

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

**ESTRUTURAÇÃO DA BLENDAS DE PP/PVMS NA PRESENÇA DE
NANOPARTÍCULAS**

Regiane Defácio Dutra

São Carlos
2014

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

**ESTRUTURAÇÃO DA BLENDAS DE PP/PVMS NA PRESENÇA DE
NANOPARTÍCULAS**

Regiane Defácio Dutra

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
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Orientadora: Prof^a. Dra. Rosário Elida Suman Bretas

São Carlos

2014

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

D978eb Dutra, Regiane Defácio.
Estruturação da blenda de PP/PVMS na presença de nanopartículas / Regiane Defácio Dutra. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
218 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Blendas poliméricas. 2. Tenacificação. 3. Nanopartículas. 4. Estruturação. 5. Microrreologia. 6. Microestrutura. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Aparecida e Adelino,
Ao meu marido Adão,
Pelo apoio incondicional e incentivo ao longo de todos esses anos.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2009)
Engenheira de Materiais pela UFSCar (1999)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
REGIANE DEFÁCIO DUTRA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 26 DE SETEMBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:

Dra. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS
ORIENTADORA
UFSCar

Dr. JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA
UFSCar

Dr. LEONARDO BRESCIANI CANTO
UFSCar

Dra. ANA RITA MORALES
UNICAMP

Dra. MARCIA MARIA FAVARO FERRAREZI
3M do Brasil

AGRADECIMENTOS

À Profa. Rosario Bretas pela orientação, paciência e pelos ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pelo apoio e por possibilitar que o sonho se tornasse realidade. Agradecimentos especiais a Malu, Geraldo, Fernando, Guilherme e Marcelo.

À Ampacet South America Ltda, principalmente ao Alejandro Greco, por apoiar esta iniciativa e por permitir a continuidade deste trabalho e também ao Eliton, Eduardo e Marcelo que compõe o Serviço Técnico no Brasil.

À equipe da Colorfix, Judi Fardo, Patricia Negrini, a todos os técnicos de laboratório e representantes comerciais pela compreensão e suporte ao longo do tempo que passamos juntos.

À Ana Cristina, João Paulo, Aline, Cesar Beatrice, Juliano Marini, Fabio Passador, Lidiane pelos treinamentos, auxílio na realização dos ensaios e discussões técnicas.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros do DEMa, Osvaldo, Fernando e Lourival pelos treinamentos e auxílio no uso dos equipamentos de processamento e caracterização.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCE), Eduardo, Leandro, Ana, Vitor e Helena pela ajuda na preparação das amostras e nas análises de microscopia.

À Camila Peczerini da Evonik, Fábio Giannini da STC Silicones e Sérgio Luiz Zegaib da Honeywell pelo fornecimento dos materiais utilizados neste trabalho.

À Deus que me deu forças e coragem no momentos que pensei em desistir e que sem ele nada disso seria possível.

RESUMO

A tecnologia de blendas por mistura mecânica amplia a gama de propriedades dos polímeros e torna possível adequá-las para aplicações específicas. O desempenho e as propriedades mecânicas de blendas imiscíveis são governadas pela morfologia obtida e dependentes do tipo e das condições de processamento, além das propriedades interfaciais. Blendas poliméricas contendo nanopartículas têm sido estudadas com relação a duas funções principais que as mesmas podem desempenhar em uma blenda; uma relacionada à melhoria de propriedades (mecânica, barreira, térmica, elétrica etc.) e outra relacionada à modificação da miscibilidade/compatibilidade e morfologia das blendas. Neste trabalho avaliou-se a estruturação da blenda PP/PVMS na presença de nanopartículas de Sílica (SiO_2) e Haloisita (HNT), a possibilidade de sua atuação com compatibilizante e as melhores condições de processamento em dupla rosca e moldagem por injeção com a finalidade de obter uma boa dispersão e distribuição das nanopartículas e do PVMS na matriz de PP. Foi realizado um estudo prévio do teor de nanopartícula, tempo e sequência de mistura, por reometria de torque, para definir as formulações a serem estudadas nas etapas posteriores, de extrusão e injeção, bem como o estudo da morfologia e da microrreologia destas formulações e suas correlações com as propriedades mecânicas obtidas. Por meio das análises realizadas verificou-se que os domínios de PVMS foram menores na presença das nanopartículas, porém não foram pequenos o suficiente para tenacificarem a blenda. Um incremento nos valores de resistência ao impacto foi observado, comprovando que as nanopartículas apresentaram um efeito aditivo, todavia não sinérgico. Os melhores resultados foram obtidos para a blenda contendo HNT que podem ser atribuídos a sua maior razão de aspecto e ao teor estar acima do limite de percolação permitindo a formação de uma rede tridimensional que evitou a coalescência do PVMS por meio de uma barreira física. A análise microrreológica indicou que as nanopartículas se localizaram preferencialmente na matriz de PP, enquanto o parâmetro de molhabilidade indicou a sua localização na interface. Ambas as análises podem ser

explicadas por meio dos aspectos cinéticos, que demonstrou que o tempo de mistura usado na obtenção das blendas não foi suficiente para que as partículas migrassem em sua totalidade para a interface.

STRUCTURING OF PP/PVMS BLEND WITH IN NANOPARTICLES PRESENCE

ABSTRACT

Blends technology get by mechanical blend extends the range of polymer properties and makes it possible to fit them for specific applications. The performance and the mechanical properties of immiscible polymer blends are driven by the morphology and dependent on the type and process conditions, in addition to the Interfacial properties. Polymer blends containing nanoparticles have been studied in relation to two main roles that they can play in a blend; one related to improvement of properties (mechanical, thermal, electrical barrier, etc) and other related to the modification of miscibility/compatibility and blend morphology. In this work was evaluated the structuration of PP/PVMS blend with nanoparticles of Silica (SiO_2) and Halloysite (HNT), the possibility of them acting as compatibilizer and best process conditions in twin screw extruder and injection molding to achieve a good dispersion and distribution and PVMS phase into PP matrix. Was made a previous study about nanoparticle content, time and mixture sequence, by torque reometer, to define the compositions which were studied in the next (extrusion and injection). Morphology and micro-rheology were studied and their correlation with the mechanical properties was made. By means of this analysis it was noticed that the PVMS domains were smaller in the nanoparticle presence, however were not small enough to toughen the blend. An increase in impact resistance was observed, proving that the nanoparticles showed an additive effect, but no synergistic. The best results were obtained for the blend with HNT that can be attributed to its greater aspect ratio and the content to be above the percolation threshold allowing the formation of a three-dimensional network that prevented PVMS coalescence by means of a physical barrier. Micro-rheology analysis indicated that the nanoparticles was located preferentially in the PP, while the wettability parameter indicated their were

located on the interface. Both analyses can be explained by kinetic aspects, which demonstrated that the mixing time used blends' preparation was not enough to all particles migrate to the interface.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivos	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Polipropileno	3
2.2 Poli(siloxano)	5
2.3 Blendas Poliméricas	6
2.3.1 Estado de Mistura de Blendas Poliméricas	7
2.3.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas	9
2.3.3 Blenda de Poliolefinas com elastômero	12
2.3.3.1 Mecanismos de Tenacificação	13
2.3.3.1.1 Mecanismo de Deformação por microfibrilamento (<i>crazing</i>).....	13
2.3.3.1.2 Mecanismo de Deformação de Escoamento por cisalhamento (<i>shear yielding</i>).....	15
2.3.4 Natureza do elastômero e da matriz	16
2.3.5 Teor, Tamanho e Distância entre as partículas de elastômero	17
2.3.6 Efeitos interfaciais	19
2.4 Blendas Poliolefinas/Poli(siloxano)	21
2.5 Nanopartículas	26
2.5.1 Nano-sílica	26
2.5.2 Halosita	28
2.6 PP/Elastômero/Nanopartículas e PP/Nanopartículas	29

2.7 Processo de Obtenção das Blendas com Nanopartículas	36
2.7.1 Extrusão em dupla rosca	37
2.7.2 Moldagem por Injeção	39
2.8 Caracterização das Blendas com Nanopartículas	46
2.8.1 Propriedades Reológicas	46
2.8.2 Propriedades Mecânicas de Curta Duração	49
2.8.3 Caracterização Morfológica	54
2.9 Termodinâmica e aspectos cinéticos da presença de nanopartículas em blendas poliméricas	66
2.9.1 Efeitos cinéticos na morfologia de blendas poliméricas nanocarregadas	69
2.9.1.1 Processo de mistura	69
2.9.1.2 Viscosidade	70
2.9.1.3 Mecanismo de migração das nanopartículas	72
2.9.1.4 Efeito compatibilizante de nanopartículas em blendas poliméricas	73
2.9.2 Mecanismos de compatibilização	74
2.10 Análise Crítica da Revisão Bibliográfica e Expectativa do Trabalho ..	76
3. MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1 Materiais	79
3.1.1 Polipropileno (PP)	79
3.1.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)	79
3.1.3 Sílica (SiO ₂)	79
3.1.4 Halosita (HNT)	80
3.1.5 Compatibilizante	80
3.2 Métodos	81
3.2.1 Caracterização dos Materiais Utilizados	82
3.2.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	82
3.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	82
3.2.1.3 Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	82
3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
3.2.2 Avaliação da Processabilidade e Definição das Formulações	83

3.2.2.1 Reômetro de torque	83
3.2.2.2 Caracterização Reológica	85
3.2.2.3 Análise Térmica Dinâmico- Mecânica (DMTA)	86
3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	86
3.2.3 Obtenção e Caracterização das Blendas com Nanopartículas	86
3.2.3.1 Obtenção das Blendas com Nanopartículas	87
3.2.3.2 Caracterização das Blendas com Nanopartículas Extrudadas	89
3.2.4 Obtenção dos Corpos-de-prova injetados e caracterização	90
3.2.4.1 Injeção dos Corpos-de-prova	90
3.2.4.2 Caracterização dos Corpos-de-prova injetados	91
3.2.4.2.1 Resistência à tração a 23°C	91
3.2.4.2.2 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe a 23°C e -20°C	92
3.2.4.2.3 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)	92
3.2.4.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)	93
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1 Caracterização dos Materiais Utilizados	95
4.1.1 Caracterização dos componentes da blenda PP e PVMS	95
4.1.2 Caracterização das Nanopartículas de SiO ₂ e HNT	97
4.2 Avaliação da Processabilidade e Definição das Formulações	99
4.2.1 Reometria de Torque	100
4.2.2 Caracterização Reológica	109
4.2.2.1 Propriedades Reológicas em Regime Permanente	109
4.2.2.2 Propriedades Reológicas em Regime Dinâmico	115
4.2.3 Caracterização Térmica Dinâmico-Mecânica	123
4.2.4 Avaliação Estatística com Base no Módulo a 25°C Obtido na Análise de DMTA	135
4.2.5 Caracterização Morfológica	140
4.3 Obtenção e Análise das Formulações Definidas na Etapa 2 do Projeto	147
4.4 Caracterização das Formulações	166
4.4.1 Caracterização Mecânica	166

4.4.2 Avaliação Estatística dos Ensaios Mecânicos	182
4.4.3 Análise Morfológica	186
5 CONCLUSÕES	201
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	203
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	205
APÊNDICE A	217

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Torque e T_{fundido} durante o processamento das formulações	88
Tabela 3.2 Montagem do delineamento de experimento	91
Tabela 4.1 Posição e atribuição das principais bandas de absorção no FTIR para o PVMS	97
Tabela 4.2 Torque máximo e torque de equilíbrio do PP, PVMS e das blendas puras	108
Tabela 4.3 Torque máximo e torque de equilíbrio das blendas com as nanopartículas	108
Tabela 4.4 Valores do índice da Lei das Potências (n) do PP, PVMS e das blendas puras	110
Tabela 4.5 Valores do índice da Lei das Potências (n) das blendas com as nanopartículas	111
Tabela 4.6 Inclinação (α) das curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação (zona terminal) para o PP, PVMS e blendas	116
Tabela 4.7 Inclinação (α) das curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação (zona terminal) para as blendas com nanopartículas	116
Tabela 4.8 Expoente de pseudoplasticidade (n') para o PP e as blendas puras	122
Tabela 4.9 Expoente de pseudoplasticidade (n') para as blendas contendo nanopartículas	122
Tabela 4.10 Valores de $\text{Tan } \delta$ obtidos pelo ensaio de DMTA para o PP, PVMS e blendas puras	130
Tabela 4.11 Valores de $\text{Tan } \delta$ obtidos pelo ensaio de DMTA para as blendas contendo nanopartículas	130
Tabela 4.12 Módulo F' na temperatura de 25°C para o PP e as blendas	135
Tabela 4.13 Módulo F' na temperatura de 25°C para as blendas contendo nanopartículas	136

Tabela 4.14 Resistência ao impacto Izod com entalhe a 23°C	136
Tabela 4.15 Valores do índice da Lei das Potências (n)	148
Tabela 4.16 Inclinações (α) das curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação (zona terminal) para as blendas sem e com nanopartículas	149
Tabela 4.17 Valores de temperatura de fusão T_m , entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c), e grau de cristalinidade (X_c) das formulações obtidas na extrusora dupla rosca por meio das curvas de DSC no 1° e 2° aquecimento	151
Tabela 4.18 Razão de torque	162
Tabela 4.19 Parâmetro de molhamento	165
Tabela 4.20 Relação das condições do processo de injeção com a codificação dos corpos-de-prova	167
Tabela 4.21 Propriedades mecânicas em tensão para o PP	173
Tabela 4.22 Propriedades mecânicas em tensão para a blenda PP/PVMS	174
Tabela 4.23 Propriedades mecânicas em tensão para a blenda PP/PVMS/MAH	175
Tabela 4.24 Propriedades mecânicas em tensão para a blenda PP/PVMS/SiO ₂	176
Tabela 4.25 Propriedades mecânicas em tensão para a blenda PP/PVMS/HNT	176
Tabela 4.26 Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para o PP	178
Tabela 4.27 Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para a blenda PP/PVMS	178
Tabela 4.28 Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para a blenda PP/PVMS/MAH	179
Tabela 4.29 Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para a blenda PP/PVMS/SiO ₂	179
Tabela 4.30 Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para a blenda PP/PVMS/HNT	180

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura química do polipropileno	3
Figura 2.2 Comparação ilustrativa das propriedades mecânicas do polipropileno homopolímero isotático e do copolímero propileno-etileno resistente ao impacto	4
Figura 2.3 Estrutura química do Poli(metil siloxano)	5
Figura 2.4 Estrutura química do Poli(siloxano): (M) uma unidade funcional, (D) unidade di-funcional, (T) unidade tri-funcional e (Q) silício ligado a quatro átomos de oxigênio	6
Figura 2.5 Formação de microfibrilações após ensaio de tração	14
Figura 2.6 Estágios do mecanismo de deformação por microfibrilações para polímeros tenacificados, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão	15
Figura 2.7 Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento para polímeros tenacificados, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão	16
Figura 2.8 Termograma por DSC para (a) PEAD puro, (b) blenda PEAD/ <i>Masterbatch</i> 80/20 e (c) Blendas PEAD/PEAD enxertado com silano/ <i>Masterbatch</i> 75/5/20	22
Figura 2.9 Resistência à tração em função do teor de <i>masterbatch</i> a base de silicone (a) alongamento na ruptura (b) tensão de ruptura	23
Figura 2.10 Micrografias obtidas por MEV para (a) PEAD (b) PEAD/ <i>Masterbatch</i> (80/20) (c) PEAD/ <i>Masterbatch</i> /Compatibilizante (70/20/5)	23
Figura 2.11 Micrografia das blendas de PP/PDMS não compatibilizadas (a) 100/5, (b) 100/10, (c) 100/20 e (d) 100/30	24
Figura 2.12 Micrografia da blenda não compatibilizada PP/PDMS (a) 100/20 e da blenda compatibilizada PP/PDMS/PP-g-MAH (b) 100/20/4, (c) 100/20/6 e (d) 100/20/8	24
Figura 2.13 Curva tensão-deformação da (a) blenda PP/PDMS não compatibilizada (b) blenda PP/PDMS (100/20) compatibilizada	26

Figura 2.14 Ilustração esquemática dos três tipos de silanos de superfície (a) silanol isolado (b) silanol vizinho (c) silanol gêmeo	27
Figura 2.15 Esquemática da formação de aglomerado entre partículas de sílica pirogênica adjacentes por meio de ligações de hidrogênio dentro dos grupos silanos	28
Figura 2.16 Estrutura da haloisita nanotubular (HNT)	29
Figura 2.17 Micrografias por MEV dos compósitos ternários PP/PDMS/Nano-SiO ₂ com 2% de Nano-SiO ₂ (a) mistura em duas etapas pela adição de PDMS posterior a mistura de PP com Nano-SiO ₂ (b) mistura em etapa única e (c) mistura em duas etapas pela adição de Nano-SiO ₂ posterior a mistura PP/PDMS	30
Figura 2.18 Resultados dos ensaios de (a) resistência à tração em função do teor de Nano-SiO ₂ e (b) resistência ao impacto em função do teor de Nano-SiO ₂ para o sistema binário PP/Nano-SiO ₂ (✕); F – PP/PDMS/Nano-SiO ₂ obtido pela mistura em duas etapas com adição de nano-SiO ₂ posteriormente a mistura do PP/PDMS (◆); W – PP/PDMS/Nano-SiO ₂ obtido pela mistura em etapa única (■); P – PP/PDMS/Nano-SiO ₂ obtido pela mistura em duas etapas com adição de PDMS posteriormente a mistura PP/Nano-SiO ₂ (▲)	31
Figura 2.19 Micrografias por MEV (a) PP Puro (b) PP/3%HNT _{unmold} (c) PP/3% HNT _{US} (d) PP/3% HNT _{T450}	34
Figura 2.20 Influência do teor e do tratamento da HNT na resistência ao impacto do nanocompósito PP/HNT	34
Figura 2.21 Micrografias por MET do PP/HNT e PP/m-HNT (modificada) (a) PP/HNT (100/5) (b) PP/m-HNT (100/5), (c) PP/HNT (100/30) (d) PP/m-HNT (100/30)	35
Figura 2.22 Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas	37
Figura 2.23 Configuração de rosca da extrusora co-rotacional usada na preparação do nanocompósito	38
Figura 2.24 Resistência ao impacto dos nanocompósitos iPP/SiO ₂	39
Figura 2.25 Representação do ciclo de injeção	40

Figura 2.26 Desenho esquemático da influência da velocidade de injeção na resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo	44
Figura 2.27 Desenho esquemático da influência da temperatura do fundido na resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo	45
Figura 2.28 Desenho esquemático da influência da temperatura do molde na resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo	46
Figura 2.29 Representação esquemática de uma estrutura de rede percolada	47
Figura 2.30 Representação dos parâmetros que podem ser obtidos e calculados no ensaio de tração (a) resistência à tração e alongamento (b) módulo	51
Figura 2.31 Influência da temperatura na resistência ao impacto de diversos plásticos	53
Figura 2.32 Imagem obtida no MET (a) PSAI (b) PP heterofásico (c) e (d) Forma binária do mesmo conjunto de imagens obtidas por processamento digital de imagens, (e) e (f) histograma representativo do espectro de distribuição de tamanhos de partículas	55
Figura 2.33 Micrografias obtidas por MET e a curva correspondente I_0 em função de q . Parâmetro de solubilidade: matriz 8,87; NAD-A 8,26; NAD-B 8,33; NAD-C 8,41; NAD-D 8,55	56
Figura 2.34 Micrografia por MEV do polipropileno carregado com carbonato de cálcio: tamanho de partícula 0,15 μm , fração volumétrica da carga 0,08	58
Figura 2.35 Efeito da espessura do filme na fração volumétrica aparente das partículas, observada em micrografias obtidas por MET	60
Figura 2.36 Efeito da microtomia do filme na redução da fração volumétrica aparente (seção transversal de um filme microtomado)	61
Figura 2.37 O atraso de fase varia em resposta as propriedades mecânicas da superfície da amostra	65

Figura 2.38 Imagem de fase por AFM (a) blenda SBR com PNIPAM (b) SBR funcionalizado com PNIPAM	66
Figura 2.39 Micrografias por MET mostrando as morfologias (a) encapsulada (b) segregada (c) núcleo-casca	68
Figura 2.40 Representação esquemática e tica do mecanismo de compatibilização do silicato em camadas (a) Polímeros A e B têm interação forte com o silicato (b) Nem o polímero A e nem o Polímero B tem interação forte com o silicato (c) Polímero A tem interação forte com silicato mas o B não	76
Figura 2.41 Representação esquemática da previsão da morfologia da blenda PP/PVMS sem compatibilização	77
Figura 2.42 Representação esquemática da morfologia esperada para a blenda PP/PVMS com as nanopartículas atuando como agentes de compatibilização	78
Figura 3.1 Fluxograma da linha de pesquisa	81
Figura 3.2 Desenho esquemático da câmara do reômetro de torque contendo rotor tipo <i>roller</i> indicando os parâmetros utilizados para o cálculo das taxas de cisalhamento	84
Figura 3.3 Perfil de rosca utilizado para a obtenção das blendas com nanopartículas	88
Figura 4.1 Termograma por DSC do polipropileno	95
Figura 4.2 Caracterização térmica do PVMS: (a) termograma por DSC (b) termograma por TGA	96
Figura 4.3 Espectrograma no infravermelho do PVMS	96
Figura 4.4 Fórmula estrutural do PVMS obtida pela análise de FTIR	97
Figura 4.5 Termogramas por TGA das nanopartículas (a) HNT (b) SiO ₂ ...	98
Figura 4.6 Micrografia das nanopartículas: (a) HNT (b) SiO ₂	98
Figura 4.7 Variação do torque com o tempo de mistura a 220°C para os componentes das blendas e para as blendas nos três tempos de misturas estudados	100
Figura 4.8 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com HNT na sequência A	102

Figura 4.9 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com HNT nas sequências A e B	103
Figura 4.10 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com HNT na sequência B	104
Figura 4.11 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com SiO ₂ na sequência A	105
Figura 4.12 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com SiO ₂ nas sequências A e B	106
Figura 4.13 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com SiO ₂ na sequência B	107
Figura 4.14 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 220°C para o PP, o PVMS e blendas PP/PVMS nos tempos de mistura de 5 min, 10 min e 15 min	109
Figura 4.15 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, a 220°C para as formulações com HNT para as duas sequências e os três tempos de mistura	113
Figura 4.16 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, a 220°C para as formulações com SiO ₂ para as duas sequências e os três tempos de mistura	114
Figura 4.17 G' e G'' em função da frequência de oscilação a 220°C para o PP, o PVMS e para a blenda PP/PVMS com tempos de mistura de 5 min, 10 min e 15 min. Os símbolos fechados indicam os dados de G' (ω) e os símbolos abertos os dados de G''(ω)	115
Figura 4.18 G' e G'' em função da frequência de oscilação a 220°C para as blendas contendo HNT para cada tempo de mistura. Os símbolos fechados indicam os dados de G' (ω) e os abertos os dados de G''(ω)	117
Figura 4.19 G' e G'' em função da frequência de oscilação a 220°C para as blendas contendo SiO ₂ para cada tempo de mistura. Os símbolos fechados indicam os dados de G' (ω) e os abertos os dados de G''(ω)	118
Figura 4.20 η^* em função da frequência de oscilação a 220°C para as formulações contendo HNT para cada tempo de mistura	120

Figura 4.21 η^* em função da frequência de oscilação a 220°C para as formulações contendo SiO ₂ para cada tempo de mistura	121
Figura 4.22 Curvas dos módulos em função da temperatura para o PP, o PVMS e das blendas a 1 Hz e amplitude de 30 μm (a) F'(T) (b) F''(T)	123
Figura 4.23 F'(T) e F''(T) das blendas PP/PVMS/HNT a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a sequência A	125
Figura 4.24 F'(T) e F''(T) das blendas PP/PVMS/HNT a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a sequência B	126
Figura 4.25 F'(T) e F''(T) das blendas PP/PVMS/SiO ₂ a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a sequência A	128
Figura 4.26 F'(T) e F''(T) das blendas PP/PVMS/SiO ₂ a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a sequência B	129
Figura 4.27 Tan δ dos polímeros base e das blendas sem nanopartículas a 1 Hz e amplitude de 30 μm	131
Figura 4.28 Tan δ das blendas PP/PVMS/HNT a 1 Hz e amplitude de 30 μm para as sequências A e B	133
Figura 4.29 Tan δ das blendas PP/PVMS/SiO ₂ a 1 Hz e amplitude de 30 μm para as sequências A e B	134
Figura 4.30 F' a 25°C em função do tempo de mistura para (a) formulações contendo HNT (b) formulações contendo SiO ₂	137
Figura 4.31 Análise estatística das formulações contendo HNT por meio de experimento fatorial com ponto central (a) Gráfico de Pareto (b) Gráfico do Cubo	138
Figura 4.32 Análise estatística das formulações contendo SiO ₂ por meio de experimento fatorial com ponto central (a) Gráfico de Pareto (b) Gráfico do Cubo	139
Figura 4.33 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP nos tempos de 0, 5, 10 e 15 minutos de mistura	139
Figura 4.34 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS sem compatibilizante com aumento de 5000X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno	140

Figura 4.35 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS compatibilizada com MAH com aumento de 5000X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48 h de ataque com tolueno	141
Figura 4.36 Micrografias de MEV da formulação HA105 com aumento de 5000X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno. Os círculos vermelhos mostram algumas partículas de HNT	141
Figura 4.37 Micrografia de MEV da formulação HA1015 com aumento de 5000X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48 h de ataque com tolueno. Os círculos vermelhos mostram algumas partículas de HNT	141
Figura 4.38 Micrografia de MEV da formulação SA15 com aumento de 5000X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno. Os círculos vermelhos mostram morfologia similar encontrada na blenda pura (Figura 4.34b)	142
Figura 4.39 Micrografias de MEV da formulação SA 115 com aumento de 5000X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48 h de ataque com tolueno	142
Figura 4.40 Histograma da distribuição do tamanho de vazios (a) PP/PVMS (b) PP/PVMS/MAH	143
Figura 4.41 Histograma da distribuição do tamanho de vazios (a) PP/PVMS/HNT com 5 minutos de mistura (b) PP/PVMS/HNT com 15 minutos de mistura	144
Figura 4.42 Micrografia de MEV da formulação HA105 com aumento de 20000X. Os círculos vermelhos destacam a localização da HNT na amostra	144
Figura 4.43 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios (a) PP/PVMS/SiO ₂ com 5 minutos de mistura (b) PP/PVMS/ SiO ₂ com 15 minutos de mistura	145
Figura 4.44 Micrografias de MEV da formulação HA105 após 48 h de ataque com tolueno (a) aumento de 2000X evidenciando a distribuição dos vazios ocupados pelo PVMS na matriz (b) aumento de 20000X evidenciando as nanopartículas de HNT na amostra	145

Figura 4.45 Micrografias de MEV da formulação SA 15 após 48 h de ataque com tolueno (a) aumento de 2000X evidenciando a distribuição dos vazios ocupados pelo PVMS na matriz (b) aumento de 40000X evidenciando as nanopartículas de SiO ₂ na amostra	146
Figura 4.46 Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente para a resina de PP antes e após extrusão em dupla rosca	147
Figura 4.47 Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente para as formulações preparadas na extrusora dupla rosca	148
Figura 4.48 Curvas reológicas em regime dinâmico a 220°C (a) G' em função da frequência de oscilação (b) G'' em função da frequência de oscilação e (c) η^* em função da frequência de oscilação	150
Figura 4.49 Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento	151
Figura 4.50 Curvas de DSC referentes ao resfriamento	152
Figura 4.51 Curvas de DSC referente ao segundo aquecimento	153
Figura 4.52 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 1000X. Os círculos vermelhos indicam algumas gotículas de PVMS	154
Figura 4.53 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/MAH obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X. Os círculos vermelhos indicam algumas gotículas de PVMS	154
Figura 4.54 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/SiO ₂ obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X. Os círculos vermelhos ressaltam algumas partículas (ou PVMS ou SiO ₂)	154
Figura 4.55 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 5000X. Os círculos vermelhos ressaltam algumas partículas de HNT	155

Figura 4.56 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS obtidas após extrusão na dupla rosca e tratada com tolueno por 48 h após extrusão (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X	155
Figura 4.57 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/MAH obtidas após extrusão na dupla rosca e tratadas com tolueno por 48 h após extrusão (a) aumento de 500X (b) 5000X	155
Figura 4.58 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/SiO ₂ obtidas após extrusão na dupla rosca e tratada com tolueno por 48 h e após extrusão (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X	156
Figura 4.59 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/SiO ₂ com aumento de 20000X – região destaca em vermelho na Figura 4.58(b)	156
Figura 4.60 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT obtida após extrusão na dupla rosca e tratada com tolueno por 48 h após extrusão (a) aumento de 1000X (b) aumento de 5000X	156
Figura 4.61 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS/HNT com aumento de 20000X – região destacada em vermelho na Figura 4.60(b)	157
Figura 4.62 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios na blenda PP/PVMS	157
Figura 4.63 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios na blenda PP/PVMS/MAH	158
Figura 4.64 Histograma da distribuição do tamanho de vazios na blenda PP/PVMS/SiO ₂	158
Figura 4.65 Relação entre o grau de inchamento (s) (como Log (S)) do PVMS em vários solventes e o parâmetro de solubilidade (δ). Os solventes foram numerados em ordem crescente de habilidade de inchamento, isto é, o n° 1 tem maior habilidade de inchamento e o n° 38 a menor. A linha tracejada indica que o parâmetro de solubilidade do PVMS é de $7,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Em geral, o maior grau de inchamento é observado com solventes que tem valor de δ similar ao PVMS. Os pontos assinalados em vermelho são os solventes usados nos artigos estudados para este trabalho	160

Figura 4.66 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios na blenda PP/PVMS/HNT	161
Figura 4.67 Curva reológica da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP, o PVMS, e o PP com compatibilizante e nanopartículas obtidos na primeira mistura da sequência A	162
Figura 4.68 Representação esquemática da morfologia esperada para a blenda PP/PVMS (a) em situação de deformação da fase PVMS (b) em situação de recuperação elástica da fase PVMS	163
Figura 4.69 Gráfico da primeira diferença de tensões normais (N1) pela taxa de cisalhamento para o PP puro, com compatibilizante e as nanopartículas e o PVMS	163
Figura 4.70 Representação esquemática da morfologia esperada para as blendas contendo (a) SiO ₂ (b) HNT	164
Figura 4.71 Curvas tensão em função da deformação para o PP para as diversas condições de injeção	168
Figura 4.72 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS para as diversas condições de injeção	169
Figura 4.73 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS/MAH para as diversas condições de injeção	170
Figura 4.74 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS/SiO ₂ para as diversas condições de injeção	171
Figura 4.75 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS/HNT para as diversas condições de injeção	172
Figura 4.76 Gráfico de barras com erro para os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod à 23°C para as formulações estudadas em todas as condições de injeção	180
Figura 4.77 Gráfico de barras com erro para os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod à -20°C para as formulações estudadas em todas as condições de injeção	181
Figura 4.78 Gráfico de Pareto dos efeitos para o PP referente ao ensaio de impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C	183

Figura 4.79 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS referente ao ensaio de impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C	183
Figura 4.80 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS/MAH referente ao ensaio de impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C	182
Figura 4.81 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS/SiO ₂ referente ao ensaio de impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C	184
Figura 4.82 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS/HNT referente ao ensaio de impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C	184
Figura 4.83 Gráfico de Pareto dos efeitos para o PP referente ao ensaio de resistência á tração (alongamento na ruptura)	184
Figura 4.84 Gráfico de Pareto dos efeitos referente ao ensaio de resistência à tração (alongamento na ruptura) (a) blenda PP/PVMS (b) blenda PP/PVMS/MAH	185
Figura 4.85 Gráfico de Pareto dos efeitos referente ao ensaio de resistência à tração (alongamento na ruptura) (a) blenda PP/PVMS/SiO ₂ (b) blenda PP/PVMS/HNT	185
Figura 4.86 Micrografia de MEV do PP sem tratamento após injeção com aumento de 2000X. Detalhe da imagem com aumento de 40000X	186
Figura 4.87 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS sem tratamento após injeção com aumento de 500X	187
Figura 4.88 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS sem tratamento após injeção com aumento de 5000X (a) topografia (b) contraste químico	187
Figura 4.89 Gráfico da microanálise obtida no MEV via EDS realizada sob a fase dispersa apresentada na Figura 4.84a	188
Figura 4.90 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS/SiO ₂ sem tratamento após injeção (a) 500X (b) 20000X	189
Figura 4.91 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS/HNT sem tratamento após injeção (a) 500X (b) 2000X	189
Figura 4.92 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS/HNT com aumento de 5000X – região destacada em vermelho na Figura 4.87a	190
Figura 4.93 Gráfico da microanálise obtida no MEV via EDS realizada sob a fase dispersa apresentada na Figura 4.88	190

Figura 4.94 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS ataca com tolueno por 48 h após injeção (a) 500x (b) 5000X	191
Figura 4.95 Micrografia de MEV da blenda PP/PVMS/SiO ₂ tratada com tolueno por 48 h após injeção (a) 500X (b) 2000X	192
Figura 4.96 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT tratada com tolueno por 48 h após injeção (a) 2000X (b) 10000X	193
Figura 4.97 Histograma da distribuição de tamanho de vazios para a blenda PP/PVMS	194
Figura 4.98 Histograma da distribuição do tamanho de vazios para a blenda PP/PVMS (a) com SiO ₂ (b) com HNT	194
Figura 4.99 Imagens AFM referente a diferença de altura obtida com resolução de 1μm (a) PP/PVMS (b) PP/PVMS/SiO ₂ (c) PP/PVMS/HNT ...	195
Figura 4.100 Imagens AFM referente a diferença de materiais presentes na composição obtidas com resolução de 1μm para o PP/PVMS (a) imagem de fase (b) imagem de módulo	195
Figura 4.101 Imagens AFM referente a diferença de materiais presentes na composição obtidas com resolução de 1μm para o PP/PVMS/SiO ₂ (a) imagem de fase (b) imagem de módulo	196
Figura 4.102 Imagens AFM referente a diferença de materiais presentes na composição obtidas com resolução de 1μm para o PP/PVMS/HNT (a) imagem de fase (b) imagem de módulo	196
Figura 4.103 Micrografias por MET da blenda PP/PVMS após injeção (a) aumento de 4500X (b) aumento de 7000X	197
Figura 4.104 Micrografias por MET da blenda PP/PVMS/SiO ₂ (a) aumento de 2500X (b) aumento de 40000X. Setas indicam as partículas na matriz e os círculos indicam as partículas na interface	198
Figura 4.105 Micrografias por MET da blenda PP/PVMS/HNT (a) aumento de 25000X (b) aumento de 50000X. Setas indicam as partículas na matriz e os círculos indicam as partículas na interface	198
Figura A.1 Variação do torque com o tempo de mistura a 220°C para a sequência de mistura B sendo (a) PP com HNT e (b) PP com SiO ₂	217

Figura A.2 Variação do torque com o tempo de mistura a 220°C para a sequência de mistura B sendo (a) PVMS com HNT e (b) PVMS com SiO₂..... 218

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ε - Deformação

ϕ_i – fração volumétrica

Φ_a – Fração da área dos aglomerados

ϕ_c – percolação volumétrico teórico

δ - parâmetro de solubilidade

ΔG_m – Variação molar da energia livre da mistura

ΔH_m – Variação molar da entalpia da mistura

ΔS_m – Variação molar da entropia da mistura

η - viscosidade

η_d – viscosidade da fase dispersa

η_m – viscosidade da matriz

γ - taxa de cisalhamento

σ - tensão

σ_0 – tensão aplicada

σ_k – tensão localizada

τ_y / TY – Tensão de escoamento

ω - frequência de oscilação

AFM – Microscopia de Força Atômica

BR – Polibutadieno

BSE – *backscattered electron*

Ca – Número de capilaridade

DMTA – Análise diâmico – mecânica

DOE – Delineamento de experimentos

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS – Espectrometro de energia dispersiva

FTIR – Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perda

HNT – Haloisita

I_{δ} - Índice de Morishita

IR – Poliisopreno

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

EPDM – Terpolímero de etileno-propileno (e dieno)

EPR – Elastômero de etileno e propileno

EVA – Copolímero etileno acetato de vinila

L_c – espessura crítica de ligamento

MAH – Anidrido maleico

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT – Motmorilonita

MO – Microscopia óptica

N – índice da Lei das Potências

PA6 – Poliamida 6

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PC – Policarbonato

PCR – Partes por Cem de Resina

P_{inj} – Pressão de injeção

PMMA - Polimetilmetacrilato

PP – Polipropileno

PPO – Polioxifenileno

P_{REC} - Pressão de recalque

PS – Poliestireno

RA – Razão de aspecto

S - inchamento

SAN – Estireno acrilonitrila

SE - *secondary electron*

SEBS – Copolímero em bloco de estireno-etileno / butadieno-estireno

SBS – Copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno

SPM - Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica

PDMS – Polidimetilsiloxano

Tan δ - tangente de perda
T_c – temperatura de cristalização
T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise termogravimétrica
T_m – Temperatura de fusão ocrystalina
TPE – Elastômeros termoplásticos
TPV – Termoplásticos Vulcanizados
V_{inj} - Velocidade de injeção
X_c – fração cristalina

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O Polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino amplamente utilizado nas indústrias de embalagens, têxtil e automobilística devido à sua boa processabilidade. É um polímero bastante versátil, entretanto à sua aplicação como termoplástico de engenharia é limitada devido a sua resistência ao impacto ser desfavorecida principalmente em baixas temperaturas ou a altas taxas de deformação [1,2].

Os polímeros semicristalinos deformam facilmente por escoamento por cisalhamento, entretanto na presença de um entalhe, fraturam de maneira frágil. Um modo eficaz de tenacificar estes polímeros é dispersando uma fase elastomérica, que aumenta a energia de fratura, porém à custa de alguma perda no módulo e na tensão de escoamento [3].

O PP é comumente tenacificado tanto com elastômero de etileno e propileno (EPR) e/ou terpolímero de etileno-propileno (e dieno) (EPDM), mas sua tenacificação também pode ser obtida com copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero em bloco de estireno-etileno / butadieno-estireno (SEBS), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR) e poli(siloxano) e suas variedades (PDMS, PVMS) [1,4,5,6]. Mesmo o PP não sendo miscível com EPDM e EPR, há certa afinidade que permite uma boa adesão entre as fases [1]. No caso dos demais elastômeros o uso de compatibilizantes se faz necessário. Em anos recentes, alguns estudos têm focado a possibilidade de uso de nanopartículas como compatibilizante para blendas poliméricas [7,8,9].

As cargas inorgânicas em nanoescala incluem nanotubos de carbono, silicatos em camada (montmorilonita, haloisita), nanopartículas metálicas (ouro, prata, zinco), óxidos metálicos (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2), semicondutores (PbS, CdS) dentre outros [7]. Desta forma, um entendimento da química e da física da interface polímero-nanopartícula é necessário.

As características finais (propriedades mecânicas, barreiras etc.) de uma blenda polimérica dependem da sua morfologia, que por sua vez depende das dimensões da fase dispersa e da tensão interfacial entre os componentes da blenda. Desta forma, a tensão interfacial é um parâmetro chave no controle da compatibilidade entre os componentes de uma blenda a qual descreve as condições termodinâmicas e estruturais das interfaces [10]. Uma blenda de PP com borrachas olefínicas possui uma tensão interfacial da ordem de 1 mN/m (220°C), porém a tensão interfacial na blenda PP/PVMS é da ordem de 3,1mN/m (220°C). Esta tensão interfacial três vezes maior torna mais complexa a obtenção de uma fina dispersão do componente em menor quantidade na blenda.

O PP tenacificado com o Poli(siloxano) forma uma blenda imiscível com características finais diferenciadas e pouco exploradas. O PP é um dos polímeros *commodities* mais utilizado devido ao baixo preço e o balanço de propriedades mecânicas, porém é frágil a baixas temperaturas [11]. O Poli(siloxano) pode melhorar a processabilidade, as características superficiais e a resistência ao impacto, além de possuir resistência à oxidação e ser adequado para aplicações em altas temperaturas [12]. Polímeros contendo Poli(siloxano) são frequentemente usados em aplicações onde a hidrofobicidade e baixa fricção superficial é requerida. As principais aplicações de poliolefinas modificadas com polisiloxano são como deslizantes permanentes para filmes, fibras têxteis e industriais e biomateriais.

1.2 Objetivo

O objetivo deste projeto de pesquisa foi estudar a estruturação da blenda PP/PVMS na presença das nanopartículas de Sílica (SiO_2) e Haloisita (HNT) e suas possíveis ações como compatibilizantes, além de avaliar as melhores condições de processamento em dupla rosca e na moldagem por injeção com a finalidade de obter uma boa dispersão e distribuição das nanopartículas e da fase de PVMS na matriz de PP.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma resina termoplástica semicristalina, pertencente ao grupo das poliolefinas produzida por meio da polimerização do monômero propileno, usando um catalisador estéreo-específico, o qual tem como função controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada, formando cadeias longas. Sua estrutura química pode ser representada pela Figura 2.1 [13].

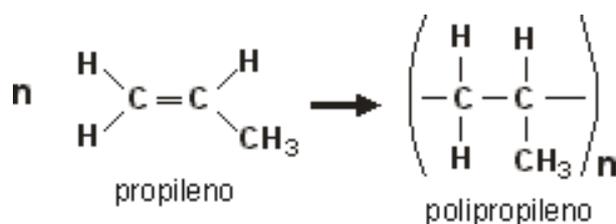


Figura 2.1 Estrutura química do Polipropileno [13]

Os processos de polimerização atuais garantem o controle da massa molar e de estruturas supermoleculares (cristalina esferulítica, orientação) durante a transformação. Com a adição de cargas, agentes nucleantes, geração de orientação molecular e introdução de borracha, é possível garantir características ao PP próximas às dos plásticos de engenharia [14].

O copolímero de etileno-propileno (EPR) é um elastômero normalmente utilizado como modificador de impacto do polipropileno podendo ser adicionado pós-reator ou *in situ* no processo de polimerização. Os copolímeros de PP resistentes ao impacto, os quais são constituídos de aproximadamente 40% em peso de EPR formam uma fase intimamente distribuída na matriz de PP, sendo este, por sua vez, normalmente um homopolímero. Como o EPR é constituído de 50% em peso de etileno, isto eleva para 20% a participação de etileno no todo. Este tipo de PP é amplamente utilizado quando a resistência ao impacto é obrigatória. A

composição, o peso molecular e a morfologia da fase EPR são de fundamental importância para a obtenção de um produto com as propriedades desejadas [14]. Uma ilustração comparativa das propriedades mecânicas do PP homopolímero e copolímero é apresentada na Figura 2.2.

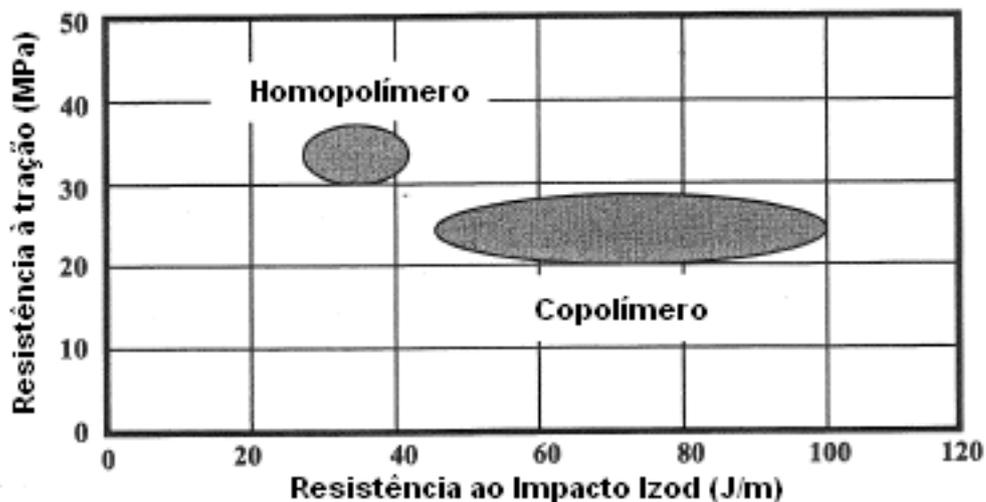


Figura 2.2 Comparação ilustrativa das propriedades mecânicas do polipropileno homopolímero isotático e do copolímero propileno-etileno resistente ao impacto [15]

Os elastômeros geralmente usados como modificadores de impacto do PP são o EPDM, e o SBR. Estes elastômeros adicionados ao PP e vulcanizados formam a classe de termoplásticos vulcanizados (TPV's). Quando adicionados ao PP e não vulcanizados estes elastômeros são macios e reduzem a resistência mecânica da blenda, por isso somente quantidades limitadas podem ser adicionadas para não causar danos significativos das propriedades [16].

Outra categoria de modificadores de impacto utilizados são os elastômeros termoplásticos (TPEs), os quais são misturas de polímeros ou compostos que acima da sua temperatura de fusão exibem um caráter termoplástico, que permite serem moldados e transformados em produto finais os quais, dentro de uma faixa de temperatura e, sem que tenha ocorrido qualquer processo de reticulação durante a fabricação, possuem um

comportamento elastomérico. Este processo é reversível e os produtos podem ser reprocessados e de novo moldados. Pertencem a esta categoria o SBS e o SEBS.

Além dos elastômeros citados acima, outros tipos também foram estudados como agentes tenacificadores do PP, tais como, polibutadieno, poliisopreno, copolímero etileno-1-buteno (EBR) e poli(siloxano) [6,15]. O uso da tecnologia de blendas por mistura mecânica amplia a gama de propriedades do PP e torna possível adequar as propriedades físicas para aplicações específicas. Além disso, estas melhorias de propriedades são possíveis de serem alcançadas mantendo as vantagens de custo do PP. O resultado é o crescimento de uma família de produtos a base de PP modificado que representa um importante segmento para esta indústria [17].

2.2 Poli(siloxano)

O Poli(siloxano) é um polímero de fórmula geral $(R_nSiO_{(4-n)/2})_m$, onde n pode ser um número de 1 a 3 e $m > 1$. Tais polímeros são comumente chamados de silicones. Os silicones são polímeros de grande interesse industrial por possuírem um conjunto de características físicas e químicas peculiares. Dentre elas podem ser ressaltadas: sua estabilidade térmica à oxidação e variação reduzida das suas propriedades físicas com a temperatura [18].

Os poli(siloxano)s são polímeros constituídos de uma cadeia principal Si-O com grupos orgânicos ligados a uma fração considerável dos átomos de silício. Um segmento de cadeia de um poli(siloxano) é representado na Figura 2.3.

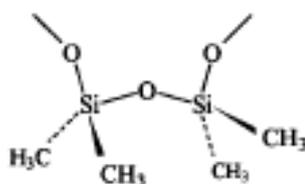


Figura 2.3 Estrutura química do Poli (metil siloxano) [18]

Entre os grupos orgânicos mais comuns estão as alquilas (especialmente metilas), fenilas e fluoralquilas. É possível encontrar polímeros de silicones com cadeia linear, ramificada ou reticulada, o que os leva a uma grande variedade de propriedades e campos de aplicação. Os silicones podem ser encontrados nas mais diversas formas: fluida e borrachosa [18].

Embora exista uma nomenclatura definida pela IUPAC, costuma-se utilizar uma simbologia que permite a simplificação da identificação dos poli(siloxano)s. Esta simbologia é baseada nos metilsiloxanos. Utiliza-se a letra **M** para designar uma unidade mono-funcional (um átomo de silício ligado a um átomo de oxigênio e três grupos metila), **D** para unidades di-funcionais, **T** para as tri-funcionais e **Q** para um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio. Estas nomenclaturas podem ser visualizadas conforme Figura 2.4 [19]. Dentre as estruturas apresentadas, a mais comum é o polidimetilsiloxano (PDMS).

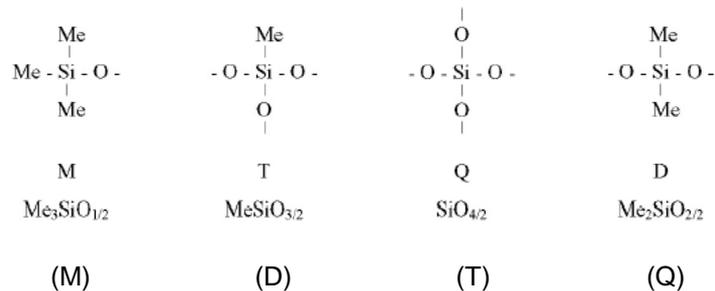


Figura 2.4 Estrutura química do Poli(siloxano): (M) uma unidade funcional, (D) unidade di-funcional, (T) unidade tri-funcional e (Q) silício ligado a quatro átomos de oxigênio [19].

2.3 Blendas Poliméricas

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 considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente [20]. Assim, os conceitos relacionados à teoria de blendas

poliméricas podem ser aplicados ao sistema em estudo nesse projeto, já que o teor de PVMS utilizado na produção das amostras foi de 20% em massa.

Existem três métodos principais de obtenção de blendas poliméricas: por solução (onde a mistura dos componentes ocorre por meio de suas dissoluções em um solvente ou sistema de solventes conveniente, com ou sem aquecimento, seguido da etapa de evaporação do solvente), por reticulado polimérico interpenetrante (IPN, 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) e por mistura mecânica (onde os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido, envolvendo aquecimento e alto cisalhamento), sendo este o principal método industrial de produção [20, 21].

2.3.1 Estado de Mistura de Blendas Poliméricas

Uma blenda polimérica pode ser miscível ou imiscível. A miscibilidade ou grau de interação entre os componentes corresponde ao nível de mistura molecular entre os dois polímeros ou fases constituintes do sistema; assim, em uma blenda miscível, os componentes se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação de fases [20, 21]. Nas blendas imiscíveis, são observadas duas ou mais fases.

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

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

Onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Para que ocorra qualquer solução entre soluto e solvente a mudança de energia livre tem que ter um valor negativo ($\Delta G_m < 0$); nesse estado, há a formação de uma blenda miscível. Quando a energia livre de mistura de um sistema polimérico for positivo ($\Delta G_m > 0$), a blenda obtida será imiscível. Além disso, para que o sistema seja miscível e estável, a seguinte relação deve ser obedecida:

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

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i. Esta relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases [20, 21, 22].

A escolha de um critério para avaliar miscibilidade em blendas poliméricas normalmente é baseada na medida de alguma propriedade que é característica de cada componente, como por exemplo, sua transição vítrea (T_g). Quando dois polímeros são misturados em uma blenda, cada componente tem sua própria transição vítrea, a menos que se verifique mistura em escala molecular. Assim, se uma blenda miscível for formada, ela possuirá uma única T_g , intermediária às dos polímeros individuais. Quando há mistura de um polímero cristalizável com um polímero amorfo, outro critério para miscibilidade pode ser verificado por meio da depressão do ponto de fusão, medido por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Se o sistema for miscível, a temperatura de fusão de equilíbrio dos componentes da blenda será mais baixa do que a do componente cristalizável puro.

Outra classificação, mais tecnológica, pode ser aplicada às blendas poliméricas. Uma blenda é dita compatível quando as propriedades desejadas são atingidas, independentemente da interação termodinâmica. Dessa forma, mesmo um sistema imiscível pode ser considerado compatível [20].

2.3.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas

A microrreologia é uma área da reologia que correlaciona os aspectos reológicos de fluxo durante as etapas de mistura ou moldagem com a morfologia de fases (microestrutura). O objetivo da microrreologia é prever as propriedades reológicas macroscópicas, especialmente, a viscosidade e a elasticidade do fundido para um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. A microrreologia é importante para blendas poliméricas devido ao fato de ser uma ferramenta valiosa para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final. O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas imiscíveis é bastante complexo, pois cada componente possui características reológicas próprias, o que gera dificuldades no processamento das mesmas [20].

Em sistemas de fases separadas, os arranjos físicos da fase dominante podem ser simples ou complexos. Um dos mais simples envolve gotículas de uma fase na outra. Blendas poliméricas imiscíveis podem exibir vários tipos de morfologia, esférica, elíptica, cilíndrica, tipo fita, co-continua e sub-inclusão que podem ser obtidas sob várias condições e em diferentes proporções entre as fases. Paul e colaboradores [23] descreveram uma equação que permite estimar quantitativamente a morfologia da blenda com base na fração volumétrica e na viscosidade do fundido das duas fases presentes.

$$\frac{V_a}{V_b} \times \frac{\eta_b}{\eta_a} = X \quad (2.3)$$

Onde V representa a fração volumétrica e η é a viscosidade do fundido de cada uma das fases. Esta equação é válida no caso limite para taxa de cisalhamento zero e que a inversão de fase somente ocorra sob condições cisalhantes. Na Equação 2.3 quando X é maior que 1 a fase **a** é contínua; para X em torno de 1 ocorre a inversão de fase e para X menor que 1 a fase **b** é contínua. Outras equações mais complexas tem sido propostas. [24].

Taylor [22], estendendo pesquisas de Einstein, foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota de um líquido Newtoniano em outro líquido Newtoniano. Foi observado que quando o raio da gota é grande o suficiente ou quando o campo deformacional aplicado é alto, a gota sofre um processo de ruptura. As expressões deduzidas por Taylor, em 1934, mostraram que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidades (p) entre a gota dispersa e a matriz e pelo número de capilaridade (Ca). Matematicamente, esses parâmetros são definidos por meio das seguintes relações:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.4)$$

onde η_d e η_m são as viscosidades da fase dispersa e da matriz, respectivamente, e

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (2.5)$$

onde R é o raio da gota, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e σ é a tensão interfacial. O fator $(\eta_m \dot{\gamma})$ corresponde à tensão imposta pelo fluxo cisalhante e a relação (σ/R) corresponde à tensão interfacial, que age como resistência à deformação.

No caso dos componentes terem viscosidades diferentes, se o componente em menor quantidade tiver viscosidade mais baixa, ele se apresentará como partícula dispersa na matriz de maior viscosidade e, ainda, orientada na direção de fluxo. Caso contrário, isto é, se tiver viscosidade maior que a da matriz, o componente em menor quantidade estará grosseiramente disperso e terá uma forma mais esférica. As partículas da fase dispersa tendem ao formato elíptico quando se tem baixos valores de p (inferior a unidade), tornando-se esféricas com maiores valores de p (superior a unidade), indicando uma maior dificuldade de deformação das partículas nesta condição. Uma

dispersão mais adequada das partículas é obtida quando o valor de p se aproxima da unidade. Essa diferença de orientação dos domínios em função de sua viscosidade se dá pelo fato de que a razão de viscosidades determina a extensão da deformação das fases. Quando não há compatibilidade química entre os componentes de uma blenda imiscível, o tamanho da partícula da fase dispersa, que também é função de p , torna-se maior com o aumento de p [26, 27].

Em fluxos cisalhantes com regime estacionário, além da razão de viscosidades, a deformação da fase dispersa pode ser determinada pelo número de capilaridade, Ca . Acima de um dado valor crítico do número de capilaridade (Ca_{crit}) haverá a quebra das partículas, ou seja, se a tensão de cisalhamento local for maior que a tensão interfacial ocorrerá a ruptura das partículas. Assim, o número capilar crítico (Ca_{crit}) é usado para determinar se a deformação resultará em um tamanho de partícula de equilíbrio ou se haverá alguma desintegração em partículas menores. Isto pode ser avaliado em função do número capilar reduzido (Ca^*), dado pela relação:

$$Ca^* = \frac{Ca}{Ca_{crit}} \quad (2.6)$$

Se Ca^* for inferior a 0,1 as gotas não deformam; para valores de $0,1 < Ca^* < 1$, as gotas se deformam, mas não quebram; quando $1 < Ca^* < 4$ verifica-se a deformação das gotas e posterior divisão em duas gotas primárias; para valores de Ca^* maiores que 4, verifica-se a deformação das gotas em filamentos estáveis [25, 26].

O papel da razão de elasticidade em determinar o tamanho e forma de menor fase presente na blenda polimérica é outro fator importante para a formação da morfologia, porém é um dos aspectos menos entendidos. Um estudo clássico nesta área foi realizado por Van Oene, em que ele mostrou que em um fluxo capilar há dois principais modos de dispersão: estratificação e formação de gota-fibra. Estas morfologias foram encontradas sendo

controladas pelo tamanho de partícula, tensão interfacial e as diferenças entre as propriedades viscoelásticas das duas fases [22]. Van Oene mostrou que a contribuição elástica para a tensão interfacial pode resultar na tendência da fase de maior elasticidade ser encapsulada pela de menor elasticidade. Ele mostrou que é geralmente difícil deformar um material altamente elástico e desenvolveu a expressão:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma + d/12 [(N_2)_d - (N_2)_m] \quad (2.7)$$

Onde σ_{eff} é a tensão interfacial efetiva sob condições dinâmicas, σ é a tensão interfacial estática, d é o diâmetro da gota e N_{2d} e N_{2m} representam a segunda diferença das tensões normais para dispersar a fase na matriz. A componente elástica dos polímeros fundidos permite que eles retenham melhor sua forma após deformação [22].

A morfologia de blendas poliméricas é afetada por diversos fatores, tais como, tamanho, forma e teor da fase dispersa, razões de viscosidade e elasticidade entre a fase dispersa e a matriz, presença de modificação interfacial, condições de processamento etc.; assim, o estudo do comportamento reológico das blendas é uma ferramenta útil de correlação com a morfologia formada, que depende das condições de deformação impostas durante seu processamento [22].

2.3.3 Blenda de poliolefinas com elastômero

Muitos polímeros cristalinos, tais como poliamida, polietileno e polipropileno exibem ductibilidade e boa resistência na temperatura ambiente e sob condições moderadas de taxa de deformação; entretanto, eles se tornam frágeis sob condições severas a baixas temperaturas ou altas taxas de deformação [27]. O polipropileno para ser utilizado nestas condições necessita ser tenacificado, o qual é conseguido por meio da incorporação de material elastomérico utilizando o processo de mistura no estado fundido.

A tenacidade é uma das características que determina se um polímero pode ser usado ou não como material de engenharia. Nas misturas de termoplásticos reforçados com elastômeros, quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas dispersas concentram ou absorvem esta tensão, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e uma intensa deformação plástica [28]. A absorção-dissipação da energia pelas partículas dispersas se processa por diferentes mecanismos, tais como, microfibrilamento (*crazing*) e escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) ou por mais de um mecanismo atuando simultaneamente no material.

A eficiência da tenacificação depende em geral do tipo específico do modificador empregado e de alguns parâmetros a este relacionado, tais como, fração volumétrica, tamanho e distribuição de tamanhos de partícula e afinidade química com a matriz ou nível de adesão interfacial. A tenacificação ou mudança de comportamento frágil-dúctil, também sofre influência das condições de teste (velocidade e temperatura), das propriedades mecânicas da matriz e das partículas do modificador [29].

2.3.3.1 Mecanismos de tenacificação

Tenacidade é a medida de quantidade de energia que um determinado material pode absorver antes de fraturar. Para que um material apresente comportamento dúctil é necessário que haja uma grande quantidade de deformação antes de ocorrer à fratura. A adição de modificadores de impacto como fase dispersa em polímeros permite que sejam criados mecanismos de deformação capazes de dissipar energia após a tensão aplicada [28,29].

2.3.3.1.1 Mecanismo de deformação por microfibrilamento (*crazing*)

O microfibrilamento é o mecanismo predominante na tenacificação de polímeros vítreos, como por exemplo, o poliestireno de alto impacto (PSAI) [6]. Durante a deformação de polímeros vítreos surgem microfissuras (ou estrias) a

partir de defeitos internos ou de superfícies. Estas microfissuras são constituídas por 50% de polímero altamente orientado e 50% de vazios e são chamados de microfibrilações ou *crazes* conforme mostrado na Figura 2.5. A presença de vazios espalha a luz gerando opacidade, o que é chamado de embranquecimento por tensão (*stress whitening*) [29].

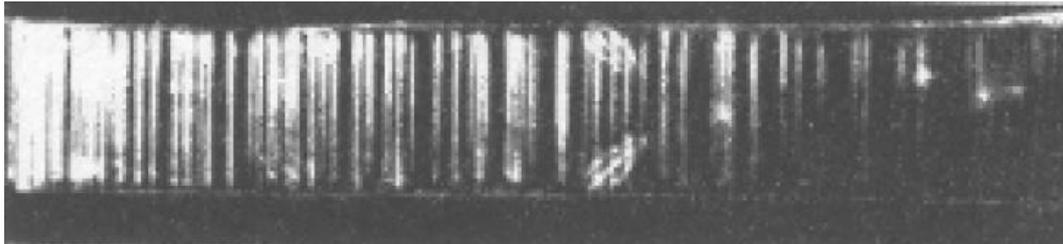


Figura 2.5 Formação de microfibrilações após ensaio de tração [29]

O mecanismo de formação das microfibrilações não é completamente entendido, mas acredita-se que envolva três estágios básicos ilustrados na Figura 2.6: (1) deformação plástica por cisalhamento na vizinhança do defeito concentrador de tensão (zonas equatoriais das partículas de borracha), levando a um aumento nas tensões laterais. Então, as fibrilas se iniciam nessas regiões de tensão localizada (σ_k) e se propagam na direção perpendicular à tensão aplicada (σ_0); (2) nucleação de vazios, aliviando as tensões tri-axiais. Dependendo da distância interpartícula, pode ocorrer sobreposição desses campos de alta tensão entre as partículas levando à formação de várias bandas de fibrilas; (3) crescimento do vazio e estiramento dos ligamentos poliméricos nas vizinhanças do vazio que retarda a fratura completa do material [6,29].

A deformação de um determinado material por este mecanismo ocorre com aumento de volume em decorrência da formação de vazios.

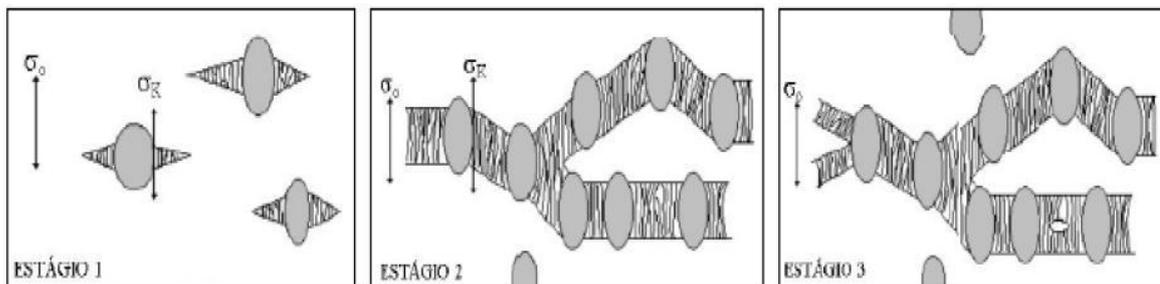


Figura 2.6 Estágios do mecanismo de deformação por microfibrilação para polímeros tenacificados, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão [30].

2.3.3.1.2 Mecanismo de deformação de escoamento por cisalhamento (*shear yielding*)

Este tipo de mecanismo de deformação em polímeros tenacificados com borracha pode ser explicado baseado em três estágios conforme ilustrado na Figura 2.7: (1) Formação das bandas de cisalhamento. A tensão externa aplicada σ_0 é concentrada entre as partículas na forma de tensão elástica σ_k . Nas regiões em que a tensão de cisalhamento é máxima, formam-se bandas de cisalhamento entre as partículas localizadas a 45° em relação à tensão aplicada; (2) Formação dos vazios. A concentração de tensão aumenta nas partículas e surgem microvazios dentro delas, ou seja, elas cavitam. Este fenômeno resulta em uma maior concentração de tensão local entre os domínios; (3) Deformação por cisalhamento induzido. Processos de cisalhamento são iniciados nas regiões da matriz que ligam umas partículas às outras, causados por alta tensão local. Esta deformação plástica ocorre simultaneamente em todas as áreas da matriz, sendo esta etapa em que há maior absorção de energia.

No mecanismo de escoamento por cisalhamento não ocorre mudança de volume com a deformação, ao contrário do microfibrilamento. A deformação por cisalhamento é preferencialmente desenvolvida quando a tensão para

formação das microfibrilações for maior do que a tensão de escoamento do material [6].

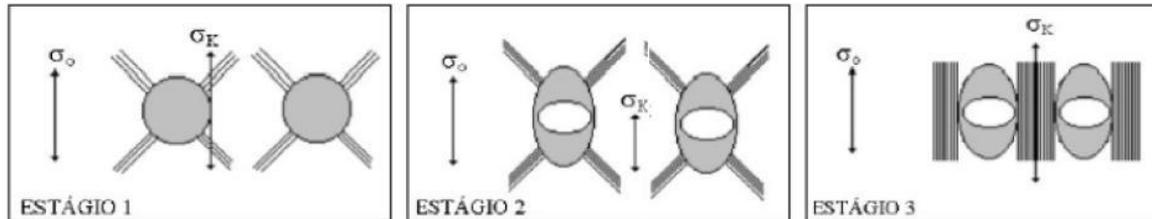


Figura 2.7 Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento para polímeros tenacificados, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão [30].

Muitas vezes o material se deforma por uma combinação simultânea dos dois mecanismos discutidos. Nestes casos, as bandas de cisalhamento atuam como barreiras para a propagação das microfibrilações e formação de trincas catastróficas, tendo como consequência a redução na velocidade de propagação das microfissuras. Em geral, quando os dois tipos de mecanismos agem conjuntamente, o efeito resultante é sinérgico, obtendo-se um material com elevada tenacidade [28].

2.3.4 Natureza do elastômero e da matriz

O polipropileno é comumente tenacificado com borracha EPDM para melhorar as suas propriedades mecânicas, principalmente a resistência ao impacto à baixa temperatura. O PVMS também pode ser usado como agente de tenacificação para o polipropileno melhorando a processabilidade (propriedades de fluxo, preenchimento de molde e desmoldagem), as propriedades de superfície e aplicações a baixas e altas temperaturas, porém tem custo mais elevado e é incompatível.

O que determina a ocorrência de um ou outro mecanismo de tenacificação é o comportamento de fratura da matriz polimérica (frágil ou dúctil). Polímeros frágeis requerem boa adesão das partículas de borracha à

matriz e a microfibrilação é o mecanismo de tenacificação predominante. Em polímeros dúcteis, a adesão não é um aspecto crítico e o escoamento por cisalhamento é o principal mecanismo de deformação.

Segundo Gaymans e colaboradores [31] o mecanismo de deformação em polímeros semicristalinos ocorre principalmente por meio do escoamento por cisalhamento. A micro-deformação de polímeros semicristalinos modificados com borracha é um mecanismo em múltiplos estágios; carregamento elástico da blenda, cavitação das partículas de borracha e deformação de cisalhamento por escoamento da matriz. A partícula da borracha tem duas funções sendo elas aliviar o volume de deformação por cavitação e atuar como concentrador de tensão, ambas diretamente relacionadas com o teor de borracha.

Gaymans e Van der Wal [32] estudaram blendas de PP com EPDM e verificaram que partículas maiores que $0,5 \mu\text{m}$ promoviam o mecanismo por microfibrilações enquanto que partículas menores que $0,5 \mu\text{m}$ promoviam o mecanismo de escoamento por cisalhamento. A deformação de blendas de PP com borracha é acompanhada de embranquecimento por tensão.

Jang e colaboradores [33] relataram uma competição entre a formação de microfibrilações e o escoamento por cisalhamento em blendas de PP com borracha. Quando a tensão de iniciação da microfibrilação (σ_{cr}) é menor que a tensão de iniciação do escoamento por cisalhamento (σ_{sh}), o modo de fratura é por microfibrilação e observa-se fratura frágil. Todavia, quando σ_{sh} é maior que σ_{cr} , escoamento por cisalhamento é o principal mecanismo de deformação, ocorrendo alta absorção de energia numa fratura dúctil.

2.3.5 Teor, tamanho e distância entre as partículas de elastômero

Na tenacificação do polipropileno com borracha, todas as literaturas indicam que a fase elastomérica deve ser preferencialmente a fase dispersa e que os melhores resultados de propriedade mecânica encontrados são para as blendas que apresentam morfologia de fases separadas [34,35]. Para as

blendas de PP/EPDM quase todos os intervalos de composições são utilizados na fabricação de produtos comerciais [36]. No caso das blendas PP/Poli(siloxano), os trabalhos publicados avaliaram composições que variaram de 1% a 40% do teor de PDMS na matriz de PP [4, 5, 11, 12, 37-40], porém os estudos relacionados ao compósito ternário PP/PDMS/Nano-SiO₂ focaram em composições com teor de PDMS de 15% e 20% [11,41].

Para a borracha ser efetiva na tenacificação de uma matriz polimérica o tamanho de partículas da mesma é um fator crítico. Partículas muito pequenas não são efetivas, pois são mais difíceis de cavitarem. Para ocorrer à cavitação, o tamanho crítico das partículas tem sido estimado numa faixa de 100 nm a 200 nm [42]. A cavitação começa de um defeito interno à partícula (nucleação de cavidades) e diminuição do tamanho do defeito aumentaria a tensão de cavitação [6]. O tamanho ótimo de partícula para tenacificar uma matriz polimérica irá variar de acordo com a natureza desta matriz, ou seja, para polímeros amorfos como o poliestireno o tamanho ideal de partícula da fase elastomérica é de 1 µm a 2 µm enquanto que para poliamidas e polipropileno o tamanho de partícula mais efetivo é de 0,2 µm a 0,4 µm [6, 43], considerando um teor de elastômero em torno de 20% no caso do PP. As partículas abaixo de 0,5 µm iniciam o mecanismo de escoamento por cisalhamento e partículas acima de 0,5 µm iniciam o mecanismo de microfibrilações. O efeito do tamanho de partícula no polipropileno irá depender do mecanismo de deformação predominante. Se a microfibrilação for o mecanismo, então a resistência ao impacto aumenta com o aumento do tamanho da partícula. Se o escoamento por cisalhamento é o mecanismo dominante, então a resistência ao impacto diminui com o aumento do tamanho da partícula [42]. O tamanho da partícula pode ser variado por meio de mudanças nas condições de processamento, porém deve-se tomar cuidado para não ocorrer a degradação da matriz ou variação da massa molar da borracha, neste caso alguns estudos têm demonstrado que o efeito da massa molar da fase elastomérica é muito pequeno na resistência ao impacto do polipropileno [44].

Outro critério proposto para avaliar tenacificação é a distância crítica entre partículas ou espessura crítica de ligamento (L_c), cujo valor deve ser

menor que um valor crítico pré-determinado. Este valor é independente da fração volumétrica e do tamanho de partícula da borracha. O valor de espessura crítica de ligamento para o PP isotático foi variável sendo relatado em torno de 0,15 μm por Wu e colaboradores e menor que 0,42 μm por Wang e colaboradores [42]. O problema deste parâmetro que foi investigado por Gaymans, Borggreve e colaboradores é que a distância crítica entre partículas não é constante para uma matriz, mas varia sistematicamente com a temperatura de teste e o módulo das partículas de borracha gerando controvérsias com relação aos resultados obtidos [6].

2.3.5 Efeitos interfaciais

Uma baixa tensão interfacial entre os componentes da blenda é importante para obter uma boa dispersão. A baixa tensão interfacial pode ser com uma interação específica, por meio de reação de enxertia na interface ou pela adição de promotor de adesão. Para prevenir a delaminação das partículas dispersas durante a deformação da blenda a resistência interfacial deve ser em torno de 1000 J/m^2 , que é a resistência ao rasgamento da borracha [6, 21].

Os principais efeitos da modificação interfacial na morfologia de uma blenda imiscível são a redução do tamanho de partícula e o estreitamento da distribuição do tamanho das partículas. Esta diminuição no tamanho está relacionada com a redução tanto da tensão interfacial quanto da ocorrência de coalescência. A modificação interfacial aparenta ser o fator dominante no controle do tamanho da fase dispersa, superando a dependência da razão de viscosidades. Isto pode ser explicado pela teoria de Taylor, que afirma que é mais difícil deformar uma partícula pequena do que uma grande [22]

Cargas inorgânicas podem ter uma contribuição positiva na compatibilização de fases nas blends poliméricas. A incorporação de nanopartículas em blends poliméricas tem-se observado como potencial compatibilizante. Alguns estudos têm verificado a habilidade de nanopartículas

de argila organicamente modificadas de melhorar a dispersão da fase dispersa na matriz tão bem como nas propriedades mecânicas. Argila montmorilonita organicamente modificada melhorou as propriedades mecânicas e reduziu o tamanho das gotículas do PC disperso na blenda PC/PMMA. A adição de organo-argila na blenda PPO/PA6 mostrou que as nanopartículas de argila concentraram na fase PA6. A adição de 2% em massa de argila reduziu o tamanho de partícula do PPO de 4,2 μm para 1,1 μm . Foi criada a hipótese que a alta razão de aspecto da argila esfoliada preveniu a coalescência dos domínios durante a mistura por fusão. Observações similares foram feitas para a blenda PA6/EPR, onde a adição de argilas organicamente modificadas diminuiu o tamanho dos domínios da fase dispersa do EPR. Isto foi atribuído à esfoliação da argila na matriz de PA6 prevenindo a coalescência dos domínios dispersos. Blendas de nanocompósitos PA6/ABS/nanoargila mostraram uma estrutura co-contínua, com a nanoargila na fase PA6 e partículas de borracha na fase SAN. Uma melhoria significativa do módulo foi observada acima da T_g do ABS com a adição da nanoargila. A compatibilização da blenda PP/PS com partículas de SiO_2 em nano escala foi estudada, gerando uma grande redução nas dimensões da fase PS, com uma distribuição de tamanho de partículas mais homogêneo. A compatibilização foi atribuída ao aumento da viscosidade retardando a coalescência das partículas do PS [45].

A compatibilidade entre a matriz e a fase dispersa afeta não somente a adesão interfacial, mas também o tamanho e a distribuição uniforme da fase dispersa na matriz [2]. De modo geral, além das propriedades da matriz, os mecanismos de tenacidade da blenda polímero-borracha têm uma relação com a adesão interfacial entre fase dispersa e matriz. Para sistemas com adesão interfacial forte, microfibrilações são favorecidas, enquanto que para sistemas com fraca adesão interfacial o escoamento por cisalhamento é favorecido [2].

2.4 Blendas Poliolefinas/Poli(siloxano)

As blendas Poliolefinas/Poli(siloxano) foram estudadas por diversos pesquisadores nos últimos trinta anos pelo fato do poli(siloxano) modificar as poliolefinas em vários aspectos positivos [4, 11, 37-41, 44-47].

Yilgor e colaboradores [4] avaliaram o efeito de dois tipos de copolímeros em bloco de silicone: tribloco policaprolactona-polidimetilsiloxano-policaprolactona (PCL-PDMS-PCL) e polidimetilsiloxano-uréia (PSU) nas propriedades térmicas e mecânicas do PEAD e do PP. Foram observadas que pequenas quantidades destes copolímeros (0,1% a 5% em massa) não alteraram a cristalinidade e as propriedades mecânicas (módulo, resistência à tração e alongamento na ruptura) do PEAD e do PP, porém as propriedades de fricção e abrasão foram melhoradas, sendo estes resultados, funções do tipo de silicone e do seu teor. Uma redução significativa do coeficiente de fricção (de 0,32 para 0,25) para a blenda PEAD-PSU contendo 5% de PSU e uma melhoria substancial da resistência à abrasão (de 0,60 mm³ para 0,12 mm³) para a blenda PP-PSU com 2,5% de PSU foram obtidas.

Mauler e colaboradores [12] estudaram a morfologia e as propriedades mecânicas e térmicas de uma blenda de PEAD com 2%, 5%, 10% e 20% de silicone na forma de *masterbatch* contendo 50% de PDMS de ultra-alto peso molecular e 50% de PEBDL e a influência da adição de um compatibilizante a base de polietileno enxertado com silano (PEAD-VTES). Nos termogramas por DSC apresentados na Figura 2.8 não foram observadas mudanças nas temperaturas de fusão e cristalização, porém para a blenda sem compatibilizante o grau de cristalinidade aumentou com o aumento do teor do *masterbatch* até um limite de 10%, acima disto uma diminuição foi observada.

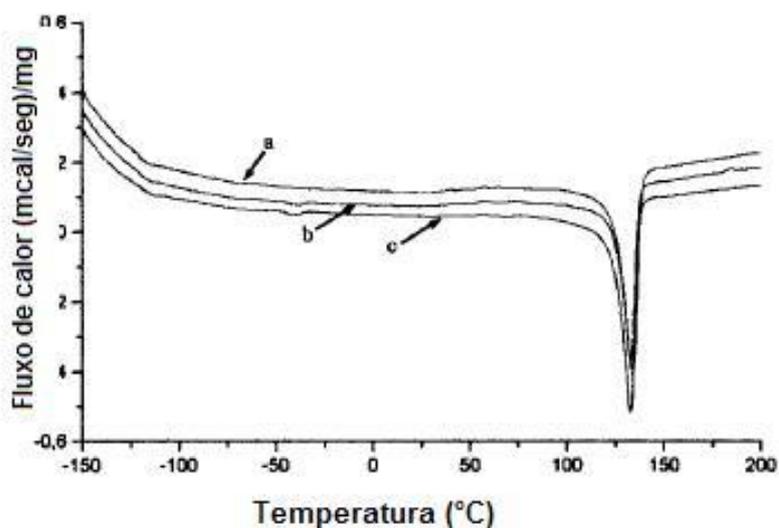


Figura 2.8 Termograma por DSC para (a) PEAD puro, (b) blenda PEAD/*Masterbatch* 80/20 e (c) Blenda PEAD/PEAD enxertado com silano/*Masterbatch* 75/5/20 [12]

Este comportamento foi atribuído ao efeito nucleante dos domínios da fase dispersa, acima de 10% o fenômeno de coalescência predominou reduzindo a cristalinidade. Na blenda compatibilizada foi observado um comportamento inverso indicando que em baixas concentrações de *masterbatch* o efeito da dispersão é significante e em concentrações maiores a presença do compatibilizante preveniu o fenômeno de coalescência reduzindo significativamente os domínios do *masterbatch* promovendo o efeito de nucleação.

Com relação às propriedades mecânicas (Figura 2.9) observa-se uma diminuição pronunciada da tensão de ruptura com o aumento do teor de *masterbatch* para as blendas sem compatibilizante devido à alta incompatibilidade dos componentes e o aumento dos domínios do *masterbatch* de silicone.

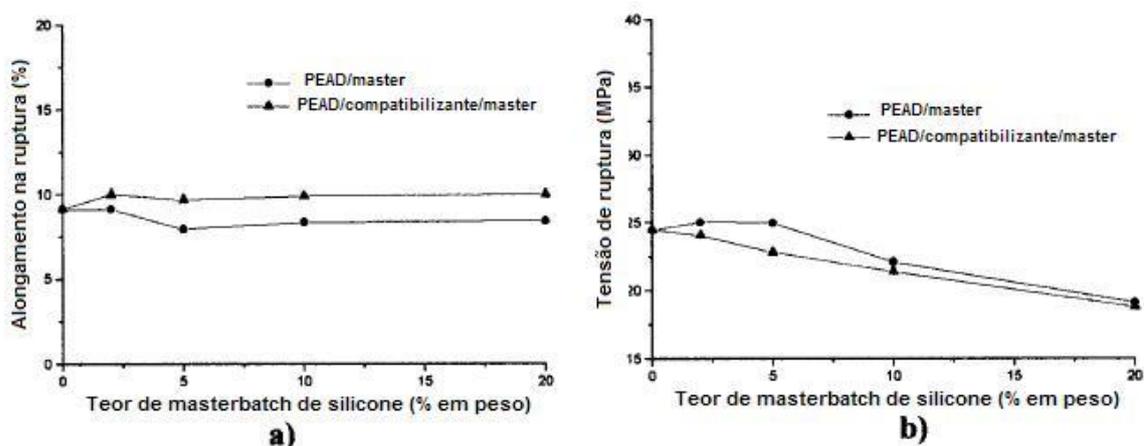


Figura 2.9 Resistência à tração em função do teor de *masterbatch* a base de silicone (a) alongamento na ruptura (b) tensão de ruptura [12]

A natureza incompatível do PEAD com o silicone definiu a morfologia das blendas conforme observado na Figura 2.10. O silicone foi encontrado com domínios dispersos na matriz de PEAD, sendo que estes domínios foram significativamente menores na presença do compatibilizante para elevadas quantidades de silicone.

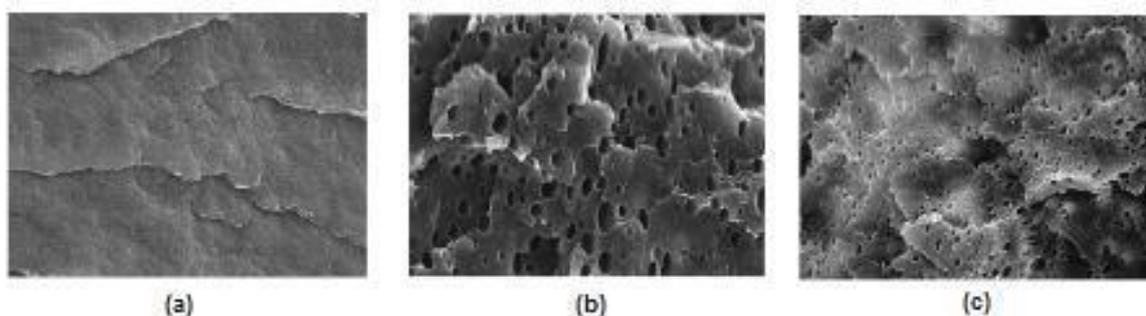


Figura 2.10 Micrografias obtidas por MEV para (a) PEAD (b) PEAD / Masterbatch (80/20) (c) PEAD / Masterbatch / Compatibilizante (75/20/5) [12]

Gupta e colaboradores [47] estudaram o comportamento à tração e a morfologia da blenda PP/PDMS na presença e na ausência de compatibilizante a base de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH) com teor de anidrido maleico de 0,22% em massa. As blendas foram preparadas em

extrusora dupla rosca ($L/D = 36$) a 250 rpm com perfil de temperatura variando de 140°C a 230°C .

A morfologia das blendas de PP/PDMS é mostrada na Figura 2.11. As micrografias mostram que as blendas PP/PDMS apresentam uma morfologia composta por duas fases: domínios de PDMS dispersos na matriz de PP. O tamanho do domínio aumenta com o aumento do teor de elastômero. Isto pode ser explicado devido à ruptura insuficiente das gotas da fase dispersa ou coalescência das gotas já formadas. A coalescência pode dominar para frações volumétricas maiores da fase dispersa.

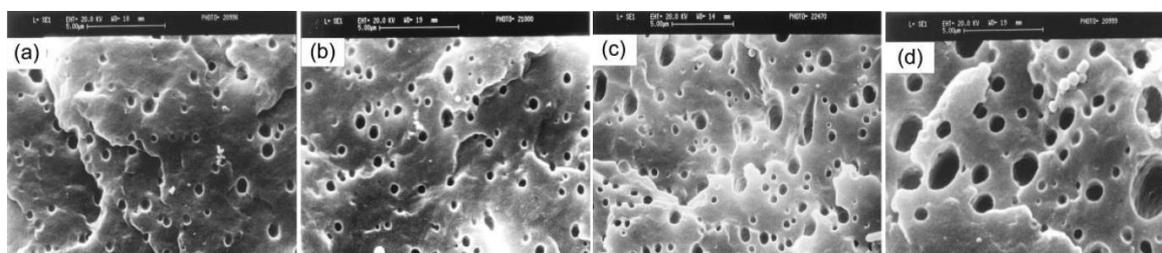


Figura 2.11 Micrografia das blendas de PP/PDMS não compatibilizadas (a) 100/5, (b) 100/10, (c) 100/20 e (d) 100/30 [47]

A blenda com a composição fixa de 20 PCR de elastômero foi escolhida para estudar o efeito da compatibilização com PP-g-MAH. Conforme observado na Figura 2.12 os domínios do elastômero são claramente distinguíveis em todas as micrografias. Os resultados mostram que de 0% para 4% de compatibilizante a média do tamanho dos domínios diminuiu. Ao passo que, para os teores de 6% e 8% de compatibilizante uma tendência inversa é observada.

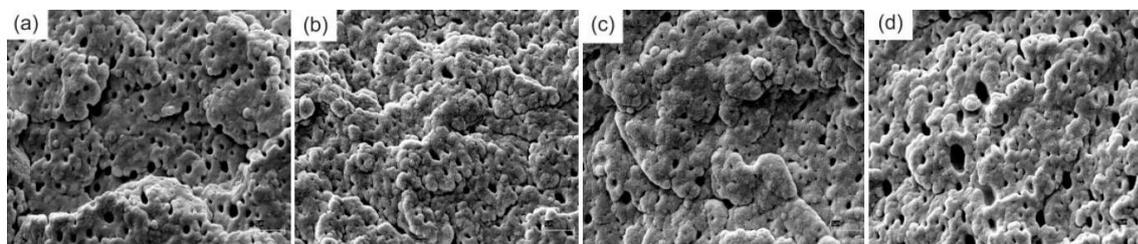


Figura 2.12 Micrografia da blenda não compatibilizada PP/PDMS (a) 100/20 e da blenda compatibilizada PP/PDMS/PP-g-MAH (b) 100/20/4, (c) 100/20/6 e (d) 100/20/8 [47]

A redução do tamanho do domínio para a blenda contendo 4% de compatibilizante ocorreu devido à redução da tensão interfacial entre a fase PP e PDMS por interação do PP-g-MAH na interface. O PP-g-MAH tem grupos anidridos polares que podem formar interação dipolo-dipolo com a ligação polar -Si-O-Si- na cadeia de PDMS enquanto os componentes alifáticos não polares do PP-g-MAH podem formar emaranhamentos com a matriz de PP. A redução dos domínios para as blends com alto teor de compatibilizante é menor e pode ser atribuído ao efeito de saturação interfacial do compatibilizante.

As curvas de tensão-deformação da blenda de PP/PDMS sem compatibilizante (Figura 2.13a) mostram comportamentos similares para todas as composições, porém completamente diferente do comportamento do PP puro. Os corpos-de-prova de PP quebraram com alongamento de 20%, enquanto as blends alongaram de 80% a 120% antes da ruptura. Os corpos-de-prova das blends apresentaram fibrilação. As curvas de tensão-deformação da blenda de PP/PDMS com teor de PDMS de 20 PCR contendo diferentes teores de compatibilizante também são similares (Figura 2.13b), mas são distintas da blenda incompatibilizada e do PP puro. Ocorre o escoamento em todas as blends quase para a mesma deformação que a blenda não compatibilizada. Outra diferença importante na propriedade é o baixo alongamento na ruptura (< 40%) e maior tensão na ruptura. Além disso, as blends compatibilizadas não apresentaram fibrilação. A ausência de empescoamento e o baixo alongamento na ruptura da blenda com compatibilizante sugerem que a adesão interfacial previne o escoamento por cisalhamento da matriz de PP.

Resultados similares de morfologia foram encontrados por Mauller e colaboradores [39] que estudaram a blenda de PP e *masterbatch* de silicone (SMB_{PP}) contendo 50% de PDMS de ultra-alto peso molecular com e sem a adição de PP-VTES (PP enxertado com silano) como compatibilizante.

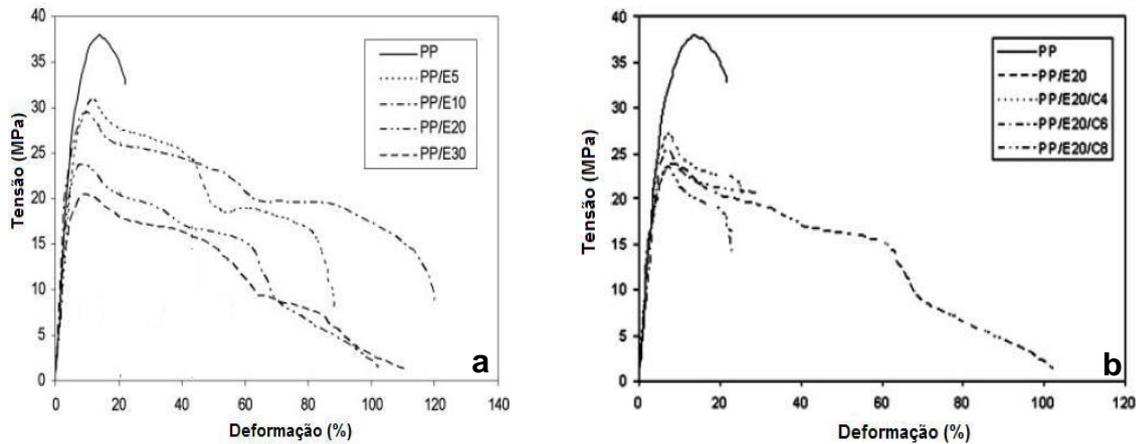


Figura 2.13 Curva tensão-deformação da (a) blenda PP/PDMS não compatibilizada (b) blenda PP/PDMS (100/20) compatibilizada [39]

2.5 Nanopartículas

Com o crescimento das pesquisas na área de nanocompósitos poliméricos diversos tipos de nanopartículas têm sido estudados. Essas nanopartículas são caracterizadas por possuírem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (menor que 100 nm). A adição de uma carga nanométrica a uma matriz polimérica pode levar, a uma melhoria acentuada nas propriedades térmicas e mecânicas dentre outras sem perda nas propriedades óticas, quando comparadas aos polímeros puros ou compósitos convencionais.

2.5.1 Nano-Sílica

As nanopartículas de sílica existem comercialmente na forma de pó ou coloidal. A sílica na forma de pó é produzida principalmente pelo método pirogênico seguida de precipitação. A sílica pirogênica é fina, branca e inodora. As partículas de sílica possuem área superficial extremamente grande,

superfície lisa com ou sem poros, as quais podem promover um forte contato físico entre a carga e a matriz polimérica. Para a preparação de nanocompósitos de sílica, a sílica pirogênica é mais comumente usada [7].

A estrutura da nano-sílica mostra uma rede tridimensional. Grupos siloxano e silanol são criados na superfície da sílica, tornando as partículas de natureza hidrofílica. A superfície da sílica é terminada tipicamente com três tipos de silanol: silanois livres ou isolados, ligações de hidrogênio ou silanol vizinho ou gêmeo conforme Figura 2.14.

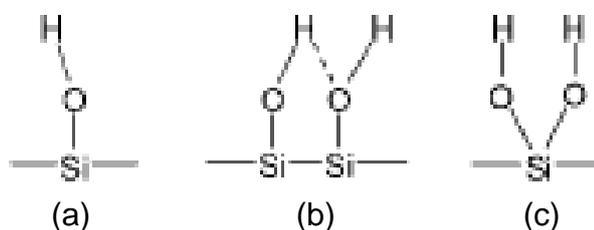


Figura 2.14 Ilustração esquemática dos três tipos de silanos de superfície (a) silanol isolado (b) silanol vizinho (c) silanol gêmeo [7]

Os grupos silanois das partículas adjacentes formam pontes de hidrogênio levando a formação de agregados conforme mostrado na Figura 2.15. Estas ligações juntam as partículas da sílica pirogênica formando aglomerados que permanecem intactos mesmo sob as melhores condições de mistura se, contudo, fortes interações polímero-carga não estiverem presentes. Enquanto forças atrativas fortes existem entre as partículas hidrofílicas devido as estáveis ligações por ponte de hidrogênio, forças dispersivas muito fracas de Van der Waals existem entre as partículas hidrofóbicas. Isto explica porque a sílica pirogênica hidrofóbica é mais fácil de dispersar que a hidrofílica [48].

A dispersão de partículas nanométricas em matriz de polímero tem um significativo impacto nas propriedades do nanocompósito. Uma boa dispersão pode ser obtida pela modificação química da superfície das nanopartículas ou por métodos físicos, tais como, processo de moagem em moinho de bolas de alta energia e tratamento ultrassônico.

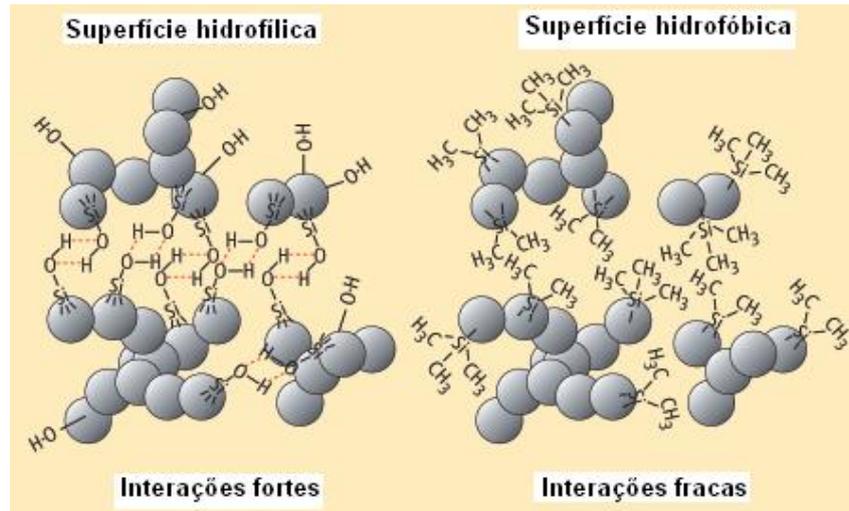


Figura 2.15 Esquemática da formação de aglomerado entre partículas de sílica pirogênica adjacentes por meio de ligações de hidrogênio dentro dos grupos silanos [48]

A interação interfacial entre as duas fases dos nanocompósitos é um fator decisivo que afeta as propriedades dos materiais resultantes. Vários métodos têm sido usados para melhorar a compatibilidade entre o polímero (hidrofóbico) e a nano-sílica. O método mais frequentemente usado é a modificação da superfície das nanopartículas de sílica, que pode também melhorar a dispersão da mesma na matriz polimérica [7].

2.5.2 Haloisita

A haloisita nanotubular (HNT) é uma designação dada a um dos argilominerais da família do caulim, trata-se de um aluminossilicato de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. São nanotubos ocos com múltiplas camadas e com alta razão de aspecto (L/D), conforme mostrado na Figura 2.16. A haloisita possui baixa concentração de hidroxilas (OH) na superfície, comparado com outros silicatos [49].

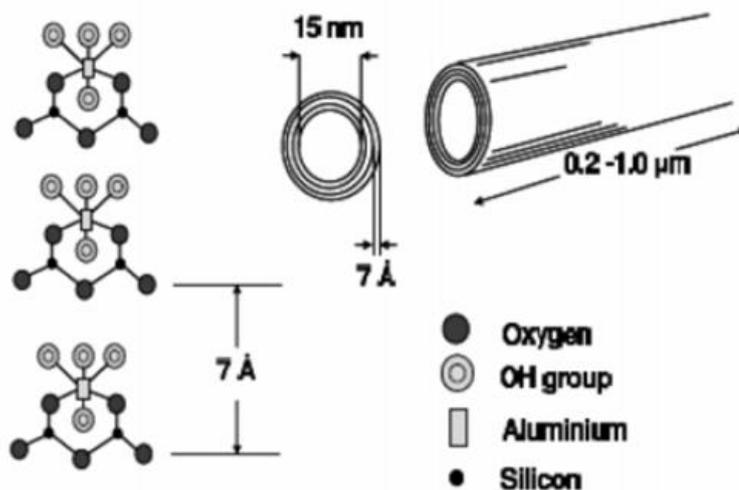


Figura 2.16 Estrutura da haloisita nanotubular (HNT)[50]

As HNTs contêm dois tipos de grupos hidroxilas, grupos internos e externos, que estão situados entre as camadas e sobre a superfície dos nanotubos, respectivamente. Devido à estrutura ser multicamadas, a maioria dos grupos hidroxilas é interno e poucos externos, e estes grupos estão localizados sobre a superfície, mas precisamente nas bordas dos tubos. A superfície das HNTs é principalmente composta por grupos O-Si-O (siloxano). Conseqüentemente, comparado com outros silicatos como montmorilonita (MMT) e caulim, a presença de grupos hidroxilas (OH) é bem menor [49]. A baixa concentração de OH provoca uma baixa interação entre os tubos, conseqüentemente facilitando a separação dos tubos quando submetidos a fluxo cisalhante melhorando a dispersão.

2.6 PP/Elastômero/Nanopartículas e PP/nanopartículas

Gupta e colaboradores [11] estudaram o efeito da seqüência de mistura na morfologia e nas propriedades da blenda polipropileno/poli(dimetil siloxano) e nano-SiO₂. Foi comprovado que a seqüência de mistura influenciou a morfologia da blenda PP/PDMS/Nano-SiO₂ produzindo mudanças nas

propriedades mecânicas e no comportamento de cristalização. As micrografias obtidas por MEV são apresentadas na Figura 2.17.

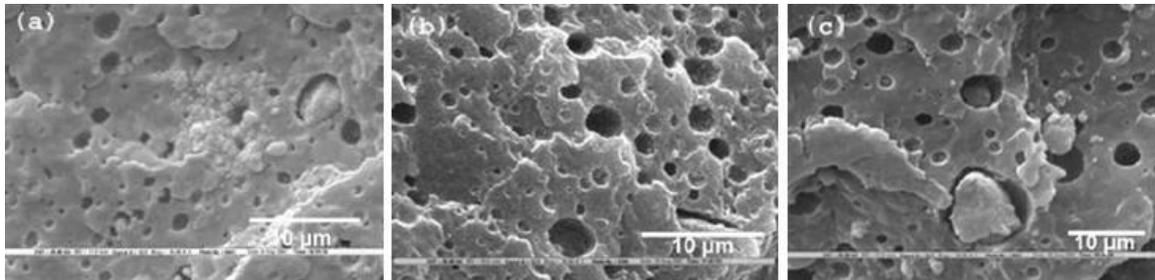


Figura 2.17 Micrografias por MEV dos compósitos ternários PP/PDMS/Nano-SiO₂ com 2% de Nano-SiO₂ (a) mistura em duas etapas pela adição de PDMS posterior a mistura de PP com Nano-SiO₂ (b) mistura em etapa única e (c) mistura em duas etapas pela adição de Nano-SiO₂ posteriormente a mistura PP/PDMS [11].

A seqüência de mistura de uma etapa (todos os componentes misturados simultaneamente), identificada como prefixo W, resultou predominantemente na dispersão de fase separada do PDMS e da nano-sílica na matriz de PP, com algumas partículas de nano-sílica formando uma fina camada ao redor dos domínios do elastômero, enquanto poucas partículas foram encapsuladas dentro do domínio do PDMS. A seqüência de mistura em duas etapas, onde a nano-sílica foi adicionada posteriormente na blenda PP/PDMS, identificada com o prefixo F, resultou em uma nano-sílica predominantemente encapsulada pelo PDMS. A seqüência de mistura em duas etapas onde o PDMS foi adicionado posteriormente na mistura PP/Nano-sílica, identificada com o prefixo P, resultou predominantemente na dispersão de fase separada do PDMS e da nano-sílica na matriz de PP.

Observa-se que a resistência à tração diminuiu com a adição de PDMS no sistema (Figura 2.18). A resistência à tração também diminuiu com o aumento do teor de carga para o sistema binário PP/Nano-SiO₂.

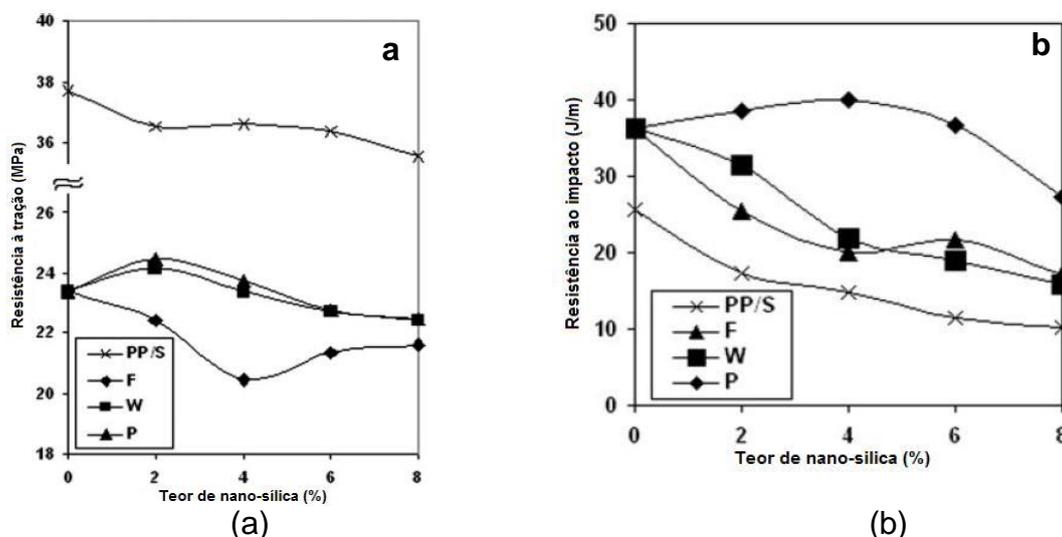


Figura 2.18 Resultados dos ensaios de (a) resistência à tração em função do teor de Nano-SiO₂ e (b) resistência ao impacto em função do teor de Nano-SiO₂ para o sistema binário PP/Nano-SiO₂ (x); F - PP/PDMS/Nano-SiO₂ obtido pela mistura em duas etapas com adição da nano-SiO₂ posteriormente a mistura do PP/PDMS (◆); W - PP/PDMS/Nano-SiO₂ obtido pela mistura em etapa única (■); P - PP/PDMS/Nano-SiO₂ obtido pela mistura em duas etapas com adição de PDMS posteriormente a mistura do PP/Nano-SiO₂ (▲) [11].

Nos compostos ternários das séries W e P, a resistência à tração aumentou até 2% de nano-SiO₂ e a partir de então diminuiu. Este comportamento foi atribuído à morfologia da dispersão, que mostra a dispersão amplamente separada da nano-SiO₂ e do PDMS na matriz de PP para os sistemas W e P. Para o compósito ternário da série F, a resistência à tração diminuiu com o aumento do teor de nano-SiO₂, para qualquer teor de nano-SiO₂ os resultados obtidos para a série F foram inferiores aos das séries P e W. Estes valores menores obtidos para esta série foi atribuída à morfologia encapsulada presente neste nanocompósito. O tamanho dos domínios encapsulados foram maiores que os domínios de PDMS nas séries W e P.

Com a adição de 20 PCR de PDMS a resistência ao impacto do PP aumentou de 26,6 J/m para 36,2 J/m. Este aumento foi um pouco menor que o

aumento observado para sistemas de PP tenacificados com borracha. Esta baixa resistência ao impacto pode ser atribuída ao “descolamento” da interface matriz-elastômero, que poderia ter facilitado a propagação da trinca através do contorno dos domínios do elastômero. Em ambas as séries F e W, a resistência ao impacto diminuiu com o aumento do teor de nano-SiO₂. Os valores de resistência ao impacto foram menores para as amostras da série F para teor de carga até 4%. Nos compósitos ternários da série F, uma grande quantidade de partículas de nano-SiO₂ foi encapsulada dentro dos domínios do elastômero, e restringiu a deformabilidade destes domínios, que é necessário para os mecanismos de tenacidade. Entretanto, na série W, a encapsulação é menor, e por esta razão os domínios elastoméricos podem ter atuado de modo diferente. Conseqüentemente, os valores de resistência ao impacto para a série W foram superiores que os da série F. Entretanto, para teores maiores de nano-SiO₂ (6% e 8%), o efeito da carga é dominante, e deste modo, a resistência ao impacto da série W foi menor que a série F. A resistência ao impacto para as amostras da série P foi muito maior comparada as séries F e W. O aumento da resistência ao impacto com o aumento do teor de nano-SiO₂ (2 a 4%) para as amostras da série P foi atribuído ao efeito do tamanho de partícula menor dos domínios do elastômero para 2% e 4% comparado os mesmos teores para as séries P e W.

Fu e colaboradores [44] estudaram a melhoria da tenacidade de blendas PP/EPDM pela adição de nanopartículas de SiO₂. Para este trabalho foram utilizados dois tipos de PP (puro e enxertado com anidrido maleico) e dois tipos de nano-SiO₂ (hidrofílica e hidrofóbica) na proporção de 80% PP / 20% EPDM / 3% Nano-SiO₂. Os compostos foram preparados em extrusora dupla rosca em uma única etapa (todos os componentes adicionados simultaneamente) e em duas etapas Nano-SiO₂ + EPDM e posterior adição na resina de PP. As formulações foram analisadas por MEV, DMTA, Impacto Izod e medidas de ângulo de contato. Foi verificado que a estrutura em forma de rede das nanopartículas ocorreu somente para as composições de PP/EPDM/Nano-SiO₂ hidrofílica e PP graftizado com anidrido maleico/EPDM/Nano-SiO₂ hidrofílica e conseqüentemente a resistência ao impacto Izod foi significativamente

aumentada. Estes resultados indicam que a nano-SiO₂ pode atuar como compatibilizante entre as fases da blenda, porém seus resultados são fortemente influenciados pelas condições de processamento (seqüência e tempo de mistura) e o tipo de nano-SiO₂.

Gupta e Colaboradores [41] avaliaram a cristalização do polipropileno na blenda PP/PDMS/Nano-SiO₂. E observaram que as diferentes dispersões influenciam na cristalização do PP sendo que: (a) a nano-sílica dispersa livremente dentro da matriz de PP produziu um aumento na taxa de cristalização e uma lenta taxa de nucleação (b) a nano-sílica dispersa na matriz de PP com algumas partículas localizadas no contorno de grão do PDMS produziu mudança similar superando a taxa de cristalização e nucleação observada anteriormente e (c) a nano-sílica dentro dos domínios de PDMS produziu um aumento na taxa de cristalização acompanhada por uma pequena diminuição na taxa de nucleação comparada aos resultados obtidos para a condição (a).

Parthajit e colaboradores [46] estudaram a HNT modificada com silano e sem modificação como compatibilizantes para a blenda POM/PP (50%/50%). A dispersão da HNT tratada foi melhor que a blenda produzida com HNT não tratada. A estabilidade térmica, a resistência à tração foram profundamente melhoradas com a incorporação da HNT modificada. A redução do tamanho de partícula médio da fase dispersa foi observada na presença das duas HNT's (tmodificada e não modificada). Os domínios do POM foram notavelmente reduzidos com a adição de 1% da HNT modificada, indicando que esta carga melhorou a interação interfacial entre a fase matriz e a dispersa, resultando na melhoria da compatibilidade entre os componentes da blenda. Todas estas melhorias significantes nas propriedades, em geral, dos nanocompósitos carregados com HNT modificada indica um efeito sinérgico desta carga como um compatibilizante entre dois polímeros imiscíveis.

Zczygielska e Kijeński [50] estudaram a modificação da HNT e seus efeitos nas propriedades dos nanocompósitos PP/HNT obtidos por extrusão e posterior moldagem por injeção. Para este estudo foi usada a HNT não modificada (HNT_{_unmold}), HNT modificada termicamente a 450°C (HNT_{_T450}) e

HNT modificada mecanicamente usando banho ultrassônico (HNT_{US}). Segundo os autores as morfologias dos nanocompósitos obtidos com as HNTs modificadas apresentaram dispersão mais uniforme e satisfatória apesar de ainda serem observados alguns aglomerados na composição obtida com a HNT_{T450}. As micrografias obtidas por MEV estão apresentadas na Figura 2.19.

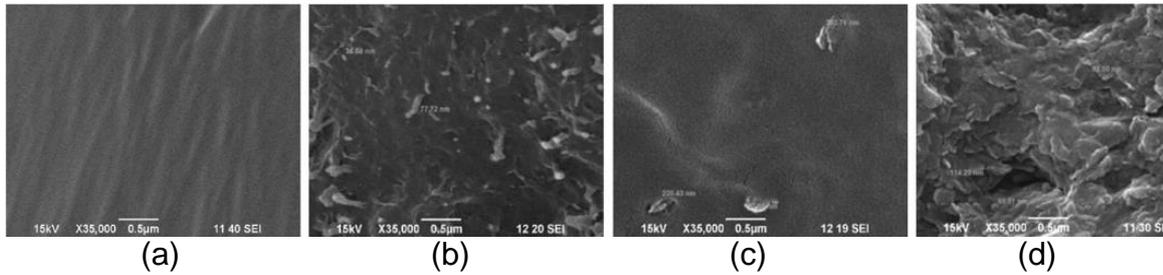


Figura 2.19 Micrografias por MEV (a) PP Puro (b) PP/3%HNT_{unmold} (c) PP/3%HNT_{US} (d) PP/3%HNT_{T450} [50]

Na Figura 2.20 estão apresentados os resultados do ensaio de Impacto Charpy, onde os melhores resultados foram obtidos para as formulações contendo 1% e 3% de HNT modificada ultrassonicamente. A melhoria na resistência do impacto Charpy também foi observada para as outras duas formulações contendo HNT, sendo que a tratada termicamente apresentou melhores resultados que a HNT não tratada.

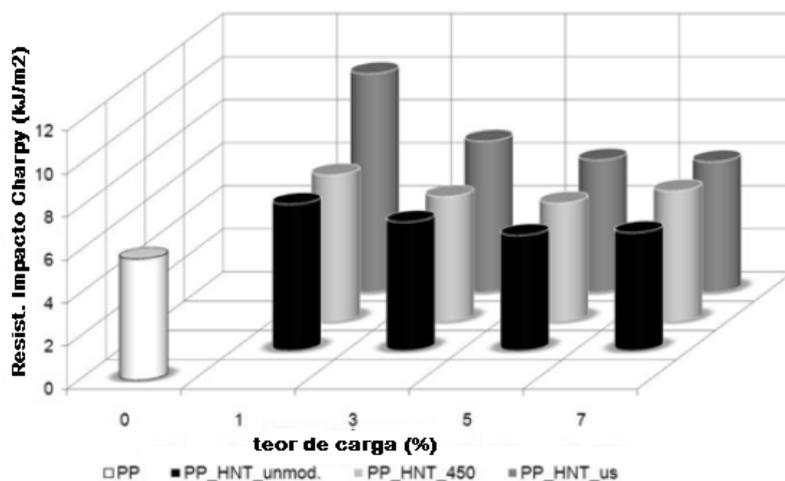


Figura 2.20 Influência do teor e do tratamento da HNT na resistência ao impacto do nanocompósito PP/HNT [50]

Guo e colaboradores [51] avaliaram a influência da HNT sem tratamento e tratada com silano nas propriedades mecânicas do nanocompósito PP/HNT. Os resultados mostram um aumento na resistência à tração e flexão, no módulo de flexão e na resistência ao impacto. A HNT com superfície modificada proveu maior resistência e módulo, porém diminuiu a tenacidade. O aumento das propriedades mecânicas foi atribuído à boa dispersão, a alta razão de aspecto e a orientação da HNT na matriz de PP. Os autores também comprovaram que a HNT tem melhor propriedade de dispersão que o caulim e a montmorilonita. Um exemplo de micrografia é apresentado na Figura 2.21.

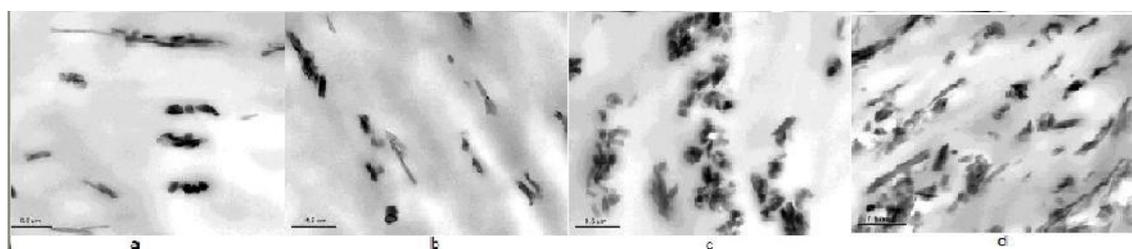


Figura 2.21 Micrografias por MET do PP/HNT e PP/m-HNT (modificada) (a) PP/HNT (100/5) (b) PP/m-HNT (100/5), (c) PP/HNT (100/30) (b) PP/m-HNT (100/30) [51]

Fu e colaboradores [52] estudaram as propriedades mecânicas do PP com haloisita tratada com sal quaternário de amônio. Os nanocompósitos foram preparados em extrusora dupla rosca com rotação de 110 rpm e perfil de temperatura de 190°C a 200°C. Nenhum efeito de reforço significativo foi observado nos resultados de resistência à tração e ao impacto, isto pode ser atribuído a uma possível redução na razão de aspecto da HNT após o processamento uma vez que uma boa dispersão foi obtida. Além disso, a cristalinidade e o tamanho dos esferulitos tiveram influência significativa nas propriedades mecânicas.

GUO e colaboradores [53] avaliaram o efeito da HNT como um novo agente nucleante para a fase β para o PPI. Foi identificado que a HNT possui habilidade de nucleação tanto para α -PPI quanto para β -PPI sob cristalização isotérmica e não isotérmica. A formação da β -PPI é dependente do teor de HNT, quanto maior o teor maior a chance de encontrar a fase β .

Solomon e colaboradores [54] e Nowacki e colaboradores [55] demonstraram o comportamento de cristalização dos nanocompósitos de PP/MMT sob cisalhamento, ou seja, na condição de cristalização induzida por fluxo. Em ambos os trabalhos, as partículas de argila mostraram atuar como bons agentes de nucleação quando submetidos a fluxos cisalhantes, acelerando a cinética de cristalização dos nanocompósitos em relação ao PP puro.

2.7 Processo de obtenção das blendas com nanopartículas

As blendas com nanopartículas estudadas neste trabalho foram obtidas por meio de mistura mecânica no estado fundido pelo fato deste método apresentar grandes vantagens em relação às demais técnicas como baixo custo, alta produtividade, ausência de solventes e compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos. Inicialmente, a taxa de cisalhamento provoca a quebra dos aglomerados maiores das nanopartículas e a redução da fase dispersa e com o decorrer do processamento, esses aglomerados das nanopartículas e a fase dispersa da borracha diminuem e são dispersos e distribuídos pela matriz.

Misturas de um tipo de polímero com outro ou com cargas requerem, de modo geral, métodos de processamento específicos. Durante a mistura são aplicadas forças geradas pelo cisalhamento ou outra tensão mecânica, sobre o fluido polimérico, e este transfere as forças para os componentes do compósito. Portanto, essas forças quebram os aglomerados de cargas e reduzem o tamanho da fase dispersa. A intensidade dessas forças transferidas do meio depende da viscosidade da matriz polimérica, estando, portanto, ligada diretamente à eficácia da dispersão. Uma boa dispersão associada a uma adequada distribuição pode seguir rotas distintas, como mostrado na Figura 2.22.

Na rota 1 trabalha-se com baixa viscosidade da matriz polimérica. Neste caso, primeiramente são geradas uma boa distribuição, mas uma má

dispersão; depois de muito tempo de cisalhamento nestas condições, o estado final de boa dispersão também é atingido. Na rota 2, utiliza-se alta viscosidade da matriz polimérica; inicialmente se atinge boa dispersão, mas uma má distribuição e somente após muito tempo de cisalhamento nessas condições é que se alcança a distribuição adequada. Já na rota 3, inicia-se com alta viscosidade para ocorrer dispersão e longo em seguida, baixa viscosidade para ocorrer boa distribuição. Atinge-se rapidamente o nível de boa mistura pretendida. Esta rota pode ser realizada por meio da variação da viscosidade da matriz polimérica com a temperatura em que ocorre a mistura. Para se obter uma alta viscosidade, deve-se utilizar baixas temperaturas e vice-versa [14].

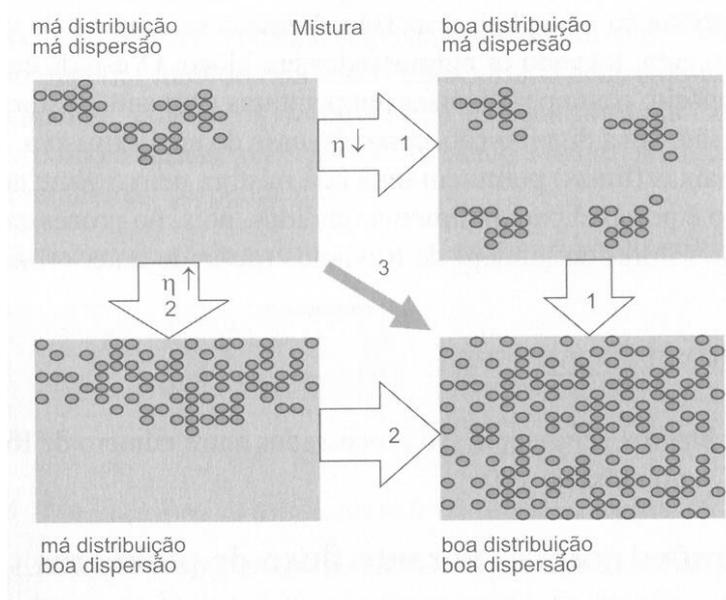


Figura 2.22 Rotas para dispersão de cargas e aditivos em matrizes poliméricas [14].

2.7.1 Extrusão em Dupla rosca

Um dos métodos mais eficientes para a dispersão e distribuição de cargas e fases dispersas em matrizes poliméricas por mistura no estado fundido é o processamento em extrusora de rosca dupla. Pode-se favorecer uma mistura dispersiva ou distributiva a partir de um desenho otimizado dos perfis das roscas. Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura

podem baixar a capacidade de mistura. Portanto, recomenda-se o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa homogeneidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Elementos para mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto que os elementos de mistura dispersiva são necessários somente quando aglomerados de partículas no composto precisam ser quebrados em partículas menores [56].

Karayannidis e colaboradores [57] prepararam nanocompósitos de iPP/SiO₂ com nanopartículas de sílica sem tratamento e com superfície tratada por meio de mistura no estado fundido usando extrusora dupla rosca co-rotante com L/D de 32. A configuração e a geometria dos diferentes elementos de rosca constam da Figura 2.23. Antes da extrusão as nanopartículas de sílica foram secas por 24 h a 105°C. A nanosílica foi alimentada pela entrada lateral após o PP estar fundido. A rotação da rosca utilizada foi de 200 rpm e o perfil de temperatura variou de 180°C a 200°C. Teores de sílica de 1%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em peso foram usados.

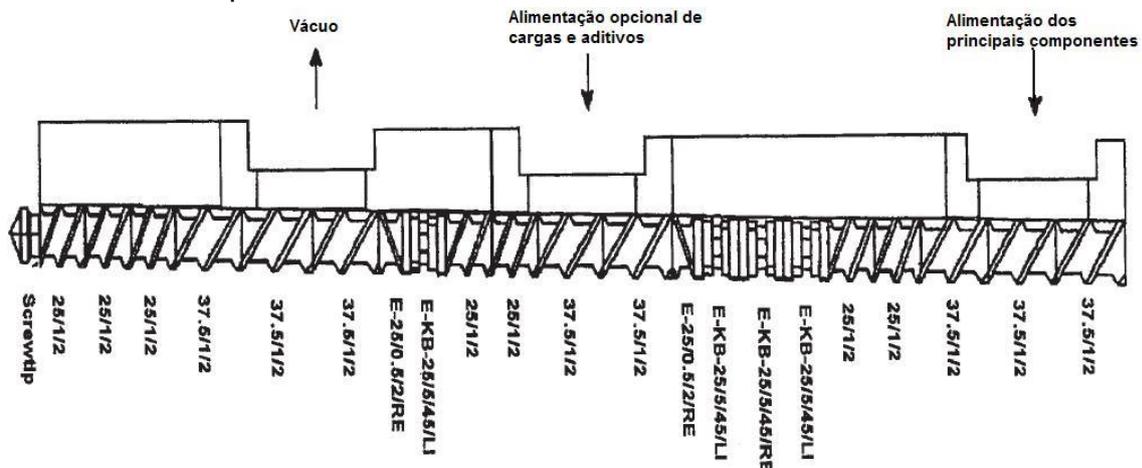


Figura 2.23 Configuração de rosca da extrusora co-rotacional usada na preparação do nanocompósito iPP/SiO₂ [57].

Todos os nanocompósitos ficaram transparentes iguais ao iPP puro indicando uma fina dispersão das partículas de sílica na matriz de iPP e a retenção de seus nano tamanhos. Entretanto, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão mostraram que as nanopartículas de sílica foram dispersas não como partículas individuais, mas como aglomerados. O grau de aglomeração depende da quantidade de sílica tão bem como do caráter

hidrofóbico ou hidrofílico. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos contendo nano sílica tratada (hidrofóbica) foram menores que os nanocompósitos correspondentes contendo sílica não tratada. Em ambos os casos, parece que o tempo de mistura durante a extrusão não foi suficiente para alcançar uma fina dispersão das nanopartículas de sílica na matriz de PP. Os resultados de resistência ao impacto são apresentados na Figura 2.24.

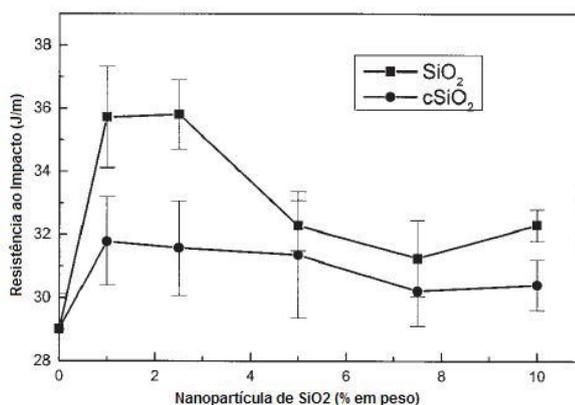


Figura 2.24 Resistência ao impacto dos nanocompósitos iPP/SiO₂ [57]

Os nanocompósitos com sílica não tratada resultaram em maiores valores de resistência ao impacto comparado aos nanocompósitos com sílica tratada para as mesmas composições. Aparentemente a presença de aglomerados reduziu a resistência ao impacto. Entretanto, para ambos os tipos de sílica a resistência ao impacto máxima foi observada para concentrações de 1% a 2,5%. Em relação ao iPP puro, o nanocompósito com sílica não tratada (hidrofílica) aumentou em 20% a resistência ao impacto e o nanocompósito com sílica tratada (hidrofóbica) aumentou em 10%.

2.7.2 Moldagem por injeção

O processo de moldagem por injeção é um dos processos mais comuns e versáteis no campo de transformação e processamento de polímeros e se caracteriza por apresentar etapas que se repetem a cada novo ciclo conhecido como “ciclo de injeção”. Este ciclo pode possuir eventos que se

interceptam e eventos que só ocorrem após terminar o anterior conforme apresentado na Figura 2.25. O processo de injeção apresenta três etapas básicas: a plastificação, a injeção (preenchimento, compressão e compactação) e o resfriamento [14, 58].

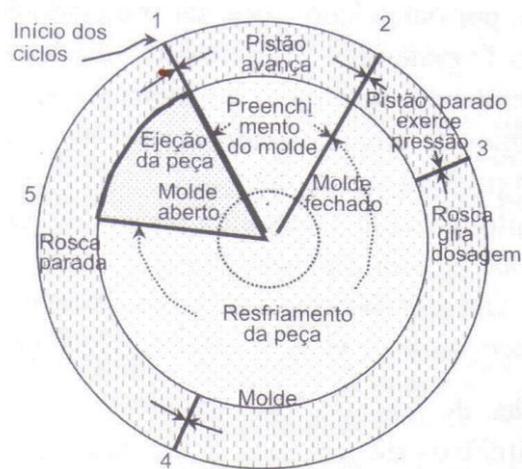


Figura 2.25 Representação do ciclo de injeção [14]

Na Figura 2.25 está representado na parte interna do círculo, o ciclo do molde, onde o mesmo está fechado em 1, sendo a seguir preenchido com o polímero fundido, e de 2 a 5 o polímero dentro do molde resfria até uma temperatura pré-determinada e adequada para ser extraído sem danos ao produto acabado; de 5 a 1, o ciclo do molde é completado com a abertura do molde e ejeção da peça. Na parte externa do círculo é representado o ciclo da rosca; de 1 para 2 o pistão avança com velocidade de injeção estabelecida para empurrar o material para dentro da cavidade, utilizando para isto uma pressão de injeção. De 2 até 3, o pistão continua avançando para pressurizar a massa fundida dentro do molde com uma pressão que se eleva até um valor muito alto (pressão de pressurização), e comuta desta pressão muito alta para pressões menores para manter o material recalçado dentro do molde (pressão de recalque), e se necessário, enviar mais massa para compensar o encolhimento do polímero enquanto resfria. De 3 a 4 o pistão não precisa mais exercer sua função, pois a massa dentro do molde não pode mais escoar, logo a rosca inicia o processo de plastificação de mais material para dosar a

quantidade de material para o próximo ciclo. A rosca, ao girar vai para trás, no sentido do funil, para criar espaço para o novo material plastificado. De 4 até 1, a rosca fica parada esperando o ciclo do molde terminar. Geralmente, o tempo de resfriamento da peça dentro do molde predomina sobre os outros tempos do ciclo [14, 59].

Quando se produz uma peça injetada deve-se sempre ter em mente que as propriedades da mesma serão sempre função dos parâmetros de processamento, incluindo o tipo de material que, por sua vez, possui propriedades inerentes. Estes parâmetros incluem o tipo de molde e máquina utilizada e todas as suas variáveis.

Alguns parâmetros importantes no processo de moldagem por injeção são:

- **Contrapressão da rosca:** é a pressão exercida para trazer a rosca para trás durante o ciclo de plastificação. A qualquer momento é possível mudar a pressão de retorno da rosca e, portanto, é possível mudar o gradiente de pressão ao longo desta. Este gradiente é responsável pela variação da qualidade de plastificação e homogeneização da massa. Além de contribuir com o grau de plastificação, o gradiente de pressão evita a passagem do ar do funil para frente.

- **Rotação da rosca:** além da temperatura do material gerada pelo aquecimento do canhão e pelo cisalhamento devido ao perfil da contrapressão, o material tem sob sua plastificação os efeitos da rotação da rosca. Quando se acelera a rotação da rosca aumenta a vazão e com isso sob a temperatura em razão do maior atrito reduzindo a viscosidade. Como a viscosidade cai, a resposta à pressão dentro da rosca é maior, incrementando a mistura do material.

- **Pressão de injeção (P_{inj}):** é a pressão exercida pelo pistão sobre o material durante o preenchimento. Essa pressão pode se referir a pressão necessária apenas para preencher o molde sem pressurização (pressão de injeção de

“preenchimento propriamente dito”) ou pode ser referir à pressão necessária para preencher o molde até o final da pressurização máxima, que é o término do preenchimento sob alta pressão (pressão de injeção de pressurização).

- **Pressão de empacotamento ou recalque** (P_{REC}): é a pressão após a pressurização. Normalmente a pressão de pressurização comuta para a de recalque, assumindo valores inferiores. É importante, na maioria das vezes, que o recalque seja inferior à pressurização para evitar a geração de tensões internas na peça final.

- **Velocidade de injeção** (V_{inj}): é a velocidade com que a massa é enviada para dentro do molde durante a fase de preenchimento. A velocidade de injeção é feita tomando como base o movimento do pistão da injetora, o qual possui área fixa. Sabendo-se esta área, sabe-se a vazão do material. Algumas máquinas trazem como especificação da velocidade máxima apenas o valor da vazão máxima (cm^3/s).

- **Temperatura do polímero**: é a temperatura da massa fundida gerada pelo aquecimento imposto no cilindro da injetora, rotação e geometria da rosca (cisalhamento). A temperatura afeta as propriedades do material fundido que é dosado a cada ciclo. Como a condutividade térmica dos polímeros é baixa, a temperatura gerada pelo atrito dentro da rosca faz com que a temperatura de massa aumente muito sem a possibilidade de ser retirado o excesso de calor rapidamente. Isto pode causar superaquecimento e, como consequência, ocorrer à degradação do termoplástico. Essa degradação pode ocorrer pela quebra das cadeias reduzindo a viscosidade da massa (PP, PS, PA, PET, PBT) ou quebra de cadeia gerando reticulação (PE) o que eleva a viscosidade dentro da rosca.

- **Temperatura do molde**: um dos efeitos mais marcantes ao se aumentar a temperatura do molde é que altas temperaturas permitem diminuir a velocidade de injeção sem que o polímero se torne muito frio, o que faria perder a

capacidade de escoar. A temperatura do molde também é utilizada largamente para controlar a cinética de cristalização, no caso de polímeros semicristalinos.

- **Tempo de recalque:** o tempo em que se aplica uma determinada pressão de recalque só tem efeito se o polímero estiver dentro de sua faixa de trabalhabilidade, e no caso de possibilidade de fluxo existe a possibilidade de envio de massa, a depender do valor da pressão aplicada apenas.

A moldagem por injeção é caracterizada por fluxo complexo e não isotérmico na cavidade do molde. Este processo geralmente resulta em uma estrutura anisotrópica núcleo-pele. Para polímeros com cristalização rápida, caso do PP, durante a moldagem, o polímero em contato com as paredes do molde frio congela imediatamente para formar a pele, onde o cisalhamento é máximo e as partículas dispersadas e deformadas são alongadas na direção do fluxo. O núcleo quente é menos deformado e tem tempo suficiente para relaxar [22].

Para blendas com baixa razão de viscosidade (P) observa-se na “pele”, partículas bastante alongadas, provavelmente devido à deformação induzida por cisalhamento, seguida de uma “sub-pele”, onde coexistem partículas pequenas e grandes devido ao efeito chafariz. Tanto a coalescência quanto a quebra de gotículas parecem ser efetivas nessa “sub-pele”. Já no núcleo, as gotículas dispersas apresentam uma pequena deformação e seu tamanho aumenta em direção ao centro da peça. Para o caso de blenda de alta razão de viscosidade (P), uma região intermediária entre a “pele” e a “sub-pele” se forma, onde as partículas dificilmente se deformam. Nestas blendas o grau de deformação e o tamanho das partículas são menores que os da blenda de baixa razão de viscosidade [60].

As variáveis de processo tem grande influência na morfologia das peças moldadas por injeção e seus efeitos podem ser refletidos nas propriedades mecânicas finais da peça. A seguir são descritos os parâmetros com maior efeito na resistência ao impacto.

O aumento da **velocidade de injeção** diminui a orientação no núcleo da peça, reduzindo a resistência ao impacto na direção transversal ao fluxo e aumentando na direção paralela ao fluxo. Este efeito é mais pronunciado em temperaturas de fundidos baixas, pois a relaxação do polímero é menor conforme apresentado na Figura 2.26 [61].

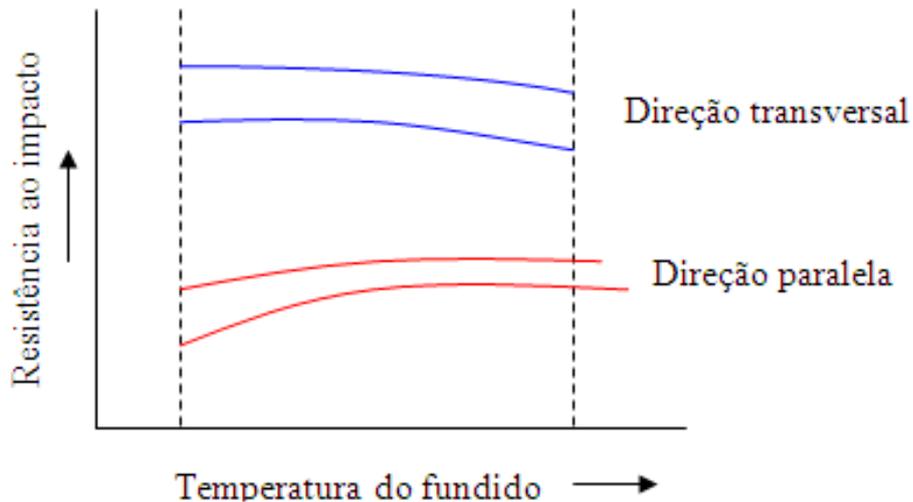


Figura 2.26 Desenho esquemático da influência da velocidade de injeção na resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo [61]

A **temperatura do fundido** afeta o impacto Izod por meio de dois mecanismos: (1) aumentando a temperatura do fundido, ocorre uma diminuição da orientação no núcleo da peça, que tem grande influência na resistência ao impacto. Assim a resistência ao impacto na direção paralela ao fluxo aumenta, enquanto que na direção transversal diminui; (2) uma temperatura de fundido excessiva pode reduzir mais o nível de orientação no núcleo e ainda causar degradação do polímero, reduzindo a resistência ao impacto nas duas direções, conforme ilustrado na Figura 2.27 [61].

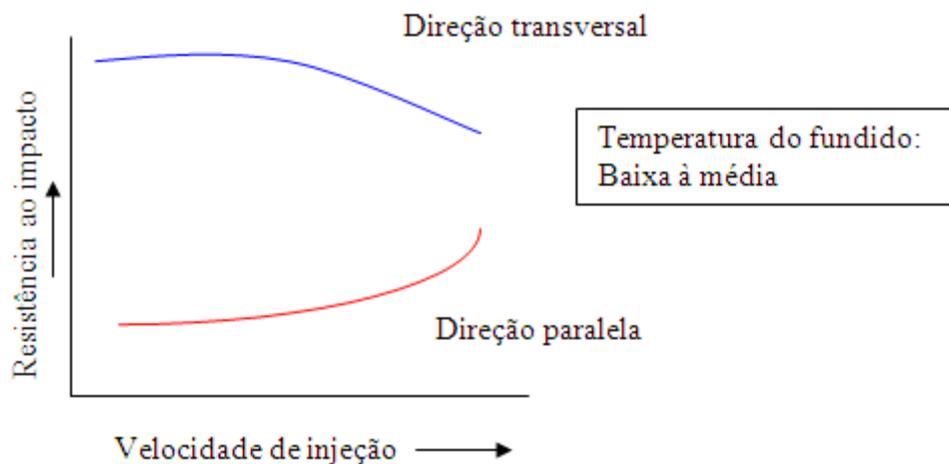


Figura 2.27 Desenho esquemático da influência da temperatura do fundido na resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo [61]

No caso de blendas poliméricas a morfologia pode ser influenciada pela temperatura do fundido, a qual pode interferir na coalescência e engrossamento das partículas dispersas antes e durante o preenchimento do molde, quando não há uma estabilidade na morfologia da blenda gerada durante a mistura [58].

Aumentando-se a **temperatura do molde** há uma redução na diferença entre a resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo, pois uma menor taxa de resfriamento permite a relaxação do polímero. O efeito da temperatura do molde não é tão significativo quanto à velocidade de injeção, mas sua influência na resistência ao impacto é aumentada a baixas temperaturas do fundido e a baixas velocidades de injeção, conforme ilustrado na Figura 2.28 [62].

A pressão de empacotamento não apresenta um efeito significativo e consistente com a resistência ao impacto.

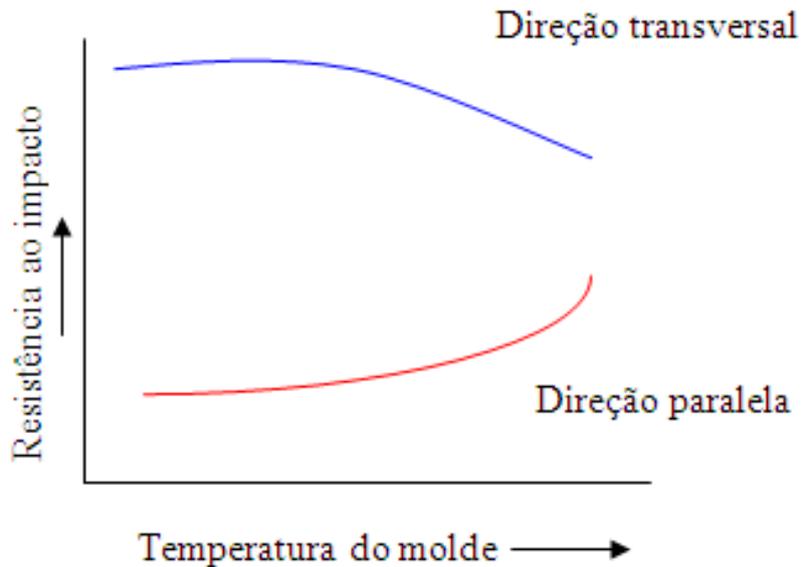


Figura 2.28 Desenho esquemático da influência da temperatura do molde na resistência ao impacto nas direções paralela e transversal ao fluxo [61]

2.8 Caracterização das blendas com nanopartículas

2.8.1 Propriedades reológicas

As principais medidas reológicas utilizadas em estudos são: propriedades em regime permanente de cisalhamento, propriedades em regime oscilatório e propriedades em regime transiente.

Propriedades reológicas em regime permanente de cisalhamento

O aumento da fração volumétrica de carga pode levar a um aumento na viscosidade à taxa de cisalhamento zero (η_0), além da presença de uma tensão de escoamento e de uma maior pseudoplasticidade quando o compósito apresenta uma estrutura com boa dispersão e distribuição das nanopartículas pela matriz. Portanto, a baixas taxas de cisalhamento o compósito se comporta como um fluido de Bingham (com uma tensão de escoamento aparente). Nesta condição, a Equação 2.8 abaixo pode ser aplicada.

$$\eta = A \cdot \dot{\gamma}^m \quad (2.8)$$

Onde m é a inclinação da curva do $\log \eta$ em função do $\log \dot{\gamma}$ e A é uma constante [63, 64].

O comportamento de um fluido de Bingham é característico de uma estrutura percolada ou de comportamento de um pseudo-sólido. Também, polímeros lineares com elevadas massas moleculares em que a quantidade de emaranhamentos é elevada, podem se comportar como um fluido de Bingham a baixas taxas de cisalhamento obtendo um platô newtoniano a taxas extremamente baixas. Portanto, uma inclinação da curva $\eta(\dot{\gamma})$ a baixas taxas de cisalhamento pode ser indicativa de dispersão da nano carga [64].

A rede percolada é resultado de interações químicas e físicas (pseudo-emaranhamento) entre as cadeias macromoleculares do polímero e as partículas da nano carga, a qual se forma quando se atinge uma concentração limite de carga (limite de percolação) e ocorre distribuição homogênea da carga na matriz. A rede percolada apresentará, portanto, uma maior resistência ao fluxo que o polímero puro [65]. Uma representação esquemática de uma rede percolada é apresentada na Figura 2.29. Desta forma, a mobilidade e a relaxação das cadeias poliméricas são dificultadas devido a esta geometria confinada.

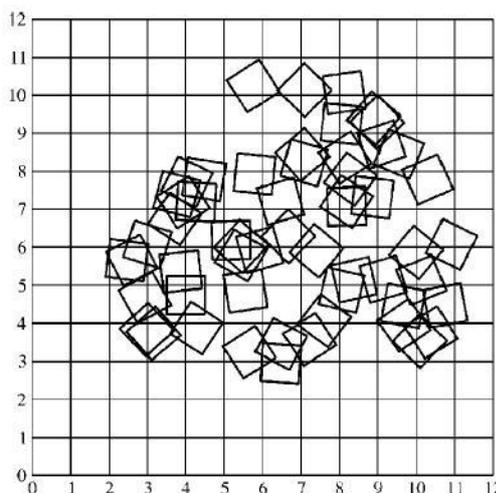


Figura 2.29 Representação esquemática de uma estrutura de rede percolada [66]

Propriedades reológicas em regime oscilatório de cisalhamento

A resposta viscoelástica de nanocompósitos depende do grau de dispersão dos aglomerados. Curvas de $G' \times \omega$ (módulo de armazenamento em função da frequência de oscilação) de polímeros puros apresentam uma declividade próxima de 2 quando $\omega \rightarrow 0$ (zona terminal); nessa mesma situação, a inclinação das curvas $G'' \times \omega$ (módulo de perda em função da frequência de oscilação) apresenta declividade próxima a 1. Em nanocompósitos, quanto maior a quantidade e melhor a dispersão das nano partículas, maior é a diminuição observada nessas declividades, desta forma quando ambas as declividades tendem a zero na zona terminal e G' é superior a G'' em uma longa faixa de frequência de oscilação, diz-se que o nanocompósito apresenta uma rede percolada e comporta-se como um material pseudo-sólido [65].

Propriedades reológicas em regime transiente

Em nanocompósitos observa-se a mesma tendência de aumento no pico de *stress overshoot* (crescimento de tensões antes de atingir regime permanente de cisalhamento) com o aumento da taxa de cisalhamento verificada para polímeros puros; porém, a presença de maiores forças atrativas em um nanocompósito disperso faz com que as intensidades dos picos sejam maiores [65]. O comportamento de relaxação de tensão depois de cessado o cisalhamento também é influenciado pela interação polímero-carga. Observa-se um maior tempo de relaxação para o sistema com boa interação.

Um fator importante a ser destacado com relação às propriedades reológicas sejam elas em regime permanente, oscilatório ou transiente é que as mesmas sofrem as mudanças observadas acima quando o material apresenta um comportamento pseudo-sólido com estrutura de rede percolada. No caso de nano cargas uni ou bidimensionais, como por exemplo, os nanotubos de carbono e as argilas lamelares/tubulares, devido às suas elevadas razões de aspecto, o limite de percolação é atingido em baixos teores mássicos de carga, normalmente abaixo de 5% em peso. Utilizando a simulação de Monte Carlo [67] para calcular o limite de percolação volumétrico

teórico (ϕ_c), ou seja, a porcentagem em volume de carga que precisaria ser adicionada em uma matriz polimérica para que haja a formação de uma rede percolada é de aproximadamente 1,75% em volume para a HNT. Entretanto, no caso de nano cargas esféricas (tridimensionais), como no caso da nano-SiO₂ utilizando a mesma simulação para calcular o limite de percolação volumétrico teórico (ϕ_c) o valor encontrado é aproximadamente 28,95% em volume. No entanto, esta teoria é válida quando a matriz é homogênea. Como neste estudo tem-se uma matriz heterogênea, blenda de PP com PVMS, esta teoria não poderia ser aplicada embora o significado de limite de percolação continue válido.

2.8.2 Propriedades mecânicas de curta duração

A resistência à fratura é um requisito importante na maioria das aplicações dos materiais plásticos e é o que direciona o desenvolvimento de novas blendas poliméricas. Devido à necessidade de caracterizar todos os aspectos do comportamento à fratura que envolve os materiais plásticos, uma variedade de diferentes testes para medir a tenacidade é empregada. Destes testes, os mais amplamente usados são os ensaios de resistência ao impacto Izod e Charpy com entalhe [6].

Estes testes têm como vantagens a facilidade de preparação dos corpos-de-prova e a sua execução e requer pouco no modo de cálculo e análise, além de poderem ser acoplados em sistemas computadorizados que podem detalhar o estudo do comportamento à fratura dos corpos-de-prova testados, porém há uma desvantagem; os resultados fornecidos por estes testes são específicos para a geometria e o formato dos corpos-de-prova e as condições de teste empregadas, portanto estes resultados não podem ser usados diretamente nos projetos de engenharia [6, 68]. Mesmo assim, medidas usando testes normalizados, tais como, alongamento na ruptura, resistência ao Impacto Izod e Charpy e outras medidas a quais são amplamente usadas para

definir a tenacidade podem fornecer informações valiosas no estudo das blendas poliméricas.

Em contrapartida, quando se estudam polímeros carregados, tais como, nanocompósitos poliméricos, em particular com nanoargilas do tipo lamelares, têm sido demonstrado que reforços em nanoescalas introduzem novos efeitos que contribuem para a melhoria significativa nas propriedades [68, 69]. As melhorias incluem aumento do módulo elástico e das resistências mecânicas dentre outras. A principal razão para a melhoria nas propriedades dos nanocompósitos é atribuída à alta razão de aspecto das nanocargas, o que promove uma área de contato bastante elevada entre a matriz polimérica e a nanocarga, quando comparada com as de sistemas convencionais de polímeros reforçados com cargas minerais convencionais.

De modo geral, o módulo elástico de nanocompósitos poliméricos tende a aumentar com a fração volumétrica do reforço, independentemente da natureza da matriz polimérica empregada (amorfa ou semi-cristalina) e também aumenta conforme se reduz o tamanho ou se aumenta a razão de aspecto das partículas de reforço [69, 70], porém grandes quantidades de nanocargas tendem a aglomerar devido ao aumento das forças atrativas entre as partículas e por conseqüência a resistência mecânica pode cair abaixo dos valores obtidos para o polímero ou a blenda pura.

A resistência de nanocompósitos obtida por meio dos ensaios mecânicos de curta duração é determinada em níveis de tensão e deformação maiores. Nestas condições, as interações interfaciais polímero/nanocarga e polímero/fase borrachosa se tornam importantes para assegurar a efetiva transferência de tensão da matriz para o reforço. Para os sistemas com fortes interações interfaciais, a tensão de escoamento e de ruptura tende a aumentar com a fração volumétrica e também com a redução no tamanho, o mesmo ocorre com o módulo elástico sob as mesmas condições de ensaio [69, 70]. Entretanto, este comportamento se altera significativamente quando as interações interfaciais polímero-reforço são fracas, com a tensão de escoamento do polímero com a nanocarga diminuindo em relação ao polímero

não modificado, independentemente da concentração ou do tamanho das nanopartículas.

Este trabalho focou os estudos das propriedades mecânicas de curta duração com base nos resultados dos ensaios de resistência à tração e impacto Izod com entalhe.

No ensaio de resistência à tração os corpos-de-prova, com seção transversal retangular, são presos por meio de garras em uma máquina e são puxados a uma velocidade constante. Os valores de L , distância entre dois pontos ao longo do comprimento da área de seção transversal A_0 e a força F (resposta) são usados para obter a curva de tensão σ ($=F/A_0$) em função da deformação aplicada ε ($\Delta L/L_0$) que fornece as informações do comportamento mecânico sob tração do material.

Tensão no alongamento e na ruptura, alongamento no escoamento e na ruptura, módulo elástico e tenacidade são alguns dos resultados que podem ser obtidos por meio deste ensaio. Na Figura 2.30 são ilustrados os principais parâmetros quem podem ser medidos e calculados.

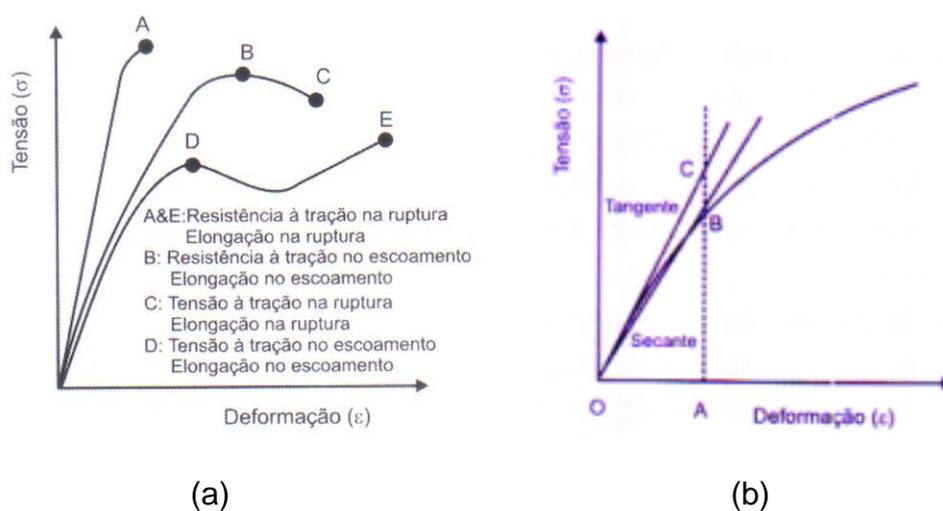


Figura 2.30 Representação dos parâmetros que podem ser obtidos e calculados no ensaio de tração (a) resistência à tração e alongamento (b) módulo [71]

A tenacidade é a medida da energia necessária para romper o polímero, e pode ser avaliada por meio da medida da área sob a curva tensão

em função da deformação [66]. É uma medida útil para avaliar a tenacidade de blendas de polímeros dúcteis, no entanto é válido somente se a falha ocorre em altas deformações envolvendo todo comprimento do corpo-de-prova na região mensurável sem evidência de localização de tensão na forma de empescoçamento ou cavitação interna não uniforme das partículas de borracha [6].

Em alguns termoplásticos semicristalinos, como poliamida e polipropileno a formação de um “pescoço” (deformação do material sob tensão constante) pode ser observado. Se o polímero sob formação deste empescoçamento é homogêneo, conseqüentemente não apresenta uma redução significativa de densidade, entretanto o alongamento de blendas poliméricas é frequentemente acompanhado por falha coesiva interna, por meio da cavitação das partículas de borracha descolamento de inclusões rígidas ou microfissuras na matriz. Um exemplo deste tipo de comportamento é observado no poliestireno de alto impacto (PSAI) que escoar e produz a cavitação das partículas de borracha e microfibrilamento na matriz com pouca ou nenhuma mudança na área da seção transversal. Um comportamento mais complexo é mostrado pelo copolímero (acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), que na temperatura ambiente escoar e ocorre uma combinação de cavitação das partículas de borracha, microfibrilamento e escoamento por cisalhamento que resulta na formação do pescoço sob tensão [6].

No ensaio de Impacto Izod o corpo-de-prova, no formato retangular, tem sua metade inferior fixada em um suporte ao longo do seu eixo vertical. Um martelo acoplado a um pêndulo é solto e impacta a extremidade livre superior do corpo-de-prova e a energia absorvida na fratura é registrada numa escala. No centro do corpo-de-prova é realizado um entalhe com raio definido, que geralmente assegura a reprodutibilidade dos resultados [6]. Muitas vezes a tenacidade de um material solicitado sob impacto é conhecida como *resistência ao impacto*. Talvez o termo mais adequado fosse *tenacidade ao impacto* [71].

Materiais com elevado valor de tenacidade ao impacto são classificados como dúcteis, pois apresentam fratura dúctil, enquanto que os materiais que possuem baixa tenacidade são classificados como frágeis, pois

apresentam fratura frágil. Existem ainda os materiais semi ou pseudo frágeis, pois possuem valores intermediários de tenacidade, porém seu aspecto de fratura é essencialmente frágil [71].

O comportamento de plásticos é fortemente dependente da temperatura de uso ou de ensaio. Em temperaturas extremamente baixas, a resistência ao impacto é reduzida drasticamente. Esta redução torna-se mais evidente em temperaturas inferiores a T_g . Por outro lado, em temperaturas acima da T_g a resistência ao impacto do plástico apresenta um aumento significativo, devido ao efeito dissipativo provocado pela mobilidade molecular do polímero. A influência da temperatura na resistência ao impacto de alguns polímeros pode ser observada na Figura 2.31.

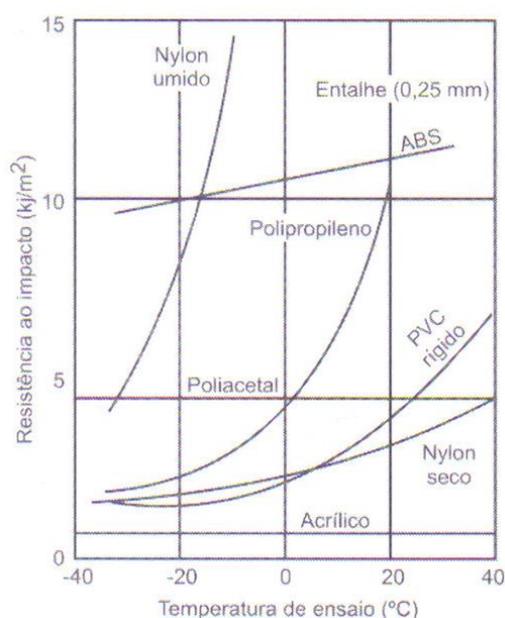


Figura 2.31 Influência da temperatura na resistência ao impacto de diversos plásticos [71]

Uma forma de melhorar a resistência ao impacto destes plásticos à baixa temperatura é por meio da adição de partículas de borracha (modificadores de impacto). Para que esta blenda atinja os resultados de resistência ao impacto esperados, a borracha deve apresentar baixa miscibilidade com a matriz polimérica e atender os requisitos de teor, tamanho

de partícula, grau de adesão dentre outros fatores conforme discutido anteriormente [29].

2.8.3 Caracterização morfológica

O desenvolvimento de novas blendas poliméricas depende primariamente de dois requisitos chaves: controle da química interfacial, apresentado no item 2.3.5, e controle da morfologia. Geralmente quando se refere a sistemas de blendas imiscíveis, os domínios variam de tamanho a partir de submicrons até no máximo uma dezena de microns, e o tipo de morfologia que pode ser obtida sob várias condições podem ser: esférica, elíptica, cilíndrica, em faixas, co-continua e sub-inclusão. A morfologia final obtida é um balanço entre o fenômeno de deformação-desintegração e coalescência [22], conforme já discutido no tópico 2.3.2 em microrreologia de blendas poliméricas.

Assim como nas blendas, a morfologia dos nanocompósitos é uma área de particular importância para o avanço do entendimento destes sistemas. Dados quantitativos estruturais fornecem a base para o desenvolvimento das relações processamento-estrutura-propriedade [72]. A quantificação do nível da dispersão de nanomateriais tipicamente tem sido feita usando espalhamento de nêutrons de baixo ângulo [73], medidas de absorção usando as técnicas de espectrofotometria de UV visível e espectrofotometria de infravermelho próximo [74], rugosidade superficial, condutividade elétrica, raios-X de baixo ângulo [75], técnicas de análise de imagens de micrografias geradas por microscopia óptica (MO) e eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV) [76-87], porém diferentes métodos não podem ser comparados diretamente [76].

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) têm sido as técnicas mais amplamente utilizadas pelos pesquisadores e encontradas nas literaturas tanto para caracterização qualitativa quanto no estudo quantitativo da morfologia em polímeros.

A microscopia quantitativa consiste na medida de aspectos geométricos em imagens, o que pode ser realizado manualmente com malhas por meio da contagem de interceptos ou automaticamente com um analisador digital de imagens. Um analisador de imagem típico processa informações quantitativas em termos de número, tamanho, área, forma e outros aspectos detectáveis da imagem [77]. Normalmente, após a captação a imagem cinza é transformada em uma imagem digital binária, de forma que as relações entre as regiões claras e escuras possam ser determinadas conforme mostrado na Figura 2.32 [78].

Por meio da análise digital de imagens é possível quantificar, com bastante precisão, a proporção relativa entre as fases ou calcular o diâmetro médio equivalente das partículas, com base no diâmetro de uma esfera com área equivalente a das partículas.

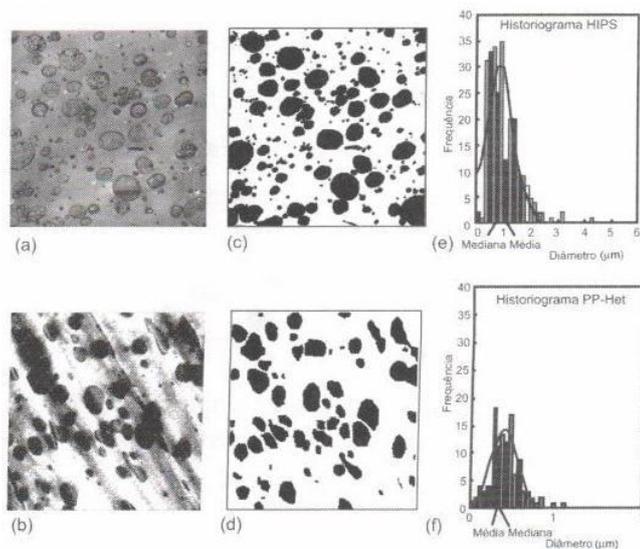


Figura 2.32 Imagem obtida no MET. (a) PSAl (b) PP heterofásico, (c) e (d) Forma binária do mesmo conjunto de imagens obtidas por processamento digital de imagens, (e) e (f) Histograma representativo do espectro de distribuição de tamanhos de partículas [78].

Um dos métodos utilizados para quantificar a dispersão é o método quadrante que tem sido usado no campo da ecologia e foi aplicado na caracterização de dispersão de pequenas partículas por Shimizu e

colaboradores e Yabuta e colaboradores. Neste método, a área que pode ser observada em micrografias eletrônicas de varredura ou transmissão é dividida em seções pequenas de tamanhos iguais. O número de partículas em cada seção é então contado para obter um índice. Índice de Morishita (I_δ) é definido pelas Equações 2.9 e 2.10 [80].

$$I_\delta = q \delta \quad (2.9)$$

$$\delta = \sum_{i=1}^q \frac{n_i(n_i - 1)}{N(N - 1)} \quad (2.10)$$

Onde N representa o número total de partículas, q o número de seções divididas, n_i número de partículas em i seções. A série de valores de I_δ pode se obtida por vários tamanhos de divisões das seções. O estado de dispersão pode ser caracterizado por um perfil de I_δ em função de q conforme mostrado na Figura 2.33 a seguir. I_δ é muito menor que 1 quando as partículas são completamente discretas e uniformemente distribuída (distribuição regular) e igual a 1 quando as partículas são discretas e randomicamente distribuídas (distribuição de Poisson). I_δ poderia ser maior que 1 se as partículas fossem agregadas ou aglomeradas [80].

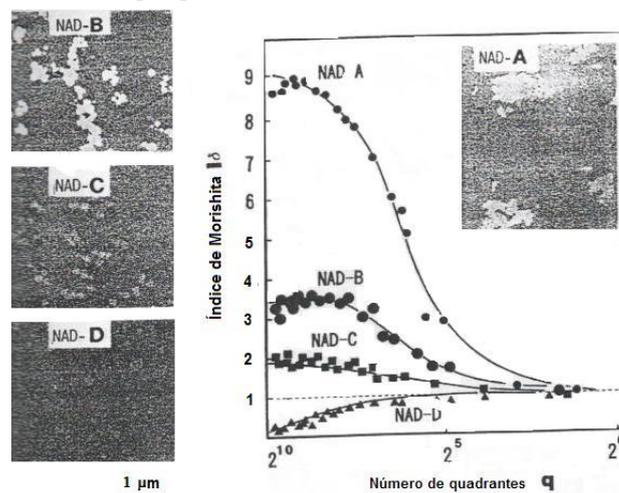


Figura 2.33 Micrografias obtidas por MET e a curva correspondente I_δ em função de q . Parâmetro de solubilidade: matriz 8,87; NAD-A 8,26; NAD-B 8,33; NAD-C 8,41; NAD-D 8,55 [80].

Tovmasyan e colaboradores usaram n momentos da função de distribuição $F(r_0, j)$ para caracterizar o estado de dispersão do polietileno carregado com grânulos de vidro. Eles observaram a superfície fraturada em baixas temperaturas. As partículas foram consideradas como partes de um aglomerado quando a distância de uma superfície a outra das partículas foram menores que r_0 . O grau de aglomeração foi determinado a partir da Equação 2.11 [80].

$$M_n = \frac{\sum_{j=1}^N F_{ij} j^n}{\sum_{j=1}^N F_{ij} j^{n-1}} \quad (2.11)$$

Onde n é o momento da função distribuição, F_{ij} é o i aglomerados que consiste de j partículas e N é o número total de aglomerados incluindo partículas separadas [80].

Outra medida de dispersão pode ser definida baseada na fração de aglomerados. O composto foi cuidadosamente cortado no micrótomo e analisado em microscópio eletrônico de varredura. A Figura 2.34 mostra um exemplo de micrografia eletrônica de varredura no modo de baixa magnitude. O índice de dispersão pode ser definido conforme Equações 2.12 e 2.13 [80].

$$\text{Índice de dispersão} = 1 - \Phi_a \quad (2.12)$$

$$\Phi_a = \frac{\pi}{\alpha A \phi} \sum_{i=1}^N d_i^2 n_i \quad (2.13)$$

Aqui Φ_a é a fração da área de aglomerados. A área observada sob o microscópio, Φ fração em volume da carga, d_i e n_i o diâmetro e o número de aglomerados, respectivamente. O índice de dispersão, $1 - \Phi_a$, varia de 0 (toda carga particulada permanece na forma de aglomerados) a 1 (nenhum aglomerado existe no composto) [80].

$$0 \leq 1 - \Phi_a \leq 1$$

Pior dispersão Melhor dispersão

No método quadrante e no método Tovmasyan's, as partículas devem ser contadas para obter os índices. Estes métodos são úteis quando o tamanho dos aglomerados é comparável com o tamanho da partícula individual, ou quando a distribuição de tamanho da fase dispersa é relativamente estreita. Em outros casos, como quando milhares de partículas formam uma única fase dispersa muito maior que as partículas individuais, ou quando a distribuição de tamanho das fases dispersas é larga e somente um pequeno número de fases dispersas largas existe, uma extensiva avaliação quantitativa pode ser requerida para obter maior precisão [80].

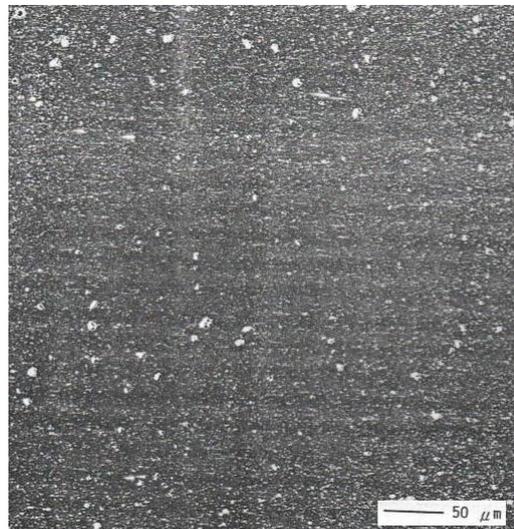


Figura 2.34 Micrografia por MEV de polipropileno carregado com carbonato de cálcio: tamanho de partícula $0,15 \mu\text{m}$, fração volumétrica da carga $0,08$ [80]

Esta informação foi comprovada por Mead e colaboradores [76] que utilizaram o método quadrante para avaliar a dispersão de nanopartículas de alumina em matriz de PET. Foi constatado que o Índice de Morisita (I_{δ}) é um método poderoso para quantificar o grau de distribuição de partículas de tamanho similares, porém não forneceu bons resultados devido à larga distribuição efetiva de tamanho de nanopartículas de alumina, por outro lado o cálculo da distorção pelo método quadrante mostrou-se ser eficaz na quantificação de grau de mistura.

A quantificação de imagens obtidas por MET demanda diversos cuidados que vão desde a preparação da amostra até a obtenção das imagens para análise. Na análise de micrografias obtidas por MET, é necessário ter ciência que as imagens observadas foram ultramicrotomadas de amostras brutas em filmes extremamente finos. No caso de plásticos tenacificados, o diâmetro das partículas de borracha pode variar de nanômetros até microns, enquanto a espessura do filme varia de 50 nm a 100 nm. Desta forma, nas micrografias obtidas por MET, são observadas apenas frações aparentes dos objetos projetados na imagem [78].

Enquanto a maioria dos pesquisadores considera a fração aparente de partículas observadas por MEV como uma boa aproximação para espessura zero, isto é, uma superfície matemática (Princípio de Delesse-Rosewal), já para a equivalência entre fração aparente e volumétrica real das partículas na matriz para uma espessura de filme ($t = 0$), esta não pode ser desprezada na análise de imagens de micrografias por MET. A Equação 2.14 tem sido utilizada em alguns casos restritos (distribuição monomodais) para correlacionar o espectro de partículas em 2D com o espectro real de partículas em 3D para filmes de espessura finita [78].

$$\Phi = \frac{4\bar{R}}{4\bar{R} + 3t} \Phi_A \quad (2.14)$$

Onde Φ = Fração volumétrica real das partículas na matriz; Φ_A = Fração aparente de partículas ou observada na micrografia; \bar{R} = raio médio real das partículas e t = espessura do filme.

Enquanto no MEV a análise é bastante direta, os diâmetros das cavidades são considerados como representativos dos diâmetros reais das partículas, isto é, do equador das partículas, no MET o diâmetro real das partículas só é observado para partículas totalmente embebidas no filme. Assim, quase todos os círculos observados na micrografia do MET são, na verdade, projeções de partículas microtomadas. O efeito da espessura do filme na fração volumétrica de partícula pode ser observado na Figura 2.35 [78].

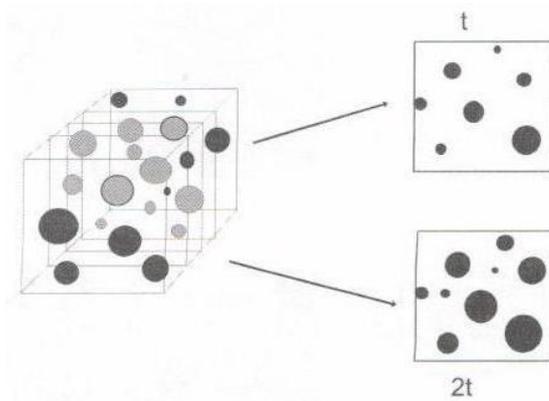


Figura 2.35 Efeito da espessura do filme na fração volumétrica aparente das partículas, observada em micrografias obtidas por MET [78]

Em filmes ultrafinos ($t < 70$ nm), os resultados de fração volumétrica e espectro de distribuição de partículas, em materiais contendo partículas muito maiores do que a espessura do filme tende a ser subestimada. Desta forma, a razão entre a espessura do filme e o diâmetro médio das partículas deve ser considerada na reconstrução do espectro real de tamanho de partículas. A Figura 2.36 ilustra esquematicamente uma amostra seccionada, contendo partículas parcialmente e totalmente embebidas no filme. Além do efeito da espessura do filme, outro problema que pode ocorrer em polímeros tenacificados com borracha consiste no fenômeno da sobreposição de partículas na imagem. Este efeito é relevante quando a fração volumétrica das partículas torna-se elevada [78].

De qualquer maneira, um estudo quantitativo para correlacionar o espectro aparente de partículas em 2D com o espectro em 3D demanda um controle efetivo de espessura do filme durante a microtomia da amostra. A obtenção de espessura uniforme só pode ser alcançada após o completo domínio da técnica de ultramicrotomia, e depende do comportamento de deformação do material [78].

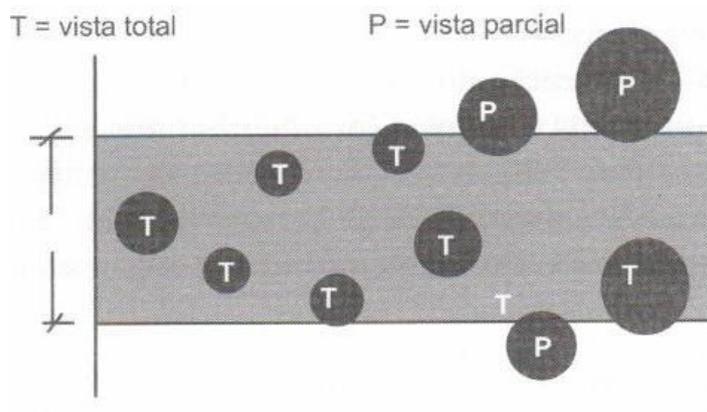


Figura 2.36 Efeito da microtomia do filme na redução da fração volumétrica aparente (seção transversal de um filme microtomado) [78]

Em casos reais, nos quais o espectro de distribuição de partículas é normalmente polidisperso, existem alguns métodos para a reconstrução do espectro real (3D) de partículas a partir do espectro aparente (2D), utilizando princípios estereológicos [78].

A esterologia é um método que utiliza amostras sistemáticas e randomizadas para fornecer um dado quantitativo. É uma importante e eficiente ferramenta para muitas aplicações de microscopia (para análise de seções de imagens) destinado à determinação de parâmetros tridimensionais de uma estrutura a partir de estudos bidimensionais. Utiliza a geometria probabilística e um pouco de matemática para estimativas. Sobre as imagens bidimensionais sobrepõe-se sistemas para aquisição de dados. Normalmente um sistema tem área, número e pontos, comprimento de linha que são usados em fórmulas para calcular diversos parâmetros, como por exemplo, densidade de volume (V_v , %), comprimento (L_v , mm/mm^3) e de superfície (S_v , mm^2/mm^3) e densidade de número (N_v , $1/\text{mm}^3$) usando cálculos indiretos. Por meio desta metodologia obtém-se um número estimado do objeto estudado, sem subestimar ou sobreestimar o resultado o que poderia ocorrer em contagens utilizando métodos convencionais [81].

Nestes métodos, o espectro aparente $f(r)$ é correlacionado com o espectro real $F(R)$ por meio da Equação de Volterra, considerando inúmeras fatias com diferentes espessuras, conforme apresentado na Equação 2.15 [78].

$$f(r) = \frac{t}{(t + 2\bar{R})} F(R) + \frac{2r}{(t + 2\bar{R})} \int_r^{R_{\max}} \frac{F(R)dR}{\sqrt{R^2 + r^2}} \quad (2.15)$$

A solução da equação de Volterra exige a utilização de métodos numéricos que possibilitem a transformação de histogramas em espectros reais de partículas. Alguns métodos propostos para determinação do espectro $F(R)$ utilizam diferenças finitas ou máxima probabilidade. Apesar de existirem ainda muitas limitações deste tipo de modelamento, este tem sido apresentado como uma das poucas formas indiretas para a determinação do espectro real de partículas a partir de dados obtidos em duas dimensões [77].

Pötschke e colaboradores [82], Basu e colaboradores [83, 84] utilizaram os conceitos de esterologia para avaliar a dispersão de nanotubo de carbono e nanoargila, respectivamente, por meio das medidas de comprimento médio, espessura, distância interpartícula e razão de aspecto.

A análise de partícula de nanocompósitos poliméricos não é uma tarefa trivial devido ao baixo contraste das micrografias obtidas por microscopia eletrônica. *Softwares* de análise de partículas requerem uma imagem com elevado contraste entre matriz e as partículas para desempenhar uma análise precisa. Em micrografias obtidas por MET de nanocompósitos a matriz possui muitas sombras de cinza que corresponde a leves variações na espessura. Estas regiões sombreadas muitas vezes têm o mesmo tom de cinza de algumas partículas de nanoargilas, o que torna difícil o programa distinguir entre a espessura da área e a partícula [85].

A maioria dos estudos de quantificação de dispersão encontrados na literatura avaliou a dispersão de nanosilicatos e nanotubos de carbono, porém poucas literaturas foram encontradas referentes a outros tipos de nanocargas. Basicamente, os estudos se baseiam em técnicas quantitativas aplicadas as imagens de microscopia eletrônica por diferentes técnicas de processamento de imagens, as quais podem ser classificadas conforme os seguintes métodos [86,87]:

1. Medida do tamanho da partícula. Neste método, Nam e colaboradores [88], mediram o comprimento da partícula de argila

(L_{argila}), a espessura da pilha (d_{argila}) e a correlação comprimento (ζ_{argila}) entre estas pilhas. Estes parâmetros foram então utilizados para estimar o número médio de camadas individuais na argila agrupada. Em estudo mais recente, Vermogen e colaboradores [89] e Fornes e colaboradores [90] usaram este método para estudar o comportamento de esfoliação da argila, com um parâmetro adicional, razão de aspecto (RA), da pilha. Quanto maior o valor de RA, menor o número de camadas de plaquetas dentro da pilha e maior o grau de dispersão. Certamente, uma única plaqueta de argila tem a mais elevada RA. Os autores classificaram as pilhas de argilas em seis grupos com diferentes números de plaquetas envolvidas, isto é, aglomerado de micro-tamanho, tactóide de médio-tamanho, tactóide 5-10 folhas, tactóides 3-5 folhas, tactóides 2-3 folhas e folha individual exfoliada. Cada grupo foi caracterizado pelos parâmetros acima e comparado para três diferentes amostras.

2. Medida da densidade de partícula. O princípio deste método desenvolvido por Dennis e colaboradores [91] e Fornes e colaboradores [92] é medir a densidade da partícula da argila, isto é, o número de partículas agregadas em certa área, para comparar o grau de dispersão de diferentes amostras. Uma pilha inteira é contada como uma única partícula de argila. Portanto, uma maior densidade indica um maior grau de exfoliação da argila, e assim um maior grau de dispersão.
3. Medida da distância linear de intercepto. Eckel e colaboradores [93] colocaram um arranjo de linhas paralelas sobre a micrografia obtida por MET e então dividiram o comprimento total das linhas pelo número de vezes que a linha cruza com as partículas de argila para obter a distância linear de intercepto, isto é, o espaçamento médio das partículas da argila ao longo das linhas. Como uma pilha de folhas é contada como um todo, menor a distância linear de

intecepto indica maior número de partículas ao longo da linha e então uma melhor dispersão.

4. Medida do espaçamento de caminho livre. Luo e Koo [94] também colocaram uma grade de linhas sobre a micrografia obtida por MET e mediram a distância de caminho livre entre folhas simples de argila. Eles definiram uma probabilidade de distribuição de distância de caminho livre na faixa de 0,9 a 1,1 μ ($D_{0,1}$), onde μ é o espaçamento médio. Foi encontrado em compósitos exfoliados $D_{0,1}$ acima de 8%, enquanto que em compósitos intercalados foi entre 4% e 8%. A morfologia com parâmetro de dispersão abaixo de 4% foi sugerido ser classificado como estrutura imiscível.
5. Medida de pixel claro-escuro. Navarchian e colaboradores [86] propuseram um método mais simples, onde um pacote de software é preparado para processar imagens de micrografias obtidas por MET, onde os pixels pretos e brancos são contados na imagem e o nível de grau de exfoliação das camadas do silicato pôde ser avaliado. A principal vantagem deste método é a simplicidade, onde a porcentagem de fases exfoliadas, intercaladas e imiscíveis é determinada individualmente em uma imagem microscópica, não importa qual o teor de argila na amostra e ainda mais para um número grande de camadas em pilhas.

Neste projeto de doutorado, foi utilizado o método proposto por Navarchian e colaboradores [86] de medida do contraste claro-escuro para a avaliação do tamanho e da dispersão da fase PVMS no PP com auxílio do software Image Pro Plus versão 4.5 da MediaCybernetics das imagens obtidas por MEV.

Outra técnica que permite a análise da estrutura dos materiais é a microscopia de varredura por sonda mecânica (SPM), onde se pode destacar a microscopia de força atômica (AFM) [95].

Esta técnica está sendo aplicada cada vez mais na área de polímeros, com desenvolvimento de *softwares* específicos para este segmento o quais combinam ferramentas de análise térmica e mecânica com a capacidade de imageamento analítico do SPM. Os microscópios de varredura por sonda são instrumentos usados para estudar propriedades de superfície dos materiais do nível atômico ao micrométrico. Estes microscópios possuem vários modos de operação que permitem investigar características topográficas de materiais em imagens tridimensionais e mapear as propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas, ópticas, adesivas e térmicas [96].

Na área de blendas poliméricas um dos modos de operação que pode ser utilizado é a microscopia de detecção de fase (PDM), a qual também pode ser denominada de imagem de fase. É uma técnica que pode ser usada para traçar variações em propriedades de superfície, tais como, elasticidade, adesão e fricção. A detecção da fase se refere ao monitoramento do atraso de fase entre o sinal que leva o *cantilever* (viga onde a sonda é suportada) a oscilar e o sinal de produção de oscilação do *cantilever* (Figura 2.37). Mudanças no atraso de fase refletem variações nas propriedades mecânicas da superfície da amostra [96].

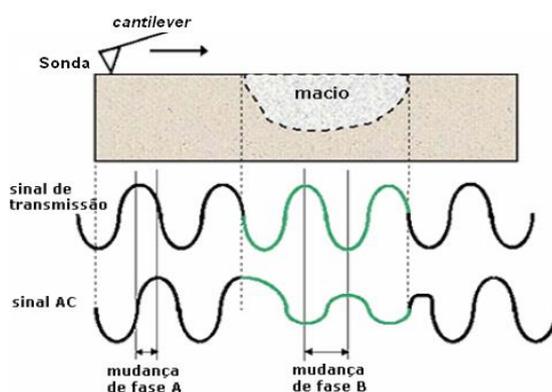


Figura 2.37 O atraso de fase varia em resposta às propriedades mecânicas da superfície da amostra [97]

Zentel e colaboradores [98] estudaram a funcionalização do SBR com poli (N-Isopropilacrilamida) (PNIPAM) por reação tiolene e seus resultados nas propriedades mecânicas e de umectação com relação à temperatura. Os

domínios de PNIPAM na matriz SBR foram visualizados por AFM no modo de contato intermitente (*Tapping Mode*) usando a detecção de fase conforme apresentados na Figura 2.38.

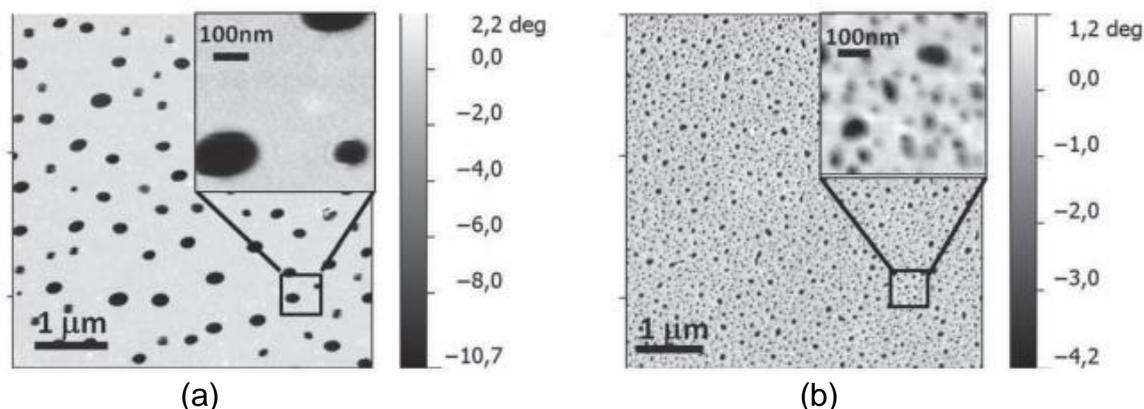


Figura 2.38 Imagem de fase por AFM (a) blenda SBR com PNIPAM (b) SBR funcionalizado com PNIPAM [98]

Observa-se que os agregados escuros da fase rígida de PNIPAM estão irregularmente dispersos na matriz apolar do SBR (fase macia) claramente detectado pela AFM (Figura 2.38a). O mesmo é observado na Figura 2.38b, porém com domínios menores devido ao efeito da presença do compatibilizante.

2.9 Termodinâmica e aspectos cinéticos da presença de nanopartículas em blendas poliméricas

Com relação à nanocompósitos de blendas poliméricas, os principais temas relacionam-se principalmente as duas funções importantes que as nanopartículas podem desempenhar em uma blenda. A primeira é a melhoria de várias propriedades, tais como, mecânica, barreira, térmica, retardância a chama e propriedades elétricas. A segunda é a modificação da miscibilidade / compatibilidade e morfologia das blendas poliméricas [99].

O desempenho das propriedades mecânicas de blendas poliméricas imiscíveis depende da morfologia e das propriedades interfaciais. Desta forma,

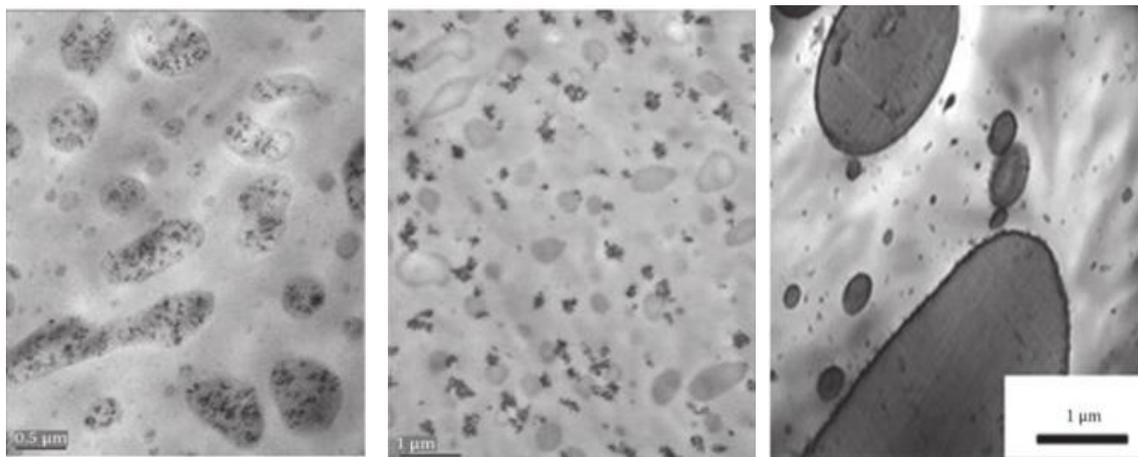
os principais objetivos da adição de nanopartículas em blendas imiscíveis é como a morfologia das blendas é afetada pelas nanopartículas e se as mesmas podem desempenhar o papel de compatibilizante. O mecanismo da ação de nanopartículas para modificar a morfologia, as propriedades interfaciais e o desempenho de misturas de polímeros imiscíveis depende de sua localização, suas interações com os componentes poliméricos e a maneira que estas nanopartículas dispersam dentro da blenda polimérica. O desafio da formulação de blendas com nanopartículas é o controle da morfologia da blenda, que é não somente a forma e tamanho dos domínios da fase dispersa e suas interações interfaciais com a matriz, mas também o estado de dispersão e de distribuição das nanopartículas [99].

A localização das nanopartículas nas blendas poliméricas está relacionada com o balanço das interações entre a superfície das partículas e os componentes da blenda. Como consequência, na grande maioria dos sistemas, as nanopartículas se distribuem desigualmente entre as duas fases. A distribuição desigual das nanopartículas depende do balanço das energias interfaciais e pode ser previsto pelo cálculo do parâmetro de molhabilidade (ω_{12}) de acordo com a Equação de Young [99, 100].

$$\omega_{12} = \frac{\gamma_{s-2} - \gamma_{s-1}}{\gamma_{12}} \quad (2.16)$$

Onde γ_{s-i} é a tensão interfacial entre a partícula e o polímero e γ_{12} é a tensão interfacial entre os dois polímeros. Esta equação representa a habilidade da partícula ser molhada pelos polímeros 1 e 2. Três casos são possíveis: quando $\omega_{12} > 1$ as nanopartículas estão presentes somente no polímero 1; para valores de $\omega_{12} < -1$ as nanopartículas estão presentes somente no polímero 2 e para outros valores de ω_{12} ($-1 < \omega_{12} < 1$) as nanopartículas estão concentradas na interface entre os dois polímeros. A terceira situação corresponde a $|\gamma_{s-2} - \gamma_{s-1}| < \gamma_{12}$ o que é mais comum de ocorrer em blendas poliméricas com elevado grau de incompatibilidade ou quando as diferenças nas interações polímero/nanopartícula são pequenas

[99]. A microestrutura resultante pode ser caracterizada como (a) *encapsulada* se as nanopartículas estão envolvidas dentro da fase dispersa; (b) *segregada* se as nanopartículas e a fase dispersa estão dispersas na matriz e (c) *núcleo-casca (core-shell)* quando as nanopartículas permanecem na interface e, por conseqüências, formam uma “casca” circundando a fase dispersa. Estas microestruturas podem ser observadas na Figura 2.39 [100]. O mecanismo por meio do qual as partículas sólidas contribuem para a estabilização ainda são investigados, mas parece haver um consenso nas literaturas que partículas na interface previnem a coalescência por atuarem como barreira física, porém em polímeros uma organização particular das nanopartículas poderia ser preferível, dependendo das propriedades almejadas. Por exemplo, para alcançar melhorias de resistência mecânica, módulo e tenacidade, nanopartículas bem dispersas devem estar localizadas preferencialmente dentro da matriz [99].



(a) (b) (c)
Figura 2.39 Micrografias por MET mostrando as morfologias (a) encapsulada (b) segregada (c) núcleo-casca [100]

De modo geral, deve-se enfatizar que a localização das nanopartículas é determinada apenas pela termodinâmica de molhabilidade, desde que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. Isto implica que as condições de processamento têm que ser cuidadosamente consideradas e os efeitos cinéticos são fortemente influenciados pela sequência de adição dos componentes da blenda, pelo tempo de mistura, pela evolução da viscosidade

das fases e pela competição entre a adsorção e a desadsorção de dois polímeros [99, 100].

2.9.1 Efeitos cinéticos na morfologia de blendas poliméricas nanocarregadas

Os efeitos cinéticos estão relacionados com a taxa do processo de mistura. Quando dois polímeros são misturados com carga o equilíbrio da morfologia final (tamanho e forma das fases), o estado de dispersão da carga e a sua distribuição dentro da blenda não são imediatamente alcançados devido à alta viscosidade. Vários fatores podem influenciar a taxa de estabelecimento de tal equilíbrio.

2.9.1.1 Processo de mistura

A ordem de adição dos componentes é um fator importante e pode ter um efeito forte na cinética e na intensidade da mistura porque tem influência direta no meio em que a carga estará em contato durante o processo de incorporação. O procedimento mais simples e o mais reportado pelas literaturas é adicionar todos os componentes juntos no misturador. Esses componentes são misturados numa temperatura alta o suficiente para assegurar que os polímeros serão convertidos em fluidos viscosos. O processo é complexo, envolvendo a mistura de sólidos com fluídos viscosos e a evolução simultânea da morfologia da blenda polimérica com a dispersão e migração das partículas dentro do material fundido. Neste caso, se um polímero funde em temperatura significativamente menor que o outro (fundi primeiro), as partículas sólidas tendem a se incorporar preferencialmente neste polímero, mesmo este polímero não apresentando melhor afinidade. Desde que a distribuição inicial obtida não seja correspondente ao equilíbrio termodinâmico, diferentes cenários são possíveis onde a carga terá ou não terá a oportunidade de migrar

para a fase de maior afinidade ou para a interface. Uma segunda alternativa consiste em fundir os dois polímeros e depois adicionar a carga de modo que as partículas não entrem em contato com um meio sólido. A terceira alternativa é a possibilidade de incorporar a carga no primeiro polímero e então introduzir o segundo polímero. Dependendo das sequências de adição dos componentes a carga pode ser transferida de uma fase para a outra para chegar a sua distribuição de equilíbrio e isso envolve o deslocamento da partícula dentro da blenda. A maneira mais fácil para visualizar a existência do movimento de partículas dentro de uma blenda é incorporar as partículas sólidas no polímero com a menor afinidade e em seguida, adicionar o polímero de maior afinidade [99].

De modo geral, a abordagem descrita consiste de partículas que se movimentam para a interface pela transferência de uma fase para outra preferencialmente, interagindo e aproveitando do estado temporário onde elas bloqueiam e se acumulam na interface (controle cinético). Por outro lado, se a afinidade de superfície das partículas é equilibrada com os dois polímeros pela modificação química da superfície da carga, eles estarão termodinamicamente estabilizados na superfície, independentemente do tempo de mistura (controle termodinâmico) [99].

2.9.1.2 Viscosidade

Num meio viscoso como polímeros fundidos onde o fluxo é laminar, os efeitos cinéticos são diretamente relacionados com a viscosidade cisalhante das fases, no entanto esta influência na localização das partículas é raramente estudada. Gubbels e colaboradores [101] propuseram que a transferência de carga de uma fase para outra é muito lenta quando as partículas estão originalmente confinadas na fase de maior viscosidade, mas em seu sistema a diferença no comportamento também pode ser atribuída a alguma diferença nas interações termodinâmicas, por isso é difícil concluir. Persson e Bertilsson [102] estudaram a blenda de PE/PIB com diferentes viscosidades carregado

com fios (whiskers) de borato de alumínio em uma complexa sequência de mistura. A primeira observação foi que os fios de borato de alumínio acumularam na fase de maior viscosidade, porque a blenda se organizou de modo a minimizar a energia dissipativa durante o processo de mistura. Estes autores também comparam a blenda PE/PIB com a PA/SAN e observaram que todos os fios de borato de alumínio ficaram na fase PA, embora fosse a menos viscosa. Este resultado foi contraditório com relação as suas conclusões sobre o efeito da viscosidade. Eles hipotetizaram que os efeitos de distribuição viscosa são fracos e dominam somente quando a diferença de interações entre polímero A/carga e polímero B/carga é pequena. Por outro lado, quando um dos polímeros interage muito mais favorável do que o outro com a carga (PA na blenda PA/SAN) as interações termodinâmicas vão dominar o efeito da viscosidade. Este estudo ilustra a dificuldade encontrada quando se dissocia os efeitos de molhabilidade termodinâmica dos efeitos cinéticos. Elias e colaboradores [103] estudaram dois tipos de sílicas com diferentes hidrofobicidades na blenda PP/EVA. O parâmetro de molhabilidade previu que a sílica hidrofóbica deveria estar localizada na interface enquanto que a hidrofílica deveria estar distribuída no EVA. No estudo foi comprovado que as partículas de sílica se distribuíram na fase EVA independentemente da viscosidade do EVA. Por outro lado, a sílica hidrofóbica atingiu completamente a interface apenas no caso da baixa viscosidade do EVA. É necessário considerar que os três componentes foram adicionados ao mesmo tempo na extrusora e que o EVA funde antes do PP sendo que a sílica foi provavelmente incorporada no EVA no início do estágio do processo de mistura. Mesmo assim, partículas hidrofílicas simplesmente permanecem em sua fase preferida. Além disso, partículas hidrofóbicas tem que mover por dentro dos domínios de EVA em direção a sua superfície para atingir a posição de equilíbrio e essa migração torna-se mais fácil quando os domínios de EVA são menos viscosos. Além disso, não se deve esquecer que o estado de aglomeração da carga é um parâmetro adicional (e evolutivo) que também deve ser considerado e quantificado, uma vez que pode alterar drasticamente a viscosidade das fases e a mobilidade da interface da blenda.

2.9.1.3 Mecanismo de migração das nanopartículas

Observações experimentais evidenciaram a migração das partículas nas blendas poliméricas, mas o processo fundamental pelo qual esta migração ocorre não é discutido. Elias e colaboradores [103] listaram e discutiram, pelo menos, qualitativamente estes mecanismos. A distribuição desigual das partículas e a migração delas de uma fase para outra implica, primeiro, que a partícula devem se aproximar da interface. Estes mecanismos podem envolver:

- **Movimento Browniano das partículas (auto-difusão das partículas).** Assumindo que o tamanho característico dos agregados de partículas que difundem é em torno de 100 nm, o tempo (t_D) para a partícula difundir numa distância igual ao seu raio é de 7500 s para $\eta = 2,5 \cdot 10^3$ Pa.s (viscosidade do PP) e $T = 200^\circ\text{C}$. Este cálculo aproximado mostra que a ordem de grandeza do tempo de movimento é muito grande e, conseqüentemente, não é compatível com o tempo de mistura, que é igual a alguns minutos. A elevada viscosidade do polímero fundido impede o movimento da partícula pelo movimento Browniano. Desta forma, a movimentação das partículas não pode ocorrer sob condições estáticas em polímeros fundidos.
- **Movimento das partículas induzido pelo cisalhamento.** As partículas inorgânicas e os domínios da fase dispersa são movidos dentro da matriz e várias colisões entre as partículas e os domínios ocorrem. Estas colisões podem ou não acabar com a incorporação de uma partícula que esta dispersa nos domínios. No entanto, deve ser observado que as partículas sólidas são muito pequenas e rígidas e que sua transferência de um meio para o outro é facilitada comparada a uma partícula grande colidindo com uma gota. Uma segunda situação existe onde a partícula é envolvida nos domínios e tende a se mover em direção a matriz. Este fato é pouco

discutido na literatura. A migração da partícula da matriz para a fase dispersa é mais facilmente intuída, mas existe evidência que este não é o único tipo de migração possível.

- **Partículas aprisionadas na região entre as gotas durante a colisão entre duas gotas do polímero disperso.** Neste caso, a coalescência das gotas da fase dispersa desempenha um papel na transferência da partícula sólida de uma fase para outra. É difícil saber se o mecanismo é significativo ou não uma vez que não há literaturas sobre este fenômeno. A eficiência deve depender muito do tamanho e da deformabilidade das gotas. Gotas altamente deformáveis são provavelmente capazes de aprisionar mais facilmente as partículas sólidas na interface.

Estes três mecanismos estão relacionados com o movimento da partícula dentro de um meio fundido e heterogêneo. Efeitos de superfícies devem ser considerados. Quando uma partícula é transferida de uma fase para outra ela deve atravessar a interface, o que implica que as macromoléculas adsorvidas na superfície da carga deve desadsorver progressivamente para serem substituídas pelo outro polímero (pelo de maior afinidade). Se a barreira de energia para a desadsorção é muito alta, este processo pode não ser imediato, de forma que as partículas residirão na interface por certo período de tempo. Embora este assunto não seja discutido na literatura, pode-se imaginar que durante o processo de mistura, elevadas forças de cisalhamento são capazes de alterar o equilíbrio de adsorção / desadsorção pela extração das partículas da interface [99].

2.9.1.4 Efeito compatibilizante de nanopartículas em blendas poliméricas

Espera-se que uma compatibilização eficiente reduza o tamanho característico dos domínios da fase dispersa, estabilize a morfologia durante o

processamento ou a permanência por um tempo em temperatura elevada e melhora as propriedades mecânicas [99]. Para que uma nanopartícula atue como compatibilizante é necessário atender algumas condições, uma delas é com relação ao seu tamanho, onde o raio da nanopartícula (R_p) deve ser da mesma ordem de magnitude do raio de giro (R_g) do polímero [8]. Partículas muito pequenas ($R_p < R_g$) atuam como compatibilizante. Se R_p é similar a R_g (tipicamente 15 nm) as partículas começam a influenciar a entropia configuracional da cadeia. Quando o raio da partícula é aumentado, o papel da tensão de superfície entrópica torna-se mais forte e finalmente quando R_p é muito maior que R_g a fase rica em partículas se segregaria do polímero até concentrações de partículas muito baixas independente da composição do polímero [8].

2.9.2 Mecanismos de compatibilização

Ray e colaboradores [104, 105] resumiram bem as questões que surgem quando se tenta identificar os mecanismos envolvidos no refinamento da morfologia pelas nanopartículas. Na verdade, vários fenômenos podem permitir as mudanças na morfologia: (1) a redução da energia interfacial; (2) a inibição da coalescência pela presença de uma barreira sólida ao redor dos domínios do polímero disperso; (3) mudança das viscosidades das fases devido a uma distribuição desigual das nanopartículas; (4) a imobilização dos domínios da fase dispersa (ou da matriz) pela criação de uma rede física de partículas quando a concentração do sólido está acima do limite de percolação, e (5) a interação forte entre as cadeias de polímeros com as partículas sólidas induzindo ao impedimento estérico.

A discriminação e classificação destes potenciais mecanismos são muito difíceis devido à falta de modelos e trabalhos experimentais que tenham o objetivo de separar os parâmetros influentes (efeitos termodinâmicos, efeitos cinéticos, localização de partículas, transferência de partículas). Outra dificuldade está relacionada à evolução da viscosidade das fases: isto pode ser

mais complexo uma vez que está relacionado com a concentração local das partículas e o estado de aglomeração ou exfoliação (que pode ser dependente do tempo).

A redução da tensão interfacial devido à distribuição de carga na interface polímero / polímero é frequentemente citada como uma explicação potencial para a compatibilização. A interface entre dois polímeros pode ser vista como uma região interfacial complicada com interfaces nanopartícula / polímero 1, nanopartícula / polímero 2 e polímero 1 / polímero 2. A modificação da tensão interfacial afeta o equilíbrio entre a quebra e a coalescência em favor da quebra e deve permitir a obtenção de domínios menores. Além disso, a nanopartícula pode formar uma estrutura rígida em torno da gota do polímero disperso, modificando fortemente a habilidade de deformação.

O segundo mecanismo afirma que a localização definitiva ou temporária das nanopartículas na interface da blenda é um dos mecanismos necessários para assegurar a redução do tamanho da fase dispersa na blenda. Se a nanopartícula possui uma alta razão de aspecto (argilas, por exemplo) há a possibilidade de a mesma ser aprisionada na matriz entre a colisão de duas gotas e reduzir a coalescência. Por outro lado, com nanopartículas com baixa razão de aspecto, Liu e Kontopoulou [106], verificaram que a SiO_2 foi distribuída exclusivamente na fase maior PP/PP-g-AM da blenda PP/PP-g-AM/POE e somente uma leve melhoria da morfologia foi observada. Neste caso, um aumento da viscosidade da matriz pode ter causada a mudança na morfologia uma vez que a sílica não produz um bloqueio suficiente.

Quando restrições reológicas são encontradas a coalescência não é inibida. A elasticidade e a razão de viscosidades, que consideravelmente mudam com a localização preferencial da nanopartícula e a história de cisalhamento controlam a evolução da morfologia. A viscosidade da gota da fase dispersa pode aumentar até um ponto onde a quebra é inibida ou até mesmo suprimida se a concentração de nanopartículas formar uma rede rígida que a imobilize.

Um mecanismo de inibição de coalescência por impedimento estérico pode ser imaginado com cargas desde que as macromoléculas estejam

fortemente adsorvidas à superfície das mesmas. A Figura 2.40 ilustra como a interface entre dois polímeros pode ser estabilizada por camadas de argila dependendo da resistência da interação.

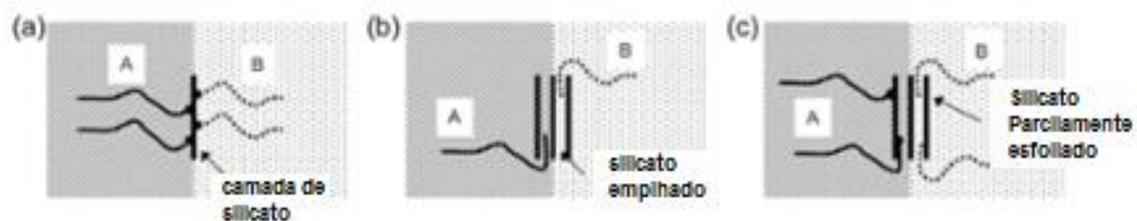


Figura 2.40 Representação esquemática do mecanismo de compatibilização do silicato em camadas (a) Polímeros A e B têm interação forte com o silicato (b) Nem o Polímero A e nem o Polímero B tem interação forte com o silicato (c) Polímero A tem interação forte com silicato mas o Polímero B não [99]

2.10 Análise crítica da revisão bibliográfica e expectativa do trabalho

A partir da revisão bibliográfica realizada pôde-se verificar que poucas publicações foram encontradas na literatura para os compósitos ternários PP/Poli(siloxano)/Nano-SiO₂ e PP/Poli(siloxano)/HNT.

Dentre as bibliografias disponíveis avaliadas percebeu-se, de modo geral, que a morfologia final da blenda e, conseqüentemente suas propriedades mecânicas, foram comandadas pela seqüência de mistura utilizada na preparação das mesmas. Neste trabalho, pretendeu-se repetir a melhor seqüência de mistura proposta por Gupta e colaboradores [11] para os compósitos ternários PP/PVMS/Nano-SiO₂ e PP/PVMS/HNT e foi avaliada uma rota de mistura (PDMS + nanopartícula adicionada posteriormente no PP), a qual não foi estudada.

Pelas características reológicas da matriz e da fase dispersa, esperava-se observar uma morfologia de fases separadas com os domínios de PVMS dispersos na matriz de PP. Além disso, deveriam ser encontrados, devido à elevada viscosidade e elasticidade do PVMS, domínios mais

arredondados, com ampla faixa de distribuição de tamanhos da fase PVMS e grosseiramente dispersos na matriz conforme esquematizado na Figura 2.41. Esperou-se também obter uma melhoria das propriedades mecânicas, principalmente da resistência ao impacto, da blenda PP/PVMS em relação ao PP puro, mesmo sem ação de compatibilizantes devido à natureza dúctil da matriz de PP.

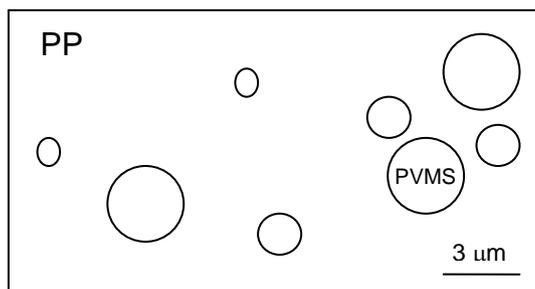


Figura 2.41 Representação esquemática da previsão da morfologia da blenda PP/PVMS sem compatibilização

Com relação a esta proposta de trabalho, era esperado que as nanopartículas atuassem como agentes compatibilizantes para a blenda aumentando a resistência ao impacto (tenacificando) em relação à blenda PP/PVMS não compatibilizada, para isto uma boa dispersão e distribuição da fase PVMS na matriz e a localização das nanopartículas na interface entre as fases seria imprescindível. Pelas referências bibliográficas, a HNT poderia atuar na prevenção da coalescência da fase dispersa, por meio de uma barreira física, devido à sua característica de alta razão de aspecto enquanto a sílica atuaria da mesma forma, porém alterando a viscosidade do meio retardando a coalescência da fase dispersa do PVMS. Esperou-se uma maior afinidade da nano-sílica com o PP devido a sua característica hidrofóbica e uma menor afinidade PP/HNT, por esta carga ser menos hidrofóbica. Se a interação entre nanopartículas/PVMS for muito grande e as mesmas se localizarem na fase de PVMS elas poderiam aumentar a rigidez desta fase dificultando a sua cavitação e conseqüentemente a sua ação tenacificante, prejudicando a obtenção de valores superiores de resistência ao impacto. A estrutura morfológica final esperada com a adição das nanopartículas está

representada na Figura 2.42, onde a fase dispersa do PDMS apresenta domínios com tamanhos menores, em torno de $0,3 \mu\text{m}$ (valor médio teórico para se atingir a tenacificação da blenda), mais uniformes com distribuição de tamanho mais estreita.

O principal desafio deste trabalho foi definir as condições de processamento em dupla rosca para que a microestrutura proposta na Figura 2.40 pudesse ser obtida e que a mesma não fosse mantida estável durante o processo de moldagem por injeção para a obtenção dos corpos-de-prova para a realização dos ensaios mecânicos.

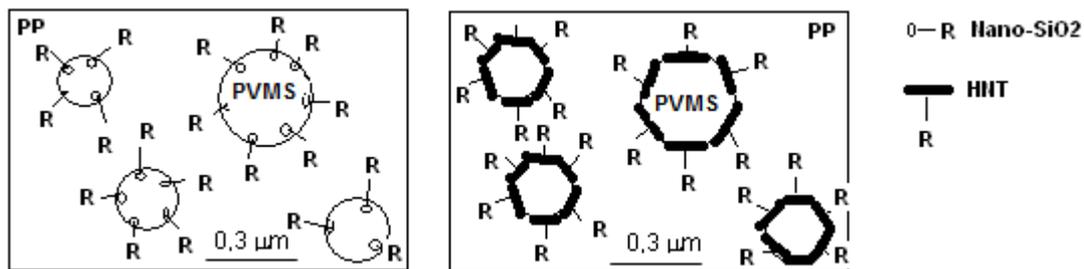


Figura 2.42 Representação esquemática da morfologia esperada para a blenda PP/PVMS com as nanopartículas atuando como agentes de compatibilização

A originalidade deste trabalho foi o estudo de uma nova rota de preparação do sistema PP/PVMS/Nano-SiO₂ com uso de nano-SiO₂ hidrofóbica e suas propriedades dinâmico-mecânicas e reológicas, não relatadas até o momento nas bibliografias estudadas e também a repetição deste estudo para o compósito ternário PP/PVMS/HNT nunca avaliado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polipropileno (PP)

Polipropileno (resina de especificação PP H 201 da Braskem) foi utilizado como matriz polimérica. É um PP homopolímero monomodal indicado para uso em peças de elevada rigidez e conforme informações do fabricante, esta resina é aditivada com antioxidante e antiácido (desativador de catalisador), possui densidade de $0,905 \text{ g/cm}^3$, índice de fluidez de 20 g/10min e resistência ao impacto Izod a 23°C em torno de 20 J/m, sendo este um dos menores valores de resistência ao impacto dentre os tipo de PP disponíveis no *portfólio* de resinas da Braskem [107].

3.1.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)

Poli(vinil siloxano) (elastômero de especificação Elastosil R 401/40 da Wacker Silicones, fornecida pela STC Silicones) foi utilizada como modificador de impacto. É uma borracha de silicone, fornecida na forma de um bloco de borracha, com grupos vinílicos que possui boas propriedades mecânicas e flexibilidade indicada para a fabricação de peças moldadas e extrudadas e, conforme informações do fabricante, esta borracha possui densidade de $1,12 \text{ g/cm}^3$ [108].

3.1.3 Sílica (SiO_2)

Sílica hidrofóbica pirogênica (especificação Aerosil R805 fornecida pela Evonik) foi utilizada como nanocarga. Segundo o fabricante, a sílica possui área superficial de 125 a $175 \text{ m}^2/\text{g}$ e densidade real de $2,2 \text{ g/cm}^3$. Com

diâmetro de partícula ≤ 12 nm [109]. O tratamento desta carga é à base de octil-silano.

3.1.4 Haloisita (HNT)

Nanotubos de haloisita (especificação # 685445 da Sigma Aldrich), sem tratamento orgânico foi utilizada como nanocarga. Segundo o fabricante, a haloisita possui área superficial de $64,66 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro interno médio de 15 nm, diâmetro externo médio de 50 nm e comprimento médio de $2 \text{ }\mu\text{m}$. Sua capacidade de troca de cátion (CTC) é de $8 \text{ meq}/100\text{g}$, apresentando uma densidade de $2,53 \text{ g}/\text{cm}^3$ [110].

3.1.5 Compatibilizante

Copolímero etileno anidrido maleico (especificação AC-573A da Honeywell) foi utilizado como agente compatibilizante. Segundo o fabricante, este copolímero possui densidade de $0,93 \text{ g}/\text{cm}^3$, temperatura de fusão a 106°C e teor de anidrido maleico em torno de 0,2% em massa [111].

3.2 Métodos

A metodologia estabelecida para este projeto foi dividida em quatro etapas: (1) Caracterização dos materiais utilizados; (2) Avaliação da processabilidade e definição das formulações; (3) Obtenção das formulações definidas em extrusora dupla rosca e (4) Injeção dos corpos-de-prova e caracterização final. O fluxograma apresentado na Figura 3.1 descreve esquematicamente a linha de trabalho seguida.

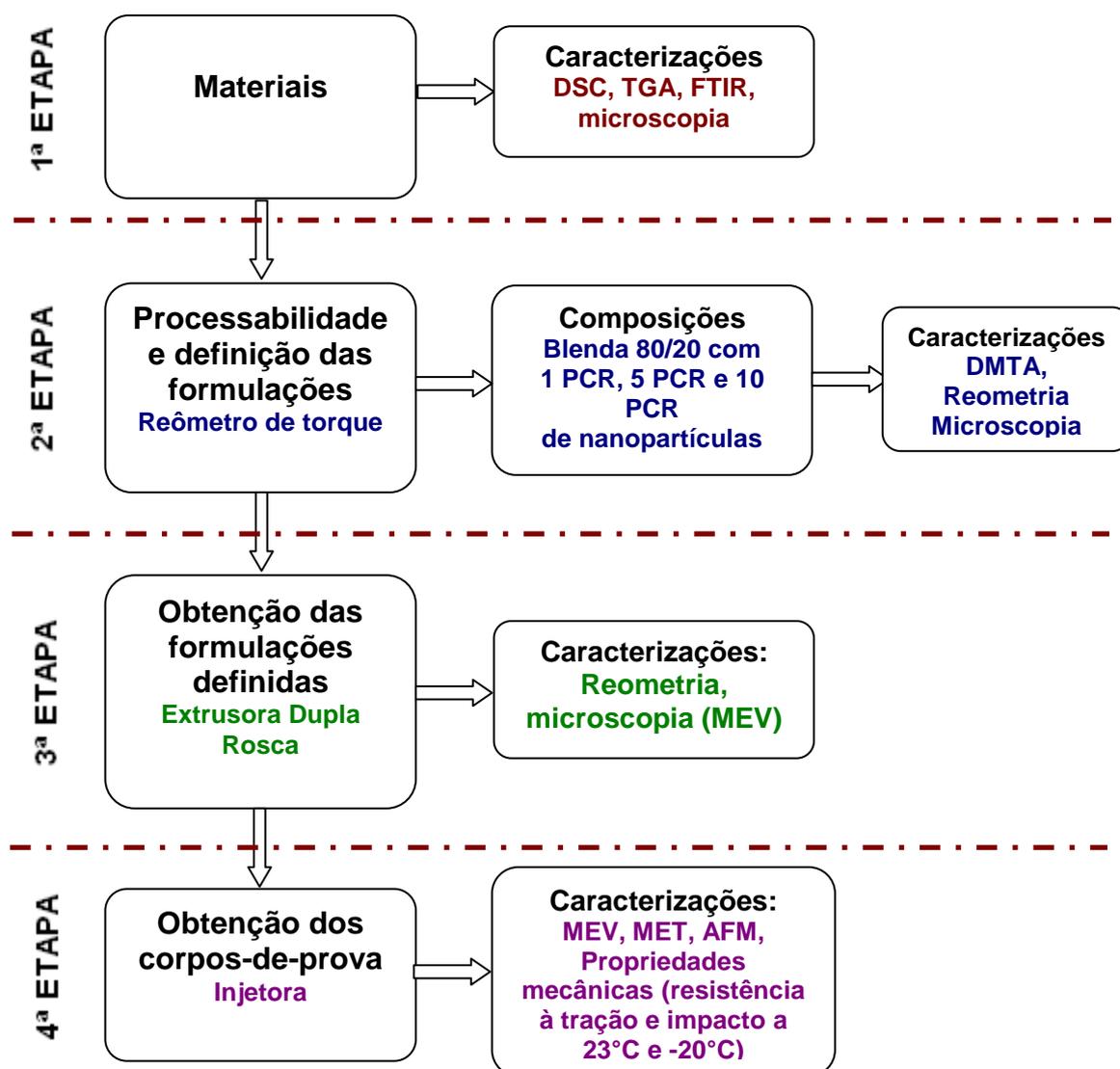


Figura 3.1 Fluxograma das atividades da linha de pesquisa

3.2.1 Caracterização dos materiais utilizados

3.2.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As transições térmicas da resina de PP e do PVMS foram analisadas por meio do ensaio de DSC (ASTM D 3418/12), realizado em equipamento Mettler Toledo, modelo DSC822^e, utilizando o nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 mL/min. As taxas de aquecimento e resfriamento foram mantidas constantes em 10°C/min. O procedimento adotado para a obtenção dos termogramas foi: aquecimento a partir de -100°C até 200°C e permanência de 10 minutos nesta temperatura para eliminar toda a história térmica e de cisalhamento de processamentos anteriores; somente depois o polímero foi resfriado até -100°C, e logo em seguida, aquecido novamente até 200°C.

3.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do PVMS e das nanopartículas de SiO₂ e HNT foram avaliadas por meio do ensaio de TGA, realizada em equipamento da TA Instruments, model Q500 a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e suporte de alumina, na faixa de temperatura de 23°C a 800°C em atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 mL/min.

3.2.1.3 Espectrofotometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O PVMS foi caracterizado por FTIR com a finalidade de conhecer a sua estrutura química. O espectro foi obtido em equipamento Nexus 4700 FTIR da Thermo Nicolet com 32 repetições e leitura na faixa de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ e

resolução igual a 4 cm^{-1} . A amostra foi depositada em cristal de Brometo de Potássio (KBr).

3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As nanopartículas de HNT e SiO_2 foram avaliadas por meio do MEV utilizando um microscópio Phillips, modelo XL-30 FEG, operado a 25kV. As amostras foram fixadas em um porta-amostra com fita de carbono condutora e recoberta com ouro. Posteriormente, a amostra foi analisada por meio do software Image-Pro Plus, versão 4.5 da MediaCybernetics, obtendo-se os valores médios de razão de aspecto (L/D) e diâmetro da partícula, para a HNT e SiO_2 , respectivamente.

3.2.2 Avaliação da processabilidade e definição das formulações

Para a definição dos teores das nanopartículas, das condições de processamento e da sequência de mistura foram obtidas diversas amostras fixando a proporção da blenda PP/PVMS em 80/20 e variando o teor de nanopartículas. Avaliou-se o comportamento dinâmico-mecânico (DMTA), comportamento reológico e a morfologia dos compósitos obtidos.

O teor de borracha PVMS foi definido com base no trabalho de Gupta e colaboradores [11], por ser a blenda que apresentou os melhores resultados de propriedades mecânicas.

3.2.2.1 Reometria de torque

As blendas PP/PVMS com teores de nanopartículas de 1 PCR, 5 PCR e 10 PCR foram obtidas por meio de mistura no estado fundido, para isto utilizou-se um reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600p, com rotores

do tipo *roller* para a preparação das misturas do PP com as nanopartículas e os compósitos e do tipo *cam* para a preparação das misturas do PVMS com as nanopartículas, na temperatura de 220°C e rotação de 100 RPM. Foram utilizados os tempos de mistura (t_m) de 5 min, 10 min e 15 min e a seqüência de mistura sendo: **seqüência A** (preparação do PP + nanopartícula e posterior incorporação no PVMS) e **seqüência B** (preparação do PVMS + nanopartícula e posterior incorporação no PP). Foi medida a variação do torque em função da temperatura. As taxas de cisalhamento impostas durante o processamento variaram de $8,9 \text{ s}^{-1}$ a $131,4 \text{ s}^{-1}$ (rotor tipo *roller*) e de $12,4 \text{ s}^{-1}$ a $179,4 \text{ s}^{-1}$ (rotor tipo *cam*). Os valores máximo e mínimo de taxa de cisalhamento dentro da câmara do reômetro de torque podem ser determinados por meio das equações:

$$\text{Taxa de cisalhamento máxima} = V1 / Y1 = (2 * \pi * r1 * N) / Y1 \quad (3.1)$$

$$\text{Taxa de cisalhamento mínima} = V2 / Y2 = (2 * \pi * r2 * N) / Y1 \quad (3.2)$$

Onde V1 e V2 são as velocidades que o material será submetido entre as taxas máxima e mínima de cisalhamento e r1, r2, Y1 e Y2 são as dimensões indicadas na Figura 3.2. N é a velocidade imposta aos rotores durante o fluxo em RPM (revoluções por minuto), sendo que o rotor do lado esquerdo gira mais rápido que o da direita numa proporção de 3:2.

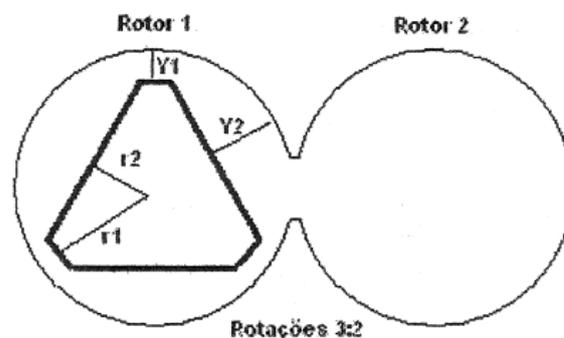


Figura 3.2 Desenho esquemático da câmara do reômetro de torque contendo rotor tipo *roller* indicando os parâmetros utilizados para o cálculo das taxas de cisalhamento [112]

O PP puro, o PVMS puro e as blendas PP/PVMS sem nanopartículas também foram processadas nas mesmas condições, para serem utilizadas como padrão comparativo.

3.2.2.2 Caracterização reológica

O PP puro, o PVMS puro as blendas PP/PVMS sem nanopartículas e as formulações com as nanopartículas foram caracterizadas reologicamente nos regimes permanente e dinâmico, buscando-se avaliar interações entre os componentes da blenda e as nanopartículas. Por meio do ensaio de viscosidade em regime permanente, também foi avaliado o grau de degradação da resina PP para os diversos tempos de mistura no reômetro.

A viscosidade em regime permanente de cisalhamento foi obtida em reômetro rotacional ARES, da Rheometric Scientific, de deformação controlada, em geometria de placas paralelas de 25 mm e distância entre placas de 1 mm, em ambiente inerte de nitrogênio na temperatura de 220°C. O tempo necessário para se atingir o regime permanente de cisalhamento foi previamente medido, para cada amostra analisada, a partir de ensaios de *stress overshoot*. A faixa de taxa de cisalhamento explorada foi de 0,01 s⁻¹ a 10 s⁻¹.

Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) foram avaliados em função da frequência angular de oscilação (ω , entre 0,01 e 100 rad/s) no mesmo reômetro de deformação controlada e mesmas condições experimentais descritas anteriormente. Todos os ensaios foram realizados aplicando-se uma amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear.

3.2.2.3 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)

O comportamento térmico dinâmico-mecânico das formulações foi analisado em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA Q800, em modo de flexão em um ponto (*single cantilever*) obtendo-se curvas de F' , F'' e $\tan\delta$ em função da temperatura, para a faixa entre -140°C a 100°C , a uma amplitude de deformação constante de $30\ \mu\text{m}$, frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estado da dispersão e distribuição da fase dispersa de PVMS na matriz de PP, bem como a localização das nanopartículas foi avaliado por meio do MEV, utilizando microscópio Phillips, modelo XL-30 FEG, operado a 25kV. A superfície das amostras foi fraturada criogenicamente e analisadas sem e com tratamento com tolueno por 48 h em temperatura ambiente para a remoção da fase PVMS. As amostras foram fixadas no porta-amostra e recobertas com ouro antes da execução das análises.

3.2.3 Obtenção e caracterização das blendas com nanopartículas

Após o estudo inicial sobre as melhores condições de mistura e processamento, bem como o teor das nanopartículas, fixou-se o teor de 1% em massa de nano- SiO_2 e 10% em massa de HNT para a obtenção das misturas em extrusora dupla rosca e posterior confecção dos corpos-de-prova injetados. Definiu-se também um processamento em duas etapas seguindo a **sequência A**, ou seja, mistura do PP com a nanopartícula e posterior adição do PVMS com o menor tempo possível de residência dentro da extrusora para evitar a degradação da resina de PP.

Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de análise térmica (DSC), reologia e morfologia (MEV). As condições de processamento e de ensaio estão descritas a seguir.

3.2.3.1 Obtenção das blendas com nanopartículas

Primeiramente, parte da resina de PP, fornecida na forma de grânulos, foi micronizada com o auxílio de moinho criogênico (modelo Mikro-Bantam, da Micron Powder Systems). Após a moagem a resina foi seca em estufa com circulação de ar a 70°C por 24 h. O uso de resina moída se faz necessário para assegurar o teor uniforme das nanopartículas na blenda.

O PP puro, PP com MAH, PP com SiO₂ e o PP com HNT, respectivamente, e na sequência as suas blendas com PVMS foram obtidos em extrusora de rosca dupla co-rotacional segmentada (Werner & Pfleiderer, modelo ZSK 30), com diâmetro de rosca 30 mm e comprimento de 1070 mm.

O perfil de rosca foi selecionado de modo a obter a melhor dispersão e distribuição tanto da fase PVMS quanto das nanopartículas na matriz de PP. Além disso, o tamanho da fase dispersa de PVMS deveria ser reduzido para valores em torno de 0,3 µm para que seu efeito de modificação nas propriedades mecânicas da blenda fosse potencializado. Para obter este resultado um grande número de blocos de malaxagem e turbina foram inseridos ao longo do perfil da rosca. Outro ponto considerado, no desenvolvimento deste perfil era assegurar que não ocorresse a degradação do PP durante o processo de extrusão. Após avaliar os perfis de rosca estudados por Beatrice [113], Bulhões [114], Babetto [115] foi definido a utilização do perfil de rosca apresentado na Figura 3.3.

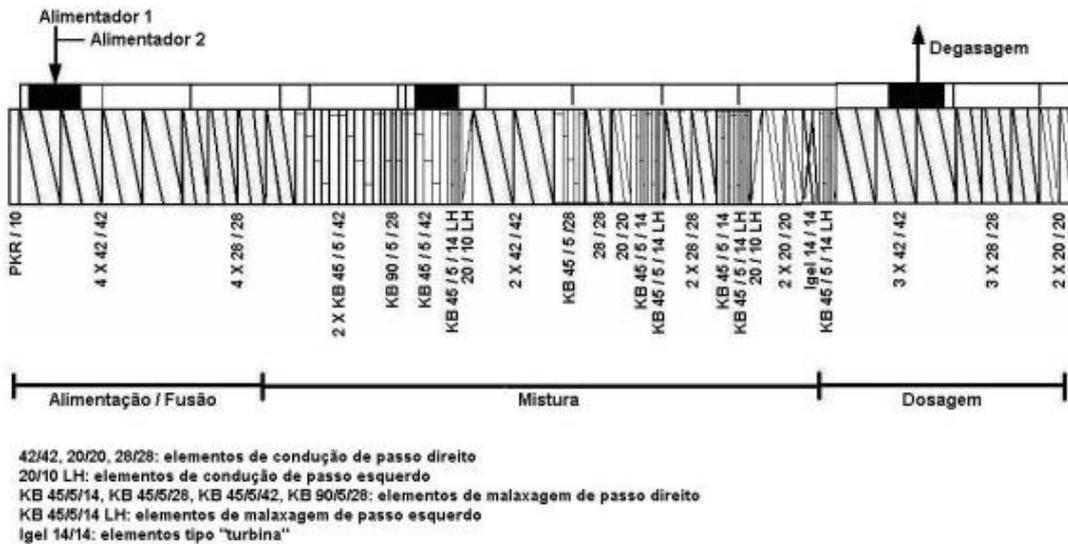


Figura 3.3 Perfil de rosca utilizado para a obtenção das blendas com nanopartículas [113]

O processo de extrusão de todas as composições foi realizado nas mesmas condições operacionais: vazão de 5 Kg/h, com rotação das roscas de 120 rpm. O sistema de aquecimento do equipamento é dividido em seis zonas distintas: Z1, na região de alimentação da rosca; Z2, Z3 e Z4, na região de mistura/fusão; Z5, na zona de dosagem; e Z6, na zona da matriz. O perfil de temperatura utilizado foi 190/205/210/210/220/220°C. Na Tabela 3.1 são apresentados os dados relativos ao torque médio durante o processamento, bem como os da temperatura da massa polimérica fundida (T_{fundido}). O tempo médio de residência nessas condições foi de aproximadamente 100s.

Tabela 3.1 Torque e T_{fundido} durante o processamento dos nanocompósitos.

Material	% Torque	T_{fundido} (°C)
PP	49	209
PP/PVMS	30	205
PP/MAH	36	205
PP/PVMS/MAH	37	200
PP/HNT	59	205
PP/PVMS/NHT	40	200
PP/SiO ₂	45	205
PP/PVMS/SiO ₂	40	200

Nas condições operacionais, o tempo de residência médio sob cisalhamento foi de aproximadamente 1 minuto e 39 segundos. Antes do processamento as nanopartículas foram secas em estufa com ar circulante por 48 h a 75°C.

3.2.3.2 Caracterização das blendas com nanopartículas extrudadas

As blendas PP/PVMS, PP/PVMS/MAH, PP/PVMS/SiO₂ e PP/PVMS/HNT foram avaliadas reologicamente no mesmo equipamento descrito no item 3.2.2.2 com a finalidade de avaliar interações entre os componentes da blenda e as nanopartículas e degradação da resina após extrusão.

As amostras das blendas foram avaliadas morfológicamente por meio do MEV no mesmo equipamento descrito no item 3.1.2.4 com a finalidade de verificar a dispersão da fase dispersa e das nanopartículas.

Ambos os testes serviram para balizar a definição de algumas condições de injeção dos corpos-de-prova; por meio da curva reológica foi possível verificar se houve degradação da resina após a extrusão e a análise morfológica forneceu um indicativo do tamanho da fase elastomérica dispersa na matriz o que limitaria o uso de elevados valores de contra-pressão e velocidade de rotação da rosca durante o processo de injeção.

Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento de fusão das formulações obtidas na extrusora dupla rosca e o seu grau de cristalinidade (X_c) foram determinados pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um equipamento da TA Instruments modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 mL/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25°C a 200°C. X_c foi obtido por meio da equação 3.3.

$$X_c = \Delta H_{\text{amostra}} / w \cdot \Delta H_{\text{fusão}}^0 \times 100 \quad (3.3)$$

onde w é a fração em peso do componente respectivo da blenda, $\Delta H_{\text{amostra}}$ é a entalpia da amostra e $\Delta H_{\text{fusão}}^0$ é entalpia de fusão do polímero 100%. Para o polipropileno 100% cristalino este valor é de 190 J/g [17, 116].

3.2.4 Obtenção dos corpos-de-prova injetados e caracterização

3.2.4.1 Injeção dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova para os testes de resistência à tração e impacto foram injetados em uma injetora Arburg 270V com diâmetro de rosca de 25 mm, força de fechamento de 30 t.

Com base na literatura [61] e conforme descrito no item 2.7.2 deste trabalho, foi verificado que as variáveis de maior influência no desempenho da resistência ao impacto de blendas poliméricas são: temperatura do fundido, temperatura do molde e velocidade de injeção devido ao fato destas variáveis influenciarem diretamente na redução da orientação e na maior relaxação das cadeias poliméricas do PP no núcleo do corpo-de-prova injetado reduzindo a sua cristalinidade e aumentando a sua tenacidade ao impacto.

Com base nestas informações foi criado um delineamento de experimentos variando estes três parâmetros em dois níveis conforme apresentado abaixo:

Temperatura do molde: mínimo 30°C / máxima 90°C

Velocidade de injeção: mínima 5 cm³/s / máxima 50 cm³/s

Temperatura do fundido: mínimo 170°C / 180°C / 190°C / 200°C / 200°C

Máximo 220°C / 225°C / 230°C / 235°C / 240°C

As demais condições de processamentos foram mantidas fixas, sendo elas:

- Pressão de empacotamento: 280 bar;
- Velocidade de rotação: 20 m/min (aproximadamente 80% do limite máximo);
- Contra-pressão: 150 bar;
- Tempo de resfriamento: 25 s;

Utilizou-se um planejamento fatorial de 2^3 totalizando 8 conjuntos de corpos-de-prova para cada formulação. A montagem deste experimento está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Montagem do delineamento de experimento

Ordem	$T_{\text{molde}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{média do fundido}} (^{\circ}\text{C})$	$V_{\text{injeção}} (\text{cm}^3/\text{s})$
5	30	200	50
3	30	240	5
6	90	200	50
1	30	200	5
7	30	240	50
2	90	200	5
8	90	240	50
4	90	240	5

3.2.4.2 Caracterização dos corpos-de-prova injetados

Os corpos-de-prova foram avaliados mecânica e morfologicamente por meio das técnicas descritas a seguir.

3.2.4.2.1 Resistência à tração a 23°C

O ensaio de resistência à tração foi realizado na máquina universal de ensaios Instron, modelo 5569 conforme norma ASTM D 638/10 com velocidade de 50 mm/min e célula de carga de 50 kN. O ensaio foi realizado em cinco corpos-de-prova. Foi determinada a tensão de alongamento e de ruptura e o alongamento na ruptura.

3.2.4.2.2 Resistência ao Impacto Izod com entalhe a 23°C e a -20°C

O ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe foi realizado no equipamento CEAST conforme norma ASTM D 256/10. O entalhe foi realizado em entalhadeira CEAST. O valor da energia em Joule (J) utilizada para romper o corpo-de-prova era indicado no visor do equipamento. A este valor se subtraiu o valor da resistência do ar com a movimentação do martelo. O cálculo da energia em J/m foi realizado em função da espessura do corpo-de-prova. Para o ensaio tanto na temperatura de 23°C como na de – 20°C foi usado o martelo de 1J. O ensaio foi realizado em dez corpos-de-prova.

A medida da resistência ao impacto a -20°C foi realizada com o uso de uma câmara fria resfriada com nitrogênio líquido. Devido ao tempo da movimentação do corpo-de-prova até o seu rompimento, a câmara foi colocada a -25°C.

3.2.4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)

O estado da dispersão e distribuição da fase dispersa de PVMS na matriz de PP, bem como a localização das nanopartículas foi avaliado por meio do MEV, utilizando microscópio Phillips, modelo XL-30 FEG, operado a 25 kV. A superfície das amostras fraturadas no ensaio de Impacto Izod foram analisadas sem ataque químico e após ataque químico com tolueno por 48 h em temperatura ambiente para a remoção da fase PVMS. As amostras foram fixadas no porta-amostra e recobertas com ouro antes da execução das análises.

A localização das nanopartículas na blenda foi avaliada por meio do MET, utilizando microscópio Phillips, modelo CM120, operado a 120 kV. As amostras foram cortadas com faca de diamante, a seco, em lâminas com espessura em torno de 80 nm em ultramicrótomo criogênico, marca Leica,

modelo Reichert FCS em temperatura ao redor de -120°C . As amostras também foram avaliadas no modo transmissão no microscópio marca FEI, modelo Magelan 400L.

I

3.2.4.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O estado da dispersão e distribuição da fase dispersa de PVMS na matriz de PP, bem como a localização das nanopartículas foi avaliado por meio do AFM, utilizando microscópio Nanoscope V Brucker, modelo Multi Mode 8 com Scan Asyst pela técnica *Peak Force* (QNM) em meio ar.

As amostras analisadas foram retiradas do centro dos corpos-de-prova injetados para o ensaio de resistência à tração e cortadas nas dimensões de (14 x 14 x 2,5) mm. Após o corte as amostras foram limpas em ultra-som e secas em estufa com ar circulante à 60°C por 10 minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais utilizados

4.1.1 Caracterização dos componentes da blenda PP e PVMS

Inicialmente, caracterizou-se o comportamento térmico do PP por meio da técnica de DSC e do PVMS por meio das técnicas de DSC e TGA. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.1, 4.2a e 4.2b, respectivamente.

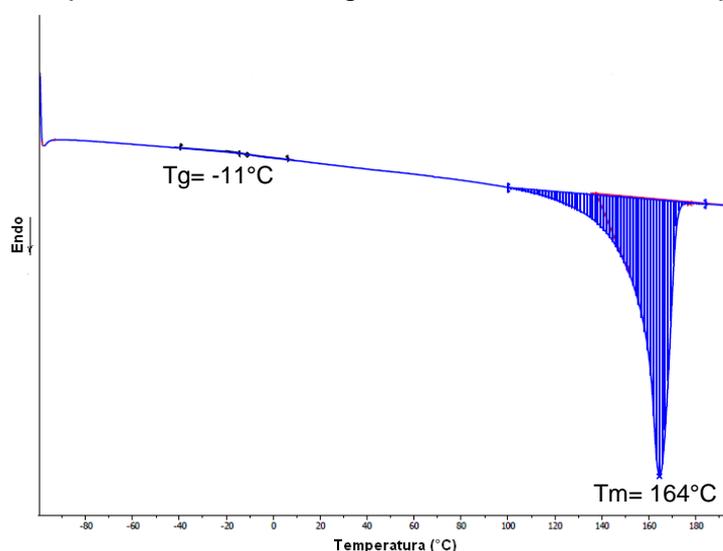


Figura 4.1 Termograma por DSC do polipropileno

Pode-se verificar na Figura 4.1a identificação de duas transições térmicas, uma -11°C e outra a 164°C sendo atribuídas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m), respectivamente.

Na Figura 4.2a referente ao termograma por DSC do PVMS, também se observam duas transições térmicas; -123°C e a -39°C e a sendo atribuídas a T_g e T_m , respectivamente.

Com relação ao termograma por TGA (Figura 4.2b) pode-se observar que o PVMS é relativamente estável na temperatura de processamento do PP. A perda de massa começa a ser observada acima de 300°C . O pico da derivada

da variação de massa em relação à temperatura é em 594°C e o valor de resíduo a 800°C é de 26,96%.

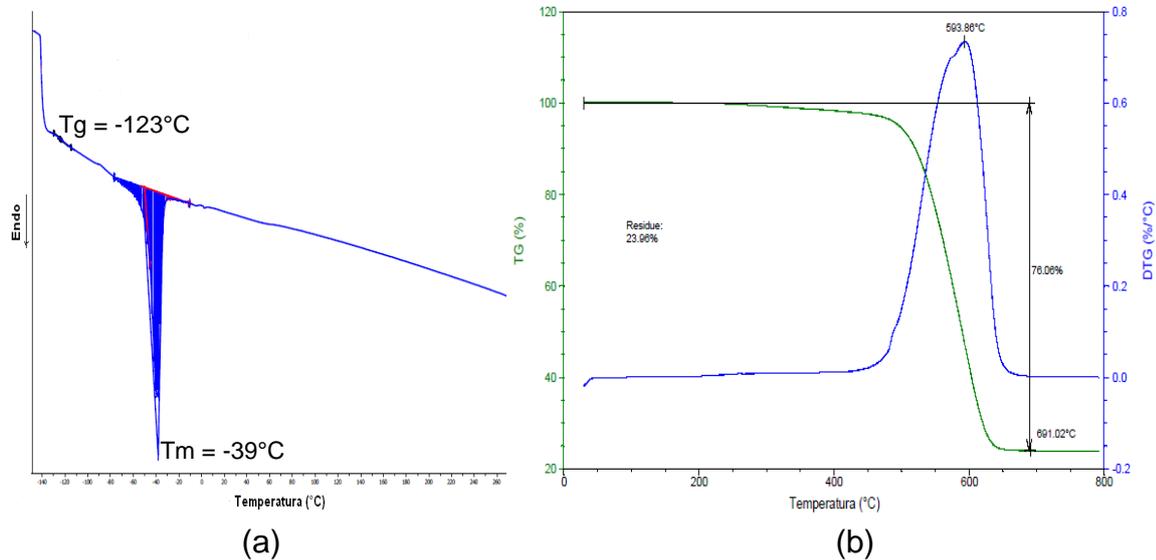


Figura 4.2 Caracterização térmica do PVMS: (a) termograma por DSC (b) termograma por TGA

O PVMS também foi caracterizado pela técnica de espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) com a finalidade de verificar a sua constituição química. O espectrograma obtido está apresentado na Figura 4.3.

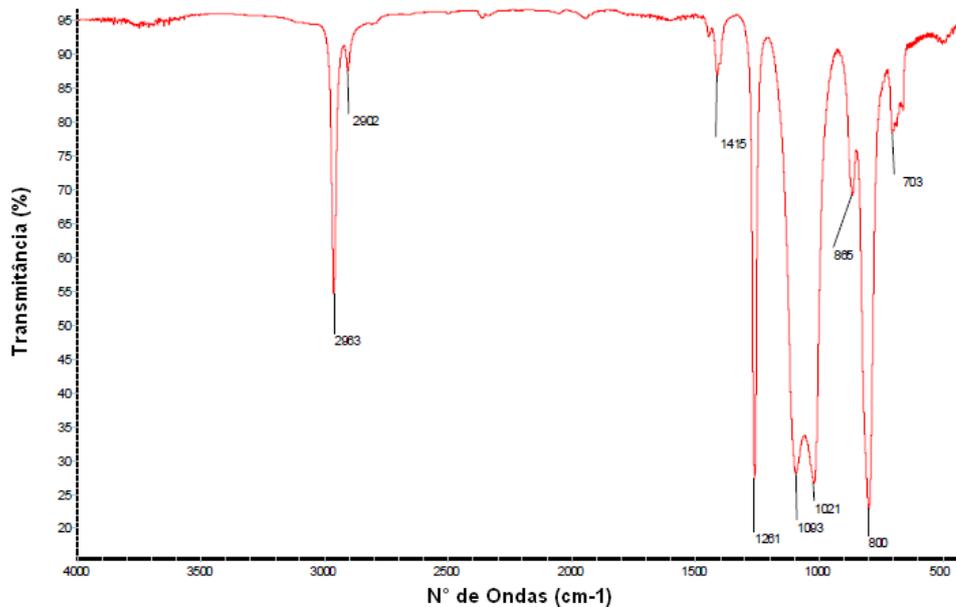


Figura 4.3 Espectrograma no infravermelho do PVMS

As principais bandas de absorção no infravermelho do PVMS estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Posição e atribuição das principais bandas de absorção no FTIR para o PVMS [117]

Posição (cm ⁻¹)	Atribuição
2963 - 2902	Estiramento CH ₃
1415	-CH=CH ₂
1261	Dobramento simétrico CH ₃
1093 - 1021	Estiramento Si-O-Si
865 - 800	“Rocking” CH ₃

Pode-se verificar pela identificação das posições mencionadas na Tabela 4.1 que o poli(siloxano) utilizado nete trata-se de um PVMS (poli(vinil metil siloxano)) com a presença de grupo vinil (-CH=CH₂) na estrutura cuja fórmula estrutural esta apresentada na Figura 4.4.

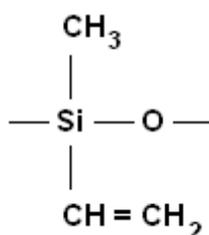


Figura 4.4 Fórmula estrutural do PVMS obtida pela análise de FTIR

4.1.2 Caracterização das nanopartículas de SiO₂ e HNT

A estabilidade térmica das nanopartículas durante o aquecimento foi avaliada por meio do TGA.

Para a haloisita (Figura 4.5a) observam-se três regiões distintas de perda de massa: a primeira região abaixo de 120°C, referente à água adsorvida na superfície das partículas, uma segunda região entre 200°C e 350°C, referente

à perda de água estrutural e possível presença de substâncias orgânicas e a terceira região acima de 350°C referente ao processo de desidroxilação dos grupos estruturais AlO [118].

No caso da SiO₂ (Figura 4.5b) observa-se uma única perda de massa na região de 530°C referente a presença do octil silano proveniente do tratamento químico para tornar a SiO₂ hidrofílica em hidrofóbica, os quais estão quimicamente ligados às partículas.

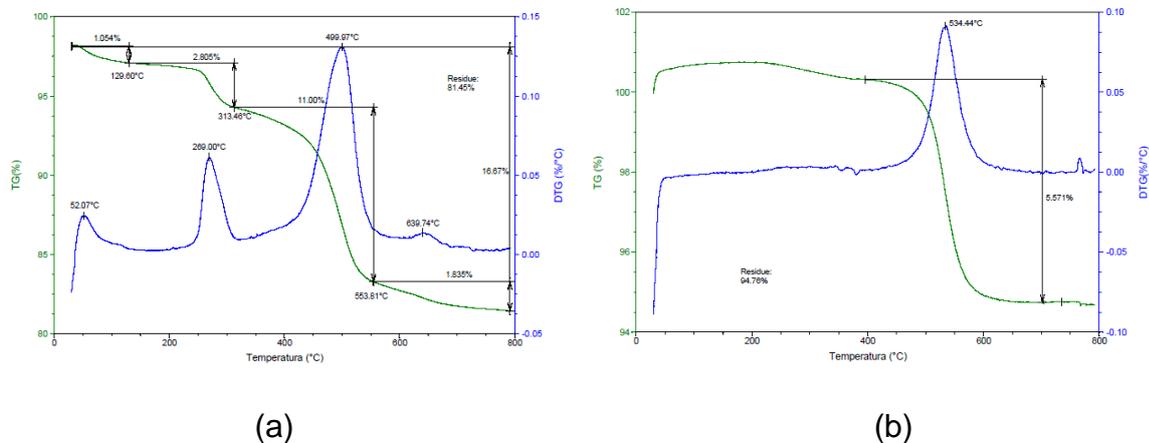


Figura 4.5 Termogramas por TGA das nanopartículas: (a) HNT (b) SiO₂

As nanopartículas também foram caracterizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme apresentado na Figura 4.6.

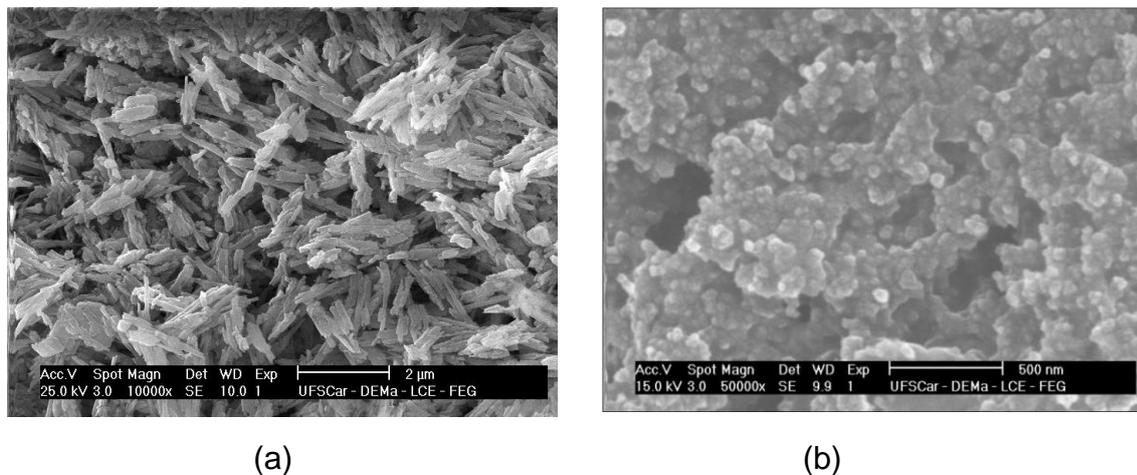


Figura 4.6 Micrografia das nanopartículas: (a) HNT (b) SiO₂

Pode-se verificar que a HNT possui formato tubular com uma larga distribuição de razão de aspecto (L/D). Utilizando-se o software ImagePro-Plus versão 4.5, mediu-se o comprimento e o diâmetro dos nanotubos de HNT de, pelo menos, 50 partículas de diferentes micrografias. O valor médio de L/D encontrado foi de (40 ± 20) que corrobora com a informação do fabricante na ficha técnica do produto [101]. A mesma análise foi realizada para as nanopartículas de SiO_2 de, pelo menos, 100 partículas de diferentes micrografias, devido as partículas serem esféricas foi determinado o diâmetro das mesmas. O valor médio de diâmetro encontrado foi de (38 ± 9) nm.

4.2 Avaliação da processabilidade e definição das formulações

Para a avaliação da processabilidade e definição das formulações foram definidas as seguintes condições de trabalho:

1. Teor das nanopartículas: 1 PCR, 5 PCR e 10 PCR;
2. Tempo de mistura no reômetro de torque: 5 min, 10 min e 15 min;
3. Seqüência de mistura sendo:
 - 3.1 **Seqüência A:** Preparação de uma pré-mistura de PP com as nanopartículas (HNT ou SiO_2) e posterior adição ao PVMS;
 - 3.2 **Seqüência B:** Preparação de uma pré-mistura de PVMS com as nanopartículas (HNT ou SiO_2) e posterior adição ao PP.

Os teores das nanopartículas foram considerados em PCR para garantir a proporção de 80/20 entre a matriz e a fase dispersa da blenda. Para converter para porcentagem deve-se calcular conforme exemplo a seguir.

Blenda 80/20/10 (PP/PVMS/Nanopartícula) em PCR. Tem-se que $(80 + 20 + 10) = 110$ PCR. Considerando 110 PCR como 100% e fazendo uma regra de três simples tem-se: 73/18/9 (PP/PVMS/Nanopartícula) em %.

O sistema de codificação usado para a identificação das amostras está definido abaixo:

X Y Z T

Onde: X – tipo de nanopartícula estudada sendo H para haloisita e S para sílica

Y – seqüência de mistura **A ou B**

Z – Teor da nanopartícula (1, 5 ou 10) PCR

T – Tempo de mistura no reômetro de torque (5, 10 ou 15) minutos

4.2.1 Reometria de torque

O processo de mistura das diferentes nanopartículas na blenda PP/PVMS foi avaliado por meio de reometria de torque. As curvas obtidas para os componentes da blenda e para a blenda, sem nanopartículas, estão apresentadas na Figura 4.7.

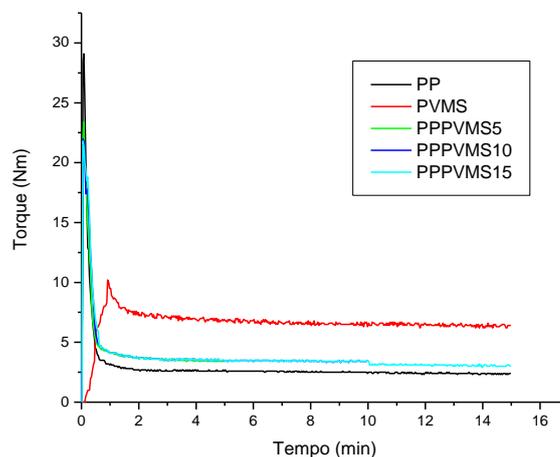


Figura 4.7 Variação do torque com o tempo de mistura a 220°C para os componentes das blendas e para as blendas nos três tempos de mistura estudadas.

Para todas as curvas apresentadas na Figura 4.7, observa-se um pico relacionado à compactação/fusão dos polímeros. Verifica-se que o PP puro apresentou o maior valor no pico do torque, porém após aproximadamente dois minutos o torque se estabilizou em um valor constante (o torque de equilíbrio – T_{eq} , após 2 min de mistura, que estão apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3). O PVMS apresentou o menor valor no pico do torque. As blendas apresentaram resultados intermediários entre o PP e o PVMS. A temperatura de mistura foi definida após testes prévios realizados com a resina de PP nas temperaturas de 190°C, 200°C, 210°C e 220°C, onde a melhor condição de mistura foi identificada a 220°C, sem ocorrência de degradação da mesma.

As curvas de reometria das formulações estudadas estão apresentadas nas Figuras 4.8 a 4.13. Verifica-se a presença de um primeiro pico referente à fusão/compactação do PP ou do PVMS, dependendo da sequência de mistura estudada, seguido de um segundo pico referente ao carregamento do PP ou do PVMS com a nanopartícula.

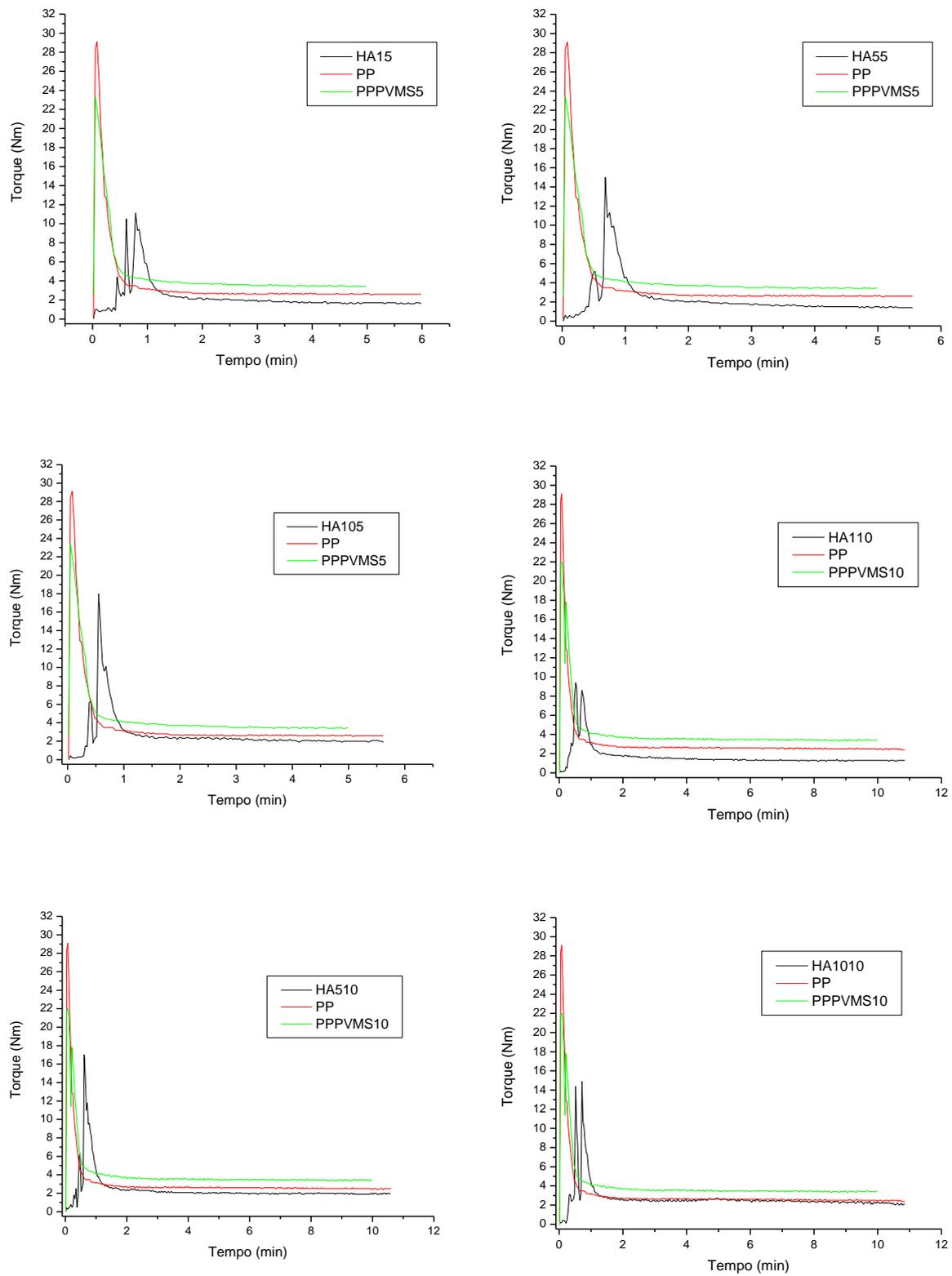


Figura 4.8 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com HNT na **seqüência A**

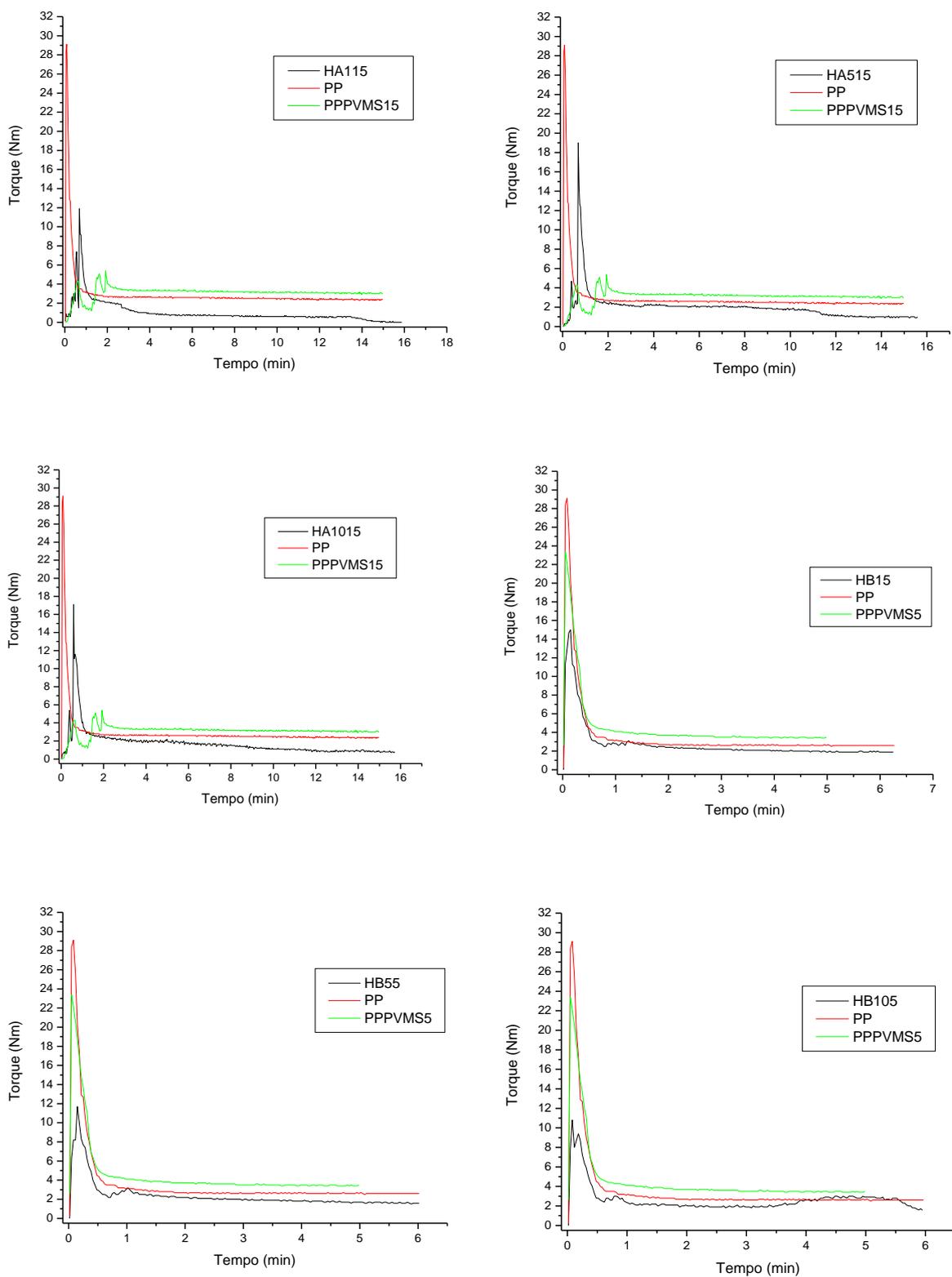


Figura 4.9 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com HNT nas **seqüências A e B**

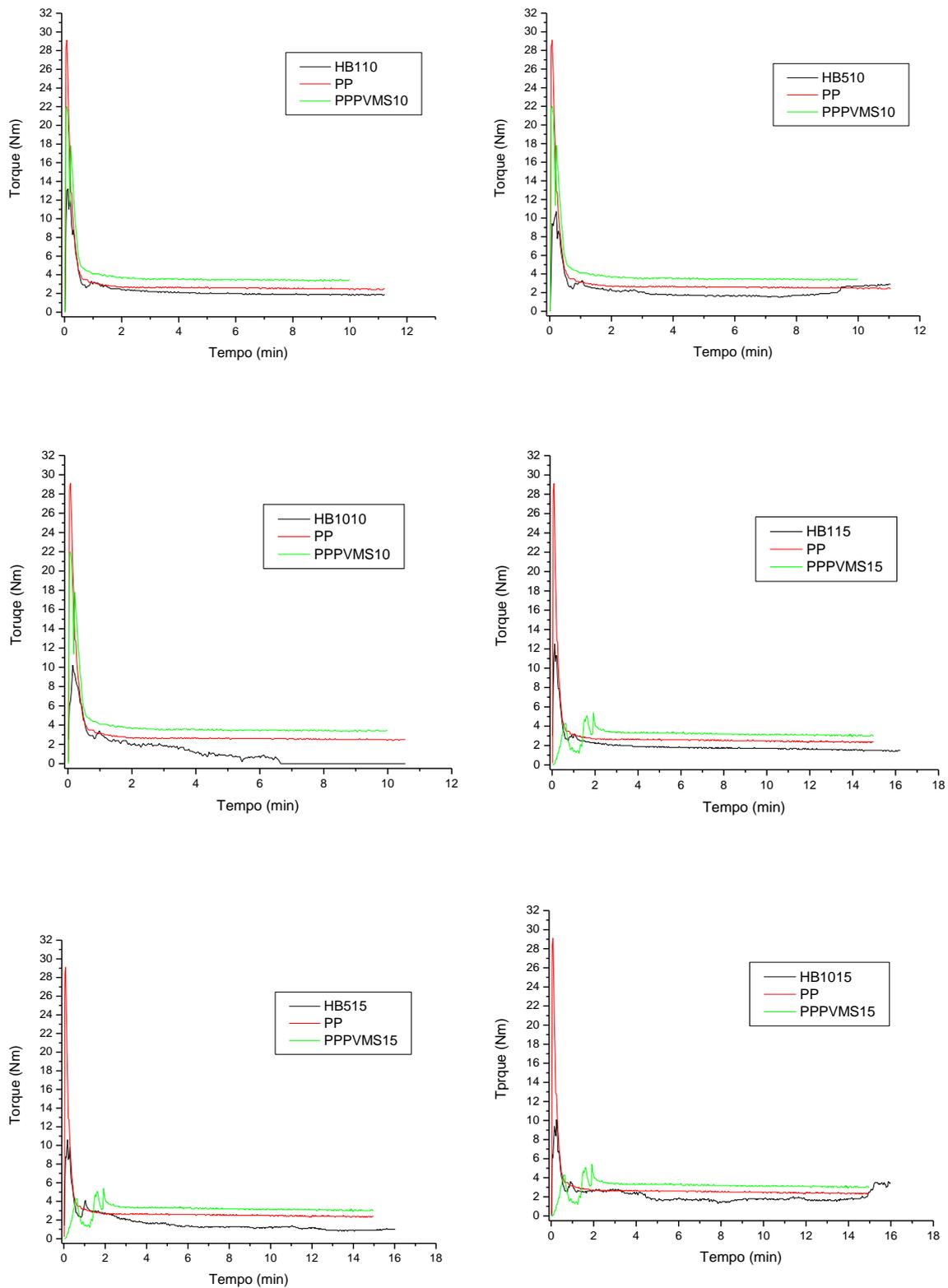


Figura 4.10 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com HNT na **sequência B**

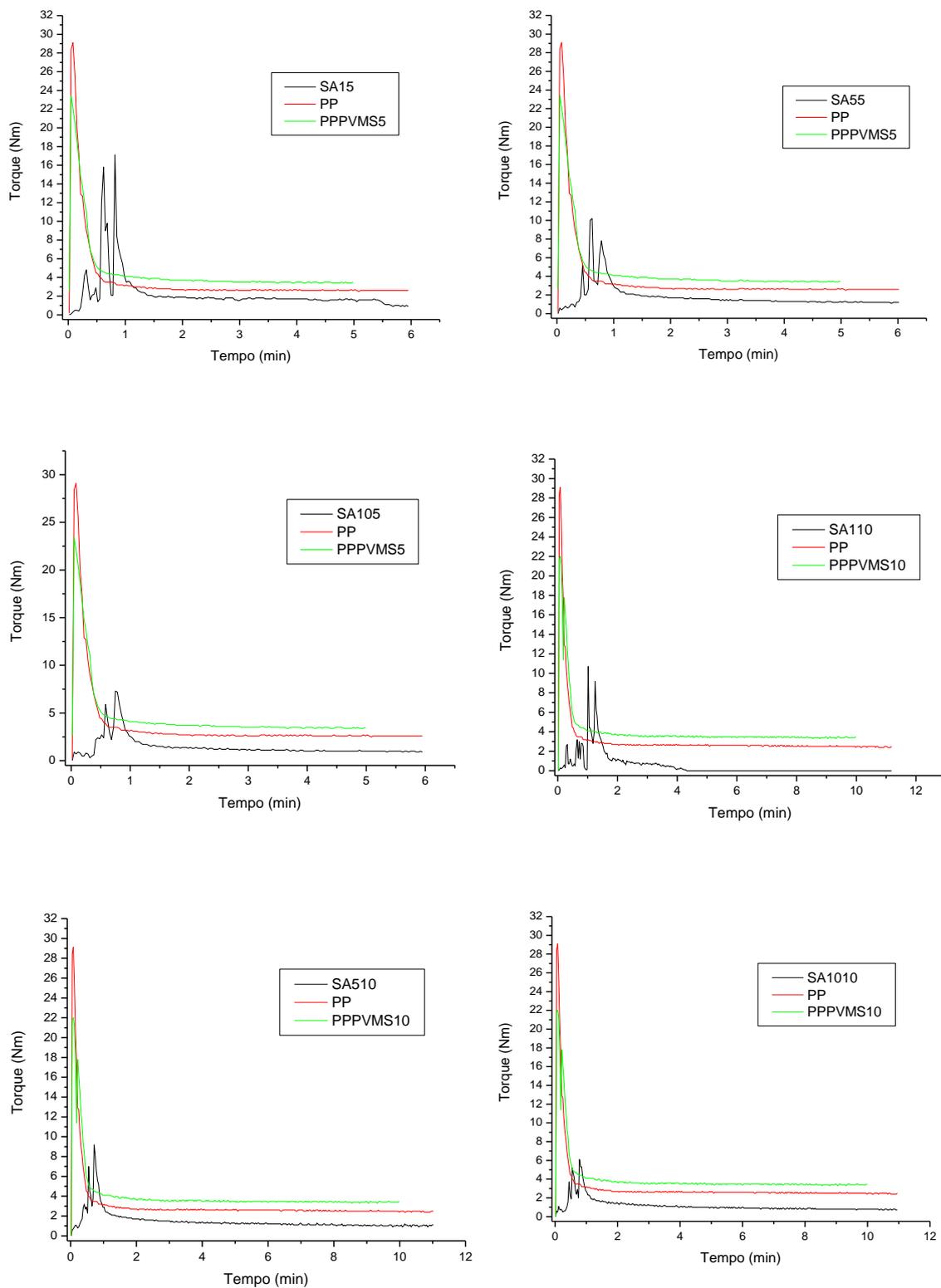


Figura 4.11 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com SiO₂ na **seqüência A**

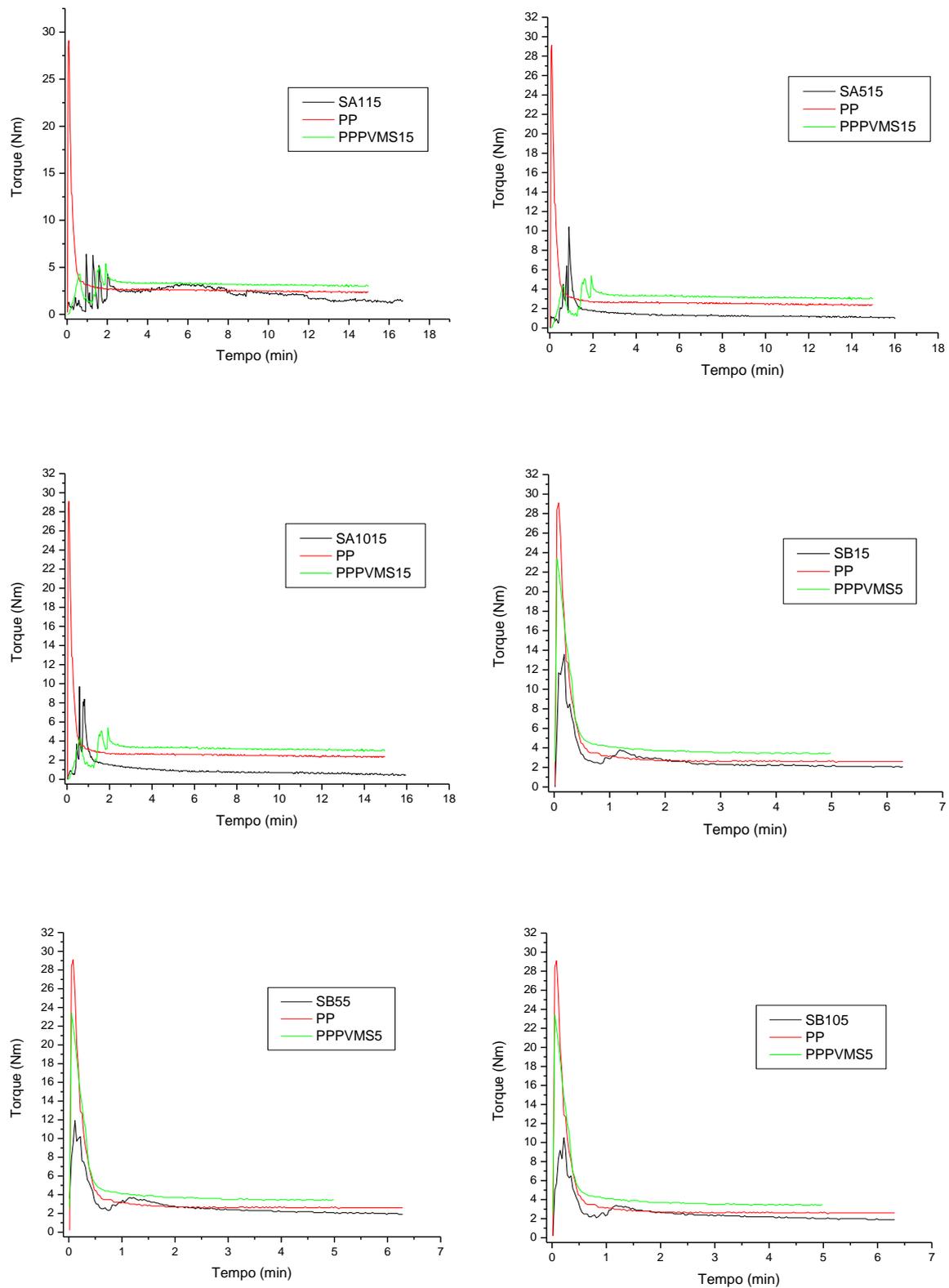


Figura 4.12 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com SiO₂ nas **seqüências A e B**.

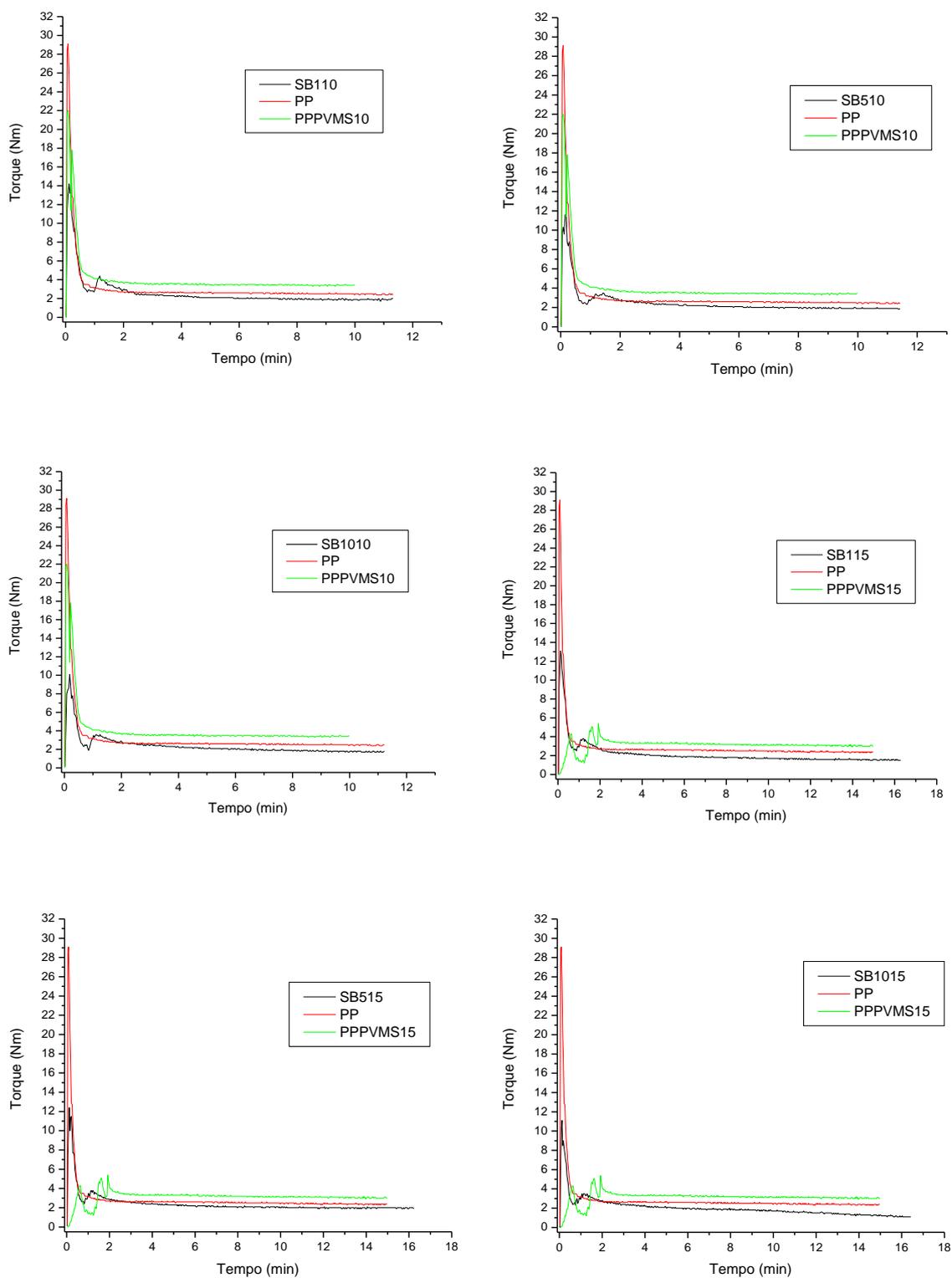


Figura 4.13 Variação do torque em função do tempo de mistura a 220°C para as formulações com SiO₂ na **seqüência B**

Tabela 4.2 Torque máximo e torque de equilíbrio do PP, PVMS e das blendas

Formulação	Torque máximo (N.m)	Torque equilíbrio (N.m)
PP Puro	29,1	3,4
PVMS Puro	10,0	6,5
PP/PVMS 5	23,4	4,6
PP/PVMS 10	22,0	4,6
PP/PVMS 15	22,0	4,3

Tabela 4.3 Torque máximo e torque de equilíbrio das blendas com as nanopartículas

Formulação	Torque máximo (N.m)	Torque equilíbrio (N.m)	Formulação	Torque máximo (N.m)	Torque equilíbrio (N.m)
HA15	11,1	2,5	SA15	17,1	3,5
HA55	15,0	1,4	SA55	10,2	0,9
HA105	18,0	2,1	SA105	7,3	1,2
HA110	9,1	2,0	SA110	10,7	1,0
HA510	17,0	1,3	SA510	9,2	0,5
HA1010	14,9	1,9	SA1010	6,1	1,1
HA115	11,9	2,0	SA115	6,4	0,8
HA515	19,0	0,9	SA515	10,4	1,5
HA1015	17,1	0,9	SA1015	9,7	1,1
HB15	15,0	0,8	SB15	13,6	0,5
HB55	11,7	1,9	SB55	11,9	2,1
HB105	10,4	1,6	SB105	10,5	1,9
HB110	13,2	1,7	SB110	14,2	1,9
HB510	10,7	1,9	SB510	11,6	1,9
HB1010	10,2	2,8	SB1010	10,1	1,7
HB115	12,5	0,6	SB115	13,1	1,5
HB515	10,6	1,5	SB515	12,4	2,0
HB1015	10,1	1,0	SB1015	11,1	1,1

Com relação aos valores do torque de equilíbrio, verifica-se uma tendência dos valores diminuírem, isto se deve ao fato da característica lubrificante do PVMS, além do mesmo ter atuado como agente desmoldante facilitando a remoção da massa fundida de dentro da câmara do misturador. Afora o torque, também foi monitorada a variação de temperatura da massa polimérica com o tempo de mistura; não foi verificada uma variação significativa no aquecimento viscoso entre as diferentes formulações processadas. Foi observado um aumento em torno de 20°C na temperatura da massa polimérica, comparada à temperatura da câmara, após 2 minutos de mistura e mantida constante a partir deste tempo.

4.2.2 Caracterização reológica

4.2.2.1 Propriedades reológicas em regime permanente

As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$) para o PP, o PVMS e as blendas PP/PVMS estão apresentadas na Figura 4.14.

Observa-se que o PP apresenta praticamente um comportamento Newtoniano na faixa de taxa de cisalhamento estudada. No caso das blendas e do PVMS observa-se um comportamento pseudoplástico.

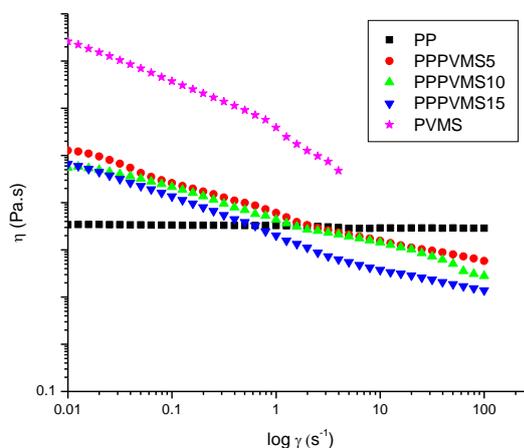


Figura 4.14 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 220°C para o PP, o PVMS e as blendas PP/PVMS nos tempos de mistura de 5 min, 10 min e 15 min.

De acordo com os resultados obtidos, os modelos de Lei das Potências ($\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$, onde m é a consistência e n o índice da Lei das Potências) ou de um fluido de Bingham ($\eta = \infty$ para $\tau \leq \sigma_y$, $\eta = \mu_0 + \sigma_y/\dot{\gamma}$ para $\sigma \geq \sigma_y$, onde σ_y é a tensão de escoamento e μ_0 é a viscosidade a altas taxas de cisalhamento) foram aplicados para descrever os comportamentos reológicos das formulações [63, 64]. Os valores de n e σ_y estão apresentados na Tabela 4.4 para o PP puro e a blendas PP/PVMS.

Tabela 4.4 Valores do índice da Lei das Potências (n) do PP, PVMS e das blendas puras

Formulação	n	η_0 (Pa.s)	σ_y (Pa)
PP Puro	0,98	334	-
PVMS	0,15	-	24260
PP/PVMS 5	0,39	-	127,1
PP/PVMS 10	0,41	-	54,8
PP/PVMS 15	0,28	-	66,0

O PP puro apresenta um comportamento praticamente newtoniano na faixa de taxas de cisalhamento estudada ($n = 0,98$). No caso das blendas observa-se que independente do tempo de mistura, o comportamento reológico é completamente modificado pela presença do PVMS devido à sua característica altamente pseudoplástica. A adição do PVMS fez com que o platô newtoniano do PP desaparecesse completamente e, as blendas adquiriram um comportamento pseudoplástico mesmo nas taxas de cisalhamento mais baixas. O PP não necessita de uma tensão crítica para começar a escoar e pode-se determinar sua viscosidade diretamente pelo gráfico apresentado na Figura 4.14 o mesmo não pôde ser determinado para as blendas, pois nenhuma delas apresentou um platô newtoniano. As blendas apresentaram um comportamento típico de fluido de Bingham onde o início do escoamento somente ocorreu após uma tensão crítica (σ_y) ter sido atingida. Observa-se que a tensão crítica para o tempo de mistura de 5 minutos foi maior comparado às blendas com 10 e 15 minutos de mistura, respectivamente. Esta

redução na tensão de escoamento para os tempos maiores de mistura podem estar associados à degradação do PP e/ou PVMS, pois a degradação leva a redução do tamanho das cadeias moleculares diminuindo o emaranhamento entre as mesmas e reduzindo o nível de tensão para iniciar o escoamento.

Os valores de n e σ_y para as blendas com as nanopartículas estão apresentadas na Tabela 4.5 e as curvas reológicas estão apresentadas nas Figuras 4.15 a 4.16.

Tabela 4.5 Valores do índice da Lei das Potências (n) das blendas com nanopartículas

Formulação	n	σ_y (Pa)	Formulação	n	σ_y (Pa)
HA15	0,27	41,4	SA15	0,36	75,5
HA55	0,36	58,4	SA55	0,21	196,8
HA105	0,19	107,0	SA105	0,12	516,8
HA110	0,41	32,8	SA110	0,39	60,5
HA510	0,33	41,7	SA510	0,21	195,4
HA1010	0,18	115,6	SA1010	0,04	500,7
HA115	0,31	59,6	SA115	0,40	50,9
HA515	0,42	35,1	SA515	0,21	250,7
HA1015	0,21	110,1	SA1015	0,11	587,4
HB15	0,43	39,3	SB15	0,39	85,1
HB55	0,48	49,0	SB55	0,37	53,7
HB105	0,11	145,3	SB105	0,20	18,4
HB110	0,41	33,2	SB110	0,30	73,3
HB510	0,27	73,1	SB510	0,27	84,4
HB1010	0,10	148,2	SB1010	0,15	204,3
HB115	0,41	23,7	SB115	0,38	53,8
HB515	0,38	39,8	SB515	0,35	54,2
HB1015	0,10	98,9	SB1015	0,30	32,1

Observa-se que independente da sequência de mistura, do teor e do tipo da nanopartícula, todas as formulações apresentam comportamento pseudoplástico semelhante à blenda PP/PVMS sem nanopartícula.

A característica pseudoplástica das blendas com as nanopartículas é mais acentuada nas blendas contendo 10 PCR tanto de HNT quanto de SiO₂.

Observa-se com relação à tensão de escoamento que todas as formulações contendo HNT apresentaram valores inferiores a blenda pura comparada ao respectivo tempo de mistura, com exceção das formulações HA1010, HA1015, HB105, HB1010 e HB1015 as quais apresentaram valores de σ_y superiores. Estes resultados são um indicativo de que o maior teor de HNT ancorou as cadeias poliméricas reduzindo a mobilidade das mesmas e desta forma necessitando uma maior tensão para iniciar o escoamento. No caso das formulações contendo SiO₂ observa-se que SA15, SA110 e SA115 apresentaram σ_y abaixo dos valores determinados para as respectivas blendas. As demais formulações contendo SiO₂ apresentaram valores de σ_y muito superiores as blendas puras. Uma possível explicação para estes resultados poderia estar associado ao tratamento da SiO₂, o qual seu caráter hidrofóbico permitiu uma maior compatibilidade com a matriz de PP o que foi potencializado pela sequência de mistura empregada (**sequência A**). A interação entre SiO₂ e PP foi grande elevando os valores de σ_y para estas formulações. Verifica-se que para a sequência B de mistura que as interações foram mais fracas, exceto pelos resultados obtidos para as formulações SB510 e SB1010, resultando em menores valores de σ_y , apesar da similaridade química entre a SiO₂ e o PVMS o efeito do tratamento que alterou a característica da SiO₂ de hidrofílica para hidrofóbica foi o fator predominante na obtenção destes resultados.

Pode-se observar que σ_y diminui com o aumento do tempo de mistura, o que provavelmente está relacionado com a degradação do polipropileno, porém na presença de altos teores de nanopartícula (5 PCR e 10 PCR) observa-se um aumento de σ_y . Isto pode estar relacionado com o fato de que as interações entre o polímero e as nanopartículas estão tão fortes que sobrepõe o efeito da degradação devido ao elevado tempo de mistura.

De modo geral, a tensão de escoamento aumentou com o aumento do teor das nanopartículas (exceto para as formulações contendo SiO₂ obtidas

pela sequência B e para os tempos de mistura de 5 e 15 minutos). Isto demonstra que para as formulações contendo SiO_2 a sequência de mistura tem efeito significativo nos valores de σ_y .

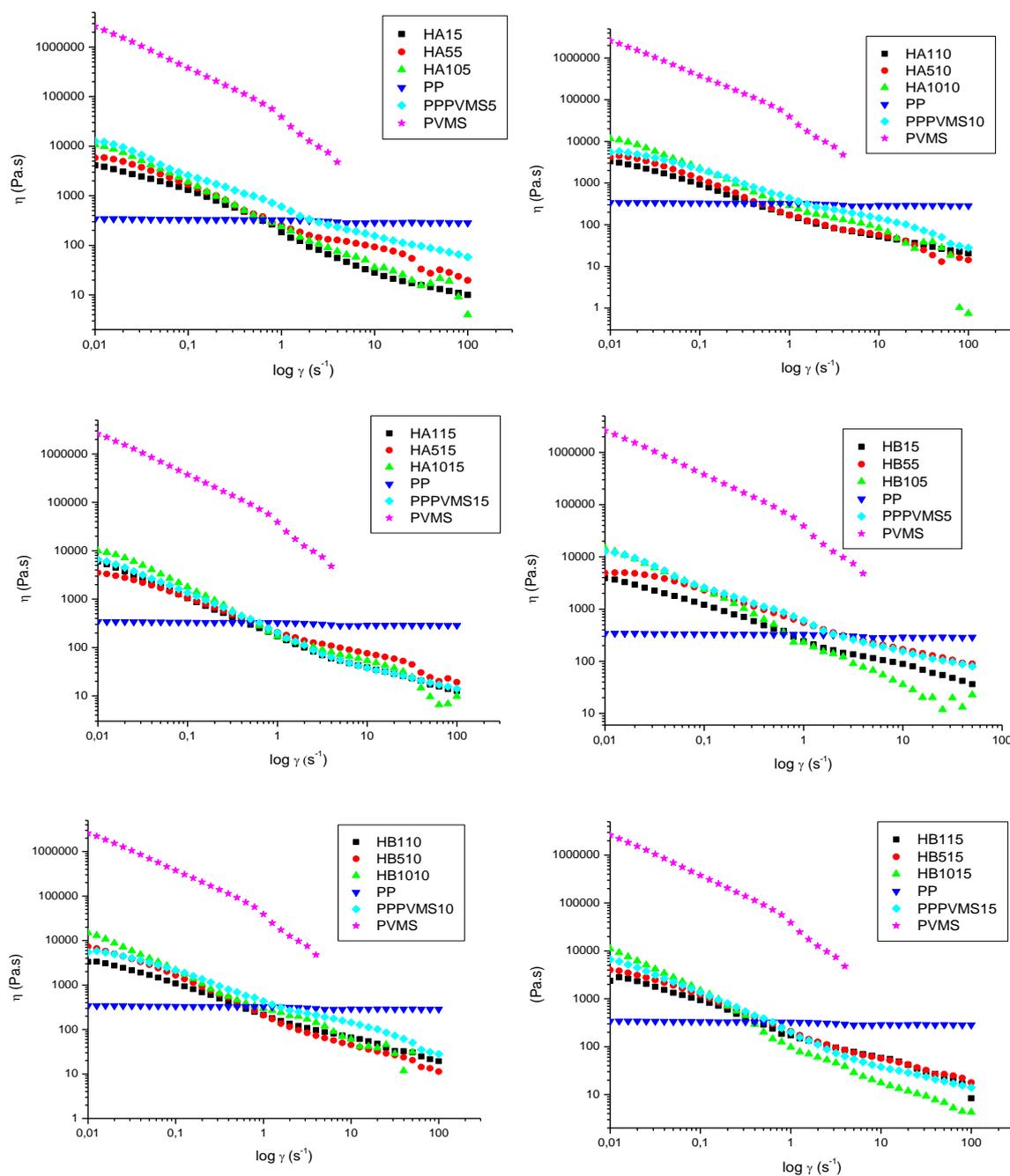


Figura 4.15 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, a 220°C para as formulações com a HNT para as duas sequências e os três tempos de mistura.

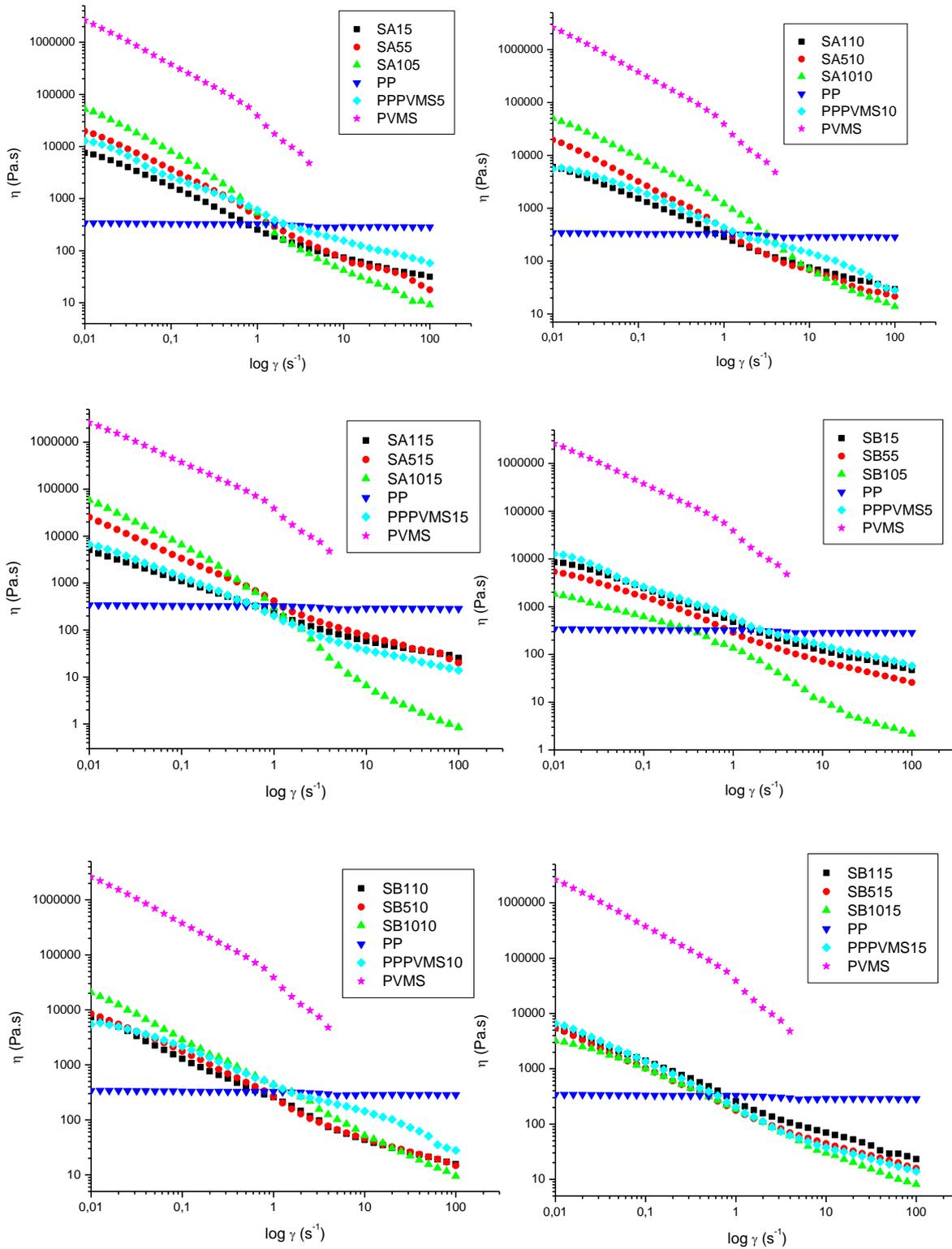


Figura 4.16 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, em regime permanente, a 220°C para as formulações com a SiO₂ para as duas sequências e os três tempos de mistura.

4.2.2.1 Propriedades reológicas em regime dinâmico

A propriedade reológica em regime dinâmico fornece informações do tipo de estrutura obtida nas formulações. As curvas de módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') em função da frequência de oscilação (ω) para o PP, o PVMS e as blendas PP/PVMS estão apresentadas na Figura 4.17.

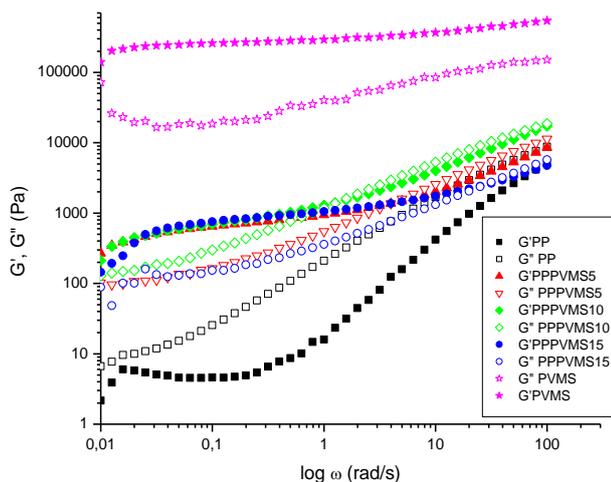


Figura 4.17 G' e G'' em função da frequência de oscilação a 220°C para a resina de PP, o PVMS e para a blenda PP/PVMS com tempo de mistura de 5 min, 10 min e 15 min. Os símbolos cheios indicam os dados de $G'(\omega)$ e os símbolos vazios indicam os dados de $G''(\omega)$.

Observa-se na Figura 4.17 que há um aumento tanto nos valores do módulo de armazenamento (G') quanto no módulo de perda (G'') para as blendas PP/PVMS em relação ao PP puro. O PP puro apresenta um comportamento típico de polímeros fundidos onde $G''(\omega)$ é superior a $G'(\omega)$, isto é, a resposta viscosa predomina, indicando que as cadeias moleculares podem se desentrelaçar e rearranjar-se durante um longo período de oscilação. Para o PVMS verifica-se elevados valores de G' e G'' com tendência de formação de um platô demonstrando que as baixas frequências não são suficientes para promover o desentrelaçamento das cadeias moleculares. As blendas passam a se comportar como materiais pseudo-sólidos, uma vez que os valores de G' passam a ser maiores que G'' em toda zona terminal. Nas Tabelas 4.6 e 4.7 estão apresentados os valores de α de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas ω (0,1 a 0,5 rad/s). As curvas de G' e G'' em função da

frequência de oscilação para as formulações estudadas estão apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19.

Tabela 4.6 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação (zona terminal) para o PP, PVMS e das blendas puras

Formulação	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$
PP Puro	0,86	0,92
PVMS	0,05	0,34
PP/PVMS 5	0,15	0,51
PP/PVMS 10	0,26	0,59
PP/PVMS 15	0,14	0,39

Tabela 4.7 Inclinações (α) das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na região de baixas frequências de oscilação (zona terminal) para as blendas com nanopartículas

Formulação	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$	Formulação	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$
HA15	0,18	0,42	SA15	0,17	0,46
HA55	0,14	0,23	SA55	0,13	0,19
HA105	0,24	0,04	SA105	0,05	0,14
HA110	0,17	0,32	SA110	0,18	0,47
HA510	0,17	0,38	SA510	0,09	0,20
HA1010	0,13	0,17	SA1010	0,07	0,11
HA115	0,18	0,43	SA115	0,25	0,36
HA515	0,15	0,34	SA515	0,09	0,27
HA1015	0,10	0,17	SA1015	0,5	0,12
HB15	0,15	0,43	SB15	0,16	0,50
HB55	0,18	0,48	SB55	0,11	0,45
HB105	0,09	0,23	SB105	0,03	0,23
HB110	0,13	0,29	SB110	0,14	0,45
HB510	0,14	0,44	SB510	0,09	0,38
HB1010	0,11	0,21	SB1010	0,08	0,33
HB115	0,17	0,50	SB115	0,15	0,50
HB515	0,17	0,44	SB515	0,12	0,43
HB1015	0,06	0,08	SB1015	0,03	0,18

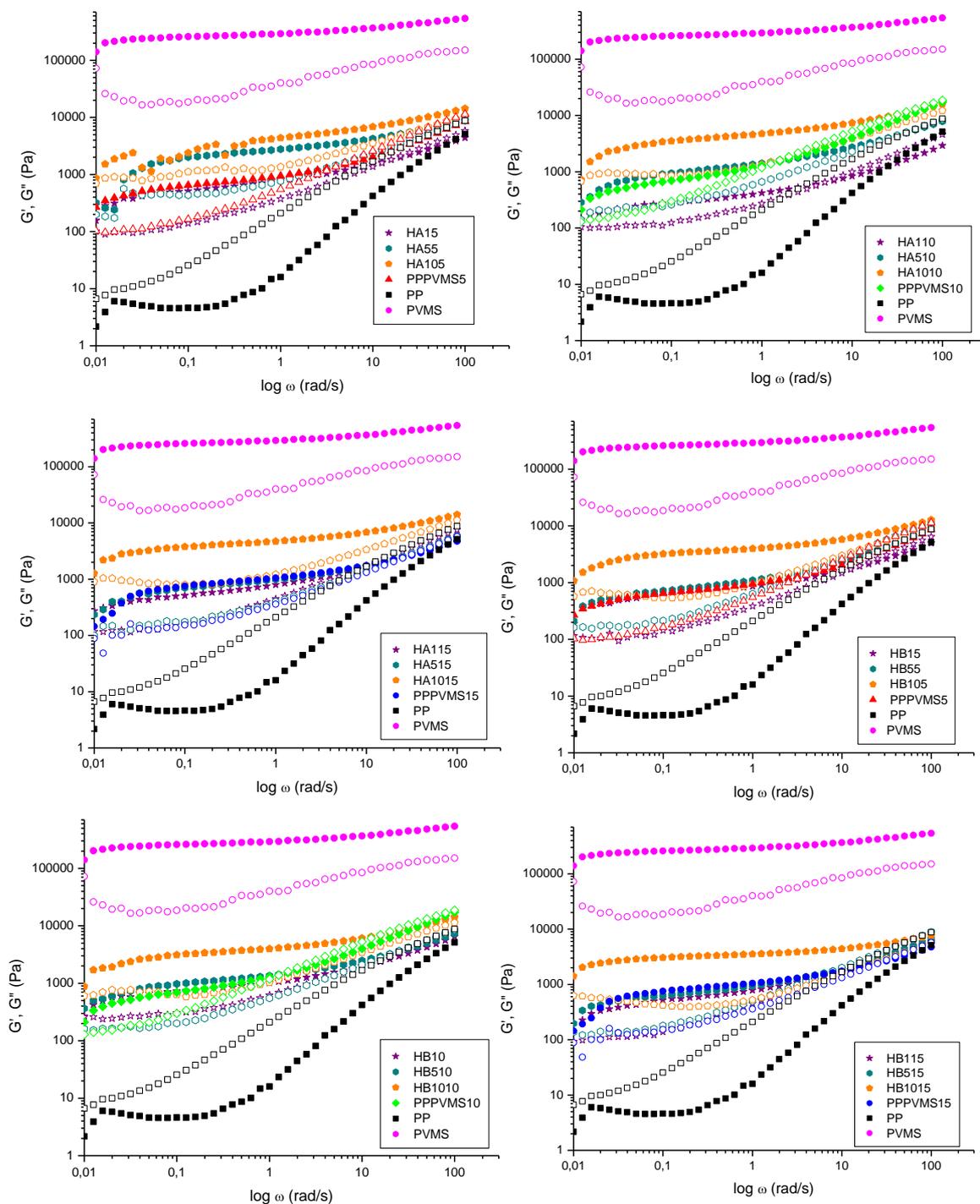


Figura 4.18 G' e G'' em função da frequência de oscilação a 220°C para as formulações contendo HNT para cada tempo de mistura. Os símbolos fechados indicam os dados de $G'(\omega)$ e os símbolos abertos indicam os dados de $G''(\omega)$.

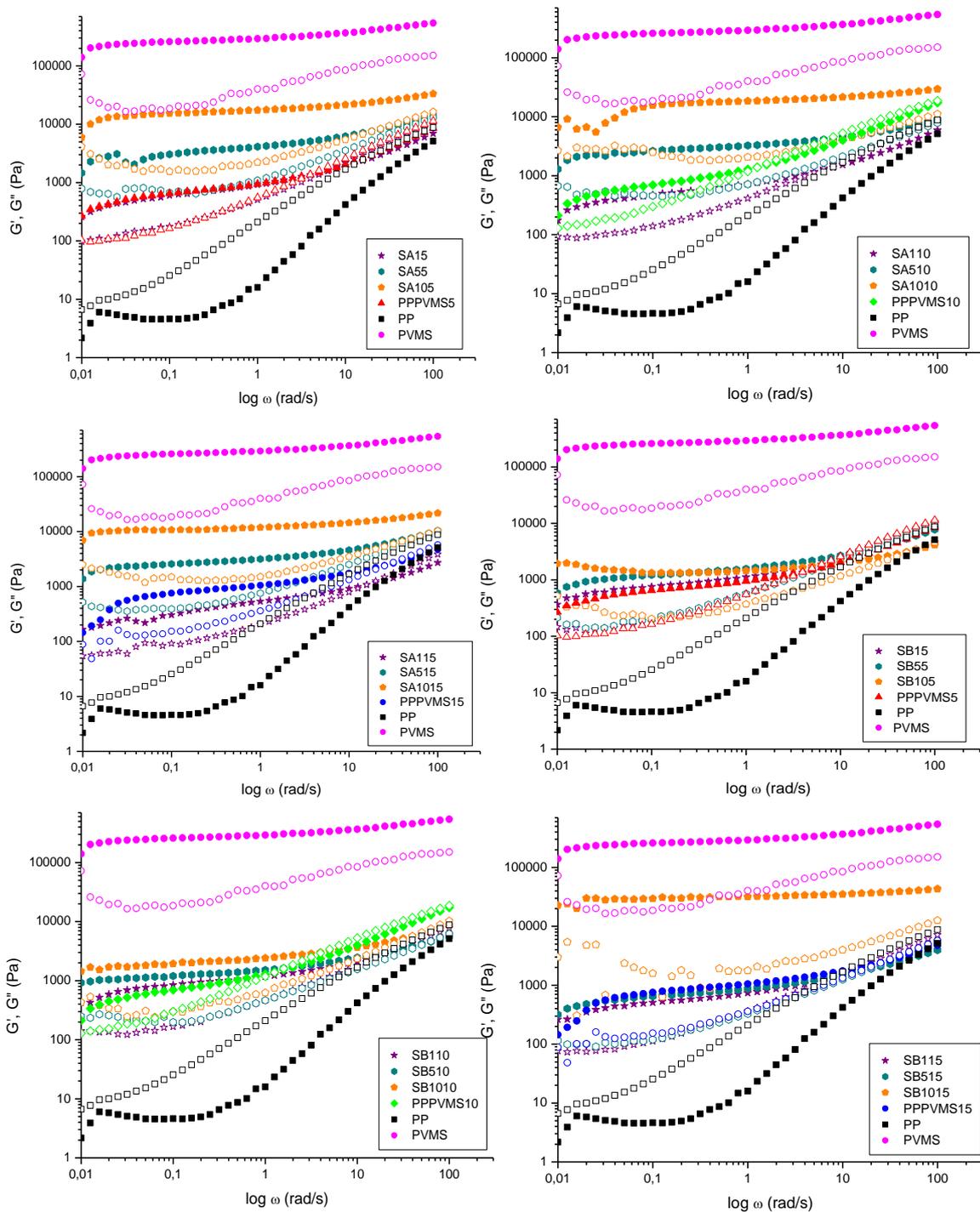


Figura 4.19 G' e G'' em função da frequência de oscilação a 220°C para as formulações contendo SiO_2 para cada tempo de mistura. Os símbolos fechados indicam os dados de $G'(\omega)$ e os símbolos abertos indicam os dados de $G''(\omega)$.

Sabe-se que a resposta viscoelástica de resinas contendo carga depende do grau de dispersão das nanopartículas; as inclinações (α) de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na zona terminal vêm sendo estudadas [119-121] para avaliar a dispersão de uma carga, bem como verificar a formação de estruturas percoladas. De modo geral para as blendas com as nanopartículas, Figuras 4.18 e 4.19, verifica-se um aumento nos valores de $G'(\omega)$ com o aumento do teor das nanopartículas, indicando que a presença destas cargas inorgânicas aumenta a característica elástica das blendas, quando comparadas as blendas puras. Além disso, há uma leve tendência de G' apresentar um comportamento independente da frequência (tendência de formação de um platô) para todas as formulações contendo 10 PCR de nanopartícula (SiO_2). Isto demonstra que períodos curtos de oscilação não favorecem os desentrelaçamentos moleculares ou que as nanopartículas estão ancorando estes movimentos. Neste caso, os entrelaçamentos e/ou as nanopartículas desempenham o papel de zonas de junção temporárias podendo ser um indicativo de formação de uma rede tridimensional.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam os resultados de viscosidade complexa em função da frequência para as formulações estudadas.

Para as curvas de viscosidade em função da frequência, na região pseudoplástica, a expressão de Lei das Potências pode ser escrita como:

$$\eta^* = k \cdot \omega^{n'} \quad (4.1)$$

onde η^* é a viscosidade complexa, k é um fator pré-exponencial específico da amostra, ω é a frequência de oscilação em uma dada faixa de frequência e n' é o expoente de pseudoplasticidade. O valor de n' pode ser obtido diretamente da inclinação da reta no gráfico de $\log(\eta^*)$ em função de $\log(\omega)$ [121]. Os resultados de n' estão apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9.

As blendas contendo 10 PCR de HNT e SiO_2 apresentaram, de maneira geral, viscosidade maior que a blenda pura.

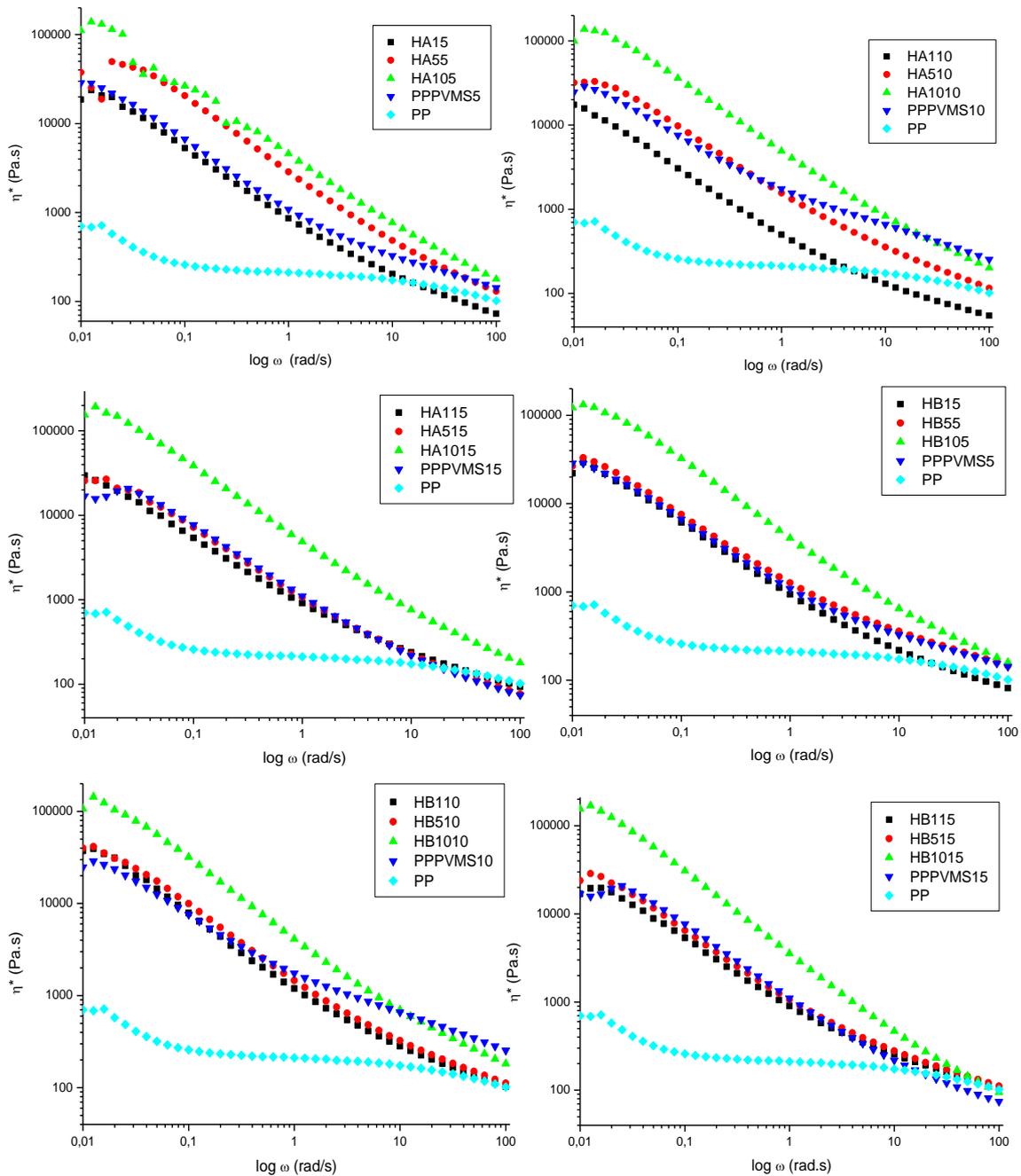


Figura 4.20 η^* em função da frequência de oscilação a 220°C para as formulações contendo HNT para cada tempo de mistura.

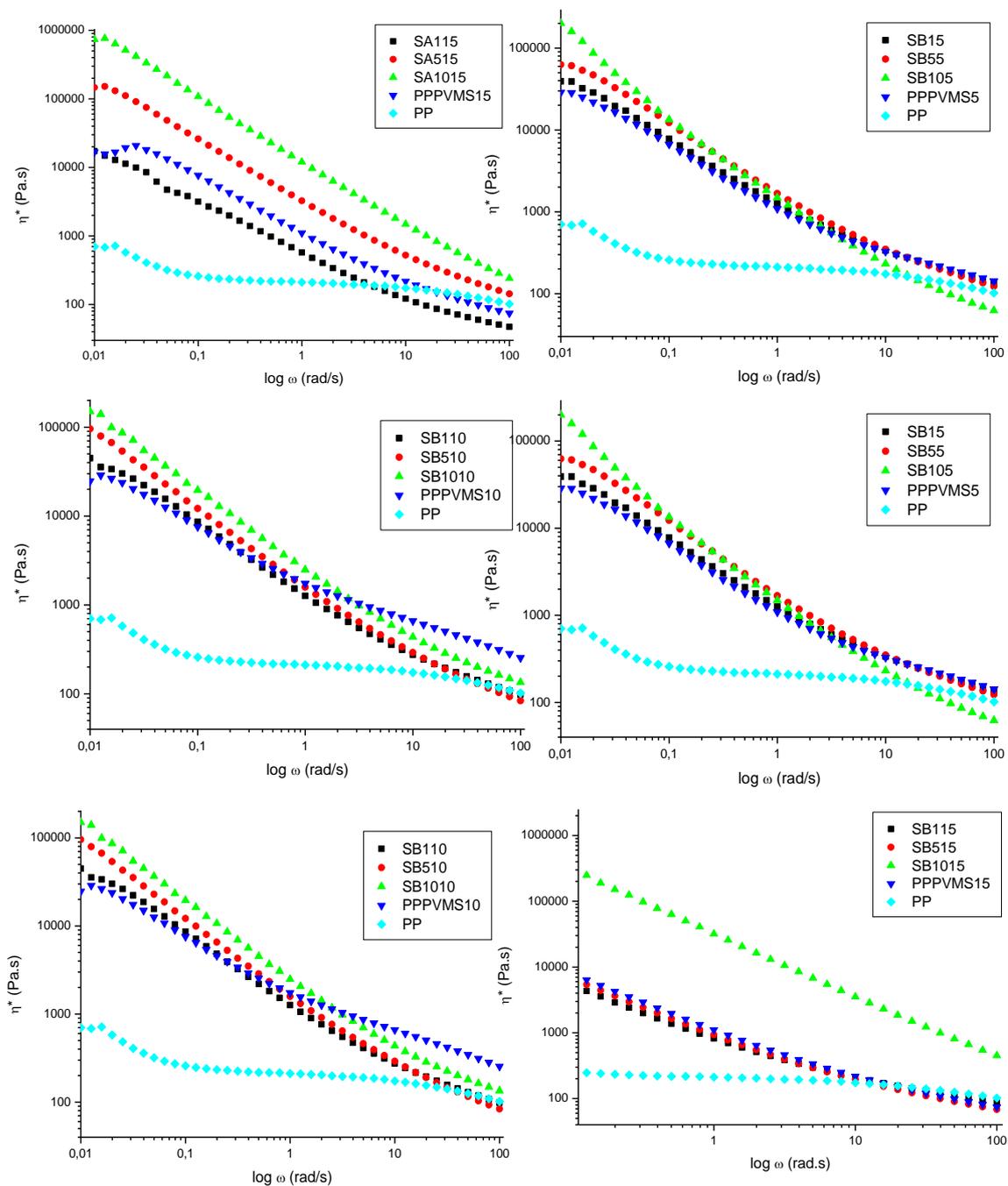


Figura 4.21 η^* em função da frequência de oscilação a 220°C para as formulações contendo SiO_2 para cada tempo de mistura.

Tabela 4.8 Expoente de pseudoplasticidade (n') para o PP e as blendas puras

Formulação	n'
PP Puro	0,83
PP/PVMS 5	0,38
PP/PVMS 10	0,47
PP/PVMS 15	0,31

Tabela 4.9 Expoente de pseudoplasticidade (n') para as blendas contendo nanopartículas

Formulação	n'	Formulação	n'
HA15	0,33	SA15	0,29
HA55	0,30	SA55	0,21
HA105	0,25	SA105	0,11
HA110	0,34	SA110	0,38
HA510	0,33	SA510	0,17
HA1010	0,23	SA1010	0,14
HA115	0,35	SA115	0,32
HA515	0,30	SA515	0,19
HA1015	0,19	SA1015	0,09
HB15	0,32	SB15	0,35
HB55	0,37	SB55	0,27
HB105	0,21	SB105	0,12
HB110	0,31	SB110	0,29
HB510	0,31	SB510	0,21
HB1010	0,23	SB1010	0,20
HB115	0,38	SB115	0,34
HB515	0,35	SB515	0,28
HB1015	0,13	SB1015	0,05

A avaliação da qualidade da dispersão das nanopartículas em polímeros (sistema simples), por meio do expoente de pseudoplasticidade obtido segundo a equação 4.1 é entendido de modo geral que, um maior valor

de n' estaria associado a um comportamento pseudoplástico mais acentuado e a uma melhor dispersão do sistema, porém por meio da análise dos resultados apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9 verifica-se somente para as formulações contendo baixos teores de HNT e para o maior tempo de mistura (HA115, HB115 e HB515) que foram observados valores de n' superiores ao valor de n' da blenda pura preparada nas mesmas condições; entretanto nada é possível ser afirmado sobre estes resultados uma vez que os valores obtidos são muito próximos e estão dentro da margem de erro da leitura. Desta forma, verifica-se que estes conceitos não podem ser aplicados para sistema mais complexos contendo mais de dois componentes.

4.2.3 Caracterização Térmica Dinâmico-Mecânica

As propriedades térmicas dinâmico-mecânicas dos componentes das blendas, das blendas puras e das formulações foram avaliadas por meio da técnica de DMTA em função da temperatura. Nas Figuras de 4.22 a 4.29 são apresentadas as curvas F' , F'' e $\tan \delta$ em função da temperatura.

Observa-se que as curvas de F' e F'' para as blendas apresentam comportamento similar ao PP mas com valores intermediários entre os dois componentes da blenda.

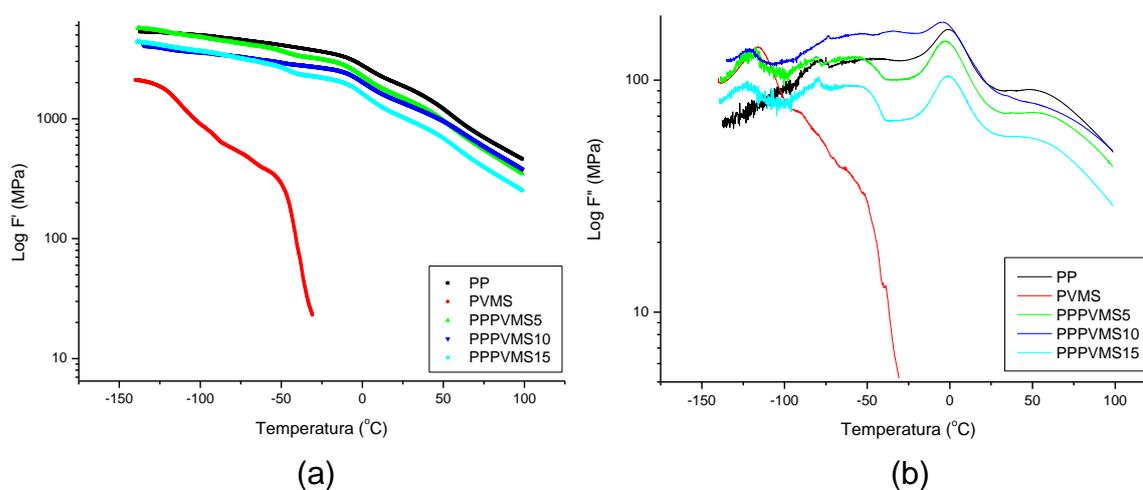


Figura 4.22 Curvas dos módulos em função da temperatura do PP e das blendas a 1 Hz e amplitude de 30 μm (a) $F'(T)$ e (b) $F''(T)$

Nas Figuras 4.23 e 4.24 estão apresentadas as curvas das blendas com a adição de nanopartícula de HNT nas **sequências A e B**, respectivamente. Observa-se que para a maioria das formulações da sequência A, tanto F' como F'' apresenta comportamentos similares ao da blenda pura, porém para a formulação HA1015 é observado um aumento significativo de F' e F'' , este fato pode ser um indicativo de que o tempo de mistura maior aliado ao teor maior de nanopartícula possibilitou maior interação entre os componentes tornando a blenda mais elástica na presença da HNT. A mesma analogia pode ser feita para a sequência B, porém com impacto muito menor nos valores dos módulos.

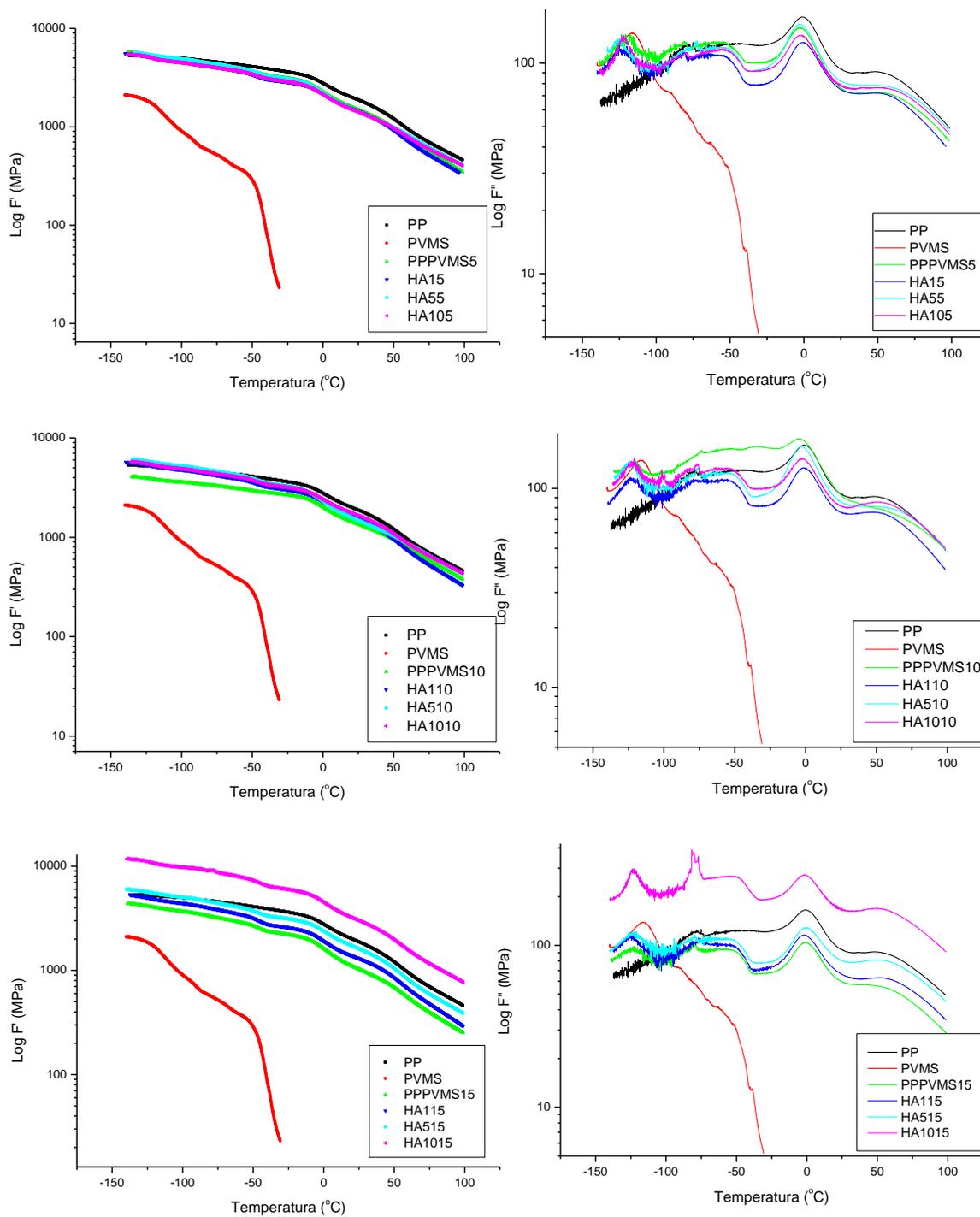


Figura 4.23 $F'(T)$ e $F''(T)$ das blendas PP/PVMS/HNT a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a seqüência A.

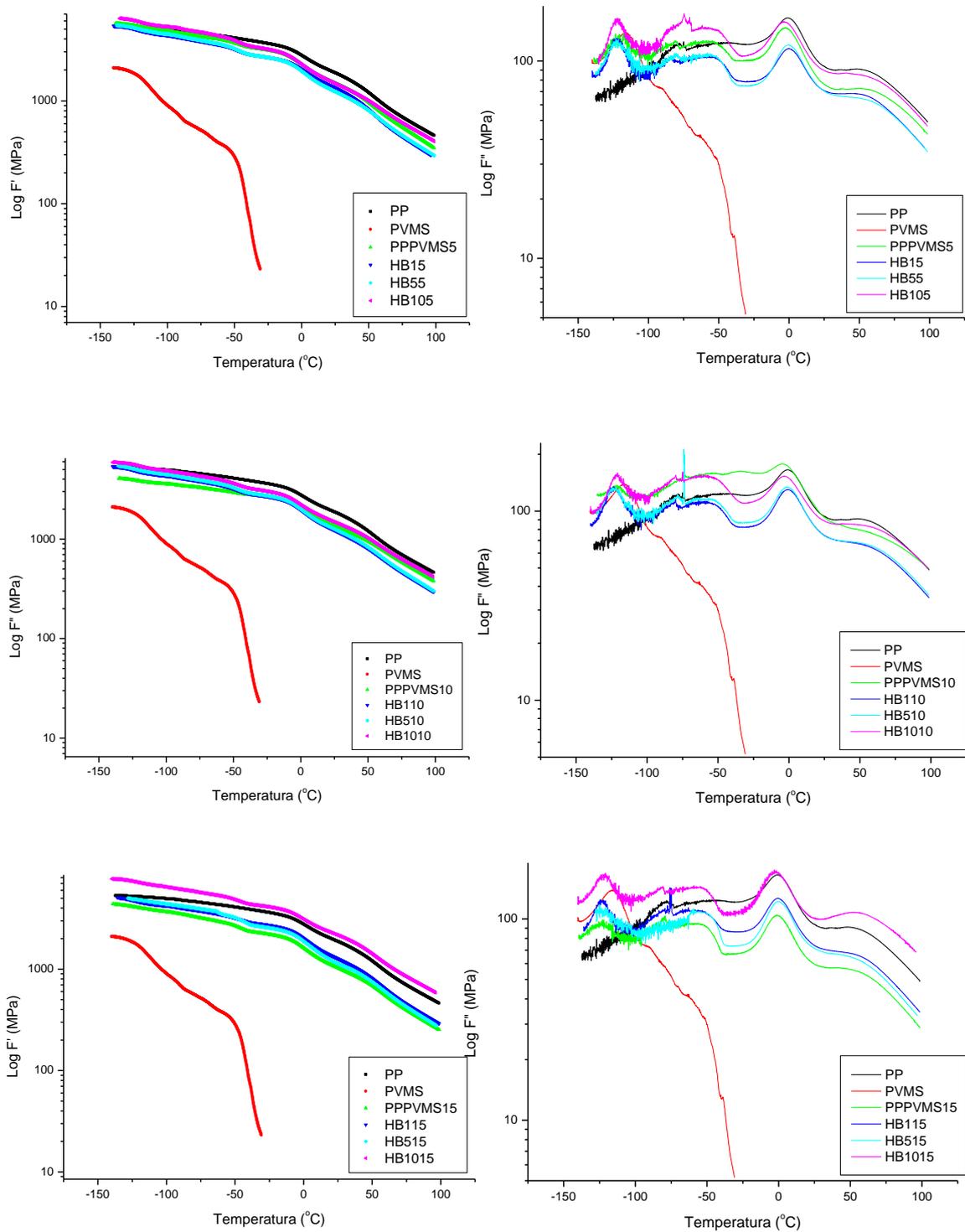


Figura 4.24 $F'(T)$ e $F''(T)$ das blendas PP/PVMS/HNT a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a seqüência B.

Para as formulações contendo HNT pode-se dizer que, com exceção das formulações HA1015 e HB1015, a variação do teor, tempo de mistura e sequência não causaram nenhum impacto significativo no comportamento viscoelástico das mesmas.

Nas Figuras 4.25 e 4.26 estão apresentadas as curvas de F' e F'' para as blendas contendo nanopartículas de SiO_2 para as **sequências A e B** de mistura, respectivamente. Observa-se que com um tempo intermediário de mistura (10 minutos) há um aumento de F' em baixas temperaturas (até -30°C). Um aumento no módulo, em relação a blenda pura, é observado para todas as formulações com maior tempo de mistura (15 minutos) avaliadas pela **sequência A**, sendo a formulação SA115 a única que apresentou valores de módulo levemente superiores às demais. Uma possível explicação para o comportamento ocorrido, é similar ao discutido para a formulação contendo HNT, neste caso a nanopartícula de SiO_2 possui características hidrofóbicas similares ao do PP, mas ao mesmo tempo similaridade química com o PVMS. Estas características permitiram maior interação da nanopartícula com os componentes da blenda aumentando a elasticidade da mesma e por consequência melhorando a interação, porém com efeito inferior ao observado para a HNT. O efeito maior de reforço da HNT em relação ao SiO_2 pode estar relacionado com a razão de aspecto, pois mesmo havendo quebra dos nanotubos durante o processamento, estas nanopartículas possuem mais chances de apresentar um reforço mecânico mais efetivo..

Com relação às formulações estudadas na **sequência B**, verifica-se um aumento dos módulos para as formulações com tempo maior de mistura, porém com valores mais discretos em relação às mesmas formulações obtidas na **sequência A**.

De forma geral, pelos resultados de DMTA, pode-se verificar que o teor de SiO_2 , a sequência de mistura e o tempo de mistura não apresentaram impactos significativos no comportamento mecânico das formulações estudadas, com exceção das formulações com tempo de mistura maior.

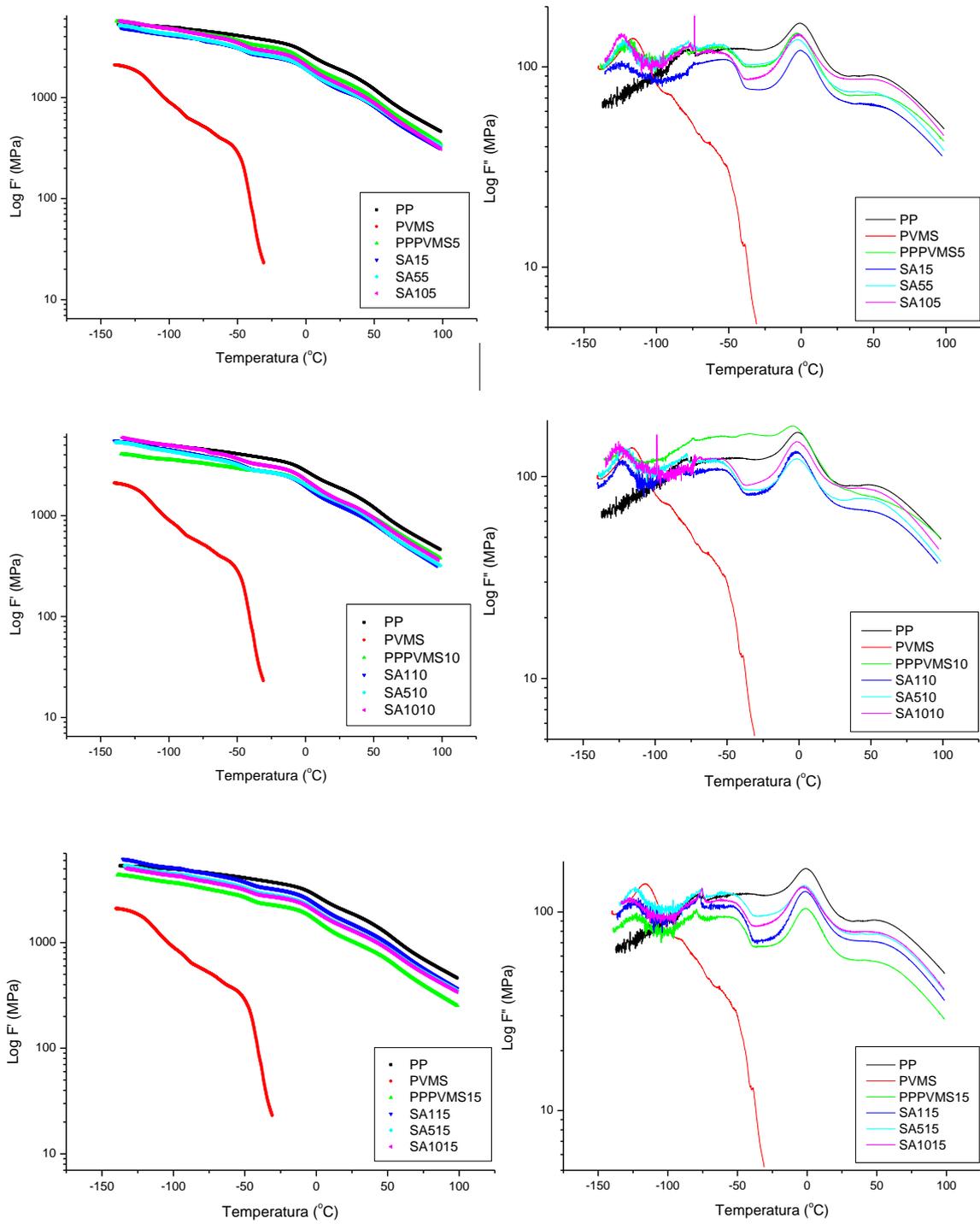


Figura 4.25 $F'(T)$ e $F''(T)$ das blendas PP/PVMS/SiO₂ a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a seqüência A.

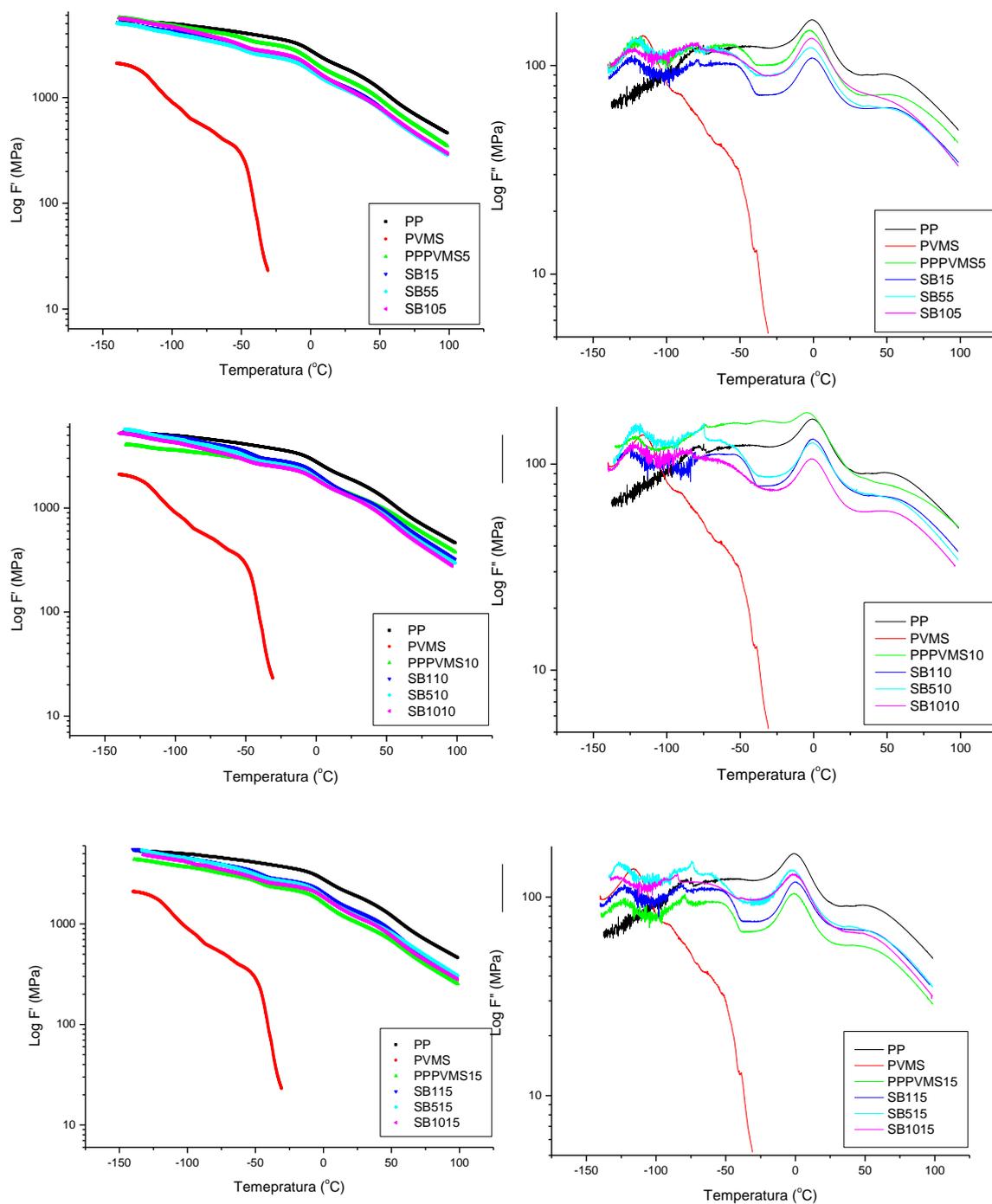


Figura 4.26 $F'(T)$ e $F''(T)$ das blendas PP/PVMS/SiO₂ a 1 Hz e amplitude de 30 μm para a sequência B.

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros base, das blendas puras e das formulações contendo nanopartículas foi definida como a temperatura no pico da curva de $\tan \delta$. Esta escolha se deve à constância do

valor da temperatura definido por esta variável, seja ela obtida por meio da relação entre os valores de módulo ou *compliances* [68]. Os valores de Tg estão apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10 Valores de Tan δ obtidos pelo ensaio de DMTA para o PP, PVMS e blendas puras

Materiais	Tan δ (°C)	Blendas puras	Tan δ (°C)
PP Puro	3	PP/PVMS 5	-118 / 2
PVMS	-111 / -87 / -62	PP/PVMS 10	-121 / 1
		PP/PVMS 15	-123 / 4

Tabela 4.11 Valores de Tan δ obtidos pelo ensaio de DMTA para as blendas contendo nanopartículas

Formulação	Tan δ (°C)	Formulação	Tan δ (°C)
HA15	-122 / 3	SA15	-123 / 4
HA55	-125 / 1	SA55	-121 / 2
HA105	-122 / 2	SA105	-123 / 2
HA110	-122 / 3	SA110	-122 / 2
HA510	-122 / 1	SA510	-121 / 3
HA1010	-121 / 1	SA1010	-125 / 4
HA115	-124 / 3	SA115	-125 / 3
HA515	-123 / 3	SA515	-123 / 2
HA1015	-124 / 3	SA1015	-124 / 2
HB15	-122 / 4	SB15	123 / 4
HB55	-122 / 4	SB55	-121 / 3
HB105	-122 / 2	SB105	-122 / 4
HB110	-123 / 3	SB110	-124 / 4
HB510	-121 / 4	SB510	-119 / 4
HB1010	-121 / 1	SB1010	-121 / 3
HB115	-123 / 4	SB115	-122 / 4
HB515	-122 / 5	SB515	-124 / 2
HB1015	-122 / 1	SB1015	-125 / 3

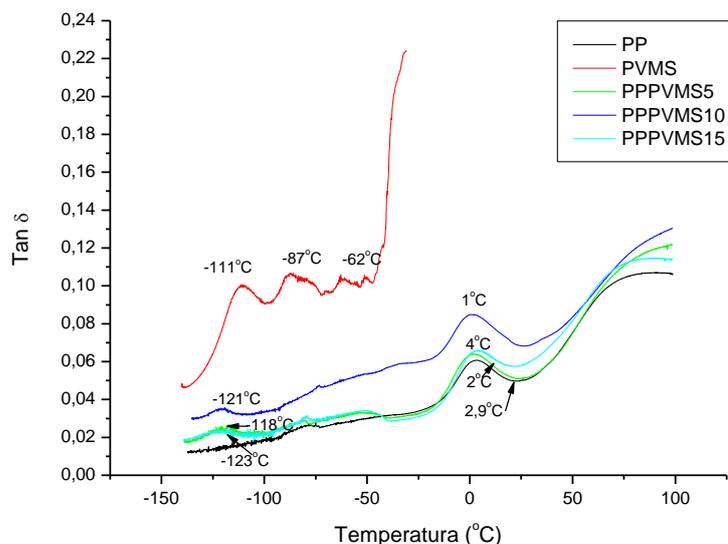


Figura 4.27 Tan δ dos polímeros base e das blends sem nanopartículas a 1 Hz e amplitude de 30 μm .

Por meio das curvas apresentadas na Figura 4.27 e dos resultados apresentados na Tabela 4.10, pode-se verificar que o polipropileno apresenta uma transição térmica na temperatura de 3°C referente à temperatura de transição vítrea (T_g). Para o PVMS foram observadas três transições térmicas a -111°C, -87°C e -62°C. Em adição ao pico de amortecimento, relacionado à T_g (pico- α), os polímeros podem apresentar outros picos (β , γ), como observado para o PVMS. O maior pico é geralmente o pico α , no caso do PVMS é o -111°C que correspondente a T_g , apesar de deslocado para temperatura maior quando comparado ao resultado obtido na análise de DSC (-123°C). O pico β está geralmente associado a movimentos locais na cadeia (de grupos laterais, por exemplo) é mais largo e pode aparecer como um ombro do pico α , neste caso, provavelmente o pico observado a -87°C está relacionado ao grupo lateral vinil identificado pela técnica do FTIR (Tabela 4.1 e Figura 4.4). O pico γ pode aparecer em uma temperatura próxima ao pico β e está relacionado a movimentos de grupos laterais nas fases amorfa e cristalina, rotação de grupos finais, defeitos cristalinos, movimentos na cadeia principal de grupos ou segmentos curtos e separação de fases de impurezas ou diluentes, o que poderia estar relacionado com o pico observado a -62°C devido à movimentação das cadeias poliméricas próxima a temperatura de fusão do

material [122]. As transições α e β , também foram observadas por Clarke e colaboradores [123] que identificou o pico α (T_g) a aproximadamente -123°C e uma transição secundária β abaixo da T_g para o poli(vinilmetilsiloxano) (PVMS).

No caso das blendas puras, verificou-se a presença de duas transições térmicas distintas corroborando com a literatura, a qual reporta que a blenda PP/PVMS como uma blenda imiscível. A T_g da fase dispersa (PVMS) na blenda apresentou valores mais baixos de T_g em relação ao PVMS puro enquanto a T_g da fase matriz (PP) apresentou variação para mais e para menos em relação ao PP puro, dependendo do tempo de mistura empregado na preparação das mesmas.

De modo geral, pode-se observar nas Figuras 4.28 e 4.29 e nos resultados apresentados na Tabela 4.11 que a presença das nanopartículas diminuiu os valores de T_g da fase dispersa (PVMS) enquanto que a T_g da matriz (PP) apresentou variações para mais e para menos, porém sem seguir algum padrão (tempo de mistura, sequência ou teor de nanopartícula). As transições β e γ foram bastante atenuadas se tornando imperceptíveis, na maioria das curvas.

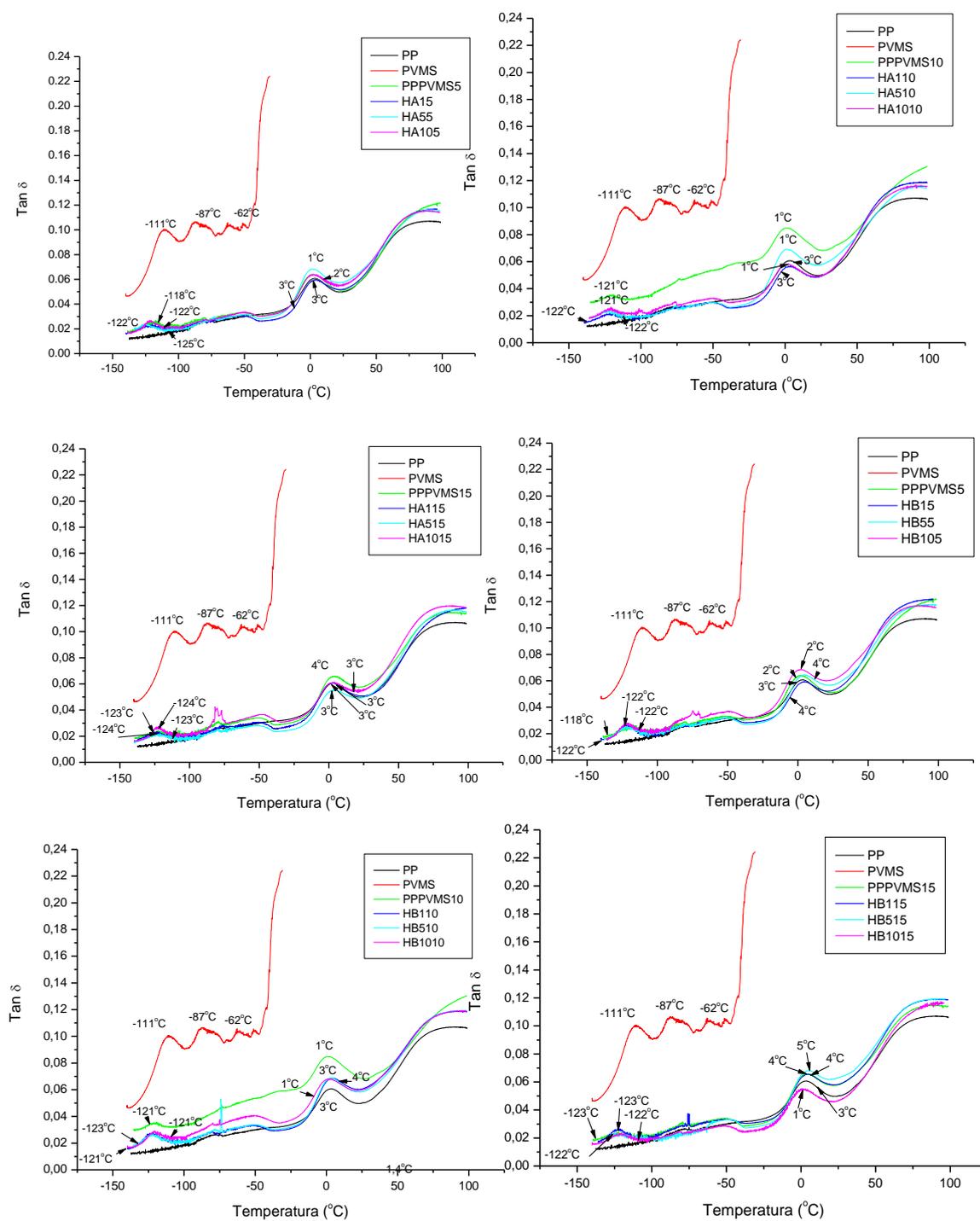


Figura 4.28 Tan δ das blendas PP/PVMS/HNT a 1 Hz e amplitude de 30 μ m para as seqüências A e B.

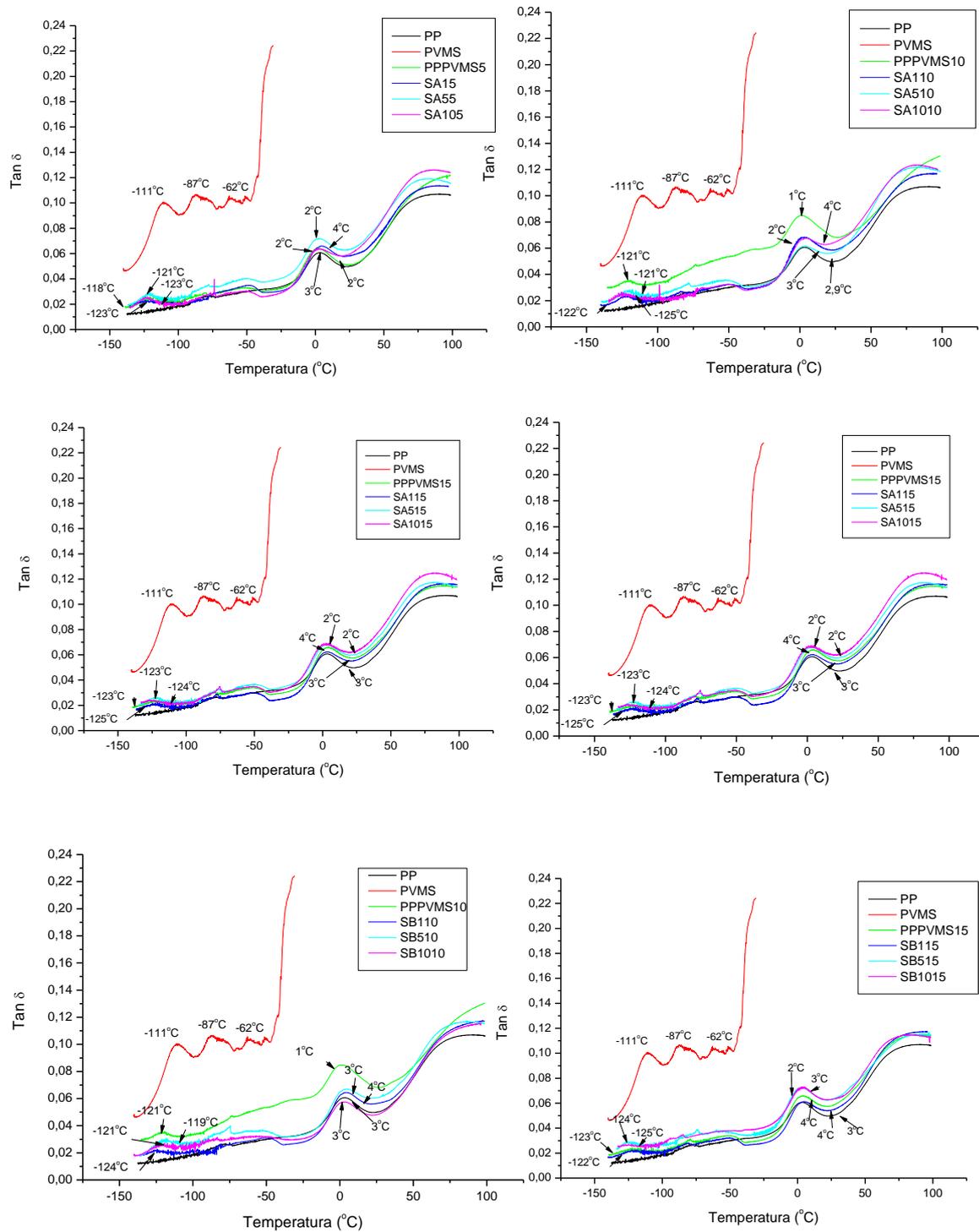


Figura 4.29 Tan δ das blendas PP/PVMS/SiO₂ a 1 Hz e amplitude de 30 μ m para as seqüências A e B.

4.2.4 Avaliação estatística com base no módulo a 25°C obtido na análise de DMTA

Para definição das composições a serem estudadas na terceira etapa deste projeto foi feito um estudo para avaliar quais das variáveis empregadas na preparação das formulações no reômetro de torque impactaram no melhor resultado de módulo (determinado no ensaio de DMTA) na temperatura ambiente (25°C). Nas Tabelas 4.12 e 4.13 estão tabelados os valores de módulos usados nesta análise.

Tabela 4.12 Módulo F' na temperatura de 25°C para o PP e as blendas

Formulação	F' a 25°C (MPa)	Formulação	F' a 25°C (MPa)
PP Puro 5	1814	PP/PVMS 5	1441
PP Puro 10	1741	PP/PVMS 10	1355
PP Puro 15	1690	PP/PVMS 15	1029
		PP/PVMS/MAH 5	1394
		PP/PVMS/MAH 10	1243
		PP/PVMS/MAH 15	927

Também foi definido, nesta etapa, preparar uma blenda compatibilizada com o objetivo de obter uma referência de valores para efeitos comparativos com as blendas com nanopartículas. Foi utilizado como compatibilizante 2% do anidrido maleico (MAH). A preparação da blenda bem como as análises seguiram os mesmos critérios utilizados na preparação das demais formulações. Na Tabela 4.14 constam os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod a 25°C realizado nos materiais obtidos no reômetro de torque, prensados a 220°C para a obtenção de uma chapa com dimensões aproximadas de (100 x 100 x 2) mm de onde foram retirados os corpos-de-prova para o ensaio. Por meio destes resultados, verifica-se que mesmo sem a presença do agente compatibilizante o PVMS modificou o PP promovendo um ganho de 50% na resistência ao impacto na temperatura ambiente sem compatibilizante e um ganho de 57% com o compatibilizante, mesmo assim as

blendas não foram tenacificadas, pois continuaram a apresentar um comportamento frágil.

Tabela 4.13 Módulo F' na temperatura de 25°C para as formulações com nanopartículas

Formulação	F' a 25°C (MPa)	Formulação	F' a 25°C (MPa)
HA15	1442	SA15	1193
HA55	1425	SA55	1240
HA105	1410	SA105	1334
HA110	1540	SA110	1249
HA510	1649	SA510	1362
HA1010	2154	SA1010	1404
HA115	1301	SA115	1493
HA515	1616	SA515	1319
HA1015	3002	SA1015	1290
HB15	1340	SB15	1262
HB55	1234	SB55	1189
HB105	1471	SB105	1227
HB110	1225	SB110	1333
HB510	1262	SB510	1266
HB1010	1482	SB1010	1263
HB115	1265	SB115	1327
HB515	1132	SB515	1196
HB1015	1482	SB1015	1157

Tabela 4.14 Resistência ao Impacto Izod com entalhe a 25°C

Formulação	Impacto Izod 25°C (J/m)(*)
PP Puro	40,8
PP/PVMS	61,3
PP/PVMS/MAH	65,4

(*) resultados nominais para uso como referência

Com relação aos módulos de armazenamento F' mostrados na Tabela 4.12, pode-se verificar que os valores dos mesmos nas blendas com e sem

compatibilizante são menores que o PP puro indicando que a fase dispersa do PVMS diminuiu a rigidez da matriz reduzindo os valores do módulo na temperatura ambiente. Estes valores de F' diminuíram com o aumento do tempo de mistura, isto pode estar relacionado com a degradação dos componentes da blenda devido ao longo tempo de exposição na temperatura de processamento a 220°C. As condições de testes avaliadas influenciaram nos resultados de G' conforme observado nos resultados apresentados na Tabela 4.13.

Observa-se que as formulações preparadas pela **sequência A** apresentaram uma tendência para valores de módulos maiores comparando com as blendas puras e em alguns casos superando o valor do módulo do PP. As formulações contendo 10 PCR de HNT foram as que apresentaram melhores resultados de módulo, porém para as formulações contendo SiO_2 os melhores resultados foram com 1 PCR. Estes resultados podem ser mais bem visualizados na Figura 4.40 onde os resultados do módulo F' foram avaliados com relação ao tempo de mistura para cada tipo de nanopartícula estudada.

Com base nos dados plotados na Figura 4.30 observa-se que os melhores valores do módulo de elasticidade (F') foram obtidos para as formulação contendo 10 PCR e 1 PCR de HNT e SiO_2 , respectivamente, para a **sequência A** e para um tempo de mistura de 15 minutos.

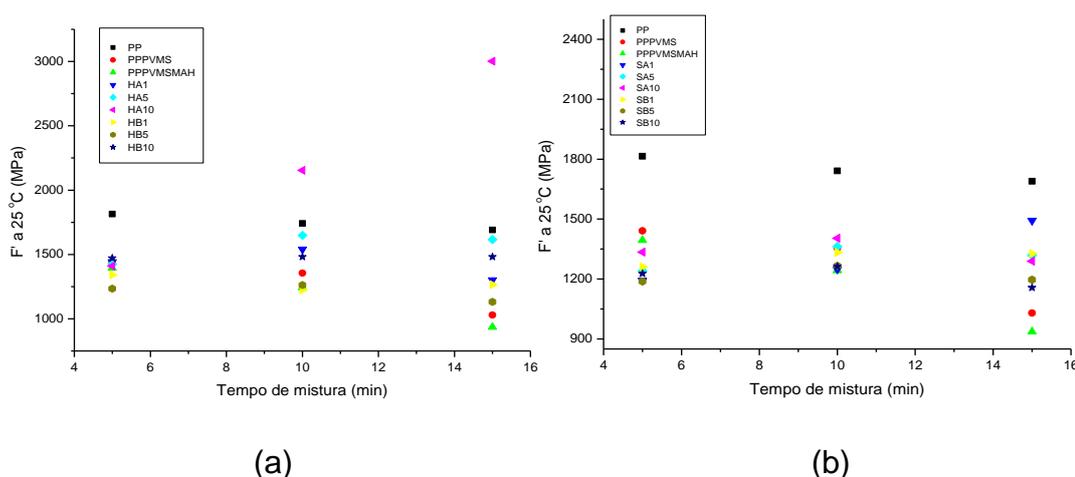


Figura 4.30 F' a 25°C em função do tempo de mistura para (a) formulações contendo HNT (b) formulações contendo SiO_2

O impacto das condições estudadas e as formulações com melhor desempenho também foram avaliadas estatisticamente por meio do estudo de experimentos fatoriais com pontos centrais com auxílio do software Minitab 15®. Pode-se observar nas Figuras 4.31a e 4.32a que as barras no gráfico de Pareto se estendem além da linha de referência vermelha indicando um efeito significativo para o nível escolhido ($\alpha = 0,05$). No estudo realizado verifica-se que todos os efeitos individuais e suas interações são estatisticamente significativos tanto para as formulações contendo HNT quanto SiO_2 .

Os gráficos do Cubo (Figuras 4.31b e 4.32b) ilustram que as formulações com melhor desempenho são HA1015 e SA115, respectivamente.

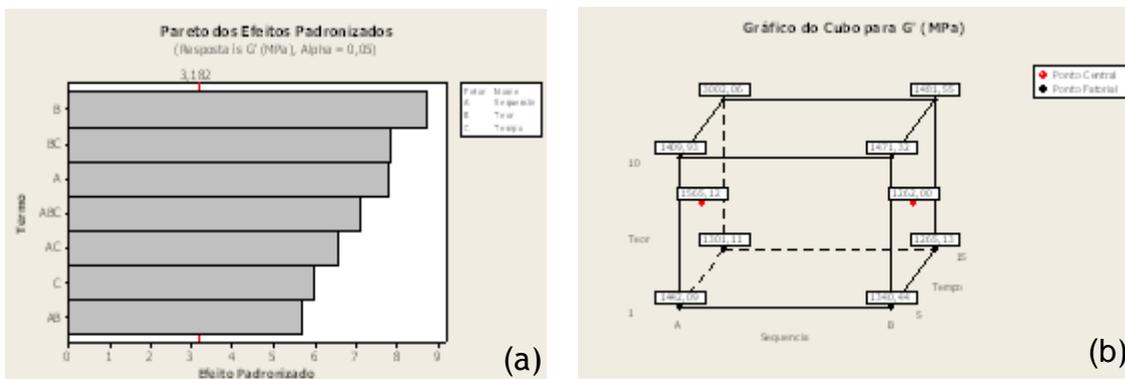


Figura 4.31 Análise estatística das formulações contendo HNT por meio de experimento fatorial com ponto central (a) Gráfico de Pareto (b) Gráfico do Cubo

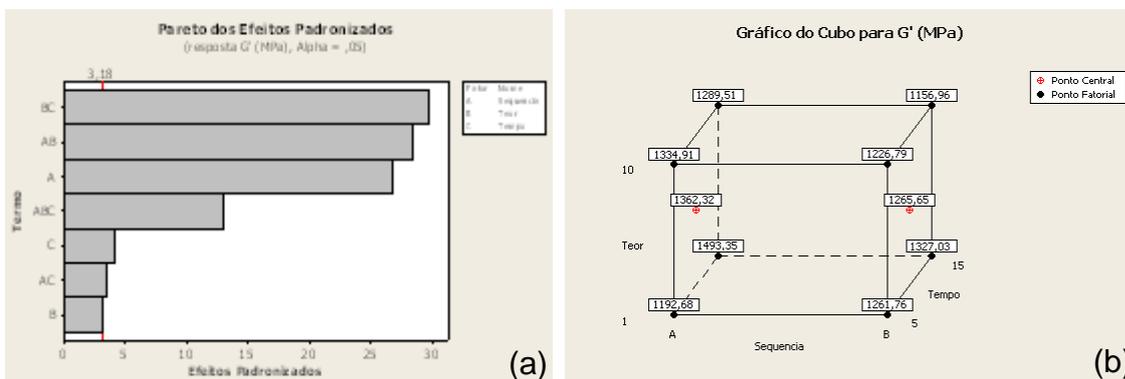


Figura 4.32 Análise estatística das formulações contendo SiO_2 por meio de experimento fatorial com ponto central (a) Gráfico de Pareto (b) Gráfico do Cubo

Apesar dos resultados do estudo estatístico do módulo apontarem que as formulações com melhores desempenhos foram às obtidas para 15 minutos de mistura, foi verificado anteriormente que os valores de módulo das blendas puras diminuíram com o aumento do tempo de mistura, sugerindo uma possível degradação da matriz polimérica. Para comprovar esta informação foi realizada uma avaliação reológica em regime permanente da resina de PP nos tempos de 0, 5, 10 e 15 minutos de mistura. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.33.

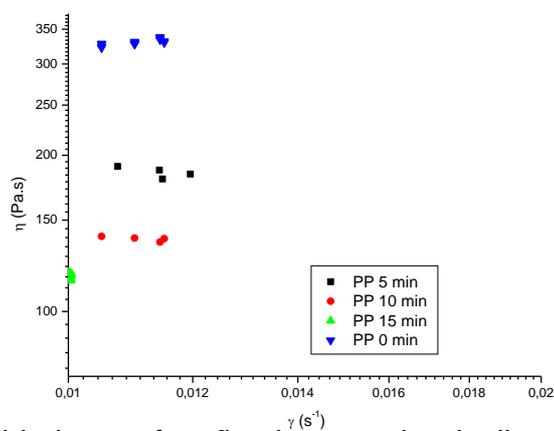


Figura 4.33 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP nos tempos de 0, 5, 10 e 15 minutos de mistura.

Observa-se na Figura 4.33 que a viscosidade do PP diminuiu drasticamente já para o menor tempo de mistura avaliado indicando que a resina degradou. Desta forma, para a realização da etapa seguinte deste estudo optou-se em trabalhar com as seguintes formulações:

- PP/PVMS;
- PP/PVMS/MAH;
- PP/PVMS/SiO₂ – 1% de SiO₂ / **Sequência A** / Tempo menor que 5 min (SA1);
- PP/PVMS/HNT – 10% de HNT / **Sequência A** / Tempo menor que 5 min (HA10).

Das rotas de preparação da blenda PP/PVMS com incorporação de nanopartícula apresentadas na literatura [8, 36] a única rota de preparação não explorada foi da incorporação das nanopartículas na fase de PVMS e posterior mistura com o PP, o que foi objeto deste estudo representado pela **sequência**

B de mistura; porém após a análise dos resultados apresentados até o momento observa-se que as blendas obtidas por meio desta sequência foram as que apresentaram resultados menos satisfatórios sendo desta forma comprovada que esta rota de mistura não promove os ganhos de propriedades esperados sendo descartado de futuros estudos. Além disso, foi observada uma alteração muito grande nas características físicas do PVMS após a incorporação das nanopartículas. O PVMS com SiO_2 tornou-se um material extremamente rígido e quebradiço (similar a uma vela) enquanto que o PVMS com HNT adquiriu uma forma pastosa e pegajosa (similar a uma graxa). Em ambos os casos tornar-se-ia complicado o sistema de alimentação destes materiais num processamento em extrusora dupla rosca.

4.2.5 Caracterização morfológica

Para analisar a morfologia formada pelas formulações selecionadas para estudo na terceira etapa deste projeto, foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figuras 4.34 a 4.39 estão apresentadas as micrografias obtidas.

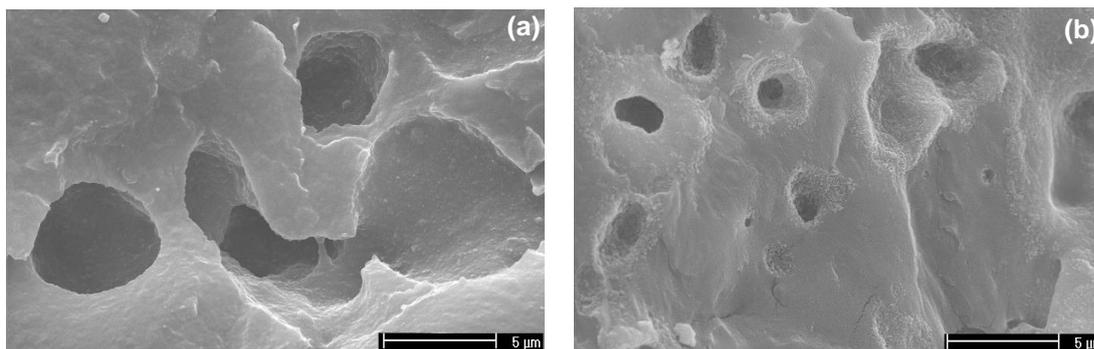


Figura 4.34 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS sem compatibilizante com aumento de 5000 X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno.

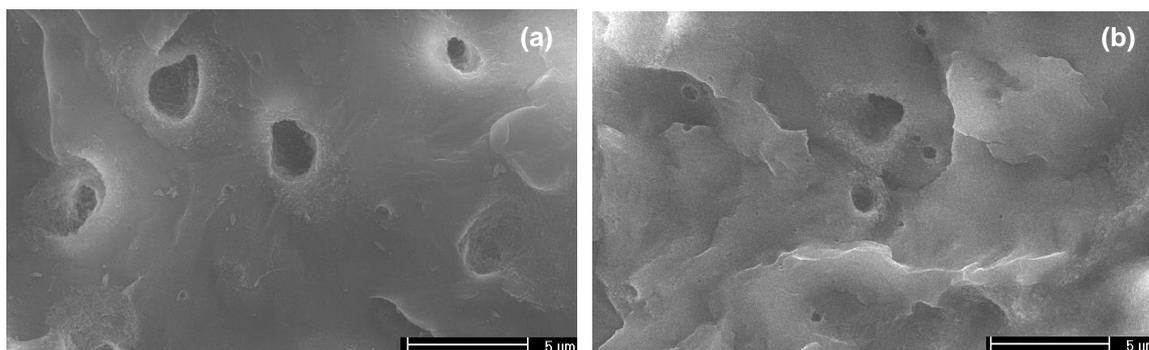


Figura 4.35 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS compatibilizada com MAH com aumento de 5000 X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno

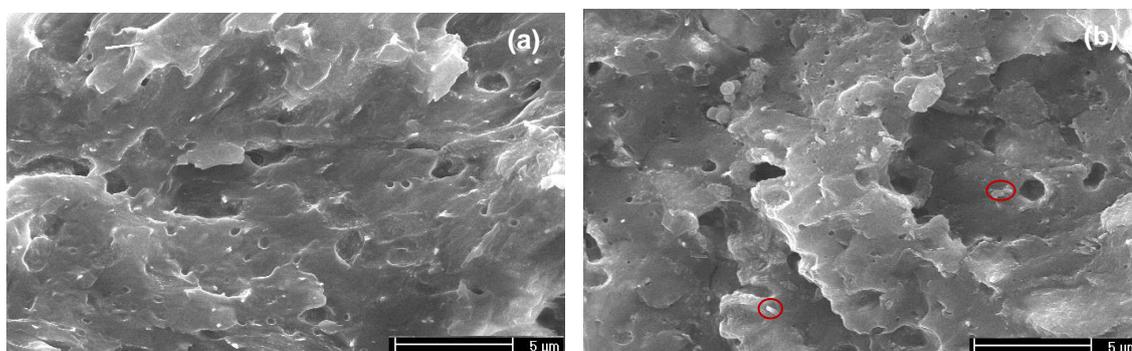


Figura 4.36 Micrografias de MEV da formulação HA105 com aumento de 5000 X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno. Os círculos vermelhos mostram algumas partículas de HNT.

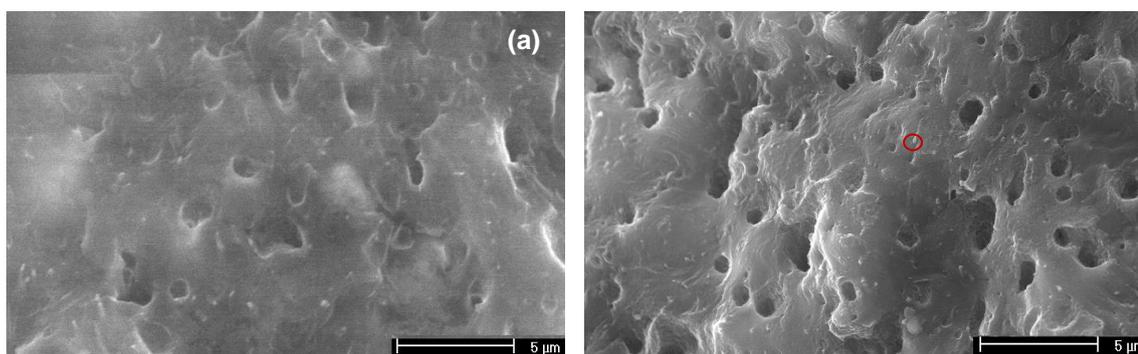


Figura 4.37 Micrografias de MEV da formulação HA1015 com aumento de 5000 X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno. Os círculos vermelhos mostram algumas partículas de HNT.

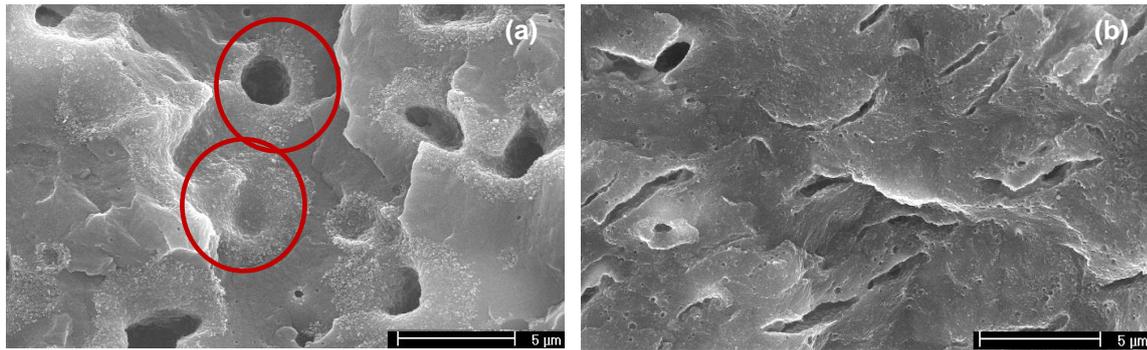


Figura 4.38 Micrografias de MEV da formulação SA15 com aumento de 5000 X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno. Os círculos vermelhos mostram morfologia similar encontrada na blenda pura (Figura 4.34b)

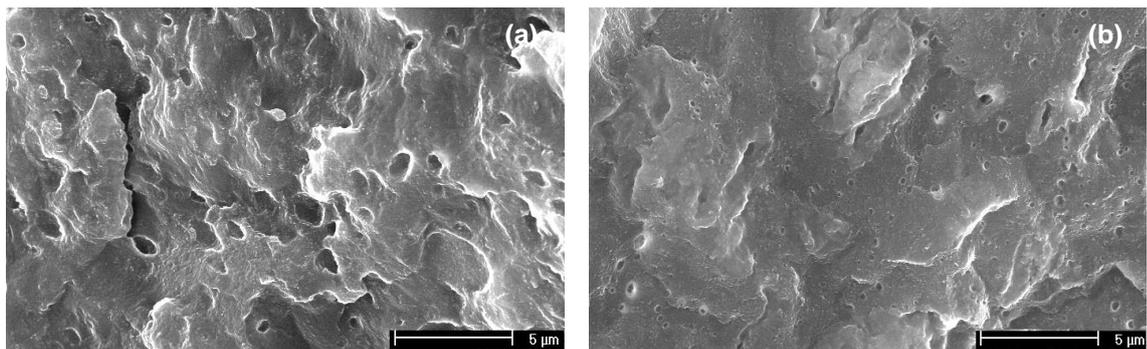


Figura 4.39 Micrografias de MEV da formulação SA115 com aumento de 5000 X (a) amostra sem tratamento (b) amostra após 48h de ataque com tolueno

Por meio das micrografias, pode-se observar que as amostras que foram tratadas com tolueno apresentaram mais vazios na microestrutura indicando que houve uma maior remoção da fase dispersa de PVMS. A presença dos vazios nas amostras sem tratamento pode ser uma evidência da baixa compatibilidade entre o PP e PVMS, uma vez que o PVMS foi arrancado da matriz durante a fratura criogênica. Morfologias similares foram encontradas na literatura [8,37].

Comparando a morfologia das blends PP/PVMS sem e com compatibilizante (Figuras 4.34 e 4.35) pode-se observar que as amostras com

compatibilizante apresentaram tamanho de vazios menores e mais uniformes. Na Figura 4.40 é possível verificar, por meio do histograma, que a distribuição do diâmetro dos vazios comprova que a presença do compatibilizante reduziu o tamanho dos vazios ocupados pela fase do PVMS. Na Figura 4.34a observa-se a presença de vazios conectados, o mesmo não é observado na blenda PP/PVMS compatibilizada.

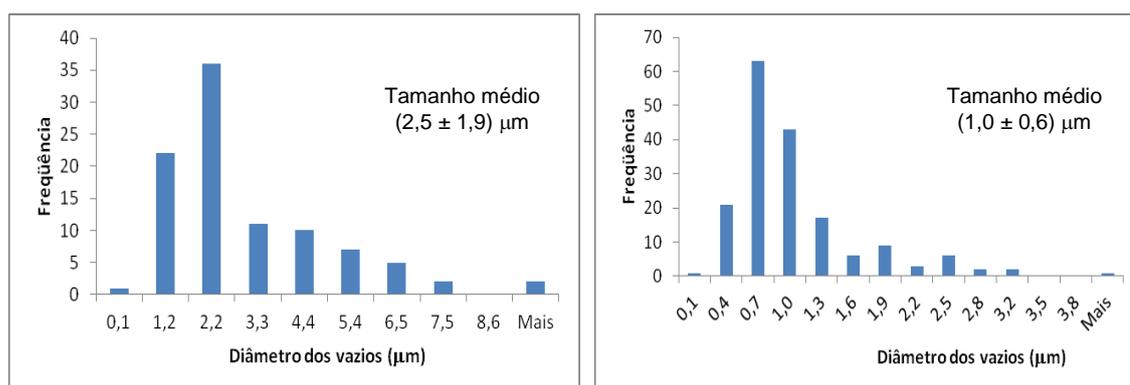


Figura 4.40 Histograma da distribuição do tamanho de vazios (a) PP/PVMS (b) PP/PVMS/MAH

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 4.36 e 4.37 para a formulação HA com 10 PCR de HNT verifica-se que os vazios supostamente deixados pela fase do PVMS foram similares ao observado na blenda compatibilizada com MAH, porém com uma distribuição um pouco mais estreita, conforme apresentado na Figura 4.41. Verifica-se que o aumento do tempo de mistura trouxe a média do diâmetro dos vazios para valores menores. Observar-se que as nanopartículas estão dispersas por toda amostra analisada, não apresentando uma localização preferencial (Figura 4.42 destacadas pelos círculos vermelhos). O tempo de mistura maior promoveu uma melhor distribuição dos vazios ocupados pelo PVMS na matriz.

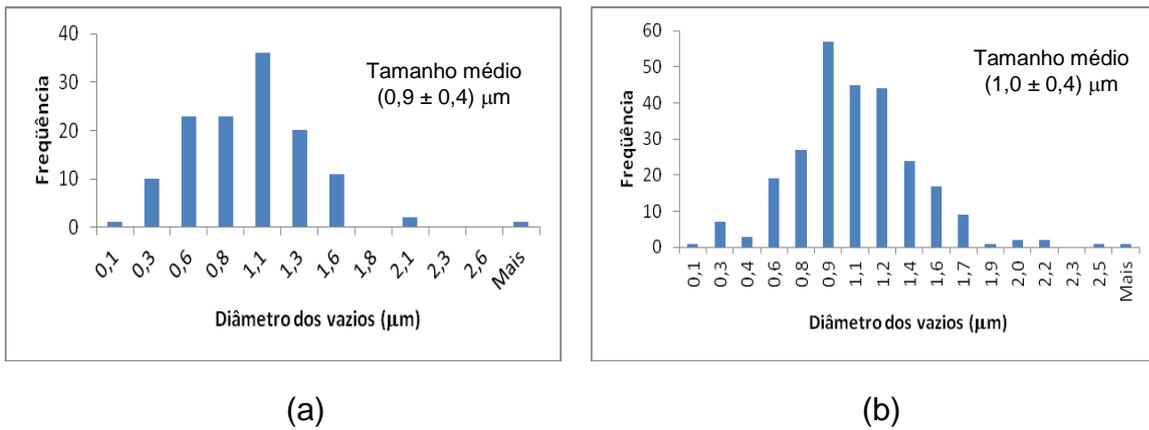


Figura 4.41 Histograma da distribuição do tamanho de vazios (a) PP/PVMS/HNT 5 minutos de mistura (b) PP/PVMS/HNT 15 minutos de mistura

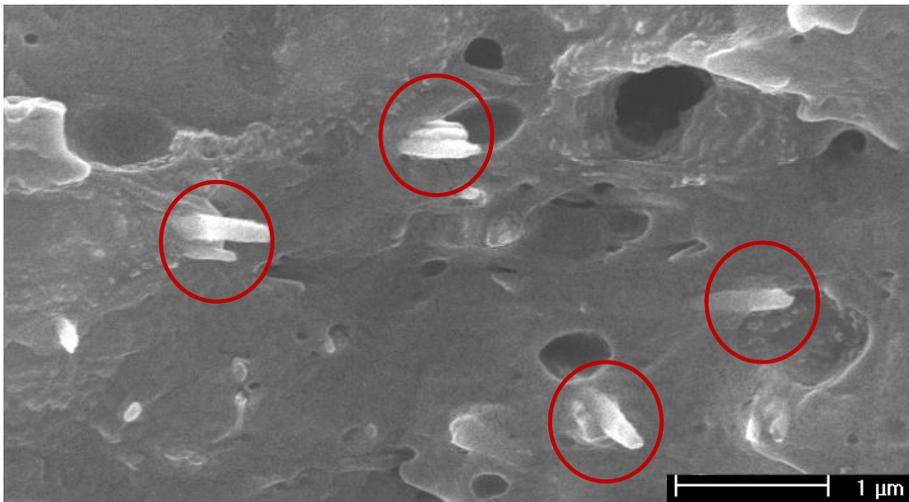


Figura 4.42 Micrografia de MEV da formulação HA105 com aumento de 20000 X. Os círculos vermelhos destacam a localização da HNT na amostra.

Para a formulação SA com 1PCR de SiO_2 (Figuras 4.38 e 4.39) verifica-se que com o tempo de 5 minutos de mistura os domínios de PVMS apresentam formas alongadas e com 15 minutos de mistura os domínios são extremamente pequenos mesmo na amostra tratada com tolueno. Na Figura 4.43 estão apresentados os histogramas com a distribuição do tamanho dos vazios. No caso da formula SA15 as medidas foram baseadas no comprimento do vazio, uma vez que foi o formato observado nas micrografias.

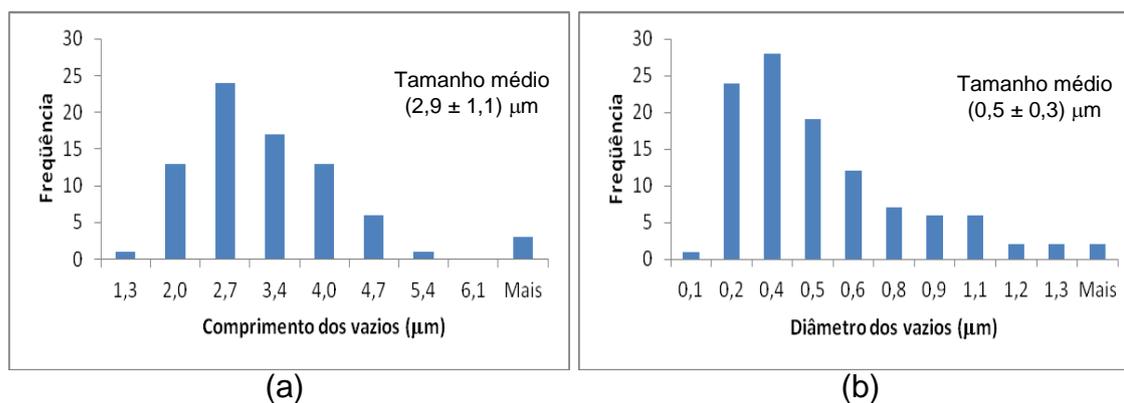


Figura 4.43 Histograma da distribuição do tamanho de vazios (a) PP/PVMS/SiO₂ (a) 5 minutos de mistura (b) PP/PVMS/ SiO₂ 15 minutos de mistura

As Figuras 4.34 a 4.39 estão com aumento de 5000X para evidenciar melhor o tamanho dos domínios formados pelo PVMS na matriz de PP, porém nas Figuras 4.44a e 4.44b pode-se observar melhor a distribuição dos domínios de PVMS e a presença da HNT para a formulação HA1015, respectivamente.

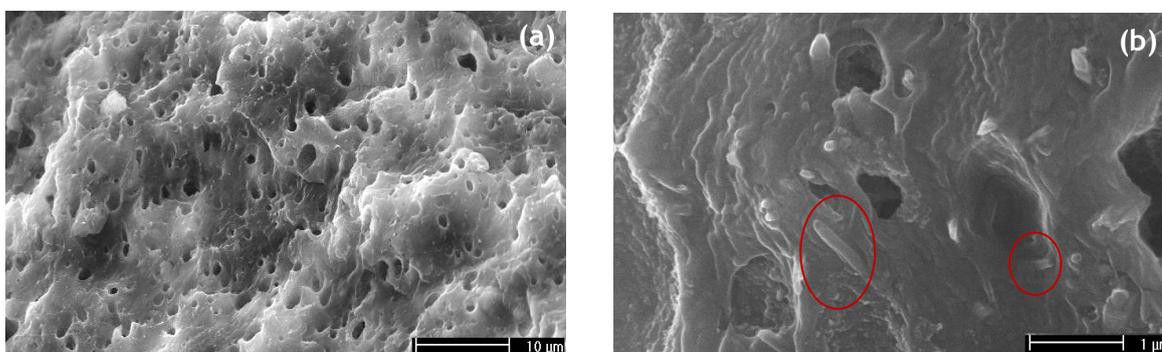


Figura 4.44 Micrografias de MEV da formulação HA1015 após 48 h de ataque com tolueno (a) aumento de 2000X evidenciando a distribuição dos vazios ocupados de PVMS na matriz (b) aumento de 20000X evidenciando as nanopartículas de HNT na amostra

O mesmo pode ser observado na Figura 4.45a e 4.45b para a formulação SA15 com relação à distribuição das fases e a presença da SiO₂, respectivamente. Neste caso nota-se nitidamente o alongamento da fase

dispersa PVMS e os aglomerados das nanopartículas de SiO_2 presentes tanto na matriz de PP como próxima a interface entre as fases da blenda.

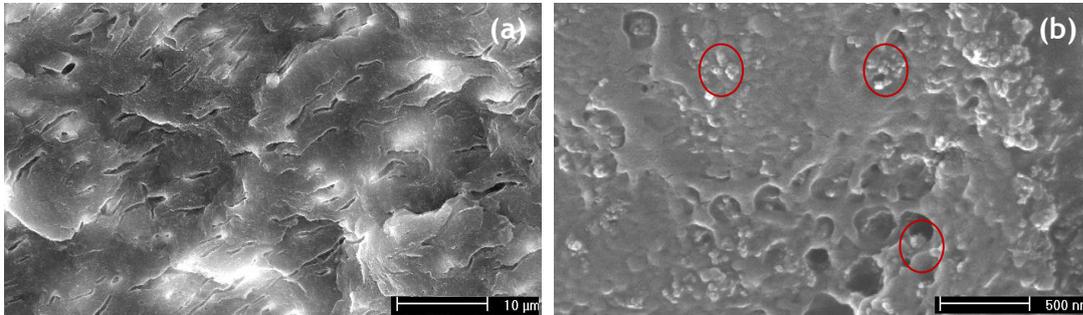


Figura 4.45 Micrografias de MEV da formulação SA15 após 48 h de ataque com tolueno (a) aumento de 2000X evidenciando a distribuição dos vazios ocupados pelo PVMS na matriz (b) aumento de 40000X evidenciando as nanopartículas de SiO_2 na amostra

Pela análise das micrografias apresentadas, pode-se estimar que se ocorresse uma dispersão e distribuição eficaz das nanopartículas na blenda durante o processamento na extrusora dupla rosca haveria uma tendência da formulação contendo HNT apresentar os melhores resultados de propriedades mecânicas devido a: (1) razão de aspecto da HNT maior que da SiO_2 favorecendo as características de reforço; (2) quantidade de HNT presente na amostra acima do limite de percolação teórico o que geraria uma rede tridimensional estabilizando o tamanho da fase dispersa do PVMS e (3) a menor distribuição de diâmetro de vazios supostamente ocupado pelo PVMS foi menor na formulação SA115 (Figura 4.43b), porém foi comprovado, por meio da curva reológica apresentada na Figura 4.33, que o alto tempo de mistura leva a degradação do PP, portanto como foi definido que o tempo de mistura deverá ser o menor possível há grandes chances de obtenção de uma fase dispersa com domínios pequenos para a formulação contendo HNT, mesmo para um tempo de mistura menor.

4.3 Obtenção e análise das formulações definidas na etapa 2 do projeto

A partir dos resultados obtidos no estudo prévio das formulações das blendas definiu-se avaliar a processabilidade e as propriedades da formulação que apresentou melhor resultado dentre as formulações estudadas para cada tipo de nanopartícula comparando com a blenda de PP/PVMS com e sem compatibilizante, levando-se em conta que um dos objetivos deste projeto é avaliar se as nanopartículas podem atuar como compatibilizante para a blenda em questão.

As formulações foram processadas conforme descrito no item 3.2.3.1 e avaliadas por meio de ensaio reológico em regime permanente e oscilatório, a cristalinidade e a morfologia.

Na Figura 4.46 estão apresentadas as curvas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a resina de PP antes e após a extrusão em dupla rosca com a finalidade de verificar a possibilidade de ter ocorrido degradação da mesma durante o processamento. Observa-se que as curvas reológicas se sobrepõem indicando que o processamento na extrusora dupla rosca não afetou a estabilidade da resina de PP.

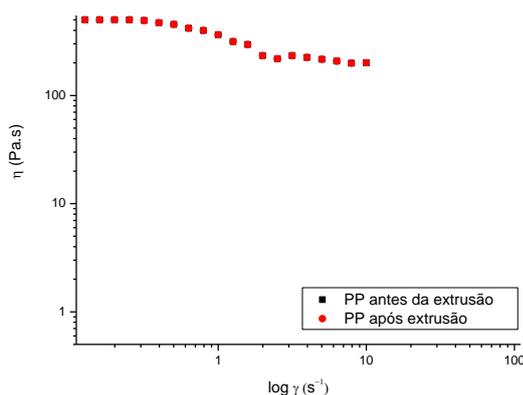


Figura 4.46 Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente para a resina de PP antes e após extrusão em dupla rosca

Os resultados das análises reológicas em regime permanente estão apresentados na Figura 4.47 e os valores de n e σ_y estão apresentados na Tabela 4.15.

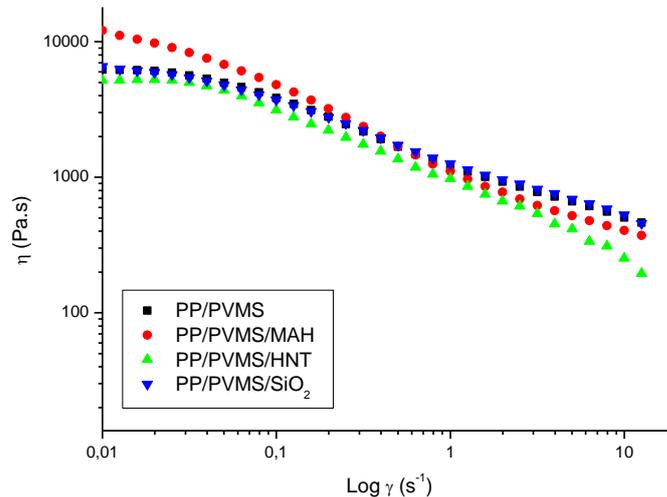


Figura 4.47 Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente para as formulações preparadas na extrusora dupla rosca

Tabela 4.15 Valores do índice da Lei das Potências (n)

Formulação	n	σ_y (Pa)
PP/PVMS	0,51	62,3
PPP/PVMS/MAH	0,39	121,1
PP/PVMS/HNT	0,34	65,7
PP/PVMS/SiO ₂	0,46	51,8

Para baixas taxas de cisalhamento verifica-se que o comportamento reológico das quatro formulações estudadas são similares, com exceção da formulação contendo MAH que precisou praticamente do dobro da tensão para iniciar o escoamento, não sendo possível obter maiores informações sobre possíveis interações das nanopartículas com a blenda estudada. Observa-se que a característica pseudoplástica é mais acentuada na blenda PP/PVMS/HNT ($n = 0,34$) o que corrobora com os resultados obtidos nas análises preliminares com a mesma formulação (HA105).

Na Figura 4.48 são apresentadas as curvas de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e η^* em função da frequência de oscilação (ω) para as formulações estudadas e na Tabela 4.16 são apresentados os valores de α de $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e n' na região de baixa ω .

Pode-se observar nas curvas que tanto a adição do compatibilizante quanto a adição de nanopartícula pouco modificou o comportamento da blenda PP/PVMS. A formulação contendo SiO_2 apresenta um aumento de G' e de G'' , porém apresenta viscosidade inferior a blenda pura, similar ao que ocorre com a blenda contendo HNT, com exceção do valor de G'' . De modo geral, interações fortes entre o polímero e a nanopartícula (bem dispersa e distribuída) tornam o sistema mais elástico e com maior viscosidade, por outro lado aglomerados de nanopartículas podem deixar as moléculas do polímero mais afastadas umas das outras e, sem formar interações fortes com elas, tornando o sistema com características menos elásticas, com menor viscosidade e com um comportamento mais pseudoplástico. Também as nanopartículas podem atuar como lubrificantes da blenda, ao se orientarem preferencialmente na direção da deformação. As blendas não seguiram este padrão de comportamento sendo impossível obter algum tipo de informação que possa fornecer indicativos do grau de dispersão destes sistemas.

Tabela 4.16 Inclinações (α) das curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ e expoente de pseudoplasticidade (n') na região de baixas frequências de oscilação para as blendas com e sem nanopartículas

Formulação	α $G'(\omega)$	α $G''(\omega)$	n'
PP/PVMS	0,37	0,54	0,42
PPP/PVMS/MAH	0,39	0,53	0,43
PP/PVMS/HNT	0,42	0,50	0,45
PP/PVMS/ SiO_2	0,55	0,63	0,59

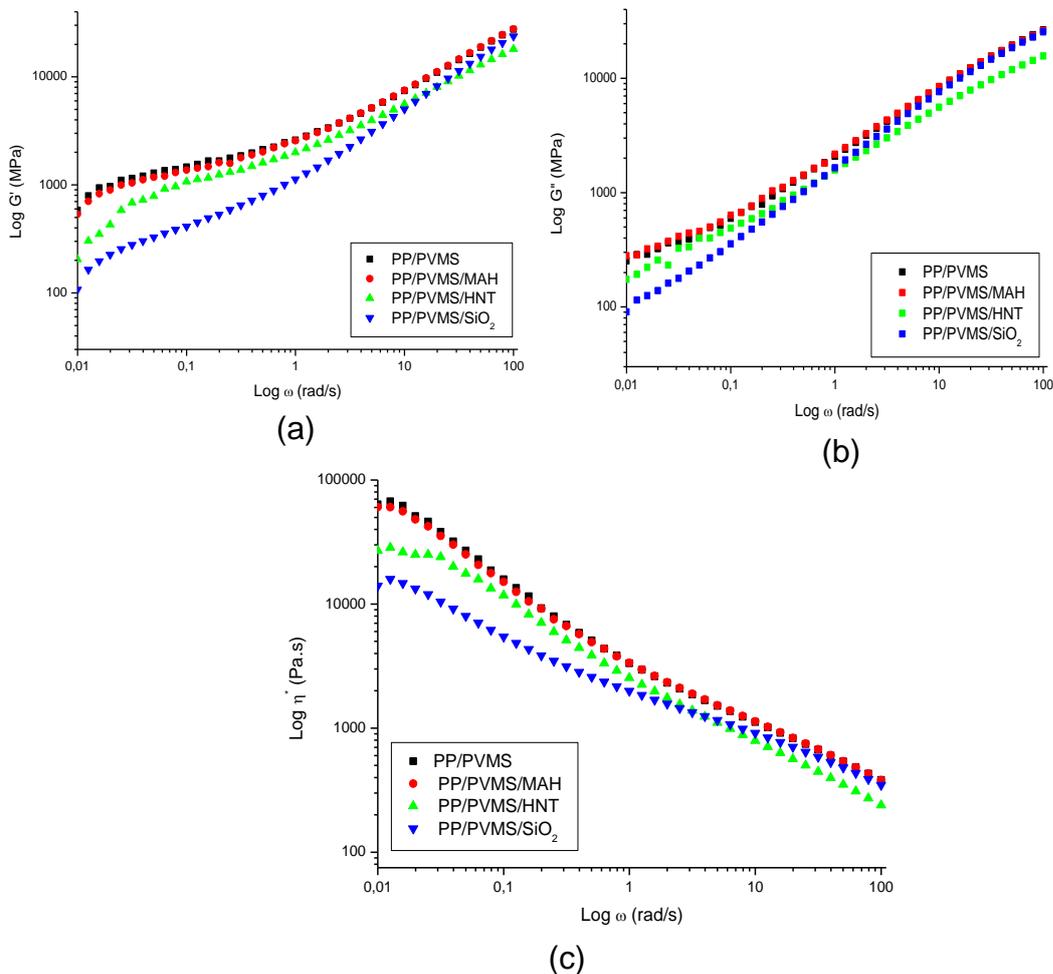


Figura 4.48 Curvas reológicas em regime dinâmico a 220°C (a) G' em função da frequência de oscilação (b) G'' em função da frequência de oscilação e (c) η^* em função da frequência de oscilação

Os ensaios de DSC permitiram calcular no primeiro aquecimento, a temperatura de fusão T_m do PP e a entalpia de fusão ΔH_f ; no segundo aquecimento foi possível, após apagar a história térmica, calcular a temperatura de cristalização quiescente T_c e a entalpia de cristalização ΔH_c . As curvas de DSC (1° aquecimento) referentes às formulações preparadas na extrusora dupla rosca estão apresentadas na Figura 4.49. Observa-se que todas as curvas apresentam um único pico de fusão em torno de 165°C referente a fusão do PP. O termograma da blenda PP/PVMS e PP/PVMS/MAH se sobrepõe, assim como o termograma do PP e PP/PVMS/HNT. Não é

possível observar as temperaturas de transição vítrea do PP e do PVMS, bem como a fusão do PVMS devido à temperatura de ensaio ter sido iniciada acima da temperatura ambiente. Na Tabela 4.17 são mostrados os valores de T_m , ΔH_f , T_c e ΔH_c obtidos a partir das curvas de DSC para o 1° e 2° aquecimento e resfriamento.

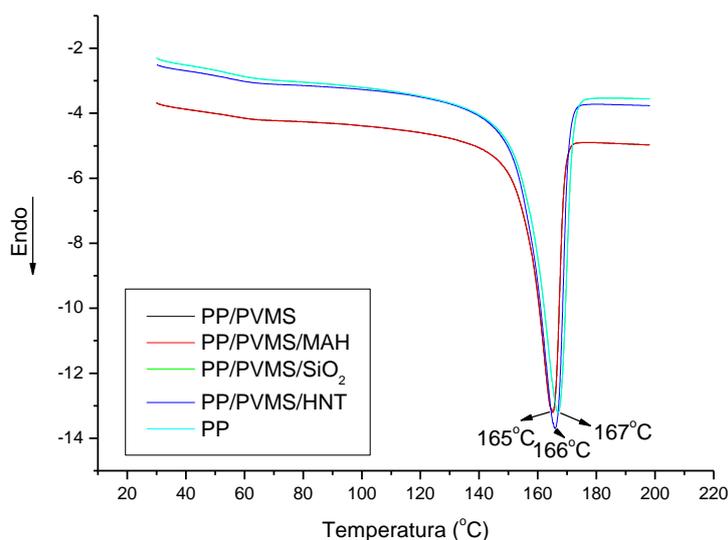


Figura 4.49 Curvas de DSC referente ao primeiro aquecimento

Tabela 4.17 Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) das formulações obtidas na extrusora dupla rosca por meio das curvas de DSC no 1° e 2° aquecimento

Formulação	1° aquecimento		2° aquecimento		T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)			
PP	166	101	164	105	121	109	57
PP/PVMS	165	49	163	51	121	54	36
PP/PVMS/MAH	165	57	163	59	120	62	42
PP/PVMS/HNT	167	73	165	77	122	81	59
PP/PVMS/SiO ₂	166	67	164	71	120	74	49

Para todas as formulações verifica-se um pico exotérmico de cristalização em torno de 121°C, conforme apresentado na Figura 4.50.

Novamente observa-se uma sobreposição dos termogramas das blendas PP/PVMS, PP/PVMS/MAH e PP.

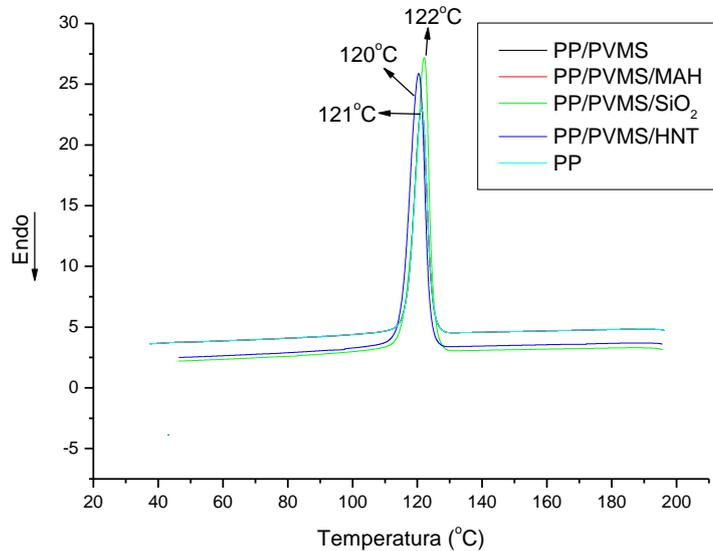


Figura 4.50 Curvas de DSC referente ao resfriamento

Por meio dos valores de X_c , calculados a partir da equação 3.1 e apresentados na Tabela 4.17, pode-se verificar que na blenda PP/PVMS a presença da fase PVMS reduziu a cristalinidade do PP evitando que as cadeias se arransassem de forma a criar uma estrutura organizada, porém na blenda contendo o compatibilizante e as nanopartículas, os mesmos atuaram no sentido de manter ou aproximar a cristalinidade do PP da blenda fazendo com que a mesma se aproximasse do PP puro compensando o efeito da presença do PVMS.

Após o primeiro aquecimento no DSC, as formulações foram deixadas numa isoterma a 200°C, por um período de tempo de 5 minutos, para a eliminação da história térmica das amostras e, conseqüentemente, diminuição dos efeitos do processamento aplicado anteriormente. Assim foi analisado o comportamento durante o resfriamento a partir de 200°C até a temperatura ambiente (Figura 4.50) e também o segundo aquecimento (Figura 4.51), da temperatura ambiente até 200°C.

Pode-se notar que a presença das nanopartículas pouco influenciou na temperatura de cristalização das formulações, estando contidas na estreita faixa de 120°C a 122°C.

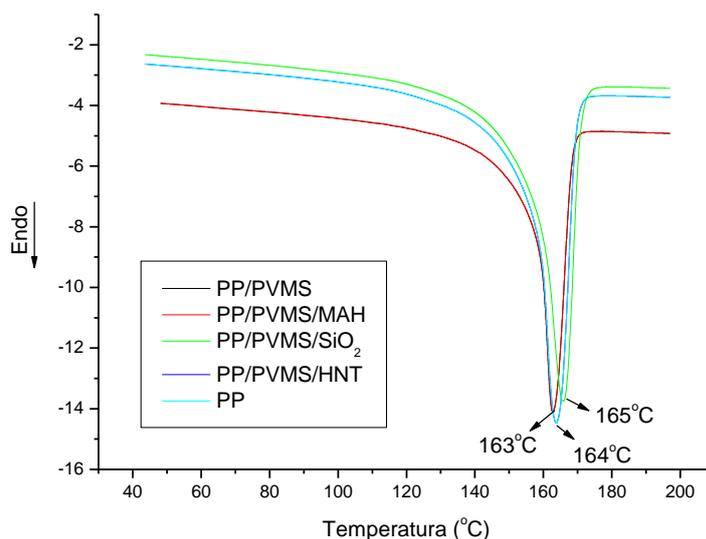


Figura 4.51 Curvas de DSC referente ao segundo aquecimento

Com relação ao 2º aquecimento pode-se observar que a temperatura de fusão foi 2°C menor para todas as formulações analisadas e a curva apresentou praticamente a mesma forma da curva obtida no 1º aquecimento indicando que as formulações não apresentaram muita susceptibilidade às condições de processo.

A morfologia das formulações obtidas na extrusora dupla foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) as micrografias estão apresentadas nas Figuras 4.52 a 4.61.

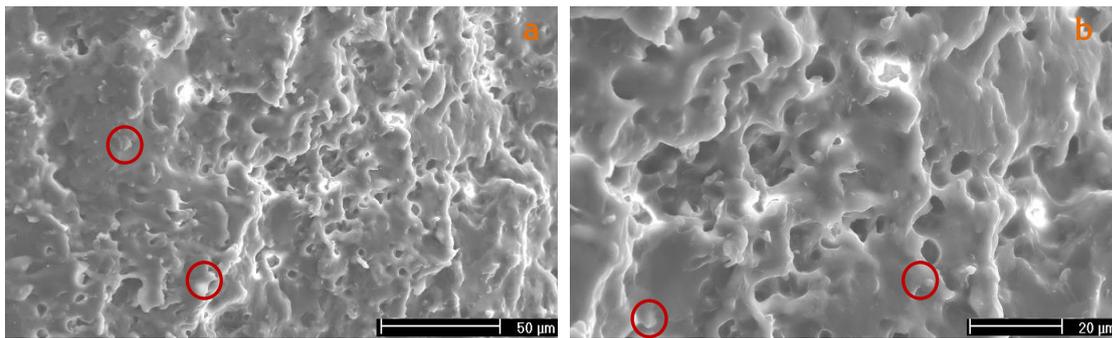


Figura 4.52 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 1000X. Os círculos vermelhos indicam algumas gotículas de PVMS.

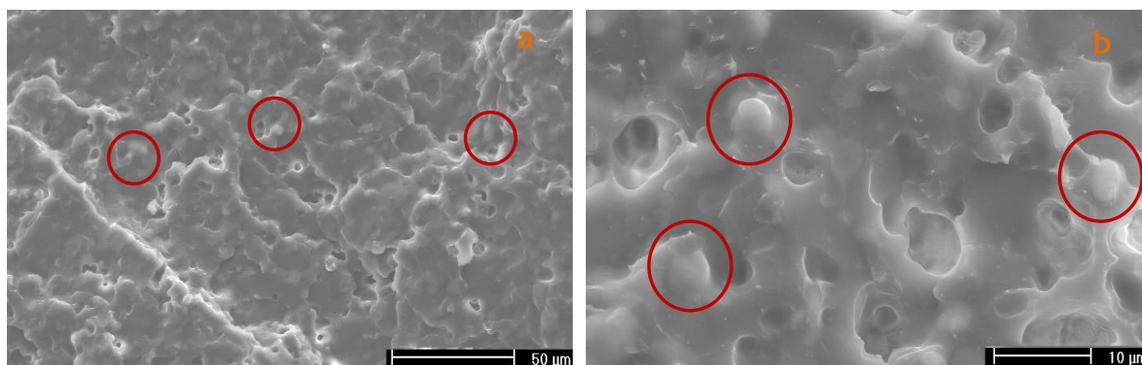


Figura 4.53 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/MAH obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X. Os círculos vermelhos indicam algumas gotículas de PVMS

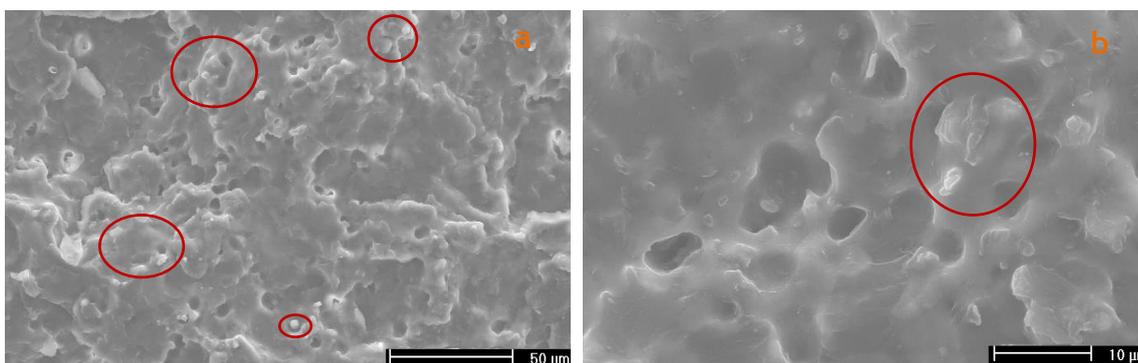


Figura 4.54 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/SiO₂ obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X. Os círculos vermelhos ressaltam algumas gotículas/partículas (ou PVMS ou SiO₂)

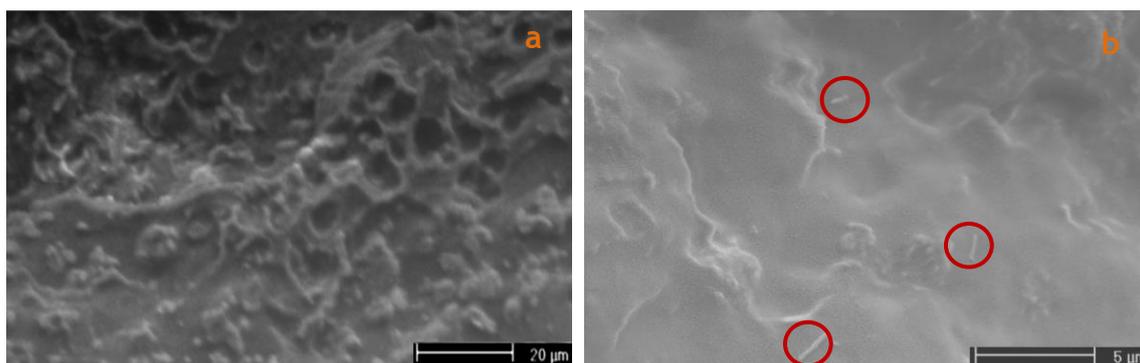


Figura 4.55 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT obtidas após extrusão na dupla rosca e sem tratamento (a) aumento de 500X (b) aumento de 5000X. Os círculos vermelhos ressaltam algumas partículas de HNT

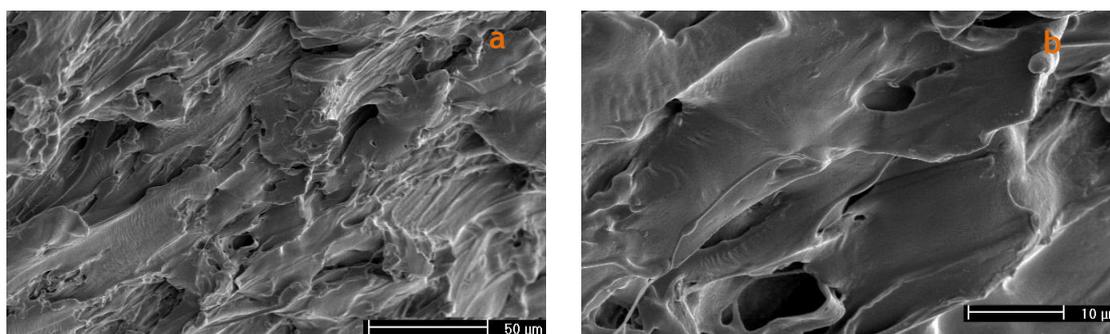


Figura 4.56 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS obtidas após extrusão na dupla rosca e tratada com tolueno por 48 h (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X

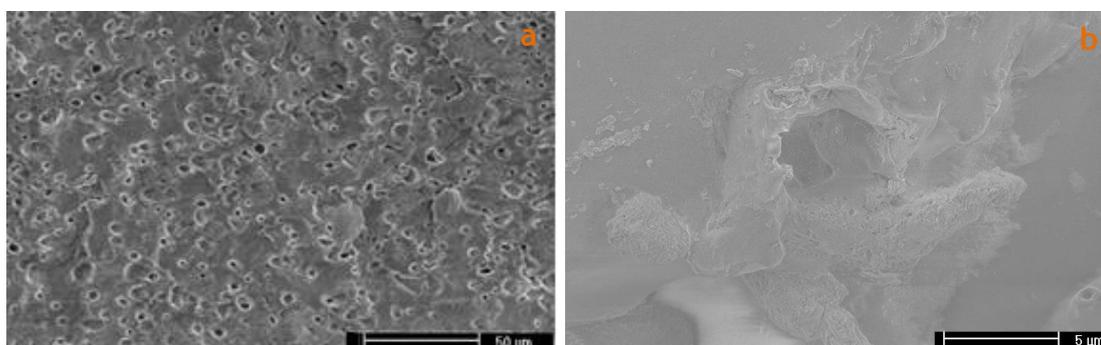


Figura 4.57 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/MAH obtidas após extrusão na dupla rosca e tratada com tolueno por 48 h(a) aumento de 500X (b) aumento de 5000X

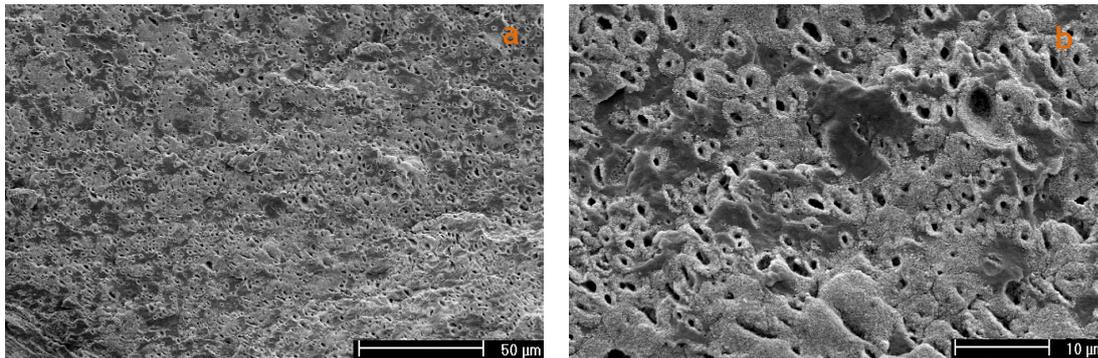


Figura 4.58 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/SiO₂ obtidas após extrusão na dupla rosca e tratada com tolueno por 48 h (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X.

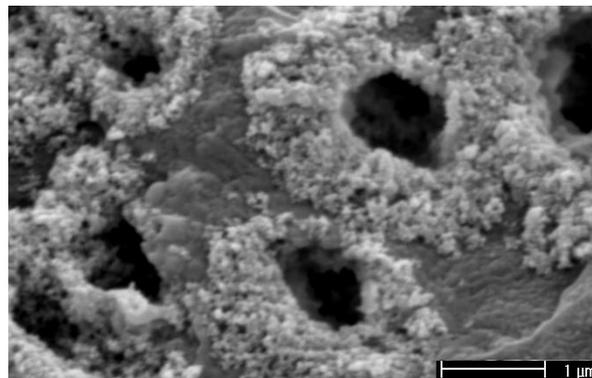


Figura 4.59 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/ SiO₂ com aumento de 20000X – região destacada em vermelho na Figura 4.58(b)

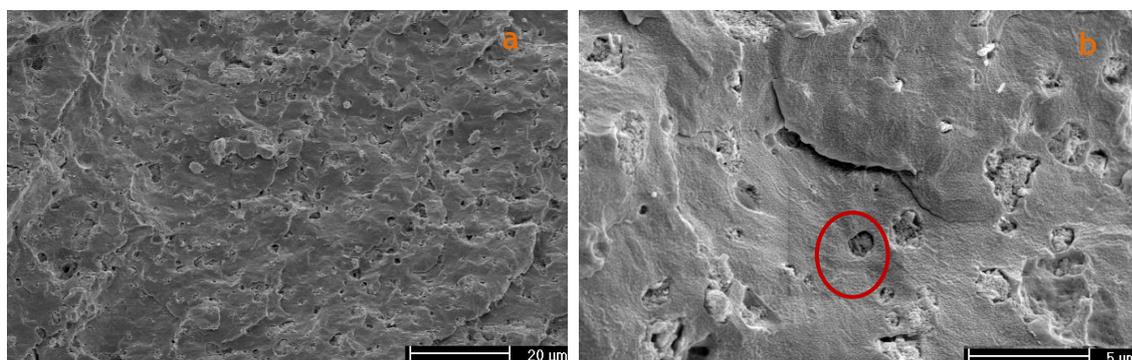


Figura 4.60 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT obtida após extrusão na dupla rosca e tratada com tolueno por 48 h (a) aumento de 1000X (b) aumento de 5000X

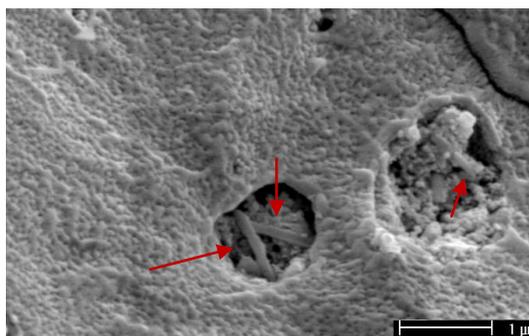


Figura 4.61 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/ SiO₂ com aumento de 20000X – região destacada em vermelho na Figura 4.60(b)

Por meio das micrografias apresentadas nas Figuras 4.52 e 4.56 para a blenda PP/PVMS sem tratamento e após ataque com tolueno, respectivamente verifica-se a presença de uma morfologia com vazios irregulares e quase não visualizados na micrografia após ataque com tolueno. O diâmetro médio dos vazios está em torno de 4,9 µm, conforme gráfico apresentado na Figura 4.62, medidos em várias micrografias e em regiões diferentes da amostra. O tamanho médio destes vazios foi maior que o observado para a mesma blenda obtida na fase da análise preliminar (Figura 4.40a), o que mostra que o aumento do tempo de mistura leva a formação de vazios menores, porém causa detrimento da matriz de PP por meio da degradação térmica. Este tipo de morfologia já era esperado por se tratar de uma blenda sem compatibilizante e pode ser confirmado pela presença dos vazios na micrografia sem ataque onde, provavelmente os vazios observados referem-se à fase dispersa do PVMS, a qual foi arrancada da estrutura da amostra durante a preparação da mesma pela fratura criogênica.

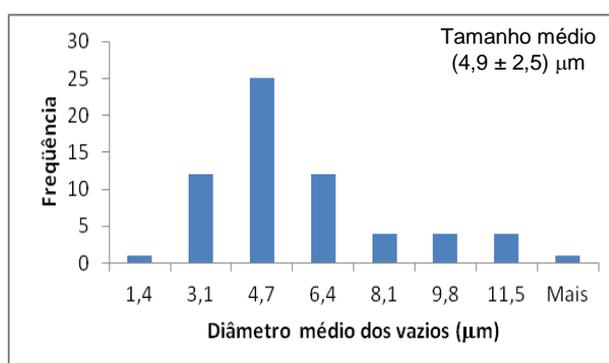


Figura 4.62 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios na blenda PP/PVMS

No caso da blenda PP/PVMS/MAH (Figuras 4.53 e 4.57) observa-se a presença de vazios mais arredondados, definidos e com diâmetro médio dos vazios em torno de $3,7 \mu\text{m}$ inferior ao observado para a blenda PP/PVMS sem compatibilizante, conforme mostrado no histograma apresentado na Figura 4.63. Verifica-se que na presença do compatibilizante a base de anidrido maleico os vazios apresentaram-se mais distribuídos na matriz, porém o tamanho destes vazios pode ser um indicativo de que o anidrido maleico não seria o compatibilizante mais adequado para este tipo de blenda ou então, que o tempo de mistura não foi o suficiente para atingir uma morfologia mais refinada.

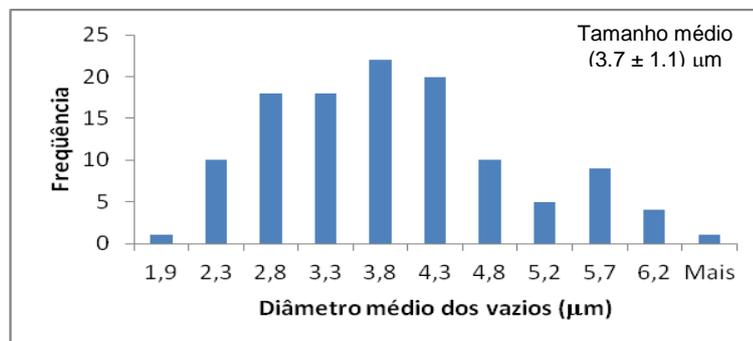


Figura 4.63 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios na blenda PP/PVMS/MAH

A morfologia da blenda PP/PVMS/SiO₂ pode ser observada nas Figuras 4.54, 4.58 e 4.59. Verifica-se que o diâmetro médio dos vazios está em torno de $1,3 \mu\text{m}$ conforme apresentado no histograma da Figura 4.64.

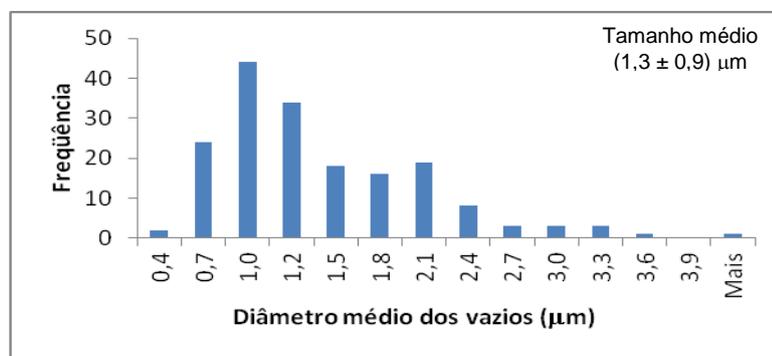


Figura 4.64 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios na blenda PP/PVMS/SiO₂

O diâmetro médio destes vazios observados após a extrusão ficou entre os diâmetros médios verificados para a mesma blenda avaliada na fase da análise preliminar (Figura 4.43) para os tempos de 5 e 15 minutos de mistura. Isto mostra que a presença da nanopartícula de SiO_2 colaborou para redução do tamanho destes vazios e que isto ocorreu independente do tempo de mistura.

A morfologia destacada na figura 4.59 sugere a presença de aglomerados ao redor dos vazios e que se repete ao longo de todos os vazios presentes na micrografia analisada, onde provavelmente encontrava-se a fase dispersa de PVMS e somente nas micrografias após ataque com tolueno, porém não é possível concluir que se trata da presença das nanopartículas de SiO_2 . Isto se deve principalmente por dois fatores; primeiro por meio de uma microanálise via espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV foi detectada a presença dos elementos Si e O, porém devido ao PVMS possuir esses elementos na sua estrutura química e, também por serem os únicos elementos que compõe a estrutura da nanopartícula de SiO_2 torna-se praticamente impossível, por meio desta técnica identificar qual(is) é(são) a(s) fase(s) que contribuiu(iram) com estes elementos. Um segundo fator seria a escolha do tipo de solvente usado para solubilizar a fase de PVMS. Apesar de todos os artigos estudados utilizarem como solvente para a fase PVMS o tolueno ou o tetrahidrofurano (THF), estes solventes poderiam não ser os mais apropriados para a solubilização do PVMS. Na Figura 4.65 pode-se verificar o estudo feito por Whitesides e colaboradores [124] sobre a compatibilidade do PVMS com diversos solventes orgânicos. O solvente ideal para solubilizar o PVMS deveria ser o diisopropilamina.

Deste modo, a “textura” observada nas micrografias e que poderiam ser entendidas como as nanopartículas de SiO_2 , pode estar relacionada também com o inchamento do PVMS no solvente utilizado já que o mesmo pode não ter sido totalmente solubilizado. Também foi avaliada a micrografia após 168 h de ataque em tolueno e o mesmo comportamento foi observado.

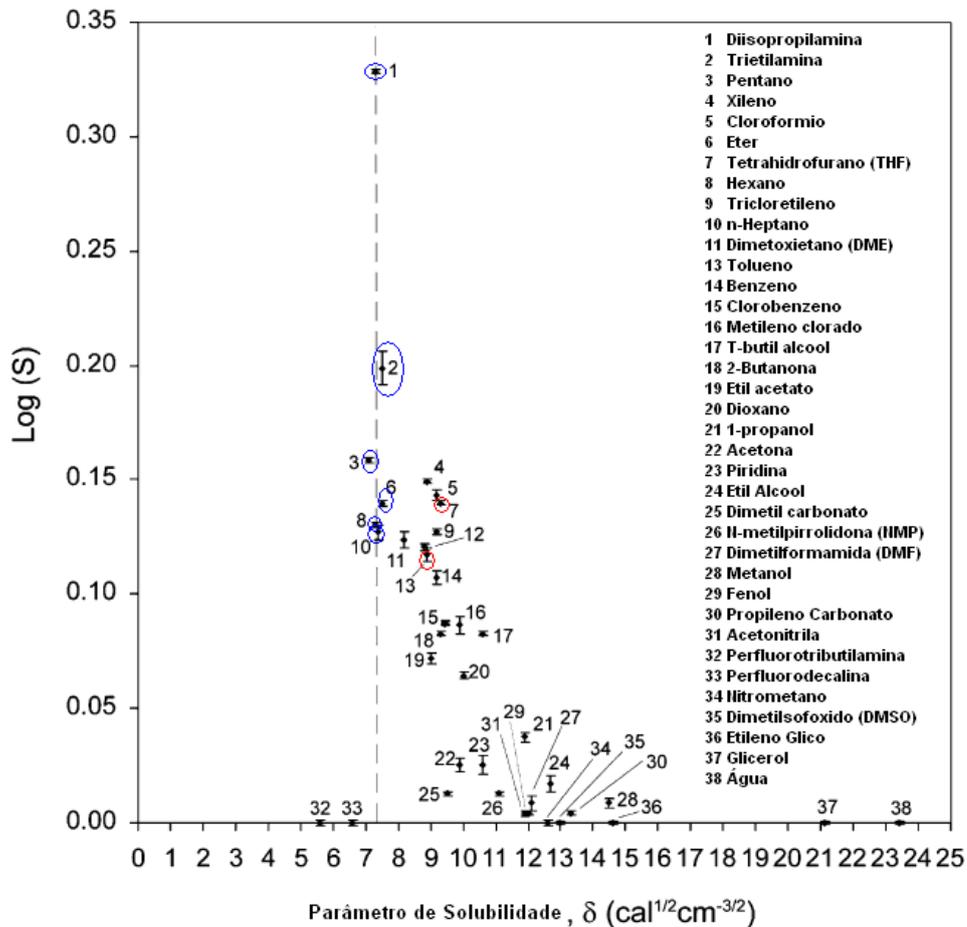


Figura 4.65 Relação entre o grau de inchamento (S) (como Log (S)) do PVMS em vários solventes e o parâmetro de solubilidade (δ). Os solventes foram numerados em ordem decrescente de habilidade de inchamento, isto é, o nº 1 tem maior habilidade de inchamento e o nº 38 a menor. A Lina tracejada indica que o parâmetro de solubilidade do PVMS é de $7,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Em geral, o maior grau de inchamento é observado com solventes que tem um valor de δ similar ao PVMS [124]. Os pontos assinalados em azul são os que possuem δ similares e os pontos assinalados em vermelho são os solventes usados nos artigos estudados para este projeto.

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 4.55, 4.60 e 4.61 referentes a blenda PP/PVMS/HNT observa-se vazios pouco visíveis com

diâmetro médio de vazios de 1,5 μm conforme histograma apresentado na Figura 4.66. Assim como no caso da blenda com nanopartícula de SiO_2 , o tamanho médio dos vazios ficaram próximos dos observados na etapa da análise preliminar para a mesma blenda (Figura 4.41) indicando que independente do tempo de mistura foi possível obter uma distribuição de vazios menores e mais uniformes.

Na Figura 4.61 é possível visualizar algumas nanopartículas de HNT dentro do vazio ocupado provavelmente pelo PVMS e observa-se, também, uma certa rugosidade da matriz indicando a possibilidade de ter ocorrido inchamento do PVMS causando o efeito observado.

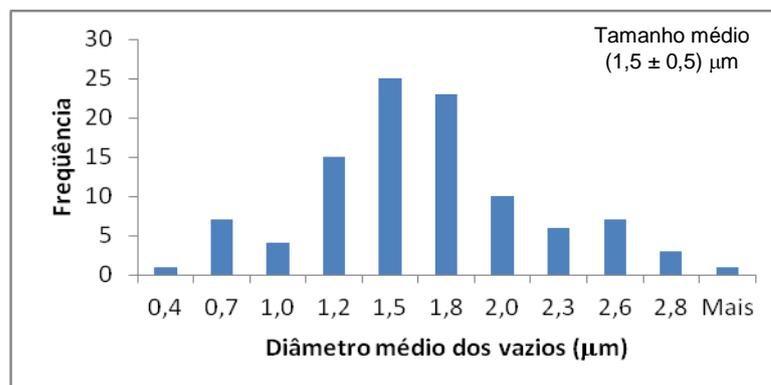


Figura 4.66 Histograma da distribuição do tamanho dos vazios na blenda PP/PVMS/HNT

Na Figura 4.67 estão apresentadas as curvas reológicas do PP, do PVMS e do PP contendo MAH, SiO_2 e HNT preparados na extrusora dupla rosca seguindo a **sequência A** de mistura.

Pode-se verificar que o PP contendo MAH e SiO_2 apresentam comportamentos reológicos similares ao PP puro (presença de um platô newtoniano), porém com valores de viscosidade superiores. O PP contendo HNT apresenta um leve platô newtoniano em taxas de cisalhamento muito baixas e apresenta um comportamento mais psdeoplástico enquanto que o PVMS se comporta como pseudoplástico desde o início.

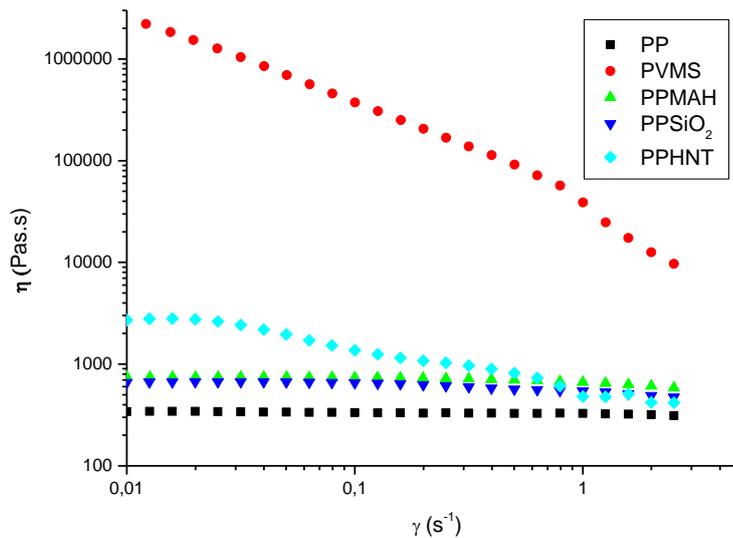


Figura 4.67 Curva reológica da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP, o PVMS e o PP com compatibilizante e nanopartículas obtidos na primeira mistura da **sequência A** a 220°C

Por meio da avaliação microrreológica do sistema proposto é possível compreender melhor a morfologia obtida. Utilizando os valores de torque no equilíbrio (Tabela 4.2 e curvas apresentadas no Apêndice A para a sequência B) pode-se calcular a razão de torque a qual equivale a razão de viscosidade (p). Esses resultados estão apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Razão de torque

Formulação	Torque de equilíbrio (N.m)	$p^{(*)}$
PVMS	6,5	---
PP	3,4	2
PPSiO ₂	2,4	3
PPHNT	2,6	2,5

(*) Torque de equilíbrio da fase dispersa PVMS dividido pelo torque de equilíbrio do PP ou PPSiO₂ ou PPHNT

Com base nestes resultados verifica-se que para todas as blendas estudadas a razão de viscosidade é maior que 1. Isto significa que os domínios de PVMS assumem a forma esférica e deveriam estar grosseiramente espalhados pela matriz e como os valores de p para todas as blendas estão

muito próximos esperava-se uma morfologia similar para todas as blendas. Desta forma, uma possível morfologia formada seria a representada esquematicamente na Figura 4.68. Além do valor de p , a elevada elasticidade do PVMS faz com que a fase elastomérica recupere sua forma termodinamicamente mais estável no formato arredondado. Esta elasticidade pode ser verificada por meio da curva da diferença das tensões normais apresentada na Figura 4.69, na qual é possível verificar que as tensões normais atuantes no PVMS são muito superiores ao PP puro, com compatibilizante e com as nanopartículas.

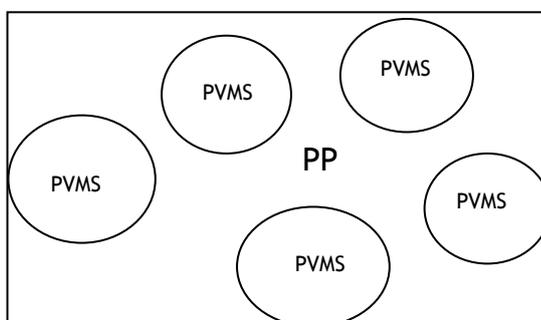


Figura 4.68 Representação esquemática da morfologia esperada para a blenda PP/PVMS

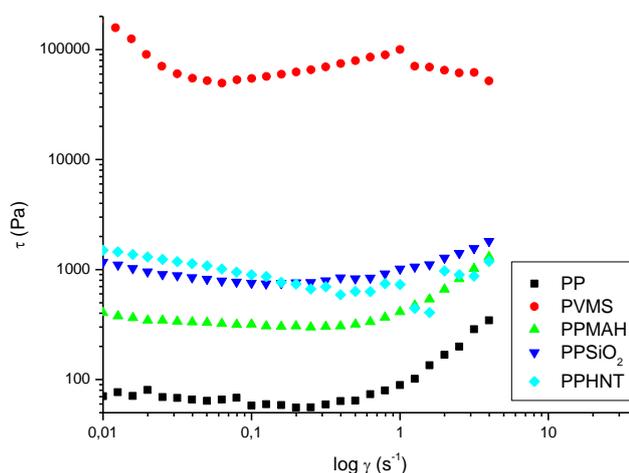


Figura 4.69 Gráfico da primeira diferença de tensões normais (N1) pela taxa de cisalhamento para o PP puro, com compatibilizante e as nanopartículas e o PVMS

Considerando as formulações que contêm as nanopartículas e levando em consideração que foi utilizada a **sequência A** (PP + Nanopartícula seguido de mistura com o PVMS) para a produção das mesmas tem-se que: $\eta_{PVMS} > \eta_{PP+SiO_2}$ e $\eta_{PVMS} > \eta_{PP+HNT}$, devido à diferença de viscosidade entre a matriz e a fase dispersa, tem-se uma morfologia na qual as nanopartículas estão preferencialmente distribuídas na matriz de PP e não na fase de PVMS; conforme ilustrado na Figura 4.70.

Com base nos aspectos cinéticos, pode-se verificar que as nanopartículas, tanto SiO_2 quanto HNT, ficaram preferencialmente na matriz de PP devido a **sequência A** de mistura utilizada e considerando que o tempo de mistura dentro da extrusora foi em torno de 3,3 min (medido durante a produção das blendas na extrusora dupla rosca). Conforme a literatura apresentada no item 2.9.1.3 desta tese, é necessário um tempo muito superior a 3,3 min para que as nanopartículas possam se mover para a interface ou para a fase de maior afinidade (movimento browniano).

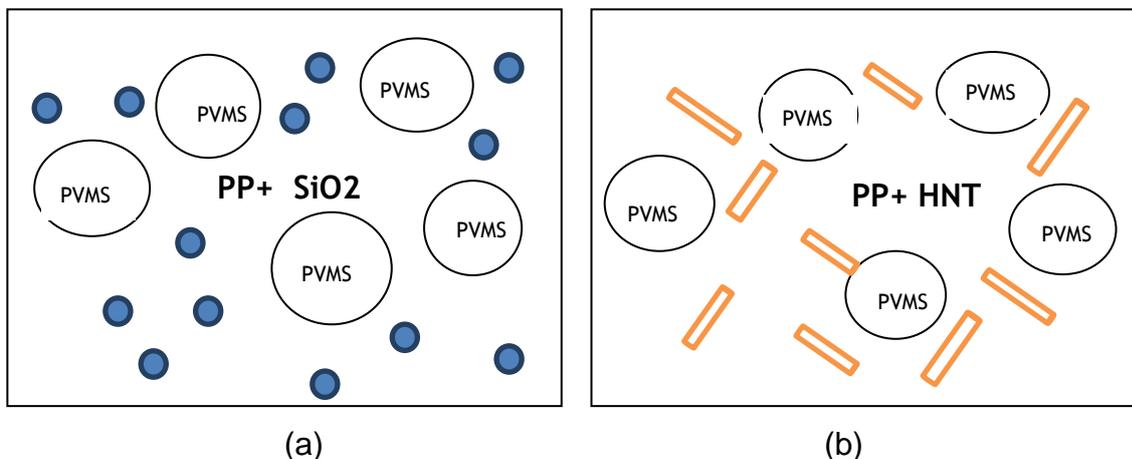


Figura 4.70 Representação esquemática da morfologia esperada para as blendas contendo (a) SiO_2 (b) HNT

Usando o critério de molhamento de Young (Equação 2.16) foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 Parâmetro de melhoramento

Componentes da Blenda	Energia de Superfície (mN/m) a 220°C			Parâmetro de molhamento	Localização da nanopartícula
	Total	Dispersiva	Polar		
PP ⁽¹⁾	18,5	18,5	0,0	----	---
PVMS ⁽²⁾	10,2	9,8	0,4	----	---
SiO ₂ ⁽¹⁾	12,5	11,7	0,8	-0,65	Interface
HNT ⁽³⁾	71,5	NI	NI	(*)	(*)

⁽¹⁾ Valores obtidos a partir da Tabela 1 da referência bibliográfica [8]

⁽²⁾ Valores obtidos a partir da Tabela 8.3 da referência bibliográfica [125]

⁽³⁾ Valor obtido no artigo da referência bibliográfica [126]

NI - valores não informados

(*) Não é possível calcular o parâmetro de molhamento sem os valores de energia de superfície dispersiva e polar.

Verifica-se pelo resultado do parâmetro de molhamento de Young que a SiO₂ tem sua localização preferencial na interface, neste caso pode haver uma competição com os aspectos cinéticos envolvidos na preparação desta blenda. Nenhuma discussão pode ser feita com relação à HNT, por não ser possível a determinação do parâmetro de molhabilidade.

Observa-se pelos histogramas apresentados nas Figuras 4.64 e 4.66 para as formulações contendo SiO₂ e HNT, respectivamente, que o tamanho médio dos vazios foi menor que o observado para a blenda PP/PVMS. A redução do tamanho da fase dispersa e o estreitamento da distribuição podem ser atribuídos as nanopartículas terem atuado como uma barreira física impedindo o colapso do PVMS. Pelo ponto de vista reológico, uma possível teoria que poderia explicar ocorrido é que durante o processamento das formulações foi gerado um atrito maior na interface entre o PP e o PVMS levando a uma redução da viscosidade neste local e fazendo com que parte das partículas migrasse para esta região. Do ponto de vista cinético e termodinâmico já foi explicado anteriormente com base no movimento browniano e no parâmetro de molhabilidade.

4.4 Caracterização das formulações

4.4.1 Caracterização mecânica

Os corpos-de-prova injetados, das blendas pura, com compatibilizante e com as nanopartículas, foram preparados conforme condições descritas no item 3.2.4.1 e caracterizados por meio dos ensaios de resistência à tração a 23°C e resistência ao impacto a 23°C e a -20°C.

O sistema de codificação utilizado para os corpos-de-prova injetados está descrito a seguir:

A N

Onde:

A – Letra inicial das siglas dos polímeros e nanopartículas utilizadas variando de uma a três letras. Ex: P (PP), PP (PP/PVMS), PPS (PP/PVMS/SiO₂) e PPH (PP/PVMS/HNT)

N - Condições de processo utilizada na injeção dos corpos-de-provas variando de 1 a 8. Estas condições estão apresentas na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 Relação das condições do processo de injeção com a codificação dos corpos-de-prova

Codificação Numérica dos corpos-de-prova	Temperatura do molde (°C)	Temperatura do fundido (°C)	Velocidade de injeção (cm³/s)
1	30	200	5
2	30	200	50
3	90	200	50
4	90	200	5
5	90	240	5
6	90	240	50
7	30	240	50
8	30	240	5

Os resultados do ensaio de resistência à tração reportados por meio das curvas de tensão em função do alongamento para cada formulação e

condição de injeção estudada estão apresentados nas Figuras 4.71 a 4.75. Os resultados da tensão de escoamento, tensão de ruptura e alongamento na ruptura constam das Tabelas 4.21 a 4.25.

Por meio dos resultados apresentados, pode-se notar que a tensão de escoamento do PP puro é superior aos das blendas PP/PVMS e PP/PVMS/MAH. Em contrapartida, verifica-se que a tensão e o alongamento na ruptura do PP foram fortemente influenciados pelas condições de injeção sendo os melhores resultados de tensão de ruptura obtida para as condições 3, 4, 5 e 6 (temperatura do molde elevada) enquanto que o alongamento na ruptura apresentou os melhores resultados para as condições de injeção 7 e 8 (temperatura do fundido elevada e temperatura do molde baixa).

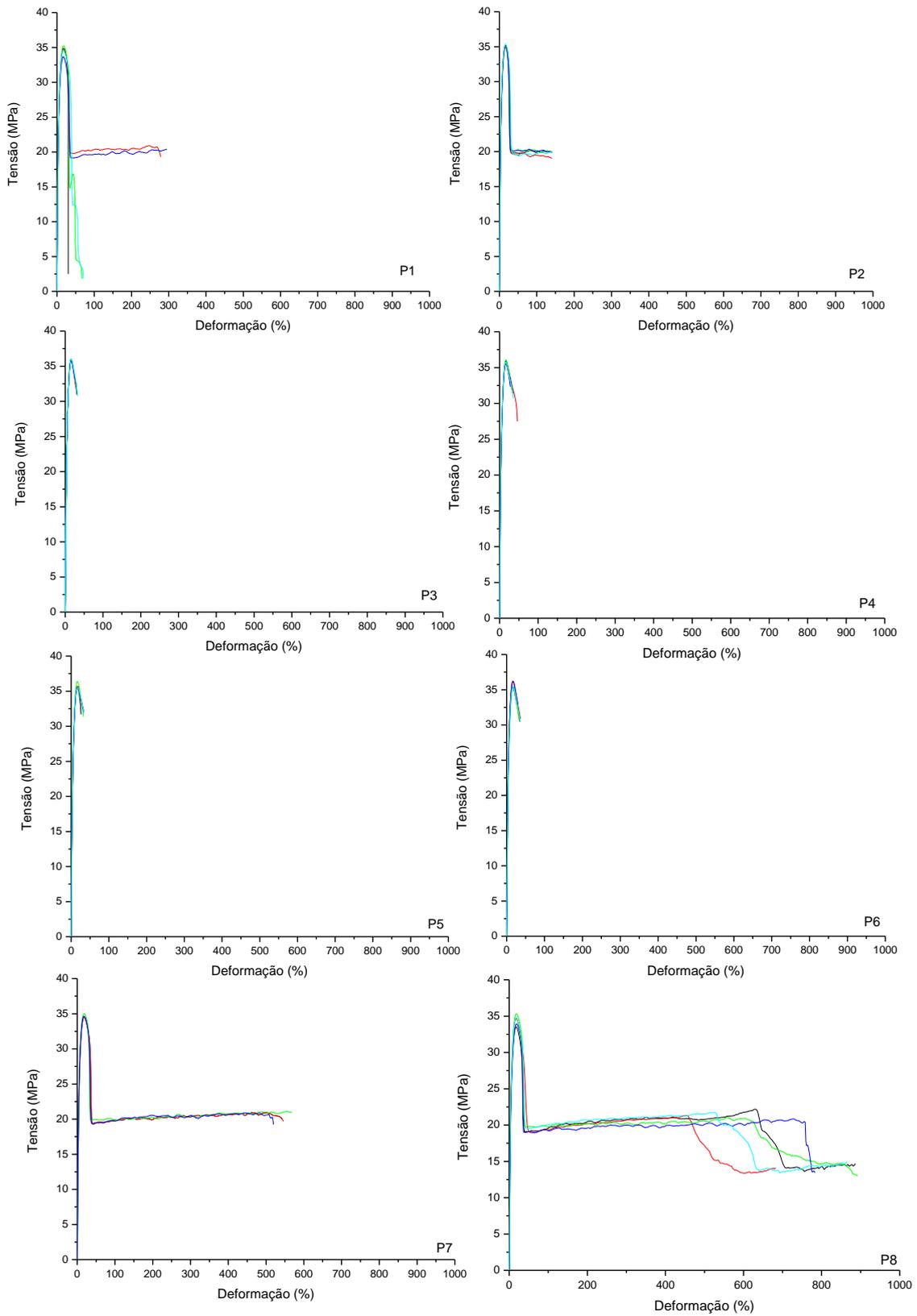


Figura 4.71 Curvas tensão em função da deformação para o PP para as diversas condições de injeção

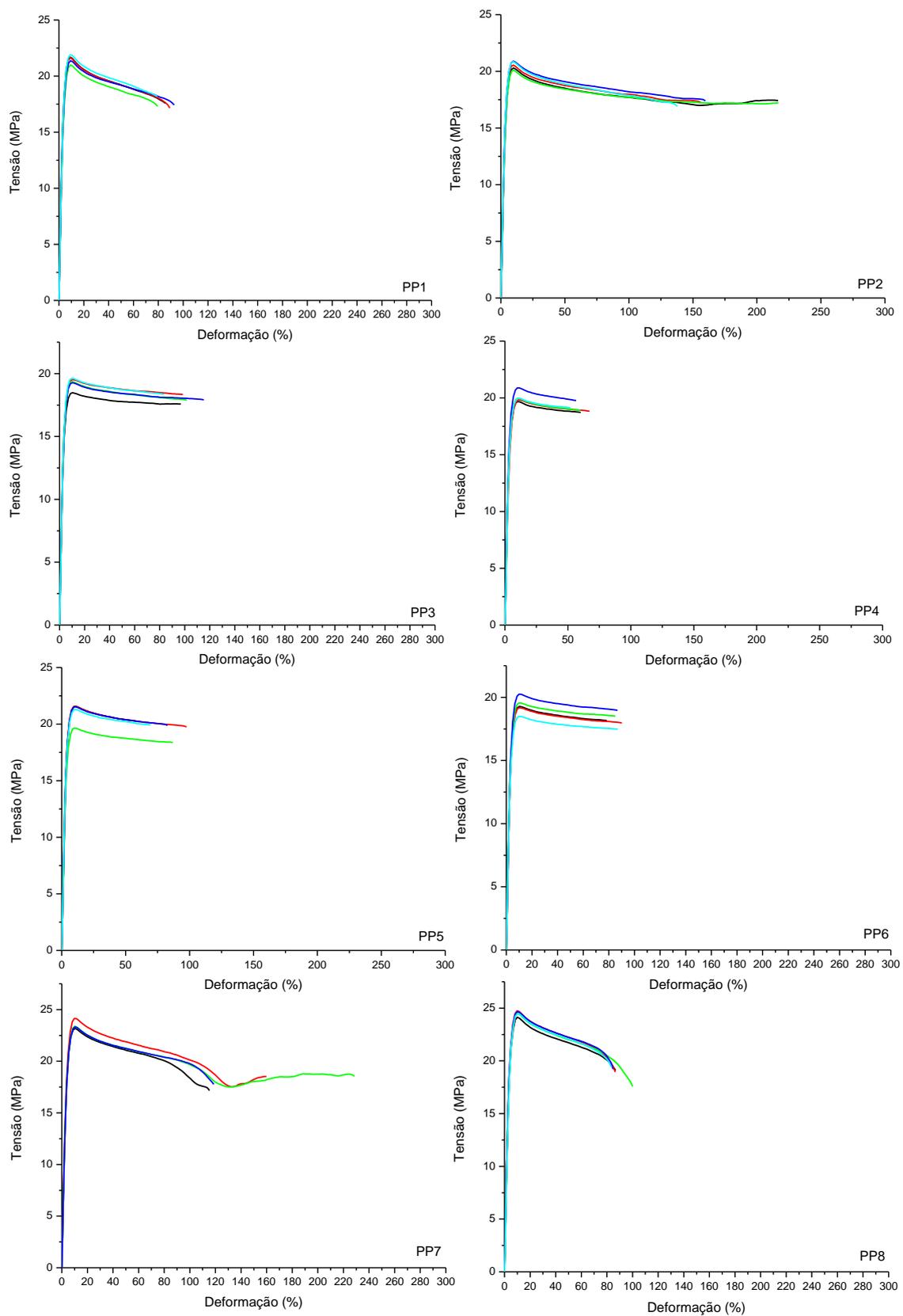


Figura 4.72 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS para as diversas condições de injeção

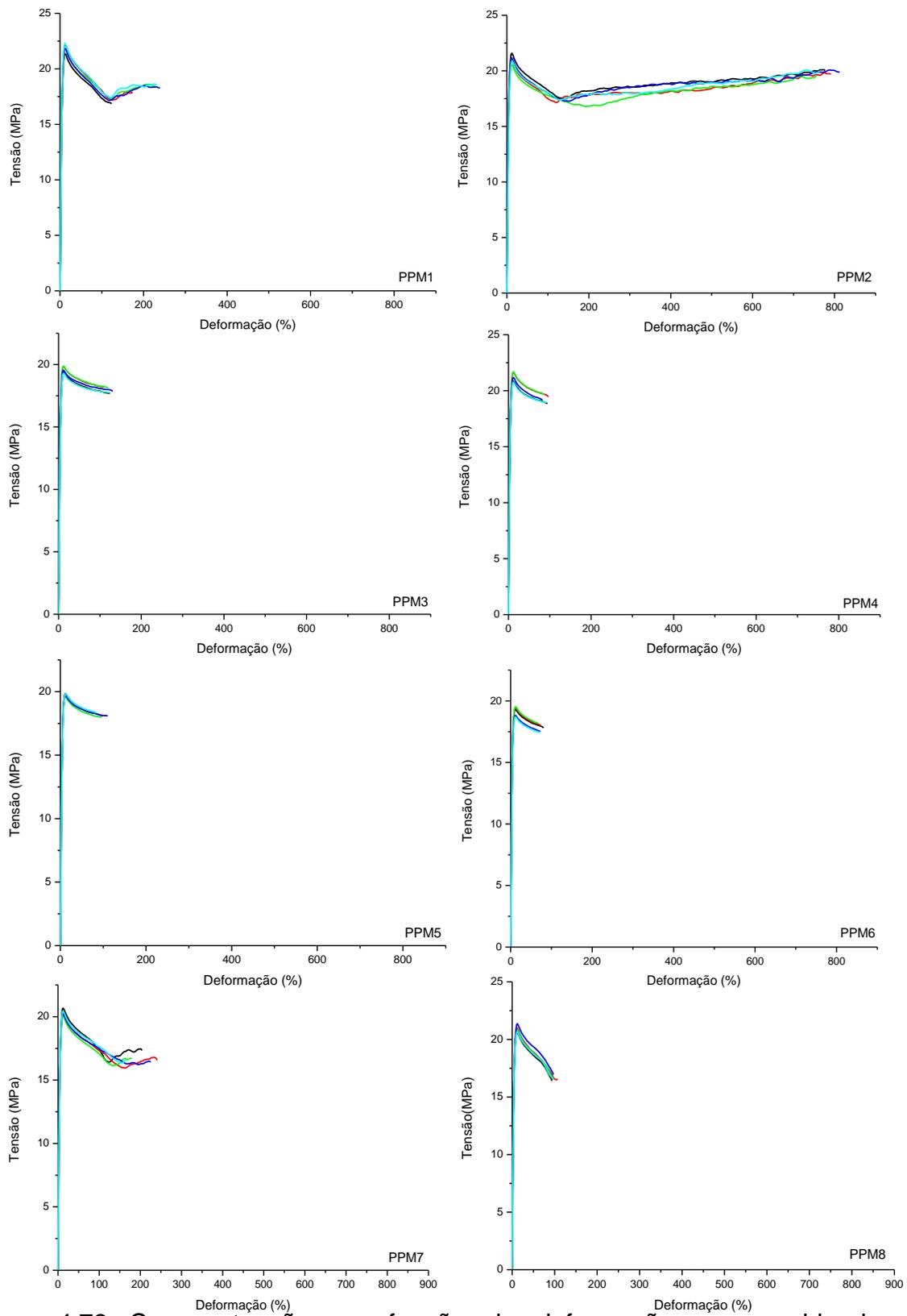


Figura 4.73 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS/MAH para as diversas condições de injeção

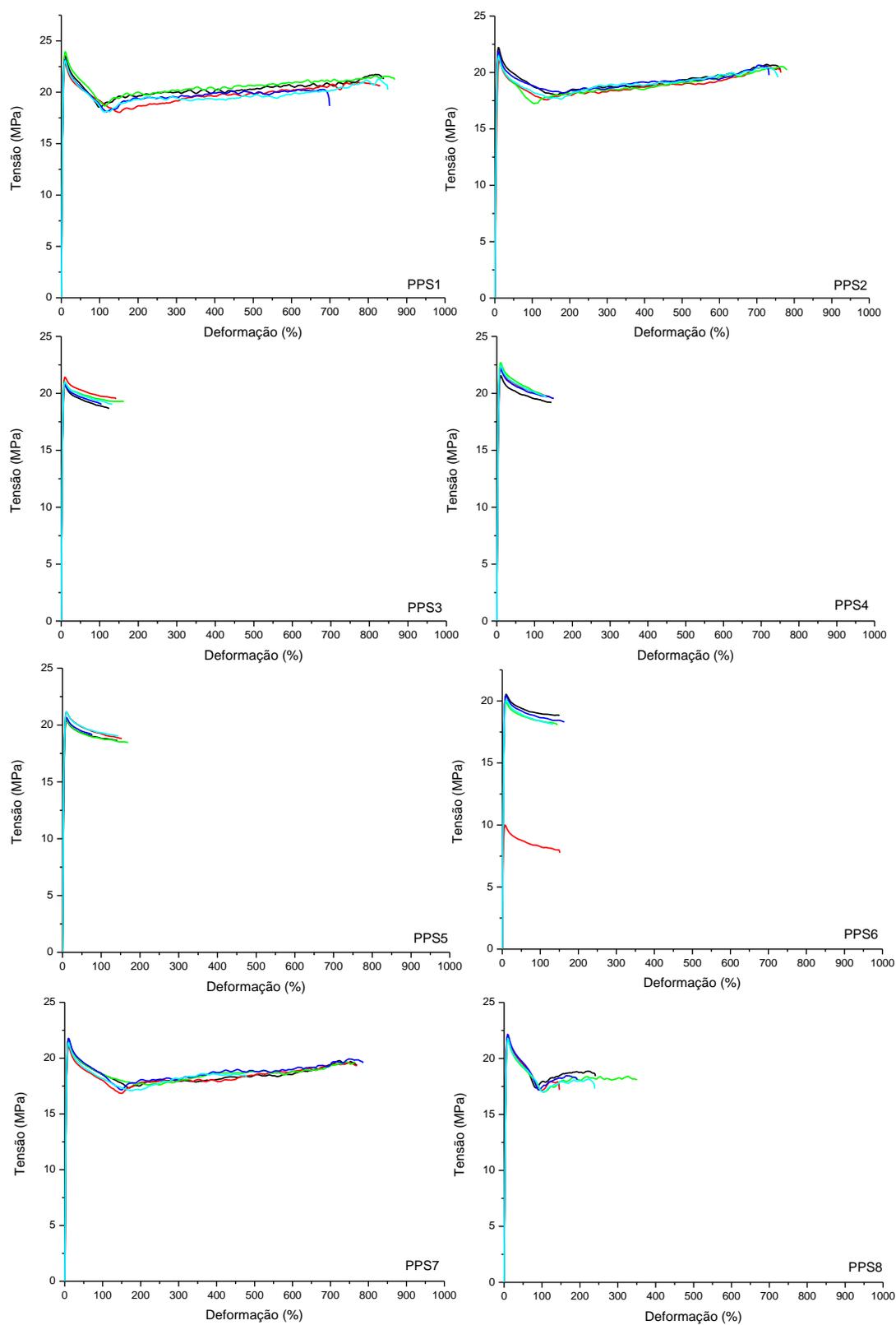


Figura 4.74 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS/SiO₂ para as diversas condições de injeção

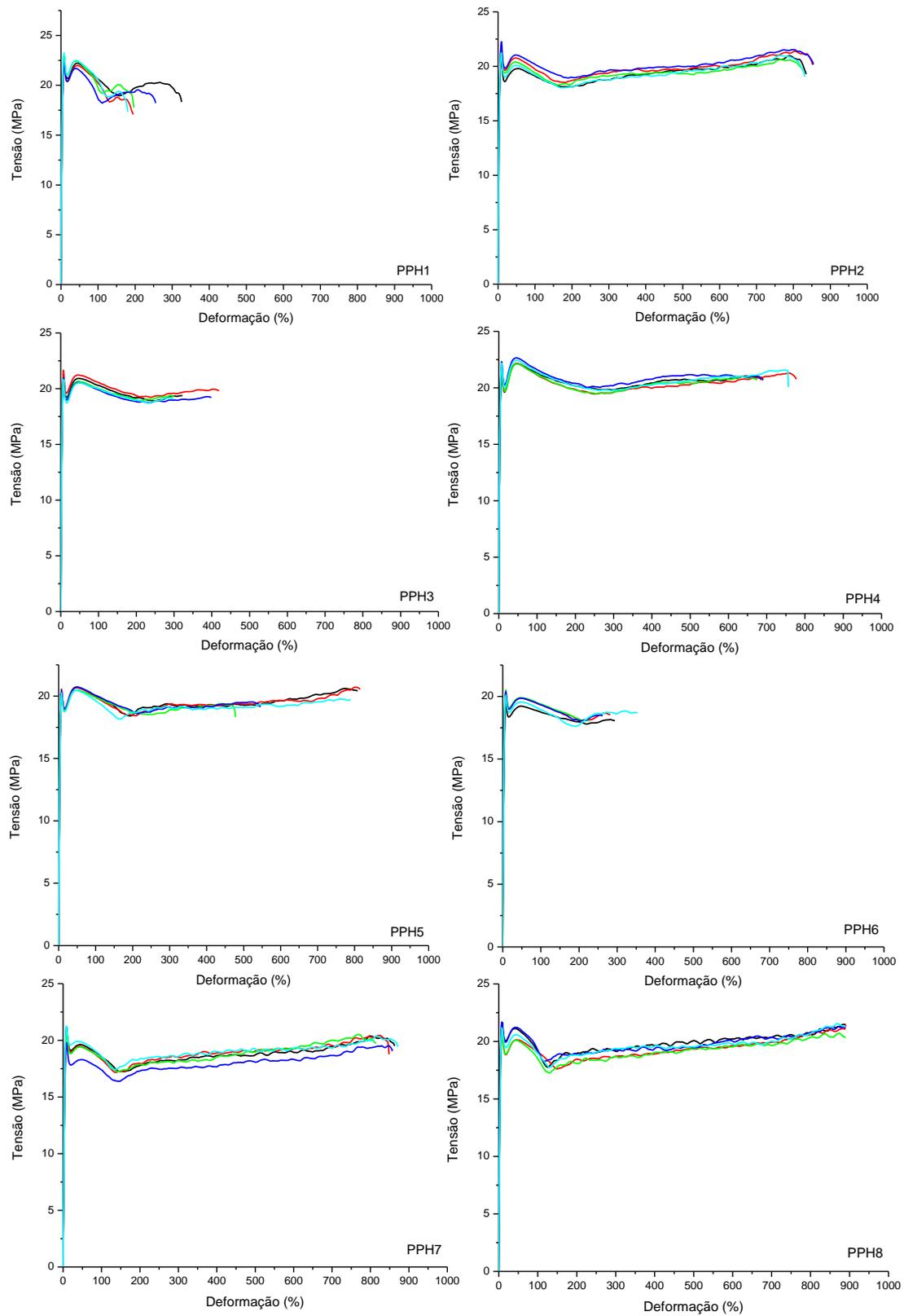


Figura 4.75 Curvas tensão em função da deformação para a blenda PP/PVMS/HNT para as diversas condições de injeção

Tabela 4.21 Propriedades mecânicas em tração para o PP

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
P1	34,86 ± 0,27	20,37 ± 7,00	91,80 ± 119,69
P2	35,15 ± 0,16	17,74 ± 0,97	189,64 ± 22,92
P3	35,96 ± 0,12	30,01 ± 0,92	34,89 ± 6,32
P4	35,78 ± 0,24	29,56 ± 1,25	36,86 ± 5,89
P5	37,71 ± 0,40	29,38 ± 1,43	36,98 ± 6,53
P6	35,75 ± 0,41	29,81 ± 1,46	36,14 ± 3,63
P7	34,73 ± 0,19	17,56 ± 2,15	570,16 ± 40,37
P8	34,57 ± 0,26	20,49 ± 0,86	860,04 ± 14,92

Provavelmente, os melhores resultados de alongamento nas condições 7 e 8 ocorreram devido o PP não ter tido tempo de cristalizar mantendo sua estrutura molecular mais desorganizada (amorfa) aumentando os valores do alongamento na ruptura.

No caso da blenda PP/PVMS (Tabela 4.22) observa-se que os resultados de tensão de escoamento foram maiores para os corpos-de-prova injetados nas condições 7 e 8 (temperatura do molde baixa e do fundido elevada) uma possível explicação para esta ocorrência seria o fato de ter havido maior orientação das moléculas no sentido do fluxo, facilitado pela temperatura elevada do fundido, e seu resfriamento mais rápido em contato com molde que estava em temperatura mais baixa mantendo esta estrutura. Verifica-se que a velocidade de injeção pouco interferiu nestes resultados. Os resultados para a tensão de ruptura foram muito similares. De todas as propriedades mecânicas, a que mais sofreu influência das condições de injeção foi o alongamento na ruptura. Verifica-se que o maior valor de alongamento foi obtido para os corpos-de-prova injetados na condição 6 (alta velocidade de injeção, elevada temperatura do molde e do fundido), neste caso, temperaturas mais altas fazem com que o material esfrie mais lentamente, havendo maior tempo para a relaxação das cadeias.

Tabela 4.22 Propriedades mecânicas em tração para a blenda PP/PVMS

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PP1	21,52 ± 0,35	17,49 ± 0,32	85,61 ± 5,56
PP2	20,54 ± 0,35	17,43 ± 0,35	209,43 ± 107,27
PP3	19,25 ± 0,45	18,08 ± 0,33	89,80 ± 6,54
PP4	20,07 ± 0,47	19,04 ± 0,45	58,23 ± 5,75
PP5	21,13 ± 0,83	19,61 ± 0,71	79,88 ± 13,95
PP6	20,18 ± 0,45	18,28 ± 0,31	278,68 ± 50,65
PP7	23,57 ± 0,40	18,04 ± 0,57	149,64 ± 45,91
PP8	24,51 ± 0,24	18,92 ± 0,78	87,96 ± 6,82

Com relação à blenda PP/PVMS/MAH, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.23, observa-se pouca diferença nos valores da tensão de escoamento e uma variação maior nos resultados da tensão de ruptura, porém a propriedade mecânica que foi mais afetada pelas condições de injeção foi o alongamento na ruptura sendo os corpos-de-prova injetados na condição 2 (menor temperatura do fundido e do molde) foi os que apresentaram o maior resultado de alongamento.

Tanto na blenda PP/PVMS quanto na blenda PP/PVMS/MAH (PP2, PPM1, PPM2) valores elevados de alongamento foram observados para as condições de injeção onde prevalecida a baixa temperatura do molde, temperatura do fundido ou ambas. Este fato contradiz a teoria uma vez que as temperaturas mais baixas não permitem uma relaxação das cadeias, e conseqüentemente esperavam-se menores valores de alongamento. Uma possibilidade para que esta teoria não seja aplicada poderia estar relacionada à presença da fase PVMS que, além das propriedades que estão sendo avaliadas neste trabalho, também apresenta uma característica de lubrificante (desmoldante), possivelmente esta característica se sobrepõe aos efeitos das condições de processo que tendem a orientar o material no sentido do fluxo permitindo uma maior relaxação da estrutura do material aumentando assim o alongamento na ruptura.

Outro ponto observado é que as condições de injeção que influenciaram mais no alongamento na ruptura do PP não foram às mesmas condições que influenciaram no comportamento das blendas PP/PVMS e PP/PVMS/MAH, sendo que as blendas se mostram mais suscetíveis à temperatura do fundido.

Tabela 4.23 Propriedades mecânicas em tração o para a blenda PP/PVMS/MAH

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PPM1	21,90 ± 0,36	17,93 ± 0,65	199,94 ± 49,72
PPM2	21,02 ± 0,39	19,82 ± 0,29	759,62 ± 19,93
PPM3	19,58 ± 0,26	18,02 ± 0,21	107,35 ± 0,17
PPM4	21,23 ± 0,43	19,38 ± 0,41	75,24 ± 4,98
PPM5	19,76 ± 0,11	18,29 ± 0,16	77,73 ± 12,57
PPM6	19,16 ± 0,38	17,91 ± 0,32	65,51 ± 2,70
PPM7	20,39 ± 0,23	16,67 ± 0,45	176,59 ± 33,78
PPM8	20,92 ± 0,28	17,13 ± 0,61	94,52 ± 15,95

Com relação às blendas contendo nanopartículas os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.24 e 4.25. Observa-se que as condições de processamento impactaram fortemente nos resultados do alongamento na ruptura, sendo que para algumas condições de processo apresentaram valores muito superiores as blendas PP/PVMS e PP/PVMS/MAH. Aglomerados de nanopartículas podem se localizar entre as macromoléculas diminuindo as chances de ocorrer cristalização induzida pelo fluxo (orientação) favorecendo a presença de uma quantidade maior de fase amorfa nos corpos-de-prova aumentando o alongamento. Verifica-se que este comportamento ocorreu independente das condições de injeção empregadas na obtenção dos corpos-de-prova.

Tabela 4.24 Propriedades mecânicas em tração para a blenda PP/PVMS/SiO₂

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PPS1	23,31 ± 0,43	21,01 ± 0,61	799,35 ± 78,07
PPS2	21,64 ± 0,43	20,47 ± 0,13	719,82 ± 18,61
PPS3	20,99 ± 0,27	19,22 ± 0,32	123,63 ± 27,66
PPS4	22,22 ± 0,44	19,80 ± 0,29	118,47 ± 14,35
PPS5	20,81 ± 0,34	18,79 ± 0,23	137,40 ± 7,54
PPS6	18,20 ± 4,59	16,23 ± 4,75	146,16 ± 9,83
PPS7	21,53 ± 0,30	19,32 ± 0,48	696,24 ± 131,75
PPS8	21,96 ± 0,19	18,19 ± 0,47	215,06 ± 74,07

Para a blenda PP/PVMS contendo nanopartículas de SiO₂ verifica-se que os resultados da tensão no alongamento e tensão na ruptura não sofreram forte influencia das condições de injeção, porém o alongamento na ruptura foi maior para as condições 1 e 2 de injeção indicado que a temperatura do molde e a temperatura do fundido menores propiciaram os melhores resultados. Conforme discutido anteriormente, estes resultados podem estar relacionados com as características lubrificantes do PVMS.

Tabela 4.25 Propriedades mecânicas em tração o para a blenda PP/PVMS/HNT

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PPH1	22,87 ± 0,37	19,31 ± 0,61	204,26 ± 56,62
PPH2	21,58 ± 0,52	20,73 ± 0,44	816,79 ± 14,01
PPH3	21,14 ± 0,34	19,41 ± 0,30	330,64 ± 55,34
PPH4	22,31 ± 0,24	21,15 ± 1,22	693,10 ± 56,46
PPH5	20,62 ± 0,13	19,89 ± 0,59	677,62 ± 164,82
PPH6	20,18 ± 0,45	18,28 ± 0,31	278,68 ± 50,65
PPH7	20,75 ± 0,58	19,83 ± 0,26	843,56 ± 20,20
PPH8	21,35 ± 0,42	21,20 ± 0,30	878,19 ± 5,00

Os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod estão apresentados nas Tabelas 4.26 a 4.30 os quais podem ser mais bem visualizados nas Figuras 4.76 e 4.77.

Pode-se verificar que na temperatura ambiente (23°C) o PP, a blenda PP/PVMS e PP/PVMS/MAH apresentaram comportamentos similares, sendo que a blenda contendo o compatibilizante apresentou resultados levemente inferiores. A presença das nanopartículas na blenda resultou na melhoria da resistência ao impacto sendo a blenda contendo as nanopartículas de HNT a que apresentou melhores resultados para todas as condições de injeção comparada a blenda pura. As formulações injetadas nas condições 1 e 2 foram as que apresentaram melhores resultados de resistência ao impacto. O PPS1 apresentou um ganho de resistência ao impacto de 9% em relação a blenda original e 26% em relação ao PP. O PPH1 apresentou 32% de melhoria de resistência ao impacto em relação a blenda pura e 54% em relação ao PP. A blenda contendo compatibilizante não apresentou ganhos consideráveis se comportando de modo similar a blenda não compatibilizada. Para a condição 2 pode-se observar um ganho maior na propriedade de resistência ao impacto sendo 34% de ganho em relação ao PP e 5% em relação a blenda PP/PVMS para o PPS2 e 103% e 59% em relação ao PP e a blenda PP/PVMS, respectivamente para a formulação PPH2. O aumento da velocidade de injeção diminuiu a orientação no centro do corpo-de-prova e aumenta a resistência ao impacto sendo este efeito mais pronunciado a baixas temperaturas do fundido, devido a menor relaxação do polímero. Novamente, nenhum ganho de resistência ao impacto foi observado para a blenda compatibilizada para esta condição de injeção.

Tabela 4.26 Resultados do ensaio de resistência ao Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para o PP

Composição	Condição de Teste	Impacto Izod a 23°C (J/m)	Impacto Izod a -20°C (J/m)
PP	P1	10,6 ± 1,1	4,8 ± 2,5
	P2	9,1 ± 1,3	5,8 ± 1,3
	P3	8,6 ± 1,0	5,5 ± 1,4
	P4	8,8 ± 0,9	5,3 ± 1,4
	P5	9,1 ± 1,2	5,3 ± 1,4
	P6	8,5 ± 1,1	5,5 ± 1,4
	P7	9,1 ± 1,1	5,5 ± 1,4
	P8	9,8 ± 1,0	5,4 ± 1,4

Tabela 4.27 Resultados do ensaio de resistência ao Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para a blenda PP/PVMS

Composição	Condição de Teste	Impacto Izod a 23°C (J/m)	Impacto Izod a -20°C (J/m)
PP/PVMS	PP1	12,3 ± 1,3	8,7 ± 1,1
	PP2	11,6 ± 1,4	9,0 ± 1,0
	PP3	9,8 ± 1,1	7,9 ± 1,2
	PP4	9,0 ± 1,2	7,5 ± 1,1
	PP5	8,9 ± 0,9	6,8 ± 1,1
	PP6	9,3 ± 1,2	7,6 ± 1,2
	PP7	10,5 ± 0,9	8,3 ± 1,0
	PP8	9,4 ± 1,1	8,3 ± 0,8

Tabela 4.28 Resultados do ensaio de resistência ao Izod, com entalhe, a 23°C e a – 20°C para a blenda PP/PVMS/MAH

Composição	Condição de	Impacto Izod a	Impacto Izod a
	Teste	23°C (J/m)	-20°C (J/m)
PP/PVMS/MAH	PPM1	11,3 ± 1,7	7,2 ± 1,3
	PPM2	11,3 ± 1,1	7,4 ± 1,1
	PPM3	8,8 ± 1,5	7,0 ± 1,1
	PPM4	8,3 ± 1,0	6,7 ± 1,0
	PPM5	7,8 ± 1,1	6,8 ± 1,3
	PPM6	7,7 ± 0,9	7,2 ± 1,0
	PPM7	9,3 ± 1,0	7,4 ± 1,2
	PPM8	10,0 ± 1,1	7,5 ± 1,2

Tabela 4.29 Resultados do ensaio de resistência ao Izod, com entalhe, a 23°C e a – 20°C para a blenda PP/PVMS/SiO₂

Composição	Condição de	Impacto Izod a	Impacto Izod a
	Teste	23°C (J/m)	-20°C (J/m)
PP/PVMS/SiO ₂	PPS1	13,4 ± 2,3	9,3 ± 0,6
	PPS2	12,2 ± 1,5	10,2 ± 0,4
	PPS3	10,0 ± 1,5	9,3 ± 0,6
	PPS4	11,0 ± 0,9	8,6 ± 2,1
	PPS5	9,4 ± 0,8	8,5 ± 0,9
	PPS6	9,8 ± 0,6	7,9 ± 0,9
	PPS7	11,5 ± 0,7	7,9 ± 1,4
	PPS8	12,2 ± 1,2	8,9 ± 0,9

Tabela 4.30 Resultados do ensaio de resistência ao Izod, com entalhe, a 23°C e a -20°C para a blenda PP/PVMS/HNT

Composição	Condição de Teste	Impacto Izod a 23°C (J/m)	Impacto Izod a -20°C (J/m)
PP/PVMS/HNT	PPH1	16,3 ± 2,5	9,7 ± 0,6
	PPH2	18,5 ± 3,5	10,7 ± 0,9
	PPH3	15,2 ± 1,9	9,1 ± 1,0
	PPH4	14,4 ± 1,8	9,3 ± 1,1
	PPH5	12,4 ± 1,5	9,0 ± 1,6
	PPH6	13,0 ± 1,3	8,8 ± 1,2
	PPH7	14,9 ± 2,6	9,9 ± 1,1
	PPH8	15,3 ± 2,4	10,1 ± 0,9

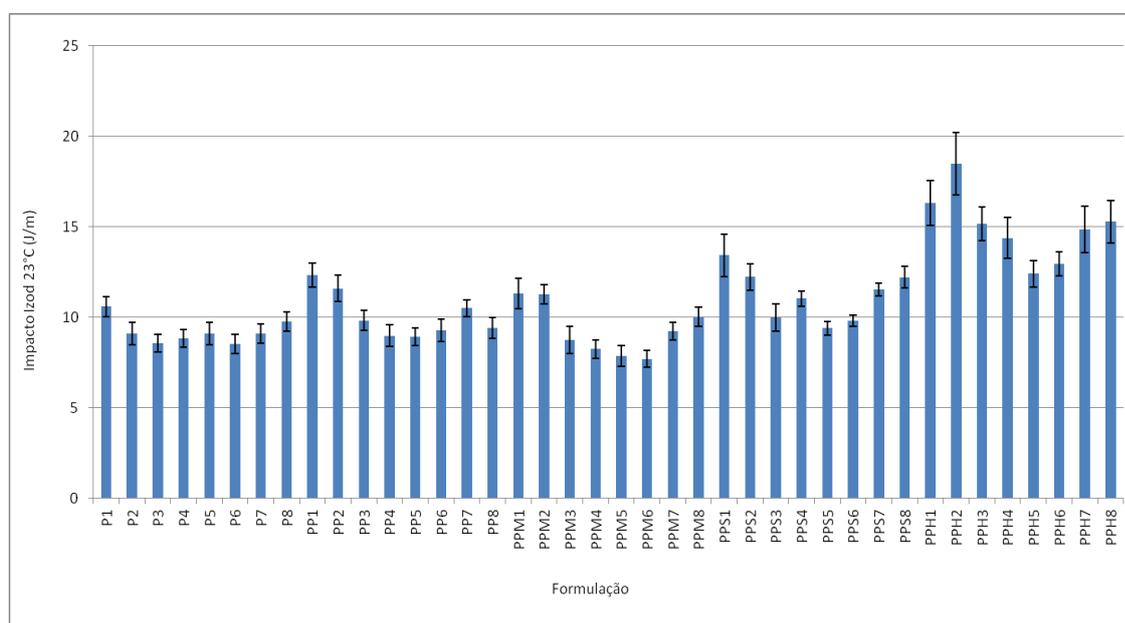


Figura 4.76 Gráfico de barras com erro para os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod a 23°C para as formulações estudadas em todas as condições de injeção

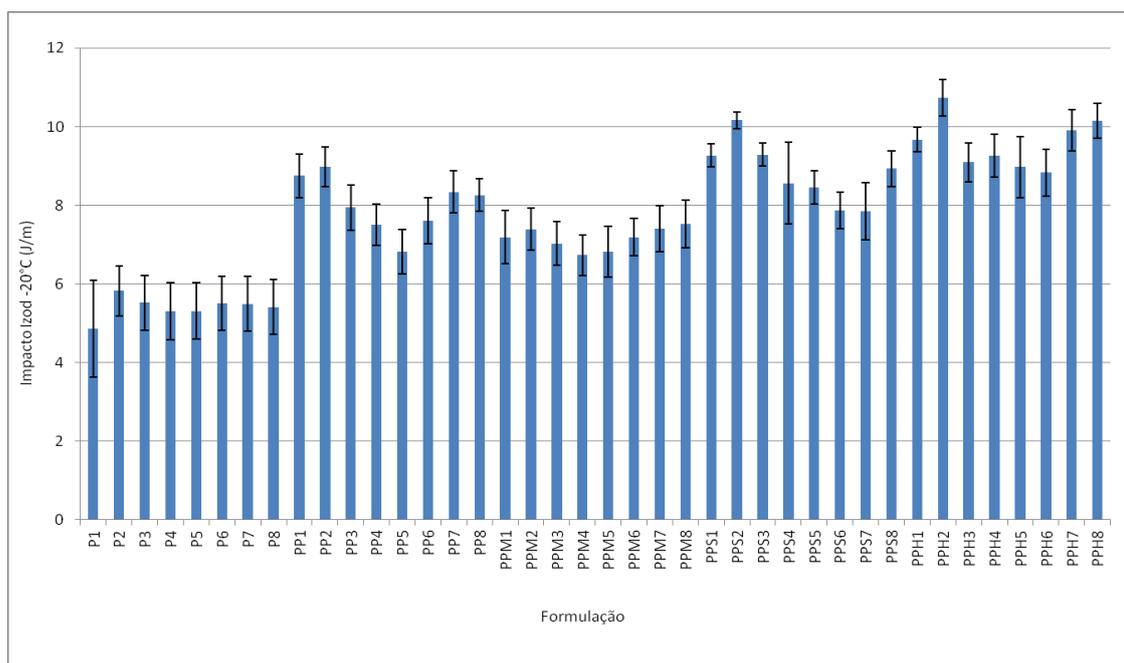


Figura 4.77 Gráfico de barras com erro para os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod à -20°C para as formulações estudadas em todas as condições de injeção

No caso do ensaio de impacto Izod a - 20°C todas as composições apresentaram desempenho superior ao PP. As blendas injetadas na condição 2 foram as que apresentaram resultados mais importantes. A PPS2 apresentou um incremento na resistência ao impacto de 76% em relação ao PP e 13% em relação à blenda PP/PVMS já a composição PPH2 apresentou um aumento de 84% em relação ao PP e 19% em relação à blenda PP/PVMS sem compatibilizante. A melhoria geral da resistência ao impacto a baixa temperatura já era esperado, devido a temperatura de transição vítrea (T_g) do PVMS ser muito baixa privilegiando a obtenção destes resultados. Apesar da resistência ao impacto ter melhorado com a adição das nanopartículas, o incremento observado é irrelevante, pois a fratura continua sendo frágil, catastrófica e imprevisível.

De modo geral, os melhores resultados de resistência ao impacto Izod tanto a 23°C quanto a -20°C foram obtidos para as formulações contendo HNT. Esta melhoria poderia ser atribuída a dois fatores: (1) lubrificação da matriz pela HNT. Isto levaria a um aumento da resistência ao impacto, porém com

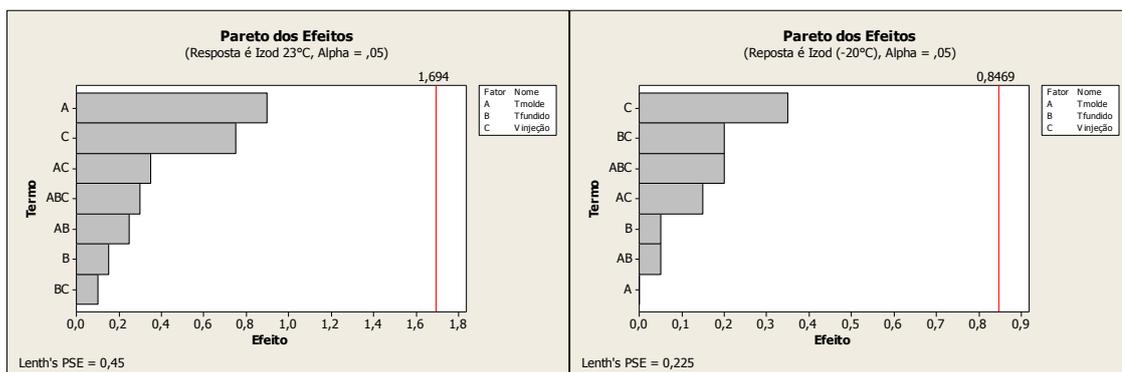
base nas curvas reológicas apresentadas na Figura 4.67 verifica-se que a viscosidade do PP com HNT aumentou ao invés de diminuir, descartando a possibilidade de ter ocorrido plastificação da matriz tornando-a mais dúctil; (2) a HNT atuou como compatibilizante do sistema. Se parte das nanopartículas de HNT se localizaram na interface entre a matriz e fase dispersa as propriedades mecânicas se elevariam conforme observado. Uma justificativa para que os resultados com HNT terem sido melhores do que com a SiO_2 esta relacionada com a quantidade de nanopartícula presente na blenda. A blenda com HNT possui dez vezes mais nanopartículas, desta forma as chances de haver mais nanopartícula de HNT na interface entre a matriz e a fase dispersa é maior. A razão de aspecto maior da HNT também seria outra possibilidade de ocorrência para o aumento do desempenho.

No caso de blendas poliméricas imiscíveis, objeto deste estudo, há um grande número de parâmetros micro-estruturais que influenciam o comportamento mecânico das mesmas, em diferentes extensões. Além disso, o estabelecimento dos seus efeitos nas propriedades é difícil devido a inter-relação entre as variáveis. O estabelecimento de relações quantitativas entre processamento, morfologia e propriedades mecânicas no processo de moldagem por injeção é uma tarefa complexa e torna-se mais complexa, neste caso, pela introdução das nanopartículas no sistema.

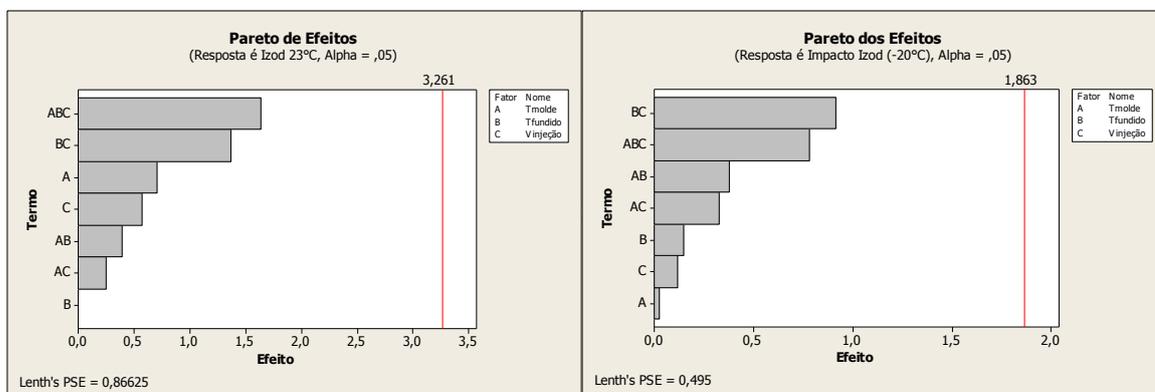
Para estudo de análise morfológica não foi considerada a blenda PP/PVMS/MAH devido a mesma não ter apresentado bom desempenho nos ensaios mecânicos.

4.4.2 Avaliação estatística dos ensaios mecânicos

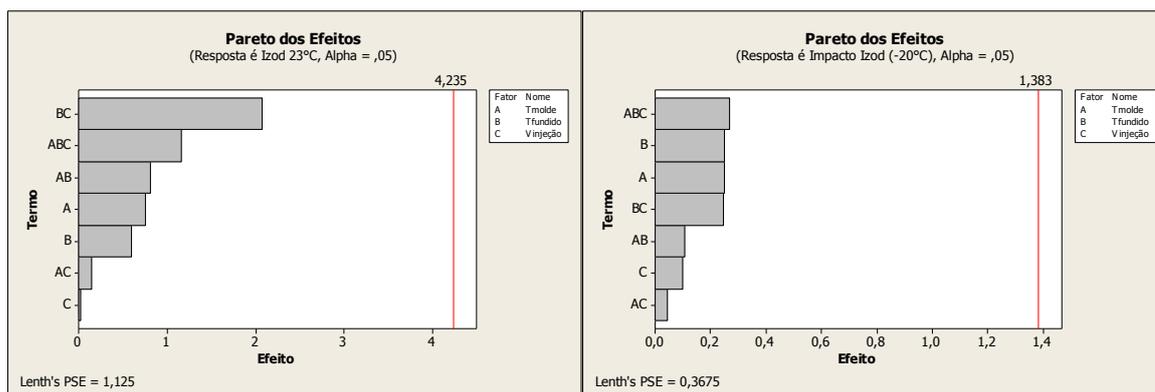
Foi realizada uma análise estatística dos resultados de resistência ao impacto Izod a 23°C e -20°C e do alongamento na ruptura para verificar quais variáveis do processo de injeção mais impactaram no resultado final. Os gráficos de Pareto obtidos nesta análise estão apresentados nas Figuras 4.78 a 4.85.



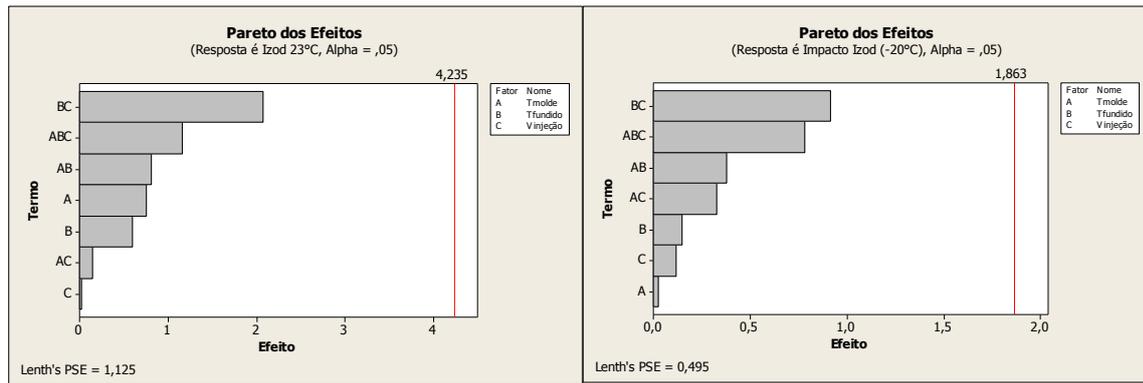
(a) (b)
 Figura 4.78 Gráfico de Pareto dos efeitos para o PP referente ensaio de Impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C



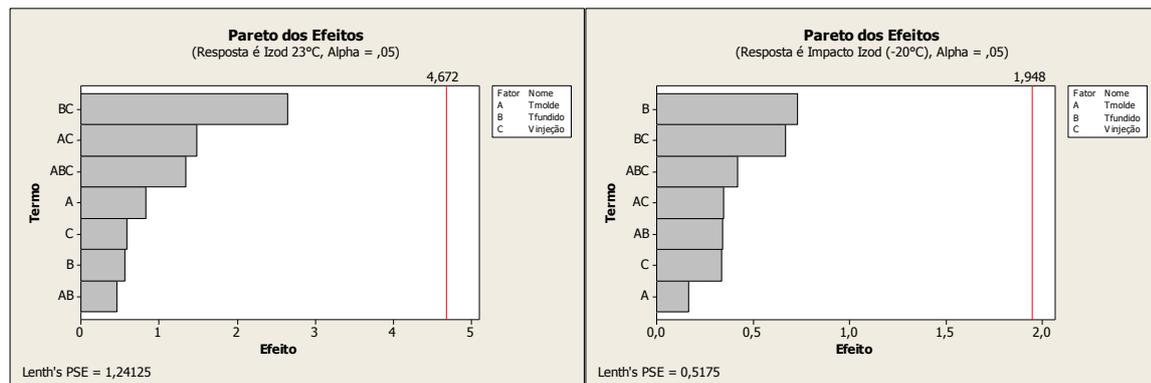
(b) (b)
 Figura 4.79 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS referente ensaio de Impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C



(a) (b)
 Figura 4.80 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS/MAH referente ensaio de Impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C



(a) (b)
 Figura 4.81 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS/SiO₂ referente ensaio de Impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C



(a) (b)
 Figura 4.82 Gráfico de Pareto dos efeitos para a blenda PP/PVMS/HNT referente ensaio de Impacto Izod (a) 23°C (b) -20°C

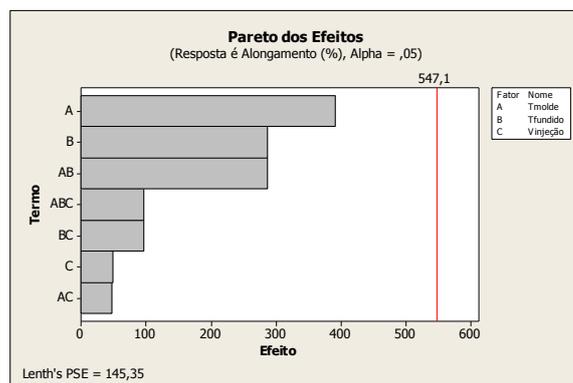
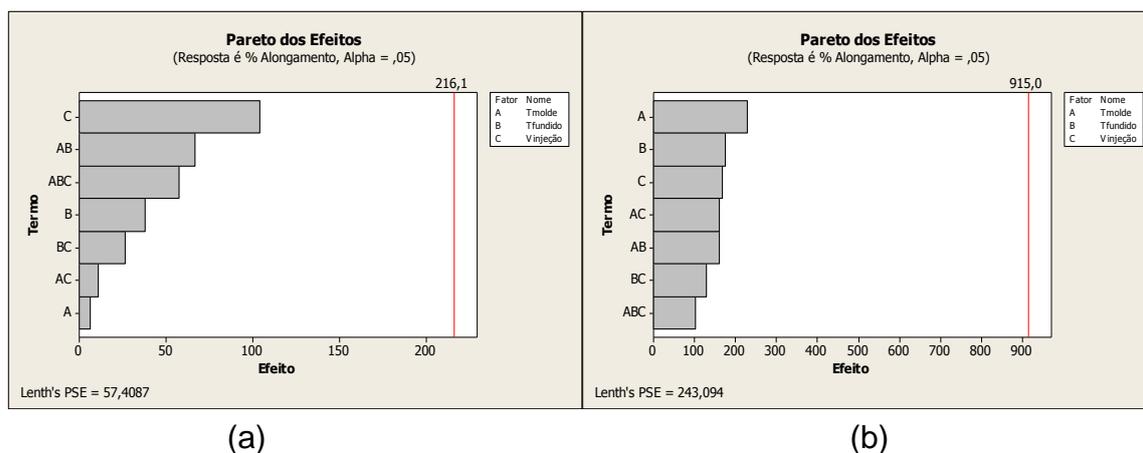


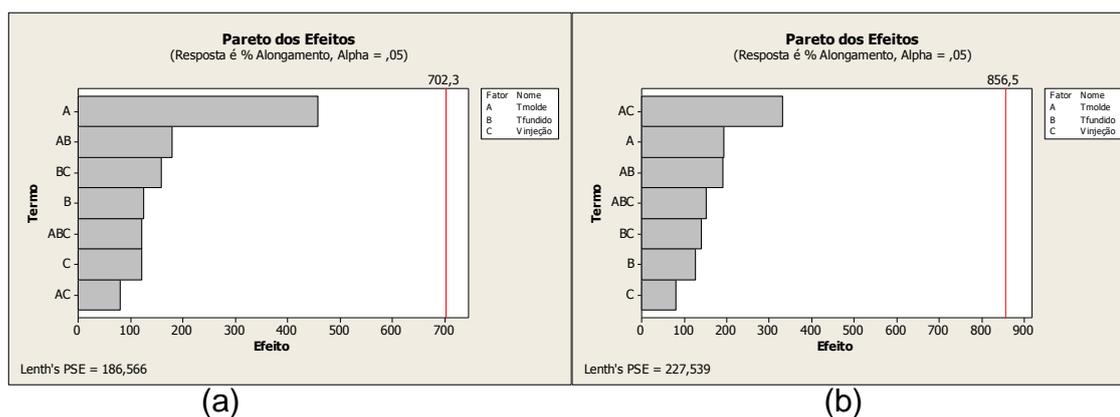
Figura 4.83 Gráfico de Pareto dos efeitos para o PP referente ao ensaio de resistência à tração (alongamento na ruptura)



(a)

(b)

Figura 4.84 Gráfico de Pareto dos efeitos referente ao ensaio de resistência à tração (alongamento na ruptura) (a) blenda PP/PVMS (b) blenda PP/PVMS/MAH



(a)

(b)

Figura 4.85 Gráfico de Pareto dos efeitos referente ao ensaio de resistência à tração (alongamento na ruptura) (a) blenda PP/PVMS/SiO₂ (b) blenda PP/PVMS/HNT

Os gráficos de Pareto de todas as formulações estudadas não mostram efeitos significativos, ou seja, a temperatura do molde, a temperatura do fundido e a velocidade de injeção, bem como as interações entre estes três fatores não parecem ser significativas. Isto pode indicar que todas as combinações são igualmente boas ou ser um indicativo de um problema relacionado ao modelo proposto.

4.4.3 Análise morfológica

A análise morfológica das composições nesta etapa é a que representa maior importância para todo o trabalho, uma vez que foi empregado o processo final de conversão (injeção), o qual é responsável pela obtenção da morfologia que promoveu todos os resultados observados nas propriedades mecânicas.

A análise morfológica das composições PP/PVMS, PP/PVMS/SiO₂ e PP/PVMS/HNT foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e pela microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias obtidas por MEV estão apresentadas nas Figuras 4.86 a 4.88, de 4.90 a 4.92 e de 4.94 a 4.96.

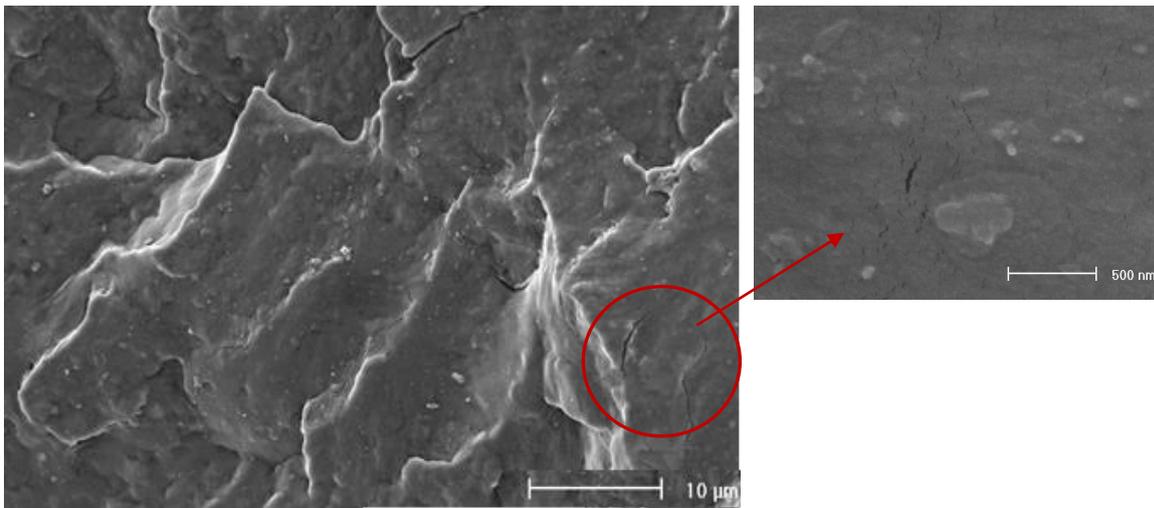


Figura 4.86 Micrografia de MEV do PP obtida após o processo de injeção e sem tratamento com aumento de 2000X. Detalhe da imagem com aumento de 40000X

Na Figura 4.86 observa-se a morfologia do PP usado como matriz na produção da blenda PP/PVMS. Verifica-se que o PP apresenta uma estrutura sólida homogênea e no detalhe podem ser observadas algumas fissuras na superfície que caracteriza uma matriz frágil.

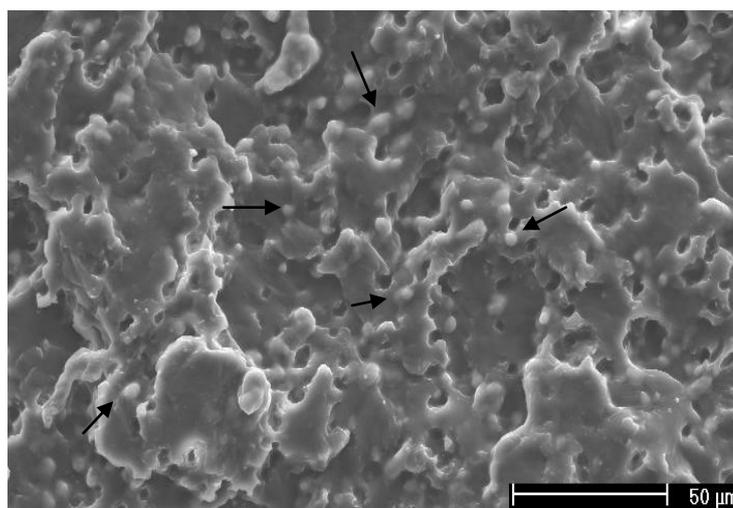


Figura 4.87 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS obtida após o processo de injeção e sem tratamento, após injeção, com aumento de 500X

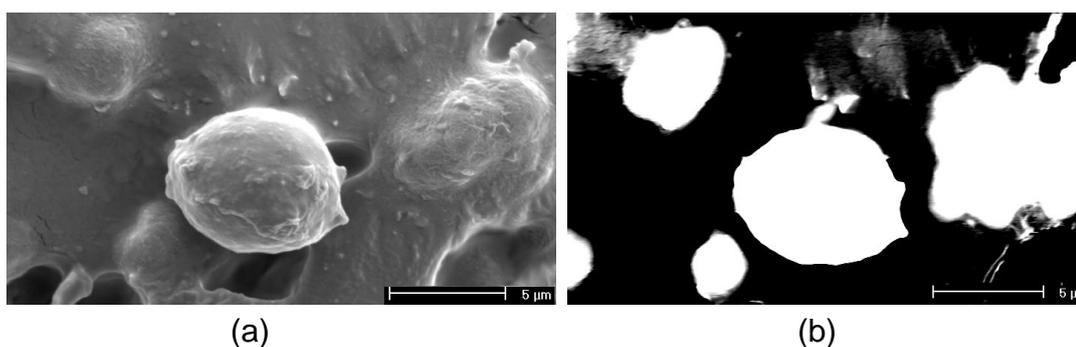


Figura 4.88 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS obtida após o processo de injeção e sem tratamento, com aumento de 5000X (a) topografia (b) contraste químico

Nas micrografias sem tratamento da blenda PP/PVMS (Figura 4.87) pode-se observar a presença do PVMS disperso por toda matriz (indicados pelas setas na Figura 4.87). A fim de confirmar se a fase em destaque tratava-se realmente do PVMS foi selecionada a imagem apresentada na Figura 4.88a pelo detector topográfico SE (*Secondary Electron*) e analisada no detector BSE (*Backscattered Electron*) por contraste químico (Figura 4.88b); a diferença de cor entre as regiões (claro e escuro) diferenciam as fases por sua densidade, ou seja, a região mais clara é mais densa e a região escura é menos densa. Desta forma, confirma-se que a região mais escura refere-se ao PP (densidade $0,905 \text{ g/cm}^3$) enquanto a região mais clara refere-se ao PVMS (densidade $1,12$

g/cm³). Além disso, uma microanálise realizada na partícula destacada na Figura 4.88a por meio do espectrômetro de energia dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) confirmou a presença dos elementos silício (Si) e oxigênio (O) que fazem parte da estrutura química do PVMS conforme gráfico apresentado na Figura 4.89. Também se pode observar na Figura 4.87 a presença de vazios os quais provavelmente pertenciam a fase PVMS que foi arrancada na fratura do corpo-de-prova durante o ensaio de resistência ao impacto Izod devido a baixa compatibilidade dentre a matriz e a fase dispersa.

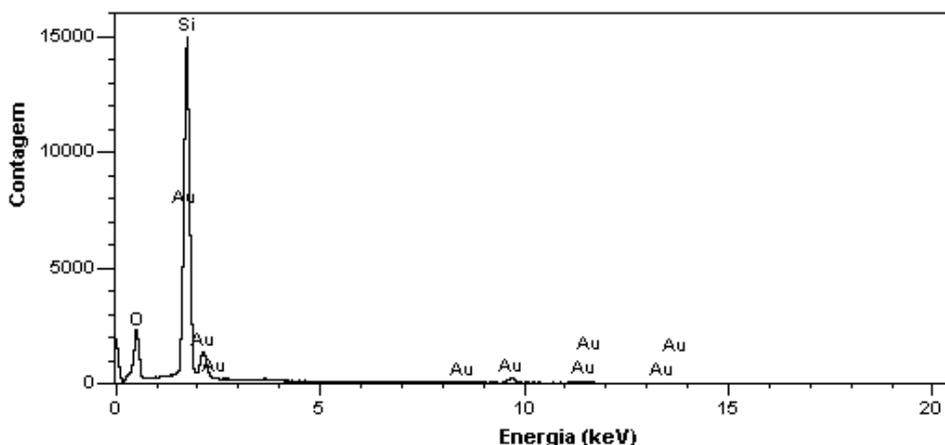


Figura 4.89 Gráfico da microanálise obtida no MEV via EDS realizada sob a fase dispersa apresentada na Figura 4.88a

Nas Figuras 4.90 a 4.92 pode-se observar a morfologia das composições, sem tratamento, contendo as nanopartículas SiO₂ e HNT, respectivamente. Na Figura 4.90 é possível observar alguns vazios (buracos) referentes ao destacamento da fase PVMS da matriz além da presença de algumas partículas arredondadas sob a superfície que se assemelha a micrografia da blenda PP/PVMS pura. Próximo a um dos vazios (Figura 4.90b) é possível visualizar uma diferença na textura da matriz, a qual poderia ser um indicativo da presença das nanopartículas de SiO₂ aglomeradas, porém é impossível confirmar esta observação devido a similaridade química entre o PVMS e a nanopartícula de SiO₂ que impossibilita sua diferenciação por meio de uma microanálise.

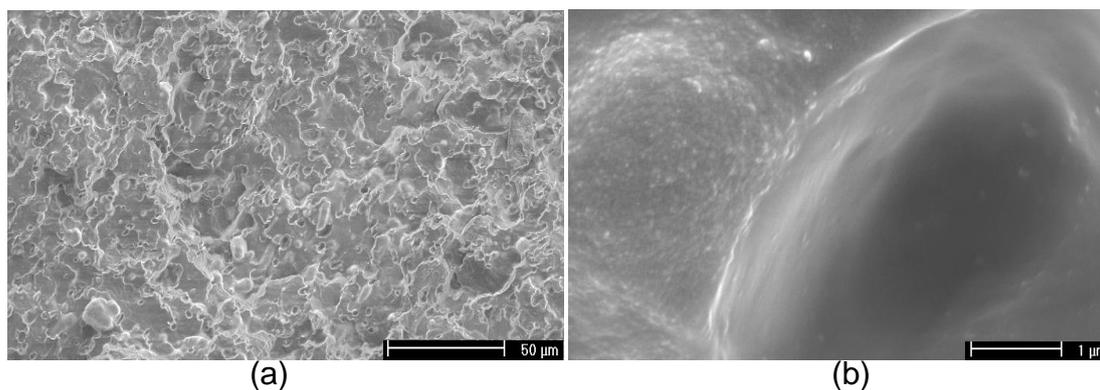


Figura 4.90 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/SiO₂ obtida após o processo de injeção e sem tratamento, após injeção (a) 500X (b) aumento de 20000X

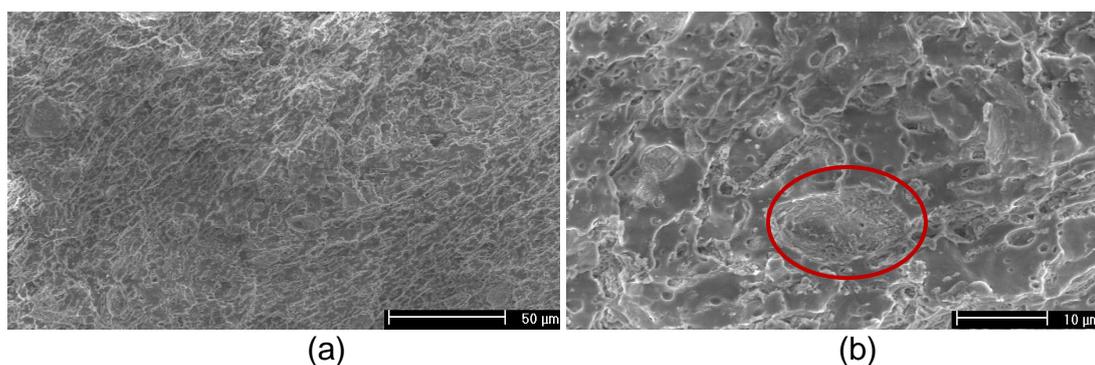


Figura 4.91 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT obtida após o processo de injeção e sem tratamento, após injeção (a) 500X (b) aumento de 2000X

No caso da blenda PP/PVMS contendo nanopartículas de HNT observa-se muito mais a presença de vazios, possivelmente ocupados anteriormente pelo PVMS, do que das esferas do PVMS na superfície ou na própria matriz. Os vazios apresentam forma mais alongada e é possível observar a presença das nanopartículas de HNT no interior destes vazios e na matriz de PP (indicadas pelas setas na Figura 4.92). Observam-se muitos aglomerados de HNT indicando que as mesmas não foram bem distribuídas ao longo da blenda por meio dos processos subsequentes (extrusão e injeção). Também foi realizada uma microanálise nas nanopartículas da Figura 4.93, a

fim de comprovar que se tratavam da presença de HNT. A detecção do elemento Alumino (Al) garante a presença da HNT.

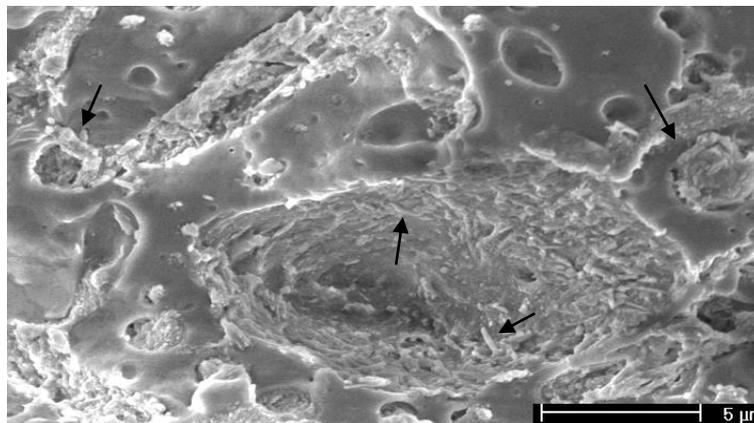


Figura 4.92 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT com aumento de 5000X – região destacada em vermelho na Figura 4.91(b)

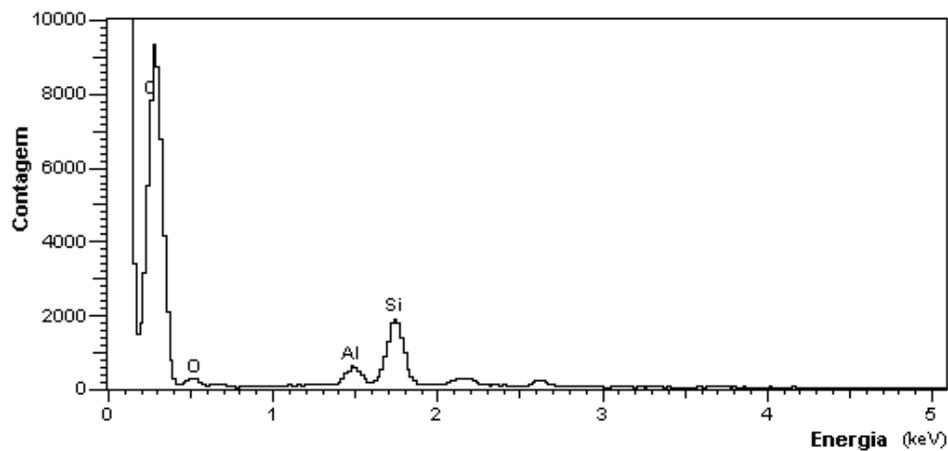
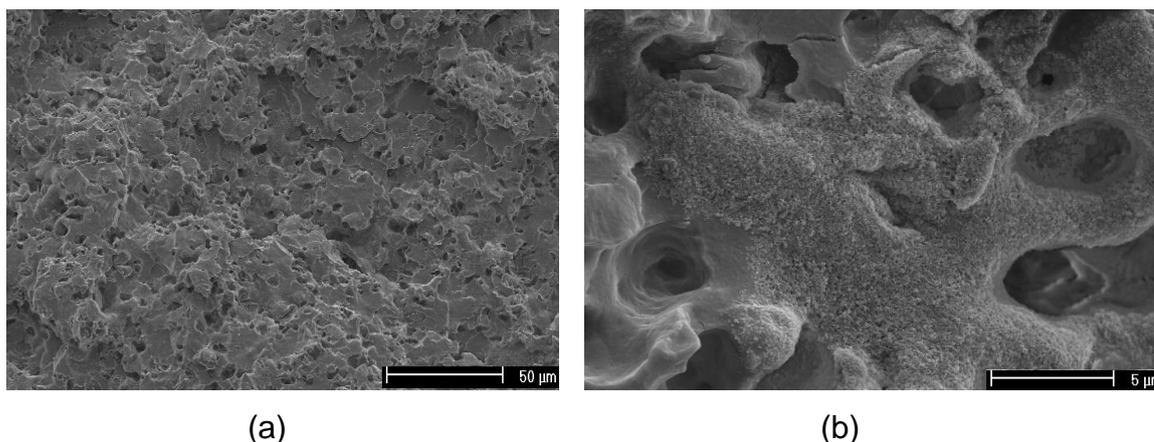


Figura 4.93 Gráfico da microanálise obtida no MEV via EDS realizada sob a fase dispersa apresentada na Figura 4.92

Nas Figuras de 4.94 a 4.96 estão apresentadas as micrografias das amostras tratadas com tolueno por 48 horas. O tratamento foi realizado nas mesmas amostras das micrografias apresentadas anteriormente.



(a) (b)
 Figura 4.94 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS obtida após o processo de injeção e tratada com tolueno por 48h (a) aumento de 500X (b) 5000X

Na blenda PP/PVMS após ataque é possível evidenciar melhor os vazios ocupados anteriormente pelo PVMS (Figura 4.94a) e as partículas arredondadas observadas na micrografia apresentada na Figura 4.87 desapareceram comprovando que o PVMS foi dissolvido pelo tolueno. Verifica-se que a fase PVMS está distribuída ao longo de toda matriz de PP, porém em formatos e tamanhos irregulares. O diâmetro médio dos vazios ou poros está em torno de $3,9 \mu\text{m}$ sendo o menor diâmetro encontrado de $1,0 \mu\text{m}$ e o maior de $9,1 \mu\text{m}$. O histograma da distribuição do tamanho dos diâmetros dos poros está apresentado na Figura 4.97. Observa-se que a morfologia apresentada pela blenda PP/PVMS após a injeção ficou diferente da morfologia apresentada pela mesma blenda após a extrusão (Figuras 4.52 e 4.56). As morfologias após extrusão mostra a fase dispersa de PVMS colapsada não tendo uma forma muito bem definida. O diâmetro médio dos poros não foi muito diferente após a extrusão e a injeção o que demonstra que as condições de processo empregadas conseguiram manter e até melhorar a morfologia da blenda.

Na Figura 4.94b é possível verificar uma certa textura superficial próxima aos vazios deixados pela fase dispersa do PVMS, conforme discutido anteriormente, esta textura pode estar relacionada ao inchamento do PVMS no solvente, uma vez que esta blenda não contém nanopartículas e devido a

micrografia desta blenda sem tratamento (Figura 4.87) não ter apresentado este efeito.

Na Figura de 4.95 pode-se observar as micrografias da blenda PP/PVMS/SiO₂ que o tamanho da fase dispersa do PVMS apresentou tamanhos de vazios levemente menores que os observados na blenda PP/PVMS. O diâmetro médio dos poros encontrados para esta blenda foi de 2,7 μm sendo o menor diâmetro encontrado de 0,4 μm e o maior de 6,8 μm. No histograma apresentado na Figura 4.98a pode-se observar uma maior frequência de poros com diâmetros médios em torno de 1,7 μm e 3,1 μm. O diâmetro médio dos poros obtidos para esta mesma blenda após a extrusão foi em torno de 1,9 μm a 5,5 μm, o qual foi mantido mesmo após o processo de injeção. Na micrografia apresentada na Figura 4.94b foi possível observar novamente a textura próxima aos vazios ocupados pela fase do PVMS. Uma microanálise via EDS foi realizada, porém é detectada a presença dos elementos silício e oxigênio, que são os mesmos presentes na estrutura do PVMS, desta forma não é possível concluir que este efeito observado pode estar relacionado com a presença das nanopartículas de SiO₂ após o mesmo efeito ter sido observado na blenda PP/PVMS após ataque com tolueno.

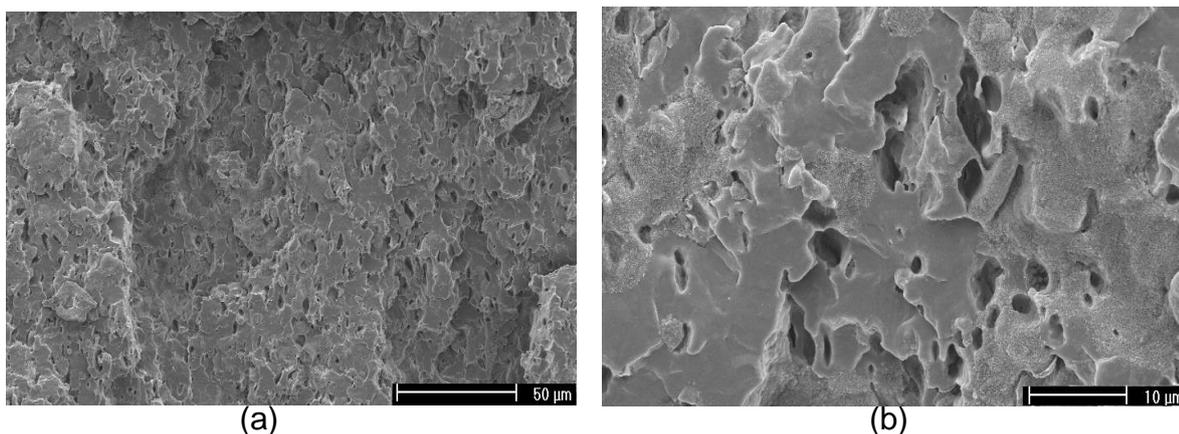


Figura 4.95 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/SiO₂ após o processo de injeção e tratada com tolueno por 48h (a) aumento de 500X (b) aumento de 2000X

Observa-se na Figura 4.96a morfologia apresentada pela composição PP/PVMS/HNT. Os vazios deixados pela fase de PVMS mostraram-se mais

arredondados e muito menores sendo mais bem visualizados no aumento de 2000X (Figura 4.96a) quando comparados a blenda PP/PVMS. O diâmetro médio dos poros esta em torno de $1,0 \mu\text{m}$, sendo o diâmetro máximo e mínimo de $2,9 \mu\text{m}$ e $0,2 \mu\text{m}$, respectivamente. O diâmetro médio ficou abaixo do encontrado para a mesma blenda após o processo de extrusão ($1,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$), mostrando que, para esta formulação as condições do processo de injeção ajudaram a reduzir o tamanho da fase dispersa. A fase dispersa também apresenta mais estabilidade, ou seja, não é observada coalescência da fase dispersa. No histograma apresentado na Figura 4.98b pode-se observar a frequência de distribuição do tamanho dos poros. Na Figura 4.96b é possível verificar a localização das nanopartículas de HNT dentro dos vazios deixados pela fase do PVMS e nas bordas destes vazios, o qual foi confirmado pela presença do elemento alumínio (parte da estrutura química da HNT) na microanálise por EDS. Também é possível observar que as nanopartículas não apresentaram uma dispersão e distribuição satisfatória, mas mesmo assim foi possível obter bons resultados nos ensaios mecânicos principalmente no ensaio de resistência ao impacto Izod a 23°C e -20°C .

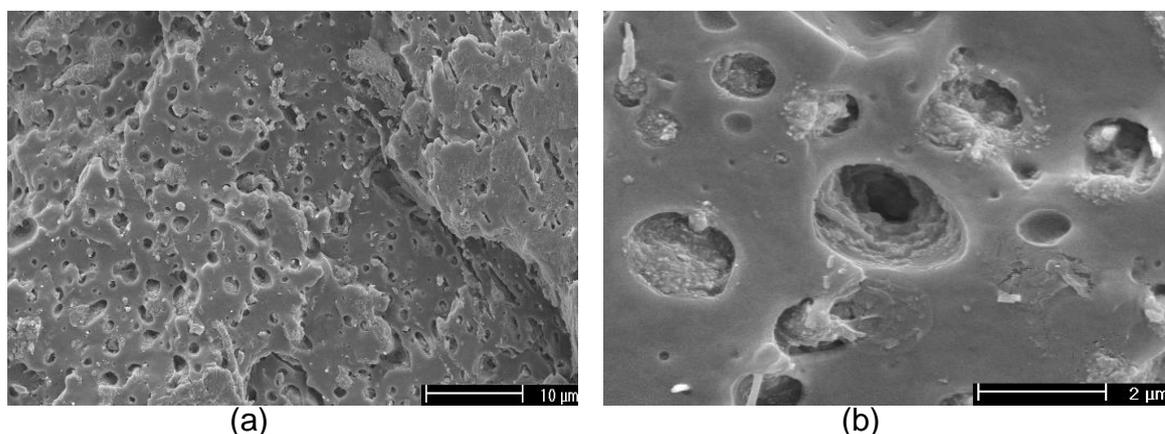


Figura 4.96 Micrografias de MEV da blenda PP/PVMS/HNT obtida após o processo de injeção e tratada com tolueno por 48h (a) aumento de 2000X (b) aumento de 10000X

Por meio destas micrografias obtidas por MEV pode-se verificar que a presença das nanopartículas reduziu o tamanho da fase dispersa sendo observado pelo diâmetro médio dos vazios. A blenda PP/PVMS/HNT foi a que

apresentou menor tamanho da fase dispersa e por consequência os melhores resultados de resistência ao impacto Izod nas duas temperaturas estudadas e o maior alongamento na ruptura.

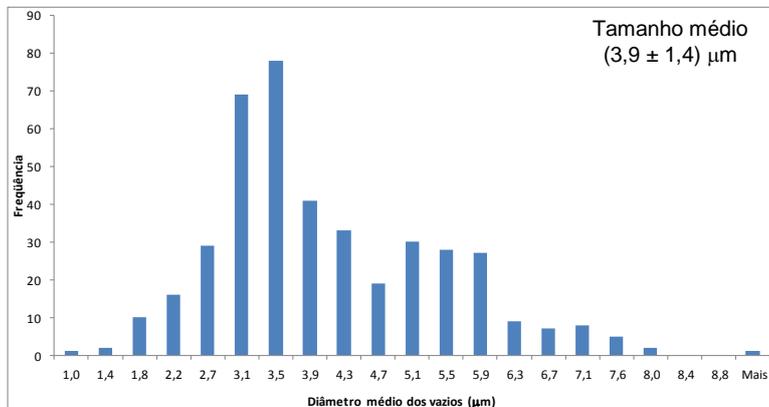
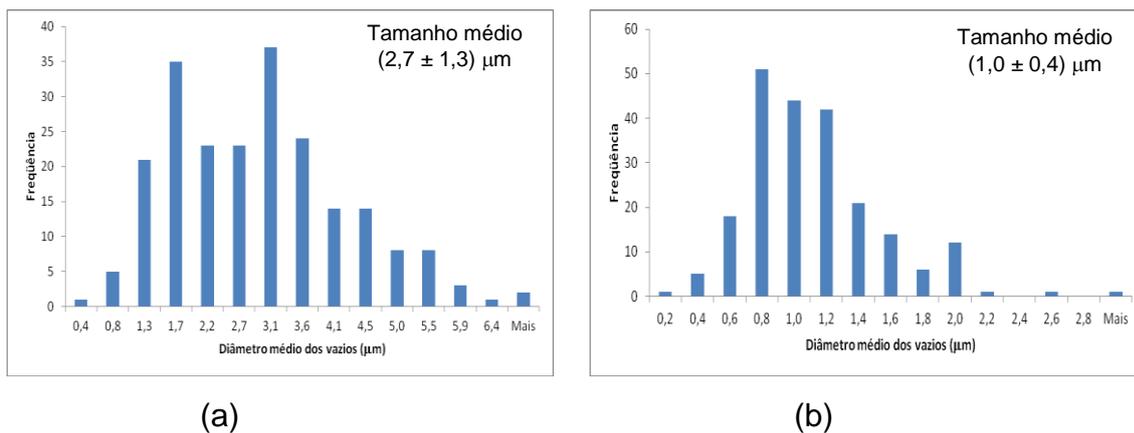


Figura 4.97 Histograma da distribuição do tamanho de vazios para a blenda PP/PVMS

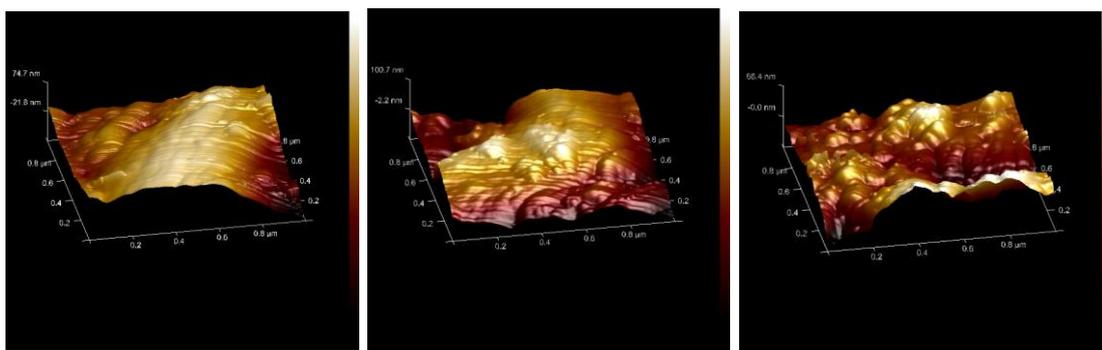


(a)

(b)

Figura 4.98 Histograma da distribuição do tamanho de vazios para a blenda PP/PVMS (a) com SiO₂ (b) com HNT

Outra técnica empregada no sentido de elucidar a localização das nanopartículas nas amostras analisadas foi AFM. Na Figura 4.99 estão apresentadas as imagens topográfica em 3D para as composições PP/PVMS, PP/PVMS/SiO₂ e PP/PVMS/HNT. A escala de cor refere-se à diferença de altura observada, sendo as regiões mais escuras os vales e as mais claras o topo. Observa-se que a presença das nanopartículas na amostra aumentou a rugosidade superficial, onde a superfície mais irregular é da composição PP/PVMS/HNT a qual contém maior teor de nanopartícula na sua formulação.



(a)

(b)

(c)

Figura 4.99 Imagens AFM referente a diferença de altura obtidas com resolução de $1\mu\text{m}$ (a) PP/PVMS (b) PP/PVMS/SiO₂ (c) PP/PVMS/HNT

A diferenciação entre as fases pode ser observada nas Figuras de 4.100 a 4.102 utilizando as imagens de fase (*Inphase*). Para estas imagens, a diferença na escala de cor refere-se à dureza do material, ou seja, a presença de materiais mais duros é representada pela cor escura e os mais macios pela cor mais clara. No caso das composições analisadas, a cor escura refere-se às nanopartículas (SiO₂ ou HNT), a cor clara ao PVMS e a cor intermediária ao PP.

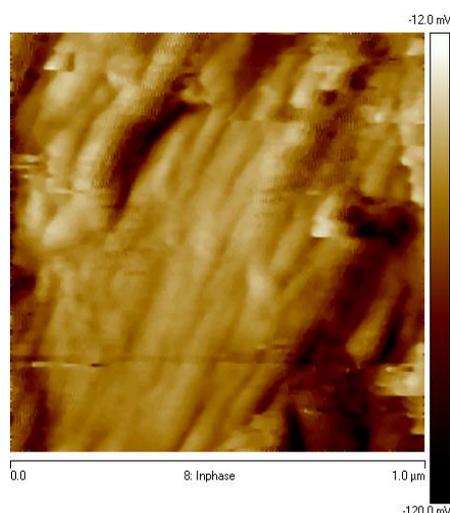


Figura 4.100 Imagens AFM utilizando as imagens de fase referente à diferença de materiais presentes na composição obtidas com resolução de $1\mu\text{m}$ para o PP/PVMS

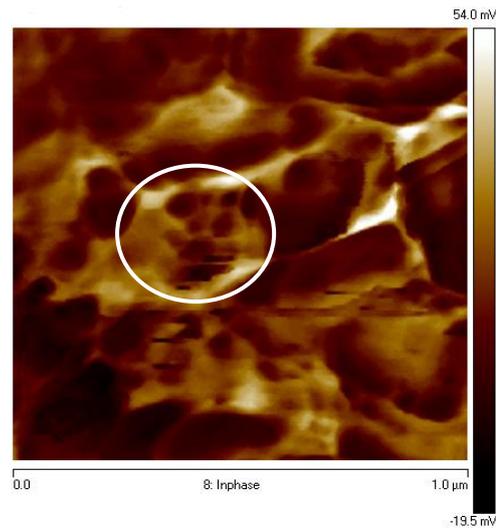


Figura 4.101 Imagens AFM utilizando as imagens de fase referente à diferença de materiais presentes na composição obtidas com resolução de 1 μm para o PP/PVMS/SiO₂

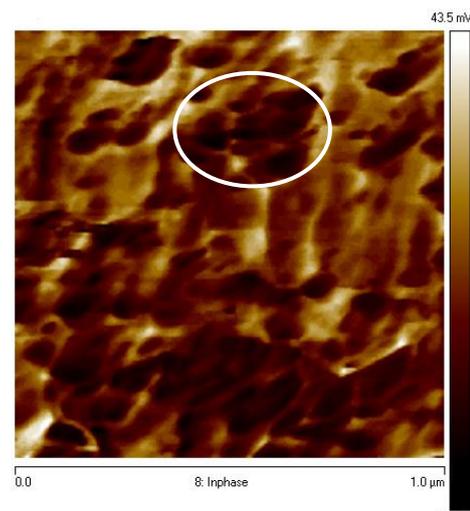


Figura 4.102 Imagens AFM utilizando as imagens de fase referente à diferença de materiais presentes na composição obtidas com resolução de 1 μm para o PP/PVMS/HNT

Observa-se na Figura 4.100, referente à blenda PP/PVMS, que não é possível distinguir as fases presentes na amostra. Este tipo de morfologia era esperado uma vez que a técnica de AFM analisa a superfície do corpo-de-prova o qual durante o processo de conformação por injeção tem sua

morfologia orientada no sentido do fluxo e congelada em contato com as paredes frias do molde.

Nas Figuras 4.101 e 4.102, tem-se as imagens das composições PP/PVMS/SiO₂ e PP/PVMS/HNT, respectivamente. Nestas imagens é possível visualizar a presença das nanopartículas (destacada pela circunferência branca nas figuras). Nota-se que em ambos os casos as nanopartículas estão aglomeradas, demonstrando que o processamento não foi capaz de dispersá-las e distribuí-las de maneira uniforme ao longo de toda microestrutura.

Como a morfologia das fases PP e PVMS na blenda não são claramente identificadas torna-se difícil por meio das micrografias das Figuras 4.101 e 4.102 confirmarem a localização destas nanopartículas na blenda. Pela diferenciação de cores das imagens sugerem que as nanopartículas estão em sua maior parte presentes na matriz de PP (fase mais escura referente às nanopartículas sobre a região com tonalidade intermediária referente a fase do PP).

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foi utilizada na tentativa de obter informações mais consistentes com relação à localização das nanopartículas. Nas Figuras 4.103 a 4.105 estão apresentadas as micrografias referentes às blendas com e sem nanopartículas.

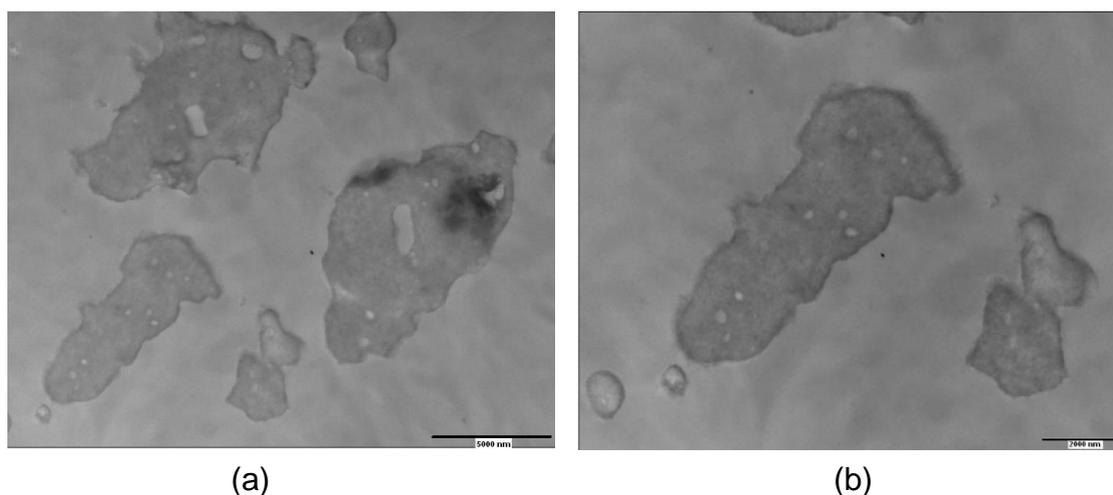


Figura 4.103 Micrografias por MET da blenda PP/PVMS após injeção (a) aumento de 4500X (b) aumento de 7000X

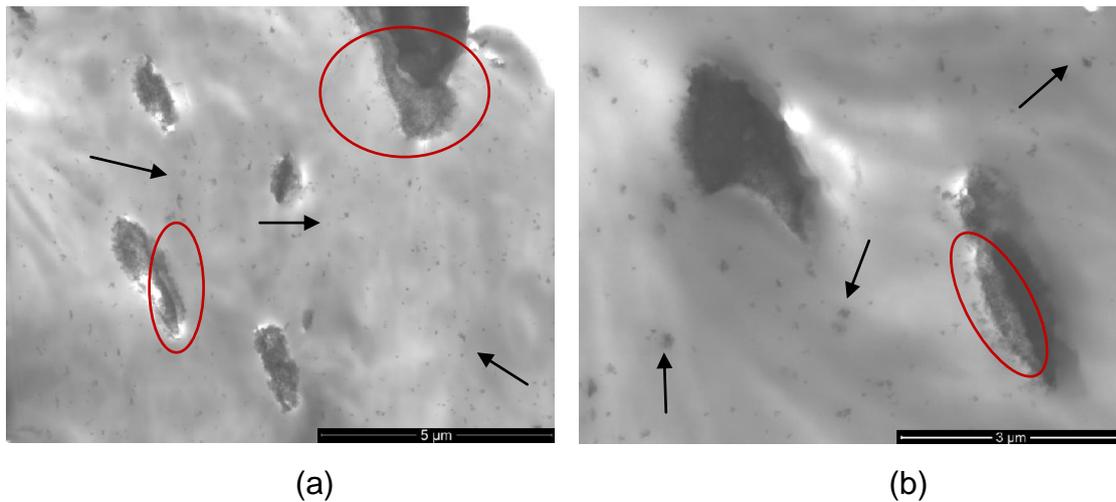


Figura 4.104 Micrografias por MET da blenda PP/PVMS/SiO₂ (a) aumento de 2500X (b) aumento de 40000X. Setas indicam as partículas na matriz e os círculos indicam as partículas na interface.

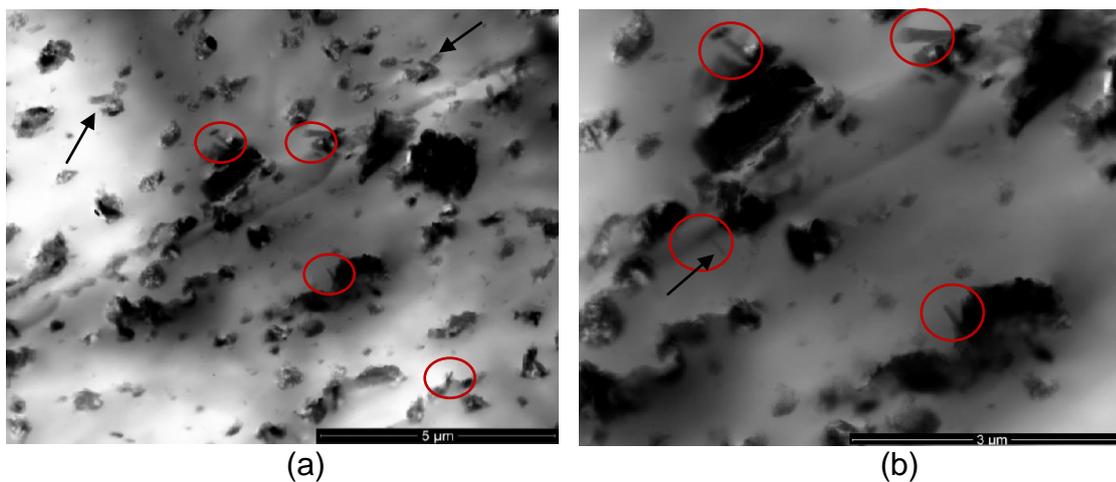


Figura 4.105 Micrografias por MET da blenda PP/PVMS/HNT (a) aumento de 25000X (b) aumento de 50000X. Setas indicam as partículas na matriz e os círculos indicam as partículas na interface.

Na micrografia apresentada na Figura 4.103 referente à blenda PP/PVMS observa-se uma matriz de PP homogênea e a fase dispersa de PVMS com formato mais alongado e contornos bem definidos.

Já nas micrografias apresentadas na Figura 4.104 para a blenda PP/PVMS/SiO₂ observa-se a mesma morfologia, porém com os domínios de PVMS menores (confirmado pelas micrografias feitas por MEV) e pode-se

observar as partículas de SiO_2 dispersas por toda matriz de PP, corroborando com as informações obtidas na análise microrreológica. Nestas micrografias é possível verificar que a interface entre a matriz e a fase de PVMS possui uma “nuvem” de partículas ao redor dos domínios (círculos vermelhos destacando as regiões das micrografias nas Figuras 4.104a e 4.104b) que poderia ser atribuída a presença de aglomerados de partículas de SiO_2 uma vez que na micrografia da blenda PP/PVMS isto não aparece. Este resultado é confirmado pelo parâmetro de molhabilidade que aponta a presença da SiO_2 na interface entre as fases. Como existem muitas partículas de SiO_2 dispersas na matriz pode-se concluir, considerando os aspectos cinéticos, que o tempo de mistura não foi suficiente para superar a afinidade da SiO_2 com o PP devido a sua hidrofobicidade permitindo que todas as partículas se movimentassem mais rapidamente na direção da interface.

Com relação à blenda PP/PVMS/HNT é possível observar claramente a presença das partículas na interface matriz/fase dispersa (destacadas pelos círculos vermelhos na Figura 4.105a e 4.105b), apesar de não ter sido possível comprovar pelo cálculo do parâmetro de molhabilidade. Há vários aglomerados dispersos pela matriz e ao redor de pequenos domínios de PVMS. Estes resultados também corroboram com as informações obtidas na análise microrreológica. Como o teor de HNT é bem superior ao limite de percolação teórico calculado para uma matriz homogênea (1,75% em volume) pode ter ocorrido à formação de uma rede percolada que impediu fisicamente a colisão e conseqüentemente a coalescência dos domínios da fase dispersa.

A presença das nanopartículas na interface também pode ser explicada por meio dos resultados obtidos no ensaio de calorimetria exploratória diferencial uma vez que o processo de cristalização segrega as partículas que não participaram do mesmo deslocando-as para a região da interface.

No caso das duas blendas contendo nanopartículas, não é possível afirmar que não existe a presença das nanopartículas na fase PVMS uma vez que a fase elastomérica é escura impossibilitando a visualização das mesmas.

Para ambas as blendas contendo nanopartículas foi verificado que houve uma redução no tamanho médio dos domínios da fase dispersa em

relação à blenda sem nanopartícula, porém muito distante da faixa de tamanho teórica (0,2 μm a 0,4 μm) para que ocorresse a tenacificação da mesma, o que pôde ser observado pelos resultados das propriedades mecânicas de tração e impacto.

5 CONCLUSÕES

As condições de processamento e seus efeitos na morfologia e nas propriedades finais das blendas PP/PVMS com nanopartículas de SiO₂ e HNT foram estudadas. Corpos-de-prova foram obtidos pelo processo de injeção para quatro formulações previamente definidas e oito condições de processo variando, temperatura do molde, temperatura do fundido e velocidade de injeção. O teor das nanopartículas foi mantido constante após a sua definição na etapa da análise preliminar.

Verificou-se que o estudo de uma nova sequência de mistura, definida neste trabalho como **sequência B** (nanopartículas incorporadas no PVMS e posterior mistura com PP) não apresentou resultados satisfatórios o que pode ser explicado pela elevada viscosidade e elasticidade deste polímero.

A morfologia obtida para as blendas após o processo de extrusão foi mantida e levemente melhorada após o processo de injeção, com relação ao tamanho dos domínios da fase dispersa do PVMS na matriz de PP. Este resultado foi observado principalmente para a formulação contendo HNT que pode ser atribuído ao fato de que o teor de HNT na formulação está acima do limite de percolação permitindo a formação de uma estrutura percolada evitando a coalescência dos domínios de PVMS pela formação de uma barreira física. Estes domínios menores do PVMS permitiu a obtenção de corpos-de-prova com bom desempenho nas propriedades mecânicas, principalmente no ensaio de resistência ao impacto, porém o incremento observado é irrelevante com relação à blenda sem nanopartículas, pois a fratura continuou sendo frágil. Isto mostra que a presença das nanopartículas gerou apenas um efeito aditivo para a blenda, mas não sinérgico. Para que um aumento significativo na tenacidade fosse observado o tamanho médio dos domínios de PVMS deveriam estar na faixa de 0,2 µm a 0,4 µm.

Por meio da análise microrreológica das blendas foi possível prever o tipo de morfologia formada. A razão de viscosidades entre o PP e o PVMS foi maior que 1 indicando que a fase dispersa deveria estar grosseiramente distribuída pela matriz e com formato arredondado. O formato arredondado dos

domínios de PVMS também se deve a sua elevada elasticidade que ao se deformar rapidamente se recuperaram retornando a sua forma termodinamicamente mais estável. Esta condição fez com que as nanopartículas se localizassem preferencialmente na matriz de PP, porém o fato de se observar uma redução no tamanho e na distribuição dos vazios possivelmente ocupados pela fase do PVMS nas micrografias obtidas por MEV, foi um indicativo de que as nanopartículas formaram uma barreira física evitando a coalescência da fase dispersa. Reologicamente, à presença de parte das nanopartículas na interface poderia ser explicado pelo atrito gerado entre as fases durante o processamento reduzindo a viscosidade nesta região e fazendo com que algumas nanopartículas migrassem para a mesma. As micrografias obtidas por MET corroboraram com a análise microrreológica mostrando as nanopartículas dispersas na matriz e presentes também na interface entre as duas fases.

O resultado obtido pelo cálculo termodinâmico do parâmetro de molhabilidade indica a tendência das nanopartículas de SiO_2 se localizarem na interface das fases. O mesmo não pôde ser obtido para as nanopartículas de HNT devido falta de informações na literatura com relação à energia de superfície polar e dissipativa. O fato de ter sido observado a presença de nanopartículas na matriz se deve ao tempo de mistura não ter sido suficiente para que as nanopartículas se deslocassem na direção da interface (aspectos cinéticos).

Os melhores resultados obtidos com a HNT em relação ao SiO_2 pode ser explicado devido a dois fatores, sendo o primeiro relacionado ao teor de HNT na composição final ter sido dez vezes superior ao teor de SiO_2 e estar acima do limite de percolação determinado com base numa matriz homogênea havendo, desta forma, maiores chances de se encontrar mais nanopartículas de HNT na interface e/ou matriz e o segundo sendo relacionado com a razão de aspecto da HNT em relação ao SiO_2 que por sua vez aumenta a área de contato entre as fases promovendo a barreira física.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ✓ Refazer este estudo utilizando haloisita (HNT) tratada.
- ✓ Estudar outros compatibilizantes para a blenda PP/PVMS, como por exemplo, a base de silano, bem como diferentes teores.
- ✓ Fazer um estudo mais aprofundado variando o perfil de rosca na extrusora dupla rosca, as condições de processamento (temperatura, vazão de alimentação etc) e repetindo este estudo no processo de injeção variando novos parâmetros ou testando novos limites de valores para os parâmetros analisados neste trabalho.
- ✓ Estudar outras sequências de mistura.
- ✓ Avaliar outros tipos de sílicas especiais disponíveis no mercado.
- ✓ Estudar a cinética de cristalização das blendas contendo nanopartículas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARTCZAK, Z.; ARGON, A. S.; COHEN; R. E.; WEINBERG, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High density polyethylene toughened with rubber. **Polymer**, 40, p. 2331-2346, 1999.
- [2] WHITE, J. L.; CHOI, D. D. Polyolefins: processing, structure development & properties. Hanser Gardener Publications, Munich, 2005.
- [3] LIANG, J. Z.; LI, R. K. Y. Rubber Toughening in Polypropilene: a review. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 77, p. 409-417, 2000.
- [4] YILGOR, E; SINMAZCELIK, T.; YILGOR, I. Modification of poliolefins with silicone copolymers. II. Thermal, Mechanical and Tribological behavior of PP and HDPE blended with silicone copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 84, 535-540, 2002.
- [5] ZHAO, Z. Y.; YAO, W. W.; DU, R. N.; ZHANG, Q.; FU, Q.; QIU, Z. H.; YUAN, S. I. Effect of molecular weight of PDMS on Morphology and Mechanical Properties in PP/PDMS Blends. **Chinese Journal of Polymer Science**, 27, p. 137-143, 2009.
- [6] PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. Polymer Blends - Volume 2: Performance. John Wiley & Sons, 2000.
- [7] ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications. **Chem. Rev.**, 108, p. 3893-3957, 2008.
- [8] TAGUET, A.; CASSAGNAU, P.; LOPEZ-CUESTA., J.M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymeric blends. **Progress in Polymer Science**, vol. 39, 1526-1562, 2014.
- [9] LIPATOV, Y. S. Polymer blends and interpenetrating polymer networks ath the interface with solids. **Progress in Polymer Science**, vol. 27, 1721-1801, 2002.
- [10] DEMARQUETTE, N. R.; KAMAL, M. R. Comparação entre o método da gota pendente e o método da gota girante para medida da tensão

- interfacial entre polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 63-70, Jul/Set, 1997.
- [11] PRAKASHAN, K.; GUPTA, A. K.; MAITI, S. N. Effect of Mixing Sequence on the Morphology and Properties of a Polypropylene/Polydimethylsiloxane/Nano-SiO₂ Ternary Composite. **Journal of Applied Polymer Science**, 110, p. 1457-1468, 2008.
- [12] MUÑOZ, MA. P.; WELANG, M. M.; YOSHIDA, V. P.; MAULER, R. S. Blends of High-Density Polyethylene with Solid Silicone Additive. **Journal of Applied Polymer Science**, 83, p. 2347-2354, 2002.
- [13] MANO, E. B. Introdução a Polímeros. Edgar Blücher, São Paulo, 1994.
- [14] MANRICH, S. Processamento de termoplásticos. Editora Artliber: São Paulo, 2005.
- [15] ROHN, C. L. Analytical polymer rheology: structure-processing-property relationships. Editor Hanser, New York, 1995.
- [16] BECKER, R. F.; BURTON, L. P. J.; AMOS, S. E. Additives IN: Polypropylene Handbook. Editor Hanser, New York, 1996.
- [17] MOORE, E. P. Polypropylene Handbook – Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. Chapter 5 – Compounded Polypropylene Products. Editor Hanser, New York, 1996
- [18] HARDMAN, B. Silicones. In: Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 15; John Willey & Sons, New York, 1983.
- [19] JAEGER, R and Gleria, M. Inorganic Polymer. Nova Science Publishers, 2007.
- [20] HAGE E.; PESSAN L.A. Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas. Apostila de curso, UFSCar, 2001.
- [21] PAUL, D.R.; NEWMAN, S. Polymers blends. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.
- [22] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C. B. Polymer blends. Volume 1: formulation. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [23] PAUL, D.R.; BARLOW, J.W. E.; KESKKULA, H. Polymer Blends. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley, 1988.

- [24] Apostila técnica. Manual básico de formulações de blendas poliméricas (misturas poliméricas). **G.B. Com. De Materiais Didáticos**, 2006.
- [25] MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, p. 171 – 184, 2000.
- [26] KIM, B. K.; DO, I. H. Particles versus fibrillar morphology in polyolefin ternary blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 2207 – 2218, 1996.
- [27] GUIMARÃES, M. J. O. C.; ROCHA M. C. G.; COUTINHO, F. M. B. Polietileno de alta densidade tenacificado com elastômero metalocênico: 1. Propriedades mecânicas e características morfológicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, p. 76-84, 2002.
- [28] CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering – An Introduction. 3^a Edition, Ed. John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [29] RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. Ed. Artliber, São Paulo, 2000.
- [30] GIRALDI, A. L. F. M. Compósitos híbridos de Poli(tereftalato de etileno) (PET) / Fibra de vidro (FV) / Modificador de impacto (E-MA-GMA). **Tese de Doutorado**, UNICAMP, Campinas, 2008.
- [31] VAN DER WAL, A.; NIJHOF, R.; GAYMANS, R. J. Polypropylene-rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behavior. **Polymer**, 40, p. 6031-6044, 1999.
- [32] VAN DER WAL, A.; GAYMANS, R. J. Polypropylene-rubber blends: 5. Deformation mechanism during fracture. **Polymer**, 40, p. 6067-6075, 1999.
- [33] JANG, B. Z., UHLMANN, D. R., SANDE, J. B. V. Ductile-brittle transition in polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 29, Issue 11, p. 3409-3420, 1984.
- [34] PREMPHET, K.; HORANONT P. Phase Structure and property relationships in ternary polypropylene/elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1929-1939, 1999.

- [35] CHANG, S.; XIE, T.; YANG, G. Morphology and mechanical properties of high-impact polystyrene/elastomer/magnesium hydroxide composites. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 102, p. 5184-5190, 2006.
- [36] HANAMOTO, L. S. Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM: influência do processamento e da história térmica nas propriedades físicas e mecânicas. **Tese de doutorado**, UNICAMP, Campinas, 2005.
- [37] JANA, R. N.; NANDO, G. B. Chemorheological study of compatibilized blends of low-density polyethylene and poly (dimethyl siloxane) rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 88, 2810-2817, 2003.
- [38] JANA, R. N.; NANDO, G. B. Thermogravimetric analysis of blends of low-density polyethylene and poly (dimethyl siloxane) rubber: the effects of compatibilizers. **Journal of Applied polymer Science**, vol. 90, 635-642, 2003
- [39] MUÑOZ, M. P.; WERLANG, M. M.; NACHTIGALL, S. M. B.; CARDOZO, N. S. M.; MAULER, R. S. Blends of polypropylene with solid silicone additive. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 104, 226-233, 2007.
- [40] ZHAO, Z. Y.; YAO, W. W.; DU, R. N.; ZHANG, Q.; FU, Q.; QIU, Z. H.; YUAN, S. I. Effect of molecular weight of PDMS on Morphology and Mechanical Properties of PP/PDMS Blends. **Chinese Journal of Polymer Science**, 27, p. 137-143, 2009.
- [41] PRAKASHAN, K.; GUPTA, A. K.; MAITI, S. N. Crystallization of Polypropylene in PP/PDMS/Nano-SiO₂ Ternary Composite. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48, p. 775-780, 2009.
- [42] VAN DER WAL, A.; GAYMANS, R. J.; VERHEUL, A. J. J. Polypropylene-rubber blends: 4. The effect of rubber particle size on the fracture behavior at low and high test speed. **Polymer**, 40, p. 6057-6065, 1999.
- [43] UTRACKI, L. A. Polymer Blends Handbook. Volume 1. Holanda, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [44] YANG, H.; ZHANG, X.; QU, C.; LI, B.; ZHANG, L.; ZHANG, Q.; FU, Q. Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-SiO₂ particles. **Polymer**, 48, p. 860-869, 2007.

- [45] ROBENSON, L. M. Polymer Blends – A comprehensive review. Munich, Hanser Verlag, 2007.
- [46] PARTHAJIT, P.; KUNDU, M. K.; MALAS, A.; DAS, C. K. Compatibilizing effect of halloysite nanotubes in polar-nonpolar hybrid system. **Journal of Applied Polymer Science**, 2014, DOI: 10.1002/APP.39587.
- [47] PRAKASHAN, K.; GUPTA, S. N.; MAITI, S. N. Effect of compatibilizer on micromechanical deformations and morphology of dispersion in PP/PDMS blend. **Jornal of Applied Polymer Science**, 105, p. 2858-2867, 2007.
- [48] MICHEL. W. Fumed silicas reinforce elastomers. Catálogo técnico da Evonik, www.aerosil.com, 2007.
- [49] DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubos: a review. **Polymer International**, 59, p. 574-582, 2010.
- [50] ZCZYGIELSKA, A.; KIJEŃSKI, J. Studies of properties of polypropylene/halloysite composites. **Polish Journal of Chemical Technology**, 13, P. 61-65, 2011.
- [51] DU, M.; GUO, B.; CAI, X.; JIA, Z.; LIU, M.; JIA, D. Morphology and properties of halloysite nanotubes reinforced polypropylene nanocomposites. **E-Polymers**, 130, p. 1-14, 2008.
- [52] NING, N-Y; YIN, Q-J.; LUO, F.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q. Crystallization behaviour and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. **Polymer**, 48, p. 7374-7384, 2007.
- [53] LIU, M.; GUO, B.; DU, M.; CHEN, F.; JIA, D. Halloysite nanotubes as a novel β -nucleating agent for isotatic polypropylene. **Polymer**, vol. 50, p. 3022-3030, 2009.
- [54] SOLOMON, M.J., SOMWANGTHANAROJ, A. Intercalated polypropylene nanocomposites. Dekker Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Marcel Dekker, Inc. 2004.
- [55] NOWACKI, R.; MONASSE, B.; PIORKOWSKA, E.; GALESKI, A.; HAUDIN, J.M.; Spherulite nucleation in isotatic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear. **Polymer**, vol. 45, p. 4877– 4892, 2004.

- [56] SOUSA, J. A.; HAGE Jr., E. **Extrusão de termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.
- [57] BIKIARIS, D. N.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; PAVLIDOU, E.; VOUROUTZIS, N.; PALATZOGLU, P.; KARAYANNIDIS, G. P. Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene / SiO₂ nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 100, 2684-2696, 2006.
- [58] PESSAN, L. A. **Processamento de polímeros**. Apostila de curso, UFSCar, 1996.
- [59] HARADA, J. Moldes para injeção de termoplásticos. Ed. Artliber, São Paulo, 2004.
- [60] LUCAS, A. A. **Moldagem por injeção de termoplásticos**. Apostila de curso UFSCar, 2006.
- [61] ROSATO, D. V., ROSATO, D. V., Injection Molding Handbook, New York: Van Nostrand Reinhold, 899, 1986.
- [62] HAGE, E., HALE, W., KESKULA, H. e PAUL, D. R., Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized poly(butylene terephthalate) by ABS materials, **Polymer**, vol.38, no.13, p.3237-3250, 1997.
- [63] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos. EdUFSCar: São Carlos, 2005.
- [64] BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. Dynamics of polymeric liquids – Volume 1: Fluid Mechanics. John Wiley & Sons: New York, 1987.
- [65] FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Influence of a terpolymer compatibilizer on the nanostructure of poly(trimethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymers Advanced Technologies**, vol. 20, 940-949, 2009.
- [66] BEATRICE, C. A. G.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical, optical and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite

- nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 116, 3581-3592, 2010.
- [67] BAKER, D. R.; PAUL, G.; SREENIVASAN, S.; STANLEY, H. E. Continuum percolation threshold for interpenetrating squares and cubes. **Physical Review**, v.66, p. 046136-1 a 5, 2002.
- [68] BROWN, R. Handbook of Polymer Testing Physical Methods. Editor: Roger Brown, Ed. Rapra Technology – Marcel Decker, New York, 1999.
- [69] GIANNELIS, E. P. Polymer-layered silicate nanocompósitos: Synthesis, properties and applications. **Applied Organometallic Chemistry**, vol. 12, p. 675-680, 1998.
- [70] JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocompósitos – a review. **Materials Science and Engineering**, vol. 393, p. 1-11, 2005.
- [71] CANEVAROLO JR., S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Editor: CANEVAROLO JR., S. V. Ed. Artliber, São Paulo, 2003.
- [72] RATINAC, R. K.; GILBERT, R. G.; YE, L.; JONES, A.S.; RINGER, S. P. The effects of processing and organoclay properties on the structure of poly(methyl methacrylate) – clay nanocomposites. **Polymer**, 37, 6337-6361, 2006.
- [73] LUO, Z. P.; KOO, J. H. Quantifying the dispersion of mixture microstructures. **Journal of Microscopy**, 225, 118-125, 2007.
- [74] LILLEHEI, P. T.; KIM, J. W.; GIBBONS, L. J.; PARK, C. A quantitative assessment of carbon nanotube dispersion in polymer matrices. **Nanotechnolgy**, 20, 1-7, 2009.
- [75] KASHIWAGI, T.; FAGAN, J.; DOUGLAS, J. F.; YAMAMOTO, K.; HECKERT, A. N.; LEIGH, S. D.; OBRZUT, J.; DU, F.; LING-GIBSON, S.; MU, M.; WINEY, K. I.; HAGGENMUELLER, R. Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites. **Polymer**, 48, 4855-4866, 2007.
- [76] KIM, D.; LEE, J. S.; BARRY, M. F.; MEAD, J. L. Microscopic measurement of the degree of mixing for nanoparticles in polymer nanocomposites

- by TEM images. **Microscopy Research and Technique**, 70, 539-546, 2007.
- [77] LI, Z. F.; LUO, W. P.; ZHOU, W. P.; WEI, F.; XIANG, R.; LIU, Y. P. The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry. **Nanotechnology**, 17, 3692-3698, 2006.
- [78] CORREA, C. A. Caracterização de polímeros multifásicos. Parte 1: Processamento e morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 5, 24-33, 1995.
- [79] GONÇALVES, M. C. . Técnicas de caracterização de polímeros. Capítulo: Microscopia eletrônica de varredura. Editor: CANEVAROLO JR., S. V. Editora Artliber, São Paulo, 2004.
- [80] MANAS-ZLOCZOWER, I.; TADMOR, Z. Mixing and compounding of polymers – theory and practice. Hanser Publishers: New York, 1994.
- [81] MANDARIM-DE-LACERDA, C. A. Stereological tools in biomedical research. Anais da Academia Brasileira de Ciência, 75, 469-486, 2003. Acesso à página da internet [HTTP://pt.wikipedia.org/wiki/estereologia](http://pt.wikipedia.org/wiki/estereologia), em 02 de maio de 2011.
- [82] PÖTSCHKE, P.; PEGEL, S.; STOYAN, D.; HEINRICH, G. Spatial statistics of carbon nanotube polymer composites. **Polymer**, 50, 2123-2132, 2009.
- [83] BASU, S. K.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R. Stereology-based quantitative characterization of dispersion from TEM micrographs of polymer-clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 119, 396-411, 2010.
- [84] BASU, S. K.; TEWARI, A. Transmission electron microscopy based direct mathematical quantifiers for dispersion in nanocomposites. **Applied Physics Letters**, 91, 053105-1 – 053105-3, 2007.
- [85] CHAVARRIA, F.; PAUL, D. R. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. **Polymer**, 45, 8501-8515, 2004.
- [86] NAVARCHIAN, A. H.; MAJZADEH-ARDAKANI, K. Processing of Transmission Electron Microscope Images for quantification of the

- layer dispersion degree in polymer-clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 114, 531-542, 2009.
- [87] LUO, Z. P.; KOO, J. H. Quantification of the layer dispersion degree in polymer layered silicate nanocomposites by transmission electron microscopy. **Polymer**, 49, 1841-1852, 2008.
- [88] NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene / clay nanocomposites. **Polymer**, 42, 9633-9640, 2001.
- [89] VERMOGEN, A.; MASENELLI-VARLOT, K.; SÉGUÉLA, R.; DUCHET-RUMEAU, J.; PRELE, P.; BOUCARD, S. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. **Macromolecules**, 38, 9661-9669, 2005.
- [90] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, 44, 4993-5013, 2003.
- [91] DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, 42, 9513-9522, 2001.
- [92] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, 42, 9929-9940, 2001.
- [93] ECKEL, D. F.; BALOGH, M. P.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R. Assessing Organo-Clay dispersion in polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 93, 1110-1117, 2004.
- [94] LUO, Z. P.; KOO, J. H. Quantitative study of the dispersion degree in carbon nanofiber/polymer and carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Materials Letters**, 62, 3493-3496, 2008.
- [95] MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos materiais – uma introdução. Cap VIII: Outras microscopias de varredura. Ed. E-papers, Rio DE Janeiro, 2002.

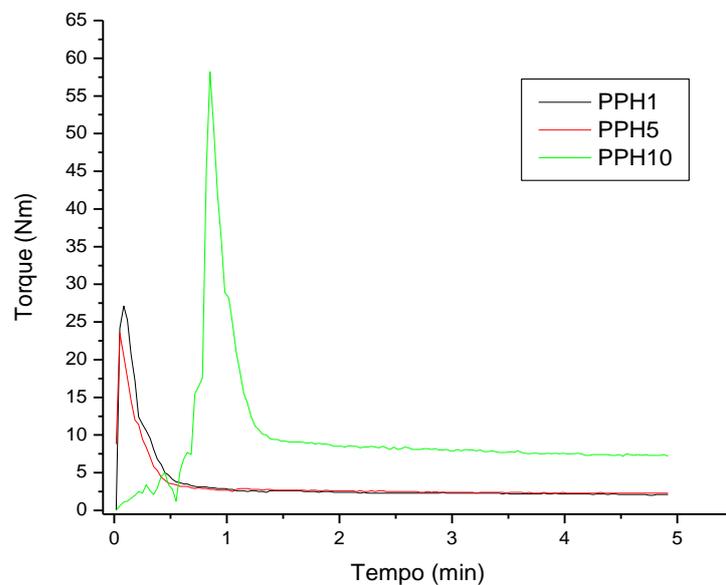
- [96] GHENO, S. M.; PAULIN FILHO, P. I. Apostila – Tópicos em Microscopia de Força Atômica – Parte I. UFSCar, 2006.
- [97] <http://www.psiainc.com> - PSIA – Advanced Scanning Probe Microscope (acesso em agosto/2014)
- [98] HERMANN, A.; MRUK, R.; ROSKAMP, R. F.; SHERER, M.; MA, L.; ZENTEL, R. Poly(N-isopropylacrylamide)-Modified Styrene-Butadiene Rubber as Thermoresponsive Material. **Macromol. Chem. Phys.** 215, p. 32-43, 2014.
- [99] THOMAS, S.; SHANKS, R.; CHANDRASEKHARAKURUP, S. **Nanostructured Polymer Blends**, Ed. Elsevier, Oxford (UK), 2014.
- [100] MITTAL, V. **Polyolefin Nanocomposites**. Ed. CRC Press, New York, 2011.
- [101] GUBBELS, F.; JÉRÔME, R.; VANLATHEN, E.; DELTOUR, R.; BLACHER, S.; BROUERS, F. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends. **Chemistry of Materials**, 10, p. 1227-1235, 1998.
- [102] PERSSON, A. L.; BERTILSSON, H. Viscosity difference as distributing factor in selective absorption of aluminium borate whiskers in immiscible polymer blends. **Polymer**, 39, p. 5633-5642, 1998.
- [103] ELIAS, L.; FENOUILLOT, F.; MAJESTÉ, J-C.; MARTIN, G.; CASSAGNAU, P. Migration of nanosilica particles in polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science – Part B: Polymer Physics**. 46, p. 1976-1983, 2008.
- [104] RAY, S. S.; POULIOT, S.; BOUSMINA, M.; UTRACKI, L. A. Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. **Polymer**. 45, p. 8403-8413, 2004.
- [105] RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Effect of organic modification on the compatibilization efficiency of clay in an immiscible polymer blend. **Macromolecular Rapid Communications**. 26, p. 1639-1646, 2005.

- [106] LIU, K.; KONTOPOULOU, M. The structure and physical properties of polypropylene and thermoplastic olefin nanocomposites containing nanosilica. **Polymer**. 47, p. 7731-7739, 2006.
- [107] www.braskem.com.br (acesso em junho/2013).
- [108] www.wacker.com (acesso em junho/2013).
- [109] www.evonik.com.br (acesso em junho/2013).
- [110] www.sigmaaldrich.com (acesso em junho/2013).
- [111] www.honeywell-additives.com (acesso em julho/2014).
- [112] SCHRAMM, G.; A practical approach to rheology and reometry. 2 edição, Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.
- [113] BEATRICE, C. A. G. Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares. **Dissertação de Mestrado**, UFSCar, São Carlos, 2008.
- [114] BULHÕES, C. C. J, R. Tenacificação de polipropileno com elastômeros olefínicos para aplicações com requisitos de transparência óptica. **Dissertação de mestrado**, UFSCar, São Carlos, 2011.
- [115] BABETTO, A. C. Degradação de poliolefinas durante múltiplos processamentos em extrusora dupla rosca modular. **Dissertação de Mestrado**, UFSCar, São Carlos, 2000.
- [116] OTAGURO, H.; ARTEL, B. W. H.; PARRA, D. F.; CARDOSO, E. C. L.; LIMA, L. F. C. P.; LUGÃO, A. B. Comportamento do Polipropileno em Presença de Monômeros Trifuncionais no Estado Fundido e sua Influência na Morfologia. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, p. 99-104, 2004.
- [117] The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers. **Sadtler Research Laboratories**, p.187, 1980.
- [118] YUAN, P.; SOUTHON, P. D.; LIU, Z.; GREEN, M. E. R.; HOOK, J. M.; ANTILL, S. J.; KEPERT, C. Functionalization of halloysite Clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 15742-15751, 2008.

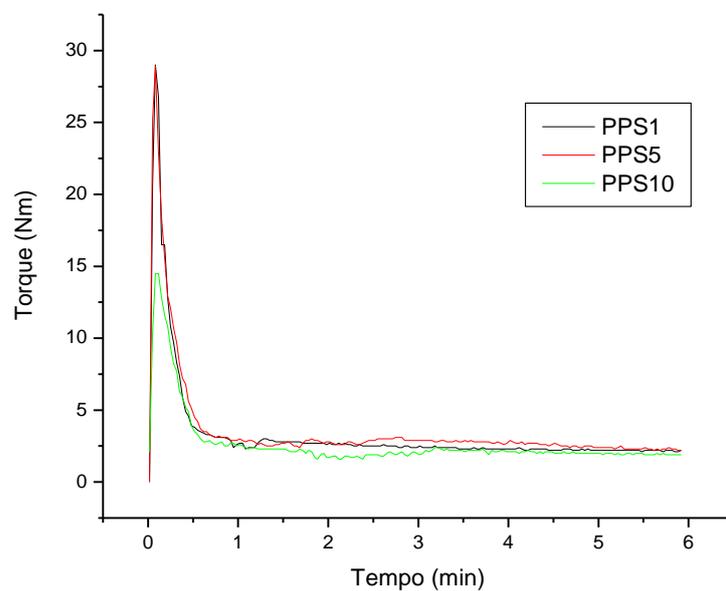
- [119] MARINI, J.; BRACINFORTI, M. C.; LOTTI, C. Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 21, p. 408-417, 2010.
- [120] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641-8860, 2005.
- [121] DURMUS, A.; KASGOZ, A.; MAKOSCO, C. W. Linear low density polyethylene / Clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, p. 4492 – 4502, 2007.
- [122] SIMAL, A. L. Apostila – Estrutura e propriedade de polímeros – parte 2. UFSCar, 1992.
- [123] CROWE-WILLOUGHBY, J. A.; STEVENS, D. R.; GENZER, J.; CLARKE, L. I. Investigating the Molecular Origins of Responsiveness in Functional Silicone Elastomers Networks. **Macromolecules**, V. 43, p. 5043-5051, 2010.
- [124] LEE, J. N.; PARK, C.; WHITESIDES, G. M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-based microfluid devices. **Anal. Chem.**, vol 75, issue 23, p. 6544-6554, 2003.
- [125] KREVELEN, D.W.; NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers.** Elsevier, 4^a Ed., New York, 1987.
- [126] GUO, B.; LIU, X.; ZHOU, W. Y.; LEI, Y.; JIA, D. Adsorption of ionic liquid onto halloysite nanotubes: mechanism and reinforcement of the modified Clay to rubber. **Journal of Macromolecular Science**, vol. 49, p. 1029-1043, 2010.

APÊNDICE A

Curvas obtidas no reômetro de torque durante a preparação das blendas seguindo as sequências de mistura A e B, propostas.

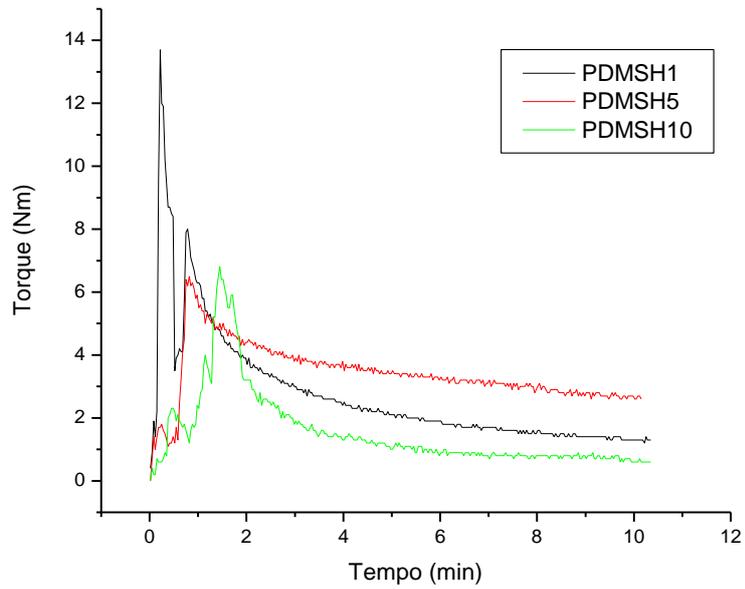


(a)

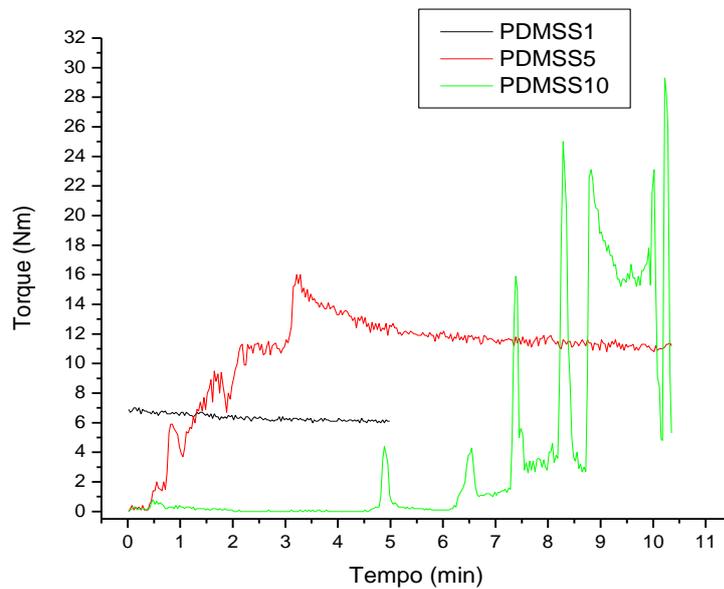


(b)

Figura A.1 Variação do torque com o tempo de mistura a 220°C para a **sequência B** sendo (a) PP com HNT e (b) PP com SiO₂.



(a)



(b)

Figura A.2 Variação do torque com o tempo de mistura a 220°C para a **seqüência B** sendo (a) PVMS com HNT e (b) PVMS com SiO₂.