Wang e He [13] estudaram o comportamento térmico e reológico de blendas HDPE/LLDPE processadas em misturador interno à 160°C por 5min. As diferenças nas viscosidades dos polietilenos causaram pequenas alterações no comportamento reológico das blendas. Análises das curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) em função da frequência de oscilação mostraram que aumentando a quantidade de HDPE na composição da blenda mais acentuado seria o comportamento elástico, com tendência para cruzamento das curvas  $G'$  e  $G''$  em menores frequências. Quanto ao comportamento térmico, as blendas apresentaram somente uma temperatura de cristalização, com a presença de co-cristalização. Na co-cristalização, os dois polímeros formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito. A possibilidade de formação de blendas de polietileno que apresentam co-cristalização depende principalmente do número e do tamanho das ramificações. Choi [14] utilizou o parâmetro de interação de Flory-Huggins para estudar o efeito do teor de ramificações do LLDPE na miscibilidade de blendas HDPE/LLDPE. Observou que a separação de fases ocorre quando a quantidade de ramificações aumenta para 40 ramificações por 1000 átomos de carbono; até esse valor, ocorre separação parcial de micro fases e acima de 60 ramificações ocorreu separação total de fases.

O tipo de catalisador e a massa molecular dos componentes também afetam a miscibilidade da blenda. Lee e Jho [15] estudaram o efeito do tipo de catalisador do LLDPE (Ziegler-Natta e metalocênico) no comportamento térmico das blendas HDPE/LLDPE, que apresentaram apenas uma temperatura de fusão para teores acima de 50% em massa de ambos os tipos de LLDPE, quando processadas a 135°C. Com a variação da temperatura de

processamento, LLDPE com catalisadores tipo Ziegler-Natta apresentaram ampla faixa de miscibilidade, devido a menor uniformidade da distribuição do comonômero. Hussein [16] e Liang [17] mostraram que a miscibilidade entre HDPE e LLDPE ocorre preferencialmente em casos em que se utilizou HDPE com menor massa molecular.

### 2.3 Nanocompósitos Poliméricos

Dentre as alternativas utilizadas para melhorar o desempenho mecânico e de barreira das poliolefinas, a dispersão de camadas de silicatos lamelares tem se mostrado bastante atraente. Os nanocompósitos são uma classe de compósitos reforçados com cargas inorgânicas as quais possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica e, conseqüentemente, elevada razão de aspecto. Dessa forma, maior será a área superficial de contato com a matriz polimérica e, se as interações interfaciais forem positivas, maior será o reforço proporcionado.

Durante a última década, os nanocompósitos têm atraído grande atenção da indústria e do meio acadêmico uma vez que apresentam a possibilidade de significativa melhoria nas propriedades mecânicas, de permeabilidade, de retardância à chama, de processabilidade, de estabilidade térmica e biodegradabilidade em comparação aos polímeros puros e aos compósitos tradicionais [18, 19].

Três estratégias podem ser utilizadas para a obtenção de nanocompósitos:

- Intercalação do polímero por solução: No método por solução, a argila modificada organicamente e o polímero são dispersos em um solvente orgânico polar. Os silicatos em camadas podem ser facilmente dispersos em solvente adequado. O polímero dissolve no solvente e então adsorve as camadas do silicato expandidas. Quando o solvente é evaporado, as camadas reagrupam formando uma estrutura intercalada [19, 20]. A seleção de um solvente adequado é um critério primário para se obter o nível desejado de esfoliação da argila organofílica.

- Polimerização *in situ*: envolve a inserção do monômero adequado dentro das galerias da argila, seguido pelo processo de polimerização. O silicato em camada é “inchado” com o monômero líquido (ou uma solução do monômero), de forma que a formação do polímero pode ocorrer entre as camadas intercaladas, como mostrado na Figura 2.4. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, por difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através de troca catiônica [21].

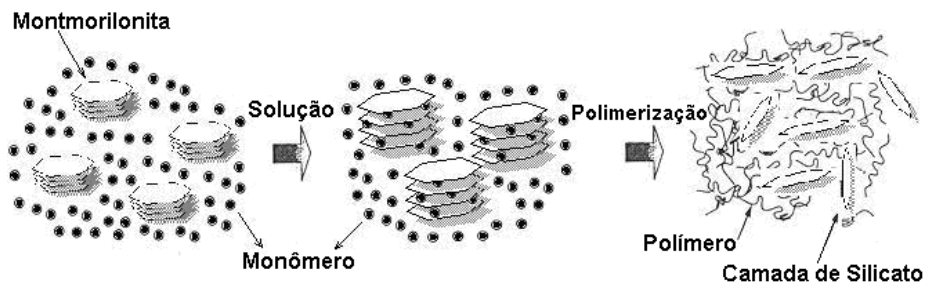


Figura 2.4 Formação do nanocompósito por polimerização *in situ* [22].

- Intercalação no estado fundido: neste método a argila é diretamente dispersa no polímero fundido. Durante a mistura no estado fundido o nível de tensões que o polímero exerce na argila vai depender de seu peso molecular. Altos níveis de tensão de cisalhamento auxiliam na quebra das partículas de argila, auxiliando no processo de esfoliação. Dessa forma, inicialmente ocorreria a quebra das partículas, formando pilhas (tactóides) que se dispersariam pela matriz, como observado na Figura 2.5(a). Após, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides levariam a um maior cisalhamento, quebrando esses tactóides em pilhas menores (Figura 2.5(b)). Finalmente as camadas individuais seriam separadas por uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas galerias; esta etapa depende fundamentalmente do tempo e da afinidade química entre o polímero e a argila (Figura 2.5(c)) [23].

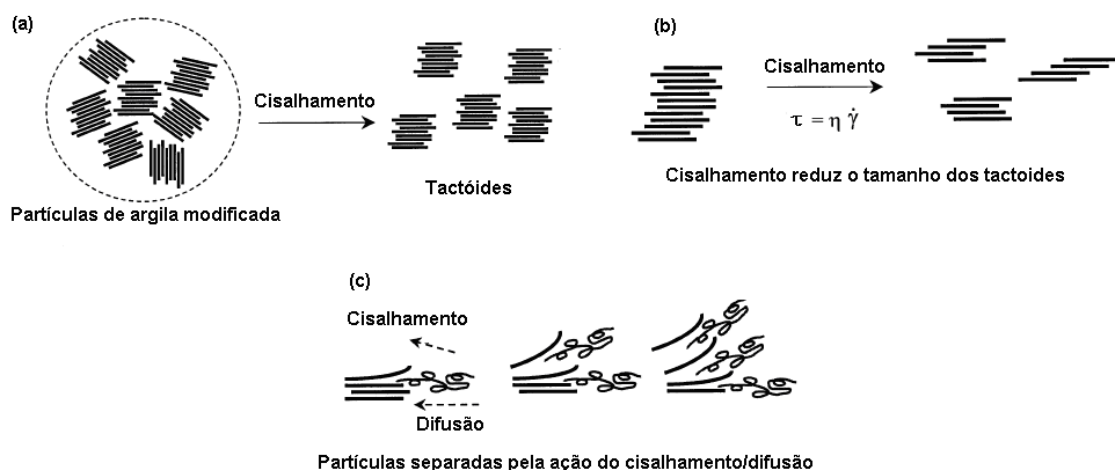


Figura 2.5 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [23].

Modelos termodinâmicos [24-26] têm sido utilizados para explicar a formação de nanocompósitos através da intercalação no estado fundido. Vaia e Giannelis [26] mostraram que esse processo é determinado pela ação concorrente de mudanças entrópicas e entálpicas. Os principais fatores que contribuem para as mudanças de energia livre durante a formação do nanocompósito são: o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, as mudanças de conformação das moléculas do surfactante; e a ocorrência de novas interações moleculares entre o polímero e o surfactante e a superfície das lamelas da argila. A diminuição global na entropia, devido ao confinamento das cadeias poliméricas dentro das galerias do silicato, pode ser compensada pelo aumento da liberdade conformacional das moléculas dos surfactantes, assim como das lamelas da argila separadas devido à formação de um meio menos confinado. Dessa forma, estes dois efeitos opostos fazem com que a variação entrópica total do sistema seja pequena e negativa, ou seja, a formação do nanocompósito é entropicamente desfavorável. Portanto, a intercalação do polímero deve ser governada, principalmente, por variações entálpicas.

A entalpia de mistura pode ser assumida como favorável, já que ocorrerá maximização da magnitude e do número de interações entre as cadeias

poliméricas e as moléculas do surfactante fixadas nas superfícies das lamelas da argila quando ambos tiverem grupamentos polares. Assim, nanocompósitos intercalados podem ser obtidos em sistemas que apresentam fracas interações entre o polímero e a argila, enquanto que nanocompósitos esfoliados podem ser produzidos em sistemas que apresentam fortes interações entre o polímero e a argila gerando a esfoliação das camadas. No caso de polímeros apolares, a intercalação direta com as lamelas de argila é dificultada, sendo necessária a utilização de compatibilizantes para que o processo de intercalação ocorra.

### **2.3.1 Estrutura dos Argilominerais**

Dentre as cargas inorgânicas com uso potencial na produção de nanocompósitos destacam-se as argilas lamelares ou em camadas, as quais são compostas de alumino-silicato hidratados, formadas por camadas de espessura nanométricas, sendo a mais utilizada para a produção dos nanocompósitos a montmorilonita. A Figura 2.6 apresenta a estrutura cristalina dos silicatos, com estrutura 2:1, que é constituída por duas camadas principais: uma camada octaédrica central de alumina ou magnésia unida a duas camadas tetraédricas externas de sílica nas extremidades, de forma que os íons oxigênio da camada octaédrica pertencem também à camada tetraédrica. A espessura da camada é de cerca de 1nm e as dimensões laterais pode variar de 30nm até vários micrômetros.

Naturalmente, os argilominerais possuem caráter hidrofílico e podem ser dispersos em soluções aquosas formando géis tixotrópicos. Para tornar esses argilominerais compatíveis com polímeros hidrofóbicos, como as poliolefinas, são realizadas modificações da superfície da argila, através da troca dos cátions hidratados por cátions orgânicos, diminuindo a energia superficial da argila e aumentando a distância entre as camadas [27]. A grande maioria das argilas organofílicas é obtida a partir das argilas esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita, devido a algumas características intrínsecas deste argilomineral, tais como: pequena dimensão dos cristais e elevada capacidade de troca de cátions (CTC) que é usada para caracterizar o grau de substituição



isomórfica [21, 28]. A capacidade de troca de cátions das esmectitas varia entre 80-150meq/100g, sendo muito superior à dos demais argilominerais (menores que 40meq/100g).

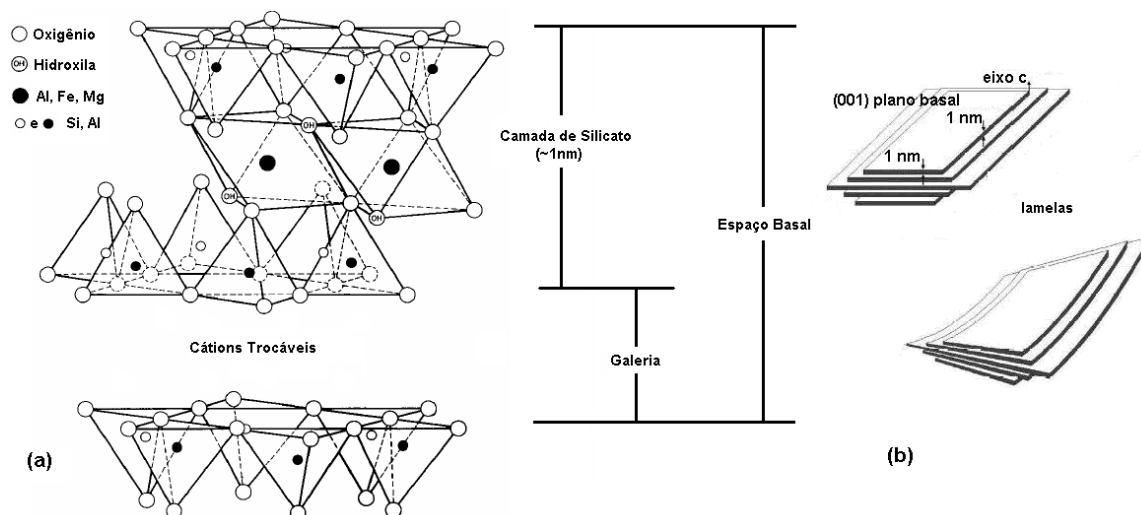


Figura 2.6 (a) Estrutura dos silicatos (2:1) e (b) flexibilidade das lamelas [21, 22].

Além do sal utilizado como agente de tratamento orgânico das argilas minerais, a forma como esta substituição é feita também tem efeito na formação do nanocompósito. Um dos métodos mais utilizado para introduzir os íons alquilamônio entre as camadas é a reação de troca de íons [28]. Essa reação consiste na formação, em solução, do íon desejado dissolvendo a amina junto com um ácido forte ou um sal que tenha uma longa cadeia alquila com átomos ligados à contra-íons, como o cloreto e o brometo, em água quente a aproximadamente 80°C. Estas soluções devem ser despejadas na montmorilonita previamente dispersa em água quente. Um misturador deve ser utilizado para precipitar as partículas, que devem ser coletadas, lavadas, e então secas. Durante a secagem do sistema as partículas empilham-se novamente [28].

É importante notar que a questão do tratamento superficial não é só para tornar a argila organofílica e melhorar as características com polímeros apolares, mas serve principalmente para aumentar a distância entre as

camadas. De fato, o tratamento superficial é usado mesmo nos casos em que polímeros são polares e que a modificação da polaridade da argila não seria fundamental para a produção de nanocompósitos.

Através da modificação química da superfície das argilas, os sais orgânicos permitem uma penetração favorável dos precursores de polímeros nas regiões interlamelares. A habilidade do sal orgânico em facilitar o processo de delaminação da argila depende da sua natureza química assim como da polaridade e comprimento da cadeia [29].

### 2.3.2 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (argila, modificador orgânico da argila, matriz polimérica e compatibilizante) e do método de preparação, podem-se obter três principais tipos de compósitos, como mostrado na Figura 2.7.

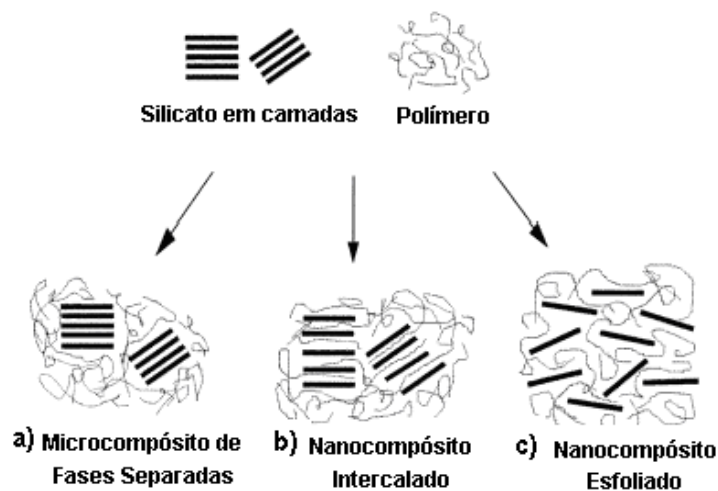


Figura 2.7 Esquema dos diferentes tipos de compósitos que podem ser formados da mistura entre silicatos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito (separação das duas fases), (b) Nanocompósito intercalado e (c) Nanocompósito esfoliado [21].

Quando o polímero não é capaz de intercalar entre as camadas de silicato, a estrutura será semelhante a um compósito convencional (Fig. 2.7(a)), proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades. A segunda estrutura, denominada nanocompósito intercalado, é formada quando uma ou mais cadeias estendidas do polímero intercalam-se entre as lamelas da argila, aumentando a distância entre elas, mas conservando ainda a organização lamelar (Fig. 2.7(b)). Por fim, no caso dos nanocompósitos esfoliados, as lamelas da argila estão completamente separadas e dispersas e o sistema não apresenta qualquer ordenamento (Fig. 2.7(c)) [21].

### **2.3.3 Compatibilização em Nanocompósitos com Matrizes Apolares**

Estudos recentes têm mostrado que argilas modificadas organicamente podem ser esfoliadas eficientemente em polímeros polares, como as poliamidas, utilizando condições e técnicas de processamentos apropriados. Entretanto, para as poliolefinas mais comumente utilizadas, como PP e PE, a obtenção de nanocompósitos esfoliados têm se mostrado mais difícil, uma vez que estas são hidrofóbicas e há carências de interações apropriadas com a superfície polar dos aluminossilatos da argila [30, 31]. A compatibilidade das cargas inorgânicas com a matriz polimérica é um grande desafio na preparação dos nanocompósitos e pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes e a adição de compatibilizantes entre este agente surfactante e a matriz polimérica. O reforço promovido pela argila está sedimentado na eficiência da compatibilização e na mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas da argila.

Duas estratégias principais e conjuntas estão sendo utilizadas para possibilitar as interações químicas/físicas entre os componentes do nanocompósito com matrizes apolares. A primeira consiste em tornar organofílica a superfície das partículas inorgânicas e a segunda consiste em adicionar um monômero hidrofílico nas cadeias poliméricas.

A inserção direta de unidades de caráter hidrofílico na cadeia polimérica da matriz pode ser feita utilizando técnicas de copolimerização na presença de

monômeros ou por extrusão reativa na presença de polímeros enxertados com anidrido maleico, ácido acrílico ou outro grupo funcional. Um agente compatibilizante ideal entre dois componentes não compatíveis deve ter partes que se combinam termodinamicamente com ambos componentes. Surfactantes atendem somente parcialmente essas funções, uma vez que a parte iônica interage de uma maneira favorável com superfície das partículas de argila. As longas ramificações do grupamento alquil, entretanto, exibem somente uma compatibilidade limitada com as cadeias poliméricas. Uma melhor compatibilização pode ser obtida com a utilização de macro-surfactantes, como copolímeros em bloco ou enxertados, como representado na Figura 2.8, combinando blocos que podem reagir com a superfície da partícula sólida e com a matriz polimérica e então obter melhor interação entre a superfície da argila e as cadeias poliméricas [24].

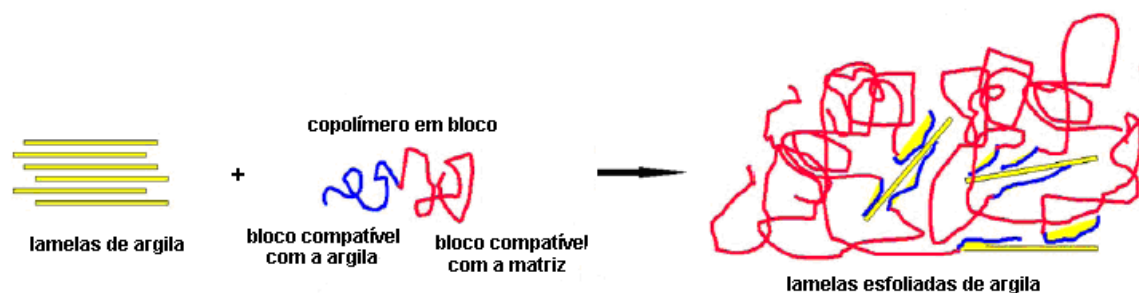


Figura 2.8 Esquema da ação do copolímero em bloco na esfoliação das lamelas de argila em uma matriz polimérica [24].

A Figura 2.9 ilustra um sistema onde há incompatibilidade química entre o polímero e a argila, representando as interações existentes entre as cadeias do polipropileno (PP), as lamelas da montmorilonita modificada organicamente e as moléculas de um polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), que atua como agente compatibilizante. Dois fatores são fundamentais para obter a dispersão homogênea das lamelas de argila utilizando oligômeros como compatibilizante: a habilidade de intercalação dos oligômeros entre as lamelas de silicato e a miscibilidade entre o compatibilizante e a matriz polimérica [32].

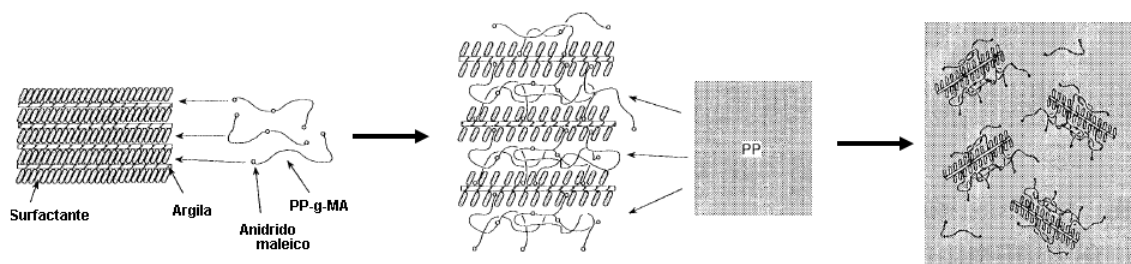


Figura 2.9 Representação esquemática do processo de dispersão e organização da argila na matriz de PP compatibilizada com PP-g-MA [32].

### 2.3.4 Nanocompósitos de Polietileno/Argila

A obtenção de nanocompósitos esfoliados de polietileno/argila ainda é um grande desafio, uma vez que as poliolefinas são hidrofóbicas e há carências de interações apropriadas com a superfície polar da argila. O tratamento superficial das argilas utilizando sais quaternários de amônio visa tornar a superfície hidrofóbica. No caso de polietileno apenas a organofilização da argila não garante a formação de nanocompósitos esfoliados, sendo necessária a utilização de agentes compatibilizantes que são mais comumente adicionados através dos métodos de polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido.

Heinemann e colaboradores [31] desenvolveram uma rota para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila via copolimerização *in situ* do etileno e cadeias longas de  $\alpha$ -olefina, utilizando diferentes tipos de catalisadores que promoveram a formação de polietileno com pequenas ramificações (HDPE) e com grande número de ramificações (LLDPE) na presença de silicatos organicamente modificados; os sistemas catalíticos utilizados auxiliaram na dispersão e esfoliação das lamelas de argila durante a polimerização.

Chrissopoulou e colaboradores [33] obtiveram nanocompósitos de polietileno/argila através de três rotas distintas: a primeira através polimerização aniônica sob alto vácuo do polietileno, onde foi possível obter polietileno com grupos terminais amina no final de cada ramificação, a segunda

rota utilizando polimerização aniônica e obtendo um copolímero de polietileno enxertado com poli(metacrilato de metila) e a terceira rota foi a utilização de polietileno enxertado com 0,85% em massa de anidrido maleico produzido comercialmente (PE-g-MA). Os diferentes tratamentos no polietileno geraram diferenças significativas na morfologia dos nanocompósitos obtidos, sendo possível a observação de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados quando se utilizou PE-g-MA como matriz

Jin e colaboradores [34] desenvolveram um método para esfoliação *in situ* da argila montmorilonita durante a polimerização do etileno, através do ancoramento químico de catalisador Ziegler-Natta a base de titânio entre as lamelas da argila. A esfoliação das lamelas de argila depende do número de núcleos e do peso molecular do polímero sintetizado, além dos parâmetros de polimerização principalmente temperatura, pressão, razão Al/Ti, etc. A distância interlamelar e a abundância de grupos hidroxil da argila facilitaram a fixação do catalisador, proporcionando completa esfoliação das camadas do silicato.

Embora a polimerização *in situ* proporcione a obtenção de resina de nanocompósitos poliolefínicos com estrutura esfoliada, alguns trabalhos [31, 34] mostraram que durante o processamento em extrusora e/ou injetoras dessas resinas pode ocorrer a re-ordenação das camadas da argila e perda da estrutura esfoliada. Dessa forma, para que seja viável a produção de nanocompósitos poliolefínicos com estrutura esfoliada, a utilização da mistura no estado fundido torna-se uma opção vantajosa, porém é necessário melhorar a interação das cargas orgânicas com a matriz polimérica, que pode ser feita através da utilização de agentes compatibilizantes. Diversas rotas de compatibilização para os nanocompósitos de polietileno com argila são reportados na literatura. Jacquelot e colaboradores [35] reportaram o uso de parafinas oxidadas de baixa e elevada viscosidade como agentes compatibilizantes na obtenção de nanocompósitos de polietileno por intercalação no estado fundido. Utilizaram como matriz de referência LLDPE e LDPE-g-MA. Análises de difração de Raios-X para amostras sem a adição de compatibilizantes mostraram deslocamento dos picos para a direita, o que pode estar relacionado com a degradação dos surfactantes orgânicos do sal de

amônio usados no tratamento da argila devido a altas temperaturas de processamento. Com a adição do compatibilizante observou-se uma diminuição na intensidade dos picos, que está relacionado com a maior polaridade da matriz, melhorando a dispersão da argila. Utilizando matriz de LDPE-g-MA e 20% em massa de agente compatibilizante, os autores observaram uma pequena quantidade de lamelas de argila esfoliadas na matriz de base poliolefínica.

Durmus et al. [36] utilizaram 15% em massa de poli(óxido de etileno) de baixo peso molecular (Ox-PE) com diferentes viscosidades para a preparação de nanocompósitos de LLDPE/argila organofílica (80/5% em massa). Os nanocompósitos apresentaram estrutura intercalada, onde foi possível a observação de tactóides de argila não esfoliados na matriz de LLDPE. O compatibilizante utilizado formou uma forte interação interfacial entre as camadas de argila e as cadeias de polietileno, facilitando a difusão do polímero para as camadas de argila devido a elevada mobilidade segmental. Porém, a delaminação das camadas de argila foi dificultada devido as baixas forças cisalhantes durante o processamento. Aumentando a polaridade do compatibilizante observaram melhoras significativas nas propriedades de barreira a  $O_2$  comparados a nanocompósitos compatibilizados com polietileno enxertado com anidrido maleico.

Fan e colaboradores [37] prepararam nanocompósitos de HDPE/montmorilonita sódica utilizando como agentes compatibilizantes reativos o brometo de trimetil hexadecilamônio e o brometo de tetrabutylamônio. O comprimento da cadeia carbônica do compatibilizante afetou a morfologia dos compósitos; o grupo hexadecil aumentou a distância interlamelar da argila comparativamente ao grupo tetrabutyl, facilitando a intercalação do polímero nas galerias da argila. A quantidade de alquilamônio também é um fator determinante na formação da morfologia. Para teores de até 2% em massa do compatibilizante observou-se a intercalação do polímero nas galerias de argila, enquanto que para teores maiores que 2% observaram a formação de microcompósito.

Zanetti e colaboradores [38] utilizaram copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) como agente compatibilizante na produção de nanocompósito LDPE/argila organofílica. A mistura com concentração fixa de 5% de argila organofílica preparada com octadecil-amônio foi feita em um misturador interno a 150°C, 60 rpm por 10 min. Nanocompósito com estrutura intercalada foi obtido somente na presença de EVA. A adição de apenas 1% em massa de EVA com 19% em massa de VA foi suficiente para promover intercalação e o uso de teores de argila de até 5% em massa melhorou a interação entre a matriz e a argila organofílica. Yang e colaboradores [39] estudaram a obtenção de nanocompósitos de LDPE com argila montmorilonita modificada, utilizando EVA como agente compatibilizante, com diferentes polaridades. EVA com no máximo 20% em massa de VA promoveu compatibilização eficiente dos nanocompósitos, sendo possível a obtenção de nanocompósitos com estrutura intercalada.

Xu et al. [40] prepararam nanocompósitos de HDPE/argila bentonita utilizando HDPE-g-AA para induzir polaridade nas cadeias do polietileno, uma vez que a carboxila do ácido acrílico pode reagir com a hidroxila da argila e, conseqüentemente, aumentar as interações entre a partícula inorgânica e a matriz polimérica. O compatibilizante promoveu dispersão e esfoliação da argila bentonita na matriz de HDPE e melhorou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Embora o uso de diferentes rotas de compatibilização e/ou tipo de compatibilizante resultam em formação de nanocompósitos com estrutura intercalada/esfoliada, a utilização de polietilenos enxertados com anidrido maleico promove melhoras significativas de propriedades mecânicas e de barreira, além da possibilidade de ser miscível com a matriz polimérica. Alguns aspectos da utilização de polietilenos enxertados com anidrido maleico foram reportados na literatura. Wang e colaboradores [41, 42] estudaram o efeito do número de grupos metila no cátion alquilamônio e do grau de hidrofobicidade do LLDPE-g-MA, na esfoliação de nanocompósitos de LLDPE/argila. A esfoliação foi observada quando o número de grupos metila no cátion alquilamônio era superior a 16 ou quando o nível de enxerto do polietileno com anidrido maleico



era superior a 0,1%. No caso dos híbridos preparados somente a partir do LLDPE puro foi observada apenas intercalação, que mostrou ser dependente do estado de equilíbrio termodinâmico da superfície hidrofílica da argila, mais do que dos espaços interlamelares iniciais.

Nanocompósitos de LLDPE e argila montmorilonita foram produzidos por Hotta e Paul [30] com LLDPE-g-MA como agente compatibilizante com 0,9% em massa de anidrido maleico. O tratamento da argila foi feito com sais quaternários de dimetil-bis hidrogenado de amônio e trimetil hidrogenado de amônio. A adição do compatibilizante com duas caudas alquílicas levou a uma melhor dispersão e propriedades mecânicas quando comparado aos nanocompósitos produzidos por surfactantes com uma única cauda. LLDPE tem uma maior afinidade com as caudas alquilas do que a superfície dos silicatos, e aumentando a quantidade de alquilas há melhor dispersão da argila na matriz não polar. Verificou-se diminuição da permeabilidade relativa com a presença da argila.

Gopakumar et al. [43] desenvolveram nanocompósitos HDPE/argila organofílica e utilizaram polietileno enxertado com 1% em massa de anidrido maleico como agente compatibilizante do sistema. Os nanocompósitos foram processados em misturador interno a 190°C, 60rpm por 7min. Os autores mostraram que a estrutura esfoliada foi obtida quando se produziu o concentrado de compatibilizante com a adição de 5% em massa de argila, porém os resultados foram confirmados somente por difração de raios-X. Nestes nanocompósitos observaram aumento no módulo de elasticidade, tensão de escoamento, temperatura de cristalização e diminuição do grau de cristalinidade. Estudos da cinética de cristalização não-isotérmica sugeriram que a argila esfoliada promoveu nucleação heterogênea e crescimento bi-dimensional dos cristalitos, uma vez que as camadas nanométricas dispersas atuaram como agentes nucleantes, resultando em aumento na taxa de cristalização do polímero.

Morawiec e colaboradores [44] obtiveram nanocompósitos através da intercalação no estado fundido de LDPE/argila organofílica (3 e 6% em massa) e LLDPE enxertado com 1% em massa de anidrido maleico (LLDPE-g-MA)

como agente compatibilizante (6 e 12% em massa). Para a composição com menor quantidade de argila foi possível observar estrutura intercalada/esfoliada e o agente compatibilizante mostrou-se um bom agente de adesão entre a carga inorgânica e a matriz polimérica, sendo as propriedades mecânicas dependentes não somente da quantidade de argila, mas também influenciada pela quantidade de agente compatibilizante.

Ryu e Chang [45] investigaram o efeito do agente compatibilizante e das condições de processamento em sistemas LLDPE/MMT. Utilizaram como agente compatibilizante o HDPE-g-MA (com 1,0 e 0,5 % em massa de anidrido maleico) e os nanocompósitos foram produzidos por duas rotas diferentes: utilizando misturador interno (170°C, 80rpm, 20min) e uma extrusora de rosca dupla (com temperatura de processamento variando de 150 até 170°C). A esfoliação das lamelas de argila é fortemente dependente da concentração do agente compatibilizante e do anidrido maleico presente no compatibilizante. Nanocompósitos produzidos com HDPE-g-MA com 1% em massa de anidrido maleico apresentaram melhores propriedades mecânicas e de barreira quando processadas em extrusora de rosca dupla e com longo tempo de residência, que facilitaram a penetração das moléculas poliméricas nas galerias da argila.

Spencer e colaboradores [46] estudaram nanocompósitos de HDPE e argila organofílica e variaram o teor de HDPE-g-MA, utilizado como agente compatibilizante, de 0,5, 3, 9, 18, 25, 50, 65, 85 e 100% em massa. Teores de 85 e 100% em massa de HDPE-g-MA possibilitaram a obtenção de nanocompósitos com lamelas de argila totalmente esfoliadas na matriz polimérica, porém, comparados a matriz de HDPE não foram obtidas propriedades mecânicas satisfatórias, devido as menores propriedades intrínsecas do HDPE-g-MA. Concluíram também, que a razão de 2:1 (agente compatibilizante/argila organofílica) é a ideal para alcançar boas propriedades mecânicas.

Morales e colaboradores [47] desenvolveram nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT utilizando LLDPE-g-MA como agente compatibilizante e avaliaram o grau de esfoliação da argila na matriz de blenda, e somente observaram um pequeno aumento nas propriedades mecânicas uma pequena

diminuição no coeficiente de permeabilidade ao oxigênio quando utilizaram 5% em massa de argila organofílica no nanocompósito. A influência de fatores importantes como a miscibilidade da blenda HDPE/LLDPE, a sequência de mistura dos componentes, formação de ligações cruzadas entre os componentes e as correlações entre as propriedades e o processamento ainda são necessárias para compreender e obter nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE com propriedades superiores aos materiais puros, sendo esta a proposta desse trabalho.

### **2.3.5 Sequências de Mistura dos Componentes**

Além do tipo de argila organofílica e agentes compatibilizantes utilizados para a obtenção de estrutura intercalada/esfoliada em nanocompósitos de polietileno/argila, a sequência de mistura dos componentes do sistema, ou seja, a ordem em que os componentes são misturados e/ou adicionados, pode influenciar na formação da microestrutura através da localização preferencial da nanoargila nos nanocompósitos de blendas imiscíveis e, desta forma, influenciar diretamente nas propriedades mecânicas e de permeação.

Dasari e colaboradores [48] prepararam nanocompósitos ternários de nylon 66/argila organofílica/SEBS-g-MA utilizando quatro diferentes sequências de mistura. A primeira sequência (N1) foi a mistura simultânea dos três componentes; na segunda sequência (N2) primeiramente o nylon 66 e SEBS-g-MA foram misturados e posteriormente a argila foi adicionada; a terceira sequência (N3) foi a preparação do nanocompósito de nylon 66/argila e posterior adição de SEBS-g-MA e a quarta sequência (N4) foi a preparação do concentrado SEBS-g-MA/argila e mistura com o nylon 66. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos sistemas é apresentada na Figura 2.10 e a microestrutura dos nanocompósitos ternários foi significativamente influenciada pela sequência de mistura, sendo possível a observação de estruturas intercaladas e esfoliadas. As lamelas de silicato são facilmente esfoliadas na matriz de nylon, enquanto que lamelas de argila são evidentes na fase SEBS-g-MA, sugerindo uma estrutura intercalada. A terceira

sequência de mistura (N3) apresentou maior resistência ao impacto com argila esfoliada presente na matriz e também na interface, encapsulando as partículas de SEBS-g-MA.

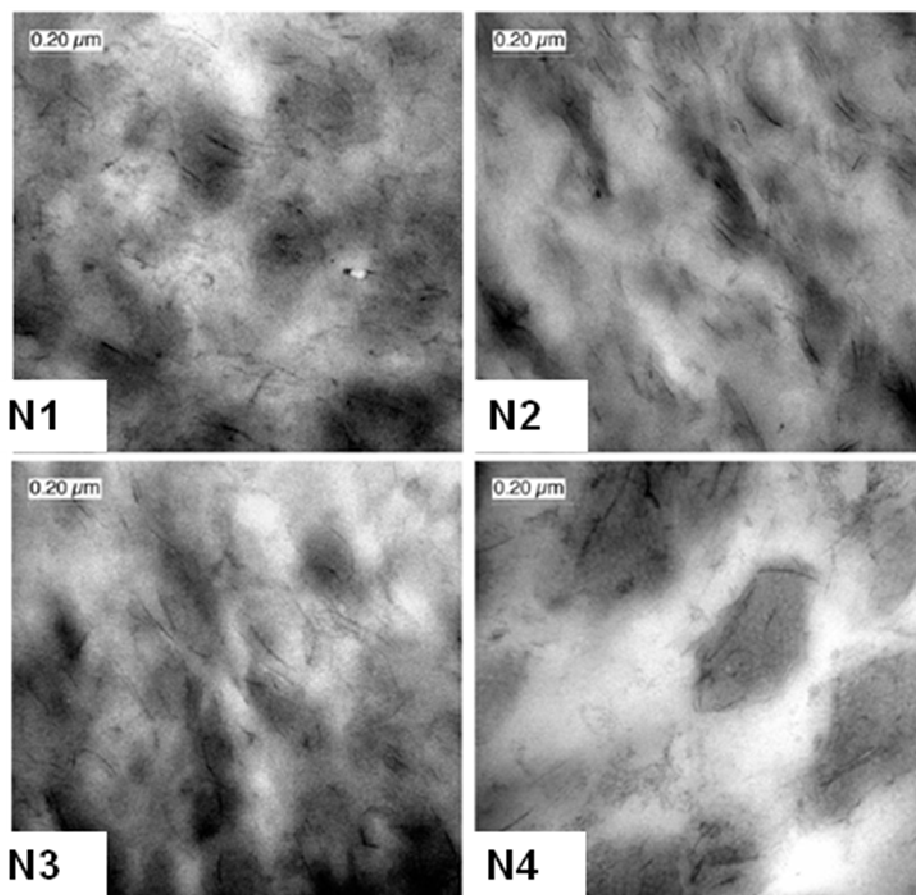


Figura 2.10 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de nylon 66/argila organofílica/SEBS-g-MA utilizando quatro diferentes sequências de mistura [48].

Martins e colaboradores [49] estudaram diferentes sequências de mistura para a preparação de nanocompósitos de polipropileno tenacificado com EVA e compatibilizado com PP-g-AA. Foram utilizadas três diferentes sequências de mistura: a primeira (M1) em que todos os componentes foram misturados simultaneamente, na segunda sequência (M2) preparou-se o nanocompósito de PP compatibilizado e posteriormente foi adicionado o EVA e na terceira sequência (M3) foi preparado um concentrado de EVA/argila e adição posterior de PP e PP-g-AA. As micrografias obtidas por MET dos sistemas são

mostradas na Figura 2.11. Observou que as partículas de argila encontram-se preferencialmente dentro da fase dispersa de EVA, devido a pequena interação da poliolefina com a argila, porém quando se utilizou a segunda sequência de mistura a argila estava presente na interface. Aumentos significativos na tenacidade foram observados nos sistemas em que a argila se encontra no interior da fase dispersa de EVA, quando as partículas estão localizadas na interface as propriedades foram comprometidas.

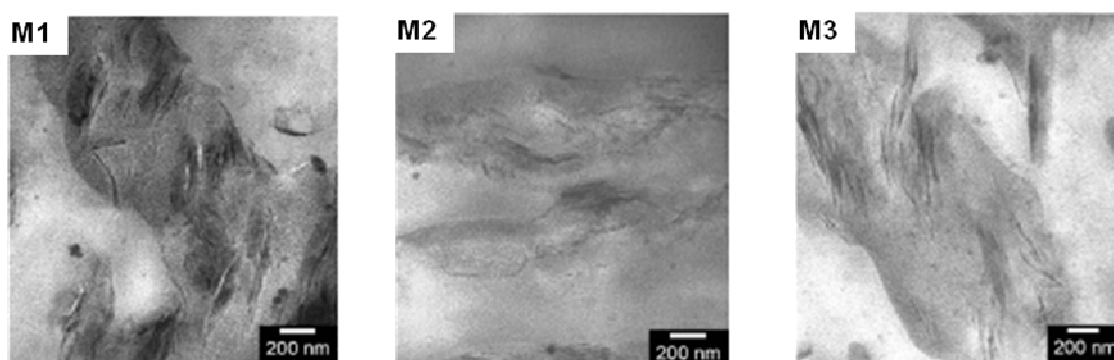


Figura 2.11 Micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos de PP/EVA/PP-g-AA/OMMT utilizando três diferentes sequências de mistura [49].

A sequência de mistura dos componentes de nanocompósitos de matriz de blendas imiscíveis influencia fortemente na formação da morfologia e nas propriedades mecânicas, porém não são disponíveis na literatura informações sobre a influência da sequência de mistura para sistemas parcial ou totalmente miscíveis, como o caso da blenda HDPE/LLDPE, sendo este ponto também explorado neste trabalho.

### 2.3.6 Propriedades Reológicas de Nanocompósitos

As propriedades viscoelásticas dos polímeros são muito sensíveis à estrutura nanoescalar, e quando caracterizadas em conjunto com medidas de difração de raios-X e MET, auxiliam na caracterização do estado de dispersão das lamelas da argila organofílica e da estrutura obtida no nanocompósito.

Wagener e Reisenger [50], em estudos de nanocompósitos de PBT com argila, concluíram que é possível correlacionar a inclinação da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, ou seja, o valor do índice da Lei das Potências ( $n$ ), na região de baixas taxas em regime permanente de cisalhamento, com o grau de dispersão da argila na matriz polimérica. Quando uma argila não tratada é dispersa no PBT, o valor do índice  $n$  é similar ao do PBT puro, apresentando comportamento newtoniano. Por outro lado, quando a argila é tratada organicamente, o nanocompósito apresenta um forte comportamento pseudoplástico, e o valor de  $n$  tende a zero quanto maior o nível de esfoliação.

O aumento da fração volumétrica de nanoargila pode levar a um aumento na viscosidade à baixas taxas de cisalhamento, além da presença de uma tensão de escoamento (fluido de Bingham) e maior pseudoplasticidade (redução do índice da Lei das Potências) quando o nanocompósito apresenta uma estrutura esfoliada e com boa dispersão das partículas de argila pela matriz [51, 52].

Yudin e colaboradores [52], em estudos de nanocompósitos de poliimidas com nanoargilas, atribuiu esse aumento significativo da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, com a fração volumétrica de argila, à formação de uma rede tridimensional percolante no nanocompósito promovida pela elevada área superficial da argila. A formação desta rede é o resultado de contatos físicos envolvendo lamelas e tactóides de argila dispersos, os quais oferecem considerável resistência à deformação, sugerindo a ocorrência de uma transição para um comportamento mais elástico, semelhante a de um sólido e denominado pseudo-sólido. Cada tactóide ou lamela, individualmente, está ancorada pela matriz e pelos demais tactóides e lamelas, restringindo a relaxação das cadeias poliméricas da matriz, sob cisalhamento, como pode ser observada na Figura 2.12.

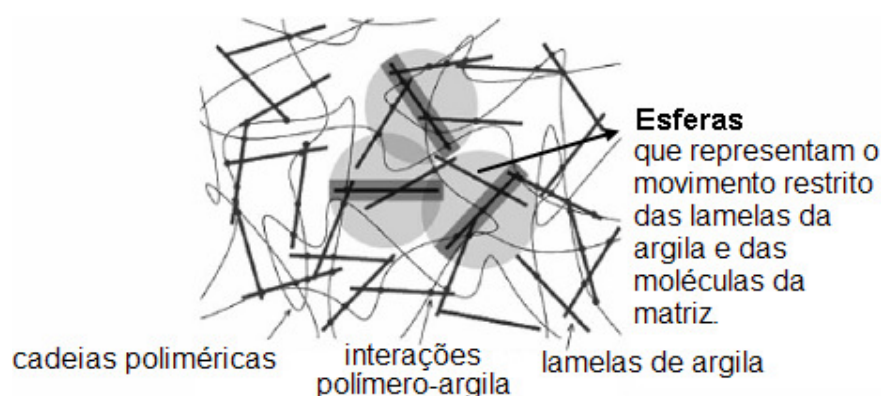


Figura 2.12 Representação esquemática da rede percolada [52].

As curvas de viscosidade complexa em função da frequência têm sido utilizadas em diversos trabalhos para tentar explicar o comportamento pseudoplástico de nanocompósitos em função do tipo de estrutura obtido.

Curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência ( $\omega$ ) de polímeros fundidos puros apresentam uma declividade próxima de 2 quando  $\omega \rightarrow 0$  (zona terminal), ou seja,  $G'$  é proporcional a  $\omega^2$ ; nessa mesma condição, a inclinação da curva de módulo de perda ( $G''$ ) em função de  $\omega$  apresenta declividade próxima a 1, ou seja,  $G''$  é proporcional a  $\omega^1$ . Esta diminuição na declividade sugere que a adição de pequenas quantidades de nanoargila faz com que o polímero fundido puro passe de um comportamento líquido para o de um pseudosólido [53].

Esquemáticamente a influência do aumento do número de partículas de argila em  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  pode ser visualizada na Figura 2.13. Inicialmente, com a adição de uma pequena quantidade de nanoargila, o comportamento das curvas de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  não se altera em relação ao da matriz polimérica. Aumentando a quantidade de nanoargila na composição ocorre a redução da declividade da curva de  $G'(\omega)$  na zona terminal, de 2 para 1. Quando a quantidade de nanoargila bem dispersa na matriz polimérica alcança o limite necessário para formação de uma rede tridimensional percolada ( $\eta^p$ ), o comportamento de  $G'(\omega)$  se altera, com sua inclinação tendendo a 0 e ocorrendo também um duplo cruzamento com a curva de  $G''(\omega)$ . Com a formação da rede percolada, a curva de  $G'(\omega)$  passa a ser sempre maior que a de  $G''(\omega)$ , e o nanocompósito passa a ter um comportamento mais elástico,

semelhante ao de um sólido, sendo denominado de pseudosólido. Assim, tanto o número de partículas por volume quanto o grau de dispersão da argila na matriz são os fatores principais desta resposta [53].

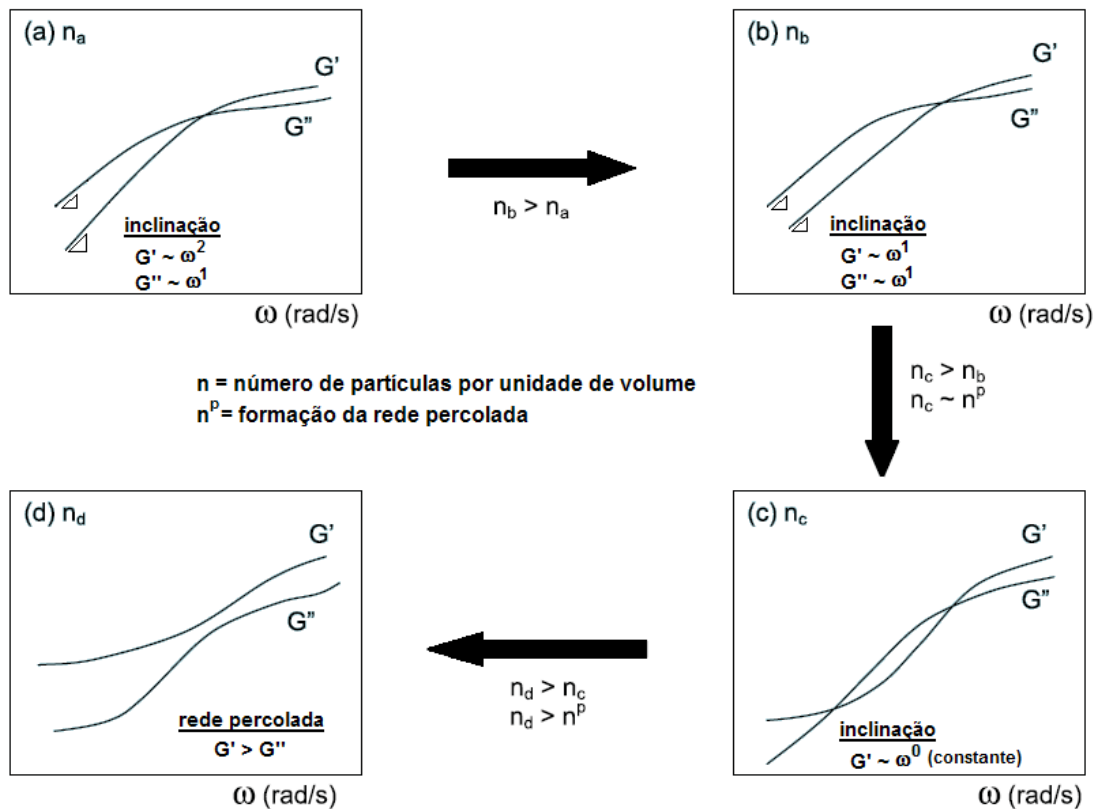


Figura 2.13 Efeito do aumento de número de partículas por volume nas respostas viscoelásticas [53].

Durmus e colaboradores [54] obtiveram nanocompósitos de LLDPE com argila organofílica compatibilizados com polietileno enxertado com anidrido maleico e polietileno oxidado de baixo peso molecular. A adição de argila influencia o módulo de armazenamento ( $G'$ ) principalmente a baixas frequências, em regime oscilatório de cisalhamento. O aumento do teor de argila aumenta a magnitude de  $G'$ , diminuindo a inclinação na região de baixa frequência. O aumento da viscosidade complexa na região de baixas frequências reflete o efeito das interações e da dispersão da argila na matriz polimérica, sendo que essa dispersão pode ser quantificada pela inclinação das



curvas de viscosidade complexa em função da frequência de oscilação, na zona terminal.

Lee et al. [55] estudaram as propriedades reológicas do nanocompósito de polietileno enxertado com anidrido maleico. Observaram que o módulo de armazenamento ( $G'$ ) aumentava muito mais rapidamente que o módulo de perda ( $G''$ ), sendo tal comportamento típico de material que forma ligações cruzadas. Porém, repetidos ciclos foram realizados para o sistema e as curvas apresentaram comportamento similar, o que seria indicativo de que as propriedades reológicas destes nanocompósitos são governadas pela formação de uma rede de interações polares que são destruídas pelo aumento da frequência.

## **2.4 Propriedades de Transporte em Polímeros**

O transporte de pequenas moléculas, chamadas de penetrante, através de uma membrana polimérica homogênea densa, sem a presença de defeitos ocorre normalmente pelos processos de solubilização do gás nas camadas superficiais, difusão para a superfície oposta devido a um gradiente de concentração e posterior evaporação e/ou volatilização da superfície oposta para o ambiente. Portanto, a permeação de gases e vapores através dos materiais poliméricos envolve processos distintos, ou seja, o processo de sorção, de difusão e o processo de desorção do penetrante [56].

Durante a solubilização, as moléculas de gás são posicionadas nos volumes livres do polímero que são criados pelos movimentos Brownianos das cadeias ou por perturbações térmicas. O processo de difusão ocorre quando estas moléculas penetrantes saltam através de volumes livres próximos. Em polímeros vítreos (abaixo de  $T_g$ ), existem vários tipos de difusão envolvendo moléculas dissolvidas na matriz e adsorvidas em microcavidades (excesso de volume livre). Nesse mecanismo, um aumento da pressão significa um aumento da concentração do penetrante no material, que irá ocupar um maior número de microcavidades e contribuirá para a redução da difusão devido à diminuição do número de locais vazios (microcavidades) para serem realizados

os saltos difusionais. O coeficiente de difusividade é um fator cinético que reflete a mobilidade das moléculas gasosas na fase polimérica, enquanto o coeficiente de solubilidade é um fator termodinâmico relacionado às interações entre o polímero e as moléculas gasosas [57].

A força matriz envolvida no processo de transporte, o qual envolve sorção, difusão e permeação, é originada devido à diferença de concentração entre duas regiões. O processo de transporte lentamente tenta igualar a diferença de concentração ou potencial químico do penetrante nas fases separadas pela membrana. As propriedades de transporte são afetadas por alguns fatores, dentre os quais destacam-se:

- natureza química do polímero e do penetrante: atrações intermoleculares, mobilidade das cadeias e o tamanho e forma da molécula penetrante influenciará na velocidade de transporte dentro da matriz polimérica, ou seja na difusividade. O coeficiente de solubilidade depende da condensabilidade do gás, de possíveis interações gás-polímero e do volume livre da matriz;

- natureza de possíveis aditivos, o grau de adesão e compatibilidade com a matriz polimérica: se o aditivo for compatível com a matriz polimérica ocupará o volume livre dentro da matriz e produzirá um caminho tortuoso para as moléculas penetrantes; quando incompatível, vazios tendem a ocorrer na interface, a qual leva a um aumento do volume disponível para a localização do penetrante no sistema e facilita a sua difusão, aumentando a permeabilidade;

- morfologia do polímero: o arranjo regular das cadeias em polímeros semicristalinos induz a cristalização e/ou orientação, modificando as propriedades de barreira. Altos graus de cristalinidade e orientação reduzem a difusividade do penetrante no polímero; a região cristalina é considerada impermeável ao penetrante em comparação à fase amorfa, assim, em polímeros semicristalinos, a fase cristalina gera um aumento na tortuosidade do caminho de difusão do penetrante [58-60].

Em um polímero de espessura  $l$  a permeação de penetrantes através da membrana polimérica é descrita matematicamente pelo coeficiente de permeabilidade ( $P$ ) [61]:

$$P = \frac{N}{\left[ \frac{p_2 - p_1}{l} \right]} \quad (2.3)$$

onde  $(p_2 - p_1)$  é a diferença de pressão parcial do gás penetrante através da amostra e  $N$  é o fluxo do gás no estado estacionário para uma difusão Fickiana em uma dimensão.

No caso de difusão no estado estacionário, o fluxo de penetrante através do polímero pode ser relacionado ao gradiente de concentração, que pode ser descrito em termos da primeira lei de difusão de Fick, onde se assume que o fluxo de penetrante é proporcional ao gradiente de concentração  $(\partial C / \partial x)$  e normal à seção através da qual a matéria se difunde [61], ou:

$$F = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

onde  $F$  é a taxa de transferência de massa por unidade de área de seção transversal,  $C$  é a concentração da substância que difunde,  $x$  é a distância normal à seção e  $D$  é o coeficiente de difusão.

A taxa de difusão controla o processo de difusão Fickiana de gases e vapores em polímeros. As condições moleculares para que a difusão Fickiana ocorra, são: i) que o componente penetrante seja uma molécula de tamanho muito menor que os segmentos de cadeia do polímero e ii) que a interação termodinâmica entre os componentes seja pequena [61].

A segunda lei de Fick descreve o estado transiente no processo de difusão de um penetrante na matriz polimérica, levando em consideração o fato de que o coeficiente de difusão é função da concentração do penetrante [61], ou:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

Para o caso de uma membrana com fluxo transiente, ou seja, onde o gradiente de concentração na membrana não é constante, a relação 2.6 pode descrever o fluxo:

$$\frac{Q}{LC_1} = \frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (2.6)$$

onde  $Q$  é a quantidade de gás que atravessa a membrana,  $C_1$  é a concentração de penetrante na face adjacente à câmara de maior pressão e  $L$  é a espessura da membrana; esta relação é representada pela Figura 2.14.

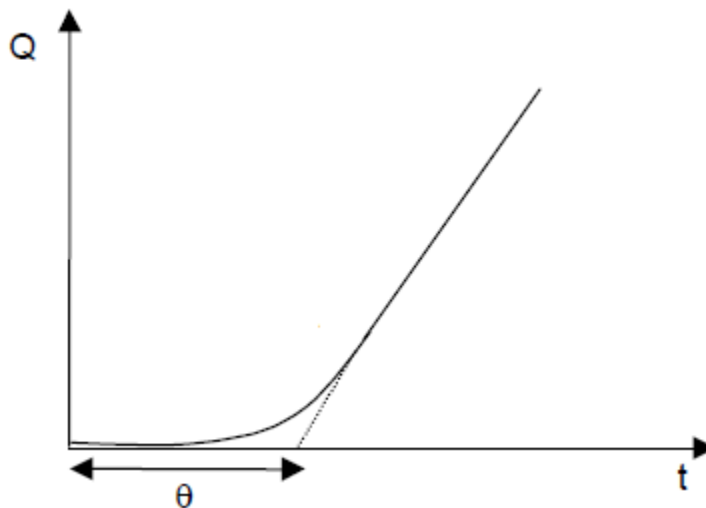


Figura 2.14 Permeação através de um filme em função do tempo [61, 62].

Observa-se que uma relação linear ocorre quando  $t \rightarrow \infty$ , nesta situação pode-se simplificar a equação 2.6 para:

$$Q = \frac{DC_1}{L} \left( t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (2.7)$$

O intercepto observado no eixo  $t$  da Figura 2.14 é conhecido como tempo de indução ou “time lag” ( $\theta$ ). Com este parâmetro pode-se obter o valor do coeficiente de difusão,  $D$ :

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \quad (2.8)$$

Matematicamente o coeficiente de permeabilidade ( $P$ ) de um gás através de um polímero pode ser descrito em função de dois parâmetros, os coeficientes de solubilidade ( $S$ ) e difusão ( $D$ ) pela expressão 2.9 [61]:

$$P = D.S \quad (2.9)$$

onde  $D$  caracteriza a capacidade média do penetrante se mover entre os segmentos poliméricos e  $S$  é de natureza termodinâmica, sendo determinado pela condensabilidade do gás, interações polímero-gás e pelo volume livre disponível na matriz polimérica.

## 2.5 Modelos de Permeabilidade em Nanocompósitos

A permeabilidade de pequenas moléculas em nanocompósitos pode sofrer reduções substanciais em relação ao polímero puro devido à grande razão de aspecto e o caráter impermeável das lamelas de argila que são responsáveis pelos efeitos de tortuosidade quando estão dispersas numa matriz polimérica. Diferentes modelos têm sido propostos na literatura para expressar o fator de tortuosidade como uma função da forma, orientação, estado de dispersão e fração volumétrica das partículas impermeáveis. De maneira geral, o aumento nas propriedades de barreira ocorre quando as lamelas de silicato estão individualizadas e uniformemente dispersas no polímero [63].

Nielsen [64] desenvolveu um modelo de permeabilidade de compósitos considerando o efeito da tortuosidade, sendo utilizado para as medidas em nanocompósitos através da expressão:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_{NC}}{\tau} = \frac{(1 - \phi_{NC})}{\left(1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC}\right)} \quad (2.10)$$

onde  $P$  e  $P_0$  são as permeabilidades do nanocompósito e do polímero puro, respectivamente. O fator de tortuosidade ( $\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC}$ ) é definido como a razão da distância ou caminho real ( $d'$ ) que o penetrante deve atravessar para uma distância mais curta ( $d$ ) que este atravessaria na ausência do silicato em camadas e é expresso em termos do comprimento ( $L$ ), espessura das camadas de argila ( $W$ ) e da fração volumétrica da carga ( $\phi_{NC}$ ). Cargas com elevado fator de forma ( $L/W$ ) representam um elevado fator de tortuosidade e, conseqüentemente, a permeabilidade do nanocompósito será menor que a do polímero puro. A Figura 2.15 ilustra o modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito.

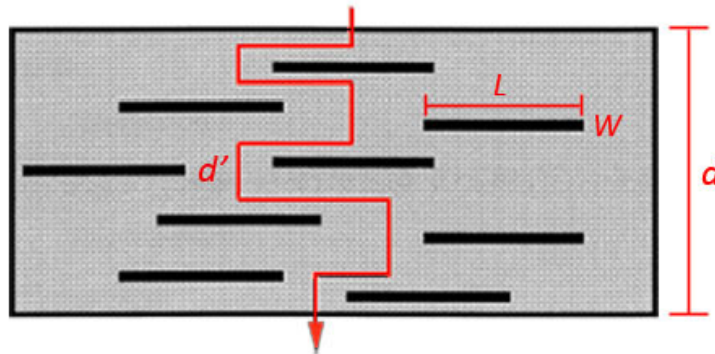


Figura 2.15 Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito [64].

O modelo proposto por Nielsen apresenta algumas limitações, uma vez que se assume que as camadas de argila se encontram perfeitamente orientadas, apresentam mesmo tamanho, a difusividade da matriz não muda pela presença da argila e que não ocorre transporte preferencial nas interfaces polímero/argila.

Cussler e Aris [65] propuseram um modelo em que um filme fino polimérico está carregado com *flakes* alinhados ao plano do filme em que a molécula penetrante difunde na matriz polimérica somente através de um caminho tortuoso ao redor das partículas impermeáveis. Este modelo prevê a variação na permeabilidade com a diferença na razão de aspecto dos flakes, para tanto acrescentaram o termo  $\mu = \frac{\pi^2}{8 \ln(L/2W)^2}$  que é uma combinação das características do fator geométrico médio das lamelas. A permeabilidade relativa é então dada por:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{\left[ 1 + \mu \left( \frac{L}{2W} \phi_{NC} \right)^2 \right]} \quad (2.11)$$

Fredrickson e Bicerano [66] desenvolveram um modelo de permeabilidade considerando o transporte difusivo do penetrante numa matriz homogênea carregada com um material impermeável de alta razão de aspecto, e partículas em forma de disco. Os compósitos com discos orientados longitudinalmente num eixo comum maximizam as propriedades de barreira. Para o desenvolvimento dessa teoria, consideraram a situação onde a distribuição da orientação de cada disco está a uma direção dada por um vetor  $\hat{u}$ , como mostrado na Figura 2.16.

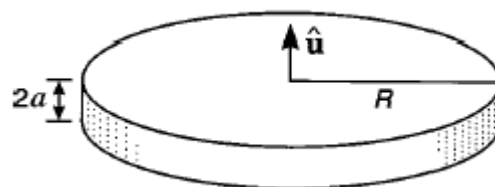


Figura 2.16 Representação de partículas em forma de disco com orientação a direção dada por um vetor  $\hat{u}$  [66].

Também assumiram que a posição dos centros de massa dos discos esta randomicamente distribuída e de forma não correlacionada e que o coeficiente de difusividade da matriz polimérica não é influenciado pela presença de

partículas, o que nem sempre ocorre, uma vez que cargas anisotrópicas em matrizes poliméricas semicristalinas podem influenciar a extensão e morfologia das regiões cristalinas, e assim, a difusividade da matriz original. A equação desenvolvida por Fredrickson-Bicerano é dada por:

$$\frac{P}{P_0} = \left( \frac{1}{2 + a_1 \chi(L/W)\phi_{NC}} + \frac{1}{2 + a_2 \chi(L/W)\phi_{NC}} \right)^2 \quad (2.12)$$

onde  $a_1 = (2 - \sqrt{2})/4$ ,  $a_2 = (2 + \sqrt{2})/4$  e  $\chi = \pi/\ln(L/2W)$ .

Gusev e Lusti [67] consideraram as mudanças na permeabilidade local devido as transformações em nível molecular na matriz polimérica causada pela presença de lamelas minerais. O modelo foi baseado em cálculos computacionais utilizando elementos de volume. Assumindo que a permeabilidade da matriz não é alterada, foi identificado numericamente um esquema de curva mestre para a redução da permeabilidade em todas as regiões. Deste modo, não somente estabeleceu a importância do fator geométrico, mas também forneceu um ponto de referência para o entendimento da contribuição das transformações de nível molecular que ocorrem nas matrizes dos nanocompósitos. Os coeficientes de permeabilidade efetivos foram calculados baseados na relação de efeito linear entre o fluxo e o gradiente de potencial químico externo aplicado, utilizando a função exponencial:

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left[ - \left( \frac{(L/W)\phi_{NC}}{x_0} \right)^\beta \right] \quad (2.13)$$

onde os parâmetros  $\beta$  e  $x_0$  são obtidos experimentalmente.

Comparando o modelo de Gusev e Lusti com os modelos de Nielsen, Cussler-Aris e Fredrickson-Bicerano, observou-se que método de Nielsen prediz corretamente a permeabilidade relativa para compósitos com  $(L/W)\phi_{NC} <$



10. Entretanto, para valores de  $(L/W)\phi_{NC} > 10$ , todos os três modelos sistematicamente subestimam a redução da permeabilidade.

Bharadwaj [68] desenvolveu um modelo para prever a permeabilidade baseado estritamente na tortuosidade assumindo que a presença de carga (esférica, placas, cilindros, etc.) introduz um caminho tortuoso para a difusão do penetrante. A redução da permeabilidade procede de um longo caminho de difusão que o penetrante deve atravessar na presença de carga. A morfologia apresentada pelas lamelas de argila é particularmente eficiente para maximizar o comprimento do caminho devido a grande razão entre o comprimento e a largura comparada com outras cargas como esferas e cubos. O modelo assume que as lamelas estão localizadas preferencialmente em uma orientação e coincidem com a direção da difusão. Isso resulta numa maior tortuosidade. Qualquer desvio do arranjo onde as lamelas estão localizadas pode deteriorar as propriedades de barreira, sendo necessária a adição de um parâmetro ( $S$ ) que está relacionado com as possíveis variações na orientação,  $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ , onde  $\theta$  representa o ângulo entre os vetores unitários da orientação preferencial ( $\mathbf{n}$ ) e a normal às lamelas ( $\mathbf{p}$ ), como mostrado na Figura 2.17.

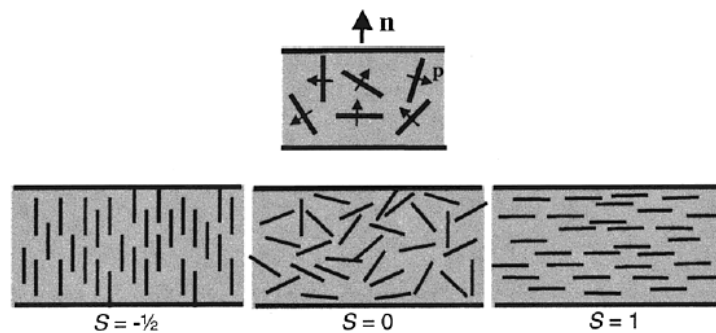


Figura 2.17 Definição da direção da orientação preferencial das lamelas de silicato [68].

Essa função pode ser 1 ( $\theta = 0$ ), indicando perfeita orientação das unidades de vetor normal das lamelas  $\mathbf{p}$  com  $\mathbf{n}$ , pode ser  $-1/2$  ( $\theta = \pi/2$ ), indicando orientação perpendicular ou ortogonal, e valor 0 (zero) indica uma

orientação randômica das lamelas. O fator de tortuosidade é modificado para incluir a ordem de orientação, e a permeabilidade relativa é dada por:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi_{NC}}{1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC} \left(\frac{2}{3}\right) \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (2.14)$$

A expressão acima reduz para a equação 2.10 quando  $S=1$  (arranjo planar) e converge para aproximadamente a permeabilidade do polímero puro, quando  $S= -1/2$  (arranjo ortogonal).

## **2.6 Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Permeação de Nanocompósitos**

De maneira geral, as propriedades dos nanocompósitos poliméricos são altamente dependentes da microestrutura formada. A formação de um nanocompósito com estrutura esfoliada e bem dispersa promove modificações importantes nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz, devido as maiores interações polímero-argila existentes nestes sistemas [21, 69-70]. A estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos é maior que a dos polímeros puros devido a presença de camadas anisotrópicas de argila na matriz polimérica que retardam e/ou impedem a difusão dos produtos voláteis através do nanocompósito [69].

Lomakin e colaboradores [69] realizaram um estudo do processo de degradação térmica e termo-oxidativa de nanocompósitos de polietileno com argila tratada organicamente. Mostraram que o processo de degradação termo-oxidativa dos nanocompósitos envolve as reações de deshidrogenação oxidativa (que causa carbonização da matriz polimérica) e formação de ligações cruzadas (através da formação de grupos éster entre as cadeias do polietileno) que aumentam a estabilidade termo-oxidativa. A adição de nanorgila na matriz de polietileno pode exercer dois efeitos contrários que influenciam a estabilidade termo-oxidativa dos nanocompósitos: a formação

acelerada e decomposição de hidroperóxidos nas temperaturas entre 170 e 200 °C que promovem a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica e, por outro lado, a carbonização da matriz que causa uma deficiência de oxigênio no nanocompósito e tende melhorar a estabilidade termo-oxidativa.

A melhoria das propriedades mecânicas tem sido relacionada com a dispersão, o grau de esfoliação e a razão de aspecto da argila e as interações interfaciais polímero-argila [21]. Luo e Daniel [70] estudaram nanocompósitos de epóxi/argila e observaram que um alto grau de dispersão aumenta o módulo elástico. A eficiência do reforço do nanocompósito foi atribuída à fração de material esfoliado, pois a razão de aspecto se torna extremamente elevada em nanocompósitos esfoliados. Entretanto, este efeito pode atuar no sentido de restringir a delaminação de outras camadas de argila que poderiam ser esfoliadas, mas que ainda se encontram na forma de agregados. Assim, a intercalação parcial pode ser um fator que contribui positivamente no módulo elástico, já que uma maior concentração de argila pode estar intercalada e, portanto, estar na estrutura do material com razões de aspecto elevadas. Desta maneira, a elevada razão de aspecto das partículas esfoliadas e dos agregados intercalados são desejáveis para o reforço de nanocompósitos.

A permeabilidade dos nanocompósitos também pode sofrer reduções substanciais, devido a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas pelas camadas de argila e também pela diminuição no coeficiente de difusão do penetrante nos nanocompósitos devido ao caráter impermeável e a elevada área superficial da argila, aumentando a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo penetrante na matriz polimérica [59, 63]. Lee e colaboradores [71] utilizaram PP-g-MA para produzir nanocompósitos de PE/argila organofílica. Os nanocompósitos foram preparados em um misturador interno a 180 °C, 50 rpm, misturados por 10min. Observaram-se estruturas intercaladas, que aumentaram significativamente a resistência a tração e o módulo elástico e diminuíram a permeabilidade dos nanocompósitos. Recentemente, a utilização de LLDPE-g-MA como compatibilizante para o sistema HDPE/argila organofílica levou a um aumento nas propriedades de barreira acompanhado

por um significativo aumento no módulo elástico quando comparado à blenda HDPE/LLDPE-g-MA [72].

A correlação entre as propriedades finais de nanocompósitos poliméricos, as morfologias obtidas e as variáveis do processamento é extremamente complexa, não podendo ser generalizada a matrizes poliméricas com diferentes estruturas químicas e moleculares. Buscando alcançar o estado intercalado/esfoliado das lamelas de argila organofílica nos nanocompósitos poliméricos de matriz de HDPE/LLDPE foram utilizados três sistemas compatibilizantes (HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA), para que seja compatível com a argila e miscível com ambos os constituintes da matriz polimérica. Dessa forma, avaliou-se a correlação entre a história de processamento com as propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de nanocompósitos de matriz de HDPE/LLDPE visando compreender a influência dos diferentes sistemas compatibilizantes e da adição da nanoargila no desempenho final dos nanocompósitos.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

##### **3.1.1 Polietileno de Alta Densidade (HDPE)**

HDPE (resina de especificação UNIVAL™ DMDA 6200 NT-7, fornecida pela Dow Chemical) foi utilizado como a matriz polimérica para produção das blendas e nanocompósitos. Essa resina, segundo a ficha técnica do fabricante, possui densidade de  $0,953\text{g/cm}^3$  e índice de fluidez de  $0,38\text{g}/10\text{min}$  ( $190^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$ ).

##### **3.1.2 Polietileno de Linear de Baixa Densidade (LLDPE)**

LLDPE (resina de especificação IC 32, fornecida pela Braskem) foi utilizado como segunda fase para a produção das blendas e dos nanocompósitos. O processamento do HDPE com baixo índice de fluidez é dificultado devido ao aumento da viscosidade do fundido; a adição de um material com estrutura química semelhante como o LLDPE, com alto índice de fluidez, auxiliará no processamento, reduzindo a viscosidade do fundido. Essa resina é um copolímero de buteno-1, produzida pelo processo de solução e, segundo a ficha técnica do fabricante, com densidade  $0,924\text{ g/cm}^3$  e índice de fluidez  $29\text{ g}/10\text{min}$  ( $190^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$ ).

##### **3.1.3 Agentes Compatibilizantes**

Para a produção dos nanocompósitos foram utilizados dois agentes compatibilizantes além da mistura desses aditivos, sendo estudados três sistemas compatibilizantes. Esses aditivos foram escolhidos por possuírem índices de fluidez semelhantes aos materiais utilizados como matriz polimérica

e, assim, espera-se que os agentes compatibilizantes e os polímeros utilizados sejam miscíveis uns com os outros e, assim, a blenda HDPE/LLDPE compatibilizada tenha melhor afinidade com o modificador orgânico da nanoargila.

### 3.1.3.1 Polietileno de Alta Densidade enxertado com Anidrido Maleico (HDPE-g-MA)

HDPE-g-MA (especificação Polybond<sup>®</sup> 3009, da Crompton Corporation), possui, segundo a ficha técnica do fabricante, densidade 0,95 g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez 3-6 g/10min (190°C/2,16Kg). Essa resina é um polietileno de alta densidade funcionalizado com 1% em massa de anidrido maleico e foi utilizada como agente compatibilizante para os nanocompósitos. A Figura 3.1 apresenta a estrutura molecular do monômero do HDPE-g-MA.

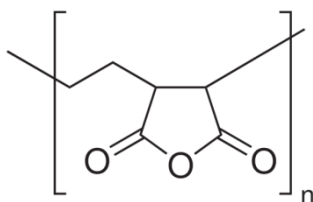


Figura 3.1 Estrutura molecular do monômero do HDPE-g-MA.

### 3.1.3.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade enxertado com Anidrido Maleico (LLDPE-g-MA)

LLDPE-g-MA (especificação Polybond<sup>®</sup> 3109, da Crompton Corporation), possui densidade 0,926 g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez 30 g/10min (190°C/2,16Kg). Essa resina é um polietileno linear de baixa densidade funcionalizado com 1% em massa de anidrido maleico e foi utilizada como agente compatibilizante para os nanocompósitos.

### 3.1.4 Argila Organofílica (OMMT)

Para a obtenção dos nanocompósitos foi utilizada a argila montmorilonita natural modificada com um sal de amônio quaternário, de nome comercial *Cloisite*<sup>®</sup> 20A produzida pela Southern Clay Products Inc. A estrutura química do surfactante usado na modificação é mostrada na Figura 3.2.

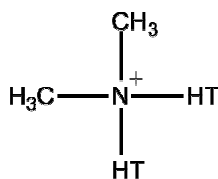


Figura 3.2 Estrutura química do modificador orgânico da *Cloisite*<sup>®</sup> 20A.

A carga desse cátion é contrabalanceada pela presença de ânions cloreto. HT é um grupo alquila longo, de constituição ~65% C<sub>18</sub>, ~30% C<sub>16</sub> e ~5% C<sub>14</sub>. A concentração do modificador utilizada é de 95meq/100g de argila. O material possui umidade menor que 2%, com perda de massa durante queima de 38%. A densidade aparente é de aproximadamente 0,32 g/cm<sup>3</sup>, com espaçamento basal inicial de 2,42nm. O tratamento da argila foi realizado com surfactante apolar e possui alto grau de hidrofobicidade, sendo indicadas para formação de compostos com polímeros apolares ou com baixa polaridade.

## 3.2 Métodos

A metodologia foi dividida em três etapas principais: 1) caracterização dos materiais utilizados; 2) determinação e caracterização estrutural das composições a serem utilizadas através das diferentes sequências de mistura e 3) obtenção dos nanocompósitos e caracterização de suas propriedades térmica, mecânica e de permeabilidade.

### 3.2.1 Caracterização dos Materiais Utilizados

A argila organofílica e os polímeros utilizados neste trabalho foram caracterizados pelos seguintes métodos:

#### 3.2.1.1 Determinação do Índice de Fluidez (MFI)

As medidas do índice de fluidez das resinas e dos agentes compatibilizantes foram realizadas em um plastômetro, modelo MI-1 da DSM Instrumentação Científica Ltda. As medidas foram realizadas a 190°C e carga de 2,16 Kg, de acordo com a norma ASTM D 1238-79 [73]. Os valores do índice de fluidez correspondem a uma média de dez determinações.

#### 3.2.1.2 Reometria Capilar

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento das resinas e dos agentes compatibilizantes foi analisado através de ensaios de reometria capilar em um reômetro Instron, modelo 4467. Para a realização das análises, utilizou-se um capilar de comprimento  $L_c = 26,16\text{mm}$  (1,03in) e diâmetro  $D_c = 0,76\text{mm}$  (0,03in), com  $L_c / D_c = 33$ . Os ensaios foram realizados a 180°C, varrendo as taxas de cisalhamento compreendidas entre 100 e 3000s<sup>-1</sup>.

#### 3.2.1.3 Determinação da Distribuição de Ramificações Curtas

A determinação da distribuição de ramificações curtas do HDPE e do LLDPE foi feita utilizando um CRYSTAF<sup>®</sup> modelo 200, da Polymer Char S.A. Para as análises foi escolhido como solvente o orto-diclorobenzeno (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) que possui menor ponto de congelamento comparado ao triclorobenzeno, permitindo o fracionamento em temperaturas subambiente [74]. A dissolução do HDPE foi feita utilizando 20 mg de amostra que foram dissolvidas em 30 ml de orto-diclorobenzeno (ODCB). O polímero foi dissolvido a 160°C por 120 min e estabilizado a 100°C por 45 min. Para a análise do LLDPE a dissolução foi



realizada utilizando 20 mg de amostra que foram dissolvidas em 30 ml de ortodichlorobenzeno. O polímero foi dissolvido a 160 °C por 60 min e estabilizado a 100 °C por 45 min. A varredura para ambas as amostras foi de 100 °C a 30 °C, com taxa de resfriamento de 0,1 °C/min.

#### *3.2.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono $^{13}\text{C}$ (RMN- $^{13}\text{C}$ )*

A quantificação do número de ramificação das resinas e dos agentes compatibilizantes foi realizada através de ensaios de RMN- $^{13}\text{C}$ . Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Bruker Avance-III-400 com magneto Oxford 9.4T equipado com sonda BBI-10mm. Para a medida quantitativa foi feito um experimento de carbono-13 sem incremento por NOE. O efeito NOE em polietilenos é constante para todos os carbonos do polímero. Cada espectro foi obtido a 125 °C, com pulsos a 90 °C e 15s de tempo de espera (delay) entre os pulsos. As amostras das resinas puras foram preparadas dissolvendo 0,4 g dos polímeros em 3 ml de 1,2,4-triclorobenzeno com agitação a 130 °C. No instante de obter o espectro foi adicionado cerca de 1 ml de benzeno deuterado. A obtenção da quantidade de comonômero incorporada à cadeia do LLDPE foi realizada utilizando a norma ASTM D 5017-91 [75] que descreve como determinar a concentração de comonômero em porcentagem em mol e em porcentagem em massa, além do número de ramificações por 1000 átomos de carbono [75-78]. A determinação do teor de ramificações do HDPE foi feita baseando-se nos trabalhos de Fan [79] e Spevacek [80].

#### *3.2.1.5 Avaliação da Estabilidade Térmica da Argila Organofílica*

A estabilidade térmica da argila organofílica foi verificada através de análise termogravimétrica (TGA). O ensaio foi realizado em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 600 °C, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### **3.2.2 Processamento e Caracterização das Blendas Poliméricas e dos Nanocompósitos obtidos através de Diferentes Sequências de Mistura**

Os materiais puros, as blendas poliméricas e os nanocompósitos foram preparados através de mistura no estado fundido, em um misturador interno conectado a um reômetro de torque Haake, modelo Rheomix 600p com rotores contra-rotacionais e semi interpenetrantes do tipo *roller*, operando-se a uma temperatura de 180°C e 80rpm por 10 minutos.

Para a preparação das blendas poliméricas HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE foram estudados três sistemas compatibilizantes; o primeiro sistema foi a adição de polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico (HDPE-g-MA), o segundo sistema foi a adição de polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico (LLDPE-g-MA) e o terceiro sistema compatibilizante foi a adição da mistura 50/50% em massa de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

Para a realização desta etapa utilizou-se a razão HDPE/LLDPE de 3:1. No caso dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante utilizou-se 2,5% de argila organofílica e para os nanocompósitos preparados a partir dos diferentes sistemas compatibilizantes utilizou-se 2,5% em massa de argila organofílica e 5% em massa do agente compatibilizante. O teor de nanocarga adicionada nos sistemas foi corrigido considerando a perda de massa de 38% do modificador orgânico.

Para estudar o efeito da adição dos sistemas compatibilizantes na obtenção de nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE e a influência desse sistema na formação da morfologia desses nanocompósitos, foram preparadas diferentes sequências de mistura, apresentadas a seguir:

#### *3.2.2.1 Obtenção das Blendas Poliméricas HDPE/LLDPE*

Foram preparadas sete sequências de mistura para a obtenção das blendas poliméricas:

**B1:** (HDPE + LLDPE) - mistura simultânea do HDPE e LLDPE;

**B2:** (HDPE + HDPE-g-MA + LLDPE) - mistura simultânea do HDPE e LLDPE com adição de HDPE-g-MA;

**B3:** (HDPE + HDPE-g-MA) + LLDPE - preparação da mistura entre HDPE e HDPE-g-MA e posterior adição de LLDPE;

**B4:** (HDPE + LLDPE-g-MA + LLDPE) - mistura simultânea do HDPE e LLDPE com adição de LLDPE-g-MA;

**B5:** HDPE + (LLDPE-g-MA + LLDPE) - preparação da mistura entre LLDPE e LLDPE-g-MA e posterior adição de HDPE;

**B6:** (HDPE + HDPE-g-MA + LLDPE-g-MA + LLDPE) - mistura simultânea do HDPE e LLDPE com adição de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA;

**B7:** (HDPE + HDPE-g-MA) + (LLDPE-g-MA + LLDPE) - preparação da mistura entre HDPE e HDPE-g-MA e posterior adição da mistura de LLDPE e LLDPE-g-MA.

Após cada etapa de pré-mistura, exceto para as blendas em que os componentes foram adicionados simultaneamente em uma única etapa, o material obtido foi moído para novamente ser submetido à mistura no estado fundido.

### 3.2.2.2 Avaliação da Miscibilidade das Blendas Poliméricas

A miscibilidade das blendas HDPE/LLDPE foi avaliada através de análise dinâmico-mecânica (DMA) e análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Além das blendas estudadas, foram preparadas blendas HDPE/LLDPE variando-se o teor dos componentes da mistura (HDPE/LLDPE: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100% em massa) para verificar a miscibilidade do sistema HDPE/LLDPE.

### *Análise Dinâmico-Mecânica*

A análise dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento de DMA da TA Instruments, modelo Q800. Os corpos de prova utilizados foram prensados à 180°C por 3 minutos após mistura em reômetro de torque, com espessura de 1mm. O equipamento DMA foi operado no modo flexão em três pontos, a uma frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 2°C/min e intervalo de temperatura de -130 a 110°C.

### *Calorimetria Exploratória Diferencial*

Para as análises de DSC, utilizou-se o equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 ml.min<sup>-1</sup>. As amostras foram inicialmente aquecidas até 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. A seguir foram resfriadas até 40°C a uma taxa de 10°C/min para determinação da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e novamente foram aquecidas até 180°C a uma taxa de 10°C/min. O valor da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) foi obtido no segundo ciclo de aquecimento.

#### *3.2.2.3 Obtenção dos Nanocompósitos de Blenda HDPE/LLDPE sem Agente Compatibilizante*

Foram preparadas quatro sequências de mistura para a obtenção dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE sem adição de agente compatibilizante:

**N1:** (HDPE + LLDPE + OMMT) - mistura simultânea dos componentes;

**N2:** (HDPE + OMMT) + LLDPE - preparação do nanocompósito de HDPE e posterior adição do LLDPE;

**N3:** HDPE + (LLDPE + OMMT) - preparação do nanocompósito de LLDPE e posterior adição do HDPE;

**N4:** (HDPE + LLDPE) + OMMT- preparação da blenda polimérica HDPE/LLDPE e posterior adição da argila organofílica;

#### *3.2.2.4 Obtenção dos Nanocompósitos de Blenda HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA como Sistema Compatibilizante*

Foram preparadas cinco sequências de mistura para a obtenção dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA como sistema compatibilizante:

**N5:** (HDPE + HDPE-g-MA + LLDPE + OMMT) - mistura simultânea dos componentes;

**N6:** (HDPE + HDPE-g-MA) + LLDPE + OMMT - preparação da mistura de HDPE e HDPE-g-MA e posterior mistura com LLDPE e OMMT;

**N7:** (HDPE + HDPE-g-MA + OMMT) + LLDPE - preparação do nanocompósito de HDPE compatibilizado com HDPE-g-MA e posterior mistura com LLDPE;

**N8:** (HDPE + HDPE-g-MA + LLDPE) + OMMT - preparação da blenda compatibilizada e posterior adição da nanoargila;

**N17:** (HDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + LLDPE - preparação do concentrado HDPE-g-MA/ nanoargila e posterior diluição no HDPE e LLDPE.

### *3.2.2.5 Obtenção dos Nanocompósitos de Blenda HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA como Sistema Compatibilizante*

Foram preparadas cinco sequências de mistura para a obtenção dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante:

**N9:** (HDPE + LLDPE-g-MA + LLDPE + OMMT) - mistura simultânea dos componentes;

**N10:** (LLDPE + LLDPE-g-MA) + HDPE + OMMT - preparação da mistura de LLDPE e LLDPE-g-MA e posterior mistura com HDPE e OMMT;

**N11:** (LLDPE + LLDPE-g-MA + OMMT) + HDPE - preparação do nanocompósito de LLDPE compatibilizado com LLDPE-g-MA e posterior mistura com HDPE;

**N12:** (HDPE + LLDPE-g-MA + LLDPE) + OMMT - preparação da blenda compatibilizada e posterior adição da nanoargila;

**N18:** (LLDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + LLDPE - preparação do concentrado LLDPE-g-MA/ nanoargila e posterior diluição no HDPE e LLDPE.

### *3.2.2.6 Obtenção dos Nanocompósitos de Blenda HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como Sistema Compatibilizante*

Foram preparadas cinco sequências de mistura para a obtenção dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante:

**N13:** (HDPE + LLDPE + HDPE-g-MA + LLDPE-g-MA + OMMT) - mistura simultânea dos componentes;

**N14:** *(LLDPE + LLDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + HDPE-g-MA* - preparação do nanocompósito de LLDPE compatibilizado com LLDPE-g-MA e posterior mistura com HDPE e HDPE-g-MA;

**N15:** *(HDPE + HDPE-g-MA + OMMT) + LLDPE + LLDPE-g-MA* - preparação do nanocompósito de HDPE compatibilizado com HDPE-g-MA e posterior mistura com LLDPE e LLDPE-g-MA;

**N16:** *(HDPE + HDPE-g-MA + LLDPE + LLDPE-g-MA) + OMMT* - preparação da blenda compatibilizada e posterior adição da nanoargila;

**N19:** *(HDPE-g-MA + LLDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + LLDPE* - preparação do concentrado HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/nanoargila e posterior diluição no HDPE e LLDPE.

### *3.2.2.7 Avaliação da Formação de Ligações Cruzadas nos Concentrados de Agente Compatibilizante e Argila Organofílica*

Durante a preparação dos concentrados de agente compatibilizante/argila organofílica em reômetro de torque foi observado um aumento do torque com o tempo de mistura. Esses concentrados foram avaliados através de ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e extração em solvente para verificar a formação de possíveis reações entre os componentes.

#### *Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Foram analisados filmes com espessura média de 50  $\mu\text{m}$  em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Para a análise da argila organofílica e dos concentrados HDPE-g-MA/OMMT, LLDPE-g-MA/OMMT e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT a análise foi feita em amostras prensadas em discos de KBr. Cada espectro obtido, entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde à média de 10 varreduras, a uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Extração via Soxhlet*

O teor de ligações cruzadas foi determinado por medidas de inchamento em solvente. Primeiramente o polietileno sem reticulação foi removido dos concentrados por extração via Soxhlet em tolueno à 100°C por 7 dias. O material retido na cápsula do extrator foi seco em estufa à vácuo por 3 dias. O teor de ligações cruzadas foi determinado pela diferença da massa das amostras antes e após a extração. O teor de argila organofílica foi subtraído da equação. Para isso, foi determinado o teor de resíduo dos concentrados através de análise termogravimétrica (TGA). O ensaio foi realizado em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. O teor de surfactante da argila organofílica também foi considerado para a obtenção da porcentagem de ligações cruzadas.

### *3.2.2.8 Caracterização Estrutural*

O grau de intercalação/esfoliação da nanoargila e dos nanocompósitos foi avaliado através de análises de difração de Raios-X de alto ângulo (WAXD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A caracterização reológica foi utilizada para verificar a presença de interações entre os componentes do sistema, através da comparação do comportamento dos materiais puros com a blenda e os nanocompósitos estudados.

### *Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)*

Análises de WAXD foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku GE/Gerflex Analix, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), operado a 40KV e 25mA, com  $2\theta$  variando entre 1,6 e 30°, a uma taxa de 1°/min, em amostras prensadas com espessura de 0,2 mm. Além das informações sobre o tipo de estrutura formado nos nanocompósitos, foram feitas análises para



determinação da cristalinidade e do tamanho de cristalito das amostras estudadas.

A cristalinidade foi obtida através da deconvolução matemática dos difratogramas na região de  $2\theta$  variando entre 15 e 30° e calculada através da equação 3.1.

$$X_c = \frac{\sum A_{crist}}{\sum A_{crist} + \sum A_{amorfa}} \quad (3.1)$$

onde  $A_{crist}$  e  $A_{amorfa}$  são as áreas dos picos cristalinos e da banda amorfa, respectivamente. O tamanho aparente de cristalito foi determinado através da equação de Scherrer (equação 3.2).

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

onde  $K = 0,9$ ,  $\theta$  é o ângulo de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos Raios-X e utilizando o valor de  $\beta$  obtido da relação:  $\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_p^2$  e  $\beta_{obs}$  e  $\beta_p$  a largura a meia altura do pico principal de difração da amostra e de um padrão (em geral mica), ambos obtidos nas mesmas condições operacionais do equipamento. Foram calculados os valores de  $D_{(hkl)}$  para o plano (110).

### *Caracterização Reológica*

O comportamento reológico foi avaliado através de ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (regime permanente), em ambiente inerte de nitrogênio, na temperatura de 180°C, utilizando-se um reômetro de tensão controlada AR G2, da TA Instruments. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25 mm e distância entre as placas de 1 mm.

Visando-se avaliar o estado de dispersão da argila na matriz polimérica caracterizou-se o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos e dos

materiais puros, através de medidas em reômetro de tensão controlada AR G2, em regime dinâmico (oscilatório). Os testes foram realizados a 180°C, utilizando geometria de placas paralelas, com diâmetro da placa de 25 mm, distância entre as placas de 1 mm e atmosfera inerte de nitrogênio. O módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) dos materiais foram avaliados em função da frequência na faixa de 0,01 a 100 rad/s.

A deformação aplicada em cada ensaio foi definida de acordo com o material, assegurando que os ensaios fossem conduzidos em suas regiões de comportamento viscoelástico linear.

#### *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A morfologia dos nanocompósitos foi analisada pela observação de imagens obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão. As amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas, ou seja, cortadas em seções ultrafinas, 40 nm de espessura, com facas de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, com temperatura da amostra entre -65 e -75°C e temperatura da faca em -50°C. Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontravam imersas em uma solução de DMSO:água (3:2). Posteriormente, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, a uma voltagem de aceleração de 120 KV.

### **3.2.3 Processamento e Caracterização dos Nanocompósitos**

Após o estudo das sequências de mistura e caracterização estrutural dos nanocompósitos com diferentes sistemas compatibilizantes, definiram-se duas composições de cada sistema compatibilizante em que a estrutura do nanocompósito estivesse intercalada/esfoliada para variação da quantidade de argila nas composições e estudo das propriedades térmicas, mecânicas e de barreira.

Foram escolhidas as composições:

- **N7** ((*HDPE + HDPE-g-MA + OMMT*) + LLDPE) e **N17** ((*HDPE-g-MA + OMMT*) + HDPE + LLDPE) com HDPE-g-MA como sistema compatibilizante;

- **N11** ((*LLDPE + LLDPE-g-MA + OMMT*) + HDPE) e **N18** ((*LLDPE-g-MA + OMMT*) + HDPE + LLDPE) com LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante;

- **N14** (*LLDPE + LLDPE-g-MA + OMMT*) + HDPE + HDPE-g-MA) e **N19** ((*HDPE-g-MA + LLDPE-g-MA + OMMT*) + HDPE + LLDPE) com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante.

Além dessas formulações, ainda foram estudadas a blenda HDPE/LLDPE (**B1**: 75/25 % em massa) e o nanocompósito de blenda HDPE/LLDPE/OMMT (**N1**) sem adição de agente compatibilizante. Foram estudados três teores de nanoargila para as formulações escolhidas: 2,5; 5,0 e 7,5 % em massa.

A nomenclatura das novas composições foi seguida pelo teor de nanoargila, como segue: N7(2,5) - composição N7 com 2,5% em massa de nanoargila; N7(5,0) - composição N7 com 5% em massa de nanoargila e N7(7,5) - composição N7 com 7,5% em massa de nanoargila.

Para o estudo da influência da adição de anidrido maleico principalmente nas propriedades de permeação dos nanocompósitos, foram preparados nanocompósitos de compatibilizante e nanoargila com diferentes teores de nanoargila e suas propriedades foram investigadas. As composições foram denominadas da seguinte forma:

**N20:** (*HDPE-g-MA + OMMT*) - com 2,5; 5,0 e 7,5 % em massa de OMMT.

**N21:** (*LLDPE-g-MA + OMMT*) - com 2,5; 5,0 e 7,5 % em massa de OMMT.

**N22:** (*HDPE-g-MA + LLDPE-g-MA + OMMT*) - com razão entre os agentes compatibilizante de 1:1 e 2,5; 5,0 e 7,5 % em massa de OMMT.

### 3.2.3.1 Obtenção dos Concentrados de Agente Compatibilizante/Argila Organofílica

Os concentrados das composições N17, N18 e N19 foram preparados em um homogeneizador da MH Equipamentos Ltda. Os materiais foram secos em estufa de acordo com a indicação dos fabricantes e foram adicionados na câmara do homogeneizador e misturados com uma rotação de 3000rpm até observação da diminuição do torque do registrador. Após, os concentrados foram picotados e pulverizados com o auxílio de um moinho criogênico (Modelo Mikro-Bantam <sup>TM</sup>, da Micron Powder Systems).

### 3.2.3.2 Obtenção da Blenda HDPE/LLDPE e dos Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE

A blenda HDPE/LLDPE e os nanocompósitos foram preparados a partir da mistura no estado fundido em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional MT19TC da marca B&P Process Equipment and Systems com diâmetro de 19 mm e L/D = 25 com velocidade das roscas a 120 rpm, vazão de 0,7 kg/h e com um perfil de temperatura de 180°C /190°C /190°C /200°C /210°C. O perfil da rosca utilizada é apresentado na Figura 3.3.

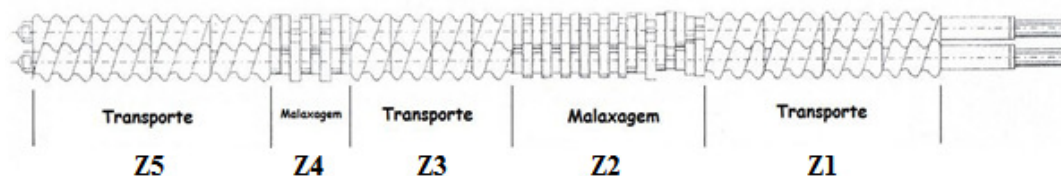


Figura 3.3 Perfil de rosca utilizado na obtenção das blendas HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos.

Para a composição N1, misturou-se o HDPE, o LLDPE e a argila organofílica em uma única etapa diretamente na extrusora, obtendo-se as composições N1(2,5), N1(5,0) e N1(7,5).

Para as composições N7(2,5); N7(5,0) e N7(7,5) a primeira etapa de mistura envolveu a extrusão conjunta do HDPE, o agente compatibilizante HDPE-g-MA e a nanoargila. Esses nanocompósitos foram pulverizados com o auxílio de um moinho criogênico e na segunda etapa de mistura, processou-se em extrusora o nanocompósito obtido com o LLDPE. No caso das composições N17(2,5); N17(5,0) e N17(7,5) os concentrados pulverizados foram processados em extrusora juntamente com o HDPE e LLDPE.

Para as composições N11(2,5); N11(5,0) e N11(7,5) a primeira etapa de mistura envolveu a extrusão conjunta do LLDPE, o agente compatibilizante LLDPE-g-MA e a argila organofílica, que foram processados juntamente com o HDPE na segunda etapa de mistura. Para as composições N18(2,5); N18(5,0) e N18(7,5) os concentrados pulverizados obtidos no homogeneizador foram processados em extrusora juntamente com o HDPE e LLDPE.

No caso das composições N14(2,5); N14(5,0) e N14(7,5) a primeira etapa de mistura foi a extrusão conjunta do LLDPE, o agente compatibilizante LLDPE-g-MA e argila organofílica. Esses nanocompósitos foram pulverizados com o auxílio de um moinho criogênico e na segunda etapa de mistura, processou-se em extrusora o nanocompósito obtido com o HDPE e HDPE-g-MA. Para as composições N19(2,5); N19(5,0) e N19(7,5) os concentrados pulverizados foram processados em extrusora juntamente com o HDPE e LLDPE.

As composições N20, N21 e N22 foram obtidas através de mistura no estado fundido diretamente na extrusora em uma única etapa.

Após o processo de extrusão, os nanocompósitos foram peletizados para serem conformados por moldagem por injeção.

### *3.2.3.3 Conformação dos Corpos de Prova através de Moldagem por Injeção*

Após a obtenção da blenda e dos nanocompósitos, corpos de prova para ensaios de tração uniaxial (tipo IV com formato de “gravata”) e de flexão em 3 pontos foram moldados por injeção utilizando uma injetora modelo 270V da marca Arburg Allrounder com 5 zonas de aquecimento ajustadas às

temperaturas de 225°C/230°C/235°C/240°C/240°C. A pressão de injeção e a contrapressão utilizadas foram de 1900 bar e 120 bar, respectivamente. A velocidade da rosca foi de 12 m/min, o molde estava a 45°C e tempo de resfriamento de 45 segundos.

#### *3.2.3.4 Caracterização Estrutural*

O grau de intercalação/esfoliação da nanoargila e dos nanocompósitos foi avaliado através de análises de difração de Raios-X de alto ângulo (WAXD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

##### *Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)*

Análises de WAXD foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku GE/Gerflex, modelo RU 200B, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), operado a 40kV e 80mA, com  $2\theta$  variando entre 1,5 e 10°, a uma taxa de 1°/min.

##### *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A morfologia dos nanocompósitos foi analisada pela observação de imagens obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão. As amostras foram submetidas ao “trimming” e foram criogenicamente microtomadas com facas de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, com temperatura da amostra entre -65 e -75°C e temperatura da faca em -50°C. As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, a uma voltagem de aceleração de 120 KV.

#### *3.2.3.5 Caracterização Térmica*

Os materiais puros, a blenda e os nanocompósitos foram caracterizados através de diferentes técnicas.

### *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A estabilidade térmica dos nanocompósitos e o teor de argila organofílica incorporada foram verificados através de análise termogravimétrica. O ensaio foi realizado em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

### *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Análises de DSC foram utilizadas para determinar a influência da adição de agentes compatibilizantes e argila no grau de cristalinidade dos nanocompósitos obtidos. Para as análises utilizou-se o equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 ml.min<sup>-1</sup>. As amostras foram inicialmente aquecidas até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. A seguir foram resfriadas até 40 °C a uma taxa de 10 °C/min para determinação da temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) e novamente foram aquecidas até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min.

### *Análise Dinâmico-Mecânica*

A análise dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento de DMA da TA Instruments, modelo Q800. O equipamento DMA foi operado no modo flexão em três pontos, a uma frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 2 °C/min e intervalo de temperatura de -130 a 110 °C. Para a análise foram utilizados corpos de prova injetados de seção transversal retangular com dimensões de 3,2x12,6x17,8mm.

### *Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)*

A temperatura de deflexão térmica dos nanocompósitos foram obtidos a partir de ensaios de corpos de prova injetados das composições estudadas em um equipamento HDT 6 VICAT P/N 6921.000 da marca Ceast com a espécie apoiada em três pontos, de acordo com a norma ASTM D 648-07 [81], com a taxa de aquecimento de 120 °C/h até que o corpo de prova defletisse em 0,25 mm sob uma tensão de 450 kPa.

### *3.2.3.6 Caracterização Mecânica*

A caracterização mecânica dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos foi realizada através de ensaios de tração uniaxial, flexão em 3 pontos e resistência ao impacto.

#### *Ensaio de Tração Uniaxial*

Corpos injetados no formato “gravata” das diferentes composições foram submetidas a ensaios de tração uniaxial em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5569, sendo utilizada uma célula de carga de 50kN, velocidade da travessa de 5 mm/min com a utilização de um extensômetro. O ensaio foi realizado de acordo ASTM D 638-10 [82].

#### *Flexão em 3 Pontos*

Corpos injetados das diferentes composições foram submetidas a ensaios de flexão em 3 pontos em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5569, sendo utilizada uma célula de carga de 50kN, velocidade da travessa de 2 mm/min. O ensaio foi realizado de acordo ASTM D 790-10 [83].



### *Ensaio de Impacto em Corpos de Prova Entalhados Tipo Izod*

A resistência ao impacto foi medida em corpos de prova com entalhe utilizando um equipamento de impacto tipo pêndulo Ceast, modelo RESIL 25, acoplado a um sistema de aquisição de dados DAS 400. Foram testadas 10 amostras de cada composição, e foi utilizado um martelo de 2,75 J. Os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção e foram entalhados em uma máquina de entalhe da Ceast, com profundidade de  $2,54 \pm 0,1$  mm, com velocidade de entalhe segundo a norma ASTM D 256-10 [84], verificando-se a profundidade do entalhe em um micrômetro apropriado.

#### *3.2.3.7 Estudo da Influência da Ação do Intemperismo nas Propriedades de Tração*

Os corpos de prova para ensaio de tração foram submetidos a três tipos de tratamento para simulações das condições de intemperismo natural no clima tropical.

E0: corpos de prova de referência, sem tratamento;

E1: envelhecimento em estufa com circulação de ar forçado, à temperatura de 110 °C, por um período de 7 dias;

E2: envelhecimento por imersão em água, à temperatura de 60 °C, por um período de 7 dias. O envelhecimento em água foi realizado imergindo-se os corpos de prova dentro de um balão volumétrico de 2000 ml contendo água destilada com sistema de refluxo e aquecimento via manta térmica;

E3: envelhecimento em câmara de radiação ultravioleta por um período de 360 horas. O envelhecimento foi realizado num equipamento Atlas Weather-Ometer, modelo 65 XW-WR1, com lâmpada de xenônio de 6500 W, com filtros internos e externos de borossilicato. O ciclo de envelhecimento acelerado ocorria a cada 120 minutos, com 102 minutos de insolação e 18 minutos de insolação e simulação de chuva. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM G 155-00 [85]. O tempo de ensaio de 360 horas de envelhecimento no

Atlas Weather-Ometer corresponde a aproximadamente 4 meses de envelhecimento natural, sem interferência de solicitações mecânicas, em local com 140kLy (quilocaloria por centímetro quadrado ou quilolangley) de insolação anual.

#### *Ensaio de Tração Uniaxial*

Após cada processo de envelhecimento as diferentes composições foram submetidas a ensaios de tração uniaxial em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5569, com uma célula de carga de 50kN, velocidade da travessa de 5 mm/min com a utilização de um extensômetro.

#### *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A avaliação da influência dos processos de envelhecimento no grau de cristalinidade foi determinada através de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais puros e da blenda HDPE/LLDPE. Para as análises utilizou-se o equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 ml.min<sup>-1</sup>. As amostras foram inicialmente aquecidas até 200°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. A seguir foram resfriadas até 40°C a uma taxa de 10°C/min para determinação da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e novamente foram aquecidas até 200°C a uma taxa de 10°C/min.

#### *3.2.3.8 Extrusão de Filmes Planos*

Filmes planos uniaxiais de HDPE, LLDPE, da blenda HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos foram produzidos utilizando-se uma extrusora de rosca única acoplada a uma matriz plana da AX Plásticos, modelo LAB-16, em escala laboratorial, com 3 zonas de aquecimento variando-se de 235 a 240°C, rotação de 60 rpm e velocidade de puxamento de 2,5 rpm.

### 3.2.3.9 Propriedades de Transporte de Gases e Vapor de Água

Os materiais puros, a blenda e os nanocompósitos foram caracterizados quanto a suas propriedades de permeabilidade ao O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e a vapor de água.

#### *Permeação de Vapor de Água*

As medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E 96/E 96M-05 [86]. Para a realização das medidas foram utilizados recipientes de vidro, água destilada e um adesivo impermeável, no caso a resina epóxi de secagem rápida. A Figura 3.4 apresenta uma representação esquemática do sistema utilizado.

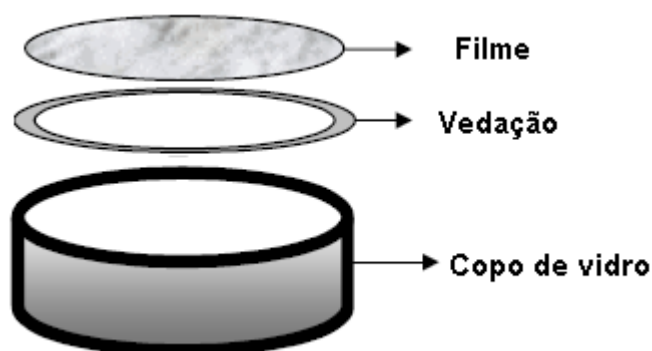


Figura 3.4 Esquema do sistema de medida de permeação de vapor de água.

Amostras dos filmes foram cortadas e acopladas aos copos de vidro com auxílio de resina epóxi, após a secagem da resina, os recipientes foram pesados e deixados em um dessecador. O acompanhamento gravimétrico foi feito utilizando-se uma balança eletrônica. As medidas foram feitas a cada 24 horas por um período de 10 dias. A temperatura foi controlada pela climatização da sala, onde houve um valor médio de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  e a umidade relativa também foi controlada. Os valores de permeabilidade foram obtidos pelas equações 3.3 e 3.4.

$$P_{wv} = \frac{WVT \cdot e}{S(R_1 - R_2)} \quad (3.3)$$

$$WVT = \frac{G}{t \cdot A_p} \quad (3.4)$$

onde  $WVT$  é a taxa de transmissão de vapor de água ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),  $e$  é a espessura do filme (m),  $S$  é a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (mmHg),  $R_1$  e  $R_2$  são as umidades relativas do ar em cada uma das faces da amostra,  $G$  é a variação de massa (g),  $t$  é o tempo (h) e  $A_p$  é a área de permeação ( $\text{m}^2$ ). O valor de  $S$  foi calculado a partir de dados da literatura [87] e o valor utilizado foi de 0,40829 PSI. Os valores de  $R_1$  e  $R_2$  foram, respectivamente, 1 e 0,22.

### *Permeação de Oxigênio*

As medidas de permeação de oxigênio foram feitas utilizando um equipamento OX-TRAN<sup>®</sup>, modelo 2/21 T da MOCON<sup>®</sup>. As taxas de permeabilidade ao oxigênio foram determinadas por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM D 3985-05 [88].

A célula de permeação consiste em duas câmaras (interior e exterior) e o filme localiza-se entre as mesmas. A vedação é feita por dois anéis de borracha e graxa de silicone. A Figura 3.5 apresenta esquematicamente o sistema de permeabilidade a gás.

Na câmara exterior há a entrada do gás permeante e na câmara interior há a entrada do gás de arraste. Um sensor na câmara exterior é responsável por monitorar a quantidade de gás que está atravessando o filme.

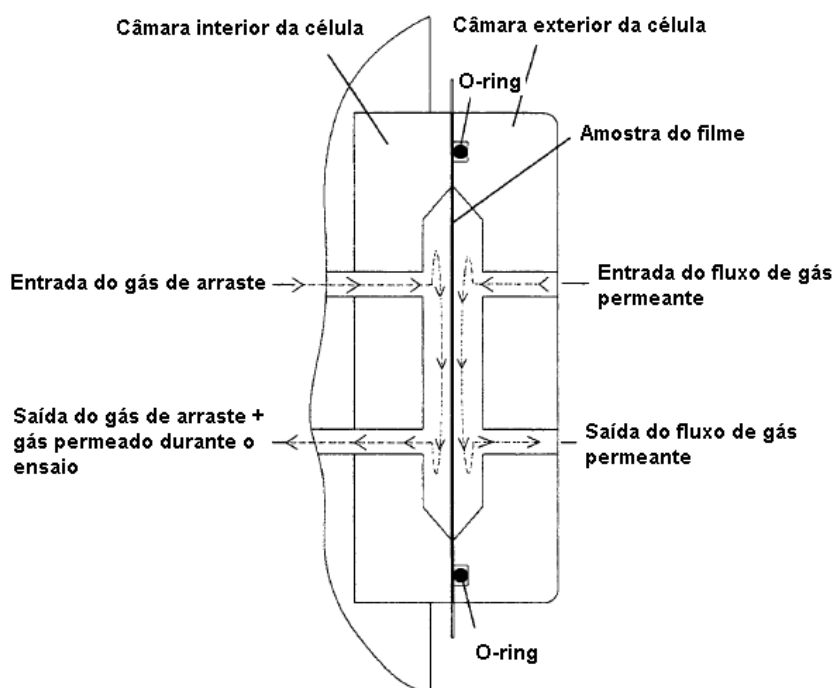


Figura 3.5 Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás.

As amostras dos filmes foram condicionadas por 24 horas a 23°C em ambiente desumidificado. Os corpos de prova foram colados em máscaras de alumínio com área efetiva de permeação de 5 cm<sup>2</sup>. O gás permeante utilizado foi oxigênio com 99,999% de pureza e o gás de arraste foi a mistura N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (98/2) padrão primária ABNT 218-2. O fluxo de oxigênio durante o ensaio foi de 10 cm<sup>3</sup>/min, utilizando o modo de convergência por ciclos. O tempo de condicionamento foi de 2 horas, com tempo de medição de 30 minutos até um período de convergência de 3. O resultado é expresso através da taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO<sub>2</sub>) em cc/m<sup>2</sup>.dia e o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) é obtido através da equação 3.5.

$$P_{O_2} = \frac{TPO_2 \cdot e}{p_{O_2}} \quad (3.5)$$

onde  $e$  é a espessura média do filme (mm) e  $p_{O_2}$  é a pressão parcial do oxigênio na câmara de teste (1atm), visto que a pressão parcial de oxigênio na

câmara de gás de arraste é considerada nula. Os valores do coeficiente de permeabilidade foram obtidos em cc.mil/m<sup>2</sup>.dia.atm e foram transformados para a unidade de Barrer.

$$1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}}$$

### *Permeação de Dióxido de Carbono*

As medidas de permeação de dióxido de carbono foram feitas utilizando um equipamento PERMATRAN-C<sup>®</sup>, modelo 4/41 da MOCON<sup>®</sup>. Neste ensaio o CO<sub>2</sub> que passa através do filme é carregado para o sensor infravermelho por um fluxo de nitrogênio ultra seco, segundo procedimento descrito na norma ASTM F 2476-05 [89].

As amostras dos filmes foram condicionadas por 24 horas a 23°C em ambiente desumidificado. Os corpos de prova foram colados em máscaras de alumínio com área efetiva de permeação de 5 cm<sup>2</sup>. O gás permeante utilizado foi dióxido de carbono com 99,996% de pureza. O fluxo de dióxido de carbono durante o ensaio foi de 50 cm<sup>3</sup>/min, utilizando o modo de convergência por ciclos. O tempo de condicionamento foi de 2 horas, com tempo de medição de 30 minutos até um período de convergência de 3. O resultado é expresso através da taxa de permeabilidade ao dióxido de carbono (TPCO<sub>2</sub>) em cc/m<sup>2</sup>.dia e o coeficiente de permeabilidade ao dióxido de carbono (P<sub>CO2</sub>) é obtido através da equação 3.6.

$$P_{CO_2} = \frac{TPCO_2 \cdot e}{p_{CO_2}} \quad (3.6)$$

onde  $e$  é a espessura média do filme (mm) e  $p_{CO_2}$  é a pressão parcial do dióxido de carbono na câmara de teste (1atm). Os valores do coeficiente de permeabilidade foram obtidos em cc.mil/m<sup>2</sup>.dia.atm e foram transformados para a unidade de Barrer, da mesma forma anteriormente descrita.

### *3.2.3.10 Propriedades Óticas dos Filmes*

A influência da adição de argilomineral nas propriedades óticas dos filmes obtidos foi medida de acordo com a norma ASTM D 1003-07 [90], em um opacímetro da marca KYK-Gardner, modelo Haze Gard-plus. Foram obtidos valores da transmitância, da opacidade e da claridade das amostras.





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Avaliação das Características Físico-químicas dos Polímeros Utilizados

#### *Índice de Fluidez (MFI)*

Os resultados da determinação do índice de fluidez das resinas e dos compatibilizantes estão apresentados na Tabela 4.1. Estes ensaios foram realizados para confirmar as especificações dessas resinas.

Tabela 4.1 Índice de fluidez das resinas e compatibilizantes estudados.

<b>Amostra</b>	<b>MFI (g/10min)</b>	<b>MFI (g/10min)*</b>
HDPE	0,28 ± 0,01	0,38
LLDPE	26,4 ± 0,2	29
HDPE-g-MA	3,5 ± 0,1	3-6
LLDPE-g-MA	30,4 ± 0,2	30

\* Valores informados pelos fornecedores.

Os valores obtidos estão bastante próximos aos valores informados pelos fornecedores das resinas.

#### *Reometria Capilar*

O comportamento reológico dos materiais puros em altas taxas de cisalhamento foi avaliado por ensaios de reometria capilar. A Figura 4.1 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida para HDPE, LLDPE, HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

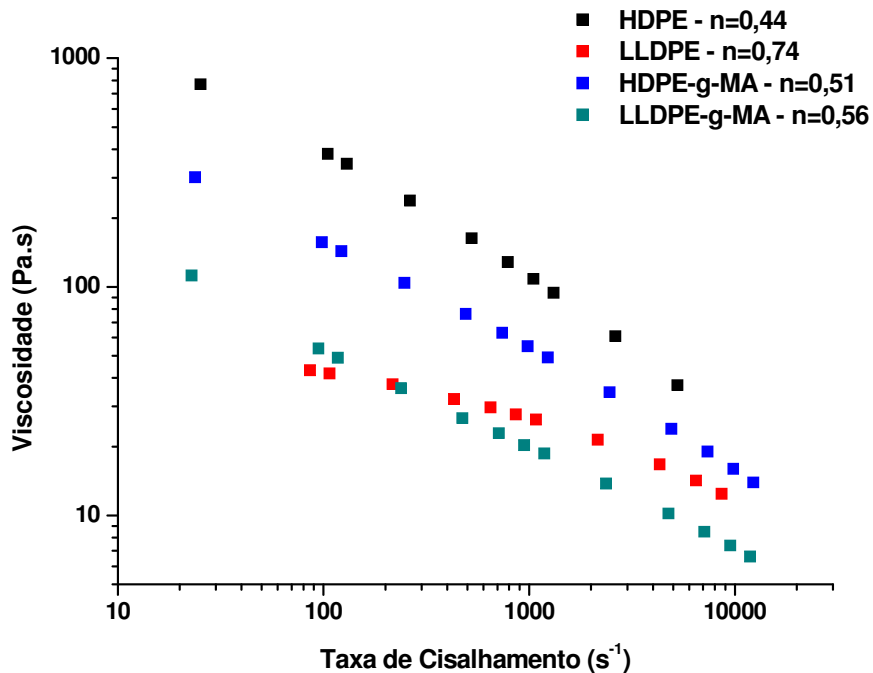


Figura 4.1 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida dos materiais puros. T = 180 °C.

Para levar em consideração o perfil de fluxo não-Newtoniano dos polímeros fundidos, o valor da taxa de cisalhamento aparente foi corrigido pelo fator de correção de Rabinowitsch, através da relação:  $\left(\frac{3n+1}{4n}\right)$ , onde n é o índice de pseudoplasticidade. Todos os materiais apresentaram comportamento pseudoplástico na faixa de taxa de cisalhamento utilizada (taxas variando entre 7 e 165 s<sup>-1</sup>, para uma rotação de 80 rpm).

#### *Distribuição de Ramificações Curtas*

A técnica CRYSTAF<sup>®</sup> monitora a concentração da solução do polímero durante a cristalização decorrente da diminuição da temperatura, e, dessa forma, as moléculas são separadas de acordo com a quantidade de ramificações curtas presentes [91-93]. A Figura 4.2 apresenta uma ilustração esquemática do mecanismo de fracionamento. Durante o resfriamento da solução, as cadeias com pouca ou nenhuma ramificação são mais rapidamente

cristalizáveis e são as primeiras a precipitarem; diminuindo-se a temperatura, ocorre a precipitação das macromoléculas com teor médio de ramificações curtas e com o decorrer do resfriamento as macromoléculas com grande teor de ramificações curtas não cristalizam e, portanto, continuam solúveis [92-94].

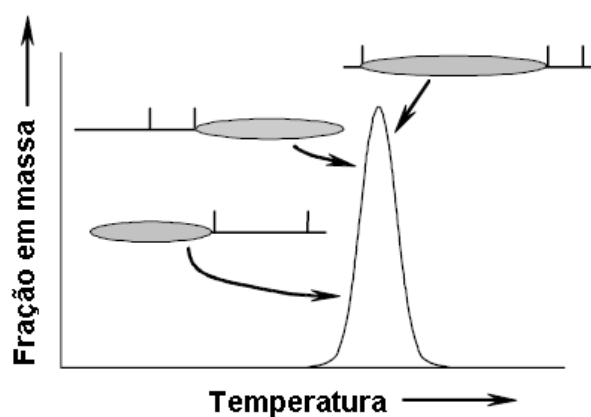


Figura 4.2 Ilustração esquemática do mecanismo de fracionamento CRYSTAF [94].

A Figura 4.3 apresenta as curvas de distribuição de ramificações curtas para o HDPE e o LLDPE.

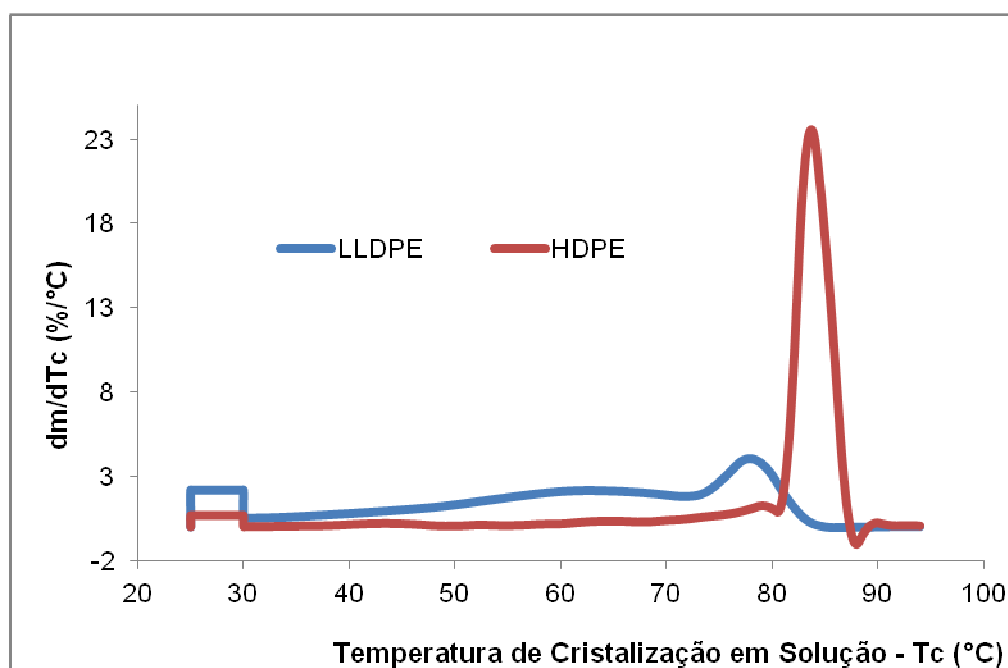


Figura 4.3 Distribuição de ramificações curtas no HDPE e LLDPE.

Analisando as curvas obtidas observa-se três regiões distintas para ambas as amostras. A primeira região entre 75°C e 90°C corresponde a quantidade de cadeias com pouca ou nenhuma ramificação curta, que são as primeiras a cristalizarem. A segunda região entre 30°C e 75°C corresponde a quantidade de cadeias com teor médio de ramificações curtas e a terceira região entre 25°C e 30°C corresponde a quantidade de cadeias com grande teor de ramificações curtas, ou seja, a quantidade de moléculas que não cristalizam.

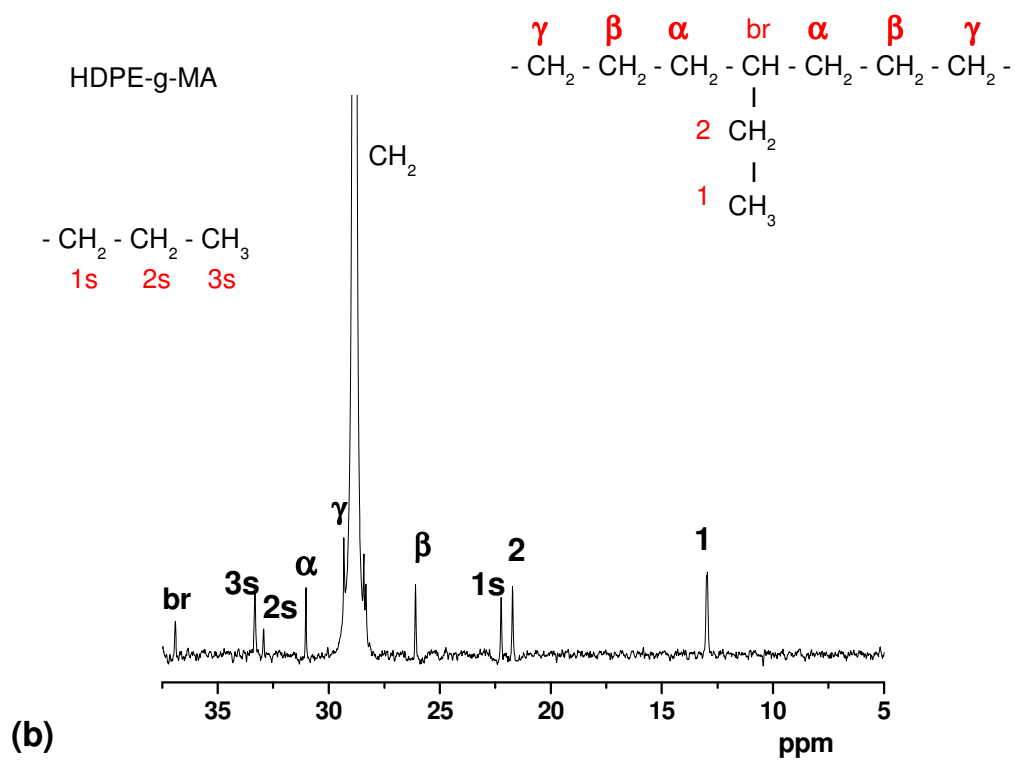
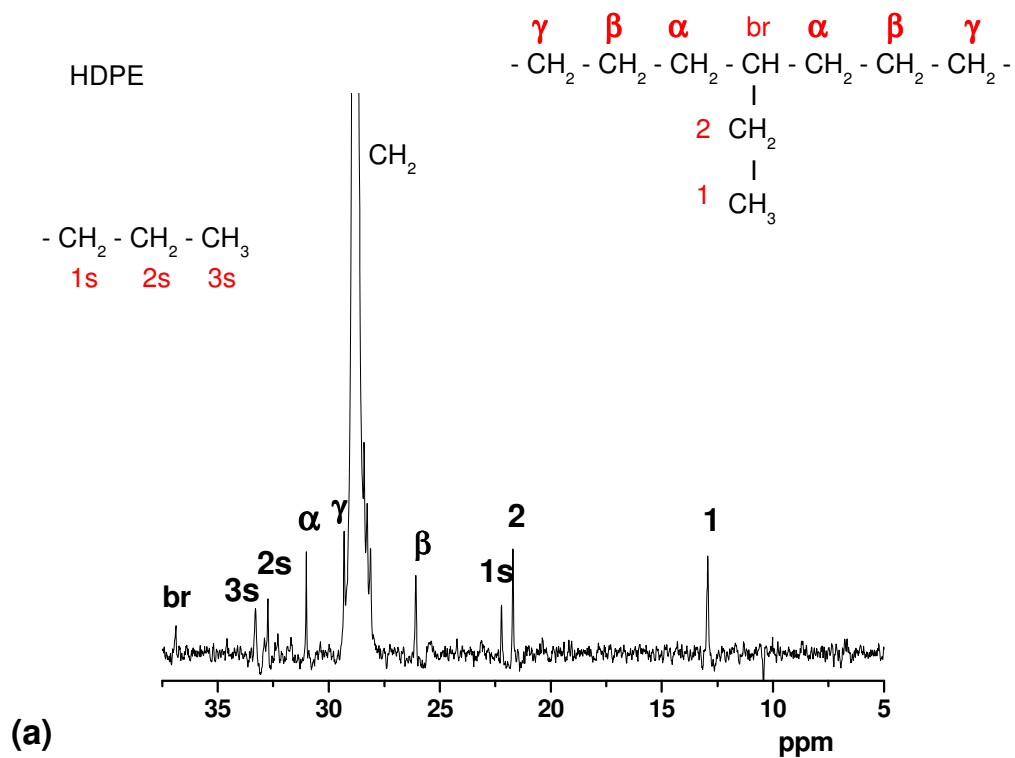
A curva obtida para o LLDPE é uma curva típica de LLDPE com catalisador Ziegler-Natta [93-94, 3, 95], com ramificações de alto e baixo peso molecular, apresentando uma distribuição de ramificações heterogênea, quando comparado ao HDPE. Como esperado, HDPE possui uma pequena quantidade de ramificações curtas comparado ao LLDPE. A técnica CRYSTAF forneceu resultados qualitativos da presença de ramificações curtas e esses dados serão confirmados e quantificados através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear.

#### *Determinação do Teor de Ramificações Curtas das Resinas por RMN-<sup>13</sup>C*

Os espectros de RMN foram obtidos a 125°C, pois somente a elevadas temperaturas os polietilenos são solúveis devido a presença de uma fase cristalina. Altas temperaturas resultam na diminuição do tempo de relaxação dos polímeros e por consequência, do tempo de análise [96].

A nomenclatura para designar os carbonos foi a seguida por Usami e Takayama [97]. Os carbonos terciários são identificados como "br". Com letras gregas identifica-se os carbonos metilênicos da cadeia principal adjacentes aos carbonos terciários. Os carbonos da ramificação são identificados com números de acordo com a localização do carbono.

A Figura 4.4 apresenta os espectros de RMN-<sup>13</sup>C para os materiais estudados. Os limites de integração, os deslocamentos químicos obtidos e a atribuição de cada pico para os materiais estudados são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3.



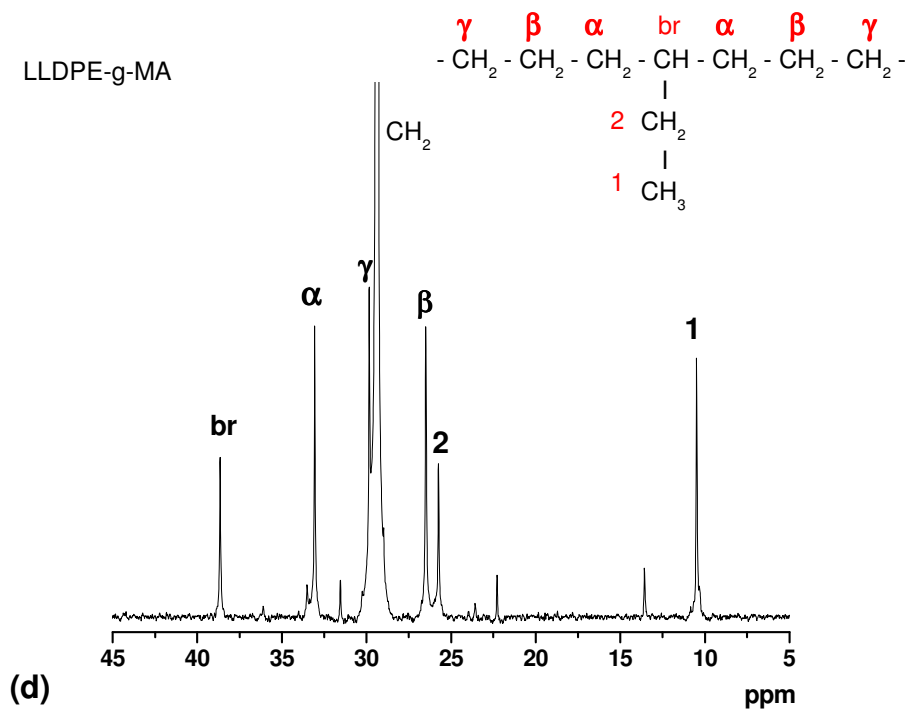
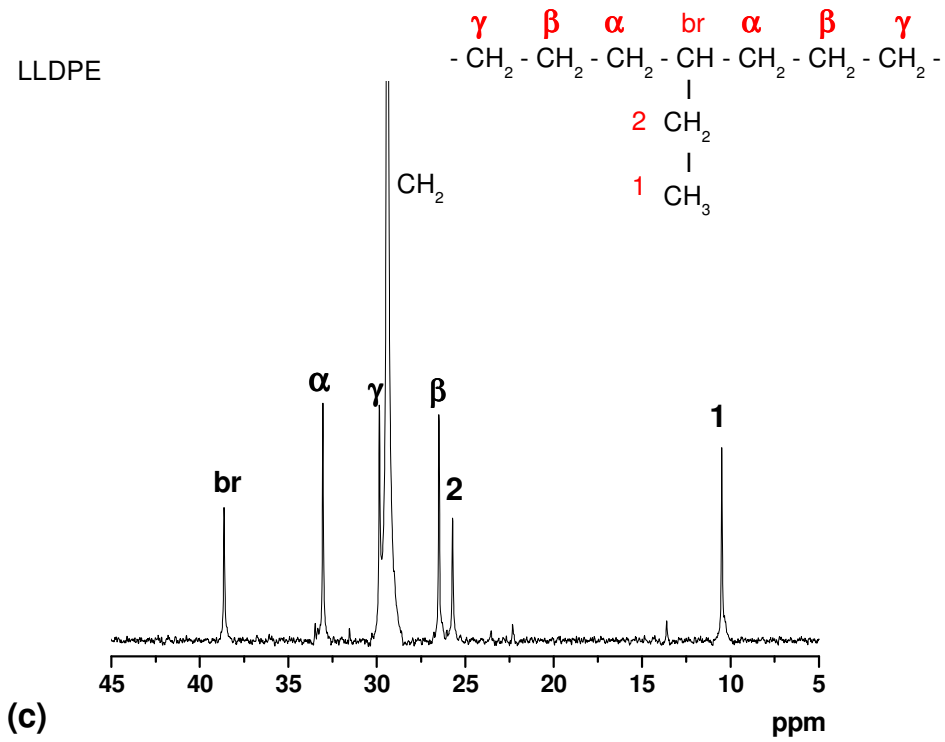


Figura 4.4 Espectros de RMN-<sup>13</sup>C em 1,2,4-triclorobenzeno a 125 °C: (a) HDPE, (b) HDPE-g-MA, (c) LLDPE e (d) LLDPE-g-MA.

Tabela 4.2 Limites de integração para o comonômero 1-buteno segundo De Pooter [76].

<b>Polímero</b>	<b>Área</b>	<b><math>\delta</math> (ppm) <sup>(a)</sup></b>
<b>Buteno</b>	A	41,5 a 38,5
	A'	Pico a 39,4
	B	37,8 a 36,8
	C	36,0 a 33,2
	D + E	33,2 a 25,5
	F	25,2 a 24

É importante salientar que alguns dos deslocamentos químicos não são observados nessa análise devido a concentração dos comonômeros analisados. Uma vez definidos os picos e obtidas as áreas via integração, aplicou-se os valores nas equações indicadas a seguir, utilizadas para calcular a composição em mol %.

Para o cálculo do número de moles de 1-buteno nos polietilenos é necessário definir:

$$B1 = \text{carbonos br} = (2A + B)/2$$

$$B2 = \text{carbonos } \alpha = (A' + 2C + 2B)/4$$

$$B' = \text{média de moles de 1-buteno} = (B1 + B2)/2$$

Para o cálculo do número de moles de eteno é necessário definir E'.

$$E' = (2D + 2E + 2F - A' - B)/4$$

$$\text{mol\% de 1-buteno} = (100\% \times B') / (E' + B')$$

Tabela 4.3 Atribuições dos picos dos materiais estudados.

HDPE			HDPE-g-MA	
Área	$\delta$ (ppm)	Atribuição <sup>(a)</sup>	$\delta$ (ppm)	Atribuição <sup>(a)</sup>
A	--	Blocos <sup>(b)</sup>	--	Blocos <sup>(b)</sup>
A'	--	Blocos <sup>(b)</sup>	--	Blocos <sup>(b)</sup>
B	36,8	br	36,9	br
C	33,3	3s	33,3	3s
D + E	32,7; 31; 29,3; 26,0	2s, $\alpha$ , $\gamma$ , $\beta$	33,0; 31,0; 29,3; 26,0	2s, $\alpha$ , $\gamma$ , $\beta$
F		Blocos <sup>(b)</sup>		Blocos <sup>(b)</sup>
LLDPE			LLDPE-g-MA	
Área	$\delta$ (ppm)	Atribuição <sup>(a)</sup>	$\delta$ (ppm)	Atribuição <sup>(a)</sup>
A	38,6	br	38,6	br
A'	--	Blocos <sup>(b)</sup>	--	Blocos <sup>(b)</sup>
B	--	Blocos <sup>(b)</sup>	--	Blocos <sup>(b)</sup>
C	--	Blocos <sup>(b)</sup>	--	Blocos <sup>(b)</sup>
D + E	33,0; 29,8; 26,5; 25,7	$\alpha$ , $\gamma$ , $\beta$ , 2	33,0; 29,8; 26,5; 25,7	$\alpha$ , $\gamma$ , $\beta$ , 2
F	--	Blocos <sup>(b)</sup>	--	Blocos <sup>(b)</sup>

(a) deslocamento químico segundo De Pooter <sup>[76]</sup>

(b) só aparecem a concentrações superiores a 5 mol % de comonômero.

Por fim, o número de ramificações por 1000 átomos ( $\text{CH}_3/1000$  carbonos) é calculado por:

$$\text{CH}_3/1000 \text{ carbonos} = (1000 \times \text{moles de \% de comonômero}) / (2 \times \text{moles \% de eteno}) + (n \times \text{mols \% de comonômero})$$

onde n é o número de carbonos do comonômero. A Tabela 4.4 apresenta os resultados do número de ramificações por 1000 átomos obtidos para os materiais estudados:



Tabela 4.4 Número de ramificações por 1000 átomos dos materiais estudados.

Polímero	CH <sub>3</sub> /1000 carbonos
HDPE	3
HDPE-g-MA	4
LLDPE	13
LLDPE-g-MA	13

## 4.2 Avaliação da Estabilidade Térmica da Argila Organofílica

A Figura 4.5 apresenta o resultado da análise termogravimétrica da argila organofílica, *Cloisite*<sup>®</sup> 20A.

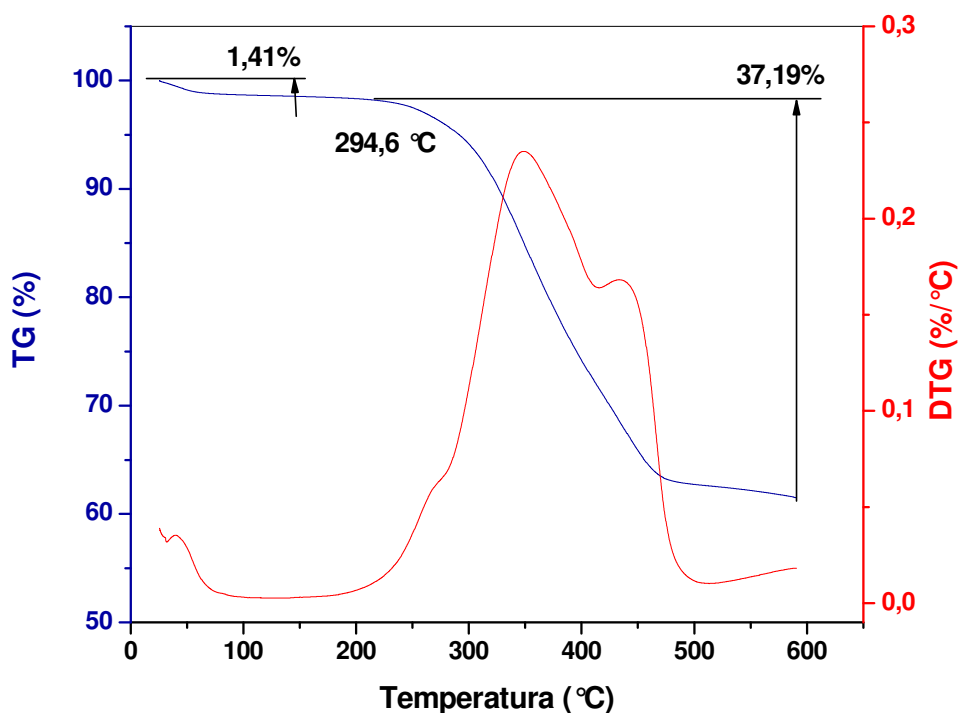


Figura 4.5 Análise termogravimétrica da argila organofílica, *Cloisite*<sup>®</sup> 20A.

A decomposição térmica da argila é dividida em quatro etapas ou faixas de temperatura; entre ambiente e 180°C, ocorre a evaporação da água

absorvida e produtos voláteis com baixa temperatura de evaporação; entre 200 e 500 °C, tem-se a pirólise das substâncias orgânicas, principalmente o modificador orgânico da superfície da argila; entre 500 e 700 °C, inicia-se a dehidroxilação do aluminossilicato, e , finalmente entre 700 e 1000 °C, ocorre a evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos. Observa-se pela análise da curva que até a temperatura de 150 °C ocorreu perda de 1,4% de massa da amostra, relacionada principalmente a saída de água adsorvida (perda de umidade). O início da acentuada perda de massa (294,6 °C) está relacionada ao desprendimento do surfactante. A perda de massa foi de 38%, de acordo com o especificado pelo fabricante. Essas informações são importantes para adequar a quantidade de argila nas formulações a serem estudadas.

### **4.3 Avaliação da Processabilidade das Blendas Poliméricas e Nanocompósitos**

#### **4.3.1 Reometria de Torque das Resinas**

A Figura 4.6 apresenta a variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque para HDPE, LLDPE e os compatibilizantes HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA. HDPE possui maior torque de equilíbrio dentre os materiais poliméricos estudados, relacionado a maior viscosidade desse polímero. A escolha desse material como matriz para os nanocompósitos foi devido às excelentes propriedades de barreira a gases e solventes orgânicos. A elevada viscosidade do fundido do HDPE dificulta a dispersão das nanoargilas na matriz, assim a escolha do LLDPE foi principalmente baseada na baixa viscosidade do fundido desse material. Espera-se que a adição de 25% de LLDPE para a produção da blenda seja suficiente para diminuir a viscosidade do fundido e, assim, auxiliar na incorporação da nanocarga.

No caso dos agentes compatibilizantes escolhidos, o LLDPE-g-MA apresenta comportamento bastante similar ao LLDPE, com torque de equilíbrio

de aproximadamente 2,0 N.m. O HDPE-g-MA possui torque de equilíbrio de 4,5 N.m e o HDPE de 12,0 N.m.

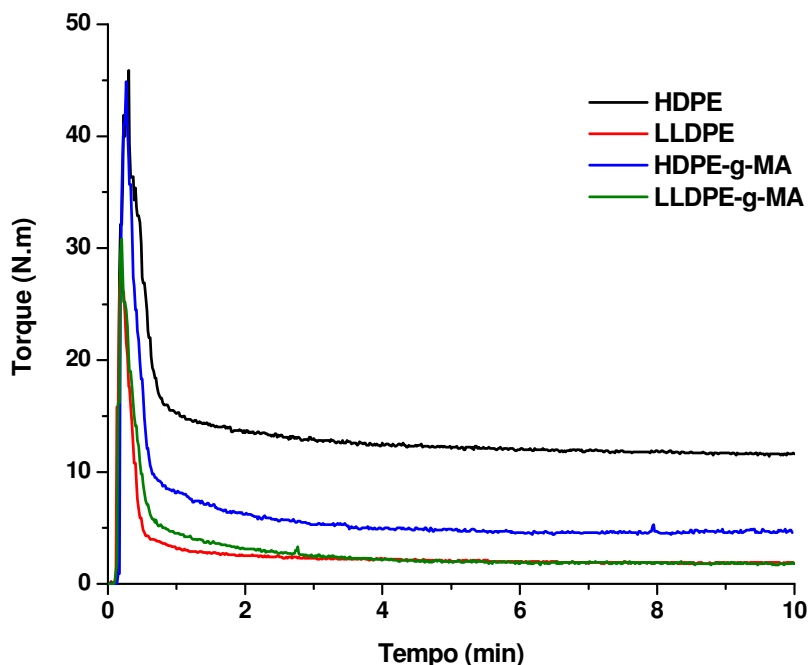


Figura 4.6 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180°C, 80rpm e 10min dos materiais puros.

#### 4.3.2 Reometria de Torque das Blendas Poliméricas

Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas de variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque para as blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.

Analisando-se as blendas HDPE/LLDPE obtidas por diferentes sequências de mistura pode-se observar que a fusão dos grânulos das resinas ocorreu ao mesmo tempo, com apenas um pico de mistura e obtenção de um estado de equilíbrio após 2 minutos de mistura e não foram observados quaisquer indícios de reações ou processo de degradação com o aumento do tempo de mistura. As curvas de variação de temperatura não estão mostradas; observou-se um aumento no aquecimento viscoso de aproximadamente 25°C.

A adição de LLDPE diminuiu o torque de equilíbrio da blenda em relação ao HDPE (de 12 N.m para 7,8 N.m).

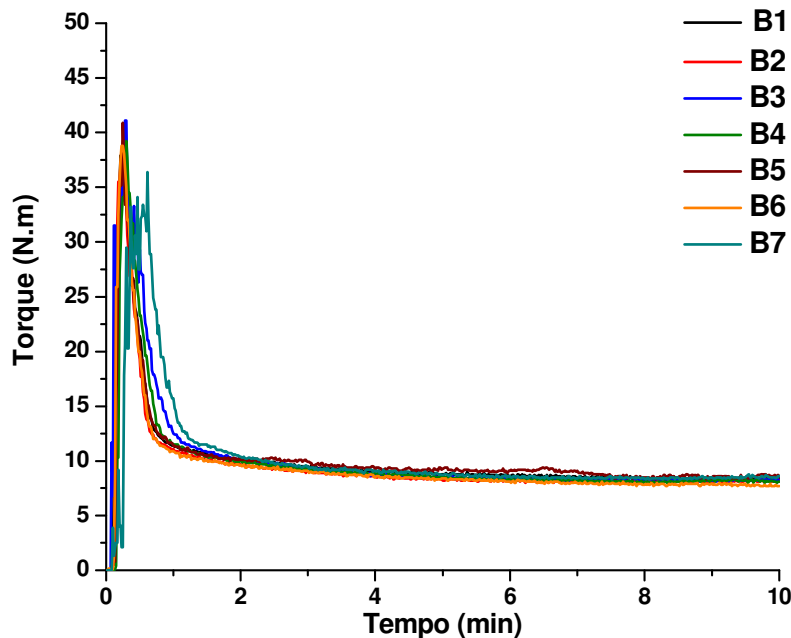


Figura 4.7 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180°C, 80rpm e 10min das blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura

#### 4.3.1.1 Avaliação da Miscibilidade da Blenda HDPE/LLDPE através de DMA e DSC

Uma das características importantes a ser considerada em uma blenda polimérica é a miscibilidade ou o grau de interação entre seus componentes, que corresponde ao nível de mistura molecular entre os polímeros ou fases constituintes do sistema. A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determinam direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido [98]. Um dos critérios mais aceitos e utilizados para a avaliação da miscibilidade em blendas poliméricas é a detecção de uma única transição vítrea cuja temperatura se situa entre as transições vítreas dos componentes poliméricos individuais que constituem a blenda. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma característica fundamental dos polímeros, pois representa um limite de temperatura, abaixo da qual a

energia térmica não é suficiente para que as barreiras rotacionais em torno das ligações sejam superadas e, portanto, as mudanças conformacionais do polímero são inibidas [99].

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os resultados da análise dinâmico-mecânica dos materiais puros e das blendas poliméricas.

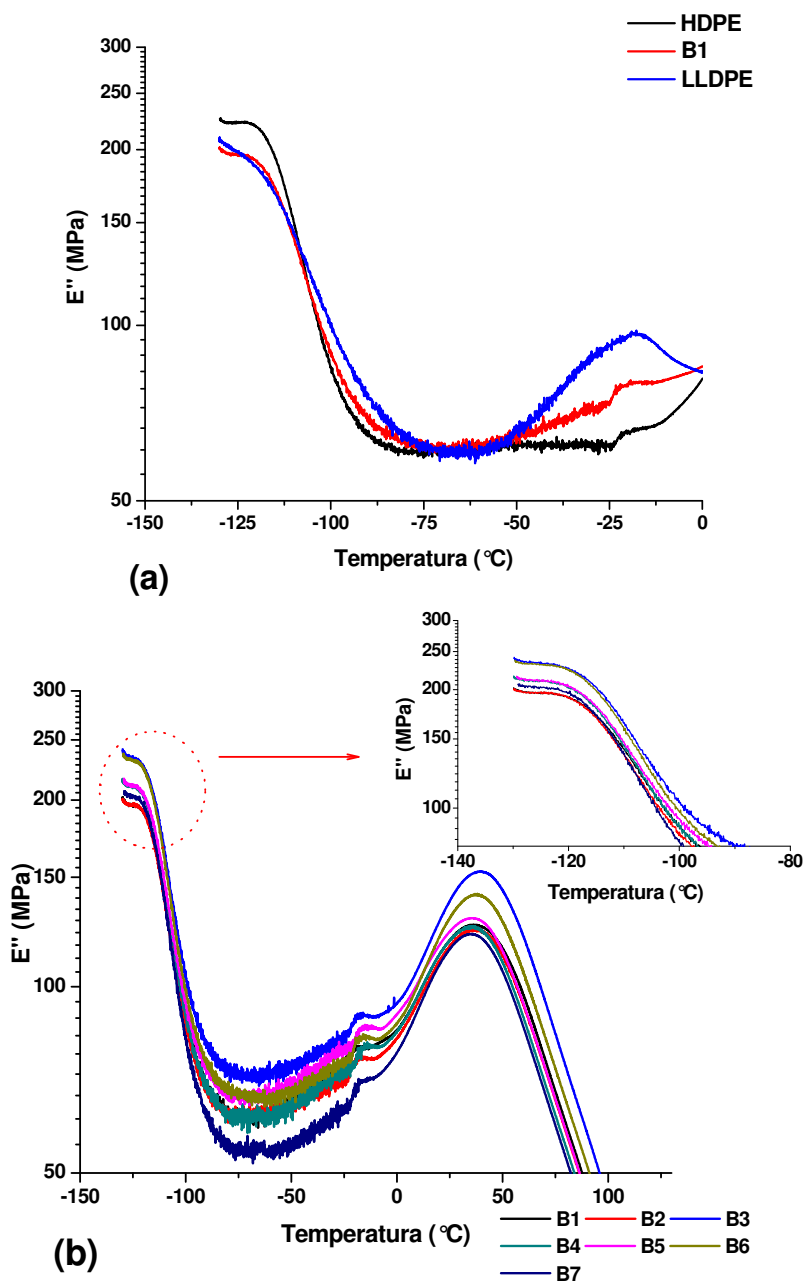


Figura 4.8 Curvas de módulo de perda obtidas por análise dinâmico-mecânica: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.

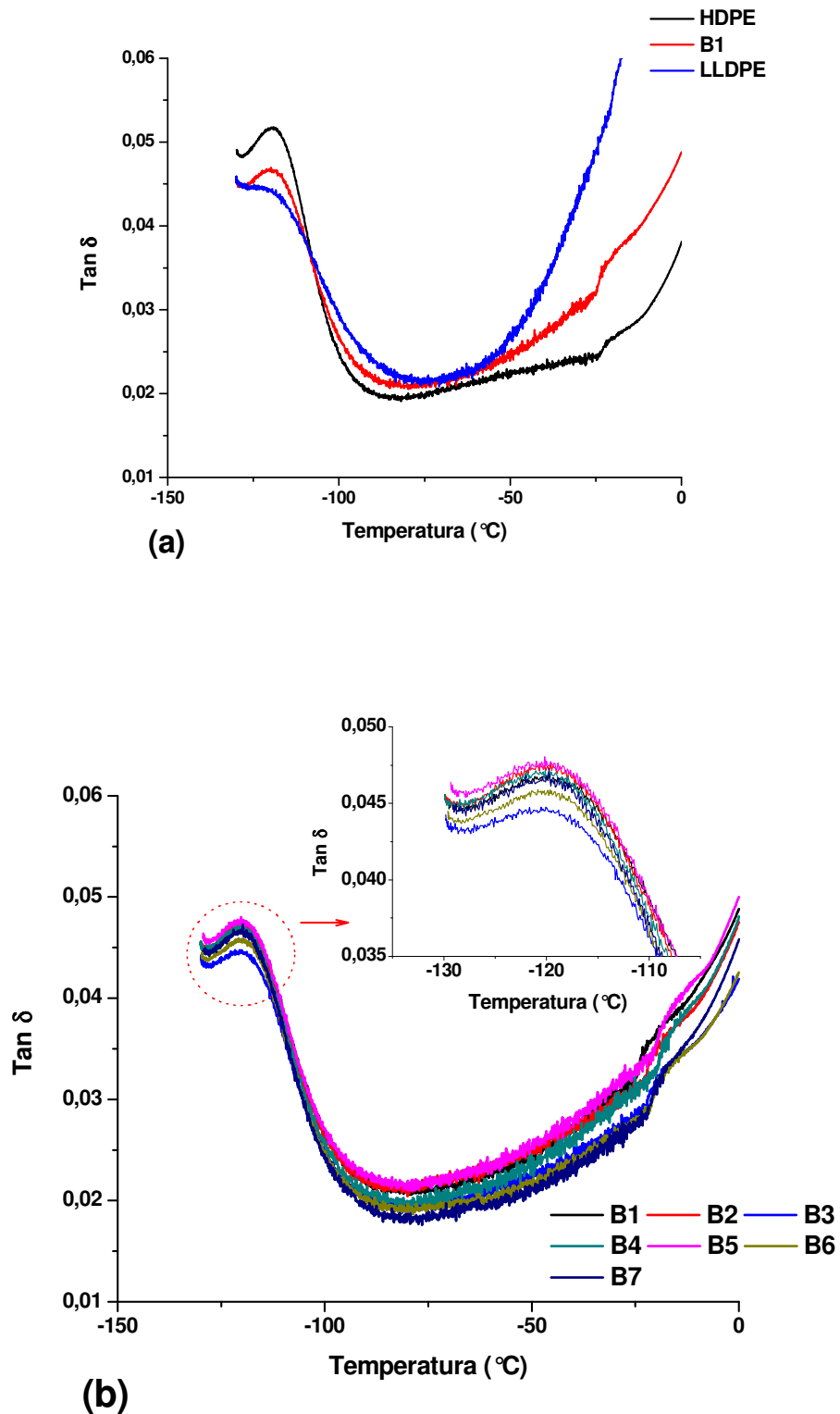


Figura 4.9 Curvas de  $\tan \delta$  obtidas por análise dinâmico-mecânica: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.

Através desta análise foi possível observar a presença de uma única transição vítrea para todas as blendas HDPE/LLDPE com e sem adição de agente compatibilizante, sendo a temperatura intermediária entre as temperaturas das transições vítreas dos materiais puros. Os valores das  $T_g$  são apresentados na Tabela 4.5 e foram obtidos a partir dos valores de módulo de perda em função da temperatura. O valor da  $T_g$  obtido experimentalmente para a blenda HDPE/LLDPE (-115,4 °C) está em concordância com o valor de  $T_g$  calculado através da Equação de Fox [100] (-115,8 °C), sugerindo que a blenda polimérica possivelmente seja miscível.

A adição dos agentes compatibilizantes (HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA) e as diferentes sequências de mistura não afetam significativamente o valor da temperatura de transição vítrea da blenda, ou seja, através das sequências de mistura acredita-se que os agentes compatibilizantes e os polímeros utilizados sejam miscíveis uns com os outros, uma vez que os agentes compatibilizantes são de base olefínica e possuem baixa concentração de grupos funcionais enxertados, além dos polímeros/agentes compatibilizantes possuírem índices de fluidez próximos e conseqüentemente massas molares próximas.

Porém, como as temperaturas de transição vítrea dos materiais puros são muito próximas, foram realizados ensaios de DSC para verificação das temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) e, assim, verificar o comportamento de cristalização dessas blendas, como um segundo critério para averiguação do estado de mistura das blendas poliméricas.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os termogramas dos materiais puros e das blendas HDPE/LLDPE, obtidos por DSC. Os valores da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) são apresentados na Tabela 4.5.

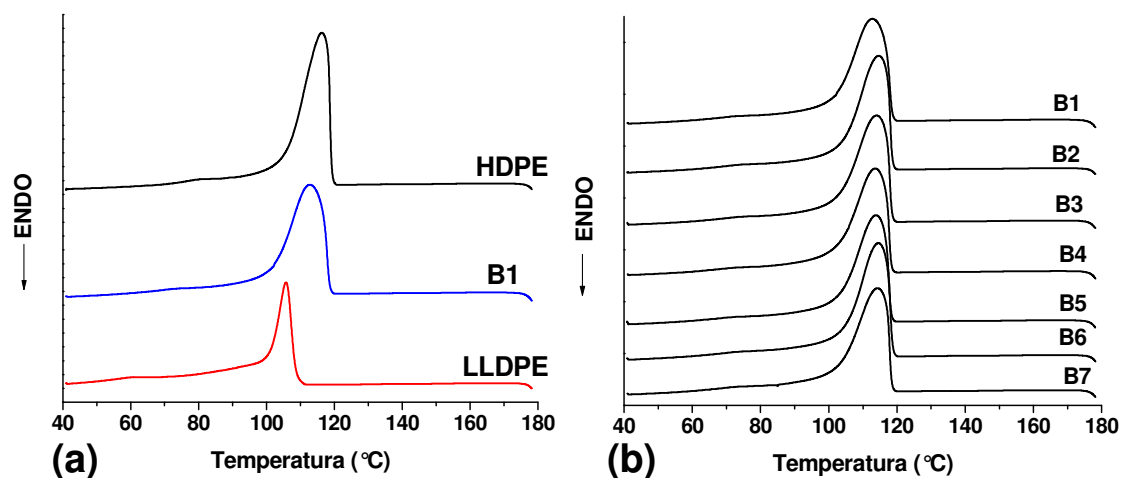


Figura 4.10 Termogramas de DSC obtidos durante o resfriamento: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.

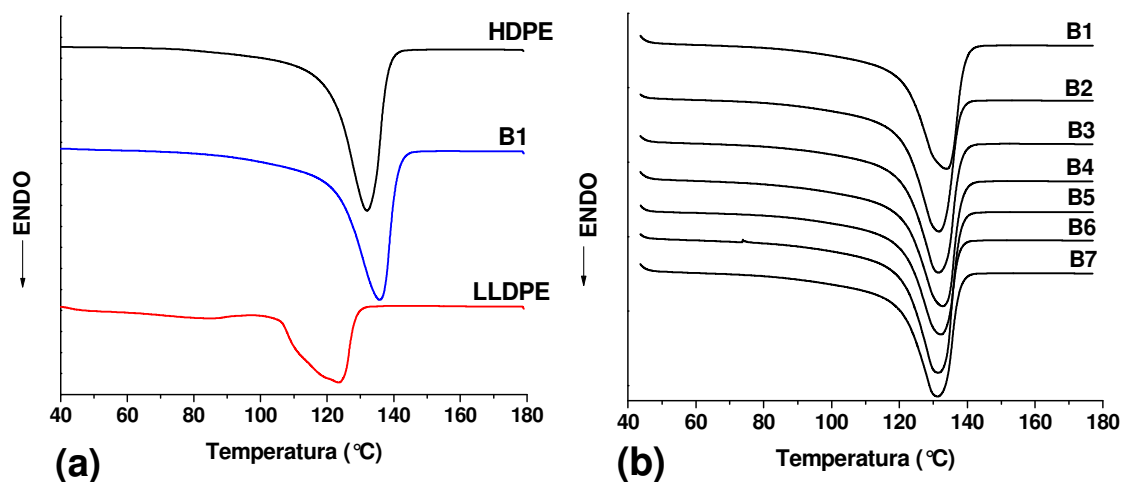


Figura 4.11 Termogramas de DSC obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento: (a) HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e (b) blendas poliméricas obtidas por diferentes sequências de mistura.

As blendas poliméricas apresentaram uma única  $T_m$  e  $T_c$ , indicando possível miscibilidade total dos elementos constituintes no estado fundido e, de acordo com a literatura [12-15], sugere que esteja ocorrendo co-cristalização



do HDPE com o LLDPE. Na co-cristalização, os dois polímeros formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito. A possibilidade de formação de blendas de polietileno que apresentam co-cristalização depende principalmente do número e do tamanho das ramificações [16, 17]. O LLDPE utilizado possui 13 ramificações por 1000 átomos de carbono e estas são curtas (provenientes do buteno-1). Segundo Choi [14], que utilizou o parâmetro de interação de Flory-Huggins para estudar o efeito do teor de ramificações do LLDPE na miscibilidade de blendas HDPE/LLDPE, a separação de fases pode ocorrer quando a quantidade de ramificações for igual ou superior a 40 ramificações por 1000 átomos de carbono; até esse valor, observou-se separação parcial de micro fases e acima de 60 ramificações foi observada separação total de fases. Portanto, espera-se também que por esse critério a blenda seja miscível.

Tabela 4.5 Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do HDPE, LLDPE e das blendas poliméricas estudadas.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>
HDPE	-116,0	132,0	180,1	61,6	116,3
LLDPE	-112,2	123,7	58,7	41,7	105,8
B1	-115,4	133,8	164,7	64,7	112,8
B2	-114,5	131,7	163,5	64,2	114,6
B3	-114,2	131,4	159,8	62,8	114,1
B4	-114,4	132,9	163,4	64,2	113,6
B5	-114,2	132,3	155,6	61,1	113,8
B6	-115,6	131,5	158,0	62,1	114,5
B7	-114,7	131,2	159,0	62,4	114,2

Para averiguar a miscibilidade da blenda HDPE/LLDPE para diferentes razões de blenda, foram preparadas blendas poliméricas com diferentes teores de LLDPE (0, 25, 50, 75 e 100 % em massa) e estas foram caracterizadas por DSC, apresentados na Figura 4.12.

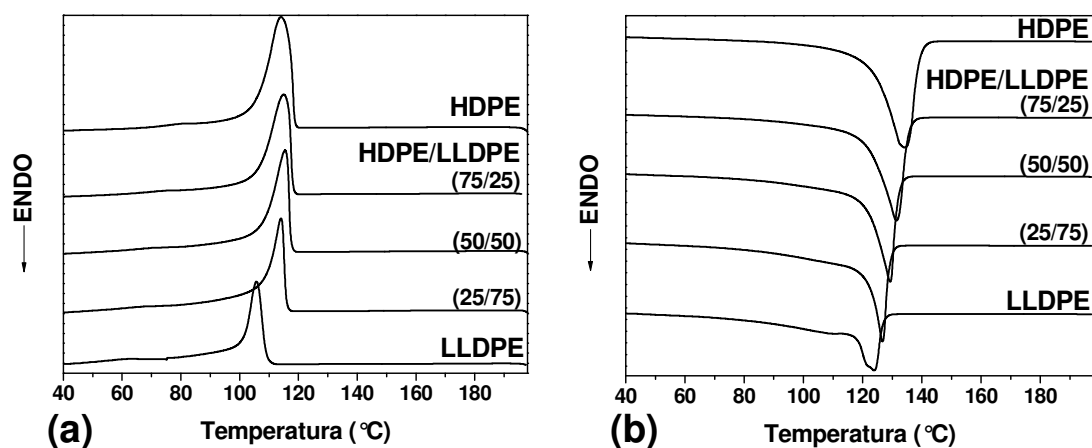


Figura 4.12 Termogramas de DSC do HDPE, LLDPE e blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de blenda: (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

Variando-se o teor de LLDPE na blenda polimérica observa-se apenas uma única  $T_m$  e  $T_c$ . Observando-se o comportamento das blendas quando submetidas ao aquecimento (Figura 4.12(b)) nota-se um pequeno deslocamento do pico de fusão para temperaturas mais baixas, o que pode significar co-cristalização total dos componentes.

### 4.3.3 Reometria de Torque dos Nanocompósitos

A Figura 4.13 apresenta as curvas de variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque para os nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE com 2,5 % em massa de OMMT obtidos a partir de diferentes seqüências de mistura e sistemas compatibilizantes.

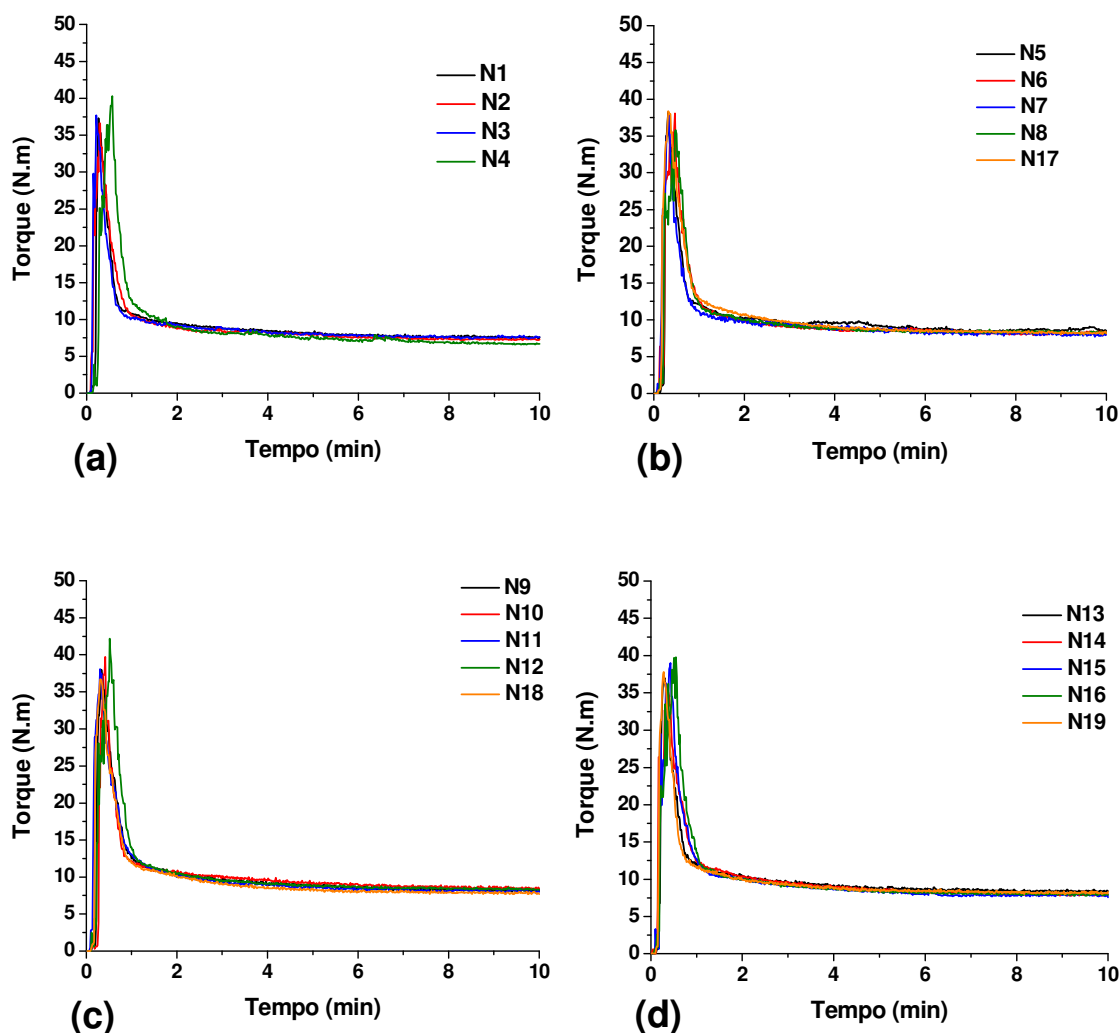


Figura 4.13 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180 °C, 80rpm e 10min: (a) nanocompósitos sem agente compatibilizante; (b) nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA; (c) nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e (d) nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

No caso dos nanocompósitos, a adição da nanocarga aumentou o torque de equilíbrio em relação a blenda polimérica. Foi observado um torque de equilíbrio 8,1 N.m para os nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante, 8,9 N.m para nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA, 8,6 para nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e 8,7 para

nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA. O aumento do torque de equilíbrio com a adição dos sistemas compatibilizantes pode estar relacionado com a presença de uma forte interface e maior área interfacial entre os componentes do sistema, principalmente nanocarga e a matriz. A presença de interações entre os componentes foi analisada por estudos das propriedades reológicas a baixas taxas de cisalhamento em regime permanente.

Analisando-se as sequências de mistura estudadas não foram observadas mudanças significativas no torque de equilíbrio em função do tempo de mistura. É importante ressaltar que a maioria dos nanocompósitos foram obtidos a partir de duas etapas de mistura e, dessa forma, os materiais foram submetidos a dois ciclos de processamento de 10 minutos em reômetro de torque; o torque de equilíbrio dos nanocompósitos não diminuiu comparado aos nanocompósitos em que os materiais foram adicionados simultaneamente denotando que não houve degradação da matriz com a inserção de outra etapa de mistura. Porém, as etapas de mistura também foram monitoradas por reômetria de torque e observou-se um aumento do torque de equilíbrio com o tempo de mistura durante a preparação dos concentrados HDPE-g-MA/OMMT, LLDPE-g-MA/OMMT e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT, mostrados na Figura 4.14.

Observa-se um aumento do torque com o tempo de mistura para os concentrados. O aumento do torque de equilíbrio pode estar relacionado a diversos fatores: aumento das interações entre os componentes, reações químicas formando um novo componente ou copolímero ou, ainda, formação de ligações cruzadas (entre os componentes ou de um dos constituintes do sistema). A argila organofílica utilizada nesse estudo não possui grupos reativos na cadeia que poderiam reagir com os grupos anidrido maleico dos agentes compatibilizante. Durante o processamento do polietileno diversos tipos de degradação podem ocorrer (térmica, mecânica e/ou química) [101], e durante a degradação mecânica termo-oxidativa do polietileno no processamento, ocorrem dois fenômenos principais: a cisão de cadeia

(diminuição da massa molar) e a reticulação (aumento da massa molar e consequentemente do torque) [101-104].

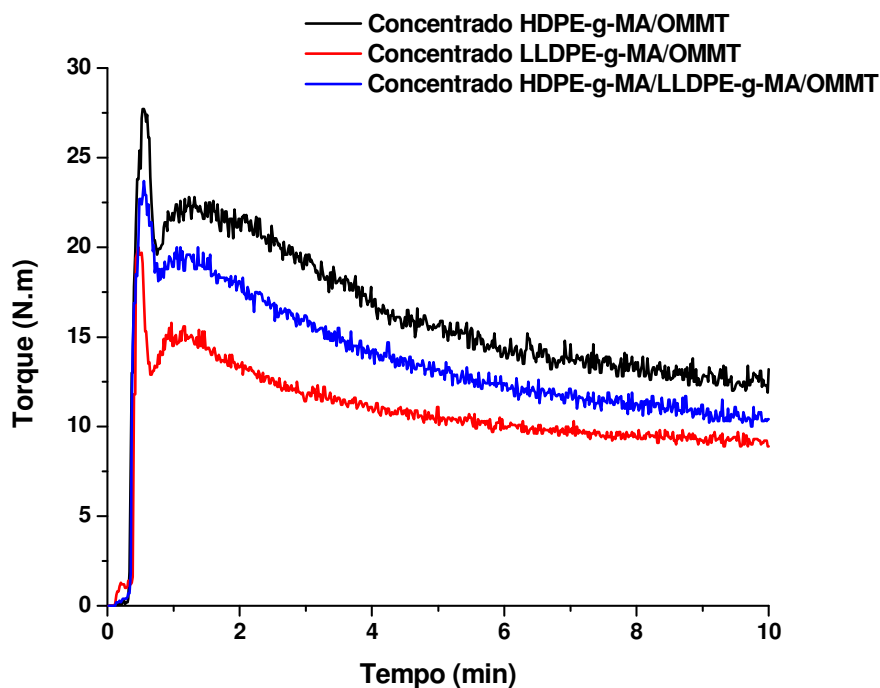


Figura 4.14 Variação de torque em função do tempo de mistura em reômetro de torque a 180°C, 80rpm e 10min dos concentrados compatibilizante/argila organofílica.

Johnson e Morrison [105] desenvolveram um modelo cinético que permite estimar a temperatura na qual o mecanismo de degradação do polietileno é a cisão de cadeias. O domínio da reticulação versus cisão em um dado polietileno deve levar em consideração a concentração de vinil, concentração de vinilideno, temperatura entre outros fatores. Mostraram ainda que a adição de radicais alquila nos grupos vinílicos parece ser a mais importante contribuição para o desaparecimento do grupo vinílico e formação de reticulações durante o processamento do polietileno.

As principais reações de cisão de cadeias e reticulação do polietileno são mostradas na Figura 4.15.

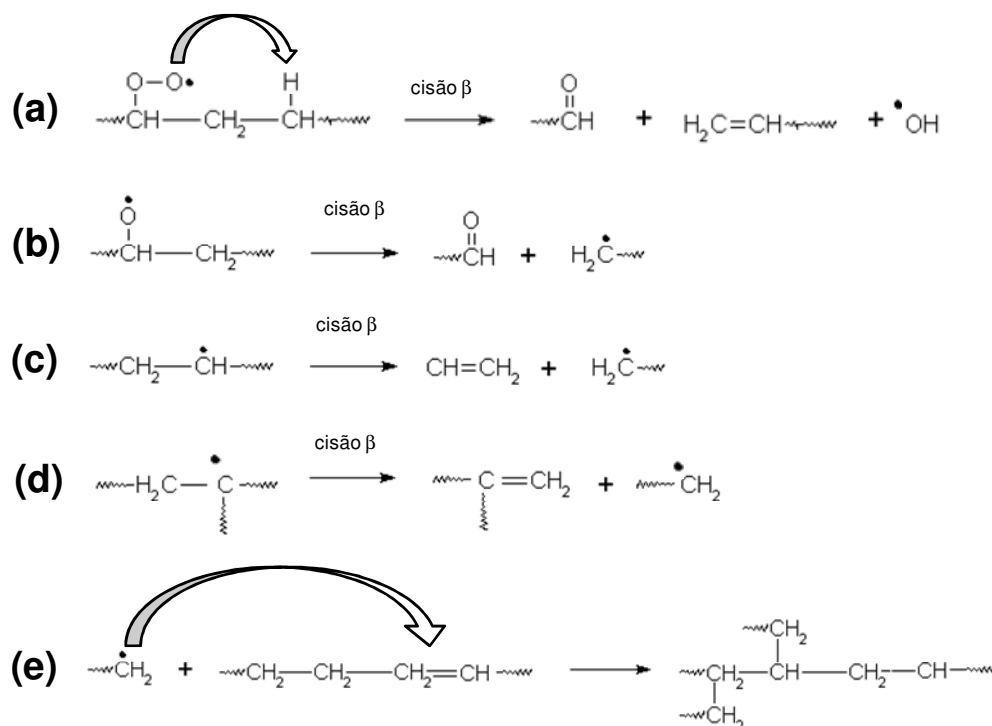
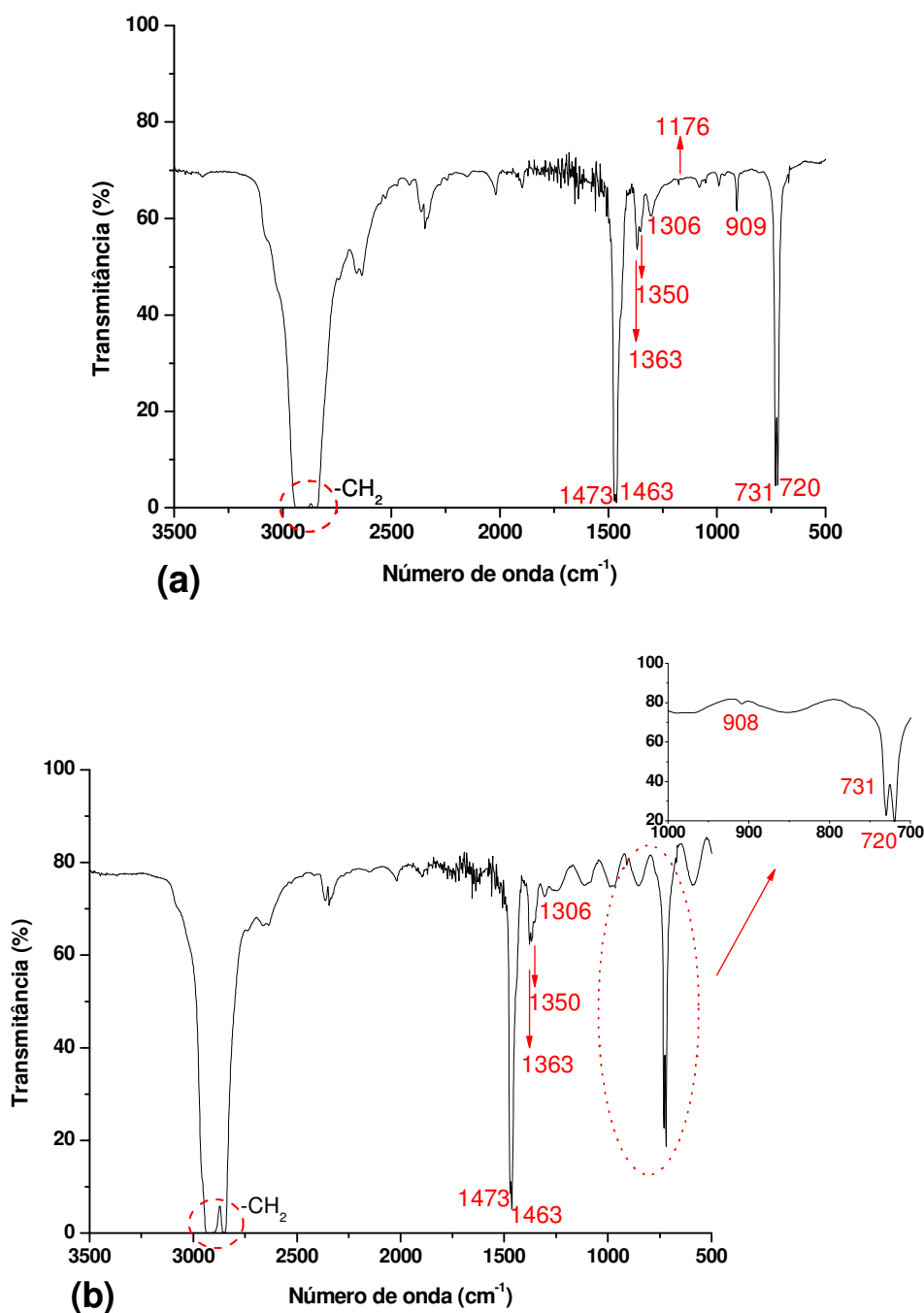


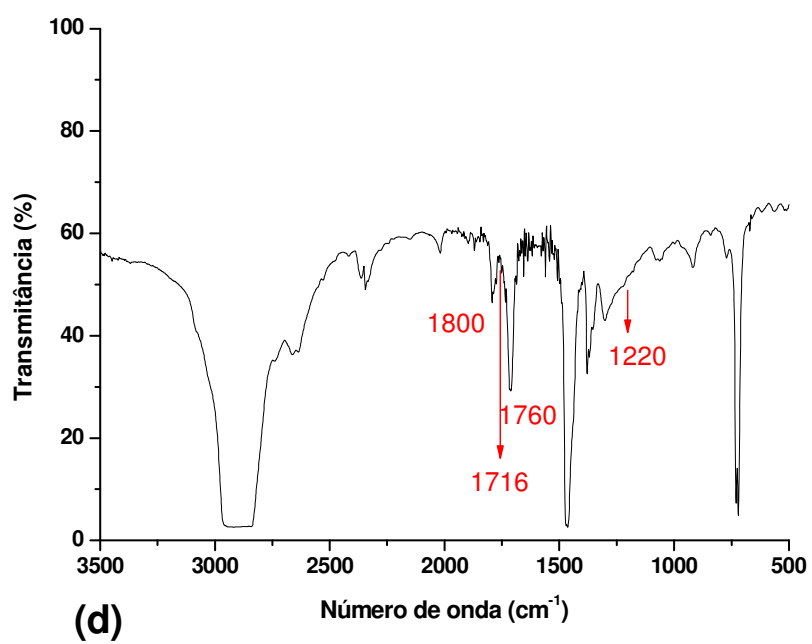
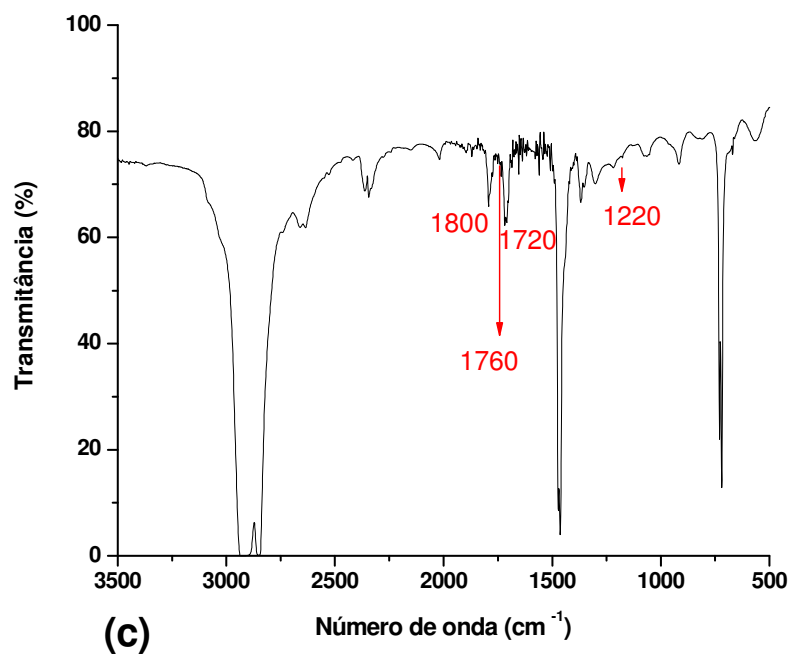
Figura 4.15 Reações de cisão de cadeia: (a) radical peroxi formando carbonila e hidroxi; (b) radical alcoxi formando carbonila e alquil; (c) radical alquil secundário formando grupo vinílico e outro radical alquil; (d) radical alquil terciário formando grupo vinilideno e outro radical alquil e (e) reação de reticulação de cadeia [101].

A reticulação do polietileno pode ter ocorrido devido ao aumento da temperatura da massa durante o processamento decorrente do maior atrito entre os materiais utilizados e entre os componentes da câmara de mistura, uma vez que os concentrados foram preparados com proporção 2:1 (agente compatibilizante/argila organofílica). As curvas de variação de temperatura não estão mostradas, porém observou-se um aumento no aquecimento viscoso de aproximadamente 35°C, que pode ter sido o propulsor da reticulação das cadeias do polietileno. Visando averiguar se houve formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polietileno, foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho e inchamento em solvente dos materiais.

#### 4.3.3.1 Avaliação da Formação de Ligações Cruzadas nos Concentrados e Nanocompósitos através de FTIR e Inchamento em Solvente

Para avaliar da formação de ligações cruzadas nos nanocompósitos, primeiramente foram obtidos os espectros das resinas e da argila organofílica, apresentadas na Figura 4.16 na região de absorção do infravermelho entre 500 a 3500 $\text{cm}^{-1}$ .







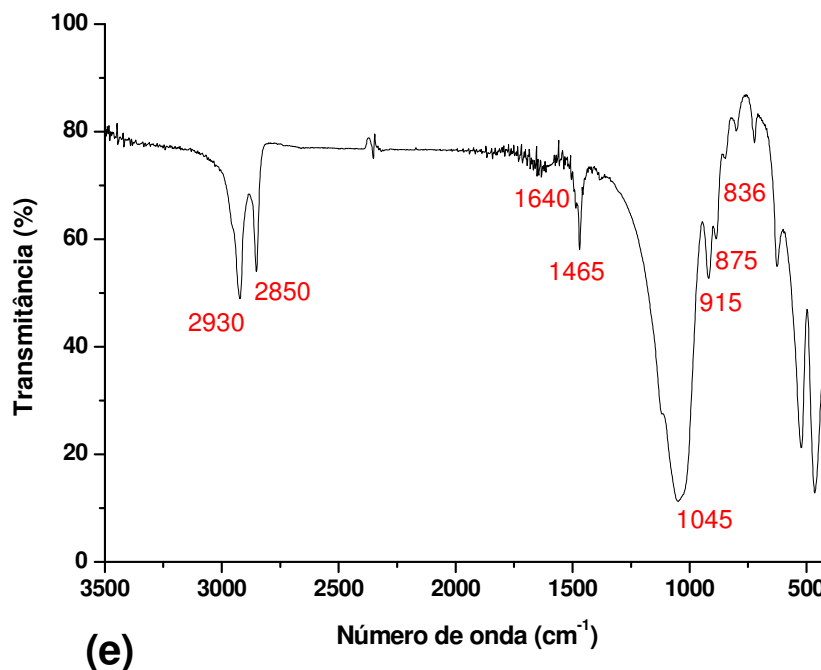


Figura 4.16 Espectro FTIR obtido por transmitância: (a) HDPE; (b) LLDPE; (c) HDPE-g-MA; (d) LLDPE-g-MA e (e) OMMT.

Analisando os espectros FTIR das resinas utilizadas (Figura 4.126 (a) e (b)) observa-se a presença das principais bandas características do polietileno. A região que compreende as bandas 2970 e 2870  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a deformação axial assimétrica e simétrica do  $-\text{CH}_2$ . As bandas em 1473 e 1463  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a deformação angular de  $-\text{CH}$ . As bandas em 1363 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a deformação *wagging* do grupo metila (deformação angular simétrica fora do plano). A banda característica em 1306  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação *twisting* (deformação angular assimétrica fora do plano) do grupo metila, e a banda em 1176  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação *wagging* e por fim, as bandas 731 e 720  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao modo de deformação angular simétrica do  $-\text{CH}_2$  (*rocking*). A banda em 909  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação da vinila terminal (em destaque na Figura 4.16(b)) [96, 106-108].

Nos espectros dos agentes compatibilizantes (Figura 4.16 (c) e (d)) observou-se a presença das bandas características do polietileno e em

destaque as bandas correspondentes ao anidrido maleico. As bandas características em 1800 e 1760  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes a deformação axial dos grupos C=O, também se observou a banda em 1716  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação C=O, e a banda em 1220  $\text{cm}^{-1}$  que é relativa a deformação axial do O-C=O [106].

O espectro FTIR da argila organofílica (Figura 4.16 (e)) mostra as bandas em 2930 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a deformação axial simétrica e assimétrica de grupos metila  $(\text{CH}_2)_n$  de cadeias de carbono alifático, presente na estrutura química do surfactante; em 1640  $\text{cm}^{-1}$  está presente a banda relacionada a deformação das ligações O-H correspondentes a água adsorvida. A banda em 1465  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial do -CH dos grupos metileno presentes na estrutura química do surfactante. A banda em 1045  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento das ligações Si-O-Si do silicato e em 915, 875 e 836  $\text{cm}^{-1}$  a deformação das ligações Al-OH-Al, Al-OH-Fe e Al-OH-Mg, respectivamente do aluminato [106, 109].

A Figura 4.17 apresenta os espectros FTIR dos concentrados estudados. Pode-se observar as bandas referentes à argila organofílica (2930, 2850, 1640, 1045, 915 e 875  $\text{cm}^{-1}$ ), e aos agentes compatibilizantes, onde as bandas característica em 2930, 2850, 1480, 1363, 1306 e 720  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao polietileno e a banda em 1720  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação C=O do anidrido maleico. A formação de ligações cruzadas poderia ser observada por FTIR através da banda em 1640  $\text{cm}^{-1}$  que é correspondente ao estiramento da ligação C=C que seria um precursor para início da reticulação [108, 110], no entanto, esta mesma banda corresponde a deformação das ligações O-H da água adsorvida da argila.

Assim, a verificação da reticulação foi feita através de inchamento em solvente, uma vez que as ligações cruzadas são ligações primárias e insolúveis, não rompendo com adição do solvente. Para tanto, todo o polietileno não reticulado foi removido por extração via Soxhlet em tolueno. Para quantificar o teor de ligações cruzadas formadas foi feita análise termogravimétrica dos concentrados para determinar a quantidade de nanoargila que deve ser desconsiderada no cálculo.

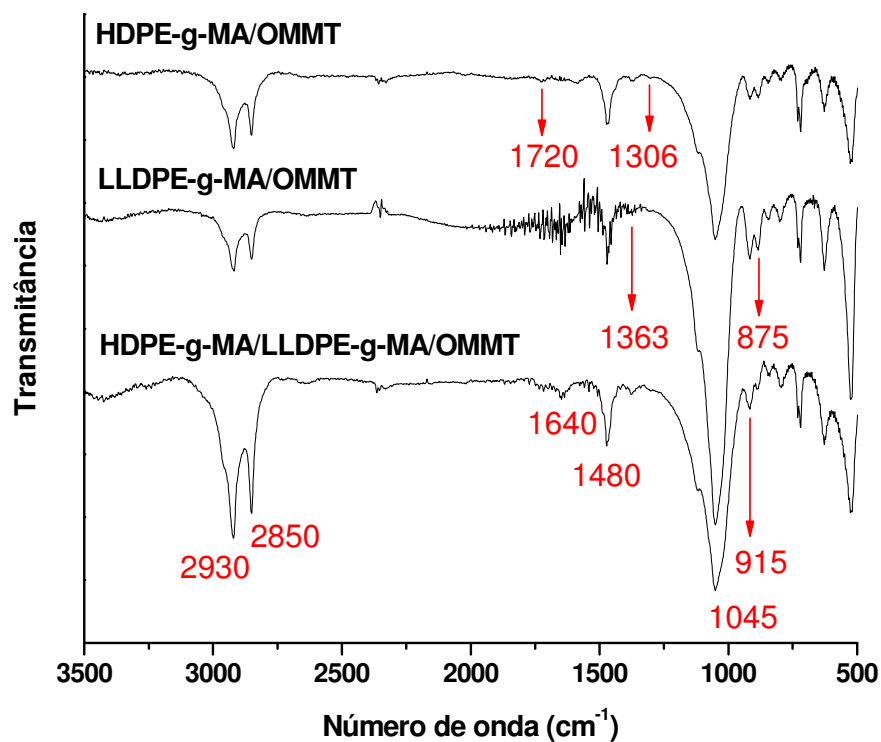


Figura 4.17 Espectro FTIR obtido por transmitância dos concentrados.

A Figura 4.18 apresenta as curvas de TGA dos concentrados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores do resíduo, obtidos por TGA e do teor de reticulação (%) dos concentrados estudados.

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo (%)</b>	<b>Reticulação (%)</b>
HDPE-g-MA/OMMT	26,32	2,1
LLDPE-g-MA/OMMT	27,48	22,4
HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT	26,98	11,7

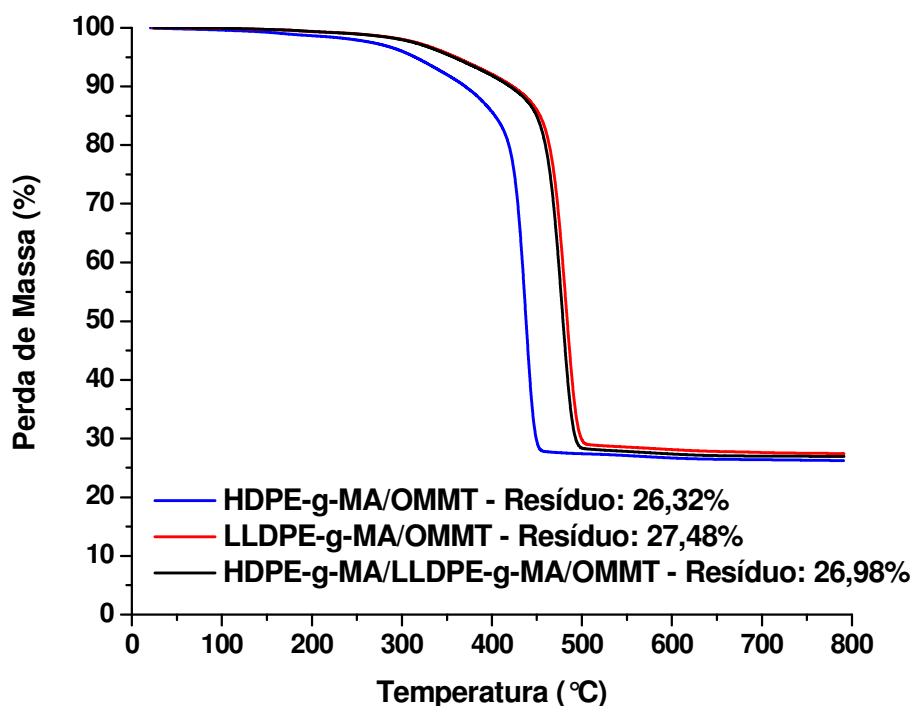


Figura 4.18 Análise de TGA dos concentrados.

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que o LLDPE-g-MA possui aproximadamente 22,4% de ligações cruzadas quando misturado com OMMT na proporção estudada. O HDPE-g-MA apesar de apresentar um pequeno teor de reticulação (2,1%) o aumento de torque observado pode estar mais relacionado a maiores interações entre os componentes. O concentrado composto por mistura de agentes compatibilizantes (50/50%) possui grau de reticulação compatível com a quantidade de LLDPE-g-MA adicionado (11,7%).

A verificação da formação de ligações cruzadas nos nanocompósitos estudados também foi avaliada por FTIR. A Figura 4.19 apresenta os espectros FTIR dos nanocompósitos obtidos a partir da mistura dos concentrados diluídos em HDPE e LLDPE.

Nos espectros dos nanocompósitos foram observadas as bandas características em 1463, 1306, 1363, 909 e 730  $\text{cm}^{-1}$  que são correspondentes ao HDPE e LLDPE e as bandas em 1640, 1463 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à argila organofílica, além das bandas características do anidrido maleico em

1720 e 1220  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação C=O e a deformação axial do O-C=O, respectivamente.

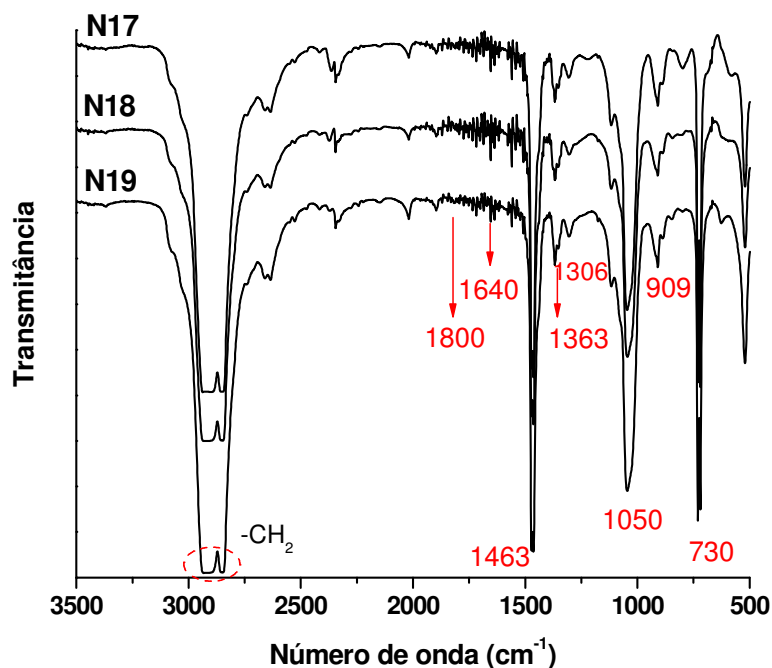


Figura 4.19 Espectros FTIR obtidos por transmitância dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE obtidos a partir da mistura dos concentrados diluídos em HDPE e LLDPE.

Não foram observadas mudanças significativas nos espectros dos nanocompósitos. Considerando que para a preparação dos nanocompósitos utilizou-se uma pequena proporção desses concentrados, uma quantidade ainda menor de polietileno reticulado foi incorporado nos nanocompósitos e não influenciou no processamento, tendo em vista que as curvas reométricas não apresentaram mudanças.

Entretanto, a formação de reticulados pode auxiliar no aumento da distância interplanar das lamelas de argila. O processo de intercalação e/ou esfoliação ocorre a medida que haja difusão das macromoléculas do agente compatibilizante ou da matriz polimérica nos espaços interlamelares. Se cadeias de polietileno reticulado, com pequena quantidade de reticulação, conseguirem difundir entre as lamelas, seja por fatores eletrostáticos

(polaridade relativa argila/polímero) ou fatores estéricos (entrópicos relacionados com a conformação dos segmentos de cadeia do polímero e conseqüentemente do volume molecular relativo ao espaço interlamelar), este polímero com maior massa molar aumentará a distância interlamelar, comparado a um sistema similar, porém sem a presença de reticulação. Um esquema foi sugerido e apresentado na Figura 4.20.

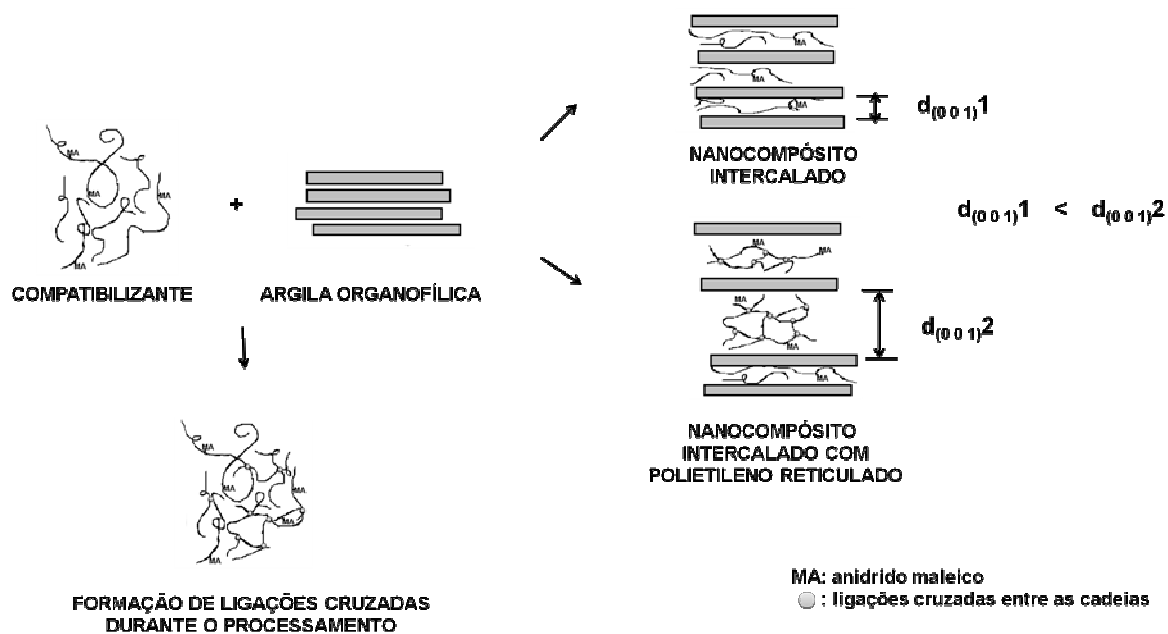


Figura 4.20 Esquema representativo do aumento da distância interlamelar com a difusão de polietileno reticulado.

A difusão de cadeias de polietileno reticulado oriundos dos concentrados previamente preparados seria facilitada, pois a molécula possui grupos polares (devido ao anidrido maleico) que aumentam as interações com o surfactante da argila organofílica. Se por um lado a inserção de polietileno reticulado entre as lamelas de argila aumenta a distância interlamelar, o aumento da massa molar devido a formação de ligações cruzadas dificulta a difusão dessas cadeias entre as galerias de argila.

Portanto, para que esse processo ocorra deve haver um tamanho crítico de cadeia, com uma massa molar crítica, com inserção de grupos polares e com boa dispersão desses grupos polares na molécula que poderá facilitar a difusão de cadeias reticuladas para as galerias da argila organofílica.

#### **4.4 Caracterização Estrutural dos Nanocompósitos**

Uma vez que a blenda polimérica é miscível e ocorre co-cristalização, a sequência de mistura dos componentes do nanocompósito não tem como principal objetivo localizar preferencialmente a nanoargila em uma fase do sistema, mas determinar qual o melhor protocolo de mistura para alcançar o estado intercalado e a melhor dispersão das lamelas de silicato na matriz polimérica.

A caracterização estrutural dos nanocompósitos obtidos através das diferentes sequências de mistura foi realizada através de ensaios de difração de raios-X de alto ângulo (WAXD), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e caracterização reológica a baixas taxas de cisalhamento em regime permanente e oscilatório.

##### **4.4.1 Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE sem Agente Compatibilizante**

Os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos obtidos por diferentes sequências de mistura são apresentados na Figura 4.21.

A ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato pode ser observada através do deslocamento do pico de difração (001) característico da argila (em  $2\theta = 3,8^\circ$ , correspondendo a uma distância basal de 2,32nm) para ângulos menores, uma vez que a intercalação leva a um aumento da distância basal da argila. A distância entre as camadas de argila (distância basal) pode ser calculada através da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

onde  $n$  corresponde à ordem de difração,  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  corresponde ao espaço interplanar do cristal e  $\theta$  ao ângulo de difração.

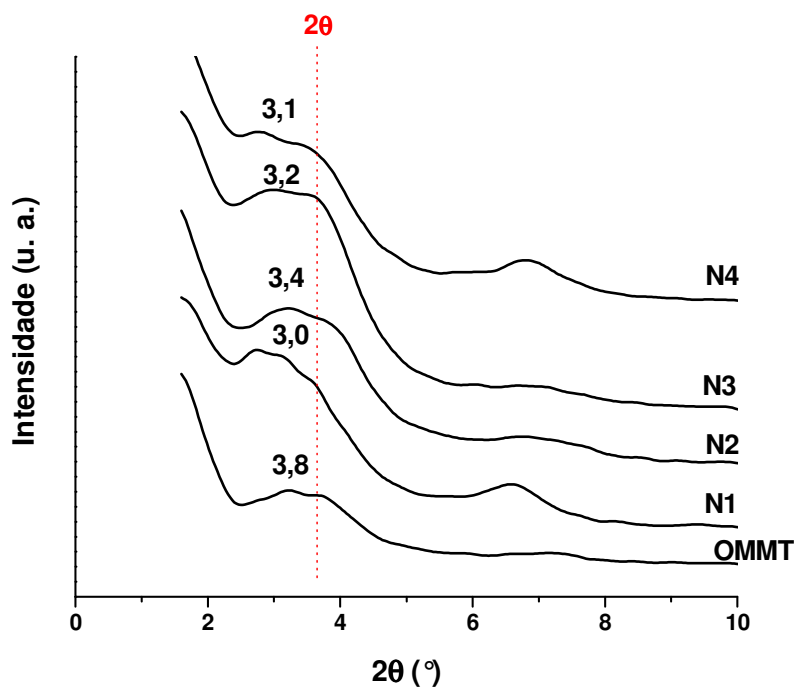


Figura 4.21 Difratogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante obtidos por diferentes sequências de mistura.

Os valores dos espaçamentos basais das amostras, calculados através da Lei de Bragg, encontram-se na Tabela 4.7. Observa-se um pequeno deslocamento dos picos de difração para ângulos menores indicando um pequeno aumento da distância basal da argila nas sequências estudadas.

A Figura 4.22 apresenta os difratogramas de raios-X na região de altos ângulos para os materiais puros, a blenda e os nanocompósitos sem adição de agentes compatibilizantes.



O grau de cristalinidade e o tamanho aparente de cristalito foram calculados a partir da deconvolução matemática dos difratogramas de Raios-X e são apresentados na Tabela 4.7.

Analisando os difratogramas, observa-se a presença de dois planos cristalográficos bem definidos (1 1 0) e (2 0 0) para todas as amostras estudadas. A posição dos picos relativos aos polímeros puros indica que o polietileno cristaliza nestas condições em estrutura ortorrômbica, e essa estrutura é mantida após a mistura do HDPE e LLDPE no estado fundido, tais resultados reforçam a teoria de ocorrência de co-cristalização na blenda estudada.

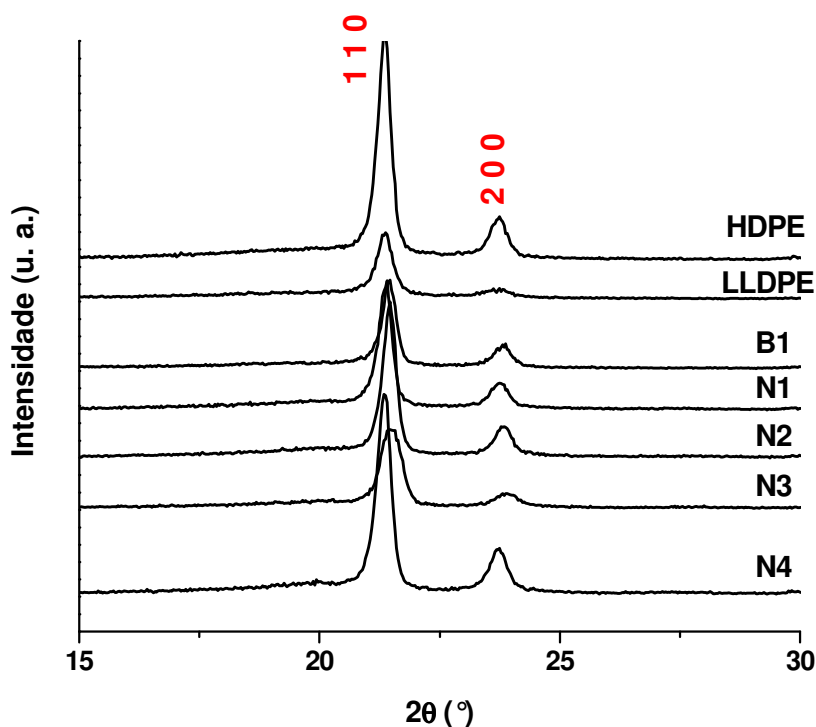


Figura 4.22 Difratogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos sem agentes compatibilizante obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.

Tabela 4.7 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE e dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE sem adição de agente compatibilizante.

<b>Composições</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Tamanho Aparente de Cristalito (nm)</b>
HDPE	---	72,9	52
LLDPE	---	54,1	38
HDPE/LLDPE	---	63,1	48
OMMT	2,32	---	---
N1	2,94	60,7	48
N2	2,60	59,8	50
N3	2,76	60,3	47
N4	2,89	60,9	49

No que concerne ao grau de cristalinidade da blenda polimérica, observa-se que este diminui proporcionalmente a quantidade de LLDPE adicionada ao sistema, uma vez que o LLDPE possui maior número de ramificações que o HDPE e dificulta o arranjo mais ordenado da estrutura o que ocasiona diminuição da cristalinidade da blenda. A presença da carga inorgânica na matriz poliolefínica diminuiu sensivelmente o grau de cristalinidade nos nanocompósitos sem adição de agentes compatibilizante, isso se deve as interações entre carga e matriz e restrição da mobilidade das cadeias poliméricas devido a adição da nanocarga [111].

O tamanho de cristalito está relacionado com o teor e tipo de ramificação do polímero. Quanto maior o número de ramificações, maior deve ser a separação das lamelas, criando regiões com maior quantidade de material amorfo, compostas pelas ramificações e moléculas de interligação lamelar, dificultando a cristalização, com isso reduzindo o tamanho dos cristalitos, como pode ser observado para os materiais puros, onde o HDPE possui cristalitos com tamanho aparente de 52nm enquanto que o LLDPE, com maior número de ramificações curtas, possui tamanho de cristalito na ordem de 38nm (Tabela

4.7). No caso da blenda polimérica, considerando ainda a heterogeneidade intermolecular entre HDPE e LLDPE (principalmente pela presença de maior número de ramificações curtas), no domínio rico de uma macromolécula, o arranjo regular dos segmentos de cadeias de outras espécies poderiam ser excluídos durante a cristalização e o estado original termodinâmico cristalino dessa macromolécula ser alterado, como resultado o tamanho do cristal torna-se menor [111, 112].

O estudo das interações entre os constituintes dos nanocompósitos foi realizado através do comportamento reológico em regime permanente e oscilatório a baixas taxas de cisalhamento. A Figura 4.23 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem adição de sistema compatibilizante.

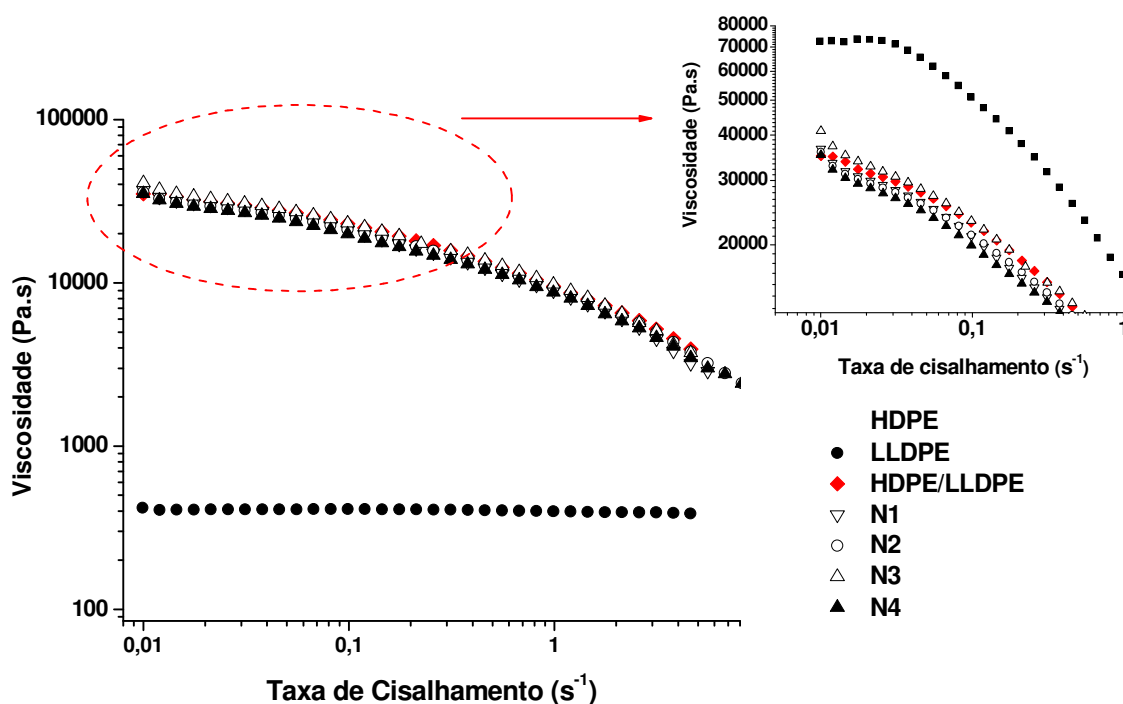
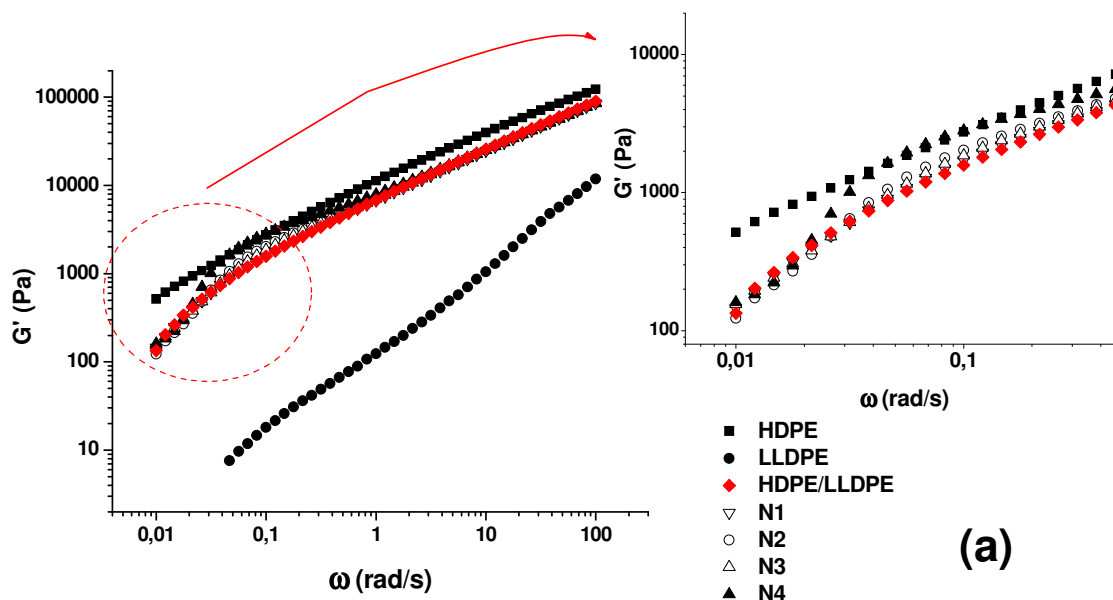


Figura 4.23 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos sem agentes compatibilizantes obtidos a partir de diferentes seqüências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.

Analisando as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, pode-se observar que o LLDPE possui um comportamento predominante Newtoniano com viscosidade bem inferior aos demais sistemas estudados enquanto que o HDPE possui um pequeno platô Newtoniano comportando-se como um fluido pseudoplástico em taxas maiores. A blenda polimérica, por sua vez, apresentou comportamento pseudoplástico e viscosidade intermediária entre o HDPE e LLDPE, de acordo com a mistura. A adição de nanoargila não modificou qualitativamente o comportamento da blenda polimérica, apresentando as mesmas regiões de platô Newtoniano e da região de fluido de Lei das Potências e pouco influenciou na viscosidade podendo ser um indicativo da baixa interação, provavelmente devido neste caso a ausência de agente compatibilizante, e má dispersão dos tactóides de nanoargila na matriz polimérica.

As propriedades reológicas em regime dinâmico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem adição de sistema compatibilizante são mostradas na Figura 4.24.



(a)

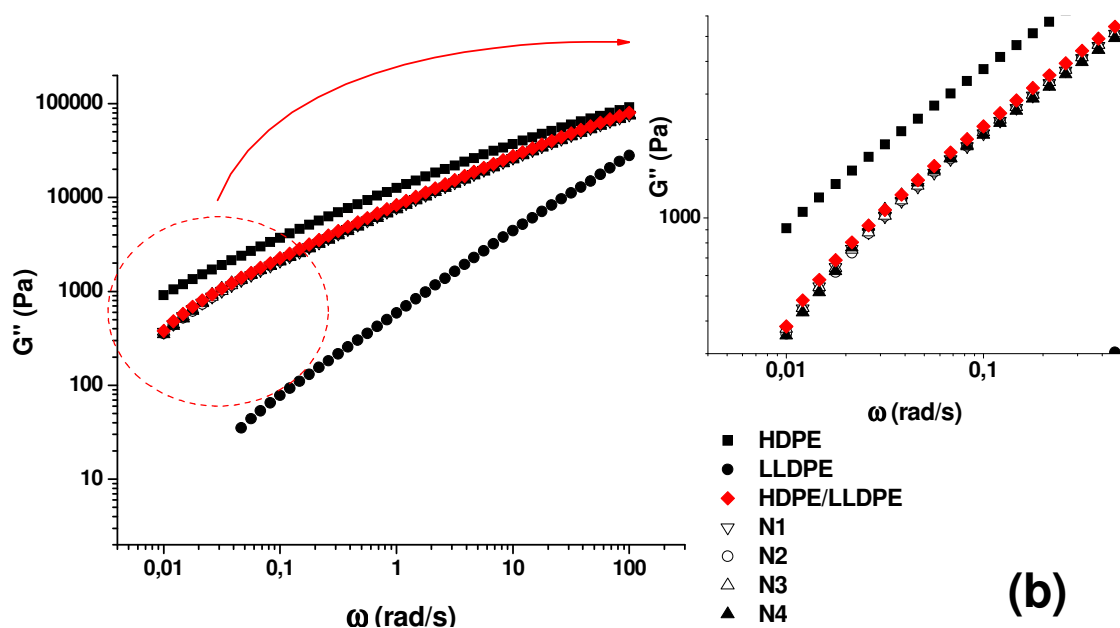


Figura 4.24 (a)  $G'$  em função da frequência e (b)  $G''$  em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos sem agente compatibilizante obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em  $180^{\circ}\text{C}$ .

A resposta viscoelástica de nanocompósitos depende do grau de dispersão dos agregados. Curvas de módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ) de polímeros puros apresentam declividade próxima de 2 na zona terminal (quando  $\omega$  tende a zero) e nessa mesma situação a inclinação das curvas de módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência de oscilação apresentam declividade próxima a 1. Para o caso dos nanocompósitos espera-se que quanto maior a quantidade e melhor a dispersão da argila, maior será a diminuição dessas declividades, podendo-se observar um comportamento pseudo-sólido [53-54, 113-114]. O aumento na dispersão e concentração de partículas pode produzir um comportamento onde  $G'$  é maior que  $G''$  para qualquer frequência analisada indicando a formação de uma estrutura de rede percolada. A percolação é observada quando uma concentração crítica de partículas é atingida em um sistema disperso [53, 54].

Para os nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante não foram observadas mudanças no comportamento em regime oscilatório mostrando que a argila não deve estar bem dispersa na matriz polimérica.

A morfologia e o estado de dispersão da argila nos nanocompósitos foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 4.25 apresenta as micrografias do nanocompósito HDPE/LLDPE/OMMT (N1).

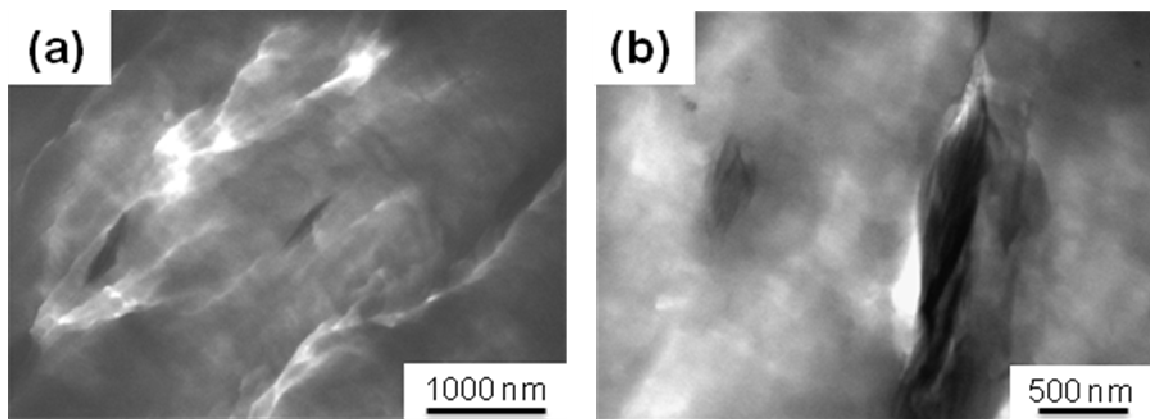


Figura 4.25 Micrografias obtidas por MET da composição N1 - (HDPE + LLDPE + OMMT): (a) 19.500x e (b) 31.000x.

Pode-se observar a presença de grandes tactóides de argila organofílica na matriz. O cisalhamento empregado durante o processamento em reômetro de torque não foi suficiente para quebrar os tactóides de argila e tampouco para dispersar esses aglomerados na matriz poliolefínica, corroborando com os resultados obtidos por difração de raios-X e comportamento reológico.

Visando compreender o efeito do sistema compatibilizante nas propriedades térmicas, mecânicas e de transporte e considerando a pequena variação estrutural entre as sequências de mistura estudadas foi escolhida a composição N1, em que HDPE, LLDPE e OMMT foram misturados simultaneamente em extrusora, para prosseguimento do estudo.

#### 4.4.2 Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA

Os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e obtidos por diferentes seqüências de mistura são apresentados na Figura 4.26.

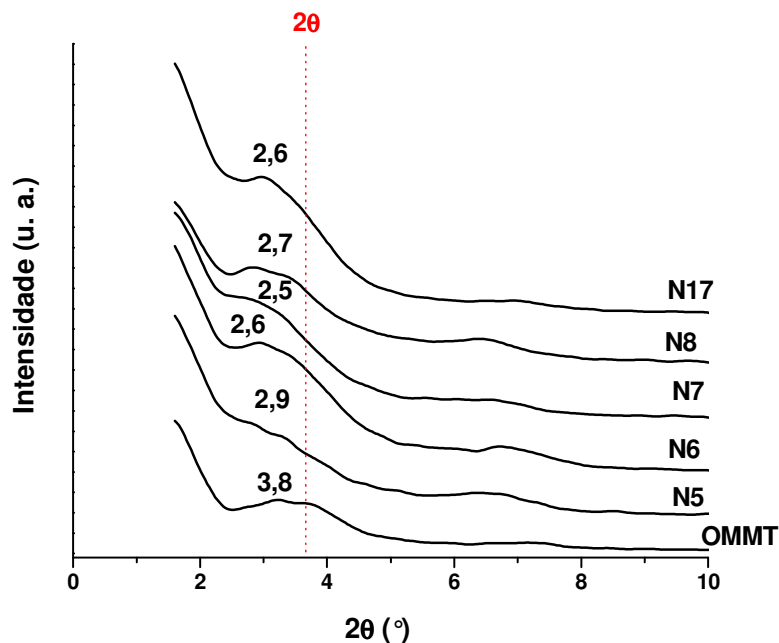


Figura 4.26 Difratogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos por diferentes seqüências de mistura.

A adição de HDPE-g-MA no sistema ocasiona o deslocamento e alargamento dos picos de difração para ângulos menores indicando aumento da distância basal da argila para as seqüências estudadas, sugerindo um processo de intercalação parcial. Além do plano (0 0 1), pode-se observar um segundo ombro ( $2\theta = 7,2^\circ$ ) para a nanoargila que pode ser atribuído a distância  $d_{002}$  que é um plano paralelo ao  $d_{001}$ . De maneira análoga, há um deslocamento proporcional desse ombro com a adição do sistema compatibilizante nos nanocompósitos. Os difratogramas de raios-X na região de altos ângulos para os materiais puros, a blenda e os nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA são apresentados na Figura 4.27. Os valores dos espaçamentos

basais das amostras, grau de cristalinidade e tamanho de cristalito estão apresentados na Tabela 4.8.

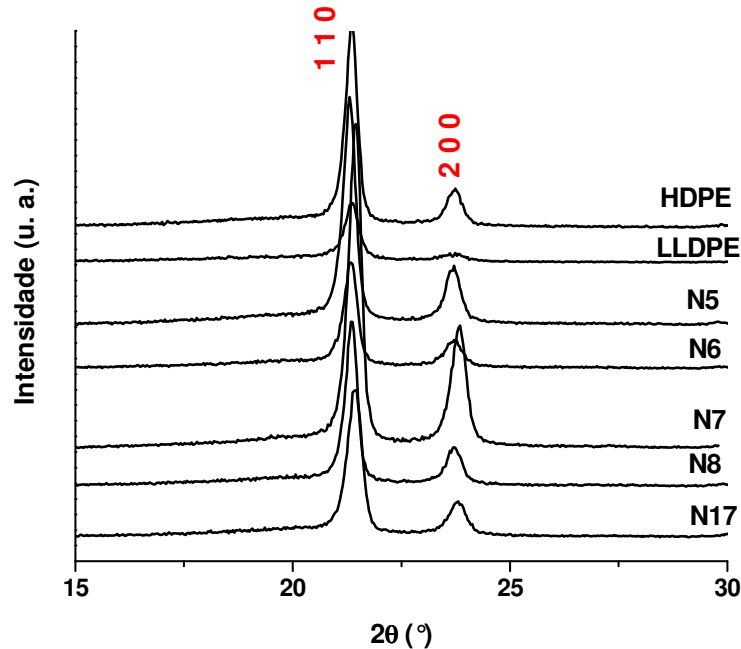


Figura 4.27 Difractogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.

Analisando os resultados obtidos nota-se que a adição de nanocarga diminuiu o grau de cristalinidade dos nanocompósitos. Para a composição N7, onde se preparou o nanocompósito compatibilizado (HDPE + HDPE-g-MA + OMMT) e posteriormente foi adicionado LLDPE, houve um aumento significativo do grau de cristalinidade e a OMMT possivelmente atuou como agente nucleante, contribuindo para aumento da temperatura de cristalização e redução no tamanho aparente do cristalito. A sequência de mistura influencia a formação da estrutura para os nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE na presença de agente compatibilizante. A primeira etapa de preparação na sequência N7 envolve a mistura dos componentes de maior viscosidade que pode ter auxiliado para quebra dos aglomerados e tactóides de nanoargila.



Tabela 4.8 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA.

<b>.Composições</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Tamanho Aparente de Cristalito (nm)</b>
OMMT	2,32	---	---
N5	3,04	62,0	45
N6	3,40	61,8	43
N7	3,45	69,6	42
N8	3,27	62,3	47
N17	3,40	61,9	41

O comportamento reológico em regime permanente a baixas taxas de cisalhamento dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA é apresentado na Figura 4.28.

A adição da nanoargila e do agente compatibilizante aumentou a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento quando comparados à blenda HDPE/LLDPE, alterando o comportamento Newtoniano para um comportamento pseudoplástico mais acentuado. Essa mudança pode ser atribuída à presença de interações entre os grupos polares do compatibilizante e o modificador orgânico da montmorilonita.

Alguns trabalhos na literatura mostram que a adição de nanorgila pode alterar o comportamento do nanocompósito para um material que se comporta como um fluido de Bingham, com a presença de uma tensão mínima para que se verifique o escoamento. O comportamento de um fluido de Bingham é observado em materiais cuja estrutura é altamente interpenetrante ou conectada, necessitando-se aplicar uma alta tensão de cisalhamento para que se verifique fluxo. Essa mudança pode ser atribuída às interações friccionais entre as camadas de silicato e não devido a imobilização das cadeias poliméricas confinadas entre as camadas de silicato, além da presença de interações entre os grupos polares do compatibilizante e o modificador orgânico da MMT [54, 115].

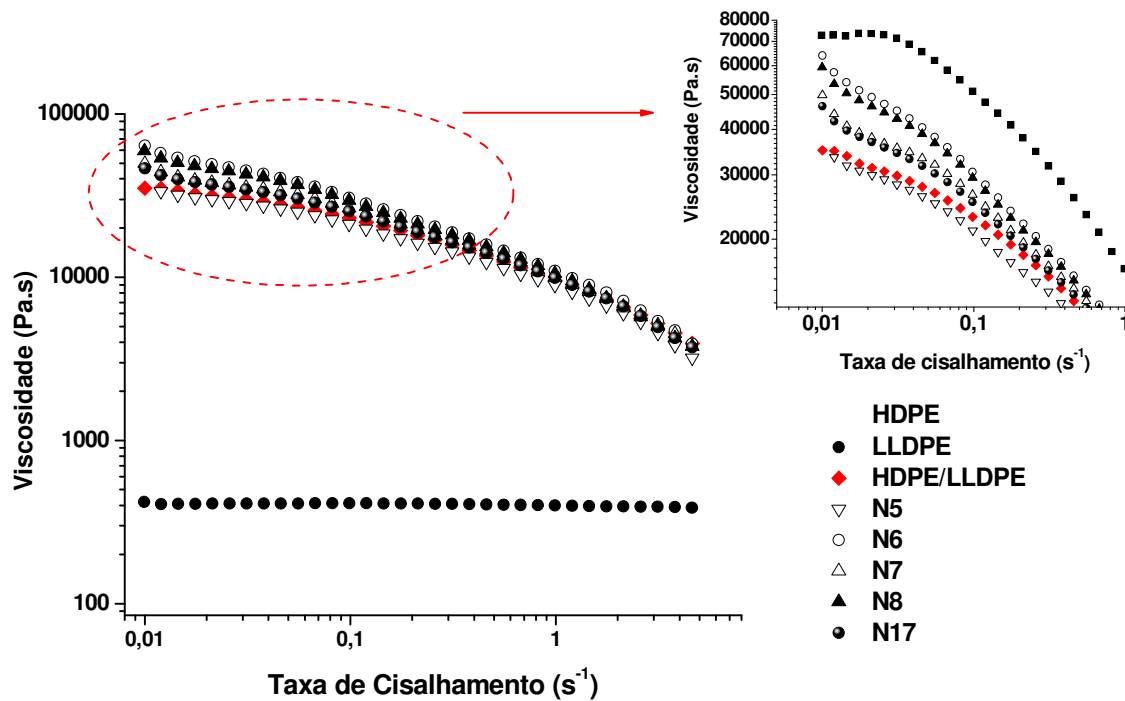


Figura 4.28 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.

Estudos com nanocompósitos de poli(butileno tereftalato) com argila [50] concluíram que é possível correlacionar o valor do índice da Lei das Potências,  $n$ , com o grau de dispersão da nanoargila na matriz polimérica. Pode-se assumir que, em baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade desses materiais pode ser dada pela equação 4.2.

$$\eta = A \cdot \dot{\gamma}^{-m} \quad (4.2)$$

onde  $m$  é a inclinação da curva  $\log \eta$  em função de  $\log \dot{\gamma}$  e  $A$  é uma constante. Quando  $m \rightarrow 0$ , a viscosidade tende a um valor constante (comportamento Newtoniano); já quando  $m \rightarrow \infty$  ou  $-1$ , o comportamento é similar ao de um sólido elástico.

Dessa forma, foram medidas as inclinações para as sequências de mistura estudadas: N5= -0,47; N6= -0,47; N7= -0,52; N8= -0,42 e N17= -0,48. As composições N7 e N17 apresentaram menor valor de inclinação entre as sequências estudadas o que está relacionado a maior dispersão das lamelas de silicato na matriz polimérica, contribuindo para o aumento da viscosidade ( $\eta_0$ ) dessas composições em comparação com a viscosidade da blenda HDPE/LLDPE. A melhora das interações com adição do agente compatibilizante torna-se clara quando se compara o comportamento desses nanocompósitos obtidos com os nanocompósitos sem agente compatibilizante ( $\eta_0=34.000\text{Pa.s}$  para N1 – Figura 4.23 e  $\eta_0=64.400\text{Pa.s}$  para N7 – Figura 4.28). A dispersão da argila organofílica é facilitada quando se utiliza uma matriz de alta viscosidade, uma vez que durante o processo de mistura maiores tensões são geradas e transmitidas para as mesmas. Assim, a dispersão pode ser facilitada utilizando-se HDPE na preparação dos concentrados uma vez que este possui maior viscosidade entre os materiais utilizados. Entretanto, isso não garante a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas dispersas na matriz polimérica durante seu processamento.

As propriedades reológicas em regime dinâmico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com HDPE-g-MA são mostradas na Figura 4.29.

A adição de argila e do HDPE-g-MA levou a um pequeno aumento nos valores de  $G'$  quando comparados ao valor da blenda HDPE/LLDPE, porém não foi observada a formação da estrutura percolada nestes nanocompósitos.

De acordo com a teoria de percolação a uma dada fração volumétrica de argila (concentração de percolação), aglomerados de lamelas de tamanho infinito podem ser formados. A fração volumétrica crítica teórica ( $\Phi_c$ ) das lamelas de silicato para a formação da estrutura percolada nos nanocompósitos pode ser estimada a partir da razão de aspecto da argila (L/D), como mostrado nos trabalhos de Lu e Mai [117] e Zeng e colaboradores [118].

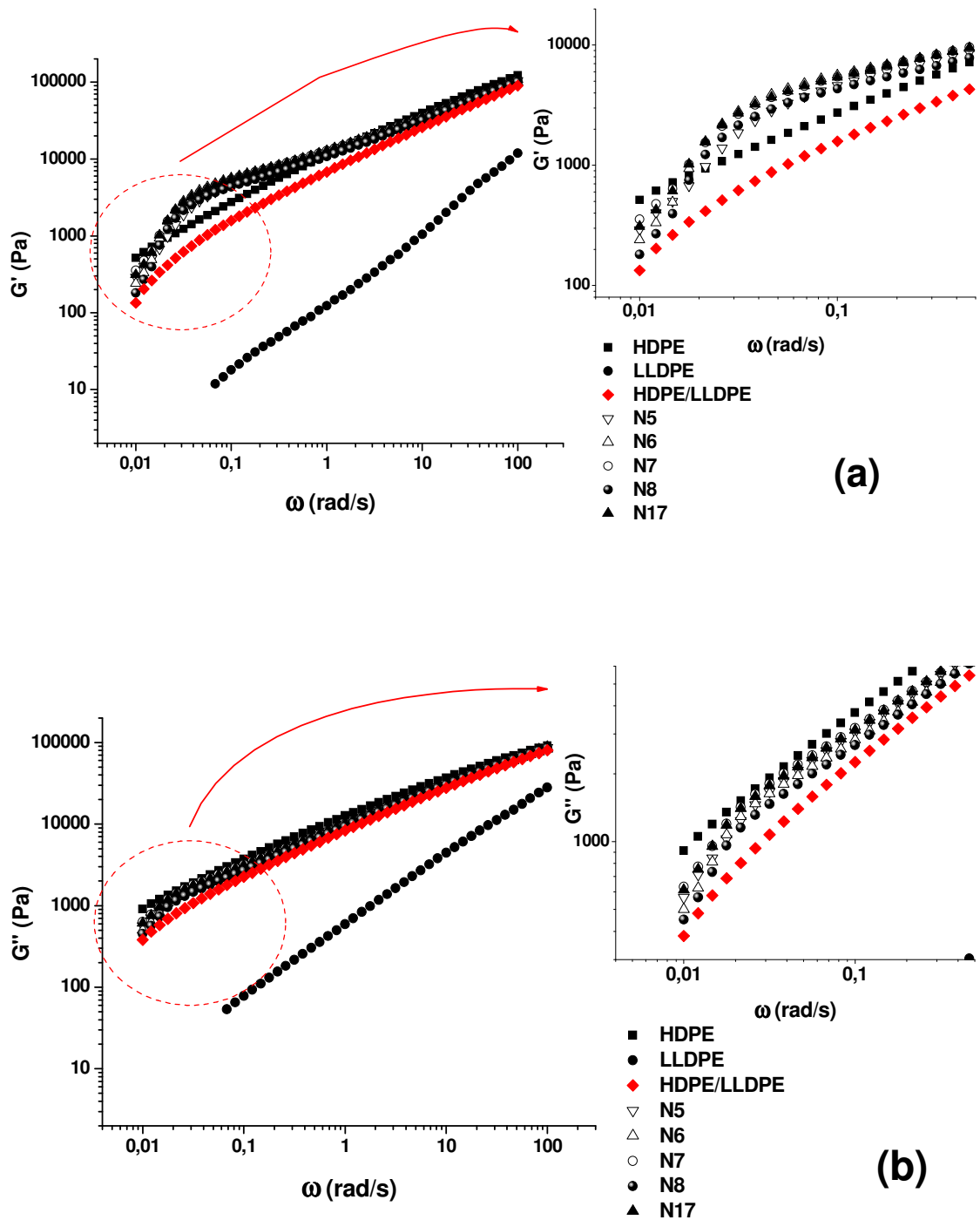


Figura 4.29 (a)  $G'$  em função da frequência e (b)  $G''$  em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes seqüências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.

Para os sistemas estudados, teoricamente obtém-se um valor de  $\Phi_c=0,0185$  vol% (considerando que a montmorilonita possui  $L/D\approx 200$  e densidade de  $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$ , e também que a densidade da blenda HDPE/LLDPE (75/25 %) é  $0,946 \text{ g.cm}^{-3}$ ), ou seja, para se obter a estrutura percolada é necessário a adição de aproximadamente 1,85 % em massa de argila organofílica. O teor utilizado para a preparação dos nanocompósitos foi de 2,5% em massa de nanoargila, acima do limite teórico de percolação e ainda foi insuficiente para observação da estrutura percolada e, dessa forma, o comportamento pseudosólido não foi observado para nenhum dos sistemas estudados. A estimativa do valor teórico de argila necessária foi feita assumindo-se que a nanoargila seja composta por camadas individuais de silicato, porém observa-se por microscopia de transmissão que há a presença de aglomerados e que a argila não está totalmente esfoliada na matriz polimérica. Assim, para este estado de aglomeração seria necessária a adição de maiores quantidades de argilomineral para a obtenção da estrutura percolada (quantidade superior a 2,5% em massa).

De maneira geral, pode-se concluir que o comportamento de  $G'$  e  $G''$  é bastante similar ao comportamento do HDPE puro, a perda da elasticidade com a adição da segunda fase (LLDPE) foi compensada com a adição da nanoargila.

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam as micrografias obtidas das sequências N7 e N17, respectivamente. Essas sequências foram escolhidas por possuírem maior distância basal, menor grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito.

Na micrografia, a fase mais escura representa a fase inorgânica de OMMT. Analisando as micrografias nota-se que a nanoargila encontra-se bem dispersa por toda a matriz, sendo possível observar a presença da estrutura intercalada, corroborando com os resultados de WAXD. A adição de agente compatibilizante, inserindo polaridade na matriz poliolefínica, possibilitou a intercalação das cadeias poliméricas nas galerias da argila, porém é possível ainda observar a presença de alguns tactóides de argila.

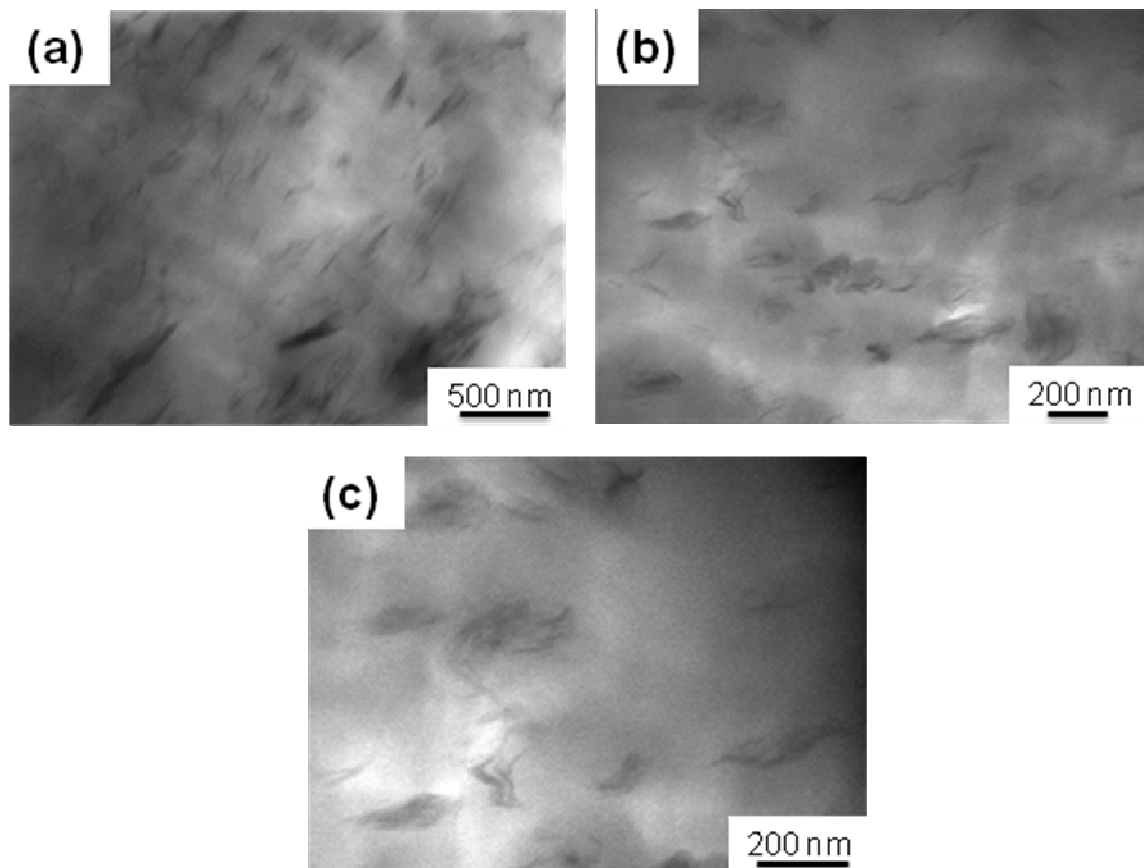


Figura 4.30 Micrografias obtidas por MET da composição N7 - (*HDPE-g-MA* + *HDPE* + *OMMT*) + LLDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x.

Comparando-se as sequências de mistura pode-se observar que a sequência N7 apresenta melhor dispersão das nanoargilas pela matriz devido a mistura preliminar dos materiais com maior viscosidade com a argila organofílica. Entretanto, a preparação do concentrado HDPE-g-MA pode ter gerado maiores tensões, devido a grande quantidade de argila utilizada, o que poderia facilitar o processo de intercalação, como pode ser observado na Figura 4.30(c).

Assim, o estudo das propriedades mecânicas, térmicas e de transporte dos nanocompósitos com HDPE-g-MA como sistema compatibilizante será realizado com as sequências N7 e N17 que apresentaram maior grau de intercalação, baseado nos resultados de WAXD e MET, e dispersão.

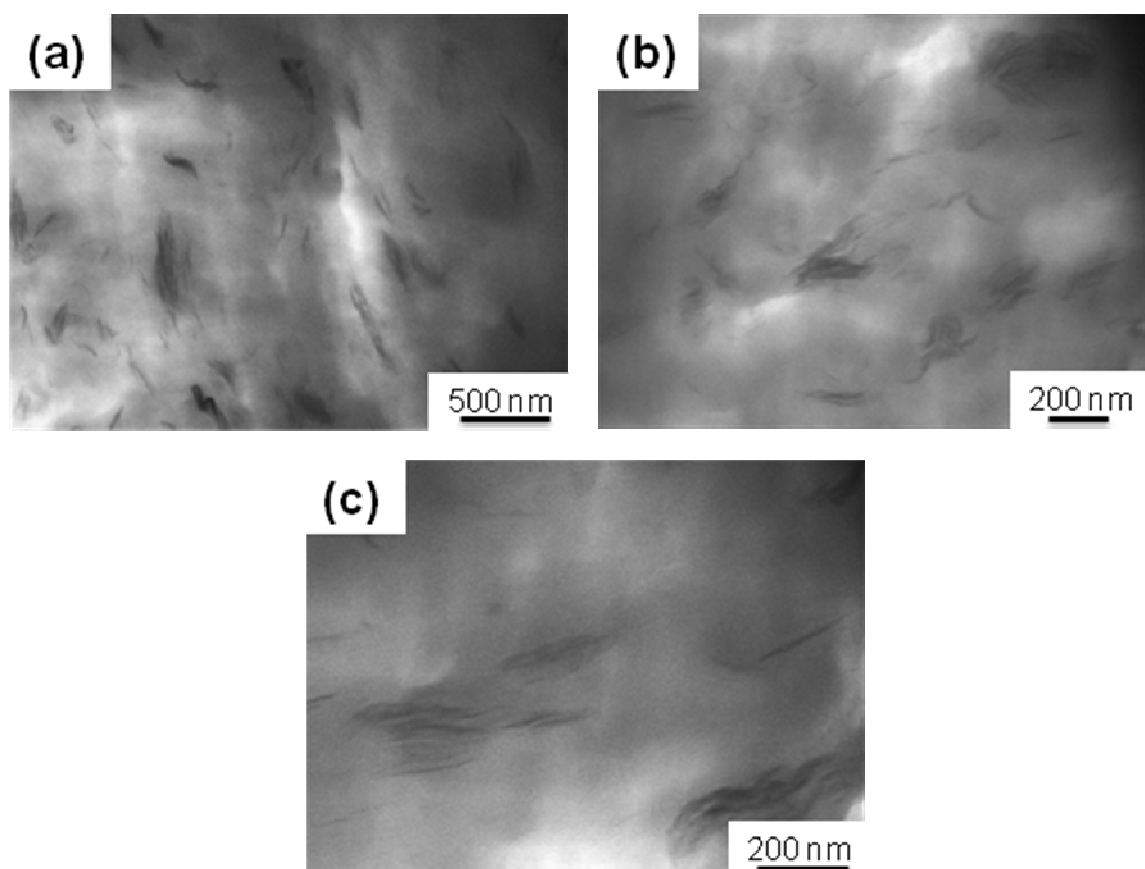


Figura 4.31 Micrografias obtidas por MET da composição N17 - (*HDPE-g-MA* + *OMMT*) + HDPE + LLDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x.

#### 4.4.3 Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA

A Figura 4.32 apresenta os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura. Os difratogramas de raios-X na região de altos ângulos são apresentados na Figura 4.33 e os valores dos espaçamentos basais das amostras, grau de cristalinidade e tamanho de cristalito estão apresentados na Tabela 4.9.

Dentre as sequências de mistura estudadas, N11 e N18 apresentaram maior distância basal. Nestas sequências, a nanoargila primeiramente foi misturada com elementos de menor viscosidade e cristalinidade (LLDPE e/ou LLDPE-g-MA), o que pode ter facilitado o processo de intercalação.

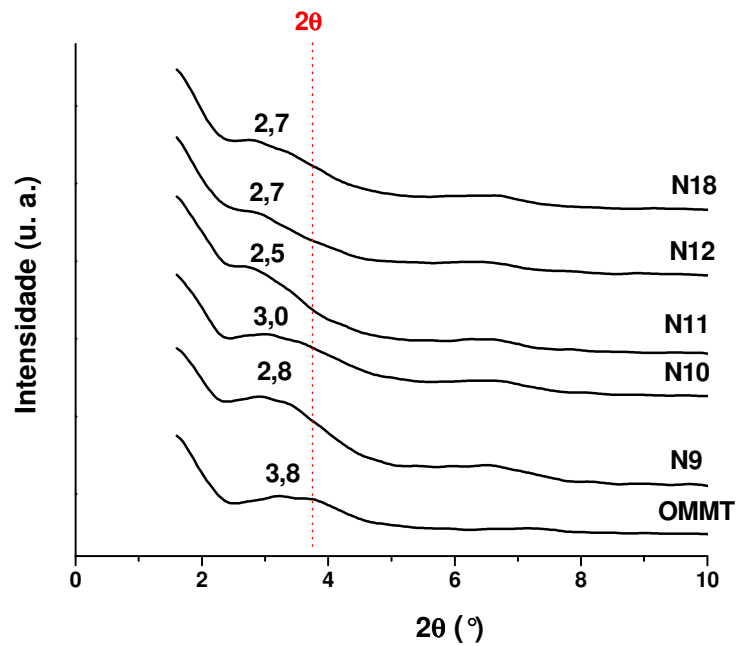


Figura 4.32 Difratoogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos por diferentes seqüências de mistura.

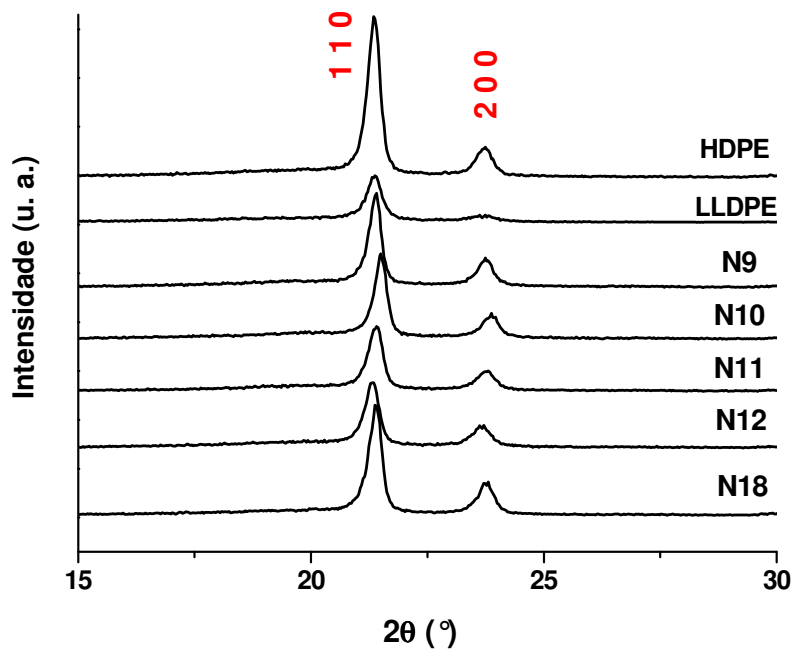


Figura 4.33 Difratoogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes seqüências de mistura.



Tabela 4.9 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA.

<b>.Composições</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Tamanho Aparente de Cristalito (nm)</b>
OMMT	2,32	---	---
N9	3,17	58,3	45
N10	2,96	58,2	44
N11	3,42	57,0	42
N12	3,30	58,3	43
N18	3,30	59,1	44

O processo de intercalação e/ou esfoliação ocorre a medida que haja difusão das macromoléculas do agente compatibilizante ou da matriz polimérica nos espaços interlamelares. Esse processo dependerá de fatores eletrostáticos e de fatores estéricos. Por outro lado, a viscosidade do meio também possui um papel importante na mobilidade das moléculas para que a difusão ocorra ainda durante o tempo de mistura e desta forma, hipoteticamente, espera-se que os polímeros de menor viscosidade, LLDPE-g-MA e LLDPE, tenham favorecido sua difusão nos espaços interlamelares. Além disso, como é sabido que o processo de intercalação ocorre preferencialmente na fase amorfa, então a redução na cristalinidade também deverá favorecer o processo de intercalação e/ou esfoliação.

Dessa forma, enquanto que a utilização do HDPE-g-MA favorece a dispersão das lamelas e/ou tactóides de argila pela matriz, o LLDPE-g-MA favorece o processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas de argila.

A adição de LLDPE-g-MA, com maior quantidade de ramificação, diminuiu o grau de cristalinidade dos nanocompósitos em relação aos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante.

O comportamento reológico em regime permanente a baixas taxas de cisalhamento dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA é apresentado na Figura 4.34.

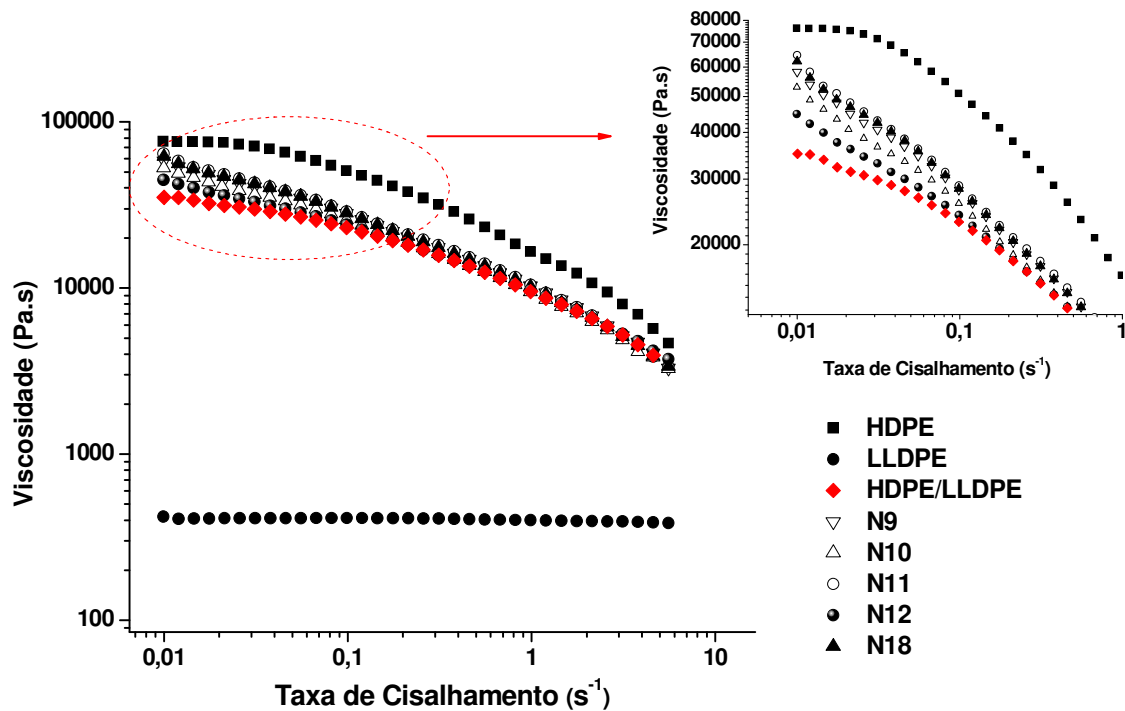


Figura 4.34 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.

De maneira bastante similar ao comportamento dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA, a adição da nanoargila e do LLDPE-g-MA aumentou a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento quando comparados à blenda HDPE/LLDPE, alterando o comportamento Newtoniano para um comportamento pseudoplástico mais acentuado, ou seja, ocorreu aumento das interações entre a matriz e a carga inorgânica. Para as composições estudadas foram medidas as inclinações obtendo-se: N9= -0,45; N10= -0,46; N11= -0,49; N12= -0,46 e N18= -0,47. Os valores das inclinações foram muito próximos, obtendo-se valores mais próximos a -1 para as sequências N11 e N18, sendo estas que apresentaram maiores valores de viscosidade inicial.

As propriedades reológicas em regime dinâmico dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA são mostradas na Figura 4.35.

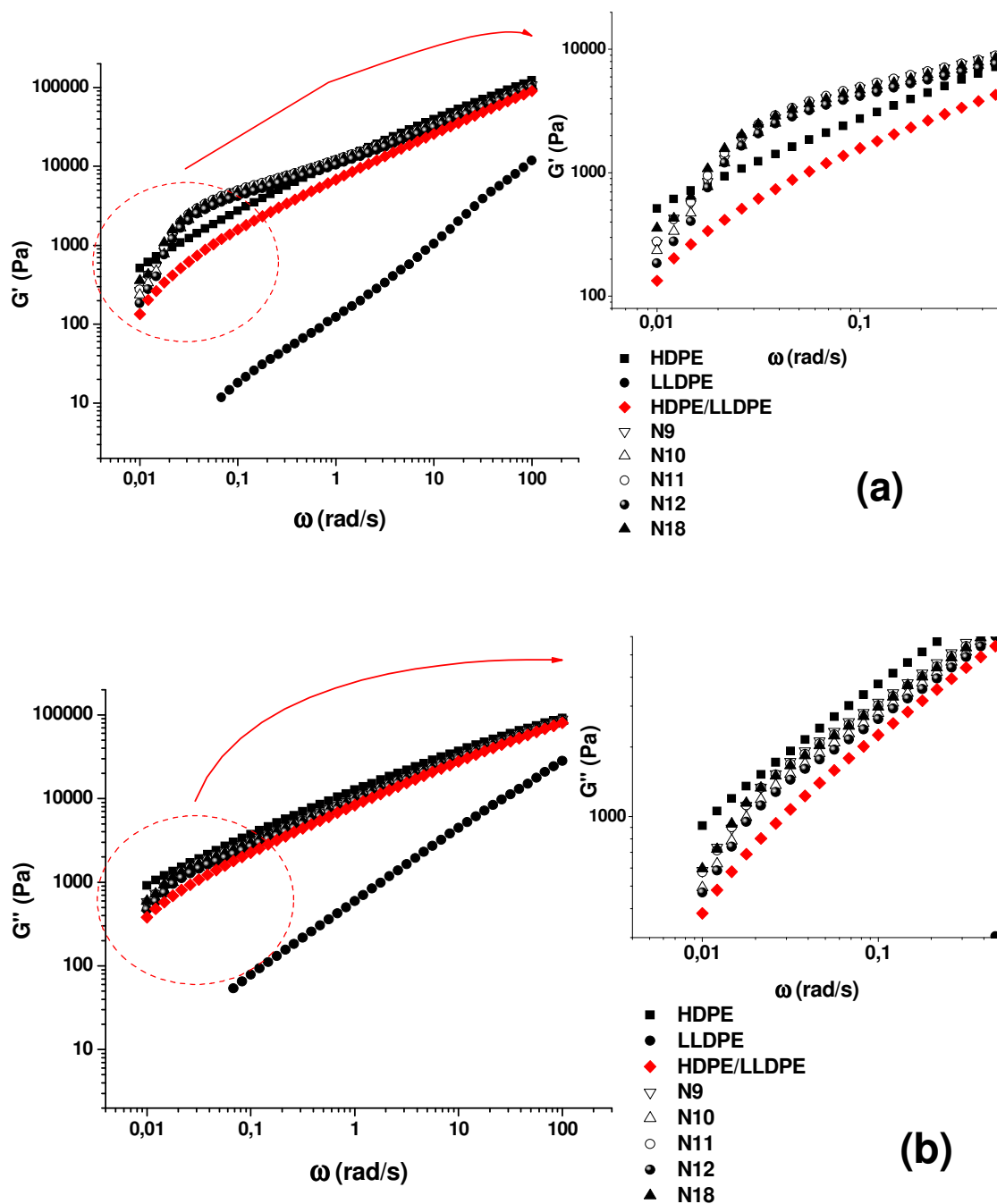


Figura 4.35 (a)  $G'$  em função da frequência e (b)  $G''$  em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes seqüências de mistura. Ensaio realizado em  $180^{\circ}\text{C}$ .

De maneira análoga ao discutido anteriormente, o teor de argila não foi suficiente para obtenção da estrutura percolada, sendo um indicativo de que as lamelas de argila não estão individualizadas na matriz polimérica.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam as micrografias obtidas das sequências N11 e N18, respectivamente.

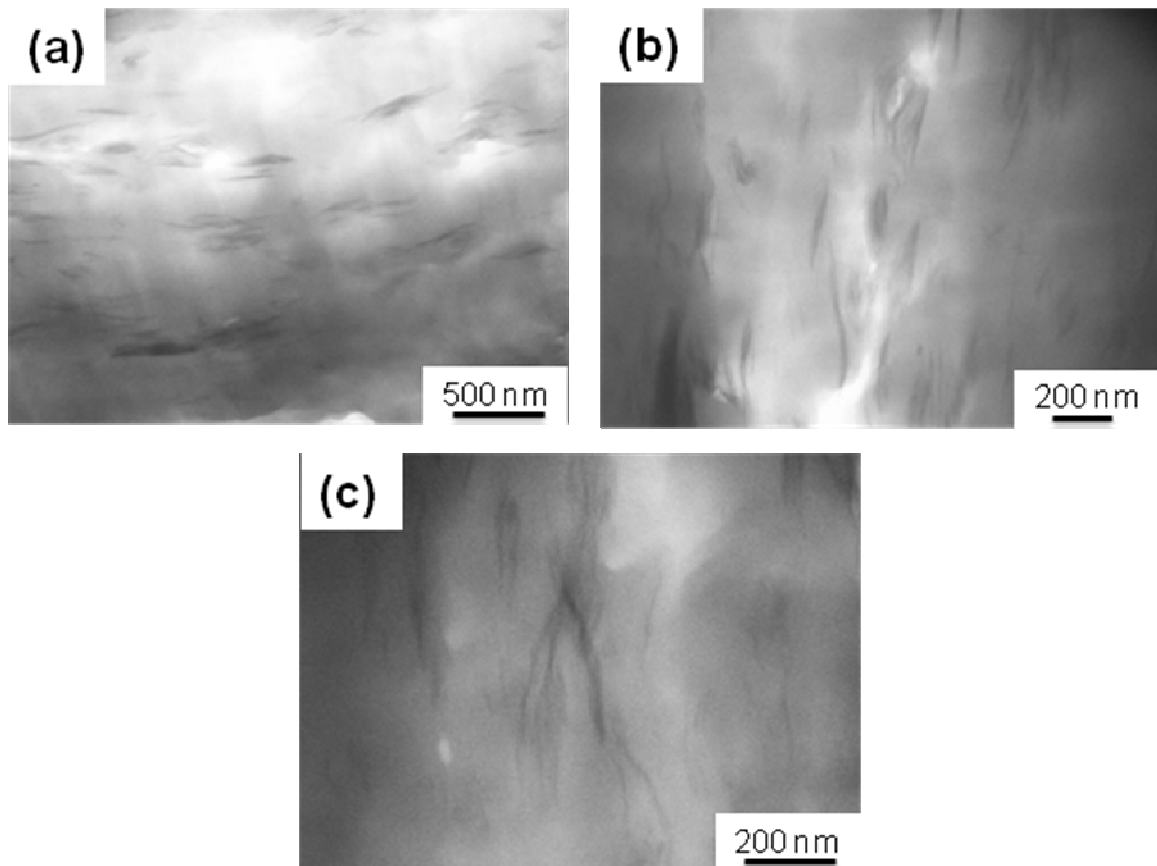


Figura 4.36 Micrografias obtidas por MET da composição N11 - (*LLDPE-g-MA + LLDPE + OMMT*) + HDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x.

Pode-se observar a presença de estrutura intercalada nos nanocompósitos e de algumas lamelas individuais, indicando que o sistema compatibilizante utilizado possibilitou que um maior número de cadeias poliméricas conseguisse intercalar entre as lamelas de silicato, como observado na micrografia da Figura 4.36 (c). No caso da sequência N18, pode-se ainda observar uma boa dispersão da nanoargila na matriz.

Como durante a preparação do concentrado LLDPE-g-MA/OMMT observou-se a formação de ligações cruzadas, como mostrado nos resultados anteriores, e a reticulação gera aumento de massa molar e viscosidade do sistema, este fator pode ter favorecido na melhora da dispersão nessa sequência de mistura. As sequências N11 e N18 foram escolhidas para o prosseguimento do estudo.

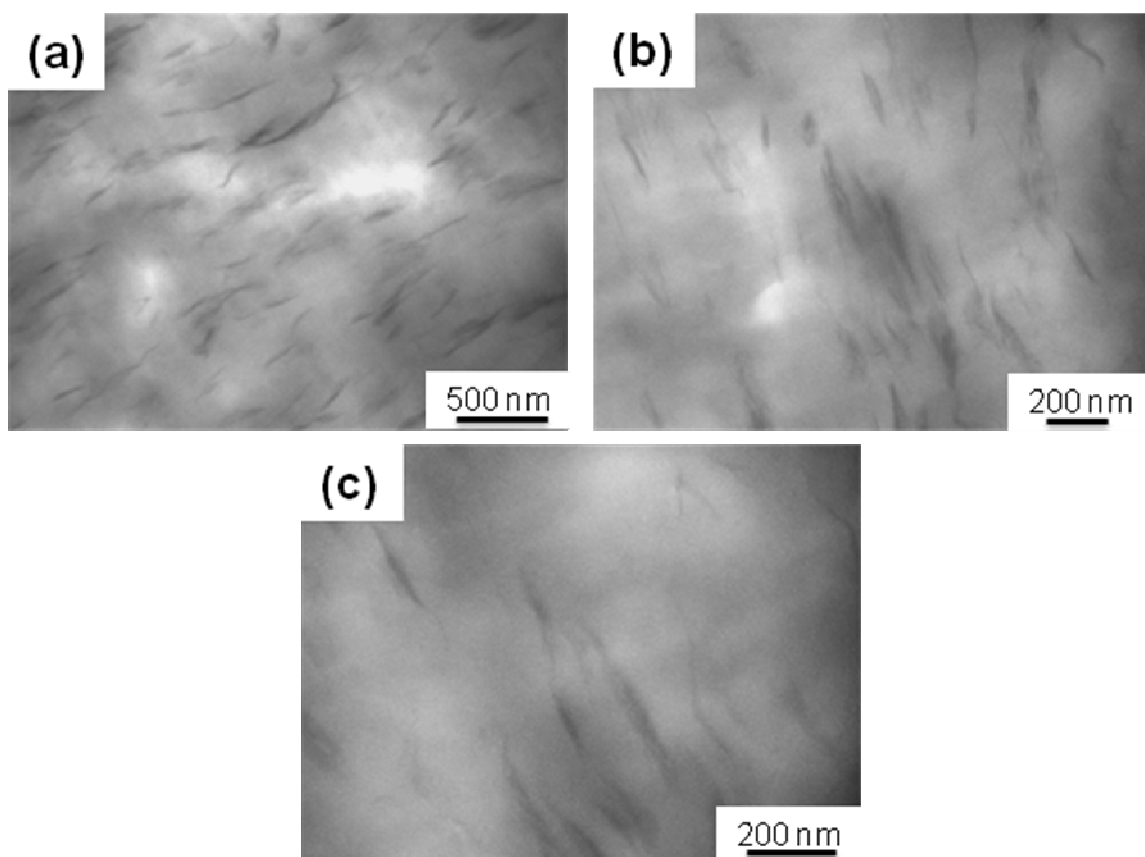


Figura 4.37 Micrografias obtidas por MET da composição N18 - (LLDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + LLDPE: (a) 31.000x, (b) 53.000x e (c) 88.000x.

#### 4.4.4 Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA

Os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA

obtidos por diferentes sequências de mistura e seus respectivos difratogramas de raios-X na região de altos ângulos são apresentados nas Figuras 4.38 e 4.39. Os valores dos espaçamentos basais das amostras, grau de cristalinidade e tamanho de cristalito estão apresentados na Tabela 4.10.

A mistura dos agentes compatibilizantes, além de distribuir a polaridade por toda a matriz, pode ter um efeito de melhorar a dispersão (com adição de HDPE-g-MA que possui maior viscosidade) e auxiliar no processo de intercalação (com a adição do LLDPE-g-MA, com menor viscosidade, ou seja, o mecanismo físico-químico baseia-se primeiramente na quebra e dispersão de tactóides com adição de HDPE-g-MA e num segundo estágio a adição de LLDPE-g-MA auxiliará na difusão das cadeias poliméricas entre as lamelas de silicato.

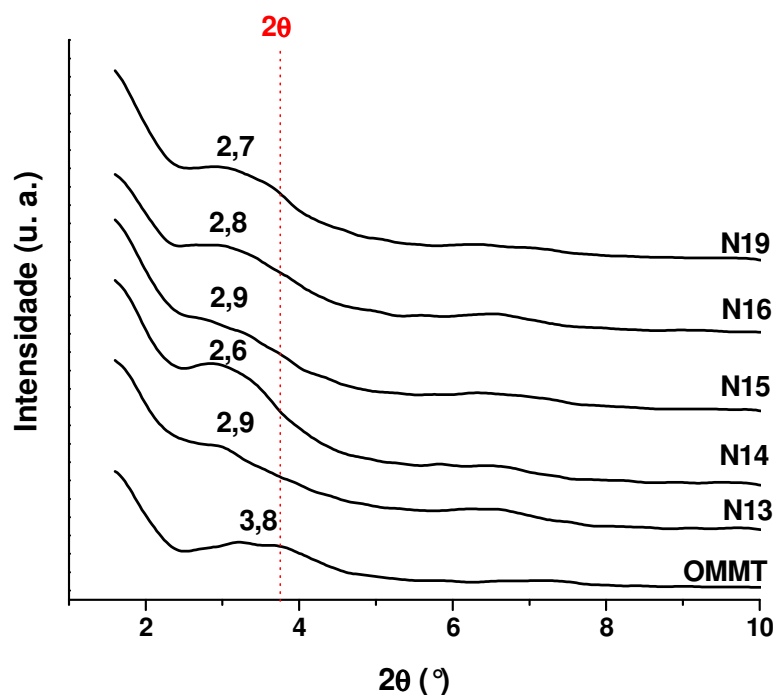


Figura 4.38 Difratogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante obtidos por diferentes sequências de mistura.

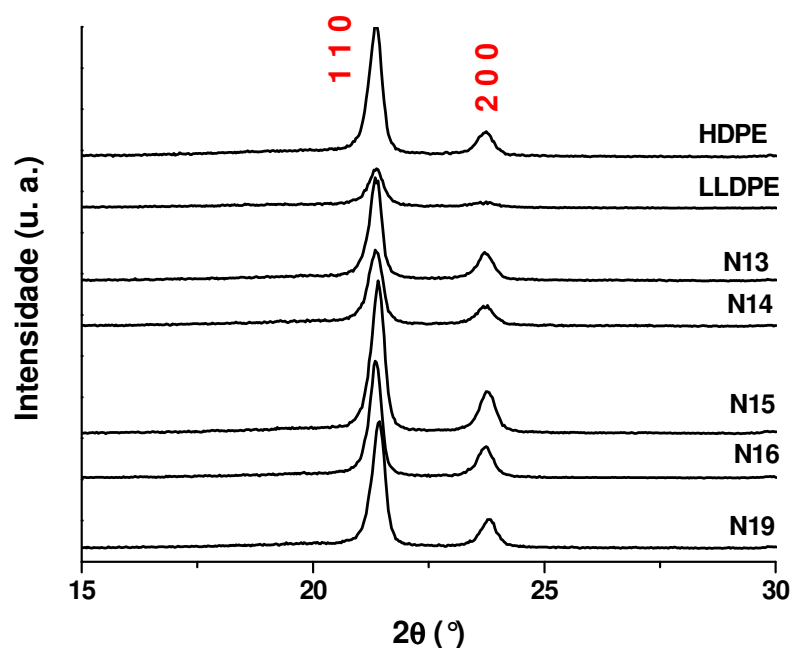


Figura 4.39 Difratoogramas de Raios-X na região de altos ângulos das amostras puras e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.

Tabela 4.10 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ), grau de cristalinidade e tamanho aparente de cristalito dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante.

Composições	$d_{001}$ (nm)	Cristalinidade (%)	Tamanho Aparente de Cristalito (nm)
OMMT	2,32	---	---
N13	3,07	61,8	48
N14	3,42	61,6	42
N15	3,07	68,3	50
N16	3,17	64,5	55
N19	3,30	61,2	47

Dentre as sequências de mistura estudadas as que apresentaram maior distância basal foram N14 e N19. A sequência N14 baseou-se na mistura preliminar dos elementos de menor viscosidade e cristalinidade (LLDPE e LLDPE-g-MA), o que pode ter facilitado o processo de intercalação. Já a sequência N19 em que foi primeiramente preparado o concentrado de mistura de agentes compatibilizantes e OMMT além de facilitar o processo de intercalação pela adição do LLDPE-g-MA, pode ter melhorado a dispersão pelo efeito combinado da adição de HDPE-g-MA com maior viscosidade e da reticulação do LLDPE-g-MA durante a mistura. Essas composições também apresentaram menor grau de cristalinidade e tamanho de cristalito.

O comportamento reológico em regime permanente a baixas taxas de cisalhamento dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA é apresentado na Figura 4.40.

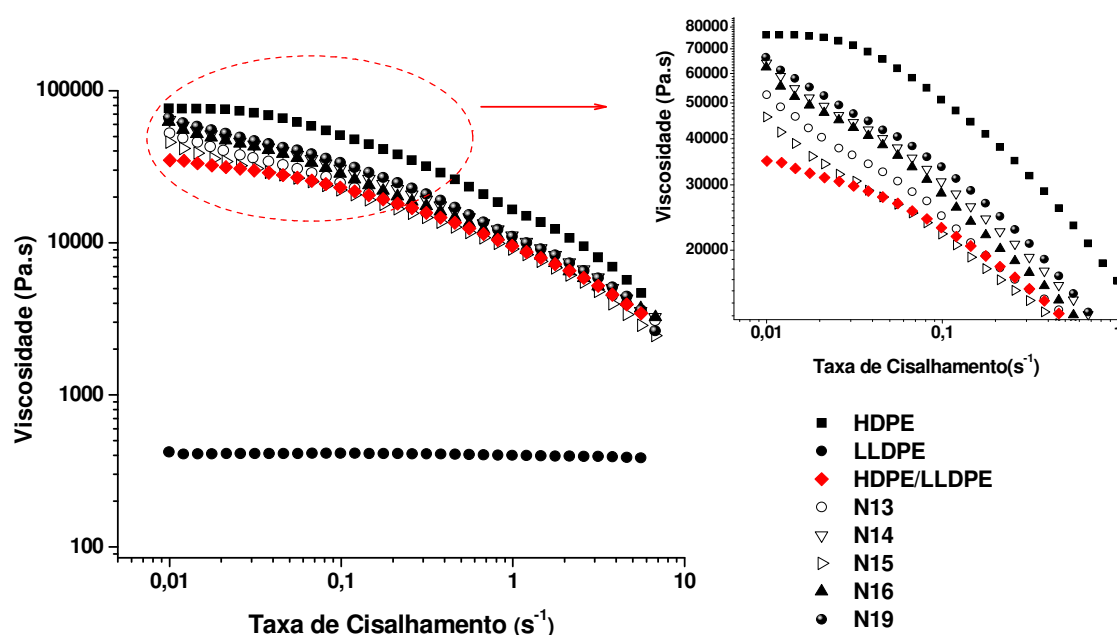


Figura 4.40 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.



Mudanças no comportamento reológico também foram observadas para esse sistema compatibilizante, tornando o comportamento pseudoplástico mais acentuado com adição de argila e aumentando a viscosidade inicial dos sistemas.

Quanto as inclinações do gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, observa-se para a blenda HDPE/LLDPE o valor de  $m$  é igual a - 0,21; a adição de argila diminui o valor de  $m$ , sendo obtido menor valor para as sequências N14 ( $m = - 0,49$ ) e N19 ( $m = - 0,50$ ), indicando que nestas sequências de mistura há interações mais intensas entre a matriz e a nanoargila quando comparadas as demais sequências estudadas (N13= - 0,47; N15= - 0,42 e N16= - 0,43).

Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por difração de Raios-X, e evidencia a importância do estudo da sequência de mistura na busca de maiores interações entre a matriz orgânica e a carga inorgânica. Além da sequência de mistura outros fatores são muito importantes para a produção de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados de polietileno/argila, como a influência do cisalhamento na obtenção dos nanocompósitos e a compatibilidade da matriz polimérica e da carga inorgânica, as forças de cisalhamento facilitam a quebra dos aglomerados grandes, enquanto que a extensão da esfoliação das nanocargas é determinada mais pela compatibilidade entre a matriz polimérica e as camadas da argila, do que pelas forças de cisalhamento. Como neste estudo a matriz polimérica foi constituída pela mistura de dois polímeros, buscou-se alcançar o estado intercalado com a utilização de dois agentes compatibilizantes, compatíveis e miscíveis com os respectivos componentes da blenda polimérica.

A sequência de mistura influenciou no grau de cristalinidade e conseqüentemente no comportamento reológico dos nanocompósitos, sendo obtido maior grau de intercalação/esfoliação nos sistemas em que primeiramente a argila foi misturada com constituintes de menor viscosidade.

As propriedades reológicas em regime dinâmico são mostradas na Figura 4.41.

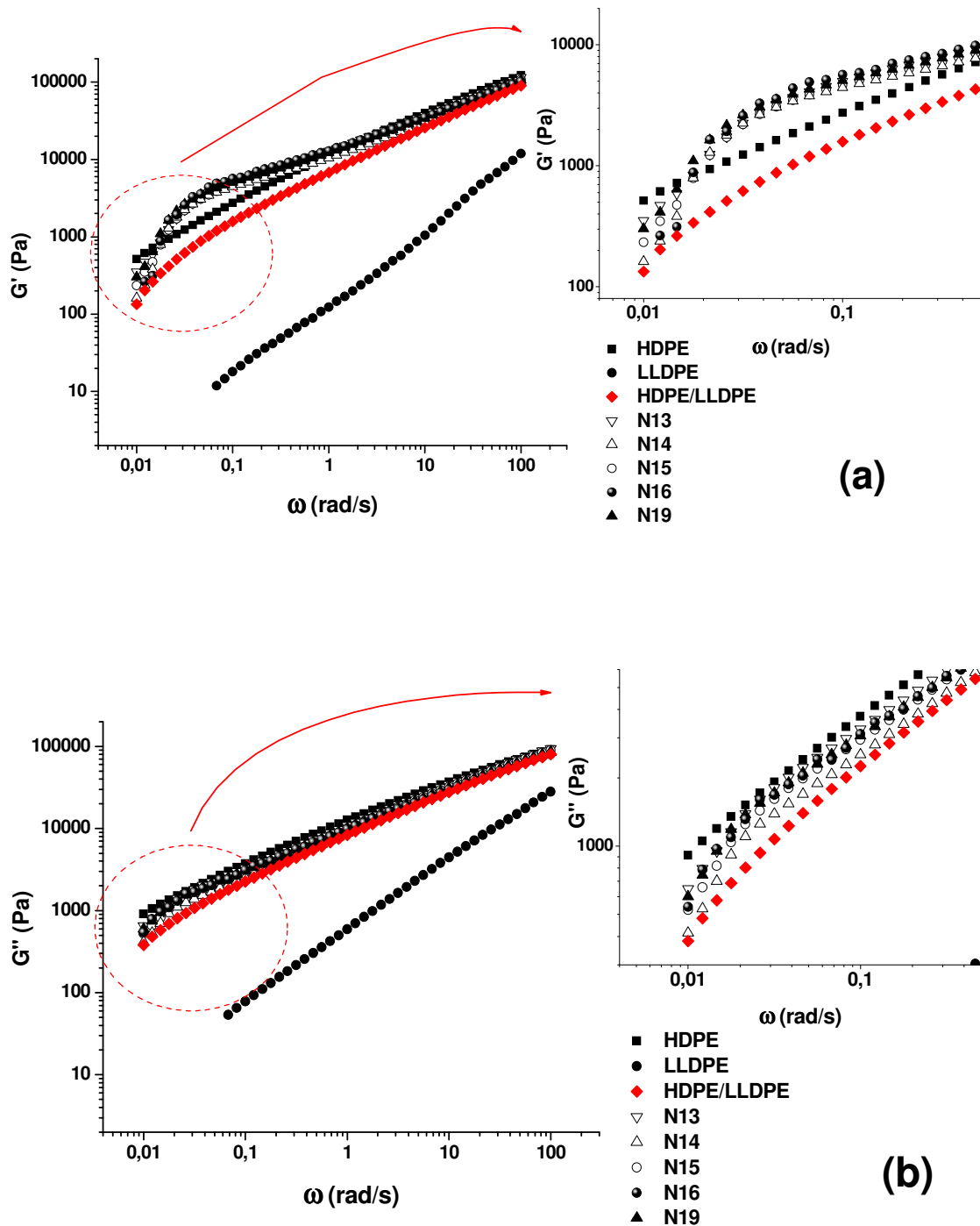


Figura 4.41 (a)  $G'$  em função da frequência e (b)  $G''$  em função da frequência dos materiais puros, da blenda HDPE/LLDPE (75/25%) e dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA obtidos a partir de diferentes sequências de mistura. Ensaio realizado em 180°C.

De maneira análoga ao discutido anteriormente, o teor de argila não foi suficiente para obtenção da estrutura percolada, sendo um indicativo de que as lamelas de argila não estão individualizadas na matriz polimérica; e como o comportamento de  $G'$  e  $G''$  é bastante similar ao comportamento do HDPE puro, podemos concluir que a perda da elasticidade com a adição LLDPE foi compensada com a adição da nanoargila.

As Figuras 4.42 e 4.43 apresentam as micrografias obtidas das sequências N14 e N19, respectivamente. Comparando as micrografias é possível observar que a sequência M2 possui estrutura mais homogênea com presença de grande número de lamelas intercaladas e presença de algumas camadas de silicato esfoliadas.

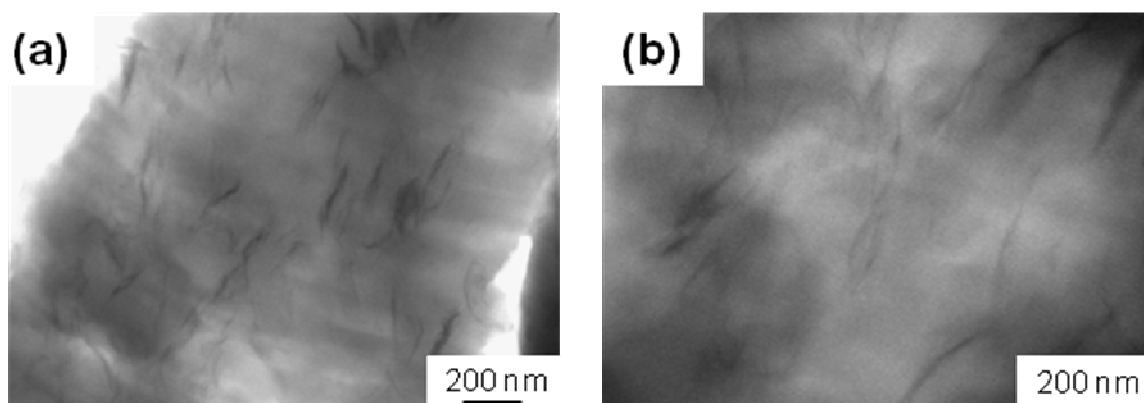


Figura 4.42 Micrografias obtidas por MET da composição N14 - (LLDPE + LLDPE-g-MA + OMMT) + HDPE + HDPE-g-MA: (a) 53.000x e (b) 88.000x.

Nesses nanocompósitos pode-se observar o efeito combinado da adição de mistura de agentes compatibilizantes, com melhora no processo de intercalação (LLDPE-g-MA) e na dispersão (HDPE-g-MA) das nanoargilas na matriz. Para compreender o efeito da compatibilização nas propriedades térmicas, mecânicas e de transporte e correlacionar com o tipo de processamento foram escolhidas as sequências de mistura N14 e N19.

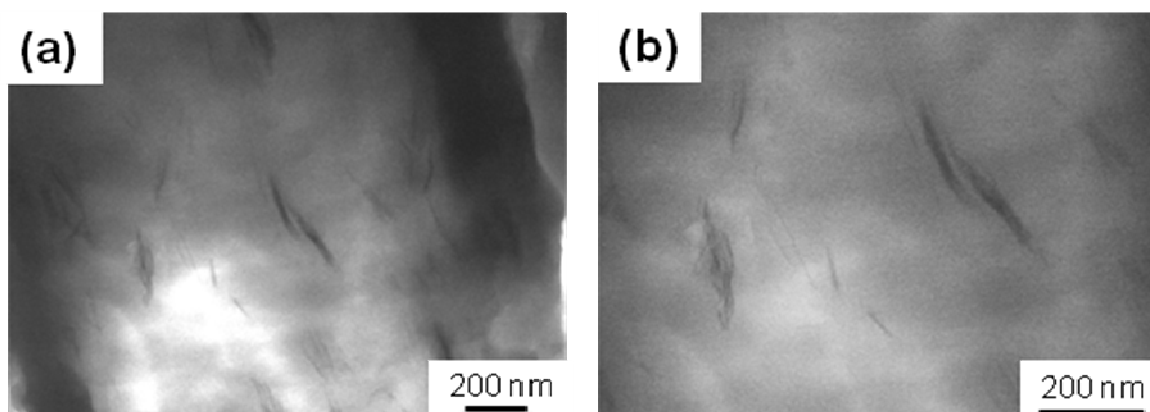


Figura 4.43 Micrografias obtidas por MET da composição N19 - (*HDPE-g-MA* + *LLDPE-g-MA* + *OMMT*) + HDPE + LLDPE: (a) 53.000x e (b) 88.000x.

O estudo da sequência de misturas para verificar a formação da estrutura dos nanocompósitos permitiu compreender a função de cada aditivo na mistura, mostrando que o agente compatibilizante atua não somente aumentando a polaridade do sistema, mas influencia de forma bastante direta no processo de intercalação e/ou dispersão da argila organofílica na matriz polimérica. A escolha de composições com diferentes sistemas compatibilizantes e diferentes sequências de mistura permitirão uma visão mais abrangente da atuação desses sistemas compatibilizantes nas propriedades finais de nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE.

#### **4.5 Avaliação Estrutural dos Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com Diferentes Teores de OMMT**

As composições escolhidas de acordo com as sequências de mistura e com os diferentes sistemas compatibilizantes (*HDPE-g-MA*, *LLDPE-g-MA* e *HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA*) foram preparadas com três teores de OMMT (2,5; 5,0 e 7,5 % em massa) e avaliadas quanto a suas propriedades térmicas, mecânicas e de transporte.

A caracterização estrutural dos nanocompósitos com diferentes teores de OMMT e sistemas compatibilizantes foi realizada através de ensaios de

difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

#### *Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE sem Agente Compatibilizante*

A Figura 4.44 apresenta os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante com diferentes teores de nanoargila.

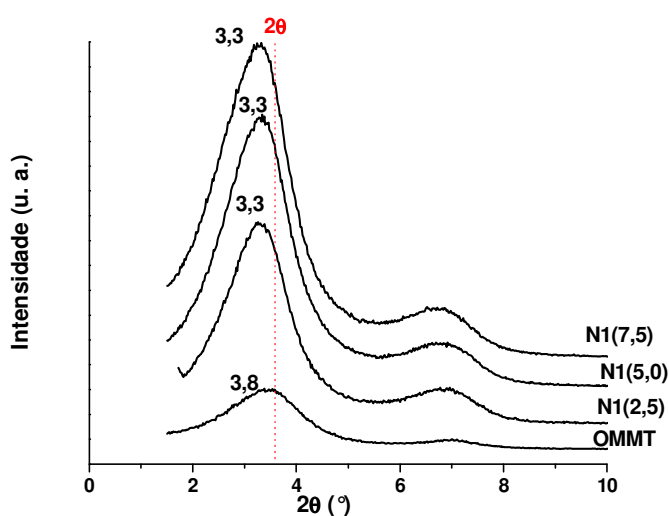


Figura 4.44 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante com diferentes teores de nanoargila.

Observou-se um pequeno deslocamento do pico de difração para ângulos menores do plano cristalográfico (0 0 1), indicando um pequeno aumento no espaçamento basal ( $2\theta=3,8^\circ$  corresponde a um espaçamento basal de 2,32nm, enquanto que  $2\theta=3,3^\circ$  corresponde a um espaçamento basal de 2,68nm), sugerindo que uma expressiva fração de tactóides permanece integra no sistema. Observa-se também uma reflexão secundária para  $2\theta=7,4^\circ$  que corresponde ao plano cristalográfico (0 0 2), que permanece nos nanocompósitos porém desloca-se para ângulos menores. As micrografias dos nanocompósitos são apresentadas na Figura 4.45.

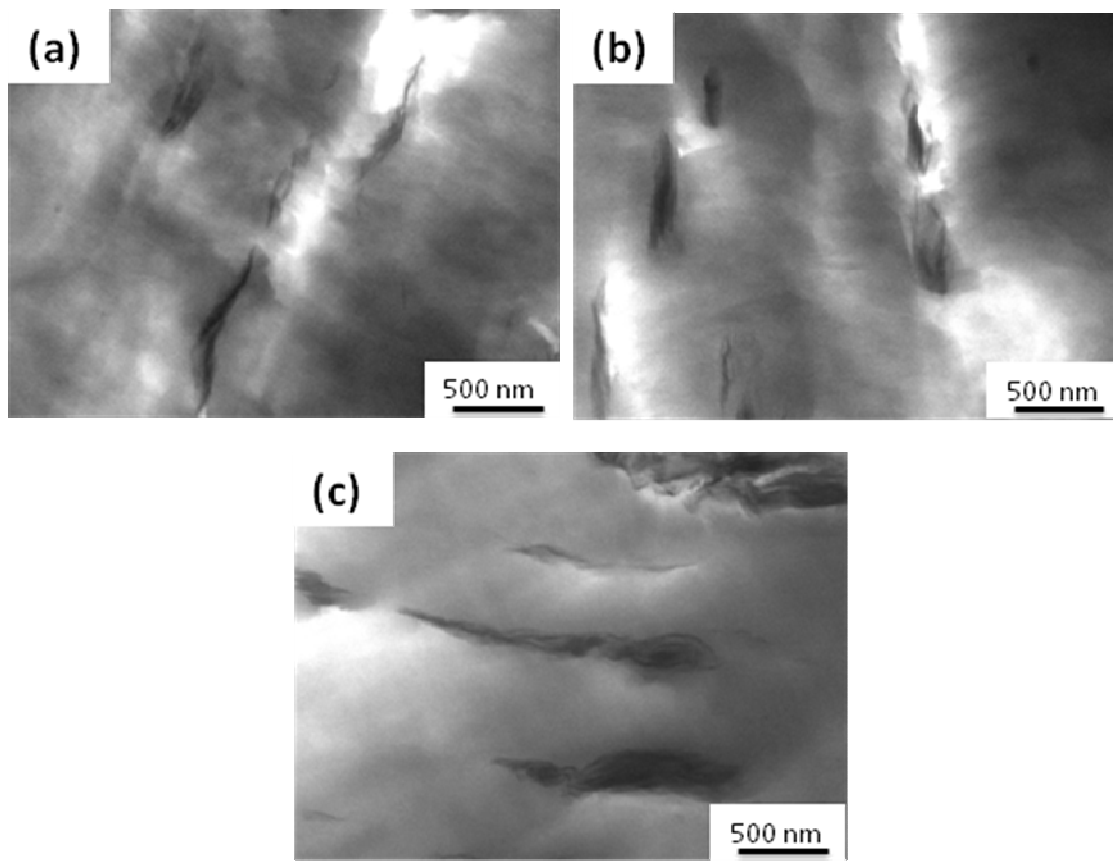


Figura 4.45 Micrografias obtidas por MET: (a) N1(2,5), (b) N1(5,0) e (c) N1(7,5).  
Aumento de 31.000x.

A estrutura dos nanocompósitos é composta basicamente por tactóides de nanoargila. A baixa interação entre os componentes (matriz e carga) não possibilitou a quebra desses tactóides durante o processamento, porém estão bem dispersos nos sistemas. Quanto maiores foram os teores da carga inorgânica utilizados, mais visíveis eram os aglomerados na matriz polimérica.

#### *Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA*

A Figura 4.46 apresenta os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências (N7 e N17) e com diferentes teores de nanoargila. A Tabela 4.11 mostra os valores das distâncias entre as camadas de argila para os sistemas estudados, calculados através da Lei de Bragg.

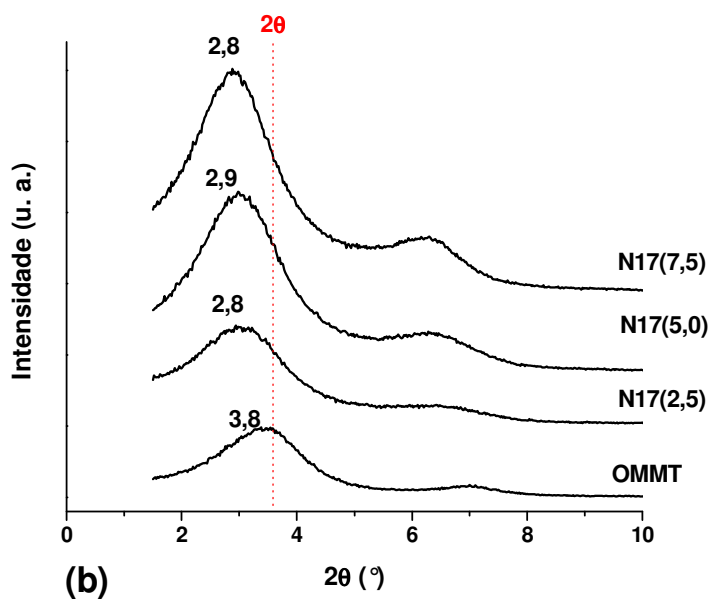
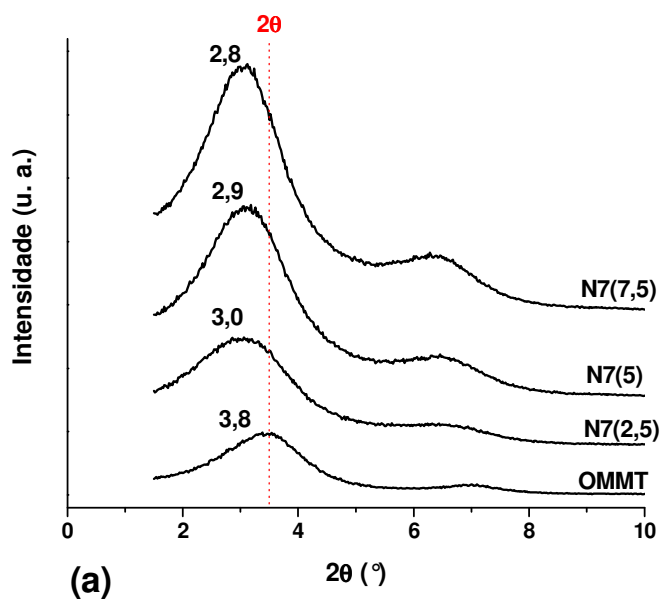


Figura 4.46 Difratoogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e diferentes teores de nanoargila: (a) N7 e (b) N17.

Observou-se aumento no espaçamento basal da nanoargila com a adição do agente compatibilizante, sugerindo a ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato para todos os teores de nanoargila estudados.

Tabela 4.11 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA.

.Composições	$d_{001}$ (nm)	.Composições	$d_{001}$ (nm)
OMMT	2,32	---	---
N7(2,5)	2,96	N17(2,5)	3,17
N7(5,0)	3,04	N17(5,0)	3,04
N7(7,5)	3,17	N17(7,5)	3,17

As Figuras 4.47 e 4.48 apresentam as micrografias dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA com diferentes teores de nanoargila.

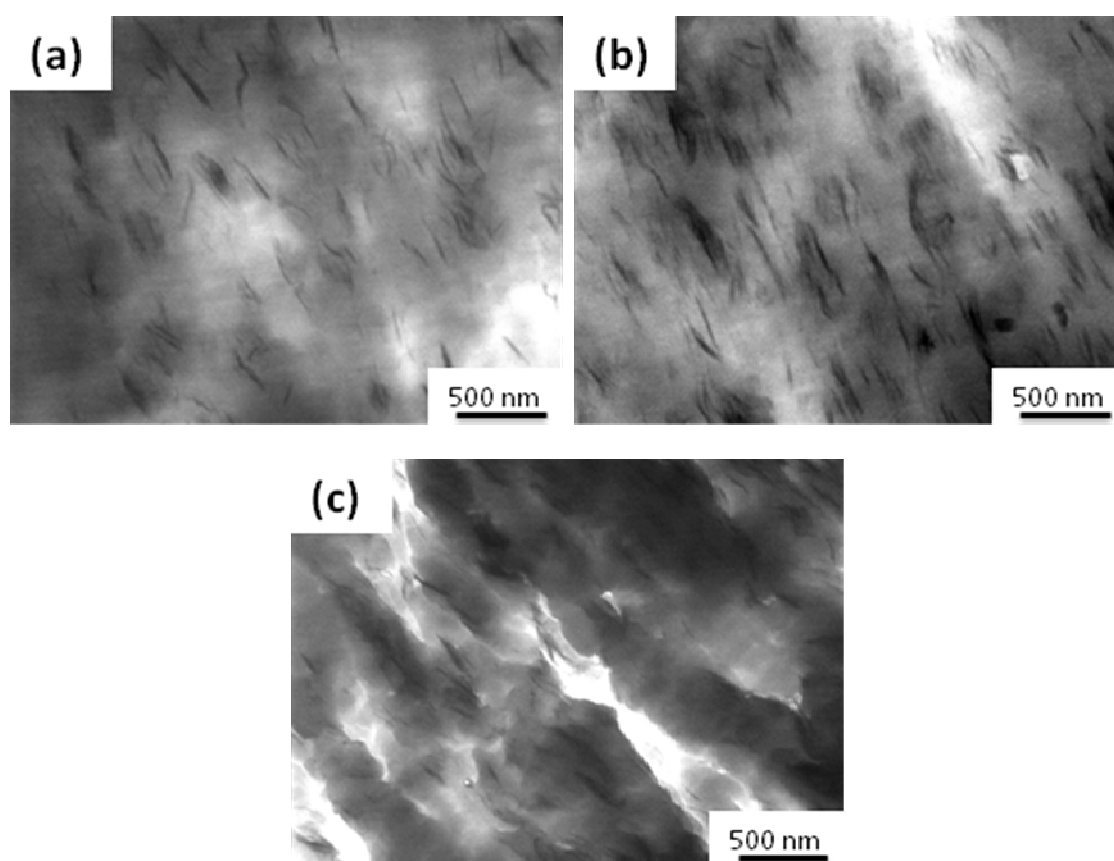


Figura 4.47 Micrografias obtidas por MET: (a) N7(2,5), (b) N7(5,0) e (c) N7(7,5). Aumento de 31.000x.



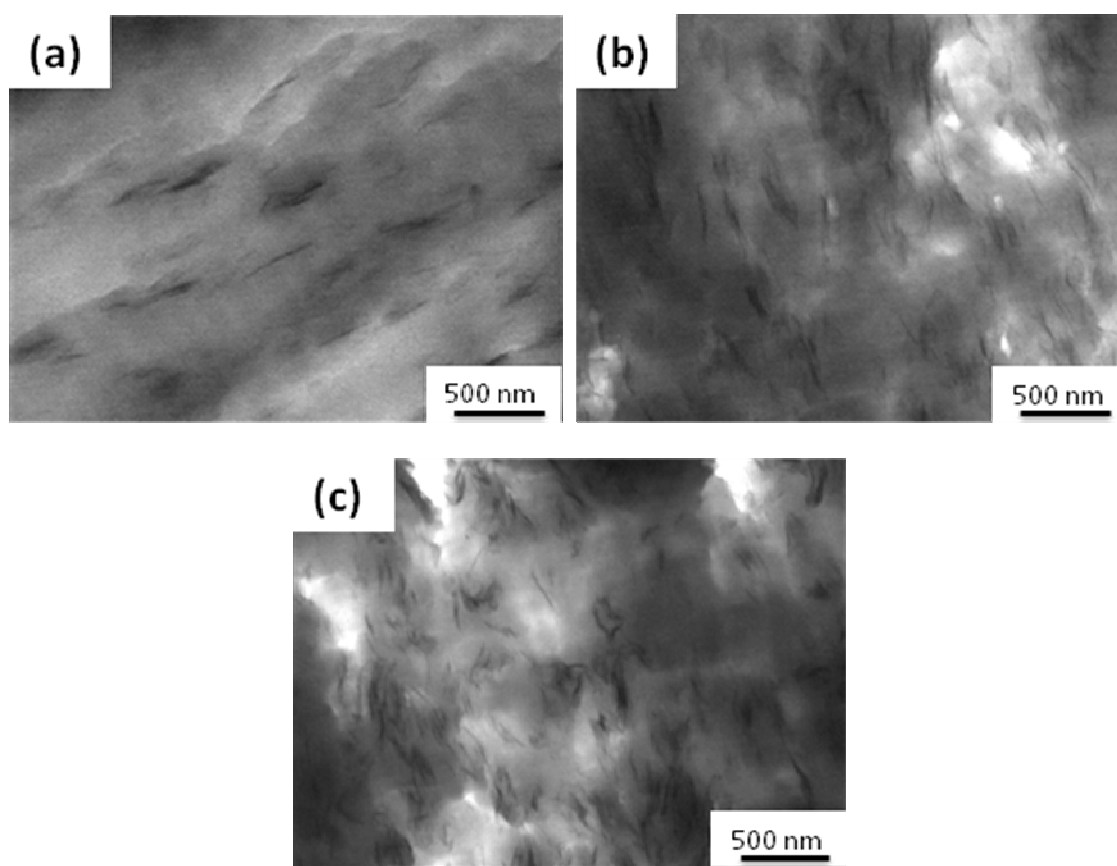


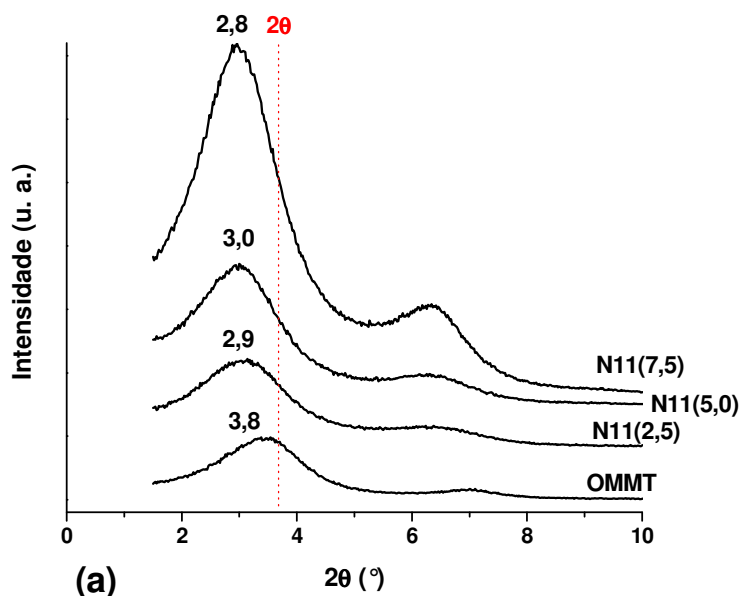
Figura 4.48 Micrografias obtidas por MET: (a) N17(2,5), (b) N17(5,0) e (c) N17(7,5). Aumento de 31.000x.

Analisando as micrografias pode-se observar que a adição do HDPE-g-MA, com alta viscosidade, e o maior cisalhamento imposto no processo de extrusão (frente ao processamento em reômetro de torque) facilitou o processo de quebra e redução dos tamanhos de tactóides de argila organofílica e, conseqüentemente, no processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de silicato e na dispersão do argilomineral na matriz polimérica. A morfologia dos nanocompósitos é composta basicamente por lamelas intercaladas, porém nota-se ainda a presença de algumas lamelas esfoliadas de argila organofílica e também a presença de pequenos tactóides com tamanho bastante reduzido em comparação com as morfologias observadas para os nanocompósitos sem agente compatibilizante (Figura 4.45). Observaram-se ainda regiões com aglomerados de argila e presença de tactóides mais pronunciados nas condições com 7,5% de OMMT.

Esperava-se que a sequência de mistura N17 fosse mais eficiente para a obtenção de um maior grau de intercalação e/ou esfoliação no nanocompósito, uma vez que a mistura prévia do HDPE-g-MA com a nanoargila foi feita a um nível de cisalhamento superior, dado que o homogeneizador Drais opera em torno de 3000 rpm enquanto o processo de extrusão utilizou a rotação da rosca de 120 rpm, porém, através das morfologias pode-se notar que a mistura N7 aparenta uma melhor dispersão da argila organofílica na matriz. Tal fato pode ser devido ao processamento da primeira etapa de mistura das composições N7 envolver a preparação de um nanocompósito compatibilizado de HDPE sem adição de LLDPE, com alta viscosidade do fundido e que pode ter facilitado a quebra dos tactóides e a dispersão da argila.

#### *Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA*

A Figura 4.49 apresenta os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências (N11 e N18), os valores das distâncias entre as camadas de argila para os sistemas estudados são mostrados na Tabela 4.12.



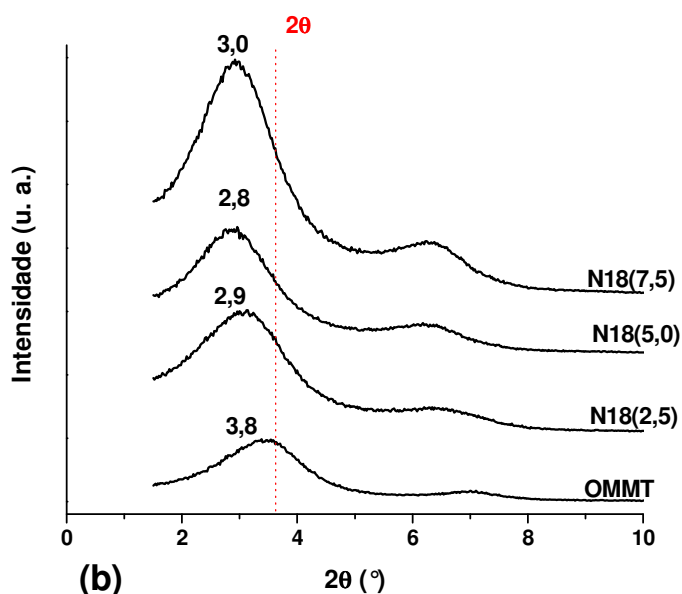


Figura 4.49 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e diferentes teores de nanoargila: (a) N11 e (b) N18.

Tabela 4.12 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com LLDPE-g-MA.

.Composições	$d_{001}$ (nm)	.Composições	$d_{001}$ (nm)
OMMT	2,32	---	---
N11(2,5)	3,04	N18(2,5)	3,04
N11(5,0)	2,96	N18(5,0)	3,17
N11(7,5)	3,17	N18(7,5)	2,96

Analisando-se os difratogramas, nota-se que utilização de LLDPE-g-MA como agente compatibilizante deslocou o pico de difração para ângulos menores, sugerindo aumento do espaçamento basal e a ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato para todos os teores de nanoargila estudados. As morfologias desses nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica são apresentadas nas Figuras 4.50 e 4.51.

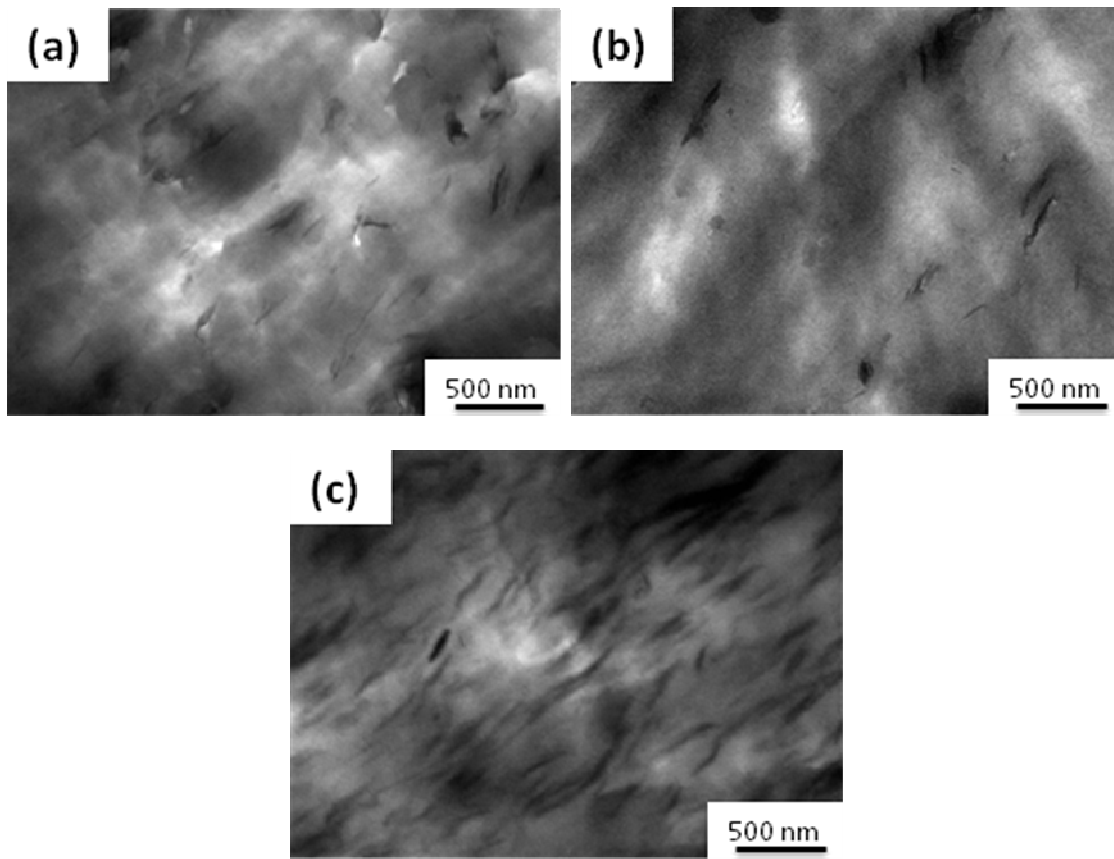


Figura 4.50 Micrografias obtidas por MET: (a) N11(2,5), (b) N11(5,0) e (c) N11(7,5). Aumento de 31.000x.

Analisando as micrografias nota-se a presença de estrutura intercalada nos nanocompósitos, além da presença de algumas lamelas individuais e de pequenos tactóides de nanoargila dispersos na matriz polimérica.

A mistura prévia dos componentes de menor viscosidade, LLDPE e LLDPE-g-MA, com a nanoargila (primeira etapa de mistura das composições N11) facilitou a difusão das macromoléculas nos espaços interlamelares do silicato. Por outro lado, quando se prepara o concentrado LLDPE-g-MA/OMMT além da afinidade entre os componentes com menor viscosidade, que facilita o processo de intercalação, deve-se considerar a formação de uma pequena quantidade de reticulação formada durante o processamento decorrente do elevado aquecimento viscoso, que auxiliará na quebra dos tamanhos de tactóides, devido ao aumento local da massa molar e, dessa forma, na dispersão dessas lamelas.

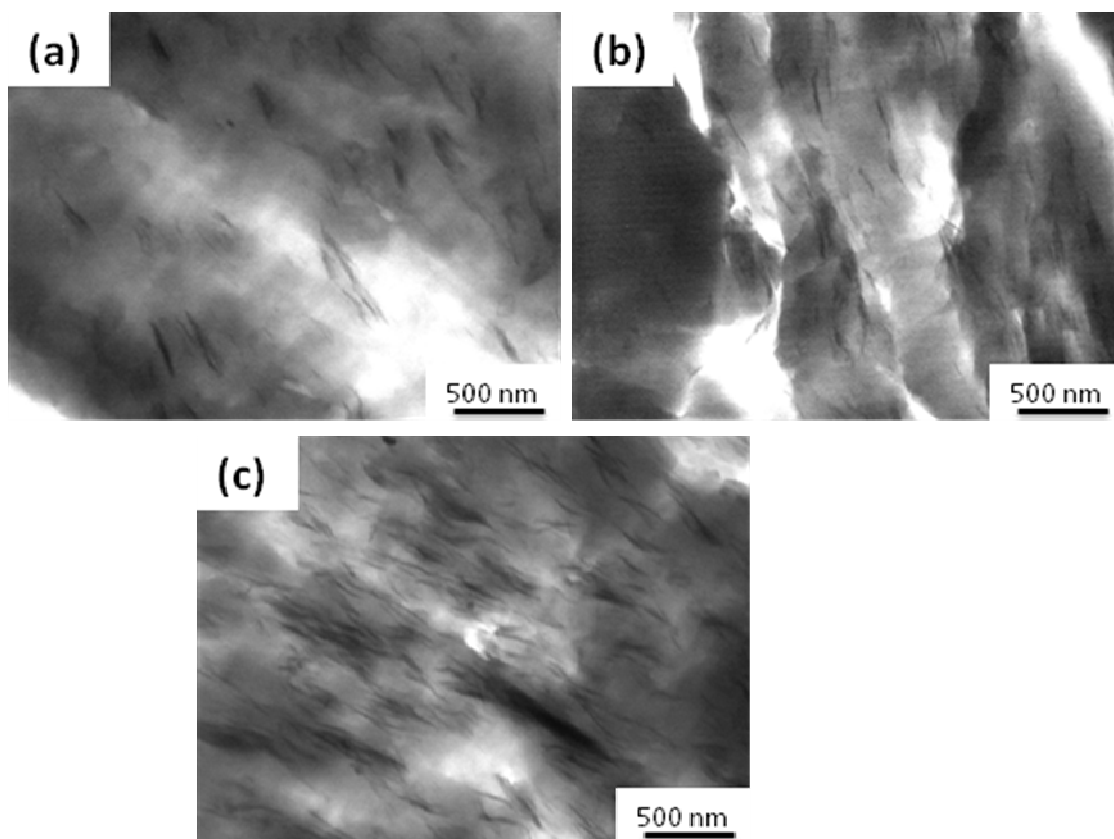


Figura 4.51 Micrografias obtidas por MET: (a) N18(2,5), (b) N18(5,0) e (c) N18(7,5). Aumento de 31.000x.

#### *Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA*

Os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências de mistura são apresentados na Figura 4.52 e os valores dos espaçamentos basais das amostras estão na Tabela 4.13.

Todos os nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica e diferentes sequências de mistura preparados com a mistura dos agentes compatibilizantes apresentaram aumento no espaçamento basal comparado com os nanocompósitos preparados sem a adição de agente compatibilizante.

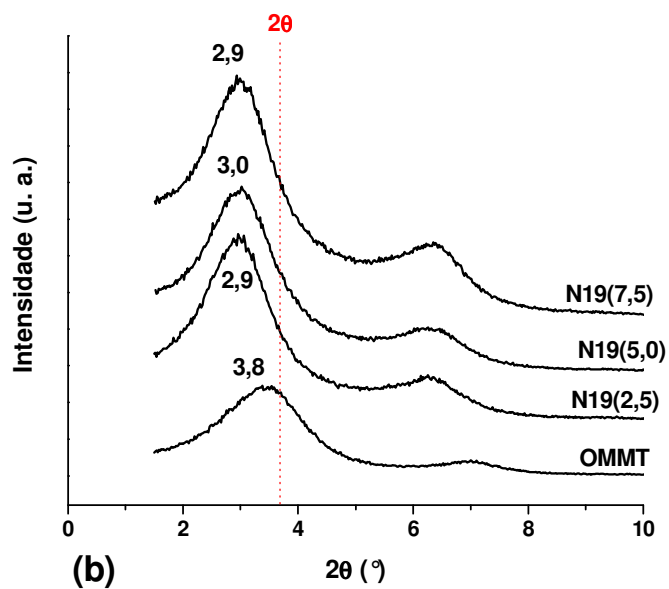
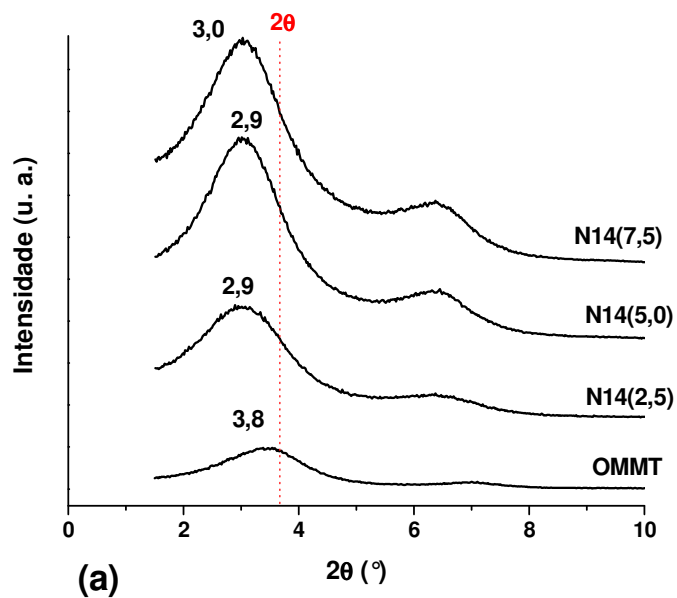


Figura 4.52 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA e diferentes teores de nanoargila: (a) N14 e (b) N19.

Tabela 4.13 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

.Composições	$d_{001}$ (nm)	.Composições	$d_{001}$ (nm)
OMMT	2,32	---	---
N14(2,5)	2,96	N19(2,5)	3,04
N14(5,0)	3,04	N19(5,0)	2,96
N14(7,5)	3,04	N19(7,5)	3,04

As morfologias dos nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica são apresentadas nas Figuras 4.53 e 4.54.

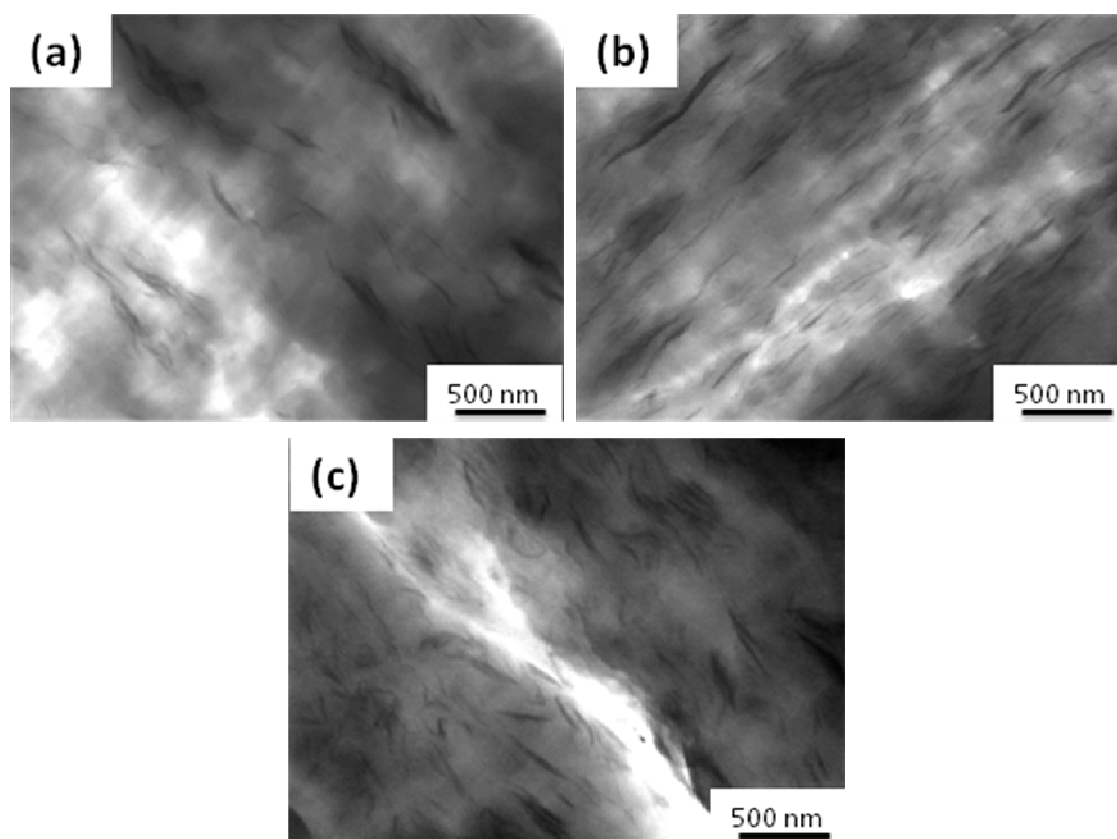


Figura 4.53 Micrografias obtidas por MET: (a) N14(2,5), (b) N14(5,0) e (c) N14(7,5). Aumento de 31.000x.

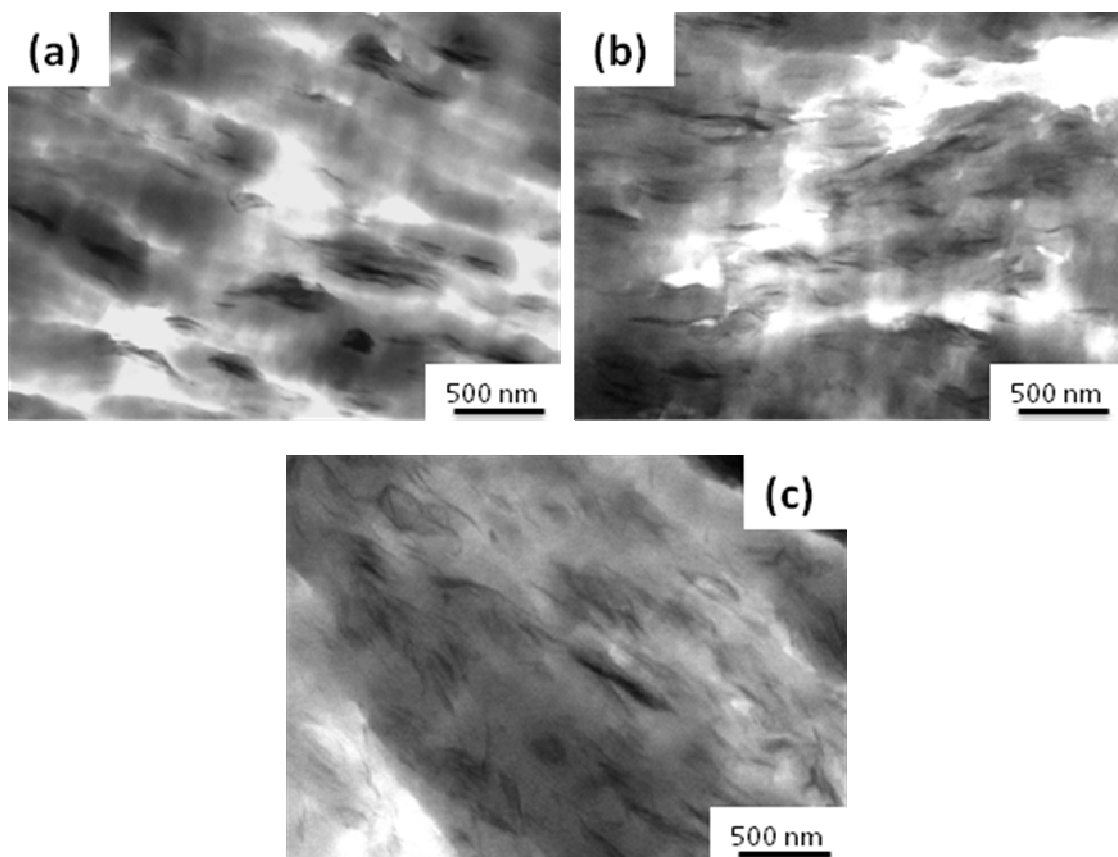


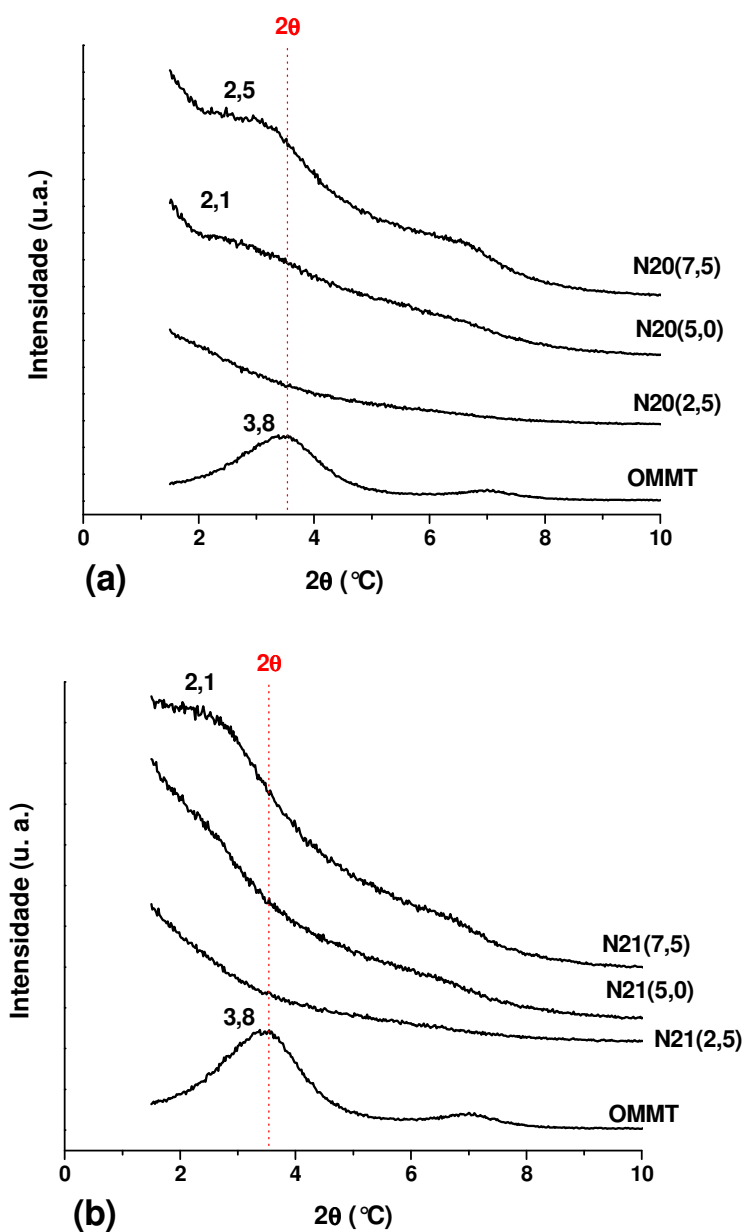
Figura 4.54 Micrografias obtidas por MET: (a) N19(2,5), (b) N19(5,0) e (c) N19(7,5). Aumento de 31.000x.

De maneira geral, os nanocompósitos com sistema de compatibilização baseado na mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA apresentaram maior grau de intercalação e maior dispersão das lamelas entre os sistemas estudados. Nas micrografias das composições N14 pode-se observar predominância da estrutura intercalada e uma grande quantidade de lamelas individuais, principalmente para as composições com maior teor de argilomineral, possivelmente devido ao sinergismo entre os agentes compatibilizantes, com o HDPE-g-MA, com maior viscosidade, auxiliando na quebra dos tactóides e na dispersão das lamelas e com o LLDPE-g-MA, com menor viscosidade, facilitando o processo de intercalação.



*Nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA*

A Figura 4.55 apresenta os resultados das análises por WAXD da nanoargila e dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT, os valores das distâncias entre as camadas de argila para os sistemas estudados são mostrados na Tabela 4.14.



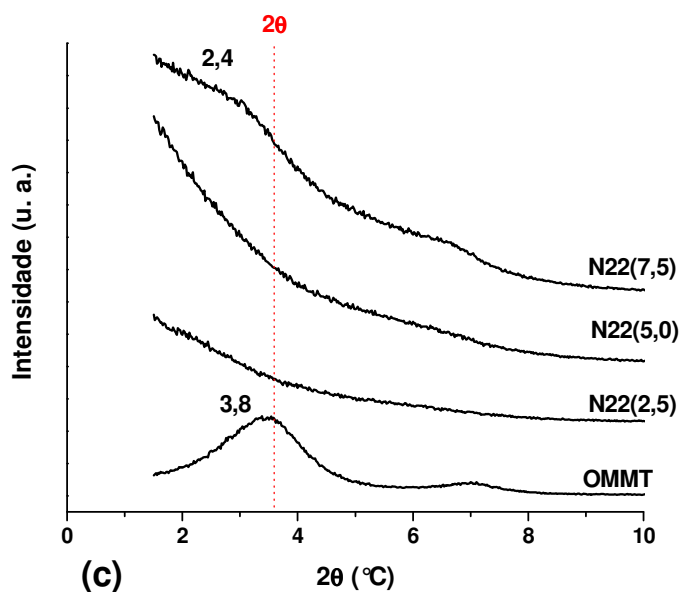


Figura 4.55 Difractogramas de raios-X da nanoargila e dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT: (a) N20, (b) N21 e (c) N22.

Sabe-se que a ocorrência de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato pode ser observada através do deslocamento do pico de difração característico da argila para ângulos menores, por outro lado, a esfoliação é caracterizada pela perda de regularidade estrutural da argila, com suas lamelas individuais distribuídas aleatoriamente pela matriz polimérica. Neste caso, a ausência do pico de difração característico da argila seria um indicativo da presença de uma estrutura esfoliada. Para baixos teores de argilomineral (2,5% em massa) não foram observados os picos de difração para as matrizes HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA, sendo este um indicativo da formação da estrutura esfoliada nos nanocompósitos.

A obtenção de um nanocompósito com morfologia esfoliada só foi possível devido a presença de grande quantidade de anidrido maleico nas composições, uma vez que apresentaram maior afinidade com a superfície das lamelas modificadas de silicato. Tal fato se torna claro quando se observa o comportamento dos nanocompósitos com maior teor de argila (7,5% em massa) onde é possível observar a presença do pico de difração presente nos

sistemas, porém com aumento bastante significativo no espaçamento basal, indicando a presença de estrutura intercalada, ou seja, nessas composições há uma menor quantidade de anidrido maleico para interagir com o modificador orgânico do silicato lamelar.

Tabela 4.14 Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT.

<b>.Composições</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>	<b>.Composições</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>
OMMT	2,32	---	---
N20(2,5)	---	N22(2,5)	---
N20(5,0)	4,20	N22(5,0)	---
N20(7,5)	3,53	N22(7,5)	3,68
N21(2,5)	---	---	---
N21(5,0)	---	---	---
N21(7,5)	4,20	---	---

Além da quantidade de anidrido maleico, a viscosidade do sistema também influenciou no processo de intercalação e/ou esfoliação das lamelas de argila. Para o nanocompósito cuja matriz foi o HDPE-g-MA, com maior viscosidade, só foi possível observar a formação de estrutura esfoliada para teores mais baixos de argilomineral. A alta viscosidade auxilia na transferência de tensões entre matriz e carga e auxilia na quebra dos tactóides, por outro lado, o HDPE-g-MA com alta viscosidade possui grande massa molar e tamanho de cadeia que pode dificultar a difusão entre as lamelas do argilomineral. Já quando a matriz foi o LLDPE-g-MA, com menor viscosidade, foi possível observar a formação de estrutura predominantemente esfoliada para teores até 5% de argila organofílica, possivelmente devido a menor massa molar e tamanho de cadeia o que facilitou a difusão das cadeias poliméricas para o interior das lamelas. O mesmo ocorreu quando se preparou o

nanocompósito com matriz de blenda HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA (50/50% em massa), pois o LLDPE-g-MA auxiliou na diminuição global da viscosidade da blenda, facilitando assim o processo de esfoliação. A Figura 4.56 apresenta

A Figura 4.56 apresenta a morfologia do nanocompósito N20(2,5).

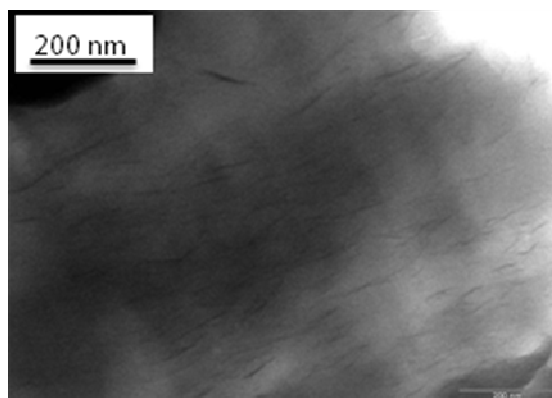


Figura 4.56 Micrografia obtidas por MET do nanocompósito N20(2,5). Aumento de 66.000x.

Pode-se notar que as lamelas da argila encontram-se bem dispersas e distribuídas na matriz poliolefínica e que apresentam um elevado nível de orientação, devido ao fluxo cisalhante presente no interior da extrusora durante o processo de obtenção dos nanocompósitos. A adição de menores quantidades de argila organofílica favorece o processo de esfoliação, denotando a presença de fortes interações entre o surfactante desta argila e as moléculas do anidrido maleico presentes na matriz.

## **4.6 Caracterização Térmica dos Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com Diferentes Teores de OMMT**

### **4.6.1 Análise Termogravimétrica**

Através da análise termogravimétrica foi possível obter informações sobre a temperatura de início de decomposição térmica irreversível e do teor de resíduo inorgânico das composições estudadas, esses dados serão utilizados

para o cálculo do grau de cristalinidade dos nanocompósitos e principalmente nos modelos das propriedades de transporte.

A Figura 4.57 apresenta as curvas termogravimétricas do HDPE, LLDPE e da blenda HDPE/LLDPE (75/25%).

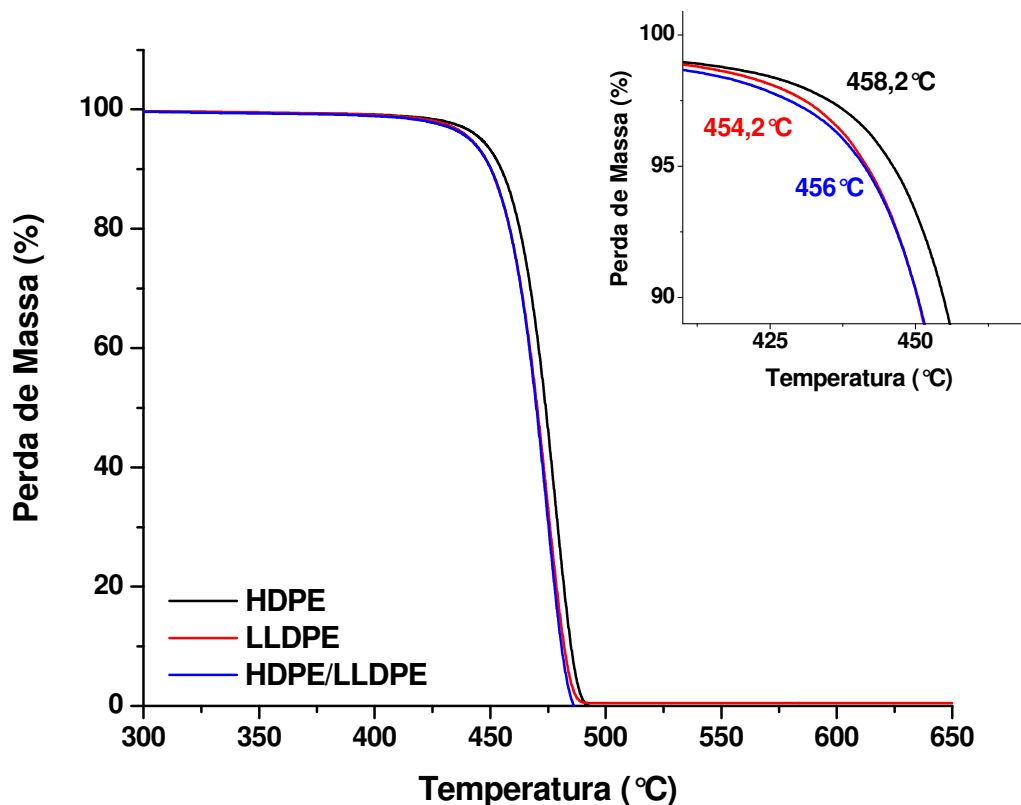


Figura 4.57 Curvas de TGA do HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE (75/25%).

Os valores da temperatura de início de decomposição térmica irreversível são apresentados na Tabela 4.15. HDPE possui maior resistência ao início de decomposição e a blenda HDPE/LLDPE possui temperatura intermediária entre os componentes.

Tabela 4.15 Temperatura de início de decomposição térmica e % de resíduo dos materiais puros e dos nanocompósitos sem compatibilizante.

Amostra	T <sub>início decomposição</sub> (°C)	Resíduo (%)
HDPE	458,2	---
LLDPE	454,2	---
HDPE/LLDPE	456,0	---
N1(2,5)	449,7	2,5
N1(5,0)	456,8	5,2
N1(7,5)	449,8	7,0

A Figura 4.58 apresenta as curvas de TGA para os nanocompósitos sem adição de sistema compatibilizante. A adição de argilomineral pouco influenciou na temperatura de início de decomposição possivelmente devido a quantidade de aglomerados de tactóides de argila presente nos sistemas.

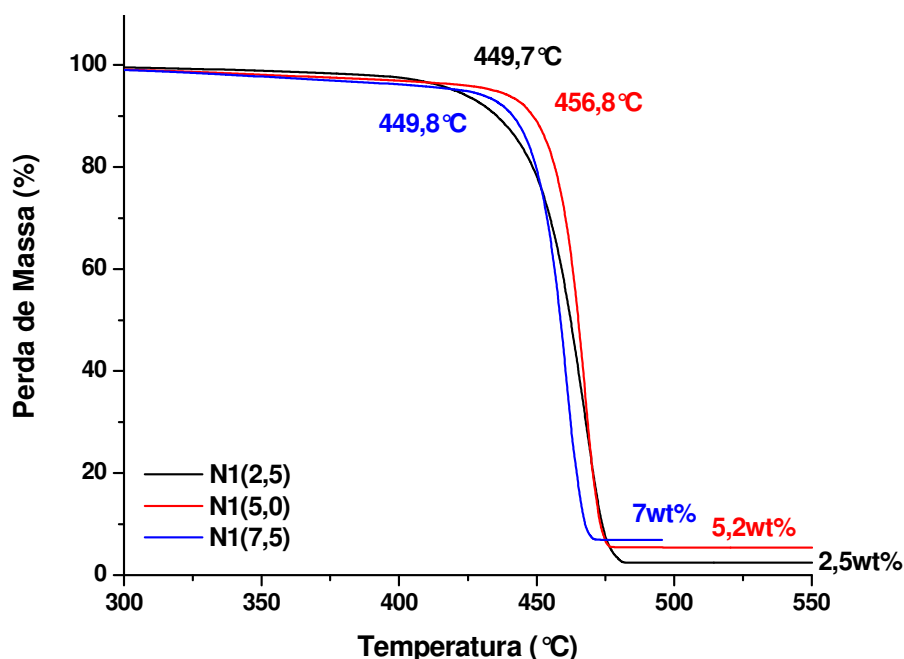


Figura 4.58 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem adição de agente compatibilizante.

A Figura 4.59 mostra as curvas de TGA para os nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA. Os valores da temperatura de início de

decomposição e o teor de material inorgânico presente estão mostrados na Tabela 4.16.

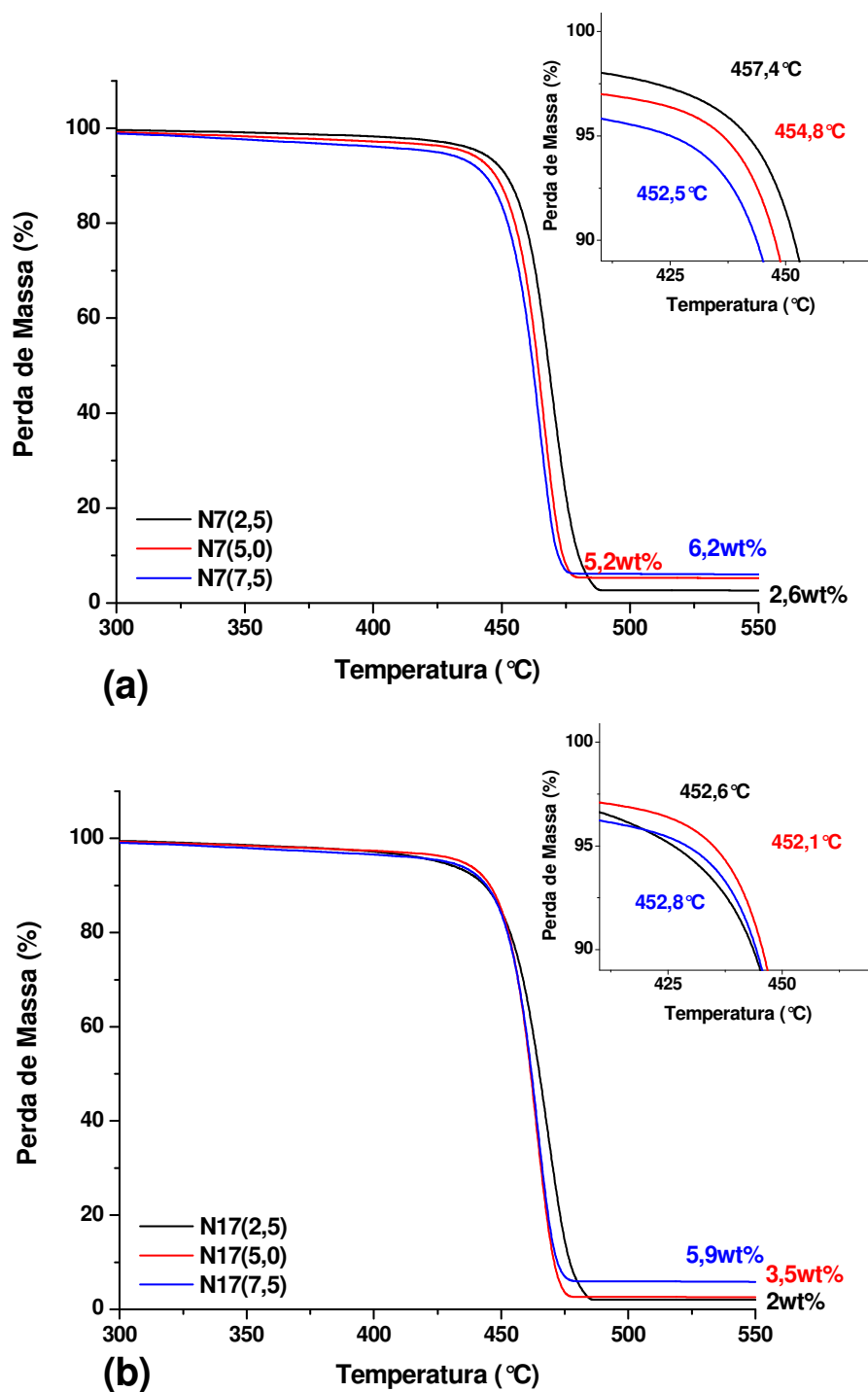


Figura 4.59 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizadas com HDPE-g-MA: (a) N7 e (b) N17.

Tabela 4.16 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos com HDPE-g-MA.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>início decomposição</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>N7(2,5)</b>	457,4	2,6
<b>N7(5,0)</b>	454,8	5,2
<b>N7(7,5)</b>	452,5	6,2
<b>N17(2,5)</b>	452,6	2,0
<b>N17(5,0)</b>	452,1	3,5
<b>N17(7,5)</b>	452,8	5,9

Pode-se notar que a adição do agente compatibilizante, modificando a morfologia das composições, auxiliou para o aumento da temperatura de início de decomposição térmica em comparação aos nanocompósitos sem a adição de agentes compatibilizantes. Para as composições compatibilizadas observou-se que quanto maior era o teor de argilomineral empregado, menor era a temperatura de início de decomposição do material tal fato está relacionado com a relação agente compatibilizante/nanoargila utilizada que seguia a proporção de 2:1, quanto maior foi o teor de nanoargila utilizada, também maior era o teor de agente compatibilizante no sistema e é sabido que o anidrido maleico é decomposto em temperaturas inferiores ao material polimérico original.

A mudança na temperatura de decomposição dos nanocompósitos pode ser atribuída a uma diminuição da permeabilidade ao oxigênio e da permeabilidade/difusividade de produtos voláteis que causam degradação, devido à boa dispersão e distribuição das lamelas de argila na matriz polimérica. A estabilidade térmica dos nanocompósitos melhora sistematicamente até 5% de adição de nanoargila [119]. No que concerne ao teor de material inorgânico presente nos nanocompósitos pode-se observar que a sequência de mistura N17, em que se preparou o concentrado HDPE-g-MA/OMMT utilizando o homogeneizador, obtiveram quantidade um pouco inferior ao desejado, tal fato está relacionado às maiores perdas de argila



decorrente do próprio sistema de mistura, afetando o percentual real de nanoargila nas composições.

A Figura 4.60 apresenta as curvas de TGA para os nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA.

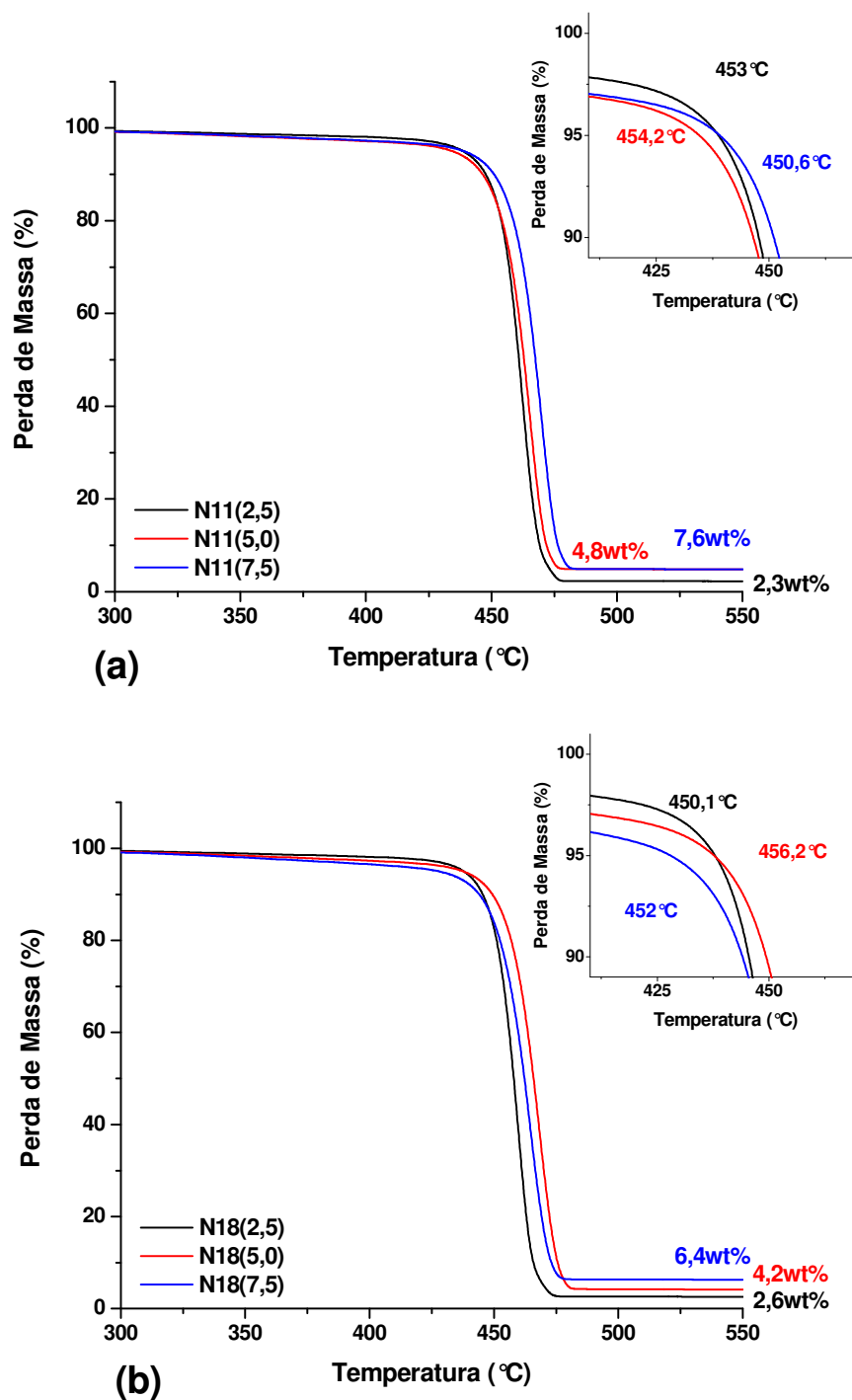


Figura 4.60 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizadas com LLDPE-g-MA: (a) N11 e (b) N18.

Utilizando esse sistema compatibilizante também foi possível observar aumento na temperatura de início de decomposição quando comparado aos nanocompósitos sem agente compatibilizante, porém os resultados obtidos são um pouco inferiores aos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA.

Analisando e comparando os resultados para as diferentes sequências de mistura observa-se que as composições N11 apresentam maior resistência ao início de decomposição térmica o que pode ser atribuído a melhor dispersão do argilomineral nesses nanocompósitos. Por outro lado, para maiores teores de nanoargila ocorre uma diminuição desta temperatura que está relacionado ao estado de dispersão e a presença de pequenos aglomerados de tactóides de argila organofílica na matriz polimérica. A etapa de preparação do concentrado LLDPE-g-MA/OMMT em homogeneizador também ocasionou perda de argilomineral nas composições N18 comparativamente as composições N11.

A Tabela 4.17 apresenta os resultados de temperatura de início de decomposição e o teor de resíduo dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA.

Tabela 4.17 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos com LLDPE-g-MA.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>início decomposição</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>N11(2,5)</b>	453,0	2,3
<b>N11(5,0)</b>	454,2	4,8
<b>N11(7,5)</b>	450,6	7,6
<b>N18(2,5)</b>	450,1	2,6
<b>N18(5,0)</b>	456,2	4,2
<b>N18(7,5)</b>	452,0	6,4

A Figura 4.61 mostra as curvas de TGA para os nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA com diferentes teores de argila organofílica e preparados por diferentes sequências de

mistura. Os valores da temperatura de início de decomposição térmica irreversível são apresentados na Tabela 4.18.

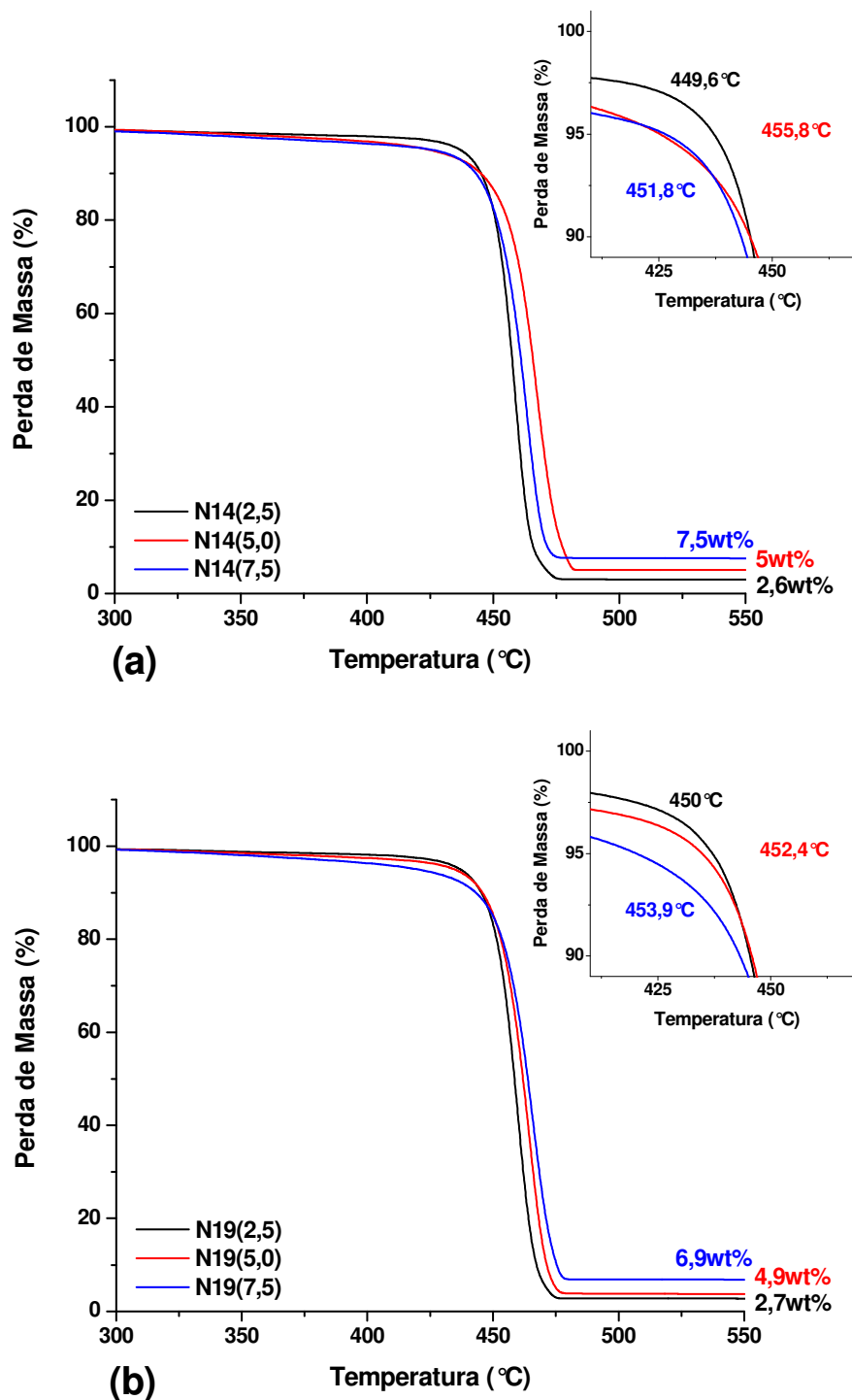


Figura 4.61 Curvas de TGA dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizadas com mistura de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA: (a) N14 e (b) N19.

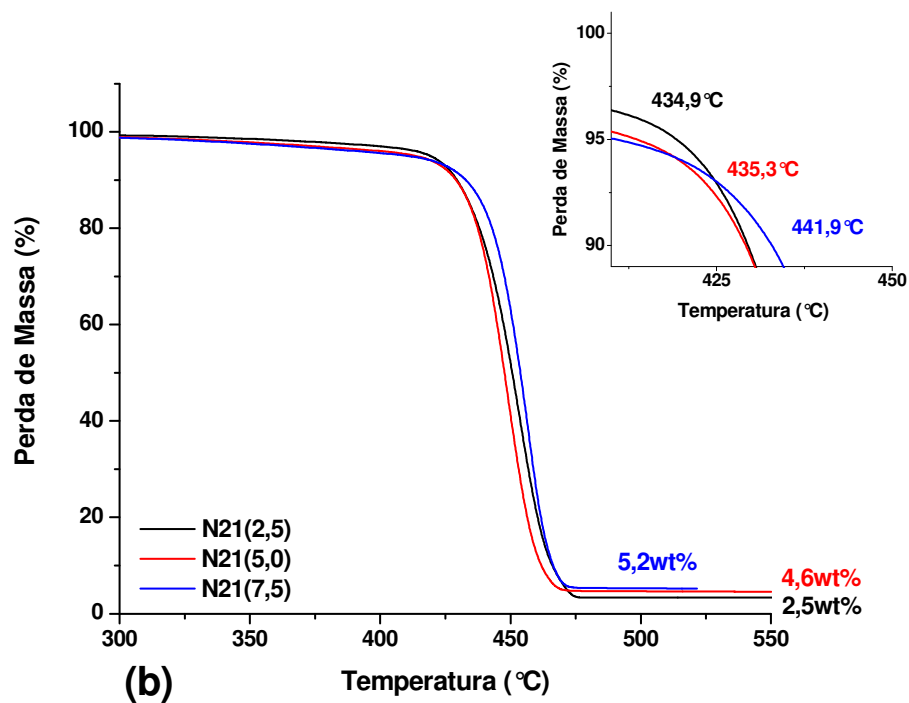
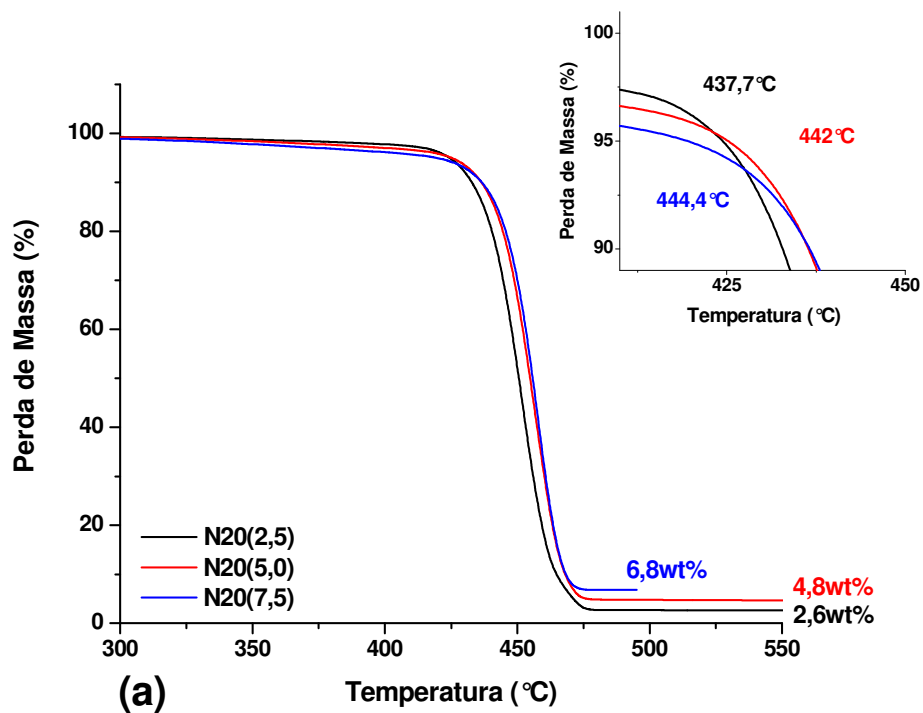
Pode-se notar que, como nas demais composições estudadas, o aumento no teor de argilomineral no sistema diminui a temperatura de início de decomposição, possivelmente devido a presença de pequenos tactóides que formam a estrutura desses nanocompósitos.

Tabela 4.18 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>início decomposição</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>N14(2,5)</b>	449,6	2,6
<b>N14(5,0)</b>	455,8	5,0
<b>N14(7,5)</b>	451,8	7,5
<b>N19(2,5)</b>	450,0	2,7
<b>N19(5,0)</b>	452,4	4,9
<b>N19(7,5)</b>	453,9	6,9

A Figura 4.62 mostra as curvas de TGA para os nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de argila organofílica. Nestes nanocompósitos, mesmo possuindo estrutura esfoliada com boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica, pode-se observar que possuem temperatura de início de decomposição inferior aos materiais puros, isso era esperado uma vez que o anidrido maleico decompõe em temperatura inferior as poliolefinas. Os valores da temperatura de início de decomposição térmica irreversível e a porcentagem de resíduo são mostrados na Tabela 4.19.

No caso, quanto maior a quantidade de argila organofílica no sistema, menor a quantidade de anidrido maleico e maior a resistência ao início de decomposição térmica.



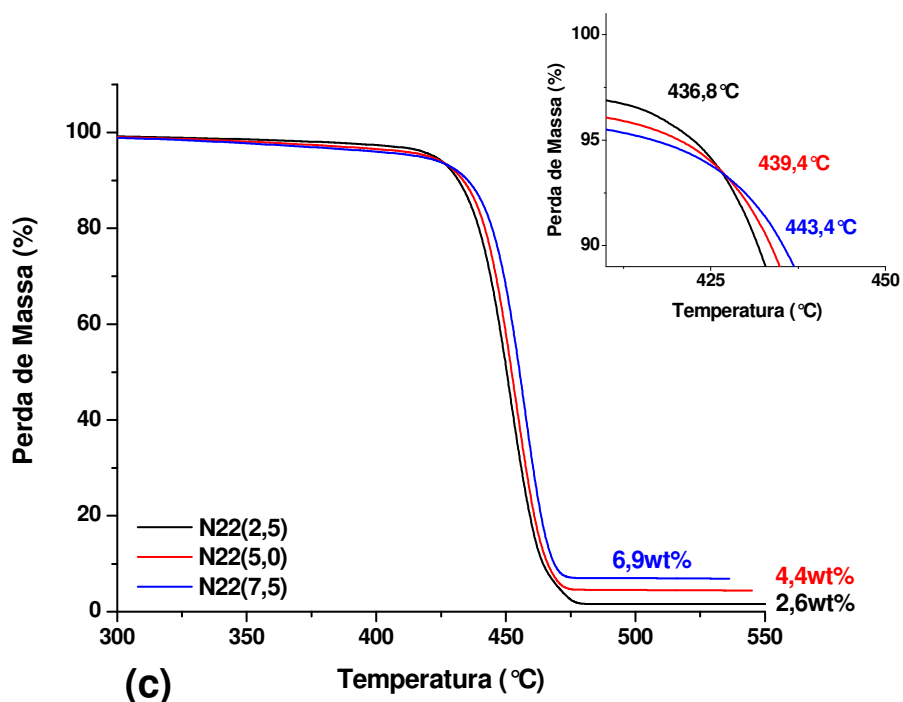


Figura 4.62 Curvas de TGA dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT: (a) N20, (b) N21 e (c) N22.

Tabela 4.19 Temperatura de início de decomposição térmica irreversível e % de resíduo dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com OMMT.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>início decomposição</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>N20(2,5)</b>	437,7	2,6
<b>N20(5,0)</b>	442,0	4,8
<b>N20(7,5)</b>	444,4	6,8
<b>N21(2,5)</b>	434,9	2,5
<b>N21(5,0)</b>	435,3	4,6
<b>N21(7,5)</b>	441,9	5,2
<b>N22(2,5)</b>	436,8	2,6
<b>N22(5,0)</b>	439,4	4,4
<b>N22(7,5)</b>	443,4	6,9

#### 4.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 4.63 apresenta os termogramas de DSC do HDPE, do LLDPE e da blenda (75/25%). A influência da adição de argila organofílica no comportamento térmico é mostrada na Figura 4.64.

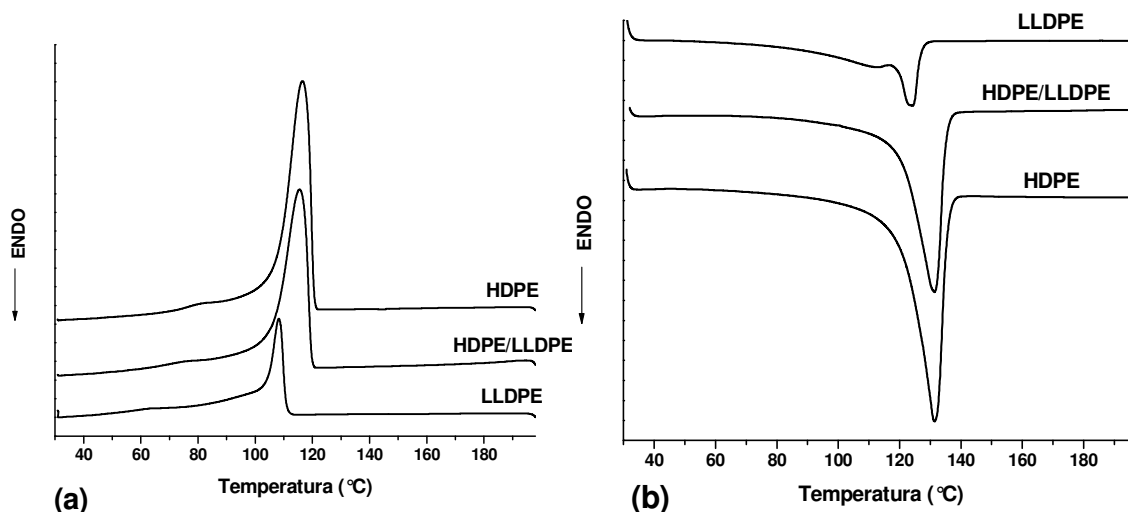


Figura 4.63 Termogramas de DSC do HDPE, LLDPE e da blenda HDPE/LLDPE (75/25%): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

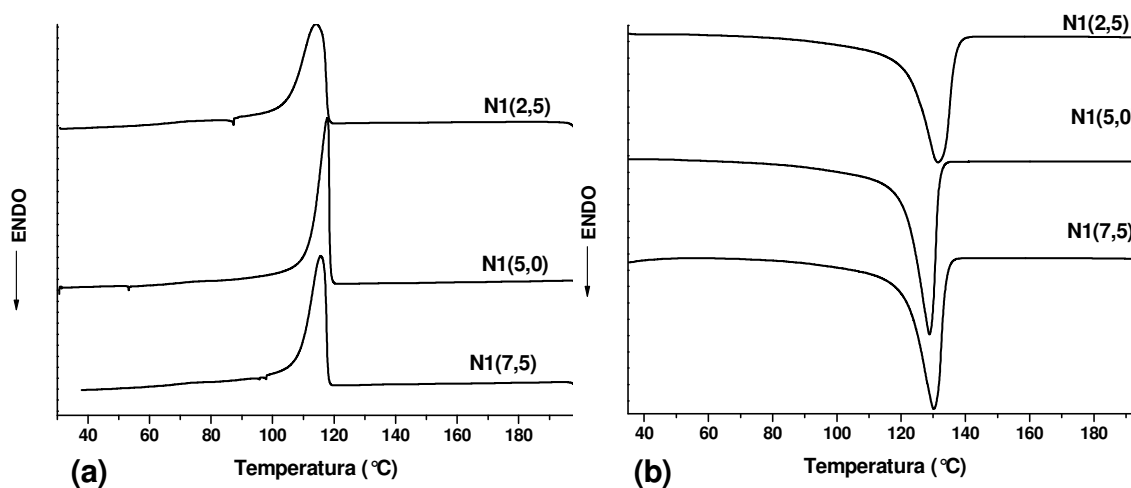


Figura 4.64 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem agente compatibilizante com diferentes teores de OMMT: (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

Os valores da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) estão na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do HDPE, LLDPE, HDPE/LLDPE e nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>HDPE</b>	116,3	132,0	180,1	61,6
<b>LLDPE</b>	105,8	123,7	58,7	41,7
<b>HDPE/LLDPE</b>	112,8	133,8	164,7	64,7
<b>N1(2,5)</b>	114,2	131,4	158,6	61,8
<b>N1(5,0)</b>	116,7	131,1	157,7	63,0
<b>N1(7,5)</b>	115,6	130,2	159,3	65,7

Os valores de grau de cristalinidade foram calculados considerando-se o teor de nanoargila em cada sistema. Os nanocompósitos, assim como a blenda polimérica, apresentaram uma única  $T_m$  e  $T_c$ , indicando possível miscibilidade total dos elementos no estado fundido e presença de co-cristalização, que pode ter possibilitado um aumento na nucleação, aumento da regularidade das cadeias poliméricas e formação de uma estrutura mais homogênea. Pode-se observar que a adição de nanoargila na blenda HDPE/LLDPE dificulta a nucleação diminuindo o grau de cristalinidade dos nanocompósitos (64,7% para a blenda e 61,8% para nanocompósito com 2,5% de argila organofílica). Por outro lado, o aumento da quantidade de nanoargila ocasionou aumento no grau de cristalinidade desses nanocompósitos. Com o aumento do teor de OMMT nos sistemas ocorreu um aumento na quantidade de lamelas orientadas de polímero e o tamanho do cristal diminuiu. Neste caso, a argila organofílica atuou como um agente nucleante, aumentando a temperatura de cristalização (em relação a blenda HDPE/LLDPE) e reduzindo o tamanho do cristal [112].



Portanto, para os nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem agente compatibilizante o grau de cristalinidade é dependente do teor de OMMT.

A adição do anidrido maleico modifica o grau de cristalinidade dos sistemas. Buscando melhor compreender esse efeito primeiramente serão analisados os comportamentos dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT. Os termogramas de DSC desses nanocompósitos são apresentados na Figura 4.65 e os valores de  $T_c$ ,  $T_m$  e  $X_c$  estão na Tabela 4.21.

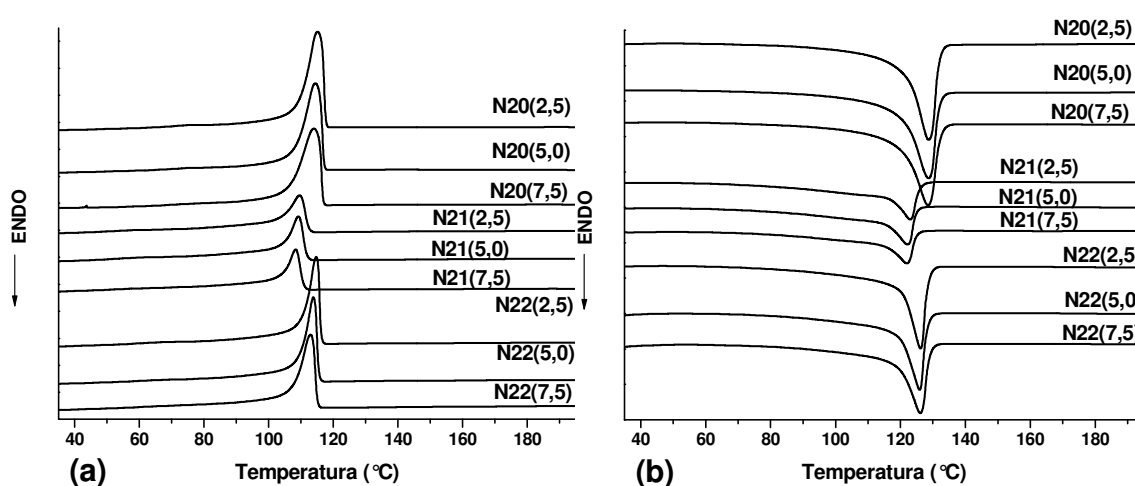


Figura 4.65 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA: (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

Os nanocompósitos de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT possuem valores de cristalinidade inferiores aos materiais puros de valores próximos de índice de fluidez (HDPE e LLDPE), efeito similar ao observado com a adição de nanoargila na blenda HDPE/LLDPE, o que denota a dificuldade de nucleação/crescimento de cristais ou presença de nucleação heterogênea na superfície da carga. Por outro lado, quando se analisa o nanocompósito de blenda HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA (50/50%) ocorre um aumento bastante considerável no grau de cristalinidade sendo mais um indicativo de que para esse sistema a ocorrência de co-cristalização contribui para uma maior nucleação de cristais.

O aumento de teor de OMMT nesses nanocompósitos ocasiona uma diminuição no grau de cristalinidade, corroborando com a literatura [44, 71], mostrando que a adição de anidrido maleico inibe o efeito nucleante da nanocarga, uma vez que este estará atuando na superfície da argila, e quanto maior a quantidade dessa carga menor a taxa de nucleação e consequentemente menor o grau de cristalinidade. Xu e colaboradores [120] mostraram ainda que a argila e o agente compatibilizante enxertado com anidrido maleico podem atuar como nucleantes heterogêneos durante a cristalização do polímero no estado fundido devido as grandes interações entre o surfactante presente na argila organofílica e o anidrido maleico, ocasionando maior adesão entre os componentes, que podem restringir o movimento das cadeias durante o início da cristalização e diminuir a taxa de nucleação e o crescimento dos cristais.

Tabela 4.21 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>N20(2,5)</b>	115,1	128,7	172,2	58,7
<b>N20(5,0)</b>	114,5	128,7	157,8	54,0
<b>N20(7,5)</b>	114,0	128,5	156,1	53,7
<b>N21(2,5)</b>	109,6	123,0	59,9	42,5
<b>N21(5,0)</b>	109,3	122,1	55,3	39,5
<b>N21(7,5)</b>	108,3	122,0	46,3	33,7
<b>N22(2,5)</b>	114,7	126,2	145,6	67,2
<b>N22(5,0)</b>	113,9	126,0	138,9	64,5
<b>N22(7,5)</b>	112,9	126,0	137,6	63,9

A Figura 4.66 apresenta os termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com HDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências de mistura e os valores de  $T_c$ ,  $T_m$  e  $X_c$  estão na Tabela 4.22.

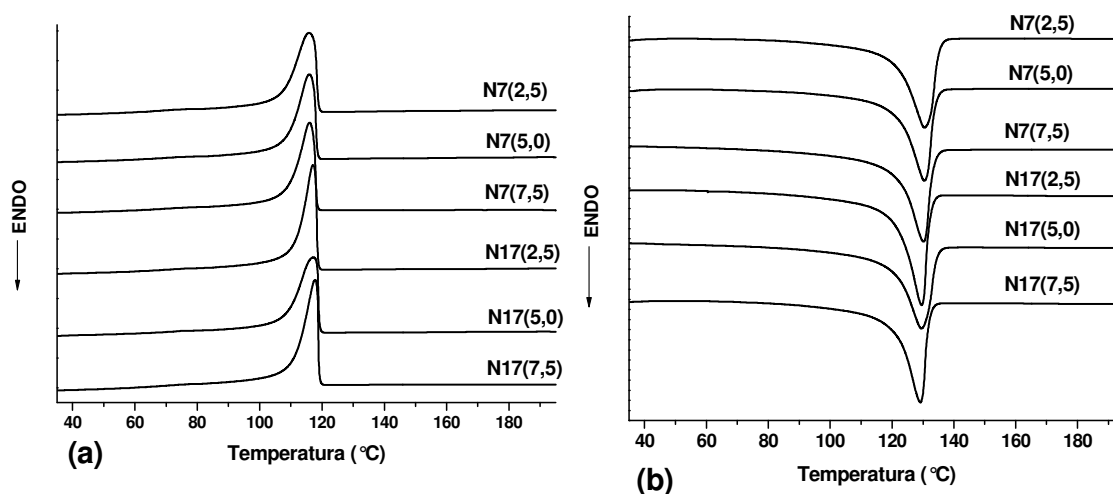


Figura 4.66 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com HDPE-g-MA (N7 e N17): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

Tabela 4.22 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA.

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>N7(2,5)</b>	115,8	130,5	173,1	65,7
<b>N7(5,0)</b>	115,9	130,5	167,1	61,3
<b>N7(7,5)</b>	116,0	130,2	159,1	57,0
<b>N17(2,5)</b>	117,8	129,6	158,7	60,6
<b>N17(5,0)</b>	117,2	129,5	153,3	57,7
<b>N17(7,5)</b>	117,2	129,2	154,3	55,4

Como esperado, a adição do agente compatibilizante e o aumento no teor de nanoargila diminuem o grau de cristalinidade dos nanocompósitos. A maior interação do agente compatibilizante com a superfície do argilomineral gerou uma maior dificuldade para a nucleação e/ou crescimento dos cristais da matriz polimérica de HDPE/LLDPE, uma vez que há um comprometimento na mobilidade do sistema. Analisando as sequências de mistura observa-se que a

preparação do concentrado HDPE-g-MA/OMMT (sequências N17) atua mais significativamente na diminuição do grau de cristalinidade, o que pode ocasionar mudanças bastante significativas no comportamento mecânico e de transporte de gases desses materiais.

Os termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com LLDPE-g-MA são mostrados na Figura 4.67 e os valores de  $T_c$ ,  $T_m$  e  $X_c$  estão na Tabela 4.23.

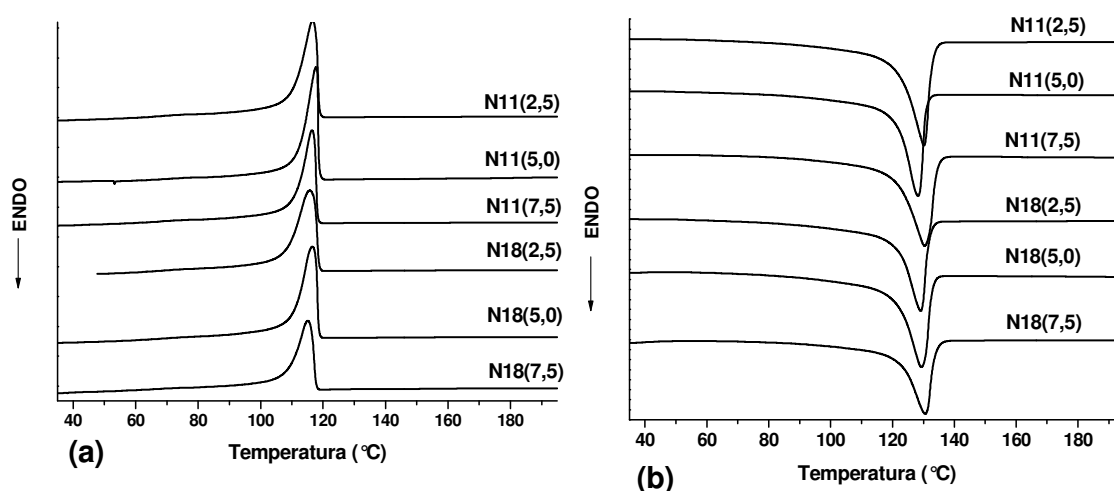


Figura 4.67 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com LLDPE-g-MA (N11 e N18): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

O comportamento térmico dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA é bastante similar ao daqueles compatibilizados com HDPE-g-MA, no entanto observa-se que a sequência N11 possui grau de cristalinidade superior a todos os nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA. Esse fato pode estar relacionado ao aumento da mobilidade e maior difusão das cadeias poliméricas nos espaços interlamelares da argila devido a menor viscosidade dos componentes envolvidos (LLDPE e LLDPE-g-MA). Por outro lado, quando se prepara o concentrado LLDPE-g-MA há um aumento da viscosidade do meio, em comparação a primeira etapa de mistura da

sequência N11, dificultando a mobilidade e difusão das cadeias poliméricas diminuindo a taxa de nucleação e crescimento dos cristais.

Tabela 4.23 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>N11(2,5)</b>	116,7	130,2	167,2	65,6
<b>N11(5,0)</b>	116,6	129,3	157,3	61,6
<b>N11(7,5)</b>	116,5	129,1	151,7	59,0
<b>N18(2,5)</b>	115,7	130,4	159,7	62,5
<b>N18(5,0)</b>	116,6	129,3	150,8	59,4
<b>N18(7,5)</b>	115,1	130,6	132,9	52,4

A influência da adição de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante no comportamento térmico dos nanocompósitos é mostrado na Figura 4.68 e a Tabela 4.24 apresenta os valores de  $T_c$ ,  $T_m$  e  $X_c$ .

Neste caso, também se observa a diminuição do grau de cristalinidade com o aumento do teor de argilomineral, porém na sequência N19 esse efeito é menos pronunciado. A primeira etapa de preparação da sequência N14 consiste na mistura do LLDPE/LLDPE-g-MA/OMMT que, como já mostrado, ocasiona aumento da mobilidade e maior difusão das cadeias poliméricas nos espaços interlamelares da argila, por outro lado a preparação do concentrado de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT ocasiona a co-cristalização dos materiais que contribui para uma maior nucleação de cristais. Portanto, o grau de cristalinidade também é dependente da sequência de mistura utilizada na preparação.

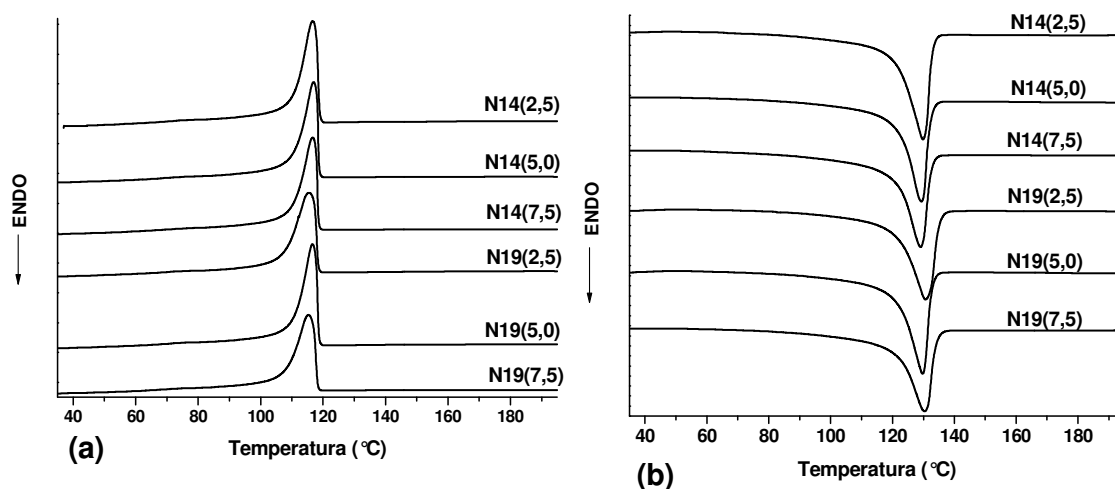


Figura 4.68 Termogramas de DSC dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA (N14 e N19): (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

Tabela 4.24 Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
N14(2,5)	116,7	129,8	164,8	63,3
N14(5,0)	117,0	129,4	147,2	55,7
N14(7,5)	116,7	129,0	145,6	54,1
N19(2,5)	115,5	130,7	165,0	63,5
N19(5,0)	116,7	129,7	167,1	63,2
N19(7,5)	115,3	130,4	152,0	56,9

#### 4.6.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 4.69 apresenta os resultados da análise dinâmico-mecânica do HDPE, LLDPE e da blenda HDPE/LLDPE.

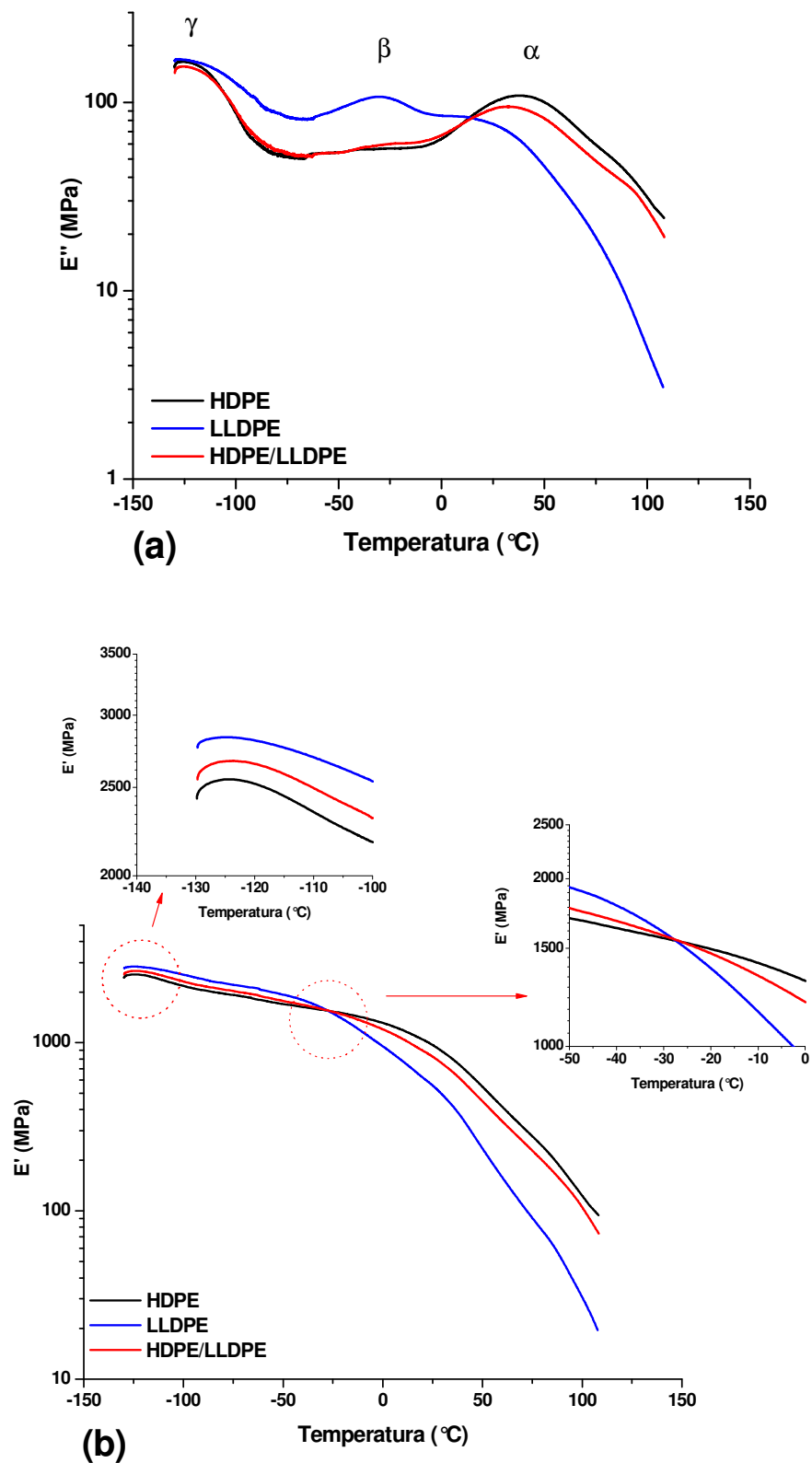


Figura 4.69 (a) Módulo de perda e (b) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica do HDPE, LLDPE e HDPE/LLDPE.

O comportamento de relaxação dos polietilenos é fortemente influenciado por variáveis que descrevem a estrutura do material, como cristalinidade, espessura lamelar e espessura da camada amorfa. Observam-se na Figura 4.69(a) os processos de relaxação  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . O processo de relaxação  $\alpha$  é observado em um intervalo desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão cristalina; a transição  $\beta$  é observada num intervalo de 0°C a -50°C, aproximadamente; por fim, a transição  $\gamma$  está no intervalo de -90°C a -140°C.

A relaxação  $\alpha$  é observada, em geral, em todos os polímeros semicristalinos e seu sinal é intensificado com o aumento da cristalinidade do material sendo por isso relacionado com a mobilidade das unidades das cadeias poliméricas dentro da fase cristalina, ou seja, a região amorfa interlamelar. Muitos autores [121-127] demonstraram que a transição  $\alpha$  em polietilenos consiste na verdade em dois picos superpostos designados como relaxações  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  em ordem decrescente de temperatura, onde a primeira é relacionada a um processo de escorregamento intralamelar (ou fenômeno de contorno de grão) e/ou mobilidade da região intercristalina e a segunda relacionada à mobilidade intracristalina que envolve o movimento transicional de segmentos de cadeia ao longo do eixo c dentro da célula unitária.

Já com relação às relaxações  $\beta$  e  $\gamma$  há diversas interpretações conflitantes na literatura com respeito a suas origens e naturezas moleculares. Pechhold et al. [128] e Moore e Matsuoka [129] observaram um processo fraco de relaxação em polietilenos de alto peso molecular sem ramificações na região da relaxação  $\beta$ ; em contraste, esta mesma relaxação é bastante pronunciada para polietilenos ramificados, o que pode ser observado comparando-se as curvas da Figura 4.69(a) para o HDPE e LLDPE. Kline et al. [130] propôs que a relaxação  $\beta$  está associada com a relaxação de ramificações curtas na fase amorfa enquanto Popli et al. [131] demonstraram que esta mesma relaxação resulta de processos de relaxação de segmentos de cadeia na região interfacial.

Com relação a relaxação  $\gamma$ , Wada et al. [132] relacionaram esta relaxação ao movimento de segmentos de cadeia desordenados na superfície dos cristais



poliméricos. Sinnot [133], Hoffman et al. [134] e Pechhold et al. [128] concluíram que este processo de relaxação origina-se, pelo menos em parte, da mobilidade de defeitos nas regiões cristalinas. Além disso, Willbourn [135] mostrou que a relaxação  $\gamma$  é designada a transição vítrea da sequência metilênica e tem o mesmo efeito da transição frágil-dúctil. Já Boyer [136] atribuiu este processo a uma relaxação sub-vítrea que pode ser ilustrada como o mecanismo de um virabrequim (*crankshaft motion*) em que as cinco ou três ligações carbônicas movem-se como um virabrequim sendo para isso necessário um significativo volume livre, que é inibido pela matriz. Estes investigadores acreditam que este processo de relaxação corresponde à transição vítrea do polietileno, porém apesar de extensiva pesquisa nesta área, não há uma aceitação unânime para qualquer explicação da origem molecular da transição  $\gamma$ . A partir da análise dinâmico-mecânica foi possível determinar a temperatura de transição vítrea dos materiais estudados, que é a temperatura on-set para a relaxação  $\gamma$ , sendo obtidos os valores de  $-116,0^{\circ}\text{C}$  para o HDPE,  $-112,2^{\circ}\text{C}$  para o LLDPE e  $-115,4^{\circ}\text{C}$  para a blenda HDPE/LLDPE, que está em concordância com o valor de  $T_g$  calculado através da Equação de Fox.

O módulo de armazenamento em função da temperatura para o HDPE, LLDPE e a blenda HDPE/LLDPE é mostrado na Figura 4.69(b), observa-se que em baixas temperaturas o LLDPE apresenta um módulo de armazenamento superior ao do HDPE, o que não ocorre a temperatura ambiente. Tal fato está relacionado que, a baixas temperaturas, há um efeito de empacotamento das ramificações de pequena massa molar do LLDPE que promovem um maior ancoramento das cadeias poliméricas tornando este mais rígido, o que não ocorre para o HDPE, uma vez que apresenta cadeia preferencialmente linear. Porém, no intervalo de temperatura em que ocorre a transição  $\beta$  para o módulo de perda observa-se que o LLDPE passa a apresentar um módulo de armazenamento inferior ao HDPE, uma vez que nessa temperatura as ramificações curtas da fase amorfa do LLDPE ganham mobilidade diminuindo o ancoramento das cadeias principais e com isso diminuindo a rigidez do material.

A influência no módulo de perda e módulo de armazenamento com a incorporação de nanoargila na blenda polimérica é mostrado na Figura 4.70. Pode-se observar as relaxações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  mesmo após a incorporação do argilomineral. Analisando o comportamento do módulo de armazenamento nota-se aumento com a incorporação da nanocarga até teor de 5% em massa. A adição de maiores quantidades de argila na composição com a formação de grandes tactóides (com 7,5% em massa de carga) e baixa interação polímero-carga observou-se uma diminuição dos módulos de perda e armazenamento. O valor das temperaturas de transição vítrea para a relaxação  $\gamma$  foi de  $-113,7^{\circ}\text{C}$  para N1(2,5),  $-114,5^{\circ}\text{C}$  para N1(5,0) e  $-106,5^{\circ}\text{C}$  para N1(7,5), valores superiores ao obtido para a blenda polimérica HDPE/LLDPE.

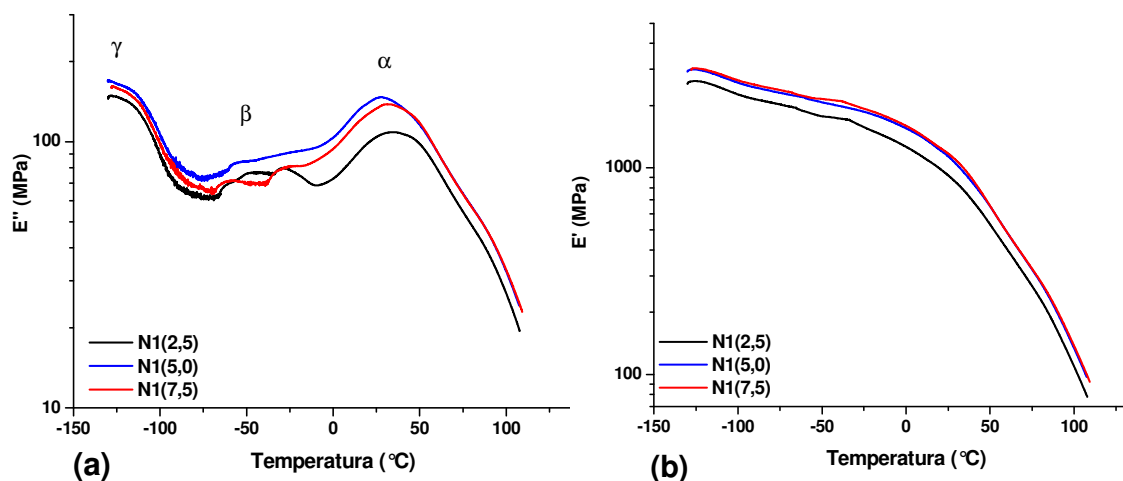


Figura 4.70 (a) Módulo de perda e (b) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante.

A influência do agente compatibilizante no módulo de perda e módulo de armazenamento é mostrada na Figura 4.71. Observa-se nos nanocompósitos N20, N21 e N22 que o estado de dispersão e a estrutura do nanocompósito interferem diretamente nos módulos de armazenamento e de perda dos nanocompósitos. Na composição N22, em que a estrutura apresentou-se predominantemente esfoliada para os teores de 2,5 e 5,0% em massa de argila

foram obtidos valores superiores de módulo de armazenamento, aumentando-se a quantidade de carga e a mudança da estrutura para predominantemente intercalada ocorre diminuição no valor de  $E'$ , mesmo possuindo grau de cristalinidade muito próximos (N22(5) – 64,5% e N22(7,5) – 63,9%). As temperaturas de transição vítrea são mostradas na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 Valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) calculados a partir da temperatura on-set para a relaxação  $\gamma$  dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>N20(2,5)</b>	-115,6	<b>N22(2,5)</b>	-116,0
<b>N20(5,0)</b>	-115,6	<b>N22(5,0)</b>	-115,9
<b>N20(7,5)</b>	-115,4	<b>N22(7,5)</b>	-115,8
<b>N21(2,5)</b>	-115,3		
<b>N21(5,0)</b>	-115,0		
<b>N21(7,5)</b>	-111,8		

Comparando os resultados do nanocompósito HDPE-g-MA/OMMT com o HDPE (-116,6°C) observa-se que a incorporação de argila e grupos anidrido maleico aumenta suavemente o valor de  $T_g$ . Por outro lado, comparando-se o nanocompósito LLDPE-g-MA/OMMT com LLDPE (-112,2°C) observa-se uma diminuição significativa no valor de  $T_g$  para teores até 5,0% em massa de OMMT, que pode estar relacionado a três fatores principais: ao maior número de ramificações do LLDPE; redução da interação intermolecular das camadas da OMMT na matriz polimérica; ou ainda a argila estar atuando como plastificante aumentando a distância entre as cadeias do polietileno, resultando em uma redução ou ausência de interação entre as macromoléculas e a nanocarga.

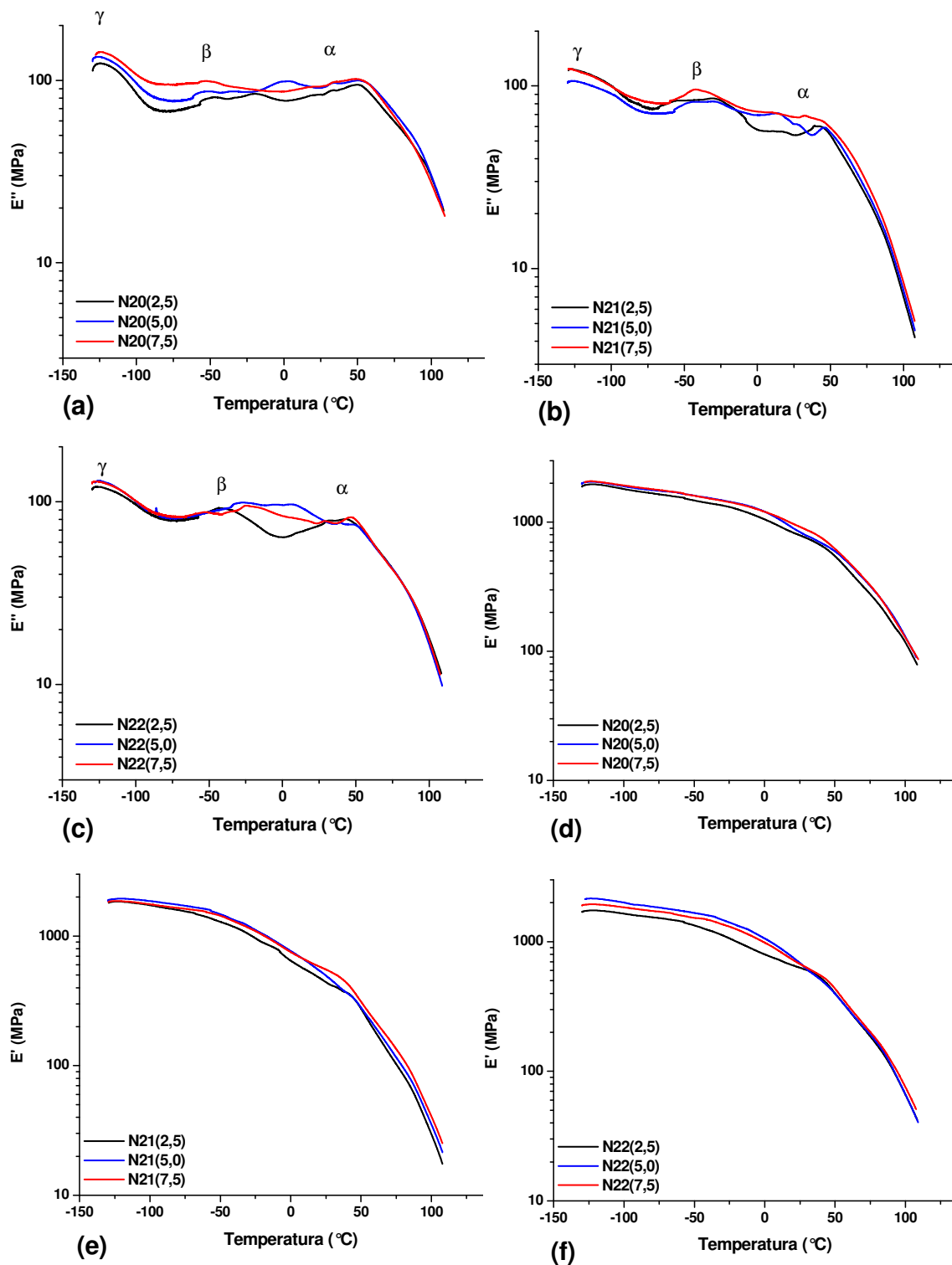


Figura 4.71 (a), (b) e (c) Módulo de perda e (d), (e) e (f) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmica-mecânica dos nanocompósitos de HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA com diferentes teores de OMMT.

Além disso, os sais de amônio podem estar atuando como plastificantes e/ou lubrificantes, facilitando a mobilidade molecular a menores temperaturas, levando a uma redução da temperatura de transição vítrea nos nanocompósitos. Pouca alteração no comportamento foi observado no nanocompósito de blenda HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT.

O comportamento dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE compatibilizados com HDPE-g-MA e obtidos através de diferentes sequências de mistura é mostrado na Figura 4.72.

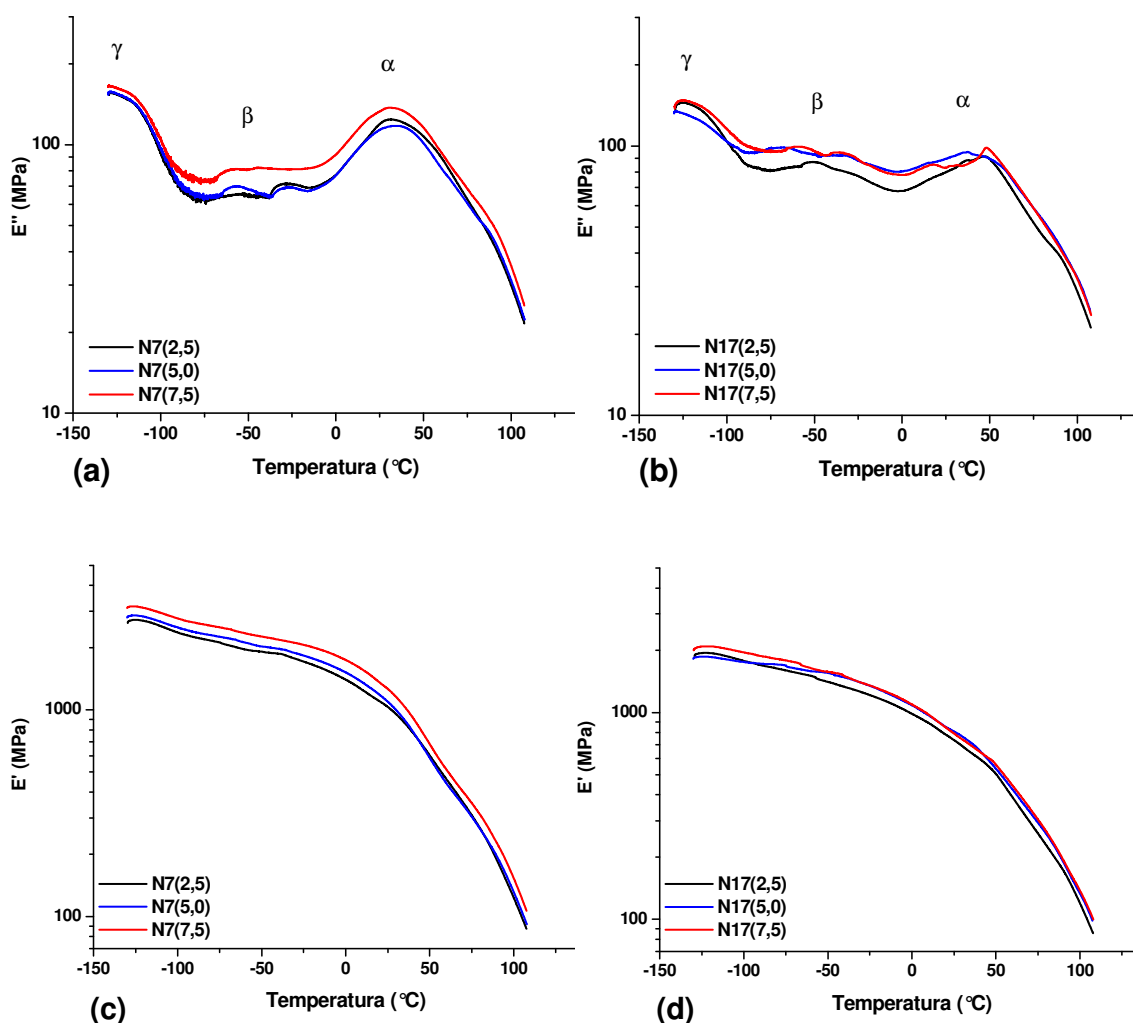


Figura 4.72 (a) e (b) Módulo de perda e (c) e (d) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.

Observou-se um aumento no módulo de armazenamento com a adição de argilomineral para todos os nanocompósitos estudados, sendo obtidos valores superiores para a sequência de mistura N7.

No que concerne a transição vítrea, foram obtidos os valores de  $-110,7^{\circ}\text{C}$  para N7(2,5),  $-108,3^{\circ}\text{C}$  para N7(5,0) e  $-105,4^{\circ}\text{C}$  para N7(7,5) e para a sequência em que primeiramente foi preparado o concentrado HDPE-g-MA/OMMT foram obtidos os valores de  $-110,4^{\circ}\text{C}$  para N17(2,5),  $-110,3^{\circ}\text{C}$  para N17(5,0) e  $-107,3^{\circ}\text{C}$  para N17(7,5), ou seja, a adição da nanocarga aumentou a temperatura de transição vítrea para as composições compatibilizadas já que, há uma maior interação do anidrido maleico com as lamelas de argila diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas.

O efeito do LLDPE-g-MA como agente compatibilizante no módulo de armazenamento e no módulo de perda é mostrado na Figura 4.73.

Observou-se um aumento no módulo de armazenamento com a adição de argilomineral até 5% em massa para os da sequência de mistura N11, teores superiores de argila, com maior quantidade de aglomerados, diminuem o valor de  $E'$ . Para a temperatura de transição vítrea, foram obtidos os valores de  $-116,1^{\circ}\text{C}$  para N11(2,5),  $-115,8^{\circ}\text{C}$  para N11(5,0) e  $-115,3^{\circ}\text{C}$  para N11(7,5) e para a sequência em que primeiramente foi preparado o concentrado LLDPE-g-MA/OMMT foram obtidos os valores de  $-115,8^{\circ}\text{C}$  para N18(2,5),  $-115,2^{\circ}\text{C}$  para N18(5,0) e  $-115,0^{\circ}\text{C}$  para N18(7,5). Os valores de  $T_g$  são superiores aos valores obtidos para as composições compatibilizadas com HDPE-g-MA, devido ao maior número de ramificações do LLDPE-g-MA e menor interação intermolecular das camadas da OMMT na matriz polimérica.

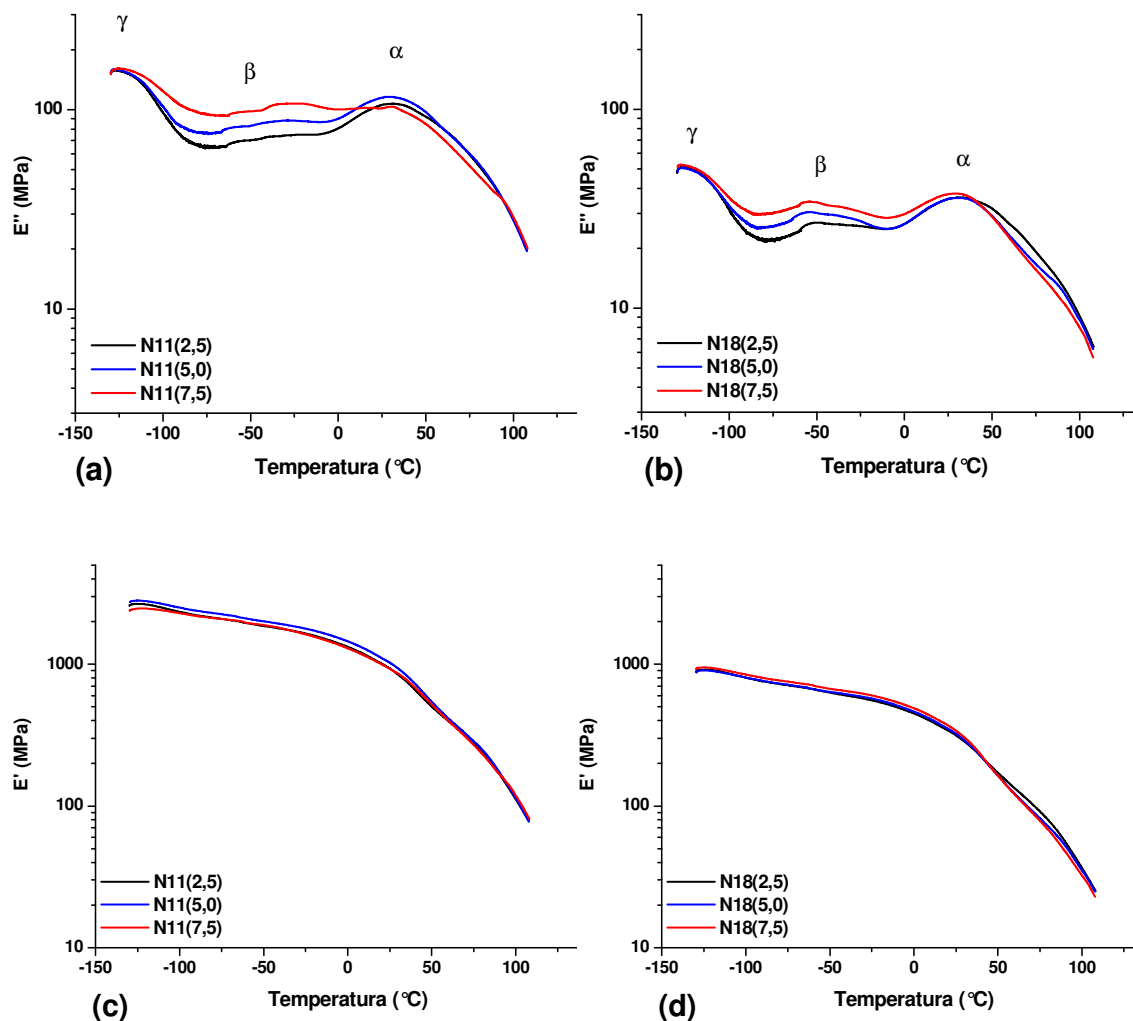


Figura 4.73 (a) e (b) Módulo de perda e (c) e (d) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.

O efeito da mistura de agentes compatibilizantes no comportamento térmico dos nanocompósitos é mostrado na Figura 4.74. Os nanocompósitos com teores até 5% em massa de nanocarga obtidos a partir da sequência de mistura N14 apresentaram valores superiores de  $E'$  em comparação aos nanocompósitos preparados a partir da sequência N19. Obtiveram-se valores de temperatura de transição vítrea de  $-111,2^{\circ}\text{C}$  para N14(2,5),  $-109,0^{\circ}\text{C}$  para N14(5,0) e  $-107,3^{\circ}\text{C}$  para N14(7,5) e para a sequência em que primeiramente

foi preparado o concentrado HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT foram obtidos os valores de  $-113,4^{\circ}\text{C}$  para N19(2,5),  $-114,5^{\circ}\text{C}$  para N19(5,0) e  $-115,6^{\circ}\text{C}$  para N19(7,5). Nessas composições pode-se notar a o aumento da  $T_g$  para as composições N14, denotando uma maior interação do anidrido maleico com as lamelas de argila diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas e o efeito contrário para as composições N19.

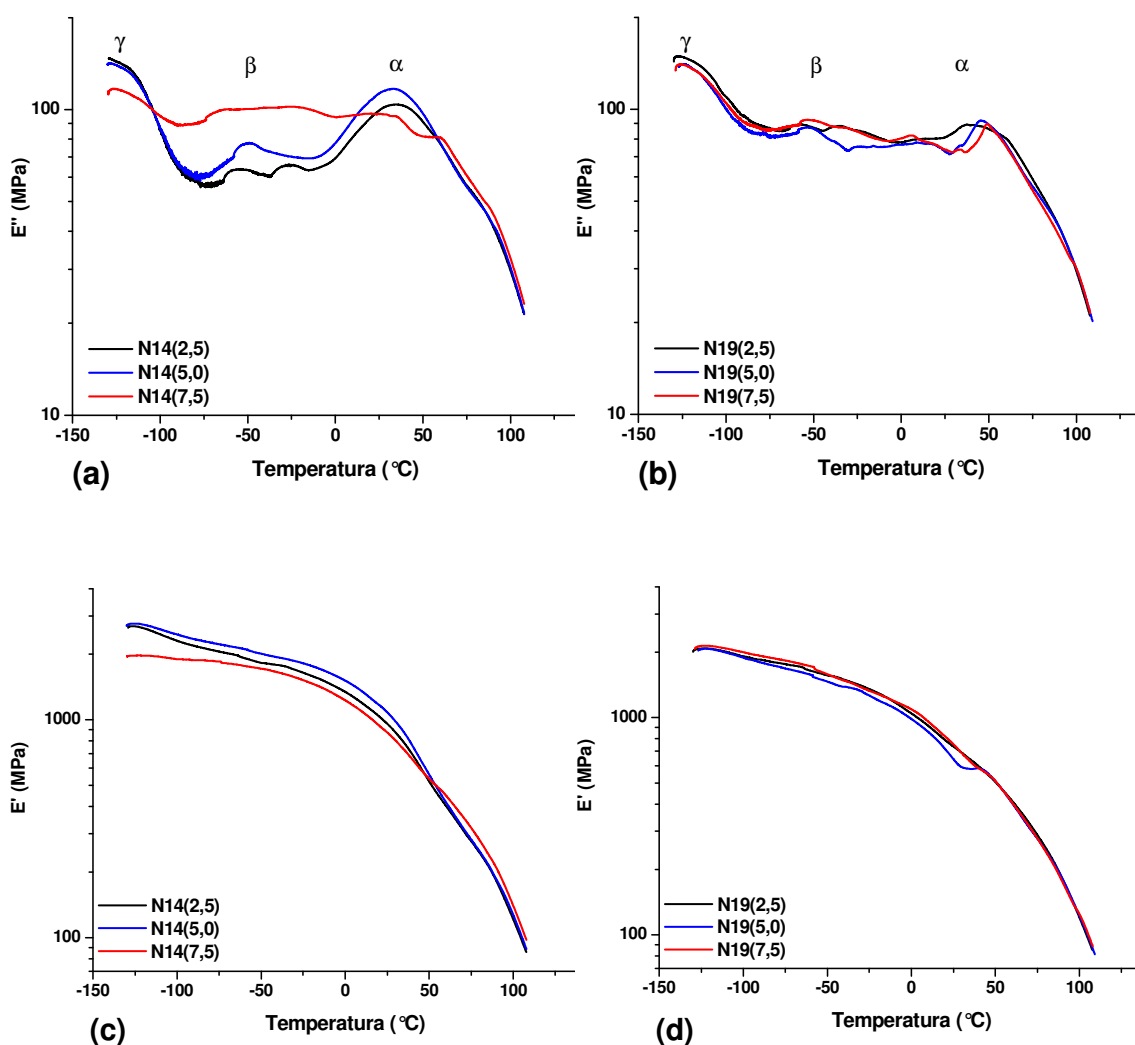


Figura 4.74 (a) e (b) Módulo de perda e (c) e (d) Módulo de armazenamento obtidos por análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.



Para a determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT) dos corpos de prova foram adotadas duas metodologias. A primeira foi a determinação da HDT em um equipamento CEAST destinado a tal finalidade e a determinação da mesma através da análise dinâmico-mecânica (DMA) utilizando a técnica desenvolvida por Scobbo [137]. A norma ASTM D648 define a HDT como a temperatura na qual a deflexão central em um corpo de prova padronizado em flexão com três apoios atinge 0,25 mm sob uma tensão máxima aplicada  $\sigma_{max}$  de 0,46 ou 1,82 MPa, tendo neste ensaio sido escolhido o primeiro valor.

Em uma segunda metodologia utilizou-se a equação para a deflexão central de uma barra apoiada tem se a relação entre o módulo elástico E, a tensão máxima e a deflexão:

$$E = \sigma_{max} L^2 / 6\Delta h \quad (4.3)$$

onde L é a distância entre os apoios e h é a largura do corpo de prova, que considerando a disposição do corpo de prova neste ensaio, tomou-se o valor da espessura. Tomando L = 18 mm e h = 3,17 mm,  $\sigma_{max} = 0,46$  MPa e sabendo que foi imposta uma amplitude de deformação de  $\Delta = 0,03$  mm, obtemos que E é aproximadamente 261,2 MPa. Assim, da curva de DMA do logaritmo do módulo de armazenamento E' versus Temperatura, a HDT é determinada como a temperatura em que E' = 261,2 MPa ou log E' = 2,4. A Figura 4.75 apresenta as curvas de E' para o HDPE, LLDPE e a blenda HDPE/LLDPE com a determinação da HDT.

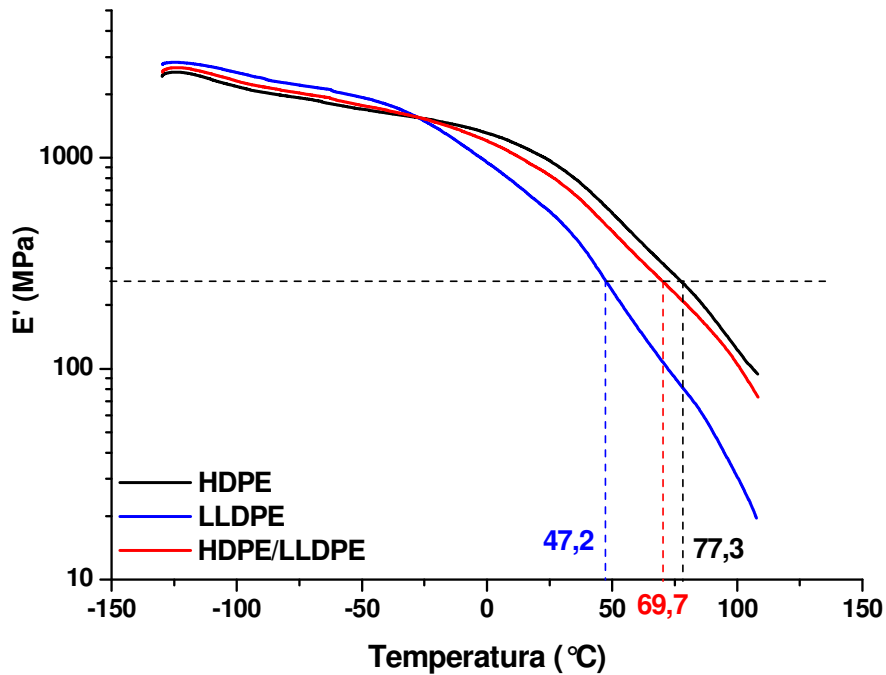


Figura 4.75 Determinação da HDT utilizando o módulo de armazenamento obtido por análise dinâmico-mecânica do HDPE, LLDPE e HDPE/LLDPE.

A Tabela 4.26 apresenta os resultados de HDT calculados pelos dois métodos. A adição de LLDPE ao HDPE diminuiu a HDT da blenda polimérica e, como esperado, a adição da nanocarga aumentou a rigidez do material e com isso a temperatura em que os corpos de prova defletiram. Observa-se ainda que a adição dos sistemas compatibilizantes, com formação de estrutura intercalada nos nanocompósitos, apresentou propriedades superiores as dos nanocompósitos sem a adição do agente compatibilizante. É visto também uma discrepância entre os valores para a temperatura de deflexão térmica determinada através do ensaio de HDT/VICAT e pela análise dinâmico-mecânica devido as diferentes naturezas dos ensaios, sendo para este último as solicitações cíclicas, sendo esse método considerado eficiente para obtenção do valor de HDT.

Tabela 4.26 Valores da temperatura de deflexão térmica (HDT) das composições estudadas.

<b>Composição</b>	<b>HDT (°C)</b>	<b>HDT via DMA (°C)</b>
<b>HDPE</b>	81,0 ± 0,7	77,3
<b>LLDPE</b>	45,5 ± 1,2	47,2
<b>HDPE/LLDPE</b>	52,8 ± 0,8	69,7
<b>N1(2,5)</b>	59,5 ± 0,8	75,8
<b>N1(5,0)</b>	61,0 ± 1,7	82,1
<b>N1(7,5)</b>	61,5 ± 1,9	82,6
<b>N7(2,5)</b>	61,4 ± 1,0	80,7
<b>N7(5,0)</b>	67,4 ± 0,2	80,4
<b>N7(7,5)</b>	80,7 ± 2,3	85,7
<b>N17(2,5)</b>	71,2 ± 3,4	74,7
<b>N17(5,0)</b>	79,2 ± 1,1	79,5
<b>N17(7,5)</b>	68,5 ± 1,2	80,5
<b>N11(2,5)</b>	63,5 ± 0,9	77,2
<b>N11(5,0)</b>	64,3 ± 0,9	78,4
<b>N11(7,5)</b>	82,2 ± 1,8	80,1
<b>N18(2,5)</b>	63,5 ± 0,7	74,0
<b>N18(5,0)</b>	63,2 ± 1,2	74,5
<b>N18(7,5)</b>	65,0 ± 0,2	75,8
<b>N14(2,5)</b>	64,1 ± 1,5	77,4
<b>N14(5,0)</b>	83,9 ± 0,9	78,0
<b>N14(7,5)</b>	67,5 ± 1,6	82,4
<b>N19(2,5)</b>	60,7 ± 0,6	78,0
<b>N19(5,0)</b>	62,7 ± 0,7	77,9
<b>N19(7,5)</b>	67,3 ± 2,3	77,6
<b>N20(2,5)</b>	75,5 ± 3,7	77,1
<b>N20(5,0)</b>	85,9 ± 1,9	81,8
<b>N20(7,5)</b>	87,5 ± 1,0	81,9
<b>N21(2,5)</b>	49,2 ± 1,5	51,3
<b>N21(5,0)</b>	49,4 ± 0,3	52,0
<b>N21(7,5)</b>	53,6 ± 2,0	55,0
<b>N22(2,5)</b>	55,7 ± 2,3	63,7
<b>N22(5,0)</b>	56,8 ± 0,3	64,0
<b>N22(7,5)</b>	64,6 ± 1,1	66,2

A influência dos sistemas compatibilizantes para uma mesma sequência de mistura é mostrada na Figura 4.76.

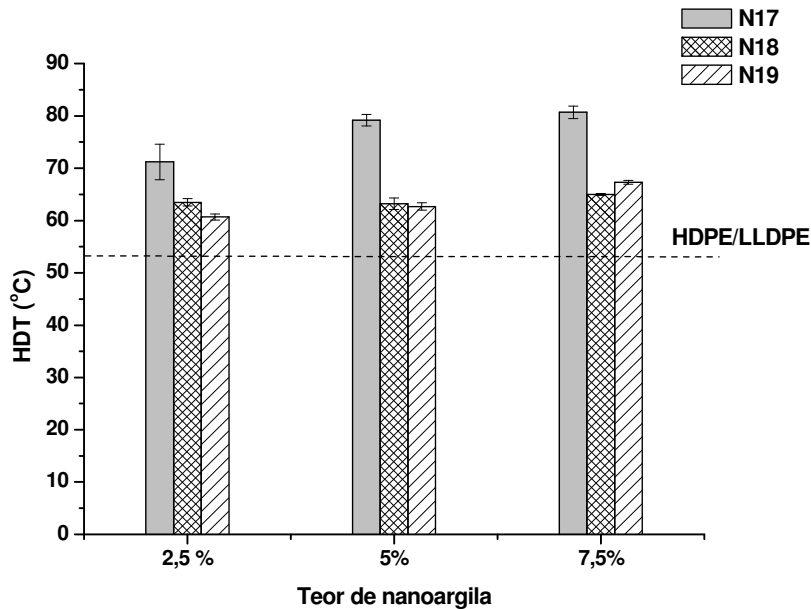


Figura 4.76 Influência dos sistemas compatibilizantes na HDT.

Analisando os diferentes sistemas compatibilizantes estudados pode-se notar que a temperatura de deflexão térmica é dependente de diversos fatores como o tipo de estrutura formada, a dispersão do argilomineral na matriz polimérica e o grau de cristalinidade do agente compatibilizante.

#### 4.6.4 Considerações Gerais sobre a Caracterização Térmica

O comportamento térmico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE foi fortemente influenciado pelo tipo de sistema compatibilizante utilizado e pela sequência de mistura utilizado para sua obtenção.

Da análise termogravimétrica pode-se concluir que apenas a adição de argila organofílica na blenda polimérica pouco influencia na temperatura de decomposição. O principal fator para melhoria dessa propriedade é o estado de dispersão da carga e a estrutura formada do nanocompósito. O anidrido maleico, por decompor em temperatura inferior as poliolefinas, diminui a temperatura de início de decomposição, porém como as estruturas dos

nanocompósitos compatibilizados eram predominantemente intercaladas e com boa dispersão ocorreu melhora nessa propriedade. O efeito da sequência de mistura pode ser visualizada comparando-se as composições N7 e N17 onde a mistura prévia do HDPE/HDPE-g-MA/OMMT promoveu maior dispersão da nanoargila na matriz polimérica, aumentando a temperatura de início de decomposição desses nanocompósitos.

Da calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode-se concluir que a adição de OMMT na blenda polimérica atuou como agente nucleante, aumentando o grau de cristalinidade com o aumento do teor de argila na composição. Por outro lado, a adição de agente compatibilizante dificultou a nucleação e/ou crescimento dos cristais, sendo observada diminuição do grau de cristalinidade com o aumento do teor de carga para os nanocompósitos compatibilizados. Além disso, a co-cristalização contribuiu para uma maior nucleação, que pode ser observada na composição N19, quando comparado aos sistemas compatibilizantes compostos por HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA individualmente. Dentre os sistemas compatibilizantes estudados e as diferentes sequências de mistura um maior grau de cristalinidade foi obtido para a sequência N11 que está relacionado com a maior mobilidade e difusão das cadeias poliméricas nos espaços interlamelares devido a menor viscosidade dos elementos LLDPE e LLDPE-g-MA que foram primeiramente misturados a argila organofílica, diferentemente a sequência N18 apresentou menor grau de cristalinidade, pois a viscosidade da primeira etapa de mistura foi maior o que dificultou a mobilidade e difusão das cadeias poliméricas.

Da análise dinâmico-mecânica (DMA) pode-se concluir que tanto o módulo de armazenamento quanto o módulo de perda são mais dependentes da estrutura do nanocompósito e da natureza do agente compatibilizante do que do grau de cristalinidade. O módulo de armazenamento aumenta com o teor de argila organofílica, porém se há um grande número de aglomerados e/ou agregados de argila na matriz essa tendência é alterada. O aumento da temperatura de transição vítrea é decorrente da maior interação entre o anidrido maleico e o tensoativo presente na argila, que diminuirá a mobilidade dos segmentos de cadeia. A mistura de agentes compatibilizantes foi muito

influenciada pela sequência de mistura, sendo observado aumento da  $T_g$  com o teor de argila para a sequência N14 e o efeito contrário para a sequência N19. Dentre os sistemas compatibilizantes estudados, o composto por HDPE-g-MA apresentou os menores valores de  $T_g$ , corroborando com o maior efeito da dispersão da carga na matriz.

Da determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT) conclui-se que a adição de argila aumenta o valor de HDT, porém dependendo da natureza química, viscosidade e grau de cristalinidade do sistema compatibilizante pode-se obter aumentos mais significativos. HDPE-g-MA, por possuir maior grau de cristalinidade e permitir maior dispersão das lamelas e/ou pequenos tactóides de argila na matriz possibilitou aumento mais significativo na HDT dos nanocompósitos.

#### **4.7 Caracterização Mecânica dos Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com Diferentes Teores de OMMT**

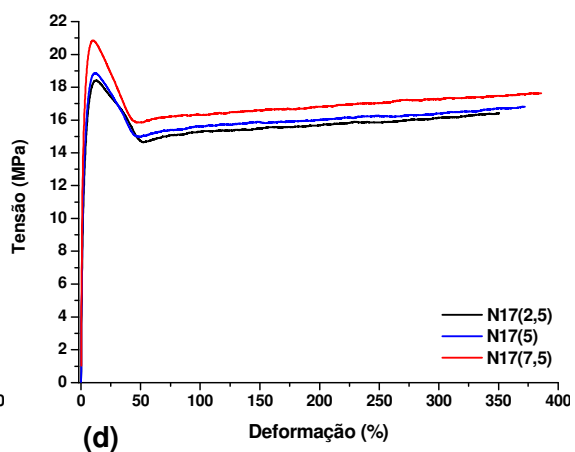
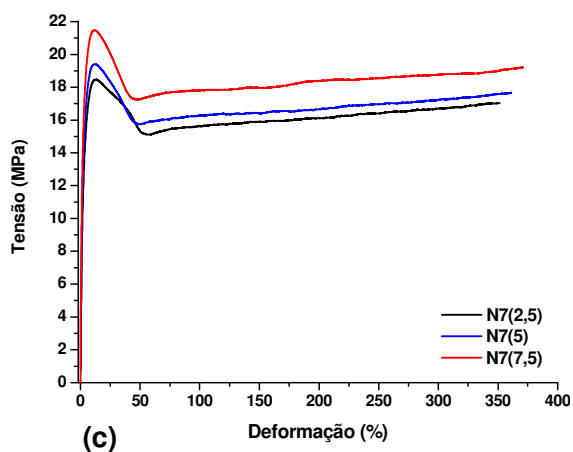
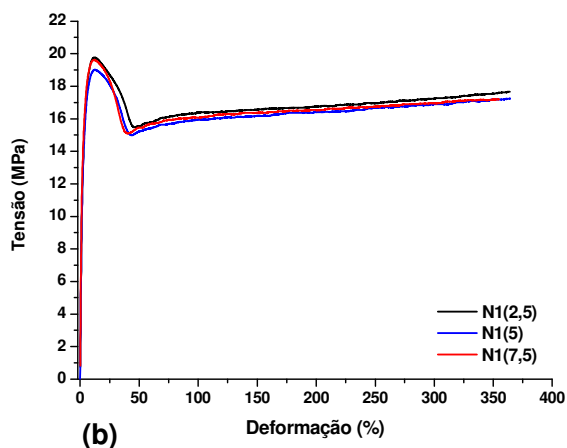
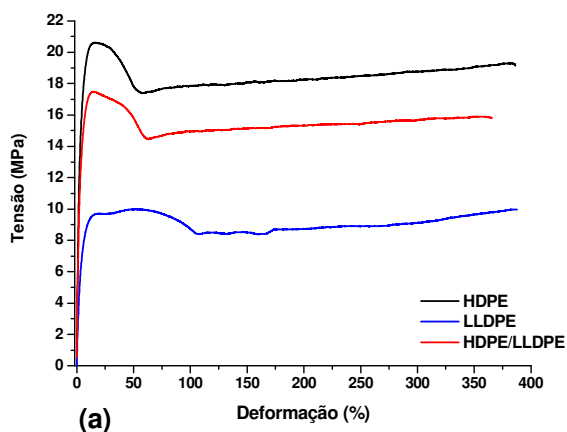
##### **4.7.1 Tração Uniaxial**

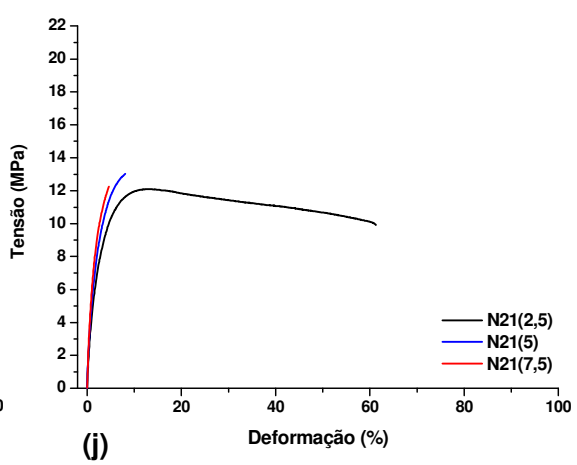
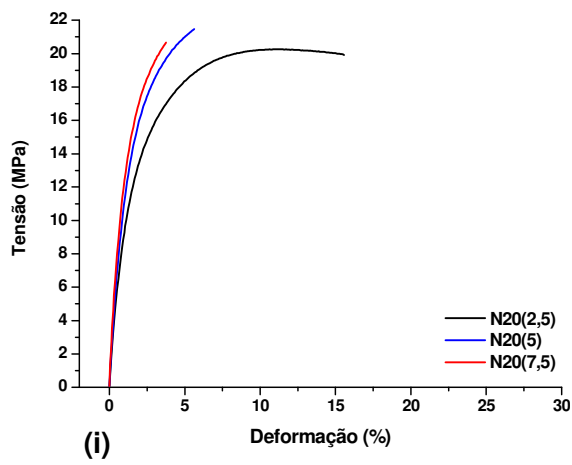
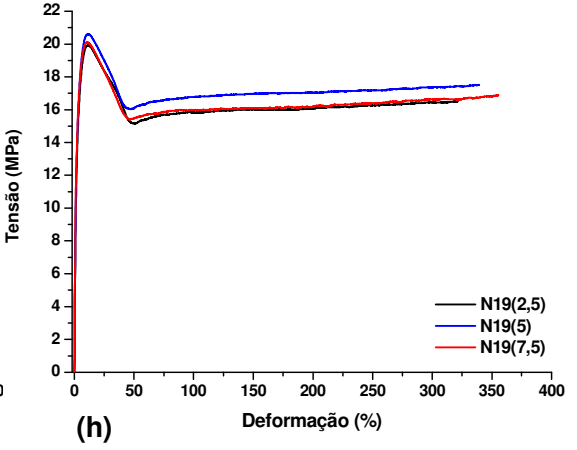
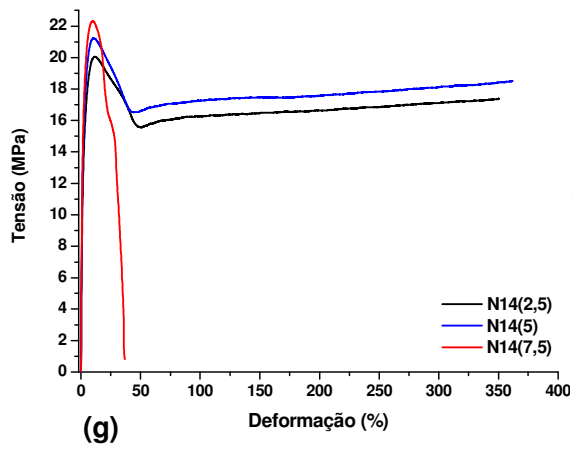
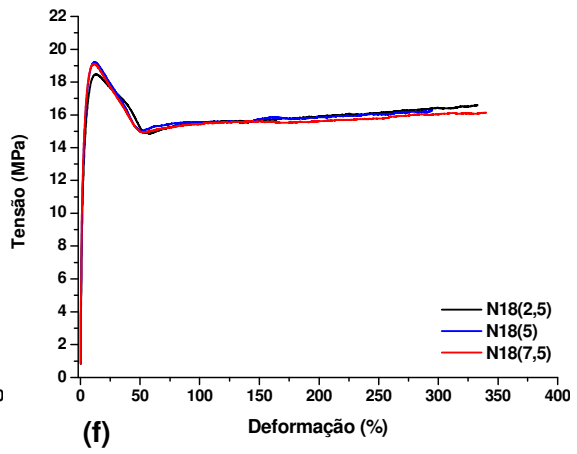
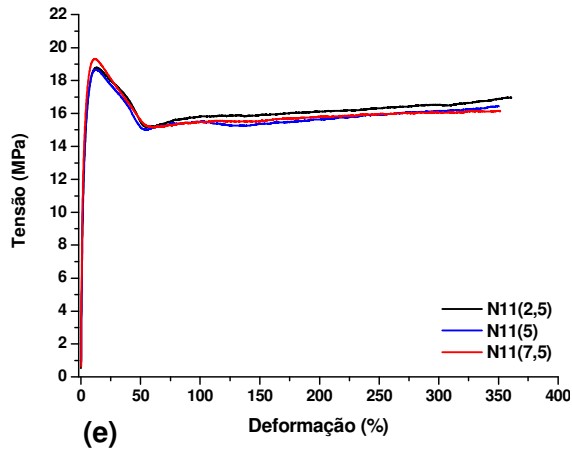
O HDPE, LLDPE, a blenda polimérica HDPE/LLDPE e os nanocompósitos com diferentes teores de argila organofílica, sistema compatibilizante e sequência de mistura foram caracterizados quanto suas resistências mecânicas através de ensaios de tração uniaxial. O comportamento de tensão em função da deformação para as composições estudadas estão apresentadas na Figura 4.77.

As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais. Em baixas deformações o material apresenta comportamento elástico; após o ponto de escoamento o material passa a se deformar plasticamente. No mecanismo de deformação plástica, inicialmente há o escorregamento e o alinhamento das cadeias das regiões amorfas do polímero. Após a orientação da região amorfa, verifica-se o processo de alinhamento das regiões cristalinas; e a continuidade da sollicitação pode levar à quebra das

dobras das cadeias lamelares, havendo separação dos domínios cristalinos. A ruptura é verificada após a orientação máxima das cadeias poliméricas presentes anteriormente na forma de blocos cristalinos.

A partir do ensaio de tração uniaxial foram obtidas informações sobre a tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico ( $E$ ), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ), apresentados na Tabela 4.27.







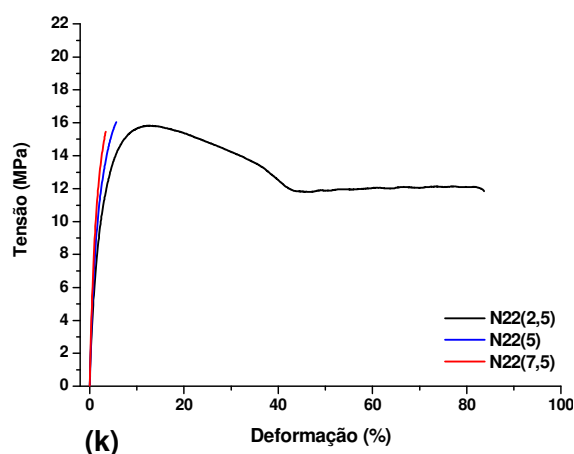


Figura 4.77 Curvas de tensão em função da deformação: (a) HDPE, LLDPE e HDPE/LLDPE; e nanocompósitos com diferentes teores de OMMt das sequências (b) N1; (c) N7; (d) N17; (e) N11; (f) N18; (g) N14; (h) N19; (i) N20; (j) N21 e (k) N22.

De maneira geral, o HDPE, LLDPE, a blenda e os nanocompósitos apresentaram comportamento dúctil e os corpos de prova não romperam até 360% de deformação (limite do equipamento), com exceção da composição N14(7,5) e dos nanocompósitos compostos por HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22).

O módulo elástico ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, estando relacionado a rigidez do material. Pode-se observar que a adição de 25% em massa de LLDPE ao HDPE formando a composição da blenda polimérica HDPE/LLDPE diminuiu tanto a tensão de escoamento quanto o módulo elástico, como esperado, uma vez que o LLDPE apresenta menor cristalinidade e baixo módulo elástico. As perdas com a adição de LLDPE e com a adição dos agentes compatibilizantes à formulação dos nanocompósitos puderam então ser compensadas com a adição de nanoargila, que aumentou as propriedades mecânicas das composições estudadas.

Tabela 4.27 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) das composições estudadas.

Composição	$\sigma_E$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
HDPE	20,7 ± 0,4	1,06 ± 0,04	---	---
LLDPE	10,0 ± 0,1	0,34 ± 0,01	---	---
HDPE/LLDPE	17,4 ± 0,8	0,83 ± 0,03	---	---
N1(2,5)	19,4 ± 0,2	1,05 ± 0,04	---	---
N1(5,0)	19,2 ± 0,1	1,17 ± 0,02	---	---
N1(7,5)	19,5 ± 0,1	1,25 ± 0,01	---	---
N7(2,5)	18,5 ± 0,1	0,98 ± 0,02	---	---
N7(5,0)	19,5 ± 0,1	1,14 ± 0,02	---	---
N7(7,5)	20,9 ± 0,3	1,36 ± 0,04	---	---
N17(2,5)	18,3 ± 0,1	0,95 ± 0,02	---	---
N17(5,0)	19,0 ± 0,2	1,16 ± 0,04	---	---
N17(7,5)	22,1 ± 0,3	1,43 ± 0,05	---	---
N11(2,5)	18,5 ± 0,2	0,92 ± 0,06	---	---
N11(5,0)	18,6 ± 0,5	1,08 ± 0,06	---	---
N11(7,5)	19,1 ± 0,2	1,26 ± 0,01	---	---
N18(2,5)	18,5 ± 0,1	1,04 ± 0,01	---	---
N18(5,0)	19,2 ± 0,1	1,17 ± 0,04	---	---
N18(7,5)	19,2 ± 0,1	1,26 ± 0,01	---	---
N14(2,5)	19,7 ± 0,2	1,16 ± 0,05	---	---
N14(5,0)	20,6 ± 0,4	1,37 ± 0,04	---	---
N14(7,5)	22,2 ± 0,1	1,59 ± 0,03	18,2 ± 1,5	179,2 ± 6,9
N19(2,5)	19,7 ± 0,1	1,19 ± 0,02	---	---
N19(5,0)	20,1 ± 0,1	1,24 ± 0,01	---	---
N19(7,5)	20,4 ± 0,2	1,45 ± 0,02	---	---
N20(2,5)	20,5 ± 0,1	1,27 ± 0,02	19,7 ± 0,1	15,8 ± 2,1
N20(5,0)	20,9 ± 0,4	1,43 ± 0,02	20,1 ± 0,1	5,2 ± 0,3
N20(7,5)	20,5 ± 0,2	1,60 ± 0,07	20,4 ± 0,2	3,7 ± 0,2
N21(2,5)	12,1 ± 0,1	0,59 ± 0,02	19,7 ± 0,1	61,2 ± 0,3
N21(5,0)	13,2 ± 0,4	0,71 ± 0,04	20,1 ± 0,1	12,9 ± 4,3
N21(7,5)	12,4 ± 0,2	0,84 ± 0,05	20,4 ± 0,2	4,7 ± 0,2
N22(2,5)	15,8 ± 0,1	0,81 ± 0,05	13,2 ± 1,8	69,5 ± 15,6
N22(5,0)	15,4 ± 0,4	0,95 ± 0,02	15,4 ± 0,4	4,7 ± 0,5
N22(7,5)	15,5 ± 0,2	1,14 ± 0,07	15,5 ± 0,2	3,3 ± 0,2

O efeito da adição dos sistemas compatibilizantes também foi verificado para as formulações estudadas. Comparando os resultados dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante (N1) com os compatibilizados com LLDPE-g-MA (N11 e N14) não se observam melhoras tão significativas no módulo elástico independente do estado de dispersão da argila na matriz polimérica e do grau de cristalinidade dessas composições. Nesse caso, a propriedade mecânica foi regida pela adição do elemento de menor módulo elástico. Porém, deve-se considerar que o aumento no módulo elástico dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA em relação a blenda polimérica foi bastante significativo, mas com valores muito próximos ao nanocompósito sem agente compatibilizante.

A Figura 4.78 mostra uma comparação entre o módulo elástico dos materiais puros e dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22). De maneira geral ocorre o aumento da rigidez com a incorporação da argila organofílica comparativamente aos materiais puros. Por outro lado, o aumento no teor de argilomineral diminui drasticamente a deformação na ruptura (deformação na ruptura menor que 5,0% para incorporação de 7,5% de OMMT) mudando o comportamento dúctil para frágil, tal fato pode ser devido a presença de tensões interfaciais, responsável pela transferência de tensões da matriz para a fase dispersa, que facilita a ruptura do material durante a solicitação.

Comparando as composições da sequência N21, pode-se notar que o aumento no módulo elástico está mais relacionado com a quantidade de carga incorporada do que com a estrutura do nanocompósito. Para 2,5 e 5,0% em massa de nanocarga as lamelas de argila estão predominantemente esfoliadas na matriz polimérica enquanto que para 7,5% de nanocarga a estrutura é predominantemente intercalada. Efeito similar é observado para as composições N20 e N22.

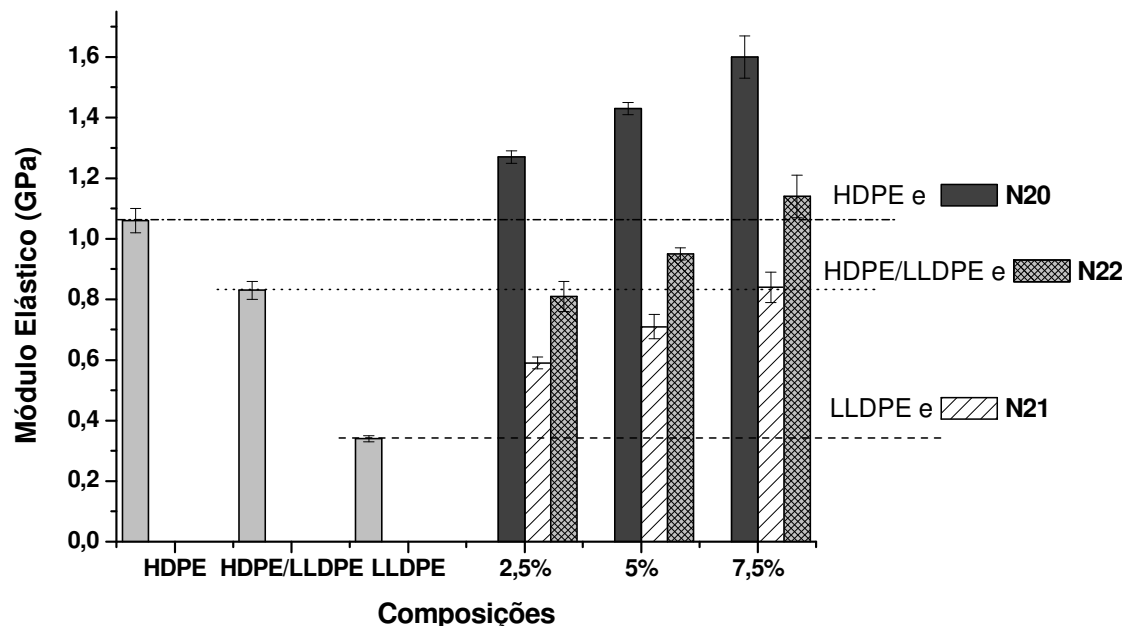


Figura 4.78 Módulo Elástico em função do teor de OMMT dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22).

O efeito da adição dos diferentes sistemas compatibilizantes, obtidos pela mesma sequência de mistura, no módulo elástico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE é mostrado na Figura 4.79.

Todos os nanocompósitos estudados apresentaram módulo elástico superiores a blenda HDPE/LLDPE e, para teores superiores a 2,5% em massa de OMMT, superiores ao HDPE puro. A adição de agentes compatibilizantes pode reduzir o tamanho de partículas da carga devido a fatores termodinâmicos (compatibilização através do surfactante presente nas argilas organofílicas) e cinéticos (aumento da viscosidade devido à presença das nanopartículas de silicato). Dentre os sistemas compatibilizantes estudados, a mistura de HDPE-g-MA (responsável pela dispersão da OMMT na matriz polimérica) e LLDPE-g-MA (com menor viscosidade o que facilita o processo de intercalação) foi o mais efetivo para o aumento no módulo elástico dos nanocompósitos para todos os teores de OMMT estudados. A sinergia entre os agentes compatibilizantes gerou uma melhor interface entre carga e matriz aumentando, assim, o módulo elástico desses nanocompósitos.

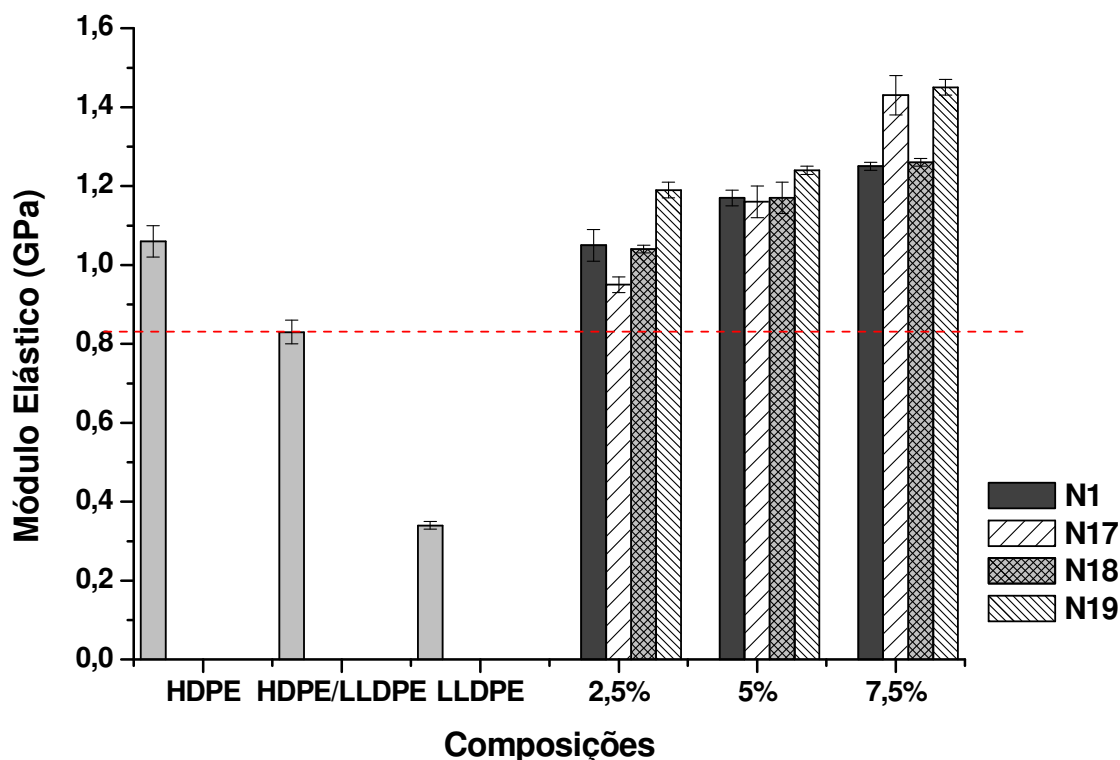


Figura 4.79 Módulo Elástico em função do teor de OMMT dos nanocompósitos com diferentes sistemas compatibilizantes.

No caso dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante pode-se notar que o aumento no módulo elástico está relacionado com o aumento no grau de cristalinidade desses materiais. Já no caso dos nanocompósitos compatibilizados, aumentando-se o teor de nanocarga observa-se uma diminuição gradativa da entalpia de fusão e conseqüentemente do grau de cristalinidade, e, por outro lado, ocorre o aumento no módulo elástico, o que contradiz o efeito do aumento do grau de cristalinidade ser responsável pelo aumento da propriedade mecânica nesse caso, o que pode estar ocorrendo é que a boa interação entre o surfactante da argila organofílica e os grupos anidrido maleico do agente compatibilizante, com a formação de uma boa interface, faz com que as partículas de silicato imitem cristais rígidos e possam atuar como âncoras na matriz polimérica aumentando, assim, as propriedades mecânicas [112].

O aumento efetivo do módulo elástico ( $E_{\text{composições}}/E_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) é mostrado na Figura 4.80.

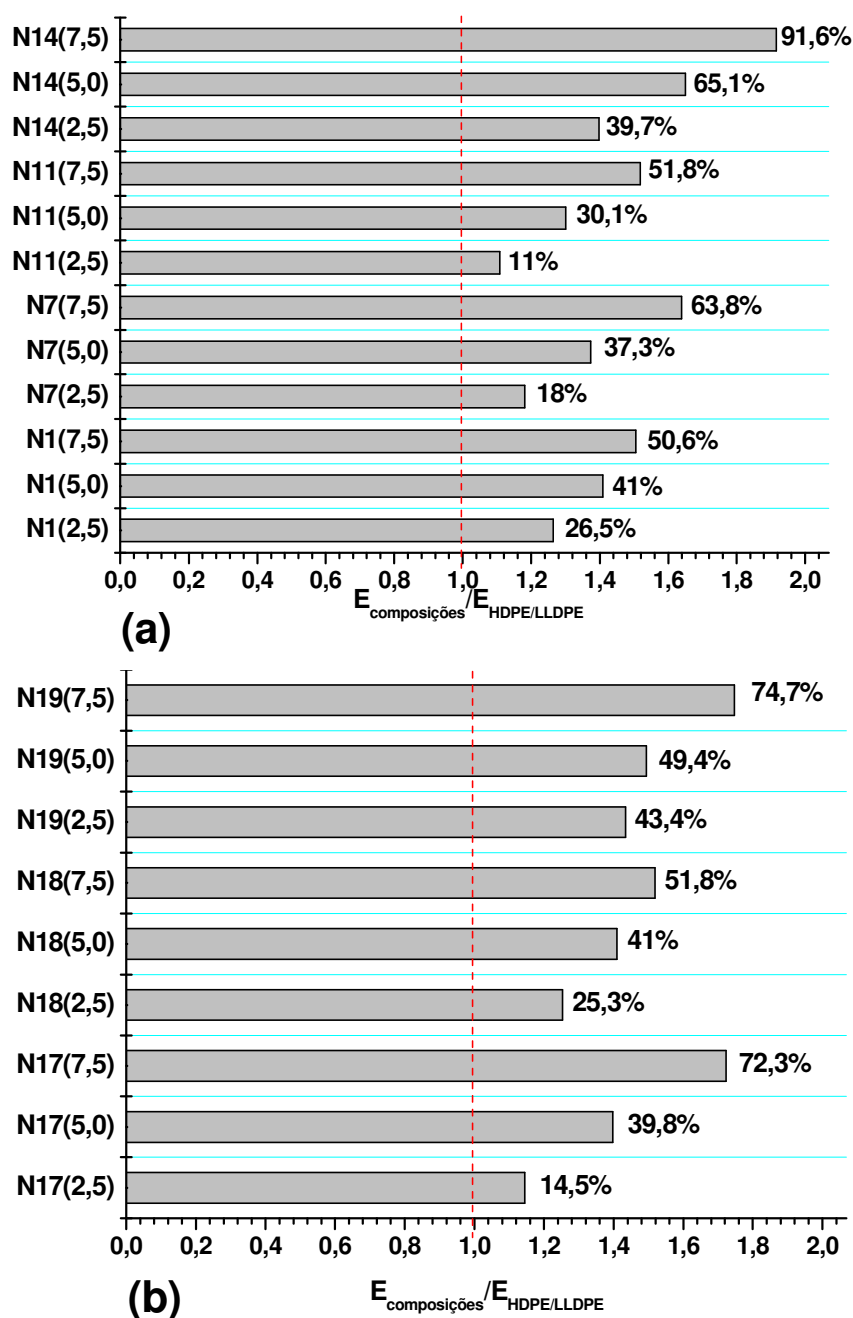


Figura 4.80 Aumento efetivo do módulo elástico ( $E_{\text{composições}}/E_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) dos nanocompósitos estudados.

As diferenças nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos através de diferentes sequências de mistura refletem que a ordem em que os elementos são misturados tem grande influência em suas propriedades finais.

Comparando-se as sequências de mistura para as composições N11 e N18 é possível notar que a pequena quantidade de ramificações presentes nos

nanocompósitos N18 auxilia para o aumento no módulo elástico para teores até 5% de nanocarga. A reticulação aumenta a rigidez das cadeias poliolefínicas devido a formação de ligações cruzadas contribuindo para o aumento no valor do módulo elástico. Considerações semelhantes podem ser feitas ao comparar as sequências de mistura para as composições N14 e N19 até 2,5% de OMMT, para maiores teores de carga os fatores termodinâmicos e cinéticos são mais pronunciados, como observado por ensaios de DMA, onde ocorreu aumento da  $T_g$  com o teor de argila para a sequência N14 decorrente da maior interação entre o anidrido maleico e a superfície da argila formando uma boa interface. Por outro lado, observou-se uma fragilização no nanocompósito N14(7,5), sendo que esta composição apresentou fratura com aproximadamente 180% de deformação, que pode ser um indicativo de que existe um teor ótimo de carga para esse nanocompósito a partir do qual pode ocorrer fragilização, possivelmente devido a tensões residuais que tornarão a interface mais fraca, contribuindo para a fratura.

No caso das composições que utilizaram HDPE-g-MA como agente compatibilizante (N7 e N17), estas possuem propriedades mecânicas superiores aos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA que está relacionado a maior dispersão da carga na matriz polimérica.

#### **4.7.2 Flexão em Três Pontos**

Este ensaio indica a flexão máxima de um material. No ponto de carregamento, a superfície superior do corpo de prova é colocada em um estado de compressão, enquanto a superfície inferior encontra-se em tração. A tensão no momento da fratura quando se utiliza o ensaio de flexão é conhecida por resistência à flexão. A Tabela 4.28 apresenta os valores do módulo de flexão ( $G$ ) e resistência à flexão ( $\sigma_F$ ) das amostras estudadas e também os valores de tensão no escoamento obtidos no ensaio de tração uniaxial.

Tabela 4.28 Módulo de flexão (G), resistência à flexão ( $\sigma_F$ ) e tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ) das composições estudadas.

<b>Composição</b>	<b>G (GPa)</b>	<b><math>\sigma_F</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_E</math> (MPa)*</b>
<b>HDPE</b>	0,65 ± 0,04	21,4 ± 0,6	20,7 ± 0,4
<b>LLDPE</b>	0,27 ± 0,01	10,5 ± 0,1	10,0 ± 0,1
<b>HDPE/LLDPE</b>	0,55 ± 0,01	18,2 ± 0,1	17,4 ± 0,8
<b>N1(2,5)</b>	0,72 ± 0,02	21,0 ± 0,5	19,4 ± 0,2
<b>N1(5,0)</b>	0,81 ± 0,02	22,4 ± 0,1	19,2 ± 0,1
<b>N1(7,5)</b>	0,89 ± 0,02	23,3 ± 0,1	19,5 ± 0,1
<b>N7(2,5)</b>	0,67 ± 0,02	20,4 ± 0,2	18,5 ± 0,1
<b>N7(5,0)</b>	0,77 ± 0,02	21,1 ± 0,3	19,5 ± 0,1
<b>N7(7,5)</b>	0,90 ± 0,01	22,9 ± 0,2	20,9 ± 0,3
<b>N17(2,5)</b>	0,74 ± 0,01	21,2 ± 0,3	18,3 ± 0,1
<b>N17(5,0)</b>	0,88 ± 0,02	23,5 ± 0,2	19,0 ± 0,2
<b>N17(7,5)</b>	1,03 ± 0,03	26,0 ± 0,1	22,1 ± 0,3
<b>N11(2,5)</b>	0,75 ± 0,02	21,7 ± 0,3	18,5 ± 0,2
<b>N11(5,0)</b>	0,81 ± 0,02	23,5 ± 0,3	18,6 ± 0,5
<b>N11(7,5)</b>	0,80 ± 0,01	23,6 ± 0,1	19,1 ± 0,2
<b>N18(2,5)</b>	0,71 ± 0,02	19,9 ± 0,2	18,5 ± 0,1
<b>N18(5,0)</b>	0,81 ± 0,02	21,8 ± 0,1	19,2 ± 0,1
<b>N18(7,5)</b>	0,85 ± 0,02	22,6 ± 0,1	19,2 ± 0,1
<b>N14(2,5)</b>	0,75 ± 0,02	22,0 ± 0,2	19,7 ± 0,2
<b>N14(5,0)</b>	0,77 ± 0,02	23,2 ± 0,6	20,6 ± 0,4
<b>N14(7,5)</b>	0,83 ± 0,02	25,5 ± 0,2	22,2 ± 0,1
<b>N19(2,5)</b>	0,70 ± 0,01	19,9 ± 0,3	19,7 ± 0,1
<b>N19(5,0)</b>	0,76 ± 0,01	21,5 ± 0,1	20,1 ± 0,1
<b>N19(7,5)</b>	0,81 ± 0,02	22,8 ± 0,2	20,4 ± 0,2
<b>N20(2,5)</b>	0,77 ± 0,02	24,6 ± 0,5	20,5 ± 0,1
<b>N20(5,0)</b>	0,85 ± 0,01	27,4 ± 0,3	20,9 ± 0,4
<b>N20(7,5)</b>	1,01 ± 0,01	30,4 ± 0,4	20,5 ± 0,2
<b>N21(2,5)</b>	0,44 ± 0,01	13,5 ± 0,2	12,1 ± 0,1
<b>N21(5,0)</b>	0,52 ± 0,02	14,9 ± 0,4	13,2 ± 0,4
<b>N21(7,5)</b>	0,61 ± 0,01	16,4 ± 0,3	12,4 ± 0,2
<b>N22(2,5)</b>	0,60 ± 0,01	17,0 ± 0,2	15,8 ± 0,1
<b>N22(5,0)</b>	0,72 ± 0,01	19,1 ± 0,1	15,4 ± 0,4
<b>N22(7,5)</b>	0,80 ± 0,01	21,0 ± 0,2	15,5 ± 0,2

\*  $\sigma_E$  foi obtido através do ensaio de tração uniaxial.



Uma vez que durante a flexão, o corpo de prova está sujeito tanto a tensões compressivas como a tensões de tração, a magnitude da sua resistência a flexão é maior do que a sua resistência à fratura por tração, que foi observado para todos os nanocompósitos estudados.

O bom desempenho dos nanocompósitos na flexão em três pontos está relacionado a boa dispersão e distribuição da nanocarga na matriz polimérica. As perdas de propriedade com a adição de LLDPE e com a adição dos agentes compatibilizantes à formulação dos nanocompósitos puderam então ser compensadas com a adição de nanoargila, que aumentou todas as propriedades mecânicas tanto quando submetidas a tração quanto a flexão em três pontos.

O módulo de flexão pode ser utilizado como uma medida da rigidez do material [21]. A Figura 4.81 mostra o comportamento do módulo de flexão nos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22).

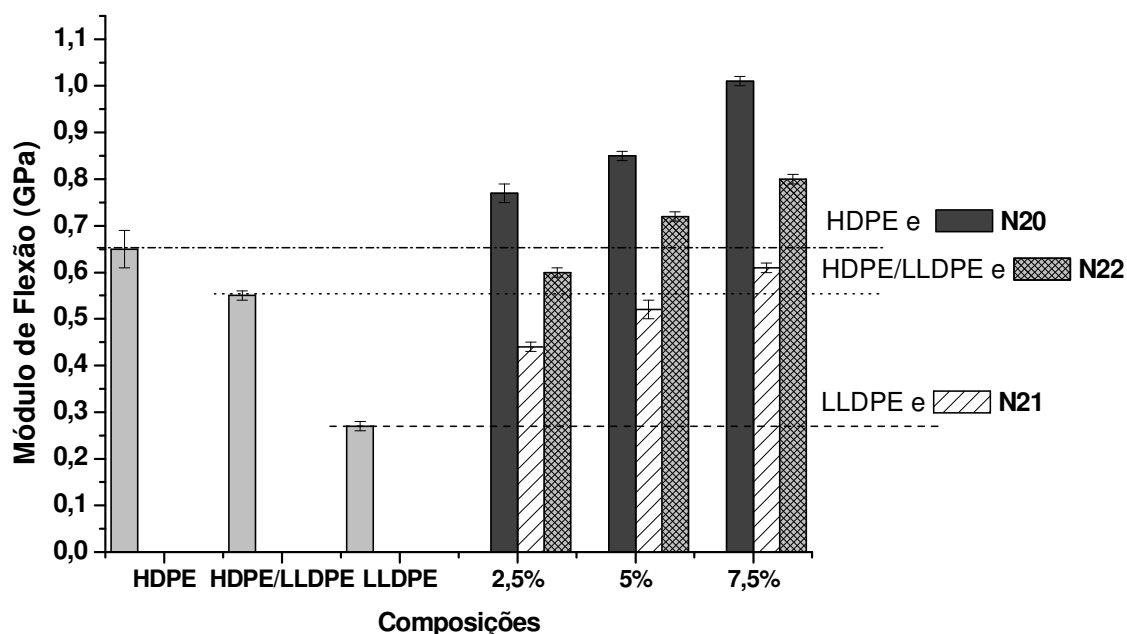


Figura 4.81 Módulo de flexão em função do teor de OMMT dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22).

Os valores do módulo de flexão obtidos são inferiores aos valores de módulo elástico, porém observa-se um aumento bastante significativo no módulo de flexão com a adição da argila organofílica, esses dados refletem na boa interface criada, além da boa distribuição das tensões nos nanocompósitos. Todos os nanocompósitos estudados apresentaram módulo de flexão superior a blenda polimérica e também superior ao HDPE puro.

A influência dos sistemas compatibilizantes no módulo de flexão é apresentada na Figura 4.82.

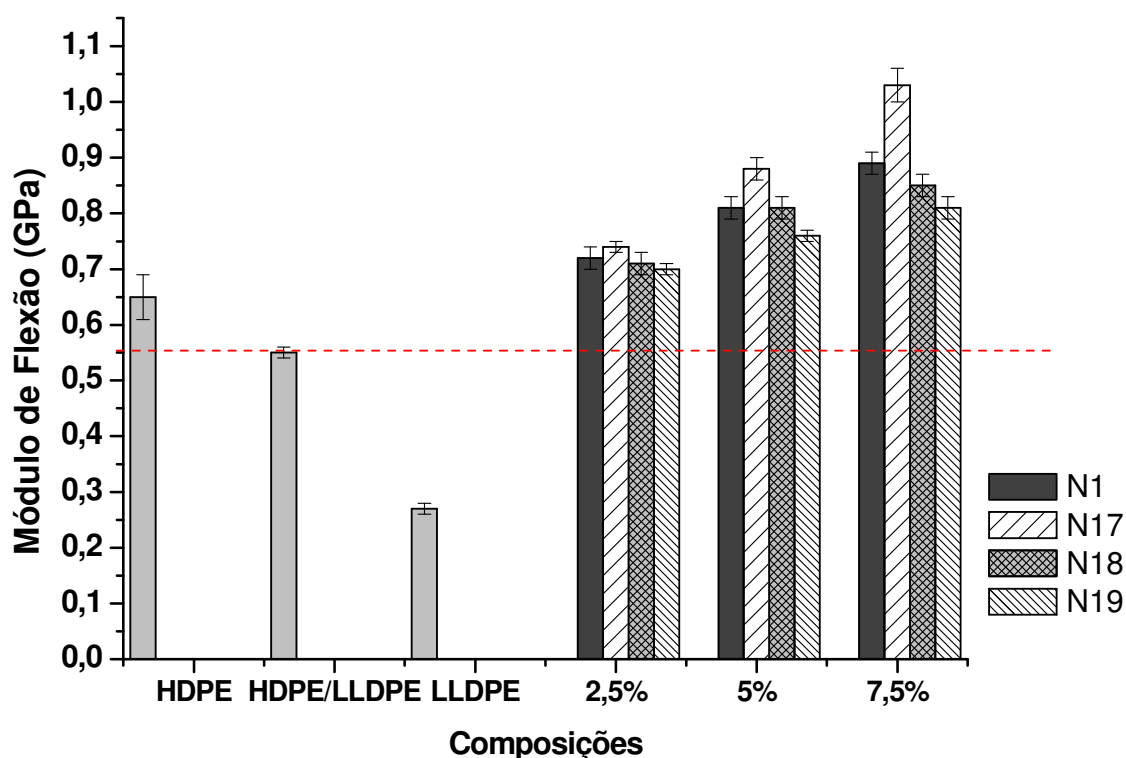


Figura 4.82 Módulo de flexão em função do teor de OMMT dos nanocompósitos com diferentes sistemas compatibilizantes.

O módulo de flexão é fortemente influenciado pelo teor de carga e pelo tipo de agente compatibilizante utilizado. Nesse caso, quanto maior a o grau de cristalinidade do agente compatibilizante, maior o módulo de flexão, como observado para os sistemas compostos por HDPE-g-MA, onde foi possível obter um aumento de 87% no módulo de flexão em relação a blenda polimérica. O nanocompósito sem adição de agente compatibilizante

apresentou valores de módulo de flexão superiores aos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e mistura de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA que pode estar relacionado ao maior grau de cristalinidade desses nanocompósitos que atuam muito mais significativamente no módulo de flexão do que no módulo elástico de nanocompósitos. O aumento efetivo do módulo de flexão ( $G_{\text{composições}}/G_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) é mostrado na Figura 4.83.

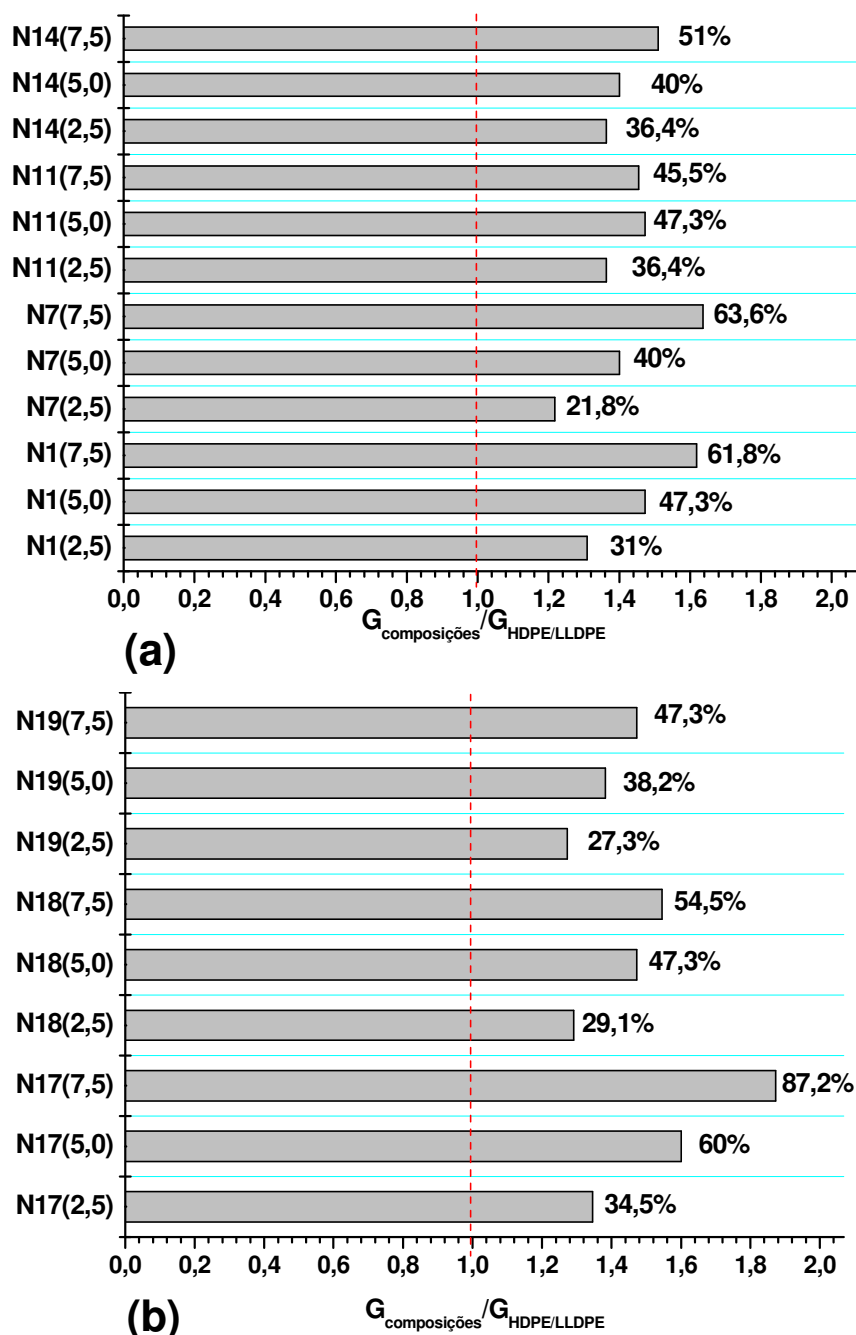


Figura 4.83 Aumento efetivo do módulo de flexão ( $G_{\text{nanocomposições}}/G_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) dos nanocompósitos estudados.

Com exceção dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA, todos os nanocompósitos tiveram um aumento efetivo no módulo de flexão superior ao aumento efetivo do módulo elástico, sendo observada a tendência de aumento do módulo de flexão com o aumento do teor de carga em todos os casos estudados.

#### **4.7.3 Ensaio de Impacto em Corpos de Prova Entalhados Tipo Izod**

A tenacidade representa uma medida de habilidade de um material de absorver energia até a sua fratura. A fratura se inicia nas vizinhanças da ponta do entalhe e se propaga através da seção transversal da amostra. Este se comporta como um agente concentrador de tensões, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento de energia de fratura. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar trinca.

Através do ensaio de impacto foi possível obter informações sobre a resistência ao impacto e a tenacidade à fratura dos materiais puros e nanocompósitos, mostrados na Tabela 4.29.

A adição de nanocargas na blenda polimérica HDPE/LLDPE gerou uma diminuição da resistência ao impacto dos nanocompósitos. Embora os desvios-padrão aproximem os valores de resistência ao impacto dos nanocompósitos, nota-se uma tendência de diminuição da resistência com o aumento do teor de argilomineral. Nanocompósitos compatibilizados das sequências N7, N11 e N14 apresentaram maior resistência ao impacto que os nanocompósitos incompatibilizados (sequência N1), possivelmente devido a melhor distribuição da nanocarga na matriz e maior interação carga-matriz que permite uma maior transferência de tensões.

Tabela 4.29 Resistência ao impacto (RI) e tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) das composições estudadas.

<b>Composição</b>	<b>RI (J/m)</b>	<b><math>K_{Ic}</math> (MJ/m<sup>2</sup>)</b>
<b>HDPE</b>	311,5 ± 10,6	24,1 ± 1,8
<b>LLDPE</b>	501,5 ± 11,5	39,1 ± 0,9
<b>HDPE/LLDPE</b>	168,1 ± 3,0	13,1 ± 0,2
<b>N1(2,5)</b>	79,1 ± 19,0	6,2 ± 0,9
<b>N1(5,0)</b>	66,5 ± 11,5	5,2 ± 0,8
<b>N1(7,5)</b>	65,1 ± 12,1	5,0 ± 0,9
<b>N7(2,5)</b>	139,9 ± 15,3	10,9 ± 0,4
<b>N7(5,0)</b>	103,7 ± 19,7	8,1 ± 0,4
<b>N7(7,5)</b>	76,4 ± 12,9	5,9 ± 0,3
<b>N17(2,5)</b>	71,4 ± 14,8	5,6 ± 0,1
<b>N17(5,0)</b>	58,3 ± 13,9	4,5 ± 0,1
<b>N17(7,5)</b>	52,0 ± 15,9	4,0 ± 0,1
<b>N11(2,5)</b>	122,3 ± 10,8	9,5 ± 0,3
<b>N11(5,0)</b>	110,3 ± 17,2	8,6 ± 0,3
<b>N11(7,5)</b>	87,3 ± 11,9	7,2 ± 0,2
<b>N18(2,5)</b>	106,8 ± 17,6	8,3 ± 0,3
<b>N18(5,0)</b>	79,2 ± 16,6	6,2 ± 0,1
<b>N18(7,5)</b>	66,2 ± 14,4	5,2 ± 0,1
<b>N14(2,5)</b>	144,9 ± 13,2	8,9 ± 0,3
<b>N14(5,0)</b>	110,4 ± 10,5	8,5 ± 0,4
<b>N14(7,5)</b>	87,3 ± 11,9	7,2 ± 0,4
<b>N19(2,5)</b>	92,5 ± 19,4	7,2 ± 0,1
<b>N19(5,0)</b>	73,7 ± 17,8	5,7 ± 0,1
<b>N19(7,5)</b>	55,5 ± 16,9	4,3 ± 0,1
<b>N20(2,5)</b>	21,2 ± 1,9	1,6 ± 0,1
<b>N20(5,0)</b>	20,6 ± 1,2	1,6 ± 0,1
<b>N20(7,5)</b>	19,6 ± 1,6	1,5 ± 0,1
<b>N21(2,5)</b>	43,4 ± 1,9	3,3 ± 0,3
<b>N21(5,0)</b>	37,4 ± 1,1	2,9 ± 0,4
<b>N21(7,5)</b>	30,5 ± 1,7	2,4 ± 0,3
<b>N22(2,5)</b>	22,4 ± 1,9	1,7 ± 0,1
<b>N22(5,0)</b>	21,7 ± 1,0	1,6 ± 0,1
<b>N22(7,5)</b>	21,5 ± 1,0	1,6 ± 0,1

A sequência de mistura dos componentes afeta muito mais as propriedades de impacto do que as de tração. A formação da morfologia nas sequências em que foram preparados os concentrados de agente compatibilizante/argila (N17, N18 e N19) gerou um maior número de pequenos tactóides que atuaram como concentradores de tensão e facilitaram a fratura, esse efeito é melhor visualizado na Figura 4.84.

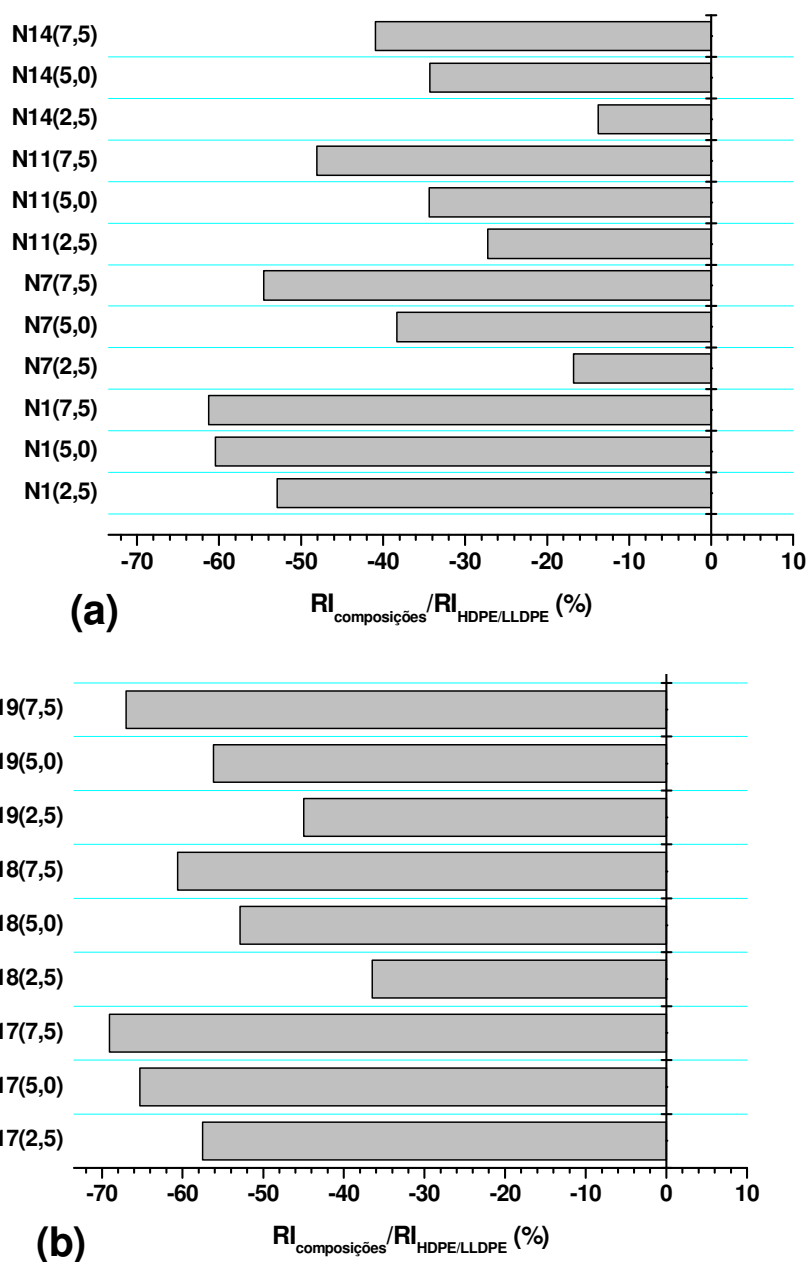


Figura 4.84 Resultados comparativos da resistência ao impacto ( $RI_{\text{composições}}/RI_{\text{HDPE/LLDPE}}$ ) dos nanocompósitos estudados.

#### **4.7.4 Influência da Ação do Intemperismo nas Propriedades de Tração Uniaxial**

A estrutura de um polímero determina as suas propriedades químicas, físicas e mecânicas. Em uma poliolefina a presença de ramificações e de carbonos terciários as torna susceptíveis ao ataque por radicais livres e oxigênio e, portanto, à degradação [138, 139]. A adição de cargas aos polímeros pode afetar a sua resistência a fotooxidação [140, 141], principalmente no caso das nanoargila em que o ferro está presente e atua como um catalisador dos processos de fotooxidação [142].

Quando em uso, a fotooxidação resultante das condições de intemperismo pode diminuir significativamente o tempo de vida útil do material. A degradação por fotólise ou por fotooxidação requer absorção de UV com comprimento de onda superior a 290 nm. O polietileno fotodegrada mais rapidamente no ar que em ambiente inerte, indicando que a fotooxidação antecede a fotólise. Embora o polietileno não absorva no comprimento de onda acima de 290 nm, o processo oxidativo radicalar poderá ser iniciado pela absorção de luz solar [143]. É importante ressaltar que o polietileno absorve fortemente a radiação UV com comprimentos de onda menores que 250 nm, o que é bem inferior ao limite de comprimento de onda que atinge a superfície terrestre, no entanto defeitos de síntese, como duplas ligações, podem atuar como grupos cromóforos iniciando a fotodegradação. Outros efeitos decorrentes das degradações podem ser o aumento na cristalinidade durante a fotodegradação [144, 145], degradação térmica [146] e irradiação de alta energia [147, 148]; o descréscimo na cristalinidade principalmente durante a irradiação gama [149], uma modificação na morfologia, como destruição de esferulitos [150] e alteração na rede cristalina [151].

Assim, o estudo do envelhecimento em diferentes condições de intemperismo torna-se muito importante para o conhecimento da vida útil do material e do comportamento em uso. Foram estudadas três condições de envelhecimento:  $E_1$  - envelhecimento em estufa de circulação de ar forçado (110°C/7dias),  $E_2$  - envelhecimento em água (60°C/7dias) e  $E_3$  -

envelhecimento em câmara de ultravioleta (360h). Os materiais foram caracterizados quanto as propriedades de tração uniaxial e os resultados obtidos encontram-se no APÊNDICE A. A Figura 4.85 mostra os corpos de prova submetidos aos diferentes envelhecimentos. Pode-se notar que não ocorreram mudanças significativas na coloração das amostras quando submetidas ao envelhecimento ao ar e água, porém observa-se um pequeno escurecimento nas amostras envelhecidas em câmara de ultravioleta, que pode ser devido a formação de uma fina camada fotooxidada do polímero, na superfície, que age como uma barreira à absorção de luz.

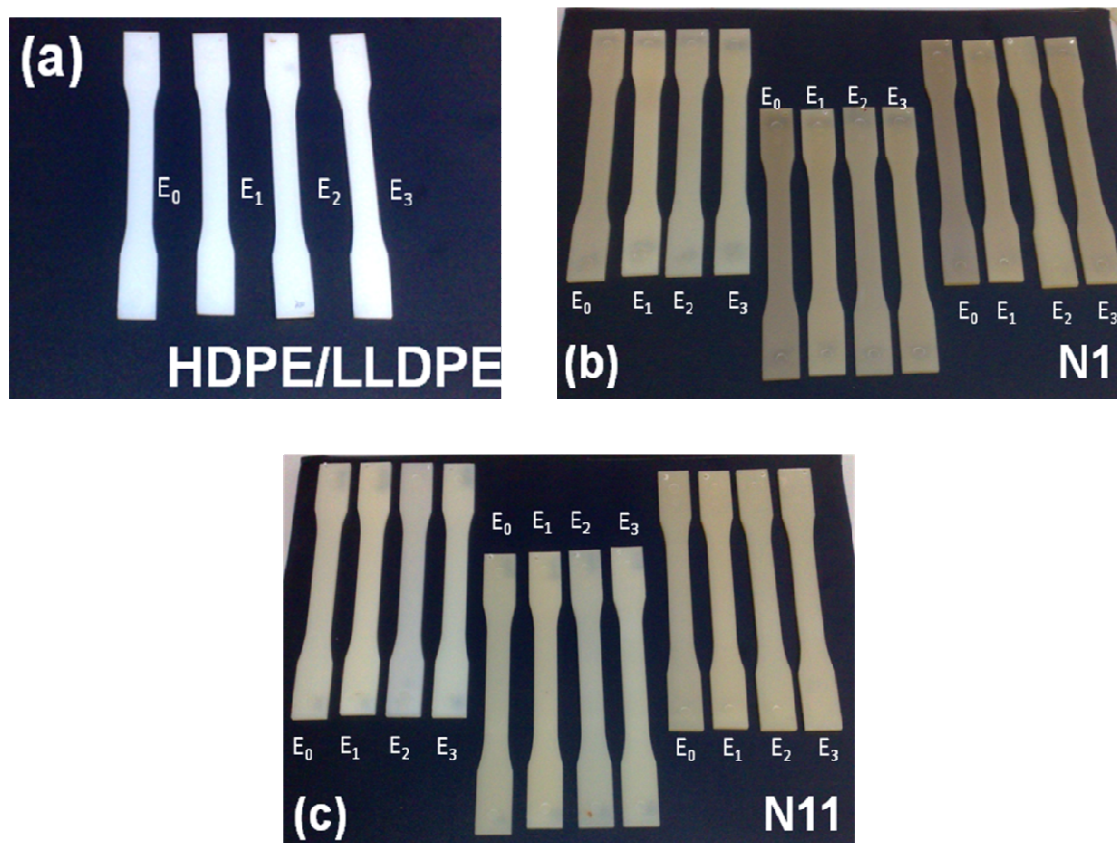


Figura 4.85 Corpos de prova de tração uniaxial submetidos a diferentes condições de intemperismo: (a) HDPE/LLDPE, (b) HDPE/LLDPE/OMMT - N1 e (c) HDPE/LLDPE/LLDPE-g-MA/OMMT - N11.

Os módulos elásticos dos materiais puros (HDPE e LLDPE) e da blenda polimérica HDPE/LLDPE submetidos às diferentes condições de



envelhecimento são apresentados na Figura 4.86. Esses materiais também foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) onde foi avaliado o primeiro ciclo de aquecimento e determinado o grau de cristalinidade, apresentados na Figura 4.87.

A análise do DSC das composições revelou que o envelhecimento em estufa de circulação de ar aumentou o grau de cristalinidade de todas as amostras, decorrente do alívio das tensões térmicas resultantes do processamento e permitindo a reordenação das moléculas.

As amostras submetidas ao tratamento em água também apresentaram aumento em suas propriedades, porém em menor intensidade, creditado a um maior grau de cristalinidade, adquirido em decorrência da temperatura da água, que estava a 60°C e nenhum comportamento plastificante foi identificado devido à natureza hidrofóbica do material polimérico utilizado.

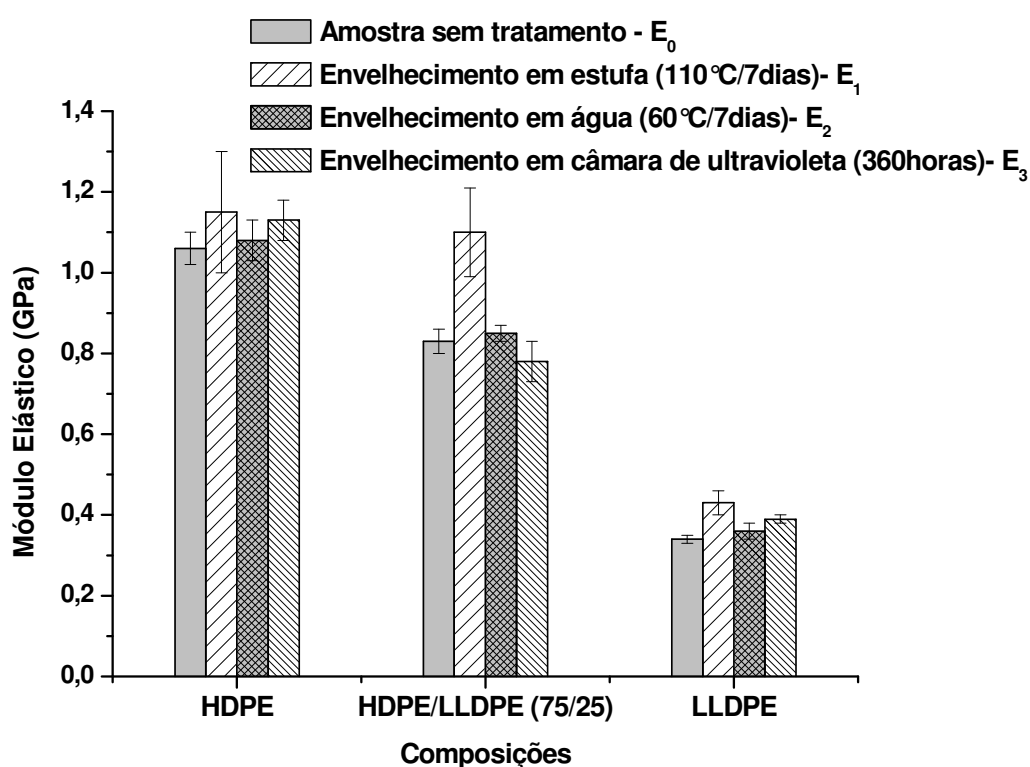


Figura 4.86 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento do HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE.

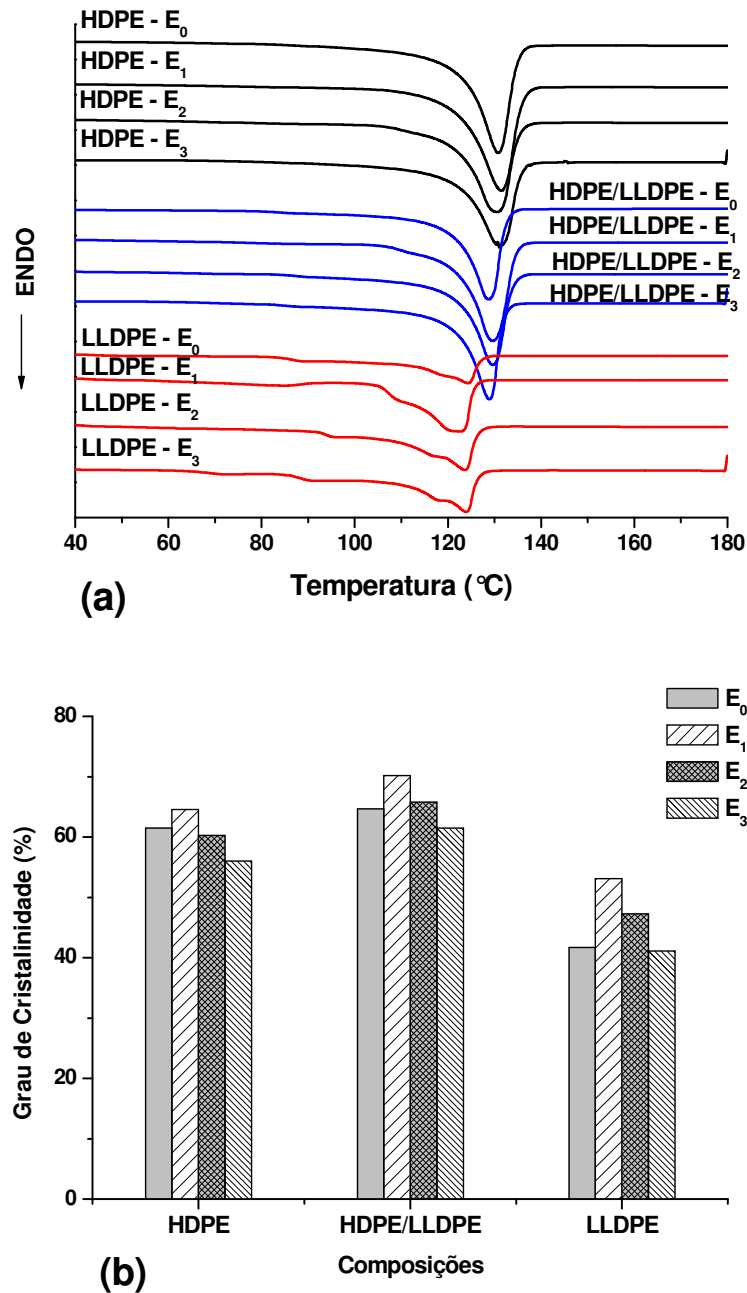


Figura 4.87 Termogramas de DSC do 1<sup>o</sup> ciclo de aquecimento (a) e grau de cristalinidade (b) do HDPE, LLDPE e blenda HDPE/LLDPE em função dos diferentes tipos de envelhecimento.

Em amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de ultravioleta observou-se uma rigidez levemente superior para o HDPE e LLDPE. Neste caso o período de exposição foi curto, estando as modificações observadas relacionadas a processos de reorganização molecular e estrutural,

como indica Carrasco et al. [110], que acompanhou o processo de envelhecimento artificial do polietileno de alta densidade e sugeriu que modificações químicas, como formação de grupos carbonila e vinílicos, que alterariam em maior intensidade as propriedades do polímero, predominariam somente em tempos de exposição superiores a 60 dias.

Com relação ao LLDPE o mecanismo de fotooxidação pode ser um pouco diferente ao HDPE. O LLDPE possui algumas insaturações [110] e o processo de oxidação deve ser iniciado a partir da oxidação dessas insaturações. Uma vez que a energia da dupla ligação C=C é relativamente baixa, essas são facilmente rompidas por luz ultravioleta e forma um grupo radical primário. E as interações desse grupo radical com o oxigênio podem gerar peróxidos, que, por sua vez, são iniciador do processo de oxidação, e consumindo os grupos vinil após 200h de envelhecimento, como reportado por Yang e colaboradores [153]. Para o tempo de exposição não se observou os processos degradativos nos quais se forma compostos com muitas ramificações e com grau de cristalinidade superior aos sem tratamento, no entanto pode ter ocorrido formação de carbonilas, peróxidos ou reticulação que podem aumentar a distância entre cadeias e com isso diminuir o grau de cristalinidade [110].

A influência da adição de nanoargila nas diferentes condições de intemperismo é mostrada na Figura 4.88 para os nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem adição de agentes compatibilizantes e com diferentes teores de OMMT.

De maneira geral ocorre aumento do módulo elástico com o aumento do teor de argilomineral para cada tipo de envelhecimento estudado. Aumentos mais significativos no módulo elástico foram observados para as composições envelhecidas em estufa de circulação de ar, decorrente do alívio das tensões térmicas resultantes do processamento que permitiu a reordenação das moléculas, com conseqüente aumento no grau de cristalinidade. Amostras envelhecidas em água apresentaram valores inferiores ao nanocompósito referência que pode estar relacionado a maior absorção de água dos nanocompósitos comparado aos materiais puros que podem gerar o efeito plastificante da água no nanocompósito. No caso do envelhecimento acelerado

também ocorreu diminuição do módulo elástico em comparação a amostra referência, possivelmente devido a formação de peróxidos e carbonilas que aumentam a distância entre as cadeias poliméricas, diminuindo o grau de cristalinidade e conseqüentemente o módulo elástico.

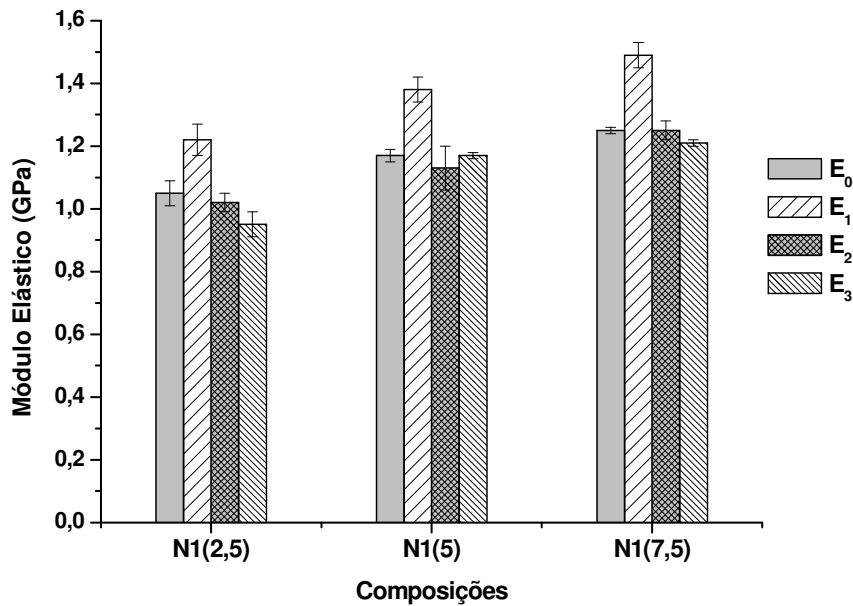


Figura 4.88 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante e com diferentes teores de OMMT.

A influência dos agentes compatibilizantes no comportamento mecânico dos nanocompósitos submetidos a diferentes condições de intemperismo pode ser primeiramente avaliada através da Figura 4.89.

O anidrido maleico pode adsorver grande quantidade de água. Esse efeito causaria perda nas propriedades mecânicas, uma vez que a água adsorvida poderia atuar como um agente plastificante. Pode-se observar nos nanocompósitos da Figura 4.89 que este efeito ocorreu principalmente para o LLDPE com maior concentração de OMMT (N21(7,5)), denotando que a adsorção de água não depende somente dos grupos anidrido maleico presentes, uma vez que essa composição possui menor quantidade de anidrido maleico comparada as demais formulações, mas depende também da interface

formada entre o surfactante da argila e o anidrido maleico. Nesse caso, a formação de maior número de aglomerados e tactóides de argila facilitaram a adsorção de água. Para os demais nanocompósitos estudados não foram observados esse efeito, mas um aumento no módulo elástico, indicando que ocorreu uma pequena reordenação das cadeias, incrementando a cristalinidade em comparação com a amostra referência.

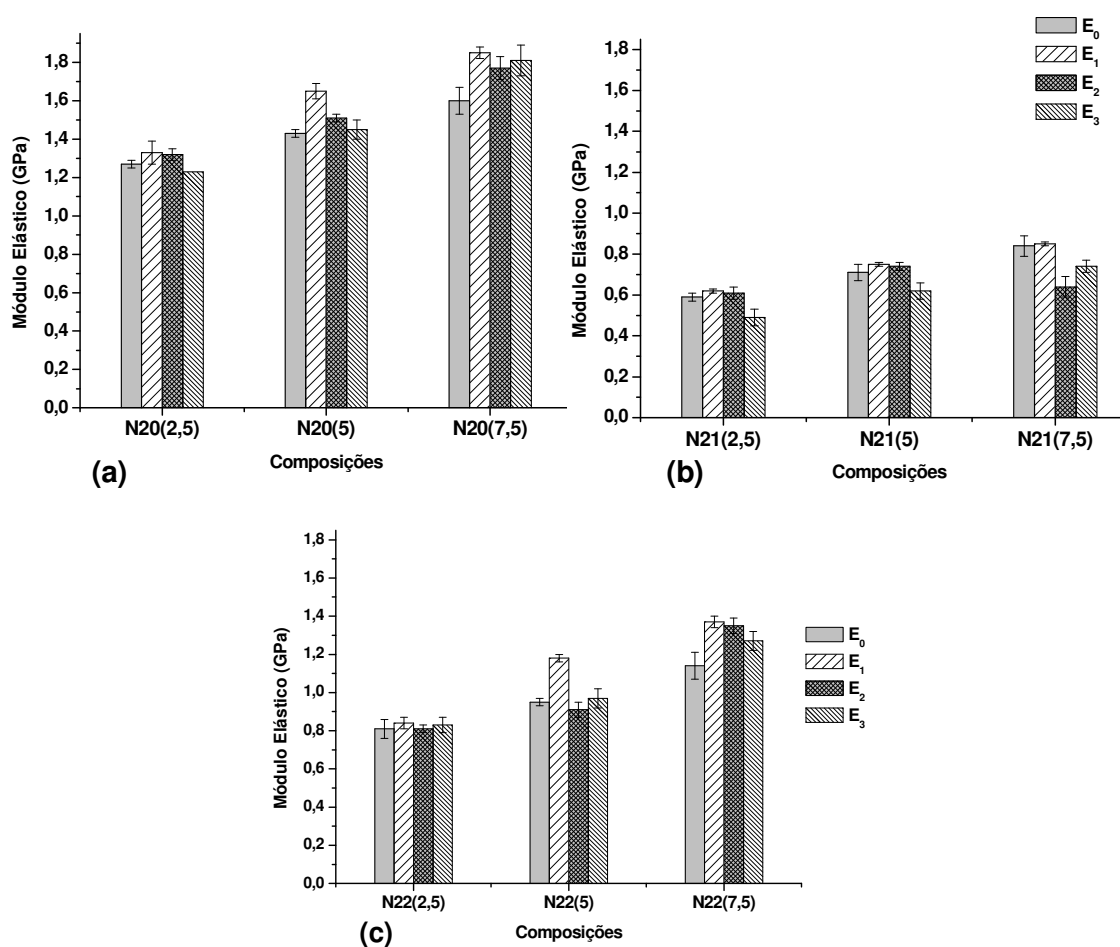


Figura 4.89 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos: (a) HDPE-g-MA/OMMT; (b) LLDPE-g-MA/OMMT e (c) HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT, com diferentes teores de OMMT.

No caso do envelhecimento acelerado os nanocompósitos LLDPE-g-MA/OMMT apresentaram uma diminuição do módulo elástico em comparação a amostra referência para todos os teores de OMMT estudados. A exposição

simultânea a luz ultravioleta e água favoreceu a formação de carbonilas e peróxidos nesses nanocompósitos. No caso dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT com teor de 7,5% de nanoargila o processo de degradação decorrente do envelhecimento acelerado pode ter sido a formação de pequenas quantidades de reticulação que aumentaram a rigidez desses nanocompósitos.

Para todos os casos o envelhecimento em estufa de ar forçado atuou no aumento do grau de cristalinidade, com a reorganização estrutural, contribuindo para o aumento no módulo elástico.

A Figura 4.90 apresenta o comportamento dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA com diferentes teores de argila organofílica e sequências de mistura.

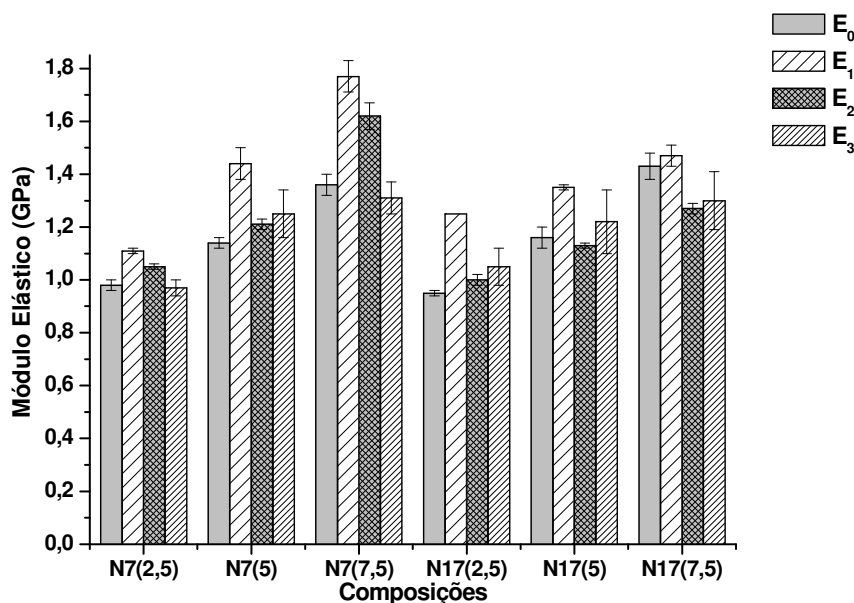


Figura 4.90 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA, com diferentes teores de OMMT e sequências de mistura.

Comparando as sequências de mistura observou-se que os nanocompósitos obtidos a partir da mistura prévia do HDPE/HDPE-g-MA/OMMT apresentaram maior módulo elástico para todos os envelhecimentos, que está relacionado a maior dispersão da argila organofílica

na matriz polimérica. No caso da preparação do concentrado HDPE-g-MA/OMMT observou-se que o aumento do teor de OMMT na composição favoreceu a adsorção de água, diminuindo a rigidez desses nanocompósitos.

Os valores do módulo elástico referência até 5,0% de OMMT são menores que os obtidos para os nanocompósitos incompatibilizados, fato este já observado por Spencer et al. [46] ao estudar blendas HDPE-g-MA/HDPE, devido à menor cristalinidade do primeiro em relação ao segundo.

A Figura 4.91 apresenta comportamento do LLDPE-g-MA como agente compatibilizante no módulo elástico dos nanocompósitos. O LLDPE-g-MA, como já mostrado, é mais susceptível a adsorção de água, e esse efeito é bastante notável para esses nanocompósitos, onde, com exceção do nanocompósito N11(5,0) obteve-se diminuição do módulo elástico em comparação a amostra referência para todas as amostras.

De forma análoga ao HDPE, as sequências de mistura apresentaram aumento no módulo elástico quando tratadas em estufa com circulação de ar, devido ao alívio das tensões residuais do processamento e com isso ocorreu um maior empacotamento, resultando em melhores propriedades mecânicas.

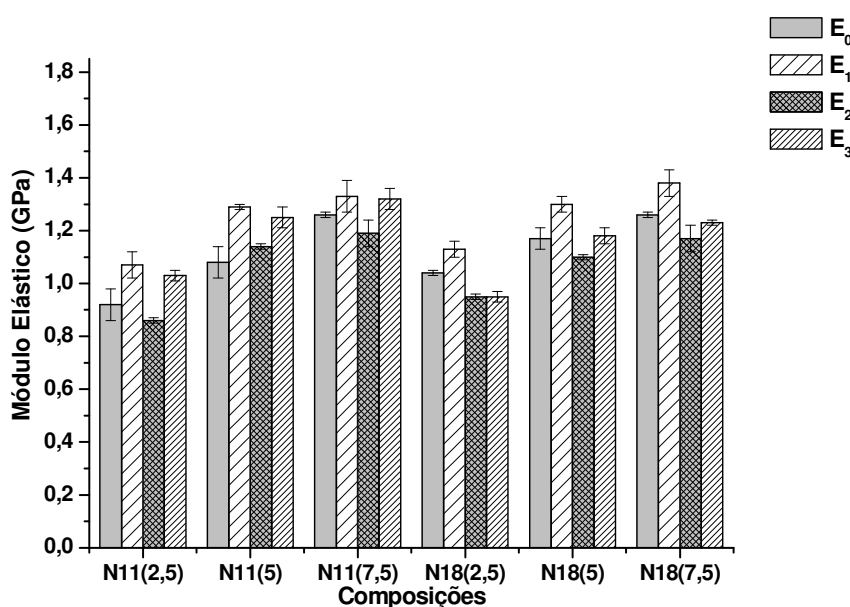


Figura 4.91 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA, com diferentes teores de OMMT e sequências de mistura.

Com relação ao envelhecimento em câmara pode se notar um aumento no módulo elástico dos nanocompósitos da sequência N11 em comparação a blenda HDPE/LLDPE para todas as proporções de argila organofílica estudadas. Por sua vez, os nanocompósitos da sequência N18 apresentaram valores praticamente constantes após tratamento, e também observou-se um pequeno decréscimo no módulo elástico. O aumento ocorrido nos nanocompósitos da sequência N11 pode ser associado aos processos de degradação que podem ter gerado reticulações no sistema, aumento a rigidez e com isso propiciando módulos elásticos maiores. Com relação aos nanocompósitos da sequência N18, a redução do módulo elástico em algumas composições pode ser devido aos processos de degradação que não se completaram e com isso apenas geraram produtos de baixa massa molar, como carbonilas.

A Figura 4.92 apresenta os resultados obtidos para os nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

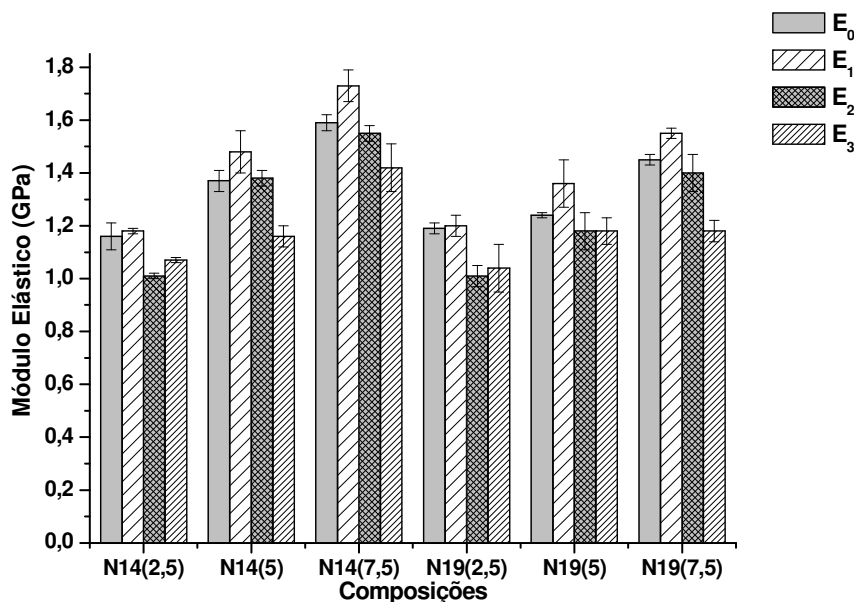


Figura 4.92 Módulo Elástico em função dos diferentes tipos de envelhecimento dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA, com diferentes teores de OMMT e sequências de mistura.



Nesse caso a maior adsorção de água foi devido a presença do LLDPE-g-MA nos sistemas, que diminuíram o módulo elástico para todos os nanocompósitos em comparação as suas amostras referências.

Nesses nanocompósitos o efeito do envelhecimento acelerado também foi bastante afetado, ocorrendo grande diminuição do módulo elástico para todos os teores de OMMT e sequências de mistura estudados. Ou seja, os nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA são mais susceptíveis as intempéries, tendo suas propriedades bastante afetadas pela exposição a água e a luz ultravioleta.

#### **4.7.5 Considerações Gerais sobre a Caracterização Mecânica**

O comportamento mecânico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE também foi muito afetado pelo tipo de sistema compatibilizante utilizado e pela sequência de mistura utilizado para sua obtenção.

As propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração uniaxial foram mais influenciadas pelo comportamento dos materiais de menor módulo elástico que foram adicionados ao sistema do que pelo estado de intercalação/esfoliação da argila organofílica na matriz polimérica. O módulo elástico aumenta com a adição de nanocarga em comparação a blenda HDPE/LLDPE para todas as composições, sequências de mistura e teor de carga que foram estudados. Dentre os sistemas compatibilizantes, a mistura de agentes compatibilizantes (N14) gerou uma melhor interface entre carga e matriz contribuindo para o aumento na rigidez e conseqüentemente no módulo elástico desses nanocompósitos. Pode-se concluir ainda que o grau de cristalinidade afeta mais significativamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante, sendo maior a rigidez quanto maior o grau de cristalinidade. Por outro lado, nos nanocompósitos compatibilizados, com diminuição do grau de cristalinidade com aumento no teor de carga, a boa interface gerada nessas composições faz com que as partículas de silicato imitem cristais rígidos e atuem como âncoras a matriz polimérica aumentando o módulo elástico. A sequência de mistura também

afeta as propriedades mecânicas, como o observado nas sequências N11 e N18, em que a primeira etapa de mistura das composições N18 gerou uma pequena quantidade de reticulação e contribuiu para o aumento mais significativo do módulo elástico.

Dos ensaios de flexão em três pontos pode-se concluir que a adição de OMMT na blenda polimérica aumentou consideravelmente as propriedades em flexão. O bom desempenho de todas as composições foi decorrente da boa dispersão e distribuição da carga e da formação de uma forte interface. Vale ressaltar que os nanocompósitos apresentaram valores muito superiores a blenda polimérica e ao HDPE puro.

Da resistência ao impacto pode-se concluir que a adição da carga inorgânica diminuiu consideravelmente essa propriedade, denotando que o aumento da rigidez está relacionado com o aumentando da fragilidade do material. Porém, a adição de agentes compatibilizantes aos sistemas tornou esse efeito menos pronunciado, quando comparado aos nanocompósitos incompatibilizados, pois possibilitaram uma maior transferência de tensões entre carga e matriz.

As diferentes condições de intemperismo na qual os materiais foram submetidos influenciaram no comportamento mecânico dos materiais puros e nos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE. O tratamento realizado em estufa de circulação de ar forçado proporcionou o alívio das tensões residuais decorrentes do processamento e, como consequência, o aumento no grau de cristalinidade. O tratamento em água produziu dois efeitos contrários nos materiais, podendo aumentar o módulo elástico, principalmente por gerar condições propícias para alívio de tensões residuais, em menor quantidade comparado ao envelhecimento em ar forçado, ou ainda diminuir o módulo elástico, principalmente quando presente o LLDPE-g-MA, devido a maior adsorção de água que pode atuar como agente plastificante aumentando a distância entre as cadeias poliméricas e diminuindo a rigidez do sistema. O tratamento em câmara de envelhecimento acelerado com exposição simultânea a luz ultravioleta e água também afetou muito as propriedades mecânicas, principalmente devido a formação de carbonilas, de pequena

massa molar, que diminuem o grau de cristalinidade e o módulo elástico dos nanocompósitos. Dentre os sistemas estudados as sequências N14 e N19 apresentaram menor resistência as intempéries, com grande aumento de módulo elástico quando envelhecidos em estufa, acarretando em maior fragilização do material; e diminuição do módulo elástico quando tratados em água e em câmara de envelhecimento acelerado.

#### **4.8 Propriedades de Transporte de Gases e Vapor de Água dos Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com Diferentes Teores de OMMT**

As propriedades de transporte são muito sensíveis às mudanças químicas e estruturais dos polímeros. O processo de transporte de gás pelo polímero ocorre através de um fenômeno cujo mecanismo inicial deve-se a sorção superficial das moléculas, seguido pelo processo de condensação dessas moléculas no interior do polímero e, posteriormente, pelo processo de difusão das mesmas [153]. O transporte de um gás ou um vapor em poliolefinas é um fenômeno bastante complexo e depende de vários fatores como o grau de cristalinidade, formação de ligações cruzadas, cisão de cadeia, degradação oxidativa, recombinação de radical livre, entre outros [153, 154].

O coeficiente de permeabilidade ( $P$ ) de um gás através de um polímero pode ser descrito em função dos coeficientes de solubilidade ( $S$ ) e difusão ( $D$ ) através da equação  $P=D.S$ , e existem alguns fatores que influenciam esses processos. A solubilidade é afetada com a facilidade de condensação do gás no interior do polímero, a presença de volume livre e a polaridade relativa do conjunto gás/matriz polimérica/carga [36, 58, 63]. O processo de difusão, por sua vez, é afetado também pela presença de volumes livres, pelo grau de cristalinidade da matriz polimérica, uma vez que a difusão ocorre exclusivamente na fase amorfa do polímero, e pela tortuosidade na matriz polimérica que aumenta o caminho livre médio para a difusão [36, 58, 63].

Como critério para a escolha dos gases para o estudo das propriedades de transporte dos nanocompósito foi utilizado o volume de van de Waals e a

polaridade do gás. O vapor de água e o oxigênio foram escolhidos por possuírem volume de van der Waals bastante próximos e diferentes polaridades. O oxigênio e o dióxido de carbono são apolares e possuem diferentes volumes de van der Waals. Os diâmetros cinéticos dos gases são:  $\text{CO}_2$  3,3Å;  $\text{O}_2$  3,46 Å e  $\text{H}_2\text{O}$  2,65Å.

A Tabela 4.30 apresenta os valores dos coeficientes de permeabilidade a vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono dos materiais puros.

Tabela 4.30 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ), oxigênio ( $P_{\text{O}_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{\text{CO}_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{O}_2}$ ) do HDPE, LLDPE e da blenda HDPE/LLDPE.

Amostra	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ( $10^{-5}$ Barrer)	$P_{\text{O}_2}$ (Barrer)	$P_{\text{CO}_2}$ (Barrer)	$P_{\text{CO}_2} / P_{\text{O}_2}$
HDPE	$5,9 \pm 0,8$	$1,15 \pm 0,01$	$5,88 \pm 0,79$	5,1
LLDPE	$23,9 \pm 7,0$	$4,11 \pm 0,01$	$13,44 \pm 0,47$	3,2
HDPE/LLDPE	$4,5 \pm 1,4$	$1,44 \pm 0,22$	$4,60 \pm 0,03$	3,2

As poliolefinas, devido sua natureza apolar-hidrofóbica, são naturalmente excelentes barreiras ao vapor de água. O LLDPE possui menor grau de cristalinidade, ou seja, possui uma maior quantidade de fase amorfa que adsorve e difunde os gases e vapores e dessa forma apresenta maior coeficiente de permeabilidade quando comparado ao HDPE com maior grau de cristalinidade. A difusão do vapor de água na matriz polimérica é um parâmetro cinético e depende principalmente da fração de volume livre da fase amorfa e do caminho tortuoso devido a presença dos cristais [153, 155, 156]. No caso da blenda HDPE/LLDPE, a adição de 25% em massa de LLDPE levou a diminuição do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água, sendo obtido valor menor até mesmo que o do HDPE puro, principalmente devido ao aumento do grau de cristalinidade observado decorrente da co-cristalização, havendo dessa forma menor difusão de vapor de água na blenda.

Há diferentes mecanismos de permeação dependendo do tamanho dos microvazios ou microporos existentes na matriz e da natureza do permeante. Para microvazios na ordem de 2 a 100 nm as moléculas de oxigênio e água são transportadas pelo mecanismo de Knudsen (fluxo das moléculas de gás através do volume do microvazio), porém as moléculas de água também podem ter uma forte contribuição do mecanismo de transporte de difusão superficial [157].

Analisando o comportamento para os dois outros gases, dióxido de carbono e oxigênio, se espera que os coeficientes de permeabilidade sejam maiores que os valores obtidos para vapor de água, devido as suas naturezas apolares, o que de fato foi observado. No caso dos coeficientes de permeabilidade para o CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, devem-se considerar as diferenças no tamanho e na condensabilidade destes gases. O coeficiente de sorção está relacionado com a energia requerida para o permeante ser sorvido pelo polímero e aumenta com um acréscimo da condensabilidade do permeante. Esta dependência significa que o coeficiente de sorção aumenta com o diâmetro molecular, já que moléculas maiores são normalmente mais condensáveis que as pequenas [158, 159], aumentando, neste caso, o coeficiente de permeabilidade do CO<sub>2</sub>.

Um uso em potencial para os filmes de nanocompósitos de poliolefinas é para o setor de embalagens [159, 160]. Para tanto, é importante que a permeseletividade (razão entre os coeficientes de permeabilidade do CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) seja menor que 4,5, em que otimizaria as concentrações de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> no processo de respiração dos alimentos, com obtenção de uma taxa ótima de respiração [160]. Os valores da permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) foram apresentados na Tabela 4.30. Observou-se que o HDPE utilizado apresentou permeseletividade maior que o desejado para embalagens, já o LLDPE e a blenda HDPE/LLDPE apresentaram boa permeseletividade podendo ser utilizados no setor de embalagem.

O efeito da adição de argila organofílica no coeficiente de permeabilidade em nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE com diferentes teores de OMMT e sem adição de agentes compatibilizantes é mostrado na Tabela 4.31.

Tabela 4.31 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2}/P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante e com diferentes teores de OMMT.

Amostra	$P_{H_2O}$ ( $10^{-5}$ Barrer)	$P_{O_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2}/P_{O_2}$
<b>N1(2,5)</b>	9,2 ± 0,4	2,28 ± 0,05	5,91 ± 0,43	2,6
<b>N1(5,0)</b>	13,6 ± 2,9	1,83 ± 0,41	6,06 ± 0,14	3,3
<b>N1(7,5)</b>	13,0 ± 1,0	0,98 ± 0,05	6,99 ± 0,16	7,1
<b>HDPE/LLDPE</b>	4,5 ± 1,4	1,44 ± 0,22	4,60 ± 0,03	3,2

Comportamento similar a blenda polimérica foi observado para os nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE sem adição de agente compatibilizante, sendo barreira para o vapor de água e baixa barreira para  $O_2$  e  $CO_2$ . Espera-se que a adição de cargas inorgânicas aumente o caminho livre média para a difusão e que ocorra diminuição do coeficiente de permeabilidade [36, 63]. Com a adição de nanoargila nas formulações dos nanocompósitos observou-se mudanças significativas no coeficiente de permeabilidade ao vapor de água. Nesses sistemas há a presença de aglomerados de argila e má dispersão da carga inorgânica na matriz, que podem auxiliar no aumento da quantidade de microvazios na matriz polimérica, facilitando a difusão e aumentando, dessa forma, o coeficiente de permeabilidade em relação a blenda polimérica.

No caso dos gases  $O_2$  e  $CO_2$  observaram-se dois comportamentos distintos: quanto maior o teor da nanocarga utilizado, maior sua permeabilidade ao dióxido de carbono, porém, por outro lado, menor para o oxigênio. Nesses nanocompósitos ocorre aumento do grau de cristalinidade com o aumento do teor de OMMT nos sistemas, ou seja, além da tortuosidade gerada pelos tactóides de argila, há uma menor fração de fase amorfa que contribui para o aumento do caminho difusional, diminuindo o coeficiente de permeabilidade,

como observado para o  $O_2$ . Para a composição N1(7,5) foi observado diminuição na permeabilidade ao  $O_2$  em comparação a blenda polimérica, que pode ser devido a numerosa fração de tactóides distribuídos ao longo da matriz polimérica aliada a um grau de cristalinidade superior, que auxiliaram para o aumento do caminho difusional do gás permeante. No caso da permeabilidade ao  $CO_2$ , há um aumento mais significativo do coeficiente de solubilidade, uma vez que as moléculas maiores são mais condensáveis, em comparação ao coeficiente de difusividade, acarretando em aumento no coeficiente de permeabilidade.

Nanocompósitos com teores até 5,0% em massa de OMMT apresentaram resultados promissores de permeseletividade para a utilização em embalagens, estando abaixo dos valores comerciais.

A influência dos agentes compatibilizantes nas propriedades de transporte dos nanocompósitos com diferentes teores de OMMT são apresentadas na Tabela 4.32.

Os valores do coeficiente de permeabilidade dos nanocompósitos HDPE-g-MA foram maiores que do HDPE puro, devido a presença dos grupamentos polares de anidrido maleico. Moléculas polares, como  $H_2O$ , interagiram favoravelmente com a matriz polar levando a uma diminuição do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água com o aumento do teor de OMMT nos nanocompósitos. No caso dos gases apolares,  $O_2$  e  $CO_2$ , o aumento da energia coesiva do polímero pode ser responsável pela baixa permeação desses gases na matriz polar, devido ao aumento da energia necessária para abrir lacunas de tamanho suficiente para alocar as moléculas penetrantes em sítios de sorção [161]. O estado de dispersão da nanoargila também influenciou nas propriedades de transporte. Nanocompósitos com até 5,0% em massa de OMMT apresentaram estrutura predominantemente esfoliada com boa dispersão na matriz polimérica, contribuindo para o aumento do caminho difusional do gás, devido a maior tortuosidade. Para teor de 7,5% em massa de OMMT, com estrutura predominantemente intercalada, ocorreu aumento no coeficiente de permeabilidade tanto a  $O_2$  quanto  $CO_2$ . Os valores de  $P_{CO_2}$  são

maiores que  $P_{O_2}$  devido ao maior condensabilidade e tamanho das moléculas de  $CO_2$ . E foram obtidos excelentes valores de permeseletividade ( $< 3,0$ ), podendo ser utilizados no setor de embalagem.

Tabela 4.32 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT (N20), LLDPE-g-MA/OMMT (N21) e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22) com diferentes teores de OMMT.

<b>Amostra</b>	<b><math>P_{H_2O}</math> (<math>10^{-5}</math> Barrer)</b>	<b><math>P_{O_2}</math> (Barrer)</b>	<b><math>P_{CO_2}</math> (Barrer)</b>	<b><math>P_{CO_2} / P_{O_2}</math></b>
<b>N20(2,5)</b>	14,7 ± 6,0	1,31 ± 0,11	3,36 ± 0,27	2,6
<b>N20(5,0)</b>	14,0 ± 5,1	1,08 ± 0,02	2,71 ± 0,38	2,5
<b>N20(7,5)</b>	12,1 ± 2,3	1,94 ± 0,02	4,10 ± 0,05	2,1
<b>HDPE</b>	5,9 ± 0,8	1,15 ± 0,01	5,88 ± 0,79	5,1
<b>N21(2,5)</b>	43,4 ± 3,2	4,76 ± 0,08	6,61 ± 0,01	1,4
<b>N21(5,0)</b>	36,3 ± 1,9	4,15 ± 0,07	5,99 ± 0,14	1,4
<b>N21(7,5)</b>	25,5 ± 1,5	2,17 ± 0,25	5,22 ± 0,08	2,4
<b>LLDPE</b>	23,9 ± 7,0	4,11 ± 0,01	13,44 ± 0,47	3,2
<b>N22(2,5)</b>	29,1 ± 1,7	1,60 ± 0,16	4,08 ± 0,08	2,5
<b>N22(5,0)</b>	16,1 ± 1,0	1,59 ± 0,06	3,58 ± 0,03	2,2
<b>N22(7,5)</b>	15,0 ± 1,2	1,19 ± 0,01	3,14 ± 0,02	2,6

No caso dos nanocompósitos de LLDPE-g-MA/OMMT (N21) observou-se diminuição dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água,  $O_2$  e  $CO_2$ , sendo barreira ao vapor de água e baixa barreira ao  $O_2$  e  $CO_2$ . Os valores são superiores ao LLDPE puro devido ao menor grau de cristalinidade dos nanocompósitos aliado a maior polaridade da matriz. Nesse caso, a permeabilidade ao  $CO_2$  diminuiu consideravelmente em relação ao LLDPE puro, indicando que as moléculas desse gás interagiram favoravelmente com a



matriz polar e foram mais sensíveis ao tipo de estrutura formada. A permeseletividade obtida para esses nanocompósitos foram inferiores a 2,5.

Nos nanocompósitos de blendas HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT (N22) ocorreu diminuição dos coeficientes de permeabilidade com o aumento do teor de OMMT para todos os gases estudados, estando os valores situados entre os sistemas N20 e N21. O aumento do teor de OMMT nesses sistemas, com conseqüente aumento do grau de cristalinidade, contribuiu para a diminuição da permeabilidade.

A Tabela 4.33 apresenta os valores dos coeficientes de permeabilidade a vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.

Tabela 4.33 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.

Amostra	$P_{H_2O}$ ( $10^{-5}$ Barrer)	$P_{O_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2} / P_{O_2}$
<b>N7(2,5)</b>	8,3 ± 0,6	1,18 ± 0,17	5,19 ± 0,42	4,4
<b>N7(5,0)</b>	9,0 ± 1,1	1,16 ± 0,36	4,98 ± 0,45	4,3
<b>N7(7,5)</b>	11,3 ± 0,1	0,98 ± 0,05	4,15 ± 0,32	4,2
<b>N17(2,5)</b>	10,2 ± 2,3	1,31 ± 0,04	5,40 ± 0,22	4,1
<b>N17(5,0)</b>	10,1 ± 2,1	1,26 ± 0,05	5,07 ± 0,21	4,0
<b>N17(7,5)</b>	13,5 ± 5,8	1,36 ± 0,07	5,50 ± 0,31	4,0
<b>HDPE/LLDPE</b>	4,5 ± 1,4	1,44 ± 0,22	4,60 ± 0,03	3,2

A adição de altos teores de agentes compatibilizantes no nanocompósito pode ter alguns efeitos como ser responsável pela diminuição da densidade dos domínios cristalinos na blenda, causar aumento do caráter amorfo e flutuações no volume livre [161]. Por outro lado, auxilia no processo de quebra

de tactóides e dispersão de lamelas de argila na matriz polimérica auxiliando para o aumento do caminho difusional do gás. Os resultados dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA não indicaram benefícios da adição da carga inorgânica quanto a barreira ao vapor de água, uma vez que quanto maior o teor da nanoargila, maior também o teor adicionado do agente compatibilizante; e este, devido sua natureza química e menor permeabilidade intrínseca, gera maior polaridade à matriz polimérica. Sendo a água uma substância também polar, maior tornava-se o coeficiente de solubilidade e conseqüentemente, de permeabilidade do polímero.

Analisando as moléculas apolares, observou-se diminuição dos coeficientes de permeabilidade com o aumento do teor de OMMT. Comparando os resultados com a blenda polimérica nota-se diminuição da permeabilidade ao oxigênio para todas as composições estudadas. Para os teores de 2,5% e 5,0% em massa do argilomineral observa-se que os nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA apresentaram permeabilidade a CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> menores comparados aos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante, devido ao aumento da tortuosidade causado pelo estado intercalado e bem disperso das lamelas de argila na matriz polimérica observado nesses nanocompósitos, muito embora o HDPE-g-MA apresente intrinsecamente propriedades de barreira inferiores. A diminuição do coeficiente de permeabilidade está ligada a uma boa dispersão da carga inorgânica, boa molhabilidade desta pela matriz e forte interações na interface que diminuíram o número de microvazios, que poderiam ser facilitadores do processo difusional.

Comparando as sequências de mistura estudadas notou-se que a mistura prévia do HDPE/HDPE-g-MA/OMMT ocasionando maior dispersão da nanoargila na matriz polimérica contribuiu para o aumento do caminho difusional, ocasionando diminuição nos coeficientes de permeabilidade quando comparados aos nanocompósitos obtidos a partir da preparação do concentrado HDPE-g-MA/OMMT (sequência N17). Com o aumento do teor da nanoargila, menor foi o coeficiente de permeabilidade obtido, com exceção para a composição N17(7,5) que pode estar relacionado ao menor grau de

crystalinidade e menor quantidade real de argilomineral (perdido durante o processamento, comprovado pela análise termogravimétrica). Assim, para esse sistema de mistura, comparando as propriedades estudadas pode-se concluir que a mistura prévia do HDPE/HDPE-g-MA/OMMT com posterior mistura do LLDPE tenha sido mais eficaz para a obtenção de nanocompósitos com melhores propriedades térmicas, mecânicas e de transporte.

A Tabela 4.34 apresenta os valores dos coeficientes de permeabilidade a vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e obtidos a partir de diferentes sequências de mistura.

Tabela 4.34 Valores do coeficiente de permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permesletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.

<b>Amostra</b>	$P_{H_2O}$ ( $10^{-5}$ Barrer)	$P_{O_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2} / P_{O_2}$
<b>N11(2,5)</b>	9,9 ± 1,0	1,19 ± 0,10	4,95 ± 0,30	4,1
<b>N11(5,0)</b>	11,0 ± 0,4	1,18 ± 0,08	4,89 ± 0,19	4,2
<b>N11(7,5)</b>	16,2 ± 0,2	1,08 ± 0,09	4,48 ± 0,50	4,1
<b>N18(2,5)</b>	10,0 ± 0,2	1,30 ± 0,03	5,23 ± 0,03	4,0
<b>N18(5,0)</b>	15,0 ± 0,3	1,05 ± 0,09	4,45 ± 0,24	4,2
<b>N18(7,5)</b>	15,1 ± 0,9	1,18 ± 0,01	5,02 ± 0,06	4,2
<b>HDPE/LLDPE</b>	4,5 ± 1,4	1,44 ± 0,22	4,60 ± 0,03	3,2

A adição de LLDPE-g-MA ao nanocompósito diminuiu o coeficiente de permeabilidade ao  $O_2$  e  $CO_2$  quando comparado com os valores obtidos para os nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante (Tabela 4.31) e diminuiu o coeficiente de permeabilidade ao  $O_2$  em relação à blenda polimérica. Uma vez que  $P_{O_2}$  dos nanocompósitos de LLDPE-g-MA/OMMT (composições

N21) são muito próximos ao  $P_{O_2}$  do LLDPE puro, esperava-se que a adição do LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante contribuísse para o aumento do  $P_{O_2}$  dos nanocompósitos, porém, houve diminuição do  $P_{O_2}$ . Esse sistema compatibilizante mostrou-se mais eficaz no processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas do argilomineral, aumentando a distância entre as lamelas, e, contribuindo para o aumento do caminho tortuoso. A sequência de mistura N11 apresentou menores valores de permeabilidade comparada a sequência N18. A mistura prévia dos elementos de menor viscosidade (LLDPE e LLDPE-g-MA) com OMMT possibilitou o aumento no grau de cristalinidade desses nanocompósitos que, aliado ao maior grau de intercalação dessas composições, contribuíram para a diminuição de  $P_{O_2}$ .

A Tabela 4.35 apresenta os valores dos coeficientes de permeabilidade a vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA.

Tabela 4.35 Valores do Coeficiente de Permeabilidade a vapor de água ( $P_{H_2O}$ ), oxigênio ( $P_{O_2}$ ), dióxido de carbono ( $P_{CO_2}$ ) e permeseletividade ( $P_{CO_2} / P_{O_2}$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA e obtidos por diferentes sequências de mistura.

Amostra	$P_{H_2O}$ ( $10^{-5}$ Barrer)	$P_{O_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2} / P_{O_2}$
<b>N14(2,5)</b>	9,3 ± 1,4	1,19 ± 0,09	5,20 ± 0,89	4,3
<b>N14(5,0)</b>	12,5 ± 0,4	1,36 ± 0,08	5,80 ± 0,07	4,3
<b>N14(7,5)</b>	15,0 ± 0,9	1,22 ± 0,03	5,18 ± 0,12	4,2
<b>N19(2,5)</b>	15,1 ± 0,4	1,41 ± 0,05	5,00 ± 0,06	3,6
<b>N19(5,0)</b>	13,7 ± 0,3	1,02 ± 0,08	4,10 ± 0,14	4,0
<b>N19(7,5)</b>	13,6 ± 0,5	2,08 ± 0,01	5,93 ± 0,13	2,8
<b>HDPE/LLDPE</b>	4,5 ± 1,4	1,44 ± 0,22	4,60 ± 0,03	3,2

Com exceção da composição N19(7,5), os nanocompósitos apresentaram valores de  $P_{O_2}$  menores que a blenda polimérica. No caso do  $P_{H_2O}$  observou-se que a sequência de mistura influenciou de sobremaneira os resultados, sendo observado aumento de  $P_{H_2O}$  com o teor de OMMT para a sequência N14 e diminuição de  $P_{H_2O}$  com o teor de OMMT para a sequência N19, assim como observado nas propriedades térmicas desses nanocompósitos.

No caso do nanocompósito N19(5,0) que apresentou menor  $P_{O_2}$  e  $P_{CO_2}$  comparado a blenda polimérica, tal fato pode ser atribuído ao maior grau de cristalinidade obtido para esse sistema e também a presença de reticulação que contribui para o aumento do caminho difusional do gás. Aumentando-se o teor de OMMT nessa composição (N19(7,5)) a presença de pequenos tactóides contribui para o aumento de microvazios que facilitaram a difusão dos gases aumentando o valor dos coeficientes de permeabilidade. Quanto a permeseletividade, todas as composições encontram-se na faixa dos filmes de embalagens comerciais.

Dentre as sequências estudadas com sistema compatibilizante baseado na mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA, a sequência N14 com a prévia mistura dos elementos de menor viscosidade (LLDPE-g-MA/LLDPE/OMMT) e posterior adição dos elementos de maior viscosidade (HDPE e HDPE-g-MA) apresentou uma melhor correlação entre as propriedades térmicas, mecânicas e de transporte.

#### 4.8.1 Simulação dos Modelos de Permeação

Diversos modelos de permeabilidade foram descritos na literatura buscando prever o valor de  $L/W$  (comprimento/espessura das camadas de argila). A seguir serão mostrados os gráficos teóricos dos modelos estudados.

A Figura 4.93 apresenta a curva teórica da permeabilidade relativa em função da fração volumétrica de argila obtida a partir do modelo de Nielsen [64], Modelo de Cussler-Aris [65] e Modelo de Fredrickson e Bicerano [66].

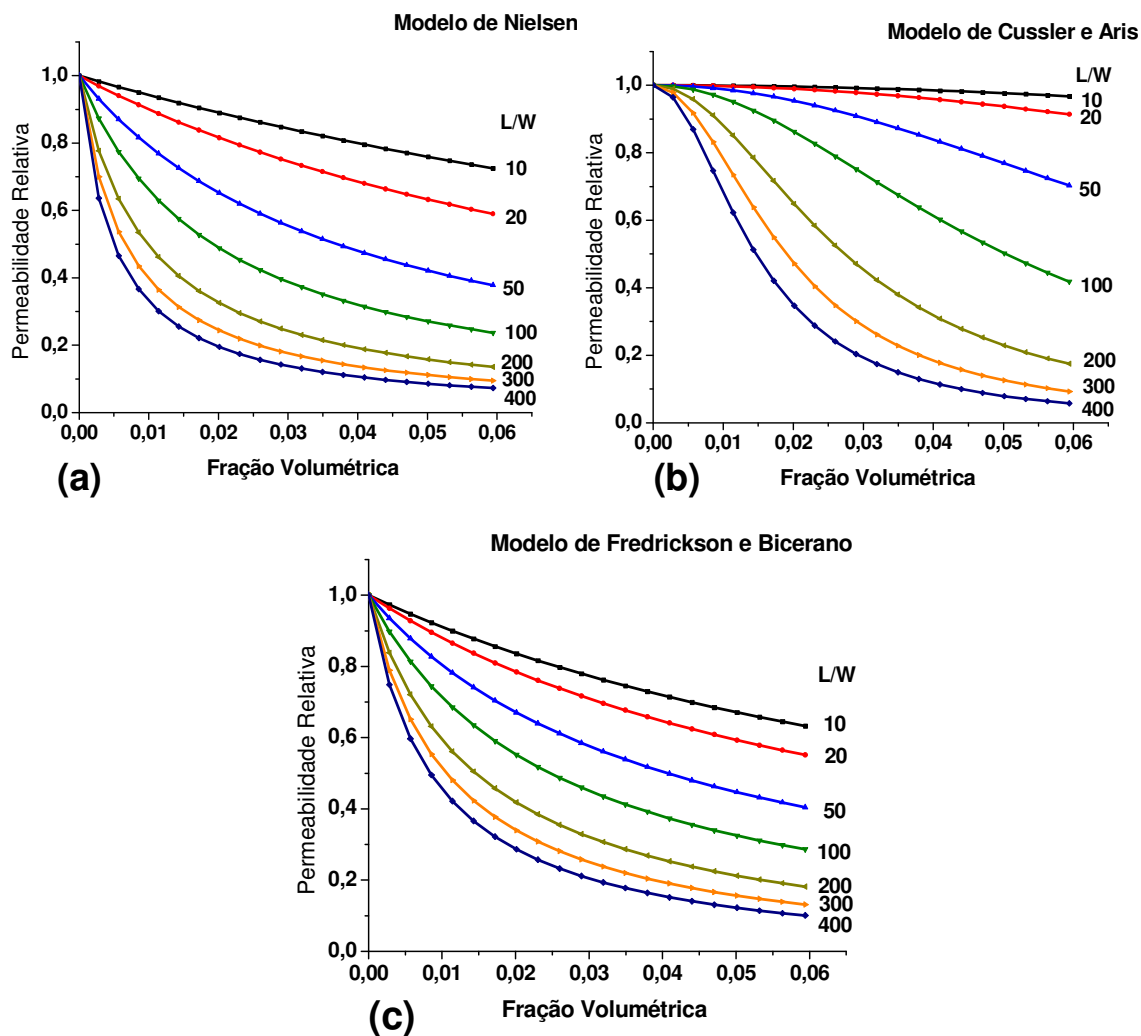


Figura 4.93 Curva teórica da permeabilidade relativa em função da fração volumétrica de argila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Cussler-Aris e (c) Modelo de Fredrickson e Bicerano.

A curva teórica da permeabilidade relativa em função da fração volumétrica de argila obtida a partir do modelo de Bharadwaj [68] em que considera a orientação preferencial das lamelas de silicato (S) com três possíveis direções é apresentada na Figura 4.94.

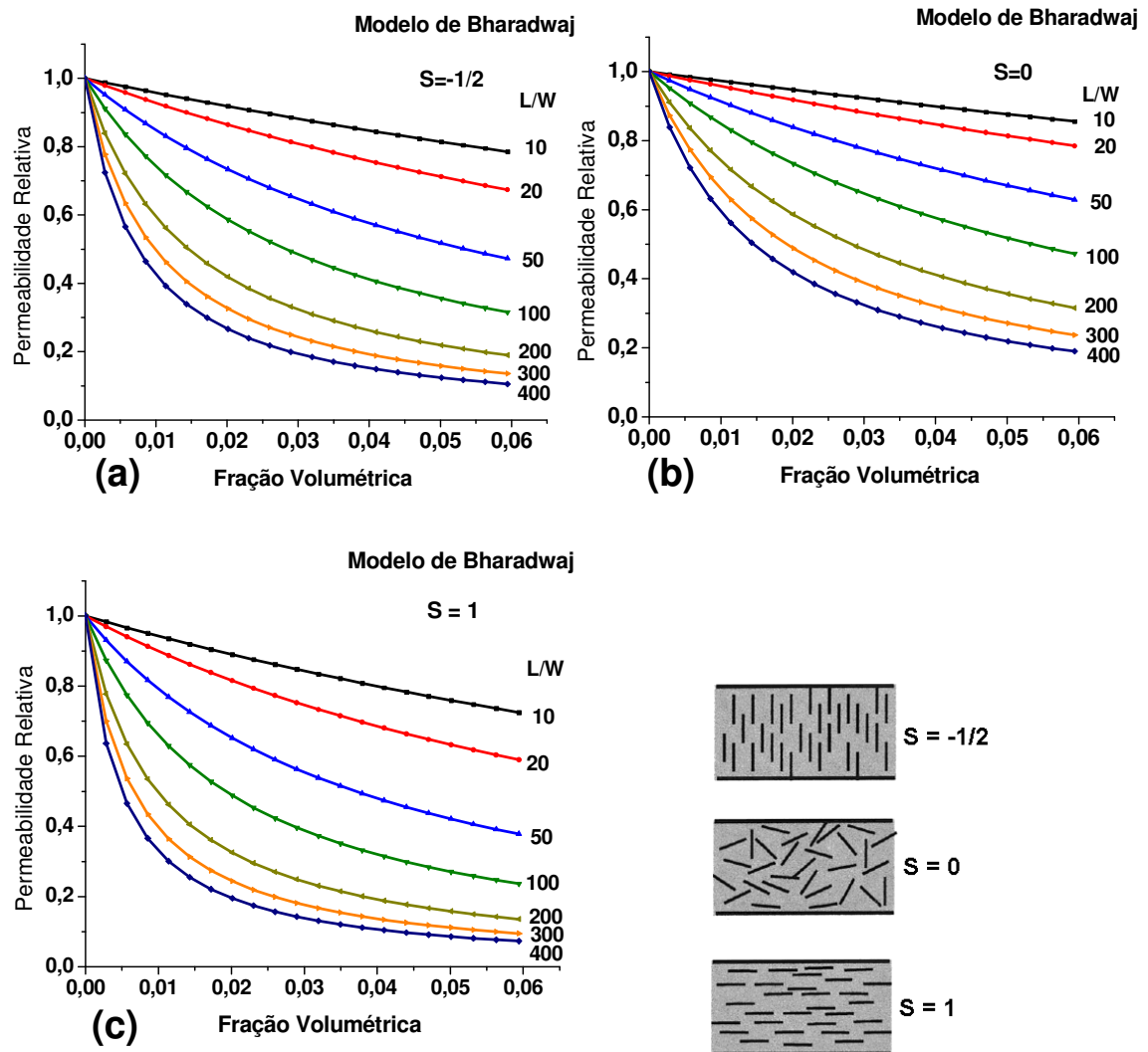


Figura 4.94 Curva teórica da permeabilidade relativa em função da fração volumétrica de argila do Modelo de Bharadwaj: (a)  $S = -1/2$ , (b)  $S = 0$  e (c)  $S = 1$ .

Baseando-se nos diferentes modelos de permeabilidade propostos por Nielsen, Bharadwaj, Cussler-Aris e Fredrickson-Biceranon, buscou-se estimar a razão de aspecto  $L/W$  das partículas de argilomineral das composições estudadas. Para tanto, foram feitos gráficos de permeabilidade relativa ( $P_{\text{Nanocompósito}}/P_{\text{Blenda HDPE/LLDPE}}$ ) em relação a fração volumétrica de argila organofílica utilizada em cada composição. As simulações foram feitas para o oxigênio como gás permeante, e os gráficos são apresentados a seguir.

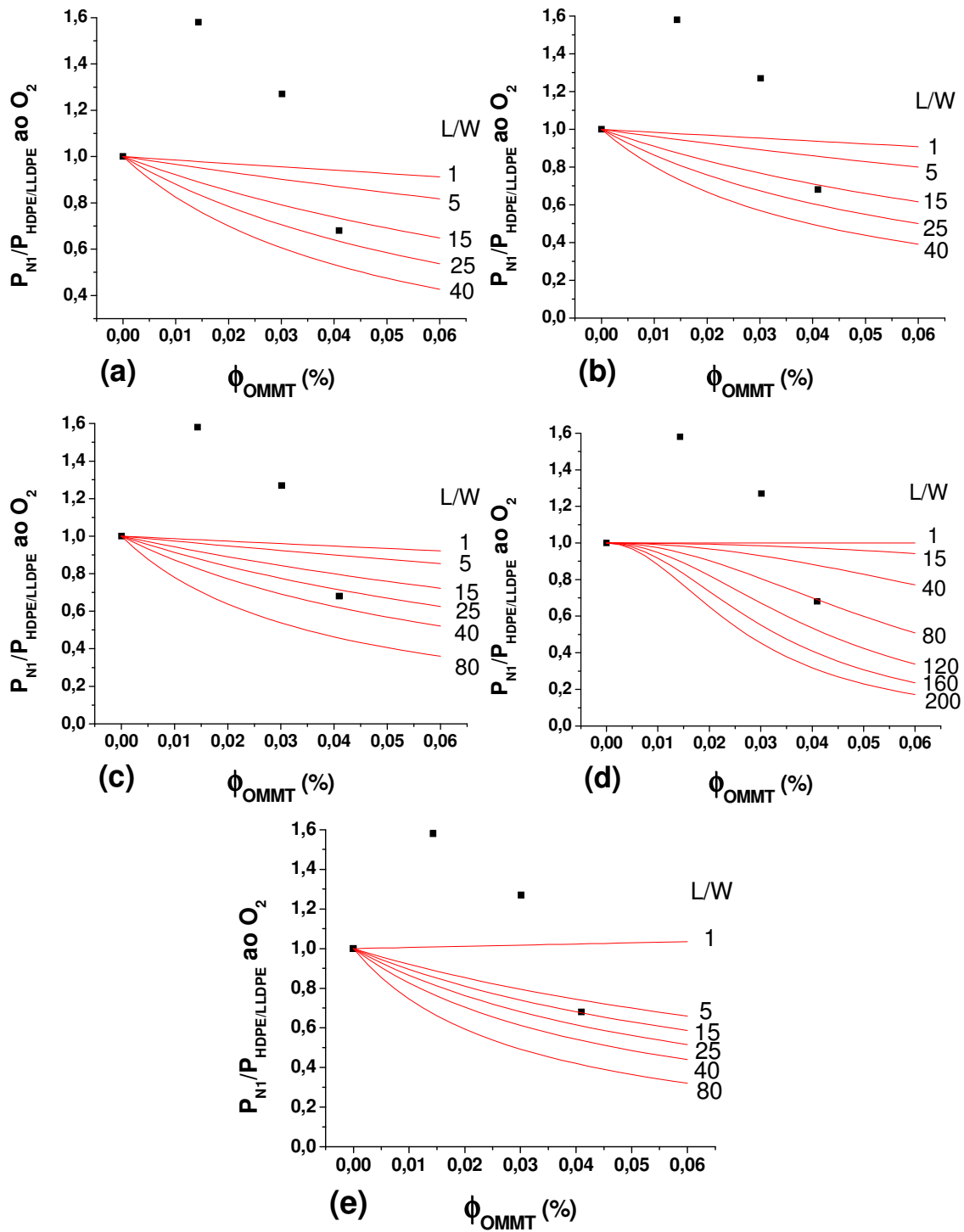


Figura 4.95 Curva da permeabilidade relativa da composição **N1** em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj;  $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj;  $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.



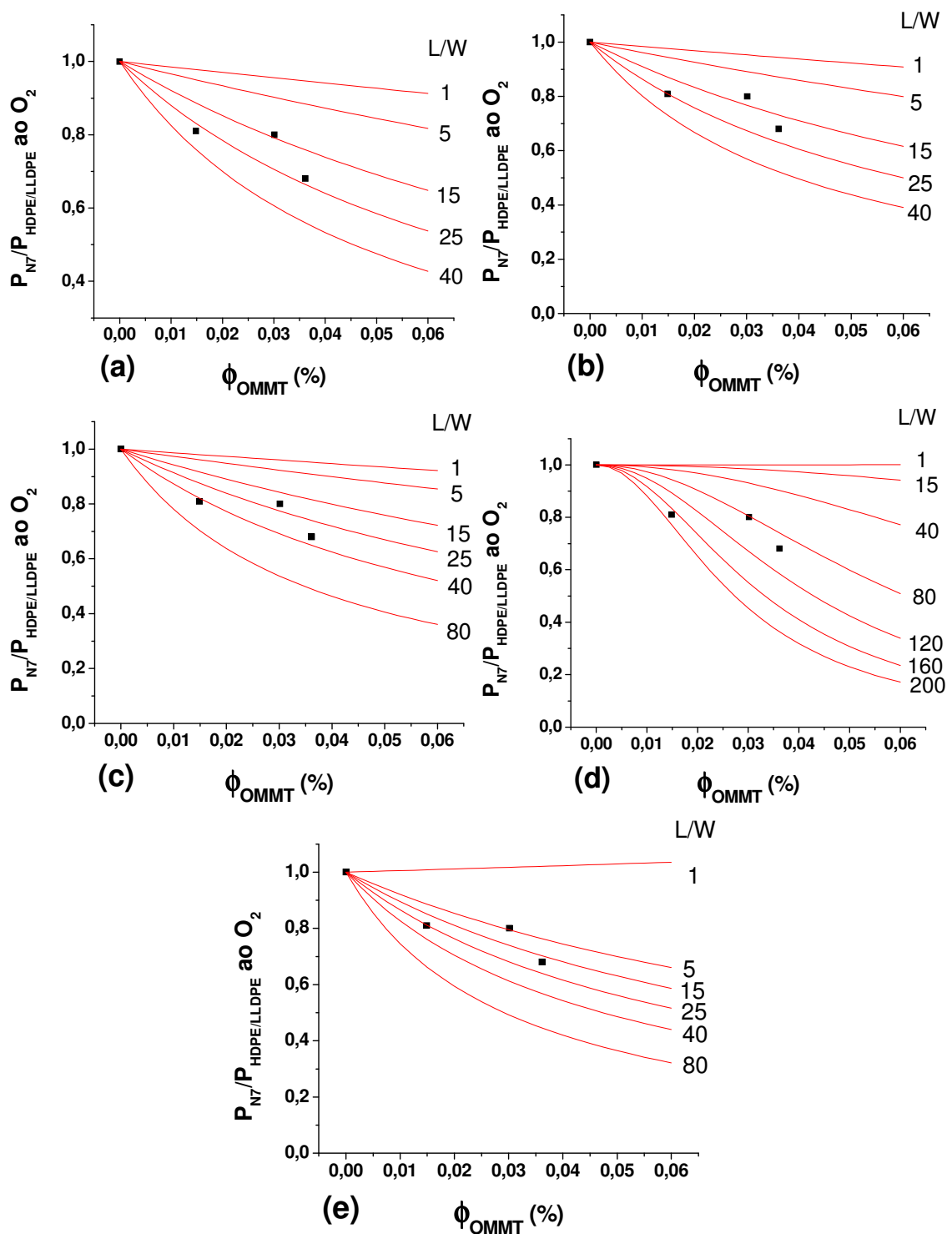


Figura 4.96 Curva da permeabilidade relativa da composição **N7** em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj;  $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj;  $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.

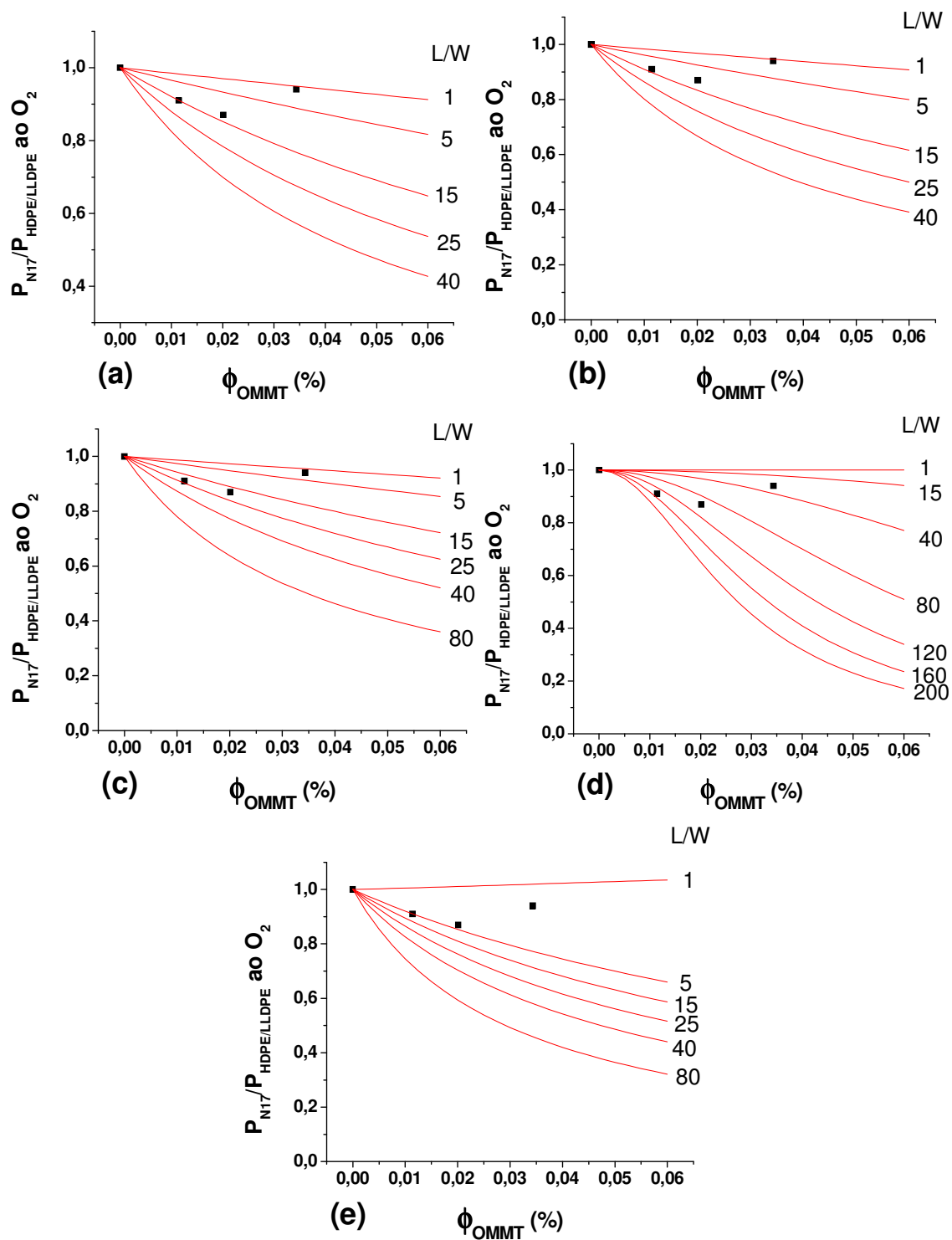


Figura 4.97 Curva da permeabilidade relativa da composição **N17** em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj;  $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj;  $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.

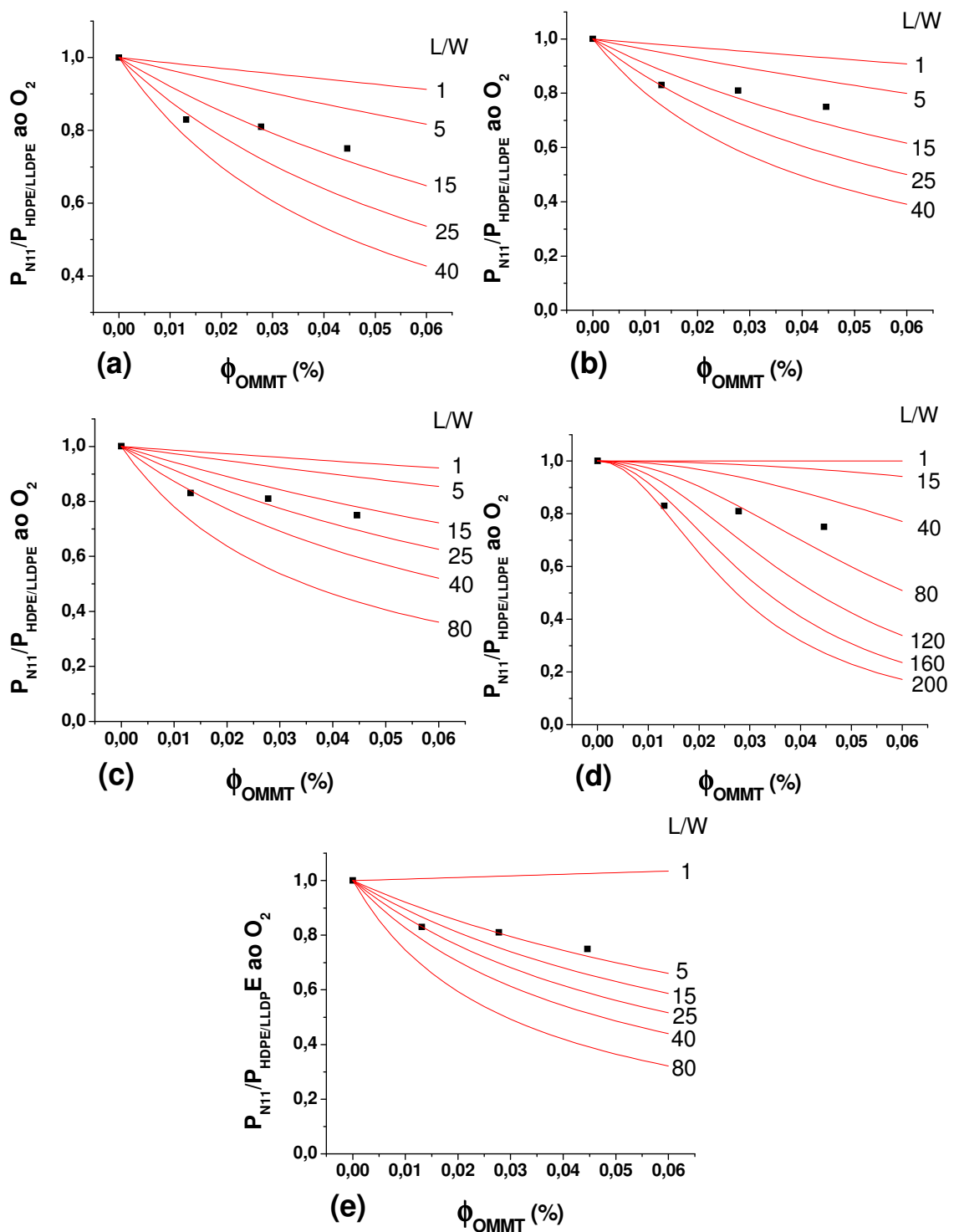


Figura 4.98 Curva da permeabilidade relativa da composição **N11** em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj;  $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj;  $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.

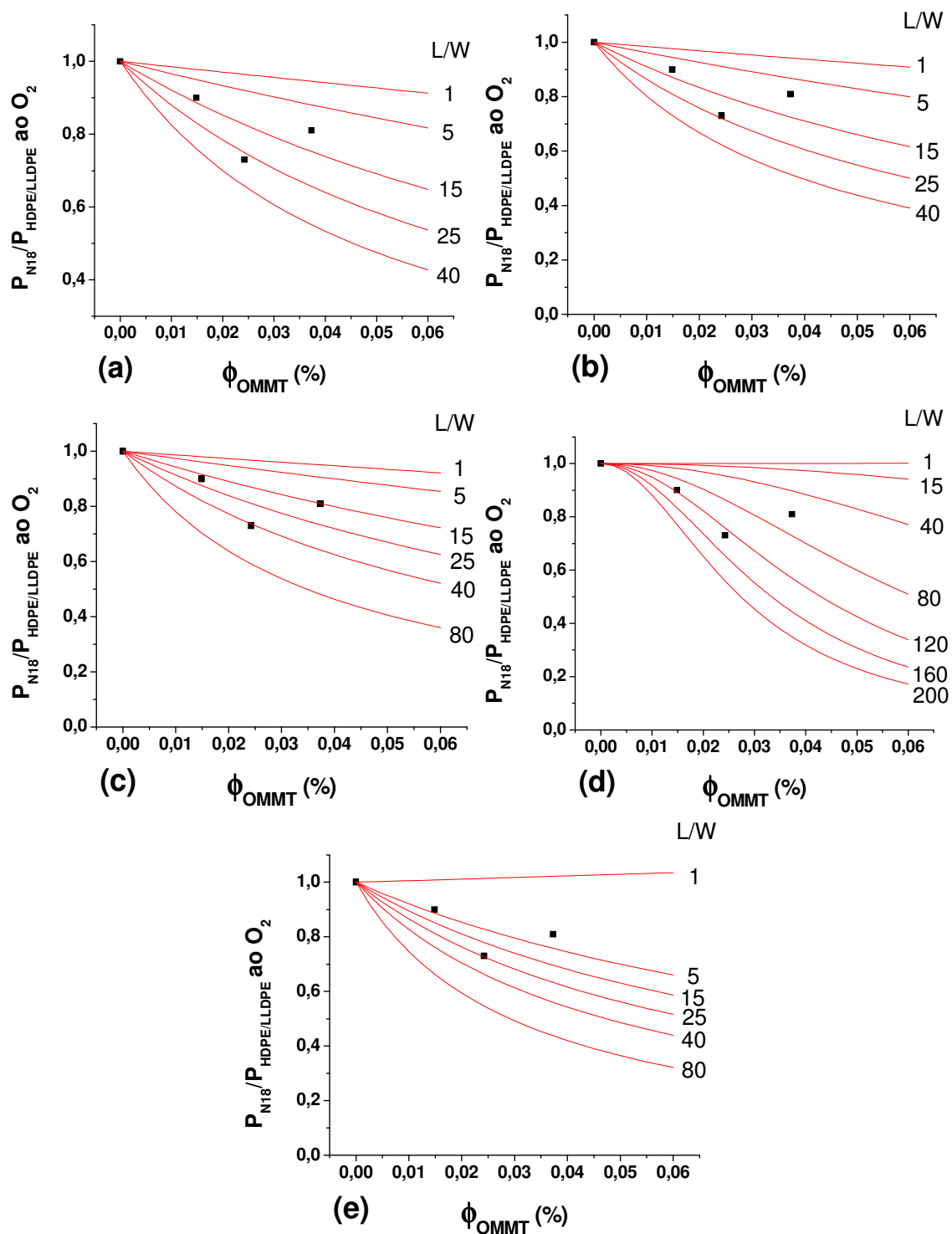


Figura 4.99 Curva da permeabilidade relativa da composição **N18** em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj;  $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj;  $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.

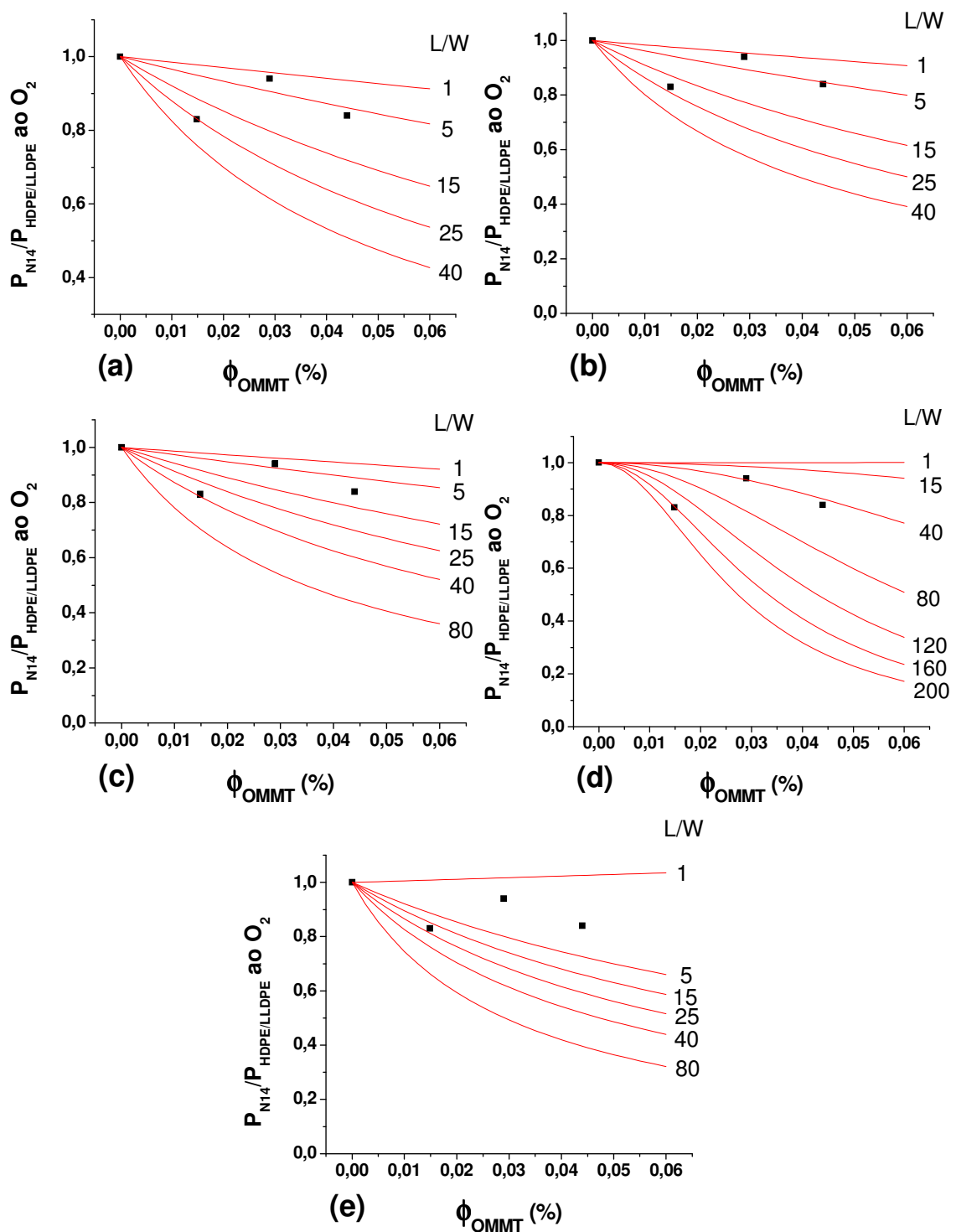


Figura 4.100 Curva da permeabilidade relativa da composição **N14** em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj;  $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj;  $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.

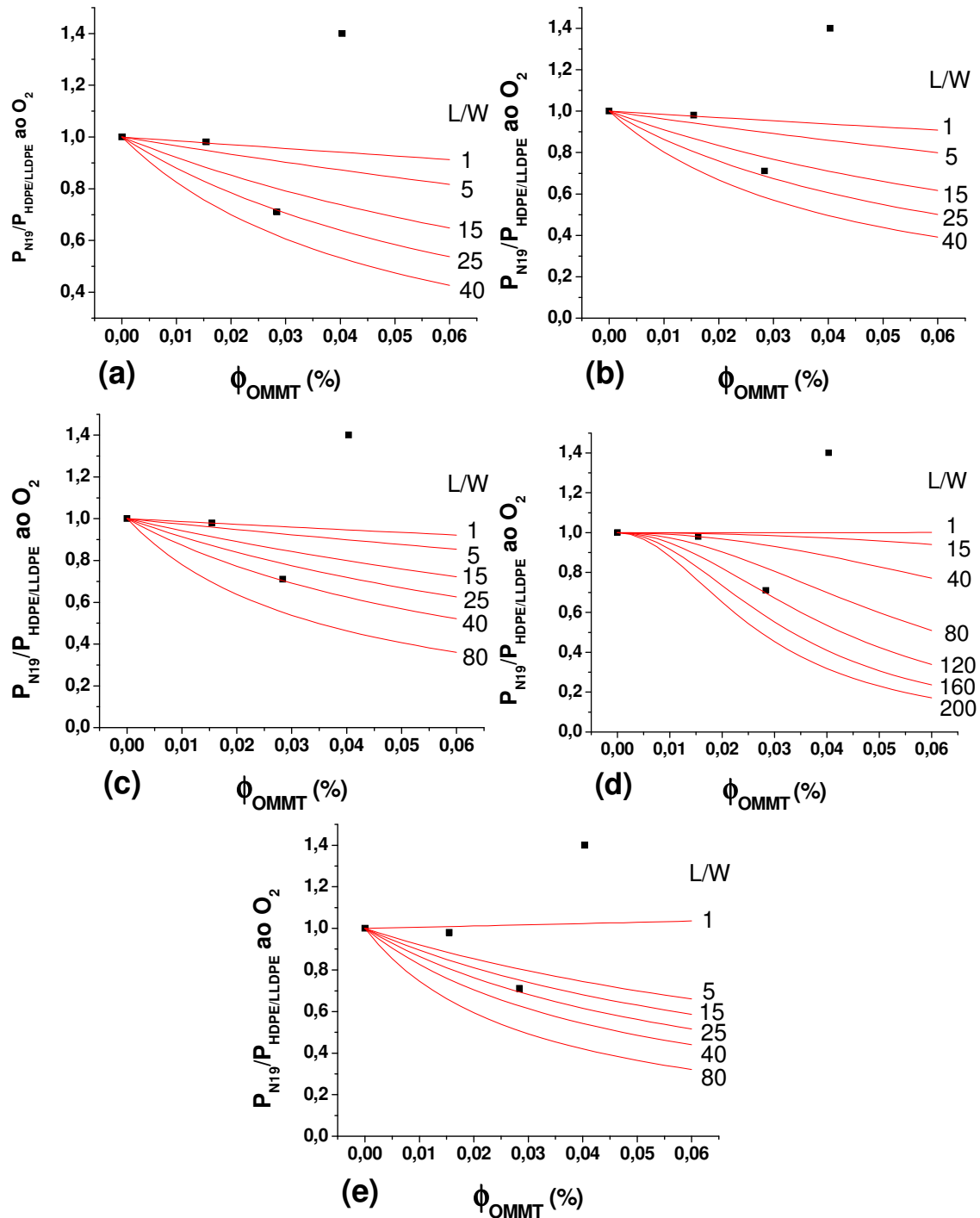


Figura 4.101 Curva da permeabilidade relativa da composição **N19** em função da fração volumétrica de nanoargila: (a) Modelo de Nielsen, (b) Modelo de Bharadwaj;  $S = 0$ , (c) Modelo de Bharadwaj;  $S = -1/2$ , (d) Modelo de Cussler-Aris e (e) Modelo de Fredrickson e Bicerano.

Pode-se observar nos gráficos que as composições N1(2,5), N1(5,0) (Figura 4.95) e N19(7,5) (Figura 4.101) apresentaram valor de permeabilidade ao oxigênio superior a blenda polimérica, não se adequando aos modelos de permeabilidade estudados. Os valores de  $L/W$  obtidos para cada modelo de permeabilidade e os valores de  $L/W$  calculados utilizando-se as micrografias obtidas por MET e o analisador de imagens *Image-Pro Plus®* são apresentados na Tabela 4.36.

Para a obtenção do valor real de  $L/W$  foram analisadas 5 micrografias de diferentes regiões da amostra e o resultado obtido corresponde a média de 300 lamelas de OMMT analisadas para cada composição.

Dos modelos estudados pode-se concluir que o proposto por Cussler e Aris, que consideraram o fator geométrico médio das lamelas de carga, superestima o valor de  $L/W$  para todos os nanocompósitos estudados, independente do teor de argilomineral utilizado.

O processo de obtenção de filmes planos pode orientar as lamelas de argila na direção do puxamento. Porém, as condições de processamento utilizadas (velocidade de puxamento e vazão) e as condições de resfriamento do equipamento (ar forçado na saída da matriz plana e rolos com resfriamento controlado) utilizadas na preparação dos filmes planos dos nanocompósitos não foram suficientes para orientar e alinhar todas as lamelas de argila, onde se obteria o fator de orientação  $S=1$ , correspondente ao modelo de Nielsen, havendo certa quantidade de argila distribuída randomicamente na matriz (caso a distribuição fosse totalmente randômica,  $S=0$ ). Assim, quanto ao fator orientação pode-se concluir que os nanocompósitos são constituídos por grande parte das lamelas orientadas em direção ao puxamento e com algumas lamelas distribuídas randomicamente na matriz polimérica, ou seja, com  $S$  variando entre 0 e 1, porém mais próximo a 1. Dessa forma, o modelo proposto por Nielsen e o modelo proposto por Bharadwaj com  $S=0$  apresentaram boa concordância com os valores medidos através da micrografia dos nanocompósitos. Já o modelo de Bharadwaj para  $S=-1/2$  também superestimou o valor de  $L/W$  das composições.

Tabela 4.36 Valores de L/W das amostras estudadas obtidas através de diferentes modelos de permeabilidade.

Amostra	L/W	L/W	L/W	L/W	L/W	L/W
	Nielsen	Bharadwaj S=0	Bharadwaj S=-1/2	Cussler e Aris	Fredrickson e Bicerano	MET*
<b>N1(2,5)</b>	---	---	---	---	---	3,2 ± 0,9
<b>N1(5,0)</b>	---	---	---	---	---	3,7 ± 1,1
<b>N1(7,5)</b>	20	17	27	80	15	5,7 ± 2,7
<b>N7(2,5)</b>	30	25	42	180	25	18,7 ± 4,8
<b>N7(5,0)</b>	15	13	20	80	5	10,7 ± 3,0
<b>N7(7,5)</b>	22	19	35	95	20	15,5 ± 5,1
<b>N17(2,5)</b>	15	14	41	150	5	9,2 ± 3,8
<b>N17(5,0)</b>	13	14	23	100	4	8,9 ± 3,9
<b>N17(7,5)</b>	2	2	20	30	2	5,2 ± 2,6
<b>N11(2,5)</b>	28	25	25	190	25	19,5 ± 7,2
<b>N11(5,0)</b>	15	13	20	85	5	8,9 ± 4,3
<b>N11(7,5)</b>	13	12	2	60	4	9,9 ± 4,8
<b>N18(2,5)</b>	14	11	20	120	4	9,7 ± 4,2
<b>N18(5,0)</b>	27	25	40	130	25	20,9 ± 7,2
<b>N18(7,5)</b>	13	7	15	60	4	13,4 ± 3,7
<b>N14(2,5)</b>	25	23	39	160	20	16,7 ± 4,6
<b>N14(5,0)</b>	7	2	4	40	2	11,2 ± 5,3
<b>N14(7,5)</b>	3	5	10	44	1	9,9 ± 3,7
<b>N19(2,5)</b>	1	1	1	40	1	5,0 ± 2,4
<b>N19(5,0)</b>	25	23	40	120	24	17,2 ± 5,3
<b>N19(7,5)</b>	---	---	---	---	---	11,3 ± 5,7

\* Valores médios obtidos através das micrografias de MET e utilização do analisador de imagens *Image-Pro Plus*®.

Quanto ao modelo proposto por Fredrickson e Bicerano, que considera que as partículas possuem um formato de disco e estão randomicamente distribuídas na matriz, observou-se que os resultados estão bastante próximos



ao real para teor de nanoargila de 2,5% em massa, sendo o valor de  $L/W$  subestimado para maiores quantidades de argila.

Portanto, dentre os modelos de permeabilidade utilizados para prever a razão de aspecto da argila nos nanocompósitos, o modelo de Nielsen apresentou resultados mais satisfatórios para o sistema estudado. No entanto, as razões de aspecto obtidas para todos os nanocompósitos estão abaixo dos valores encontrados na literatura ( $>100$ ), que pode ser decorrente de três diferentes efeitos: a delaminação das lamelas da argila não foi adequada o que levou a um baixo grau de esfoliação; a argila, originalmente pode ter uma razão de aspecto muito baixa para este tipo de aplicação e/ou pode estar ocorrendo a quebra excessiva das partículas do argilomineral durante o processamento no estado fundido. Ainda, o processo de intercalação das cadeias poliméricas, com o afastamento das lamelas de argila pode diminuir a razão de aspecto, como pode ser observado no detalhe da micrografia da composição N19(2,5), apresentado na Figura 4.102, em que mostra que o tactóide possui maior razão de aspecto comparado a estrutura intercalada.

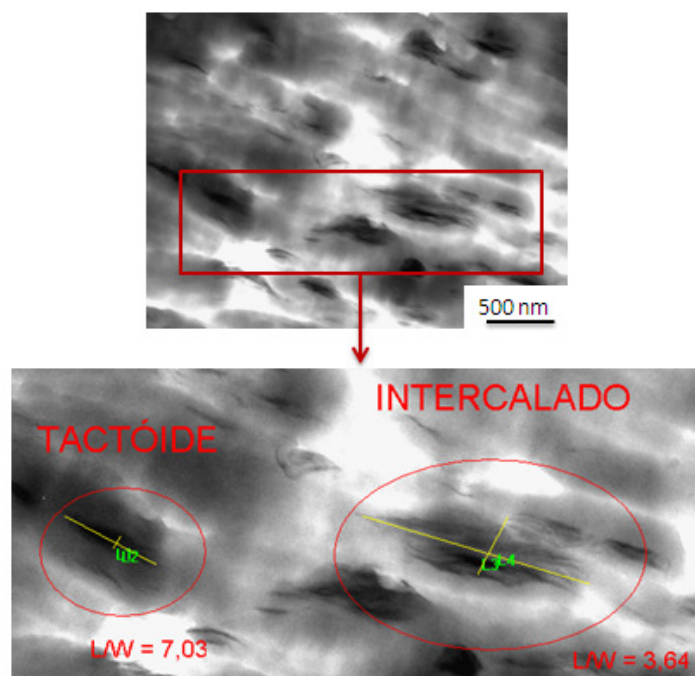


Figura 4.102 Micrografia obtida por MET da amostra N19(2,5) com aumento da região intercalada e tactóide e cálculo da razão de aspecto.

A permeabilidade relativa foi obtida a partir dos dados do coeficiente de permeabilidade da blenda HDPE/LLDPE, desconsiderando o efeito da adição de agente compatibilizante, que, como mostrado nos resultados dos nanocompósitos HDPE-g-MA/OMMT, LLDPE-g-MA/OMMT e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT, aumenta o valor do coeficiente de permeabilidade, o que acarreta numa pequena diminuição da permeabilidade relativa que aproximaria os valores de  $L/W$  medidos aos obtidos através do modelo de Nielsen.

#### **4.8.2 Considerações Gerais sobre as Propriedades de Transporte a Gases e Vapor de Água**

Quanto as propriedades de transporte, as poliolefinas são intrinsecamente excelentes barreiras ao vapor de água. O LLDPE, de menor grau de cristalinidade, possui maior coeficiente de permeabilidade quando comparado ao HDPE, com maior grau de cristalinidade. A difusão do vapor de água na matriz polimérica é um parâmetro cinético e depende principalmente da fração de volume livre da fase amorfa e do caminho tortuoso devido a presença dos cristais. A blenda HDPE/LLDPE, de maior grau de cristalinidade, possui menor coeficiente de permeabilidade ao vapor de água. Por outro lado, as poliolefinas são baixa barreira ao  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , e devido as diferenças no tamanho e na condensabilidade destes gases obtêm-se diferenças nos coeficientes de solubilidade e conseqüentemente na permeabilidade.

De maneira geral, os nanocompósitos apresentaram comportamento similar aos materiais puros, sendo barreira ao vapor de água e baixa barreira ao  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ . Mudanças mais significativas foram obtidas para a permeabilidade ao  $\text{O}_2$ .

A estrutura e o grau de cristalinidade influenciaram de sobremaneira nas propriedades de transporte. A adição de nanoargila modificou o grau de cristalinidade dos nanocompósitos e a diminuição do coeficiente de permeabilidade foi decorrência do aumento do grau de cristalinidade e do aumento do caminho difusional do gás, pelo aumento da tortuosidade. Por

outro lado, a presença de grandes tactóides com maior percentual de microvazios pode facilitar a difusão do gás, como observado para maiores teores de nanoargila.

A adição de agentes compatibilizantes influenciou fortemente nas propriedades de transporte, o grupamento polar pode interagir com o vapor de água e interferir no mecanismo de permeação. Além disso, as mudanças estruturais decorrente da adição de agentes compatibilizantes modificam as propriedades de transporte. A diminuição do coeficiente de permeabilidade está ligada a uma boa dispersão da carga inorgânica, boa molhabilidade desta pela matriz e forte interações na interface que diminuíram o número de microvazios, que poderiam ser facilitadores do processo difusional.

Observou-se um grande efeito da sequência de mistura nas propriedades de transporte, uma vez que pequenas mudanças na morfologia são muito sensíveis as propriedades de transporte. Sendo as sequências N7, N11 e N14 as que apresentaram menores coeficientes de permeabilidade aliadas a boas propriedades térmicas e mecânicas.

Quanto aos modelos teóricos de permeabilidade para determinação da razão de aspecto dos nanocompósitos, o modelo proposto por Nielsen apresentou uma boa correlação. Além disso, a orientação das lamelas de carga também interferiu na razão de aspecto, o modelo proposto por Bharadwaj mostrou que pode haver certa quantidade de lamelas randomicamente dispersas na matriz polimérica.

#### **4.9 Propriedades Óticas dos Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE com Diferentes Teores de OMMT**

Filmes de poliolefinas são muito utilizados no setor de embalagem, onde transparência e claridade são exigências básicas para esta aplicação. A opacidade também é uma propriedade muito importante, uma vez que filmes com baixa opacidade são mais transparentes.

A transparência e a opacidade não estão diretamente relacionadas com a estrutura química ou massa molecular, mas é consequência da morfologia do

polímero. Dessa forma, mudança no grau de cristalinidade ou no tamanho dos cristais pode afetar essas propriedades.

A Figura 4.103 mostra os filmes da blenda HDPE/LLDPE, dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante e dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA, com diferentes teores de OMMT.

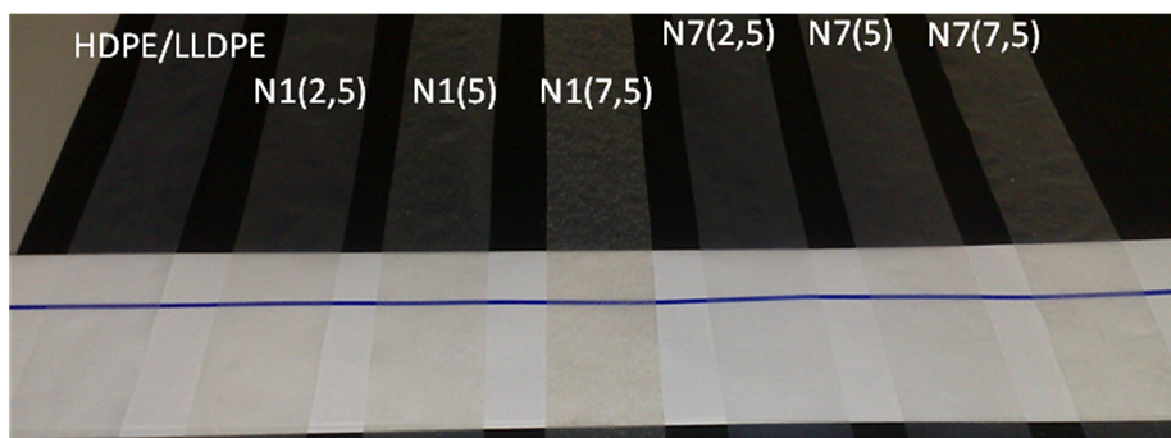


Figura 4.103 Filmes das composições HDPE/LLDPE, N1 e N7 com diferentes teores de argilomineral.

As condições de processamento utilizadas foram definidas de acordo com o comportamento observado durante a conformação dos filmes planos. Para os filmes de nanocompósito observou-se uma melhoria no processamento com a adição da argila, quando comparado a blenda HDPE/LLDPE e ao LLDPE puro, No entanto, para altos teores de argilomineral (7,5% em massa) ocorreu uma pequena dificuldade de conformação, com acúmulo de material na matriz, e notou-se um aumento da rugosidade superficial do filme, como pode ser visualizado na Figura 4.103.

As propriedades óticas dos materiais estudados foram analisadas através da medida de opacidade, claridade e transmitância, apresentadas na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 Propriedades óticas das composições estudadas.

<b>Composição</b>	<b>Transmitância (%)</b>	<b>Opacidade (%)</b>	<b>Clareza (%)</b>
<b>HDPE</b>	88,4 ± 1,54	40,2 ± 1,75	44,3 ± 1,81
<b>LLDPE</b>	89,0 ± 1,13	47,8 ± 2,42	74,8 ± 2,43
<b>HDPE/LLDPE</b>	89,1 ± 0,75	27,7 ± 1,81	58,1 ± 3,33
<b>N1(2,5)</b>	89,5 ± 1,05	43,9 ± 2,27	36,5 ± 2,24
<b>N1(5,0)</b>	87,3 ± 1,47	69,7 ± 1,76	15,7 ± 0,60
<b>N1(7,5)</b>	85,1 ± 2,92	81,8 ± 1,02	9,82 ± 0,37
<b>N7(2,5)</b>	90,6 ± 1,23	30,0 ± 4,23	61,3 ± 4,26
<b>N7(5,0)</b>	89,3 ± 1,33	48,5 ± 3,40	39,8 ± 1,15
<b>N7(7,5)</b>	88,3 ± 1,25	69,5 ± 1,78	21,0 ± 0,96
<b>N17(2,5)</b>	90,2 ± 1,25	38,2 ± 4,30	53,1 ± 3,12
<b>N17(5,0)</b>	89,1 ± 1,06	52,9 ± 2,79	37,4 ± 2,04
<b>N17(7,5)</b>	87,6 ± 0,98	65,5 ± 2,87	26,3 ± 1,52
<b>N11(2,5)</b>	89,1 ± 0,78	40,1 ± 2,87	49,2 ± 2,12
<b>N11(5,0)</b>	89,3 ± 1,02	61,0 ± 1,84	28,9 ± 1,19
<b>N11(7,5)</b>	87,7 ± 0,32	67,9 ± 2,45	19,7 ± 2,22
<b>N18(2,5)</b>	89,6 ± 1,63	36,7 ± 3,73	53,7 ± 3,74
<b>N18(5,0)</b>	88,5 ± 0,98	49,7 ± 4,08	40,2 ± 3,17
<b>N18(7,5)</b>	87,9 ± 0,55	68,7 ± 3,10	21,1 ± 2,06
<b>N14(2,5)</b>	89,3 ± 0,85	36,8 ± 4,77	55,1 ± 3,10
<b>N14(5,0)</b>	89,1 ± 1,35	54,5 ± 1,82	34,6 ± 1,35
<b>N14(7,5)</b>	88,3 ± 0,62	67,5 ± 4,05	19,7 ± 2,55
<b>N19(2,5)</b>	89,7 ± 0,96	31,9 ± 3,16	57,8 ± 1,74
<b>N19(5,0)</b>	88,2 ± 1,06	52,9 ± 2,44	35,9 ± 0,62
<b>N19(7,5)</b>	87,8 ± 0,52	64,2 ± 4,65	26,0 ± 2,84
<b>N20(2,5)</b>	85,8 ± 0,86	57,0 ± 1,44	32,4 ± 1,62
<b>N20(5,0)</b>	84,8 ± 1,53	66,4 ± 0,96	21,2 ± 0,44
<b>N20(7,5)</b>	80,5 ± 3,91	83,2 ± 2,27	11,5 ± 0,83
<b>N21(2,5)</b>	87,2 ± 2,86	71,5 ± 2,88	25,0 ± 1,88
<b>N21(5,0)</b>	86,2 ± 0,94	72,4 ± 1,61	19,5 ± 0,98
<b>N21(7,5)</b>	83,1 ± 2,48	77,5 ± 3,45	14,1 ± 1,19
<b>N22(2,5)</b>	90,5 ± 1,13	54,7 ± 1,23	32,9 ± 0,71
<b>N22(5,0)</b>	85,7 ± 3,09	67,0 ± 0,79	22,0 ± 1,14
<b>N22(7,5)</b>	84,3 ± 2,06	77,5 ± 0,97	13,8 ± 0,24

A opacidade é a porcentagem de luz transmitida que, passando através da amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo maior que  $2,5^\circ$ , e depende apenas da superfície do filme. A claridade é a porcentagem de luz transmitida que, passando através da amostra, desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo menor que  $2,5^\circ$ . A transmitância é o total da luz incidente que é transmitida, e é reduzida pela reflectância e pela absorção.

Quanto maior o grau de cristalinidade maior deve ser a opacidade do material polimérico, porém a opacidade da blenda HDPE/LLDPE, com maior grau de cristalinidade, diminui em relação aos materiais puros (HDPE e LLDPE), nesse caso a co-cristalização possibilitou a formação de cristais com menor tamanho aparente, podendo ser menor que o comprimento de onda da luz visível, fazendo com o espalhamento seja consideravelmente menor do que para o HDPE e LLDPE, resultando em maior transparência.

A adição de argila organofílica na blenda polimérica aumentou a opacidade, no entanto, a adição do agente compatibilizante diminuiu a opacidade comparativamente aos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante, como pode ser observado para a composição N1(2,5) com 43,9% de opacidade e a diminuição da opacidade para 30,0% da composição N7(2,5) que possui HDPE-g-MA como agente compatibilizante.

De maneira geral, observou aumento da opacidade, diminuição da transmitância e claridade com o aumento do teor de argila nos nanocompósitos. Por fim, os filmes dos nanocompósitos compatibilizados com adição de 2,5% de OMMT apresentaram opacidade menor que os materiais puros (HDPE e LLDPE), podendo ser utilizados no setor de embalagem.

## 5 CONCLUSÕES

Foram obtidos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE e OMMT com propriedades térmicas, mecânicas e de transporte superiores a blenda HDPE/LLDPE. Os efeitos da adição de diferentes sistemas compatibilizantes e ordem de mistura dos componentes foram investigados.

As micrografias de MET mostraram que apenas o processamento não foi suficiente para quebrar e distribuir satisfatoriamente os tactóides de argila organofílica na matriz poliolefínica, sendo necessária a utilização de agente compatibilizante. Os principais efeitos dos três sistemas compatibilizantes utilizados foram: i) HDPE-g-MA que possui maior viscosidade e auxiliou no processo de quebra e dispersão dos tactóides de argila, ii) LLDPE-g-MA que possui baixa viscosidade e auxiliou no processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas de argila e iii) mistura 50/50% em massa de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA que obteve-se o efeito combinado com melhora no processo de intercalação e na dispersão das nanoargilas na matriz polimérica.

Diferentemente dos sistemas imiscíveis em que a sequência de mistura é utilizada para localizar preferencialmente o argilomineral em uma das fases, para a blenda miscível HDPE/LLDPE com OMMT a ordem de mistura foi utilizada para alcançar o estado intercalado e a melhor dispersão das lamelas de silicato na matriz polimérica.

A preparação dos concentrados de agente compatibilizante/argila organofílica através de mistura em reômetro de torque apresentou um aumento do torque com o tempo de mistura que foram investigados por FTIR e inchamento em solvente. No caso do concentrado de HDPE-g-MA/OMMT o aumento de torque foi correlacionado ao aumento das interações entre os componentes enquanto que para os concentrados LLDPE-g-MA/OMMT e HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT estão correlacionados com o processo de degradação do LLDPE-g-MA através da formação de reticulação. Um esquema representativo do aumento da distância interlamelar com a difusão do polietileno reticulado foi proposto.

A caracterização estrutural dos nanocompósitos, através de WAXD, MET e propriedades reológicas, mostrou que o uso de um sistema compatibilizante composto por mistura de dois agentes enxertados com anidrido maleico, miscíveis com os constituintes da matriz, auxiliou na distribuição da polaridade facilitando a dispersão das nanoargilas por toda a matriz. As sequências de mistura em que a nanoargila foi primeiramente misturada com constituintes de menor viscosidade e cristalinidade (LLDPE e/ou LLDPE-g-MA) foram as mais eficazes para a formação da estrutura intercalada nos nanocompósitos.

O comportamento térmico dos nanocompósitos foi influenciado pelo tipo de sistema compatibilizante, sequência de mistura e teor de argilomineral. O anidrido maleico decompõe em temperatura inferior as poliolefinas e o aumento na temperatura de início de decomposição dos nanocompósitos compatibilizados está relacionado com o estado de dispersão da argila. A argila organofílica atuou como agente nucleante, aumentando o grau de cristalinidade com o aumento do teor na composição. Por outro lado, a adição de agentes compatibilizantes dificultou a nucleação e/ou crescimento dos cristais, diminuindo o grau de cristalinidade com o aumento do teor de argila. O aumento da temperatura de transição vítrea foi decorrente da maior interação entre o anidrido maleico e o tensoativo presente na argila que diminui a mobilidade dos segmentos de cadeia. Dentre os sistemas compatibilizantes estudados o composto por HDPE-g-MA apresentou melhoras significativas no comportamento térmico apresentando os menores valores de  $T_g$  e maiores valores de HDT.

O comportamento mecânico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE foi muito influenciado pela sequência de mistura, teor de nanoargila e principalmente pelo tipo de sistema compatibilizante. A mistura de agentes compatibilizantes (HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA) gerou melhor interface entre a fase dispersa e a matriz polimérica contribuindo para o aumento da rigidez, módulo elástico e módulo de flexão dos nanocompósitos. O grau de cristalinidade afeta as propriedades mecânicas dos nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante, sendo maior o módulo elástico quanto maior o grau de cristalinidade. Por outro lado, para os nanocompósitos



compatibilizados em que ocorre a diminuição do grau de cristalinidade com aumento no teor de nanocarga, a boa interface gerada nessas composições faz com que as partículas de silicato imitem cristais rígidos e atuem como âncoras a matriz polimérica aumentando o módulo elástico.

As diferentes condições de intemperismo na qual os materiais foram submetidos também influenciaram no comportamento mecânico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE. O tratamento realizado em estufa de circulação de ar forçado proporcionou o alívio das tensões residuais decorrentes do processamento e, como consequência, o aumento no grau de cristalinidade. O tratamento em água produziu dois efeitos contrários, aumento do módulo elástico, principalmente por gerar condições propícias para alívio de tensões residuais ou diminuição o módulo elástico, principalmente quando presente o LLDPE-g-MA, devido a maior adsorção de água que pode atuar como agente plastificante aumentando a distância entre as cadeias poliméricas e diminuindo a rigidez do sistema. O tratamento em câmara de envelhecimento acelerado com exposição simultânea a luz ultravioleta e água também afetou muito as propriedades mecânicas, principalmente devido a formação de carbonilas, de pequena massa molar, que diminuem o grau de cristalinidade e o módulo elástico dos nanocompósitos.

O estudo das propriedades de transporte mostrou que a blenda HDPE/LLDPE e os nanocompósitos comportam-se como barreira ao vapor de água e é baixa barreira ao  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ . A adição de nanoargila modificou o grau de cristalinidade dos nanocompósitos e a diminuição do coeficiente de permeabilidade foi decorrência do aumento do grau de cristalinidade e do aumento do caminho difusional do gás, pelo aumento da tortuosidade. Por outro lado, a presença de grandes tactóides com maior percentual de microvazios pode facilitar a difusão do gás, como observado para maiores teores de nanoargila. A adição de agentes compatibilizantes também contribuiu com o aumento do coeficiente de permeabilidade dos nanocompósitos uma vez que o grupamento polar pode interagir com o vapor de água e interferir no mecanismo de permeação. A diminuição do coeficiente de permeabilidade está relacionada a uma boa dispersão da carga inorgânica, boa molhabilidade desta

pela matriz e forte interações na interface que diminuíram o número de microvazios, que poderiam ser facilitadores do processo difusional.

Por fim, dentre os modelos teóricos de permeabilidade utilizados para estimar a razão de aspecto da nanoargila nos nanocompósitos, os modelos propostos por Nielsen e Bharadwaj apresentaram uma boa correlação entre os valores teóricos e experimentais. Além disso, o modelo de Bharadwaj mostrou que a orientação das lamelas de argila também interferiu na razão de aspecto, podendo haver certa quantidade de lamelas randomicamente dispersas na matriz polimérica.

Assim sendo, de maneira geral, pode-se concluir que o HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e a mistura de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA podem ser utilizados com sucesso como agentes compatibilizantes para os nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE, e a escolha do melhor agente compatibilizante depende das propriedades exigidas para a aplicabilidade do nanocompósito.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ✓ Estudar a influência da adição dos diferentes sistemas compatibilizantes e argila nas propriedades elétricas, como o trilhamento e a resistividade elétrica para possível utilização no setor elétrico.
- ✓ Analisar a mobilidade molecular dos materiais utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear ou técnicas de relaxação dielétrica.
- ✓ Realizar medidas de sorção de gases para determinação do coeficiente de solubilidade e, conseqüentemente do coeficiente de difusão, uma vez que o coeficiente de permeabilidade foi determinado.
- ✓ Estudar a permeabilidade dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE a solventes combustíveis.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
2. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p.1-13, 2003.
3. GABRIEL, C.; LILGE, D. Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE. **Polymer**, v. 42, p. 297-303, 2001.
4. ISLAM, M. A.; HUSSEIN, I. A.; ATIQULLAH, M. Effects of branching characteristics and copolymer composition distribution on non-isothermal crystallization kinetics of metallocene LLDPEs. **European Polymer Journal**, v. 43, p.599-610, 2007.
5. WANG, C.; CHU, M. C.; LAI, S. M.; SHIH, H. H.; YANG, J. C. Microstructures of a highly short-chain branched polyethylene. **Polymer**, v. 42, p.1733-1741, 2001.
6. RAZAVI-NOURI, M.; HAV, J. N. Thermal and dynamic mechanical properties of metallocene polyethylene. **Polymer**, v. 42, p.8621-8627, 2001.
7. HAGE E.; PESSAN L.A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de plásticos. Módulo 7: Blendas Poliméricas**. São Carlos, 2001. 142p. Apostila. Universidade Federal de São Carlos.
8. UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. New York: Hanser Publishers; 1989, 356p.
9. PAUL, D.R.; NEWMAN, S. **Polymers Blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.
10. UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Dispersion and coalescence – A review. **Polymer Engineering and Science**, v.32, p.1824-1833, 1992.
11. TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of Polymer Processing**. Canada: John Wiley & Sons, 1979, 736p.

12. MUNARO, M.; AKCELRUD, L. Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 43-49, 2008.
13. LIU, C.; WANG, J.; HE, J. Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. **Polymer**, v. 43, p. 3811-3818, 2002.
14. CHOI, P. Molecular dynamics studies of the thermodynamics of HDPE/butene-based LLDPE blends. **Polymer**, v. 41, p. 8741-8747, 2000.
15. LEE, S. Y.; JHO, J. Y. Effect of comonomer sequence distribution of LLDPE on miscibility of HDPE/LLDPE blends in the melt state. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.4, p. 170-176, 1998.
16. LIANG, S.; YANG, H.; WANG, K.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q. Unique crystal morphology and tensile properties of injection-molded bar of LLDPE by adding HDPE with different molecular weights. **Acta Materialia**, v. 56, p.50-59, 2008.
17. HUSSEIN, I. A.; Influence of composition distribution and branch content on the miscibility of m-LLDPE and HDPE blends: Rheological investigation. **Macromolecules**, v. 36, p. 2024-2031, 2003.
18. HUSSAIN, F.; HOJJAT, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. **Journal of Composite Materials**, v.40, 1511-1575, 2006.
19. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; SUN, T.; GARCES, J. M.; JÉRÔME, R. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. **Polymer**, v. 43, p. 2123-2132, 2002.
20. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
21. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.

22. PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer – clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
23. FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
24. FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, p. 763-772, 2003.
25. WANG, Y.; CHEN, F. B.; WU, K. C. Effect of the molecular weight of maleated polypropylenes on the melt compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 1667-1680, 2005.
26. VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990-7999, 1997.
27. POWELL, C. E.; BEALL, G. W. Physical properties of polymer/clay nanocomposites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 10, p. 73-80, 2006.
28. TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p.73-197, 2006.
29. VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.6, p.1017-1022, 1994.
30. HOTTA, S.; PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. **Polymer**, v. 45, p. 7639-7654, 2004.
31. HEINEMANN, J.; REICHERT, P.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 20, p. 423-430, 1999.

32. KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. **Macromolecules**, v. 30, p. 6333-6338, 1997.
33. CHRISOPOULOU, K.; ALTINTZI, I.; ANASTASIADIS, S. H.; GIANNELIS, E. P.; PITSIKALIS, M.; HADJICHRISTIDIS, N.; THEOPHILOU, N. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposite by altering the polymer/surface interactions. **Polymer**, v. 46, p.12440-12451, 2005.
34. JIN, Y. H.; PARK, H. J.; IM, S. S.; KWAK, S. Y.; KWAK S. Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 23, p. 135-140, 2002.
35. JACQUELOT, E.; ESPUCHE, E.; GÉRARD, J. -F.; DUCHET, J. MAZABRAUD, P. Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, p. 431-440, 2006.
36. DURMUS, A.; WOO, M.; KAŞGÖZ, A.; MACOSKO, C. W.; TSAPATSI, M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural mechanical and barrier properties. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3737-3749, 2007.
37. WANG, S.; HU, Y.; ZHONGKAI, Q.; WANG, Z.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na<sup>+</sup> montmorillonite. **Materials Letters**, v. 57, p. 2675-2678, 2003.
38. ZANETTI, M.; COSTA, L. Preparation and combustion of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA. **Polymer**, v. 45, p. 4367-4373, 2004.
39. YANG, H.; SONG, Y.; XU, B.; ZHENG, Q. Preparation of exfoliated low-density polyethylene/montmorillonite nanocomposites through melt extrusion. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 22, p. 383 – 387, 2006.



40. XU, Y.; FANG, Z.; TONG, L. On promoting intercalation and exfoliation of bentonite in high-density polyethylene by grafting acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 2429-2434, 2005.
41. WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
42. WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; XU, M.; CHUNG, I. J.; JANG, M. C.; CHOI, S. W.; SONG, H. H. Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 1454-1463, 2002.
43. GOPAKUMAR, T. G.; LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. **Polymer**, v. 43, p. 5483-5491, 2002.
44. MORAWIEC, J.; PAWLAK, A.; SLOUF, M.; GALESKI, A.; PIORKOWSKA, E.; KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1115-1122, 2005.
45. RYU, S. H.; CHANG, Y. W. Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite. **Polymer Bulletin**, v. 55, p. 385-392, 2005.
46. SPENCER, M. W.; CUI, L.; YOO, Y.; PAUL, D. R. Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends. **Polymer**, v. 51, p. 1056-1070, 2010.
47. MORALES, A. R.; CRUZ, C. V. M.; PERES, L. ITO, E. N. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - Avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p.39-45, 2010.

48. DASARI, A.; YU, Z. Z.; MAI, Y. W. Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 5986-5991, 2005.
49. MARTINS, C. G.; LAROCCA, N. M.; PAUL, D. R.; PESSAN, L. A. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. **Polymer**, v. 50, p. 1743-1754, 2009.
50. WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513-7518, 2003.
51. KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1728-1734, 1996.
52. YUDIN, V. E.; DEVOUX, G. M.; OTAIGA, J. V.; SVETTICHNYI, V. M. Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 10866-10872, 2005.
53. ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641 – 8860, 2005.
54. DURMUS, A.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C. W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposite. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, p. 4492-4502, 2007.
55. LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites. **Polymer**, v. 45, p. 6595-6600, 2004.
56. MITTAL, V. Barrier Properties of Composite Materials. In: **Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites**. New York: New Science Publishers, Inc; 2009. p. 1-17.
57. CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A Review. **European Polymer Journal**. v. 45, p. 967-984, 2009.

58. KOROS, W. J.; MOADDEB, M. Gas barrier polymer. In: Salamone, J. C. **Polymeric materials encyclopedia**. New York: CRC Press, 1996.
59. VIDOTTI, S. E. Tese de Doutorado: **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. PPG-CEM - UFSCar, São Carlos, 2005.
60. CHINELLATO, A. C. Tese de Doutorado: **Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica**. PPG-CEM - UFSCar, São Carlos, 2005.
61. CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. New York: Oxford, 1992.
62. COMYN, J. **Polymer permeability**. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1998.
63. PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J-F.; ESPUCHE, E. Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 46, p. 2593-2604, 2008.
64. NIELSEN, L. E. Models for the permeability of filled polymers. **Journal of Macromolecular Science**, v. 5, p. 929-942, 1967.
65. CUSSLER, E. L.; HUGHES, S. E.; WARD, W. J.; ARIS, R. Barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 38, p. 161-174, 1988.
66. FREDRICKSON, G. H.; BICERANO, J. Barrier properties of oriented disk composites. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 2181-2188, 1999.
67. GUSEV, A. A.; LUSTI, H. R. Rational design of nanocomposites for barrier applications. **Advanced Materials**, v. 13, p. 1641-1643, 2001.
68. BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 9189-9192, 2001.
69. LOMAKIN, S. M.; NOVOKSHONOVA, L. A.; BREVNOV, P. N.; SHCHEGOLIKHIN, A. N. Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 1340-1353, 2008.

70. LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1607-1616, 2003.
71. LEE, J. H.; JUNG, D.; HONG, C. E.; RHEE, K. Y.; ADVANI, S. G. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with PP-g-MA compatibilizer. **Composite Science and Technology**, v. 65, p. 1996-2002, 2005.
72. KATO, M.; OKAMOTO, N.; HASEGAWA, A.; TSUKIGASE, A.; USUKI, A. Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, p. 1312-1316, 2003.
73. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1238-79**, Standard test methods for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer, 1986.
74. BRITTO, L. J. D.; SOARES, J. B. P.; PENDILIS, A.; MONRABAL, B. Polyolefin analysis by single-step crystallization fractionation. **Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v. 37, p. 539-552, 1998.
75. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5017-91** Standard test methods for determination of linear low density polyethylene (LLDPE) composition by carbon-13 nuclear magnetic resonance, 1990.
76. DE POOTER, M.; SMITH, P. B.; DOHRER, K. K.; BENNETT, K. F.; MEADOWS, M. D.; SMITH, C. G.; SCHOUWENAARS, H. P.; GEERARDS, R. A. Determination of the composition of common linear low density polyethylene copolymers by  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 42, p. 399-408, 1991.
77. HSIEH, E. T.; RANDALL, J. C. Monomer sequence distributions in ethylene-1-hexene copolymers. **Macromolecules**, vol. 15, p. 1402-1406, 1982.
78. RANDALL, J. C.; HSIEH, E. T.  $^{13}\text{C}$  NMR Tetrad assignments in ethylene-propylene copolymers. **Macromolecules**, vol. 15, p. 1584-1586, 1982.

79. FAN, Y.; XUE, Y.; NIE, W.; JI, X.; BO, S. Characterization of the microstructure of bimodal HDPE resin. **Polymer Journal**, vol. 41, p. 622-628, 2009.
80. SPEVACEK, J. Short chain branching in high density polyethylene: <sup>13</sup>C NMR study. **Polymer**, vol. 19, p. 1149-1152, 1978.
81. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D648-07**, Standard test methods for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position, 2010.
82. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638-10**, Standard test methods for tensile properties of plastics, 2010.
83. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790-10**, Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, 2010.
84. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256-10**, Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics, 2010.
85. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G155-00**, Standard practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials, 2010.
86. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 96/E96M-05**, Standard test methods for water vapor transmission of materials, 2005.
87. PERRY, R. H.; GREEN D. **Perry's chemical engineer's handbook**. New York: McGraw-Hill, 1997.
88. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3985-05**, Standard test methods for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor, 2005.
89. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2476-05**, Standard test methods for the determination of carbon dioxide gas transmission rate (CO<sub>2</sub>TR) through barrier materials using an infrared detector, 2005.

90. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1003-07**, Standard test methods for haze and luminous transmittance of transparent plastics, 2007.
91. LUVT', A.; BRILL', R. Investigation of polyethylene-wax blends by CRYSTAF and SEC-FTIR. **Polymer Bulletin**, v. 52, p. 177-183, 2004.
92. BASSO, G. M.; PAULIN-FILHO, P. I.; BERNARDI, A. BRETAS, R. E. S. Correlação entre propriedades reológicas e ópticas de filmes tubulares de polietileno linear de baixa densidade com diferentes distribuições de ramificações curtas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 149-157, 2006.
93. BEIGZADEH, D.; SOARES, J. B. P.; DUEVER, T. A. Modeling of fractionation in CRYSTAF using Monte Carlo simulation of crystallizable sequence lengths: Ethylene/1-octene copolymers synthesized with single-site-type catalysts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 2200-2206, 2001.
94. SARZOTTI, D. M.; SOARES, J. B. P.; SIMON, L. C.; BRITTO, L. J. D. Analysis of the chemical composition distribution of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers by solution differential scanning calorimetry: an alternative technique to CRYSTAF. **Polymer**, v. 45, p. 4787-4799, 2004.
95. KISSIN, Y. V.; FRUITWALA, H. A. Analysis of polyolefins and olefin copolymers using Crystaf technique: resolution of Crystaf curves. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 3872-3883, 2007.
96. QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I. Determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, p. 274-280, 2005.
97. USAMI, T.; TAKAYAMA, S. Fine-branching structure in high-pressure, low – density polyethylene by 50.10-MHz  $^{13}\text{C}$  NMR analysis. **Macromolecules**, vol. 17, p. 1756-1761, 1984.
98. PASSADOR, F. R.; RODOLFO JR., A.; PESSAN, L. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, p. 174-181, 2006.

99. QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e de seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, vol. 33, p. 438-446, 2010.
100. FOX, T. G. Influence of diluents and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. **Bulletin of the American Physical Society**, vol. 1, p. 123, 1956.
101. HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J. R.; ZWEIFEL, H. Degradation of polyolefins during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, p. 279-293, 1991.
102. MOSS, S.; ZWEIFEL, H. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, p. 279-293, 1989.
103. PINHEIRO, L. A.; CHINELATO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 445-453, 2004.
104. REX, I.; GRAHAM, B. A.; THOMPSON, M. R. Studying single-pass degradation of a high density polyethylene in an injection molding process. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 136-146, 2005.
105. JOHNSTON, R. T.; MORRISON, E. J. Thermal and cross-linking during polyethylene melt processing. In: **Polymer Durability: Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction**. Oxford: American Chemical Society Publications; 1998, p. 651-682.
106. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. Washington: Saunders College Publishing, 2 Edition, 1996.
107. GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, p. 557-563, 2002.
108. PAGES, P.; CARRASCO, F.; SAURINA, J.; COLOM, X. FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation

- when exposed to weathering aging during Canadian winter. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 153-159, 1996.
109. PATEL, H. A.; JOSHI, G. V.; PAWAR, R. R.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposite using organically modified Indian bentonite. **Polymer Composites**, v. 31, p. 399-404, 2010.
110. CARRASCO, F.; PAGES, P.; PASCUAL, S.; COLOM, X. Artificial aging of high density polyethylene by ultraviolet irradiation. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1457-1464, 2001.
111. RANADE, A.; NAYAK, K.; FAIRBROTHER, D.; D'SOUZA, N. A. Maleated and non-maleated polyethylene–montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity. **Polymer**, v. 46, p.7323–7333, 2005.
112. MIN, K. D.; KIM, M. Y.; CHOI, K. Y.; LEE, J. H.; LEE, S. G. Effect of layered silicates on the crystallinity and mechanical properties of HDPE/MMT nanocomposite blown films. **Polymer Bulletin**, v. 57, p. 101-108, 2006.
113. GU, S. Y.; REN, J.; WANG, Q. F. Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2427-2434, 2004.
114. LEE, K. M.; HAN, C. D. Rheology of organoclay nanocomposites: effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the gallery distance of organoclay. **Macromolecules**, v. 36, p. 7165-7178, 2003.
115. FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C., BRETAS, R. E. S. Influence of a terpolymer compatibilizer on the nanostructure of poly(trimethylene terephthalate)/montmorillonite nanocompósitos. **Polymers for Advanced Technology**, v. 20, p. 940-949, 2009.
116. OKAMOTO, M.; NAM, P. H.; MANTI, P.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKLI, A. A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow. **Nano Letters**, v. 1, p. 295-298, 2001.



117. LU, C.; MAI, Y. W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. **Physical Review Letters**, PRL 95, p. 088308-1 - 088308-4, 2005.
118. ZHENG, X.; FOREST, M. G.; VAIS, R.; ARLEN, M.; ZHOU, R. A strategy for dimensional percolation in sheared nanorod. **Advanced Materials**, v. 19, p. 4038-4043, 2005.
119. LIM, S. T.; HYUN, Y. H.; CHOI, H. J. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 1839-1844, 2002.
120. XU, W.; LIANG, G.; ZHAI, H.; TANG, H.; HANG, G.; PAN, W. P. Preparation and crystallization behavior of PP/PP-g-MA/Org-MMT nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1467-1474, 2003.
121. McCRUM, N. G.; MORRIS, E. L. Lamellar boundary slip in polyethylene. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 292, p. 506-529, 1966.
122. NITTA, K. H.; TANAKA, A. Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes. **Polymer**, v. 42, p. 1219-1226, 2001.
123. KAJIYAMA, T.; OKADA, T.; SAKODA, A.; TAKAYANAGI, M. Analysis of the  $\alpha$ -relaxation process of bulk crystallized polyethylene based on that of single crystal mat. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 7, p. 583-608, 1973.
124. KYU, T.; YASUDA, N.; SUEHIRO, S.; NOMURA, S.; KAWAI, H. Dynamic birefringence behavior of semicrystalline polymers. II. The crystalline relaxation mechanisms of low- and medium-density polyethylenes. **Polymer Journal**, v. 8, p. 565-584, 1976.
125. SUEHIRO, S.; YAMADA, T.; INAGAKI, H.; KYU, T.; NOMURA, S.; KAWAI, H. Rheo-optical studies on the deformation mechanism of semicrystalline polymers. IV. On the nature of alpha mechanical dispersion of low density polyethylene in relation to the mechanism of spherulite deformation. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 17, p. 763-790, 1979.

126. TANAKA, A.; CHANG, E. P.; DELF, I.; KIMURA, R.; STEIN, S. Rheo-optical studies of the nature of the  $\alpha$  mechanical loss mechanism of polyethylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 11, p. 1891-1939, 1973.
127. TAKAYANAGI, M.; ARAMAKI, T.; YOSHINO, M.; HOASHI, K. Mechanism of viscoelastic absorption in polyethylene at higher temperatures than room temperature. **Journal of Polymer Science**, v. 46, p. 531-534, 1960.
128. PECHHOLD, W.; EISELE, U.; KNAUSS, G. Viscoelastic behavior of linear polyethylene and of paraffin mixtures. **Colloid & Polymer Science**, v. 196, p. 27-35, 1964.
129. MOORE, R. S.; MATSUOKA, S. Morphological and rheological studies of polyethylene by light scattering. **Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia**, v. 5, p. 163-177, 1964.
130. KLINE, D. E.; SAUER, J. A.; WOODWARD, A. E. Effect of branching on dynamic mechanical properties of polyethylene. **Journal of Polymer Science**, v. 22, p. 455-462, 1956.
131. POPLI, R.; GLOTIN, M.; MANDELKERN, L.; BENSON, R. S. Dynamic mechanical studies of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations of polyethylenes. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 22, p. 407-448, 1984.
132. WADA, Y.; TSUGE, K.; ARISAWA, K.; SHISA, K.; HOTTA, Y.; HAYAKAWA, R.; NISHI, T. J. Relaxations in crystalline, paracrystalline, and glassy phases in polymers. **Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia**, v. 15, p. 101-108, 1966.
133. SINNOT, K. M. Mechanical relaxations in single crystals of polyethylene. **Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia**, v. 14, p. 141-172, 1966.
134. HOFFMAN, J. D.; WILLIAMS, G.; PASSAGLIA, E. Analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: Dielectric and mechanical properties. **Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia**, v. 14, p. 173-235, 1966.

135. WOLLBOURN, A. H. The glass transition in polymers with the (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> group. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 717-729, 1958.
136. BOYER, R. F. The relation of transition temperatures to chemical structure in high polymers. **Rubber Chemistry & Technology**, v. 36, p. 1303-1421, 1963.
137. SCOBBO, J. J. In: PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymers Blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, p. 335, 2000.
138. VALADEZ-GONZALES, A.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. **Polymer Degradation and Stability**, v.83, p.139-148, 2004.
139. GULMINEA, J. V.; JANISSEKB, P. R.; HEISEC, H. M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v.79, p.385–397, 2003.
140. ALLEN, N. S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; CHILDS, A.; LIAUW, C. M.; CATALIN, F.; PEINADO, C.; MINIHAN, A.; ALCROFT, D. Ageing and stabilisation of filled polymers: An overview. **Polymer Degradation and Stability**, v.61, p.183–199, 1998.
141. GRIGORIADOU, I.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; CRISSAFIS, K.; PAVLIDOU, E.; STAMKOPOULOS, T. G.; BIKIARIS, D. Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p.151–163, 2011.
142. THERIAS, S. M.; FANTON, E.; GARDETTE, J. L.; DINTCHEVA, N. T.; LA MANTIA, F. P.; MALATESTA, V. Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: Towards durable nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1776–1780, 2008.
143. RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. Ed. Artliber: São Paulo, 2007.

144. CHATTERJEE, N.; BASU, S.; PALIT, S. K.; MAITI, M. M. An XRD characterization of the thermal degradation of polyacrylonitrile. **Journal of Polymer Science, Part B: Physics**, v. 33, p. 1705-1712, 1995.
145. ALLEN, N. S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; SHAH, M.; HOLDSWORTH, D.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; COLLAR, E. P. Thermal and photooxidation of polypropylene influence of long-term ambient oxidation: spectroscopic, thermal and light scattering studies. **Polymer**, v. 37, p. 2323-2333, 1996.
146. ZHAO, Y.; LUO, Y.; JIANG, B. Effect of irradiation on crystallinity and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p. 1797-1801, 1993.
147. RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene - I. Chemi-crystallization. **Polymer**, v. 38, p. 6379-6387, 1997.
148. KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 127-138, 1999.
149. KOSTOSKI, D.; STOJANOVIC, Z. Radiation-induced crystallinity changes and melting behavior of drawn isotactic polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, p. 353-356, 1995.
150. TERSELIUS, B.; GEDDE, U. W.; JANSSON, J. F. Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, p. 422-431, 1982.
151. UNGAR, G.; KELLER, A. Effect of radiation on the crystals of polyethylene and paraffins: 1. Formation of the hexagonal lattice and the destruction of crystallinity in polyethylene. **Polymer**, v. 21, p. 1273-1277, 1980.
152. YANG, R.; LI, Y.; YU, J. Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 168-174, 2005.
153. NADDEO, C.; GUADAGNO, L.; DE LUCA, S.; VITTORIA, V.; CAMINO, G. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density

- polyethylene (LLDPE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, p. 239-247, 2001.
154. CHYTIRI, S.; GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, p. 416-423, 2006.
155. METZ, S. J.; VAN DE VEM, M. J. C.; POTRECK, J.; MULDER, M. H. V.; WESSLING, M. Transport of water and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 251, p. 29-41, 2005.
156. KANEHASHI, S.; KUSAKABE, A.; SATO, S.; NAGAI, K. Analysis of permeability; solubility and diffusivity of carbon dioxide, oxygen and nitrogen in crystalline and liquid crystalline polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 365, p. 40-51, 2010.
157. GARCIA-AYUSO, G.; SALVAREZZA, R.; MARTINEZ-DUART, J. M.; SÁNCHEZ, O.; VÁZQUEZ, L. Relationship between the microstructure and the water permeability of transparent gas barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, p. 459-462, 1998.
158. BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Ed. John Wiley & Sons: Chichester, 2004.
159. STERN, S. A. Polymer for gas separation: The next decade. **Journal of Membrane Science**, v. 94, p. 1-65, 1994.
160. KUREK, M.; KLEPAC, D.; SCETAR, M.; GALIC, K.; VALIC, S.; LIU, Y.; YANG, W. Gas barrier and morphology characteristics of linear low-density polyethylene and two different polypropylene films. **Polymer Bulletin**, v. 67, p. 1293-1309, 2011.
161. GUGLIUZZA, A.; DRIOLI, E. Evaluation of CO<sub>2</sub> permeation through functional assembled mono-layer: Relationships between structure and transport. **Polymer**, v. 46, p. 9994-10003, 2005.



## APÉNDICE A

Tabela A.1 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) do HDPE, LLDPE, blenda HDPE/LLDPE e nanocompósitos sem adição de agente compatibilizante submetidos a diferentes tipos de envelhecimento.

Composição		$\sigma_E$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
HDPE	E <sub>0</sub>	20,7 ± 0,4	1,06 ± 0,04	---	---
	E <sub>1</sub>	22,9 ± 0,1	1,15 ± 0,15	19,0 ± 0,1	161,2 ± 16,8
	E <sub>2</sub>	21,2 ± 0,1	1,08 ± 0,05	18,9 ± 0,2	268,3 ± 32,2
	E <sub>3</sub>	22,2 ± 0,1	1,13 ± 0,05	19,1 ± 0,3	180,7 ± 32,5
LLDPE	E <sub>0</sub>	10,0 ± 0,1	0,34 ± 0,01	---	---
	E <sub>1</sub>	11,4 ± 0,1	0,43 ± 0,03	---	---
	E <sub>2</sub>	9,8 ± 0,1	0,36 ± 0,02	---	---
	E <sub>3</sub>	10,6 ± 0,1	0,39 ± 0,01	---	---
HDPE/ LLDPE	E <sub>0</sub>	17,4 ± 0,1	0,83 ± 0,03	---	---
	E <sub>1</sub>	19,0 ± 0,2	1,10 ± 0,11	---	---
	E <sub>2</sub>	17,4 ± 0,1	0,85 ± 0,02	---	---
	E <sub>3</sub>	18,4 ± 0,1	0,78 ± 0,05	---	---
N1(2,5)	E <sub>0</sub>	19,4 ± 0,2	1,05 ± 0,04	---	---
	E <sub>1</sub>	20,4 ± 0,1	1,22 ± 0,05	---	---
	E <sub>2</sub>	18,6 ± 0,1	1,02 ± 0,03	---	---
	E <sub>3</sub>	18,7 ± 0,1	0,95 ± 0,04	---	---
N1(5,0)	E <sub>0</sub>	19,2 ± 0,1	1,17 ± 0,02	---	---
	E <sub>1</sub>	21,1 ± 0,2	1,38 ± 0,04	16,1 ± 0,4	213,1 ± 40,0
	E <sub>2</sub>	19,3 ± 0,3	1,13 ± 0,07	---	---
	E <sub>3</sub>	18,8 ± 0,1	1,17 ± 0,01	---	---
N1(7,5)	E <sub>0</sub>	19,5 ± 0,1	1,25 ± 0,01	---	---
	E <sub>1</sub>	21,4 ± 0,2	1,49 ± 0,04	15,1 ± 0,3	105,3 ± 7,9
	E <sub>2</sub>	19,4 ± 0,3	1,25 ± 0,03	---	---
	E <sub>3</sub>	18,9 ± 0,2	1,21 ± 0,01	---	---



Tabela A.2 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com HDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências de mistura e submetidos a diferentes tipos de envelhecimento.

Composição		$\sigma_E$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
<b>N7(2,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	18,5 ± 0,1	0,98 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	20,3 ± 0,2	1,11 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	19,3 ± 0,1	1,05 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	19,0 ± 0,2	0,97 ± 0,03	---	---
<b>N7(5,0)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	19,5 ± 0,1	1,14 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	20,3 ± 0,1	1,44 ± 0,06	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	19,3 ± 0,2	1,21 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,4 ± 0,4	1,25 ± 0,09	---	---
<b>N7(7,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	21,0 ± 0,3	1,36 ± 0,04	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	23,2 ± 0,1	1,77 ± 0,06	18,1 ± 0,9	27,6 ± 10,4
	<b>E<sub>2</sub></b>	21,9 ± 0,1	1,62 ± 0,05	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	21,0 ± 0,1	1,31 ± 0,06	16,8 ± 0,1	148,9 ± 10,4
<b>N17(2,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	18,3 ± 0,1	0,95 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	21,1 ± 0,4	1,25 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	18,7 ± 0,2	1,00 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	19,1 ± 0,2	1,05 ± 0,07	---	---
<b>N17(5,0)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	19,0 ± 0,2	1,16 ± 0,04	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	21,9 ± 0,2	1,35 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	19,9 ± 0,1	1,13 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,0 ± 0,2	1,22 ± 0,01	---	---
<b>N17(7,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	22,1 ± 0,3	1,43 ± 0,05	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	22,9 ± 0,2	1,47 ± 0,04	18,4 ± 0,8	260,0 ± 14,5
	<b>E<sub>2</sub></b>	19,5 ± 0,4	1,27 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,4 ± 0,5	1,30 ± 0,09	---	---

Tabela A.3 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com LLDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências de mistura e submetidos a diferentes tipos de envelhecimento.

Composição		$\sigma_E$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
N11(2,5)	E <sub>0</sub>	18,5 ± 0,2	0,92 ± 0,06	---	---
	E <sub>1</sub>	19,7 ± 0,1	1,07 ± 0,05	---	---
	E <sub>2</sub>	17,8 ± 0,1	0,86 ± 0,01	---	---
	E <sub>3</sub>	18,7 ± 0,2	1,03 ± 0,02	---	---
N11(5,0)	E <sub>0</sub>	18,6 ± 0,1	1,08 ± 0,06	---	---
	E <sub>1</sub>	20,1 ± 0,2	1,29 ± 0,01	---	---
	E <sub>2</sub>	18,3 ± 0,2	1,14 ± 0,01	---	---
	E <sub>3</sub>	19,4 ± 0,2	1,25 ± 0,04	---	---
N11(7,5)	E <sub>0</sub>	19,1 ± 0,2	1,26 ± 0,01	---	---
	E <sub>1</sub>	20,4 ± 0,1	1,33 ± 0,06	20,1 ± 0,1	14,3 ± 0,2
	E <sub>2</sub>	18,1 ± 0,1	1,19 ± 0,05	---	---
	E <sub>3</sub>	19,7 ± 0,1	1,32 ± 0,04	18,2 ± 2,4	58,3 ± 17,8
N18(2,5)	E <sub>0</sub>	18,5 ± 0,1	1,04 ± 0,01	---	---
	E <sub>1</sub>	19,9 ± 0,3	1,13 ± 0,03	---	---
	E <sub>2</sub>	18,0 ± 0,1	0,95 ± 0,01	---	---
	E <sub>3</sub>	18,7 ± 0,2	0,95 ± 0,02	---	---
N18(5,0)	E <sub>0</sub>	19,2 ± 0,1	1,17 ± 0,04	---	---
	E <sub>1</sub>	20,2 ± 0,1	1,30 ± 0,03	---	---
	E <sub>2</sub>	18,2 ± 0,1	1,10 ± 0,01	---	---
	E <sub>3</sub>	19,2 ± 0,1	1,18 ± 0,03	---	---
N18(7,5)	E <sub>0</sub>	19,2 ± 0,1	1,26 ± 0,01	---	---
	E <sub>1</sub>	21,0 ± 0,1	1,38 ± 0,05	19,6 ± 0,7	19,3 ± 3,7
	E <sub>2</sub>	18,3 ± 0,2	1,17 ± 0,05	---	---
	E <sub>3</sub>	19,0 ± 0,2	1,23 ± 0,01	---	---

Tabela A.4 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) dos nanocompósitos compatibilizados com mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA obtidos por diferentes sequências de mistura e submetidos a diferentes tipos de envelhecimento.

Composição	$\sigma_E$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	
<b>N14(2,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	19,7 ± 0,2	1,16 ± 0,05	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	20,7 ± 0,3	1,18 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	19,7 ± 0,1	1,01 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	19,3 ± 0,1	1,07 ± 0,01	---	---
<b>N14(5,0)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	20,6 ± 0,4	1,37 ± 0,04	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	21,9 ± 0,2	1,48 ± 0,08	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	21,0 ± 0,2	1,38 ± 0,03	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	19,7 ± 0,2	1,16 ± 0,04	---	---
<b>N14(7,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	22,2 ± 0,1	1,59 ± 0,03	18,2 ± 1,5	179,2 ± 6,9
	<b>E<sub>1</sub></b>	23,0 ± 0,2	1,73 ± 0,06	21,1 ± 0,3	15,2 ± 0,8
	<b>E<sub>2</sub></b>	21,6 ± 0,1	1,55 ± 0,03	16,6 ± 0,7	95,2 ± 17,3
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,6 ± 0,4	1,42 ± 0,09	16,6 ± 0,1	117,3 ± 18,9
<b>N19(2,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	19,7 ± 0,1	1,19 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	20,7 ± 0,1	1,20 ± 0,04	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	19,6 ± 0,5	1,01 ± 0,04	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	18,3 ± 0,8	1,04 ± 0,09	---	---
<b>N19(5,0)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	20,1 ± 0,2	1,24 ± 0,01	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	21,2 ± 0,2	1,36 ± 0,09	---	---
	<b>E<sub>2</sub></b>	20,1 ± 0,5	1,18 ± 0,07	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	19,6 ± 0,1	1,18 ± 0,05	---	---
<b>N19(7,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	22,1 ± 0,3	1,45 ± 0,02	---	---
	<b>E<sub>1</sub></b>	22,9 ± 0,2	1,55 ± 0,02	19,6 ± 0,8	19,3 ± 3,7
	<b>E<sub>2</sub></b>	19,5 ± 0,4	1,40 ± 0,07	---	---
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,4 ± 0,5	1,18 ± 0,04	---	---

Tabela A.5 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/OMMT e LLDPE-g-MA/OMMT com diferentes teores de OMMT e submetidos a diferentes tipos de envelhecimento.

<b>Composição</b>	<b><math>\sigma_E</math> (MPa)</b>	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_R</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_R</math> (%)</b>	
<b>N20(2,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	20,5 ± 0,1	1,27 ± 0,02	19,7 ± 0,1	15,8 ± 2,1
	<b>E<sub>1</sub></b>	10,2 ± 0,6	1,33 ± 0,06	21,9 ± 0,1	9,9 ± 0,4
	<b>E<sub>2</sub></b>	21,3 ± 0,2	1,32 ± 0,03	21,3 ± 0,1	10,7 ± 0,6
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,6 ± 0,1	1,23 ± 0,01	20,6 ± 0,1	10,5 ± 3,2
<b>N20(5,0)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	20,9 ± 0,4	1,43 ± 0,02	20,1 ± 0,1	5,2 ± 0,3
	<b>E<sub>1</sub></b>	22,1 ± 0,2	1,65 ± 0,04	22,1 ± 0,2	4,6 ± 0,4
	<b>E<sub>2</sub></b>	21,2 ± 0,2	1,51 ± 0,02	21,1 ± 0,2	5,0 ± 0,1
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,5 ± 0,8	1,45 ± 0,05	20,5 ± 0,8	4,1 ± 0,5
<b>N20(7,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	20,5 ± 0,2	1,60 ± 0,07	20,4 ± 0,2	3,7 ± 0,2
	<b>E<sub>1</sub></b>	20,5 ± 0,1	1,85 ± 0,03	20,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1
	<b>E<sub>2</sub></b>	21,1 ± 0,4	1,77 ± 0,06	21,1 ± 0,4	3,3 ± 0,1
	<b>E<sub>3</sub></b>	20,5 ± 0,8	1,81 ± 0,08	20,2 ± 0,1	2,8 ± 0,1
<b>N21(2,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	12,1 ± 0,1	0,59 ± 0,02	19,7 ± 0,1	61,2 ± 0,3
	<b>E<sub>1</sub></b>	12,9 ± 0,1	0,62 ± 0,01	10,4 ± 0,3	59,4 ± 5,1
	<b>E<sub>2</sub></b>	12,6 ± 0,1	0,61 ± 0,03	9,3 ± 0,2	62,1 ± 4,3
	<b>E<sub>3</sub></b>	12,5 ± 0,3	0,49 ± 0,04	9,99 ± 0,9	64,3 ± 11,5
<b>N21(5,0)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	13,2 ± 0,4	0,71 ± 0,04	20,1 ± 0,1	12,9 ± 4,3
	<b>E<sub>1</sub></b>	12,6 ± 0,4	0,75 ± 0,01	12,6 ± 0,4	5,1 ± 0,3
	<b>E<sub>2</sub></b>	13,7 ± 0,1	0,74 ± 0,02	13,2 ± 0,5	7,4 ± 0,1
	<b>E<sub>3</sub></b>	13,6 ± 0,6	0,62 ± 0,04	13,4 ± 0,4	11,8 ± 0,9
<b>N21(7,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	12,4 ± 0,1	0,84 ± 0,05	20,4 ± 0,2	4,7 ± 0,2
	<b>E<sub>1</sub></b>	12,4 ± 0,2	0,85 ± 0,01	12,4 ± 0,2	3,9 ± 0,2
	<b>E<sub>2</sub></b>	12,5 ± 0,1	0,64 ± 0,05	11,1 ± 0,3	25,4 ± 3,0
	<b>E<sub>3</sub></b>	12,3 ± 0,3	0,74 ± 0,03	12,3 ± 0,3	4,2 ± 0,1

Tabela A.6 Tensão de escoamento ( $\sigma_E$ ), módulo elástico (E), tensão ( $\sigma_R$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_R$ ) dos nanocompósitos de HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA/OMMT com diferentes teores de OMMT e submetidos a diferentes tipos de envelhecimento.

<b>Composição</b>	<b><math>\sigma_E</math> (MPa)</b>	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_R</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_R</math> (%)</b>	
<b>N22(2,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	15,8 ± 0,1	0,81 ± 0,05	13,2 ± 1,8	69,5 ± 15,6
	<b>E<sub>1</sub></b>	16,5 ± 0,4	0,84 ± 0,03	16,4 ± 0,4	9,6 ± 3,2
	<b>E<sub>2</sub></b>	15,7 ± 0,2	0,81 ± 0,02	11,5 ± 0,1	88,1 ± 0,5
	<b>E<sub>3</sub></b>	16,3 ± 0,5	0,83 ± 0,04	16,3 ± 0,3	11,4 ± 3,8
<b>N22(5,0)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	15,4 ± 0,4	0,95 ± 0,02	15,4 ± 0,4	4,7 ± 0,5
	<b>E<sub>1</sub></b>	15,6 ± 0,3	1,18 ± 0,02	15,6 ± 0,3	4,0 ± 0,2
	<b>E<sub>2</sub></b>	16,3 ± 0,2	0,91 ± 0,04	16,3 ± 0,2	9,1 ± 0,3
	<b>E<sub>3</sub></b>	15,7 ± 0,2	0,97 ± 0,05	15,7 ± 0,2	4,7 ± 0,1
<b>N22(7,5)</b>	<b>E<sub>0</sub></b>	15,5 ± 0,2	1,14 ± 0,07	15,5 ± 0,2	3,3 ± 0,2
	<b>E<sub>1</sub></b>	15,6 ± 0,3	1,37 ± 0,03	15,3 ± 0,6	2,9 ± 0,1
	<b>E<sub>2</sub></b>	16,4 ± 0,4	1,35 ± 0,04	16,4 ± 0,4	4,1 ± 0,4
	<b>E<sub>3</sub></b>	16,3 ± 0,3	1,27 ± 0,05	16,3 ± 0,3	3,7 ± 0,3