

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

**INFLUÊNCIA DA NANOARGILA NO ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO
DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO / PP MALEADO / FIBRA DE VIDRO**

Joice Erica Motezuki

São Carlos

2010

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

**INFLUÊNCIA DA NANOARGILA NO ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO
DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO / PP MALEADO / FIBRA DE VIDRO**

Joice Erica Motezuki

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

Orientador: Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2010

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

M917in

Motezuki, Joice Erica.

Influência da nanoargila no envelhecimento higrotérmico de compósitos de polipropileno / PP maleado / fibra de vidro / Joice Erica Motezuki. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
172 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Engenharia de materiais. 2. Compósitos poliméricos. 3. Envelhecimento higrotérmico. 4. Propriedades mecânicas. 5. Compatibilidade interfacial. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me ajudaram a chegar até aqui, em especial aos meus pais Hahadimi e Kazuko e meu irmão Fábio, que sempre acreditam em mim, e mesmo nas horas difíceis me apoiaram e me incentivaram dando forças para eu continuar trilhando até a conclusão deste trabalho.

Também gostaria de agradecer a todos os meus amigos que acompanharam e contribuíram para a execução deste trabalho.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
(2007)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JOICE ERICA MOTEZUKI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM
21 DE MAIO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA

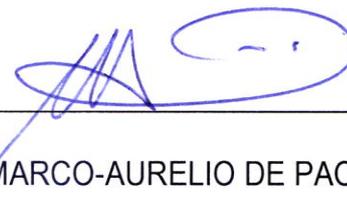
Orientador

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. MARCO-AURELIO DE PAOLI

IQ/UNICAMP.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção da vida.

A minha família pelo apoio e incentivo que tive ao tomar a decisão de seguir pelo mestrado mesmo abandonando um sonho que também era deles. Aos meus pais, minha eterna gratidão e amor incondicional.

Ao Prof. Dr. José Alexandrino Sousa, pela orientação, conselhos, paciência e discussões, tornando possível a realização deste trabalho. Agradeço também aos meus colegas de grupo, em especial Rafaela Imamura pelo trabalho em conjunto desde o início do projeto.

Agradeço a Profa. Dra. Márcia Branciforti e a Dra. Ana Catarina Gomes pela ajuda inestimável na realização dos ensaios de MEV e DMTA, respectivamente.

Ao Dr. Caio Paranhos pela atenção e aprendizado em permeação ao vapor de água.

Ao Prof. Dr. Kinglston Soares pela inestimável ajuda em monitoramento *in line*.

Aos docentes e funcionários do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, em especial ao Mário Miranda.

A todos os colegas da pós-graduação pela amizade, apoio, conselhos, carinho e alegrias trazidas durante este ciclo. Em especial a Fábio Roberto Passador e Marília Motomura Gonçalves Vieira e Rogério Prativiera que me apoiaram nas horas mais difíceis.

A Basell, pela doação do Polipropileno.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

A durabilidade mecânica de compósitos poliméricos requer a preservação da integridade interfacial fibra-polímero contra a ação do ambiente agressivo. Em compósitos de polipropileno (PP) reforçado com fibra de vidro (FV) curta, apesar da natureza apolar da matriz, esta integridade poderá ser comprometida na presença de calor e umidade, devido à introdução de grupos polares de anidrido maleico do compatibilizante interfacial de PP maleado (PP-g-MAH), conduzindo ao desacoplamento interfacial e a rápida deterioração das propriedades mecânicas do compósito. A introdução de nanoargila organofílica de Montmorilonita (O-MMT, Cloisite 20A) poderá contribuir para redução desta deterioração termohidrolítica do compósito, em função das suas características de barreira à permeação de água. Portanto, é objetivo principal deste estudo avaliar a influência da introdução da nanoargila na durabilidade mecânica sob envelhecimento higrotérmico de compósitos de PP/PP-g-MAH/FV.

Diversas formulações de compósitos de PP com teor constante de FV (40% em massa) e teores variados de nanoargila (0,5; 1; 2; e 5% em peso) e de PP-g-MAH foram preparados numa extrusora dupla-rosca corrotacional. O grau de intercalação/esfoliação da nanoargila em PP/PP-g-MAH foi avaliado por difração de raios-X (WAXD) e análise microestrutural por MEV e MET. Destes compósitos, algumas formulações de melhor desempenho mecânico foram submetidas ao envelhecimento higrotérmico em água deionizada a 80°C.

A introdução de O-MMT nos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV apresentou um efeito deletério inesperado nas propriedades mecânicas de curta duração em função do teor crescente de O-MMT. Dados de amortecimento mecânico ($\text{Tan } \delta$) indicaram o efeito deletério da O-MMT no grau de adesão interfacial no compósito ternário (PP/PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT), em relação ao compósito binário (PP/PP-g-MAH/40%FV). Análise de superfícies criofaturadas dos compósitos por MEV indica a ação abrasiva da O-MMT no recobrimento da FV. A resistência à tração sob envelhecimento higrotérmico, relativizada pela do material não envelhecido, indica que a presença da nanoargila contribuiu para um grau maior de deterioração destes compósitos de PP com reforço híbrido de FV/O-MMT.

INFLUENCE OF NANOCLAY ON THE HYGROTHERMAL AGEING OF POLYPROPYLENE / MALEATED PP / GLASS FIBER COMPOSITES

In short glass fiber (GF) reinforced polypropylene (PP) composites, despite of the chemically inert and non-polar nature of the matrix, the fiber-matrix interfacial integrity may be compromised in a hygrothermal active environment by the addition of maleic anhydride (MAH) molecules of the interfacial compatibilizer (PP-g-MAH). The use of organophilic nanoclay particles (O-MMT, Cloisite 20A) could contribute to minimize this hygrothermal deterioration, due to its moisture barrier properties. So, the main goal of this study was to analyze the influence of O-MMT on the long-term mechanical performance of PP/PP-g-MAH/GF composites under hygrothermal ageing.

Several PP composite formulations with constant GF content (40wt%) and varying concentrations of nanoclay (0.5; 1; 2; and 5wt%) were compounded in a corotating twin-screw extruder. The degree of nanoclay particles intercalation/exfoliation was characterized by X-ray diffraction (WAXD) and SEM/TEM microscopy analysis. Short-term mechanical characterization was carried out through standard tensile and Izod impact tests on injection moulded specimen. From this results, certain specimen were subjected to hygrothermal ageing in hot water at 80 °C for 240/480/720 hours and the evolution of the hygrothermal deterioration was monitored by tensile tests.

The increasing O-MMT content in unaged PP/PP-g-MAH/40%GF composites had an unexpected negative influence on short-term mechanical properties. Mechanical damping data indicated higher $\text{Tan } \delta$ values for the ternary composite (PP/PP-g-MAH/40%GF/2%O-MMT), in comparison to the binary composite (PP/PP-g-MAH/40%GF), demonstrating deleterious effect of O-MMT on the fiber-polymer interfacial adhesion. SEM microscopy analysis of cryofractured surfaces were decisive for visual elucidation of the erosive action of O-MMT particles on the GF sizing treatment. Consequently, the relative tensile strength (TS) of the hygrothermally aged composite, with respect to that of the unaged composite ($\text{TS}_{\text{env.}}/\text{TS}_{\text{n-env.}}$), indicated that the addition of nanoclay in the ternary composite contributed to a higher deterioration of the long-term mechanical performance of GF-reinforced PP composites.

PUBLICAÇÕES

Congressos Internacionais

MOTUZUKI, J.E.; BRANCIFORTI, M. C.; SOUSA, J. A. – Hygrothermal ageing of polypropylene/glass fiber composites: influence of montmorillonite and maleated pp compatibilizer content. In: Polymer Processing Society Annual Meeting, 26th, Banff – Canada, June 2010.

CRUZ, M. C. A.; MOTUZUKI, J.E.; LOPES, P. E.; SOUSA J. A. – Influence of maleated polypropylene on hygrothermal ageing of polypropylene/PP-g-MAH/glass fiber composites. In: Polymer Processing Society Annual Meeting, 24th, Salerno – Italy, June 2008.

Congresso Nacional

MOTUZUKI, J.E.; LOTTI, C.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Influência da adição de montmorilonita no envelhecimento higrotérmico de compósitos de PP/PP-g-MAH/FV. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), Campos do Jordão – SP, 2010.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO... ..	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Compósitos Poliméricos.....	5
2.1.1 - A Matriz Polimérica: Polipropileno.....	8
2.1.2 - O Reforço Fibroso: Fibra de Vidro	11
2.1.2.1 Tratamento Superficial da FV com Silanos	15
2.1.3 - Interface/ Interfase.....	16
2.1.4 - Micromecânica de Reforçamento de Polímeros com Fibras de Alto Módulo.....	19
2.1.4.1 – Módulo Elástico de Compósitos Unidirecionais	20
2.1.4.2 - Comportamento de Resistência.....	25
2.1.4.3 – Comportamento Deformacional.....	31
2.2. Nanocompósitos Poliméricos	33
2.2.1 - A Carga Mineral: Montmorilonita Organofilizada (O-MMT).....	36
2.2.2 - Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos	38
2.2.3 - Propriedades dos Nanocompósitos	42
2.2.3.1 - Comportamento Mecânico	42
2.2.3.2 - Permeabilidade.....	43
2.3. Aspectos Gerais sobre Envelhecimento Higrotérmico.....	47
2.3.1 Definição e Características	47

2.3.1.1 - Envelhecimento Higrotérmico na Matriz	48
2.3.1.2 - Envelhecimento Higrotérmico nas Fibras de Vidro	49
2.3.1.3 - Envelhecimento Higrotérmico na Interface	51
2.3.2 - Absorção de Umidade em Compósitos Poliméricos	52
2.3.2.1 - Difusão com Base na Lei de Fick	53
2.3.2.2 - Difusão Anômala	54
3. ESTADO DA ARTE	57
3.1 Envelhecimento Higrotérmico em Compósitos	57
3.2. Processamento e Propriedades de Curta Duração de Nanocompósitos ..	62
3.3 Envelhecimento Higrotérmico e a Montmorilonita	67
4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	71
4.1. Materiais.....	71
4.1.1 - Polipropileno (PP)	71
4.1.2. - Estabilizantes e Antioxidantes	71
4.1.3 - Compatibilizante interfacial PP-g-MAH.....	72
4.1.4 - Nanoargila.....	72
4.1.5 - Fibra de Vidro (FV).....	73
4.2. Preparação das Composições.....	73
4.2.1 - Preparação e escolha da matriz polimérica	73
4.2.2 - Preparação dos Compósitos Binários de PP/PP-g-MAH/FV.....	74
4.2.3 - Preparação dos Nanocompósitos.....	76
4.2.4 - Preparação dos compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT ...	77
4.2.6 - Preparação dos Corpos-de-Prova	79
4.3. Ensaio de Envelhecimento Higrotérmico	79
4.4. Ensaio Mecânicos de Curta Duração.....	80
4.4.1 Ensaio de Tração	80
4.4.2. Ensaio de Impacto.....	80
4.5. Caracterização dos Materiais	81
4.5.1 – Reometria de Torque (HAAKE)	81
4.5.2 - Índice de Fluidadez (MFI).....	82
4.5.3 – Permeabilidade	82
4.5.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	83

4.5.5 - Análise Dinâmico Mecânica (DMTA).....	84
4.5.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	85
4.5.7 – Teor de Cinzas.....	86
4.5.8. - Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro nos Compósitos	88
4.5.9 – Análise Termogravimétrica (TGA)	89
4.5.10 - Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)	90
4.5.11 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	91
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
5.1. Concentração Real de FV nos Compósitos (Teor de Cinzas)	93
5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	94
5.3. Monitoramento do grau de dispersão da nanoargila	97
5.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	100
5.5. Permeação ao Vapor de Água	100
5.6. Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)	104
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Nanocompósitos	107
5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	110
5.9. Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos de PP/O-MMT	114
5.9.1 – Resistência ao Impacto Izod	115
5.9.2 - Propriedades de Tração	117
5.10. Propriedades Mecânicas dos Compósitos de PP com FV/O-MMT.....	120
5.10.1 - Propriedades de Tração	122
5.10.2 - Resistência ao Impacto.....	128
5.11. Propriedades Dinâmico Mecânicas (DMTA) dos Compósitos	130
5.11.1 – Módulo de Armazenamento (E').....	131
5.11.2 - Módulo de perda (E'').....	134
5.11.3 – Tangente de Perda (Tan δ)	135
5.12. Reometria de Torque (Haake).....	139
5.13. Comprimento das Fibras de Vidro nos Compósitos	142
5.14. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	143
5.15. Envelhecimento Higrotérmico dos Compósitos	144
6. CONCLUSÕES.....	151
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	153

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
Apêndice A – Características dos materiais utilizados.....	163
Apêndice B – Condições de processamento	165
Apêndice C – Distribuição das fibras de vidro	167
Apêndice D – Curvas de TGA para as formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT	169
Apêndice E – Curvas de DSC para o PP controle e matrizes de PP/PP-g-MAH	171

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 - Formas e razões de aspecto dos principais tipos de reforços/cargas utilizados em compósitos poliméricos	5
Tabela 2.2 - Composição química aproximada de alguns tipos de fibra de vidro	11
Tabela 3.1 - Efeito da temperatura de imersão na difusividade (D) e na concentração de equilíbrio de umidade (Mm) para os nanocompósitos de PA6/PP/MMT	68
Tabela 4.1 - Proporções das misturas de PP homopolímero	74
Tabela 4.2 – Condições experimentais da análise térmica por DSC	86
Tabela 5.1 - Teores médios de carga medidos após a injeção dos CPs.	93
Tabela 5.2 - Valores reais e nominais de O-MMT presente nos compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT.....	96
Tabela 5.3 - Grau de cristalinidade das matrizes de PP/PP-g-MAH.....	100
Tabela 5.4 - Propriedades mecânicas para os corpos de prova não envelhecidos do PP controle e nanocompósitos	114
Tabela 5.5 - Propriedades mecânicas para os corpos de prova não envelhecidos das matrizes e dos compósitos PP com FV/O-MMT.....	121
Tabela 5.6 - Comprimento médio numérico (L_n), ponderal (L_w), dispersão (Disp), diâmetro (d) e razão de aspecto (R_{aspec}) das fibras de vidro nos compósitos.....	142
Tabela 5.7 - Principais propriedades mecânicas sob tração de corpos de prova envelhecidos higrotermicamente do nanocompósito e matriz do compósito binário referência.	145
Tabela 5.8 - Principais propriedades mecânicas sob de corpos de prova envelhecidos higrotermicamente do compósito ternário e compósito binário referência... ..	146
Tabela A.1 – Propriedades do PP HP 648S.....	163
Tabela A.2. - Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão para as formulações com FV e matrizes (PPm).	163

Tabela A.3 - Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento das formulações de PP/PP-g-MAH/FV e PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT.	164
Tabela A.4 – Propriedades do PP HS 550K	164
Tabela A.5 – Propriedades do Irganox 1010	164
Tabela A.6 – Propriedades do Irgafos 168	164
Tabela A.7 - Propriedades do PP-g-MAH (Polybond 3200)	164
Tabela B.1 - Principais propriedades mecânicas obtidas para os nanocompósitos com concentrado HP 550K.....	165
Tabela B.2 – MFI das resinas virgens e das misturas de resinas virgens.....	165
Tabela B.3 - Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão para as formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT, inclusive para o concentrado de O-MMT.....	165
Tabela B.4 - Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento dos concentrados de estabilizantes e de O-MMT, bem como das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT.	166

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Principais fatores que afetam a resistência mecânica dos compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro	13
Figura 2.2 - Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplagem alcooxisilano	16
Figura 2.3 - Equilíbrio das forças em sistema consistindo de uma gota sobre substrato sólido.....	18
Figura 2.4 - Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss)	20
Figura 2.5 - Módulos elásticos longitudinal EL (modelo em paralelo) e transversal ET (modelo em série) de compósito unidirecional segundo equações de Takayanagi, em função da concentração em volume de fibras (ϕ_{fibras})	23
Figura 2.6 - Curvas típicas de resistência à tração relativa versus concentração da carga, mostrando os limites superior e inferior	25
Figura 2.7 - Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada.....	26
Figura 2.8 – (a) e (b) Variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibras com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) Influência da mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico	29
Figura 2.9 - Curvas teóricas para a deformação relativa na ruptura de polímeros carregados em função da concentração de carga, para a condição de adesão perfeita e sem adesão	32
Figura 2.10 - Representação da estrutura de argilas lamelares	34
Figura 2.11 - Possíveis estruturas de serem obtidas após a produção dos (nano) compósitos	35
Figura 2.12 - Estrutura dos filosilicatos 2:1	37
Figura 2.13 - Formação do nanocompósito por polimerização in situ.....	39
Figura 2.14 - Intercalação do polímero em solução	39
Figura 2.15 - Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas	

modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido	41
Figura 2.16 - Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito	46
Figura 2.17 - Gráfico típico da absorção Fickiana	54
Figura 4.1 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 20 ^a	73
Figura 4.2 - Perfil de rosca projetado para a extrusão do concentrado de nanoargila e dos nanocompósitos	76
Figura 4.3 - Perfil de rosca projetado para a extrusão dos compósitos de PP/PP-g-MAH/FV+MMT	77
Figura 5.1 - Curvas de TG e DTG para a argila organofílica C20A	95
Figura 5.2 - Intensidade (V) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão do nanocompósito de PP/0,5MMT	98
Figura 5.3 - Intensidade em (mV) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão do nanocompósito de PP/1MMT	99
Figura 5.4 - Intensidade em (V) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão dos nanocompósitos de PP/0,5MMT, PP/1MMT e PP/3,1MMT	99
Figura 5.5 - Permeação ao vapor de água do PP controle nas diferentes concentrações de PP-g-MAH	101
Figura 5.6 - Curvas de permeação ao vapor de água para os compósitos de PP/O-MMT em relação ao PP controle do lote novo	102
Figura 5.7 - Curvas de permeação ao vapor de água das matrizes e dos microcompósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV para diversos teores de PP-g-MAH.	103
Figura 5.8 - Difractogramas de raios-X da argila C20A, do seu concentrado e das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT com teores variados de nanoargila	105
Figura 5.9 - Difractogramas de raios-X da argila C20A, do seu concentrado e das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT com teores variados de nanoargila	107
Figura 5.10 - Micrografia de MEV por TMP com aumentos de: a) 2000x e b) 5000x, para a amostra de PP/PP-g-MAH/5%O-MMT	109

Figura 5.11 - Microanálise de raios-X, por espectrômetro EDS, para uma região da partícula presente em PP/PP-g-MAH/5%O-MMT	109
Figura 5.12 - Micrografias de MET para a formulação PP/PP-g-MAH/ 0,5%O-MMT nos aumentos de: a)31000x e b) 66000x.....	111
Figura 5.13 - Micrografias de MET para a formulação PP/PP-g-MAH/ 2%O-MMT nos aumentos de: a)31000x e b) 66000x.....	112
Figura 5.14 - Micrografias de MET para a formulação PP/PP-g-MAH/ 5%O-MMT, nos aumentos de: a)31000x e b) 6000x.....	113
Figura 5.15 - Resistência ao Impacto (RI) sem entalhe em função da fração volumétrica de O-MMT	115
Figura 5.16 - Resistência ao impacto (RI) Izod com entalhe dos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT, em função do teor em volume de O-MMT	117
Figura 5.17 - Resistência à tração dos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT em função da fração volumétrica de O-MMT	118
Figura 5.18 - Módulo de elasticidade em tração (ETRAÇÃO) das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT em função da fração volumétrica de O-MMT	119
Figura 5.19 - Curvas tensão-deformação sob tração dos compósitos de: a) PP com O-MMT, variando-se as concentrações de O-MMT, e b). PP com 40% de FV, variando-se as concentração de PP-g-MAH.....	122
Figura 5.20 - Resistência à tração relativa dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV em função do teor do compatibilizante de PP-g-MAH	124
Figura 5.21 - Curvas tensão-deformação de compósitos de PP reforçados com FV, variando-se as concentrações de O-MMT	126
Fig 5.22 - Resistência à tração (RT) dos compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/40%FV/O-MMT e nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT em função do teor de O-MMT	126
Fig 5.23 - Módulo elástico em tração (ETRAÇÃO) dos compósitos ternários e nanocompósitos variando-se o teor de O-MMT	127
Figura 5.24 - Resistência ao impacto Izod (RI) com entalhe dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV e suas respectivas matrizes, variando-se o teor de PP-g-MAH	128

Figura 5.25 - Resistência ao impacto Izod com entalhe das formulações de PP/PP-g-MAH/40%FV/ O-MMT e suas respectivas matrizes em função do teor de O-MMT .	129
Figura 5.26 - Módulo de armazenamento (E') dos diversos compósitos de PP e suas respectivas matrizes, em função da temperatura no intervalo de - 30 a 100 °C	132
Figura 5.27 - Módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, onde as tensões térmicas interfaciais são nulas	133
Figura 5.28 - Módulo de perda (E'') para os compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT e PP/2%PP-g-MAH, em função da temperatura no intervalo de -30 a 100°C	135
Figura 5.29 - Tangente de perda ($\text{Tan } \delta_c$) para os compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT e PP/2%PP-g-MAH, em função da temperatura no intervalo de - 30 a 100 °C	137
Figura 5.30 - Torque versus tempo em relação às respectivas matrizes para: a) PP/PP-g-MAH/0,5%O-MMT, b) PP/PP-g-MAH/ 1%O-MMT, c) PP/PP-g-MAH/2%O-MMT e d) curvas comparativas entre todas as formulações	141
Figura 5.31 - Micrografias de MEV com aumento de 200x para as formulações de PP/2%PP-g-MAH/40%FV em a) e c), e PP/7,7%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT em b) e d)..	143
Figura 5.32 - Curvas tensão-deformação para todas as formulações envelhecidas: a) PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV, b) PP/7,7%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT, c) PP/2%PP-g-MAH e d) PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT; variando-se o tempo de envelhecimento	147
Fig 5.33 - Resistência à tração dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV e suas matrizes, com e sem O-MMT, em função do tempo de envelhecimento higrotérmico	148
Fig 5.34 - Resistência à tração relativa (RTREL) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV e suas matrizes, com e sem O-MMT, em função dos tempos de envelhecimento higrotérmico	149

Figura C.1 - Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro nos compósitos	167
Figura D.1 - Curvas TG e DTG para PP/PP-g-MAH/0,5%O-MMT	169
Figura D.2 - Curvas TG e DTG para PP/PP-g-MAH/1%O-MMT	169
Figura D.3 - Curvas TG e DTG para PP/PP-g-MAH/2%O-MMT	170
Figura D.4 - Curvas TG e DTG para a resina virgem HP648S	170
Figura E.1 - Curva de DSC para o PP matriz sem o compatibilizante de PP-g-MAH	171
Figura E.2 - Curva de DSC para o PP matriz com 1% em peso do compatibilizante de PP-g-MAH	171
Figura E.3 - Curva de DSC para o PP matriz com 2% em peso do compatibilizante de PP-g-MAH	172

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

CP – Corpo de prova

d – Diâmetro da fibra

DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

E – Módulo de elasticidade, Módulo elástico ou Módulo de Young sob deformação

E' – Módulo Dinâmico de Armazenamento

E'' – Módulo Dinâmico de Perda

E_c – Módulo elástico sob tração do compósito

E_f – Módulo elástico sob tração do reforço

E_L – Módulo elástico na longitudinal

E_m – Módulo elástico sob tração da matriz

E_r – Módulo elástico sob tração relativo (E_c/E_m)

E_T – Módulo elástico na transversal

K_E – Coeficiente de Einstein

\bar{l}_f – Comprimento médio da fibra

l_c – Comprimento mínimo crítico da fibra

l_f – Comprimento da fibra

FC – Fibra de carbono

FK – Fibra de aramida (Kevlar)

FV – Fibra de vidro

G – Módulo elástico sob cisalhamento

G_c – Módulo elástico sob cisalhamento do compósito

G_m – Módulo elástico sob cisalhamento da matriz

G_r – Módulo elástico sob cisalhamento relativo (G_c/G_m)

HDT – Temperatura de termo-distorção

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFI – Índice de fluidez

O-MMT – Montmorilonita organofilizada

P_c – Força aplicada na direção da fibra

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PP-g-MAH – Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico

PPi – Polipropileno isotático

r – Dimensão sob a qual atua a carga (raio da fibra)

RI – Resistência ao impacto

RT – Resistência à tração

$\tan \delta$ - Tangente de perda ou Amortecimento mecânico

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

T_m – Temperatura de fusão cristalina

WAXD – Difração de raios-X de alto ângulo

α' – Transição Térmica Secundária do Polímero

δ – Ângulo de fase

Δl - Deslocamento longitudinal

ε – Deformação

ε_{cl} – Deformação do compósito na longitudinal

ε_{ct} – Deformação do compósito na transversal

ε_f – Deformação da fibra

ε_m – Deformação da matriz

γ_{lv} – Energia específica superficial na interface líquido-ar

γ_{sl} - Energia específica superficial na interface sólido-líquido

γ_{sv} – Energia específica superficial na interface sólido ar

η – Função que satisfaz condições extremas ($\phi_f = 0$ ou $\phi_f = 1$)

ϕ_f – Fração volumétrica do reforço

ϕ_{fc} – Fração volumétrica crítica de empacotamento da carga

$\phi_{f \max}$ – Fração volumétrica máxima de empacotamento da carga

ϕ_m – Fração volumétrica da matriz

ψ – Fator empírico que depende da fração de empacotamento máximo da carga

ξ – Fator empírico que depende das condições de contorno (razão de aspecto, distribuição do reforço e condições de carregamento)

ν – Coeficiente de Poisson

ρ – Densidade do material

σ'_m – Tensão da matriz na tensão de ruptura da fibra

σ''_m – Tensão na matriz no desacoplamento da fibra

σ_{cl} – Tensão ou Resistência à tração longitudinal do compósito

σ_{ct} – Tensão ou Resistência à tração transversal do compósito

σ_f – Tensão ou Resistência à tração da fibra

σ_m – Tensão ou Resistência à tração da matriz

θ – Ângulo de molhamento

τ – Tensão ou Resistência ao cisalhamento interfacial fibra-polímero

τ_y – Tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Polioléfinas, como o polipropileno (PP), normalmente possuem baixos valores de módulo de elasticidade devido a sua estrutura macromolecular, que em diversas ocasiões, faz com que sejam inviáveis para aplicações estruturais. Mas devido às suas características de baixa densidade, baixo custo, boa resistência química, facilidade de processamento e considerável volume de material produzido, busca-se a incorporação de reforços para aumentar a sua rigidez e resistência mecânica, a fim de tornar os seus compósitos adequados para aplicações de engenharia [1, 2]. A incorporação de fibras e partículas inorgânicas de alto módulo e resistência em matrizes poliméricas, em geral, restringe a mobilidade das cadeias e a deformação sob carga mecânica, elevando o módulo elástico. Entretanto, para assegurar uma boa eficiência de reforço mecânico, normalmente utiliza-se um compatibilizante interfacial que aprimore a adesão interfacial reforço-matriz, devido à natureza quimicamente inerte e apolar do PP.

Compósitos de PP reforçados com fibra de vidro curta (FV), compatibilizados com PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), vêm sendo desenvolvidos continuamente em aplicações de engenharia, pois combinam alta eficiência de reforço mecânico com baixo custo e, assim, sendo um grande atrativo na indústria automobilística, engenharia mecânica leve e de eletrodomésticos [1, 2]. O desempenho mecânico de longa duração em compósitos poliméricos requer a manutenção da integridade da interface fibra-polímero contra a ação de um ambiente higrotérmicamente agressivo. Isto porque uma vez comprometida esta interface, a água penetra preferencialmente por esta região fibra-polímero através do efeito de capilaridade, comprometendo o desempenho mecânico do sistema no longo prazo. Em compósitos de PP/PP-g-MAH/FV, apesar da natureza apolar da matriz, esta integridade poderá ser comprometida devido à introdução de polaridade na matriz e na interface pela presença do compatibilizante que possui grupamentos de anidrido maleico (MAH) polares [3, 4].

No processo de envelhecimento higrotérmico, os efeitos combinados da ação de umidade e temperatura podem causar uma substancial deterioração das propriedades mecânicas do compósito. Isto porque diversas interações químicas entre a água penetrante e um dos componentes do compósito podem ocorrer em diferentes graus de acordo com a afinidade por este apresentada na temperatura e tempo de ensaio. Destas interações químicas, destaca-se principalmente o ataque a interface fibra-polímero, a qual pode levar ao desacoplamento da interface fibra-polímero e, conseqüentemente, à rápida deterioração das propriedades mecânicas do compósito na presença de calor e umidade [5].

A introdução de cargas minerais no sistema de PP reforçado com FV poderá contribuir para redução desta deterioração termo-hidrolítica do compósito. Isto porque algumas cargas com elevado fator de forma introduzem um alto fator de tortuosidade reduzindo, conseqüentemente, a permeabilidade do compósito à ação de umidade [6].

Silicatos lamelares, como as argilas, possuem estrutura de camadas com elevado fator de forma, e têm sido muito utilizados na formação de nanocompósitos poliméricos não só devido às melhorias nas propriedades de barreira, como também nas propriedades mecânicas e térmicas. A baixa permeabilidade, melhor resistência química e maior retardância de chama são atribuídas às melhores propriedades de barreira destes nanocompósitos. Tais melhorias têm atraído grande interesse industrial e científico nos últimos anos, e podem ser alcançadas quando pequenos teores desta carga inorgânica são introduzidos à matriz polimérica, desde que haja dispersão e esfoliação das lamelas [7, 8].

Argilas organicamente modificadas podem ser eficientemente esfoliadas em polímeros polares usando condições adequadas de processamento. Entretanto, para as poliolefinas, a obtenção de compósitos esfoliados é mais difícil devido ao caráter hidrofóbico destes materiais e, conseqüentemente, ausência de interações adequadas com a superfície do silicato. Nesse caso é necessário o uso de compatibilizantes, e os mais comumente utilizados são as mesmas matrizes poliméricas modificadas com grupos polares enxertados,

como o anidrido maleico e o ácido acrílico. Quando os tactóides de nanoargila são devidamente intercalados e esfoliados por intercalantes como o PP-g-MAH, espera-se um bom efeito de barreira e também de reforço mecânico de nanocompósitos de matriz olefínica [8].

Portanto, o objetivo principal deste estudo foi avaliar a influência da nanoargila organofílica do tipo Montmorilonita (O-MMT), devidamente intercalada e/ou esfoliada com PP-g-MAH, na durabilidade sob envelhecimento higrotérmico acelerado de compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT. Por razões expostas acima, utilizou-se um mesmo tipo de compatibilizante interfacial de PP maleado (PP-g-MAH), tanto na preparação dos microcompósitos de PP reforçado com FV curta como na dos nanocompósitos de PP com O-MMT, por este último se constituir a matriz dos compósitos ternários deste estudo.

Diversas formulações de compósitos de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT, com teor de FV constante (40%) e teores de nanoargila e compatibilizante de PP-g-MAH variados, foram preparados numa extrusora dupla-rosca corrotacional. O controle dos teores de FV e O-MMT foram averiguados por TGA e teor de cinzas. A homogeneidade de mistura foi analisada por monitoramento *in-line* e o grau de intercalação/esfoliação da nanoargila nos nanocompósitos de PP foi avaliado por difração de raios-X (WAXD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

Corpos de prova moldados por injeção para ensaios mecânicos (tração e impacto) foram submetidos ao envelhecimento higrotérmico por imersão em água deionizada a 80°C em banho-maria e, posteriormente, avaliou-se a evolução das suas propriedades de resistência à tração após serem submetidos a vários tempos de envelhecimento (240, 480 e 720h). As técnicas de caracterização empregadas incluem análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e análise microestrutural por MEV de superfícies criofaturadas dos compósitos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, buscou-se apresentar conceitos fundamentais para o melhor entendimento de cada propriedade estudada para a elucidação do comportamento mecânico dos compósitos submetidos ao envelhecimento higrotérmico, dando um embasamento teórico sobre compósitos poliméricos em escala micro e nanométrica.

2.1 Compósitos Poliméricos

De modo geral, os materiais compósitos ou conjugados podem ser definidos como materiais gerados pela mistura ou combinação racional de dois ou mais materiais macro ou microconstituintes, diferindo em composição química e/ou forma e que estejam essencialmente insolúveis entre si e, conseqüentemente, formando uma interface entre eles [9, 10].

Compósitos poliméricos têm sido amplamente utilizados em aplicações nas quais leveza e baixo custo devem combinar com ótimas propriedades mecânicas. Quanto à geometria dos reforços/cargas, estes podem ser divididos basicamente em três classes, apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Formas e razões de aspecto dos principais tipos de reforços/cargas utilizados em compósitos poliméricos[11].

Forma	Globular/Granular	Lamelar	Fibrosa/Acicular
Representação			
Razão de aspecto (l/d)	1-5	5-100	>100
Exemplos	Giz, Microesferas, Óxido de Silício, CaCO ₃	Grafite, Caulim, Mica, Talco, Nanoargila	Amianto, Fibra de Carbono, Fibra Mineral, FV

Com relação à eficiência do reforço mecânico, as cargas e fibras podem ser classificadas como [12]:

- i) Fibras de reforço: fibras de alto módulo e resistência tais como as fibras de vidro (FV), de carbono (FC), poliaramida (Kevlar - FK) e de grafite.
- ii) Cargas reforçantes: alguns minerais de estrutura fibrosa/acicular ou lamelar tais como mica, wolastonita e alguns tipos de talco e caulim (também flocos de vidro).
- iii) Cargas de enchimento / funcionais: cargas minerais ou sintéticas de partículas com formato esferoidal como carbonato de cálcio (CaCO_3) natural e precipitado, alguns tipos de talco, caulim, sílica, quartzo, alumina trihidratada, feldspato e esferas de vidro; dentre os objetivos principais dessas cargas está o de abaixar o custo de resinas plásticas.

Argilas cerâmicas, como caulim e montmorilonita, são utilizadas como cargas inertes para redução de custo de matéria-prima, porém, recentemente argilas do tipo montmorilonita passaram a ser empregadas como reforços particulados para desenvolvimento de nanocompósitos. As partículas deste tipo de argila, se tratadas adequadamente, podem se esfoliar em plaquetas com dimensões nanométricas, que por sua vez irão interagir fortemente com os polímeros termoplásticos proporcionando reforço para estes materiais. A grande vantagem deste sistema é que o reforço é conseguido com uma concentração baixa de argila evitando desgaste excessivo de equipamentos de mistura. Este tipo de reforço tem sido aplicado em poliolefinas e poliamidas, como por exemplo, PP e PA6 [12].

Em termos comparativos, a matriz polimérica é o componente de rigidez e resistência relativamente baixas, razoavelmente tenaz ou dúctil, de baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do componente de reforço, que, por sua vez, tende a possuir módulo e resistência relativamente altos e a ser normalmente frágil. Portanto, é a fibra ou carga que deve, idealmente, suportar a maior parte da carga mecânica ou tensão aplicada ao sistema, enquanto é função da matriz polimérica transmitir e distribuir as tensões para as fibras ou partículas de reforço individualmente. Este é o

princípio básico que determina a eficiência de reforçamento de compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial polímero-reforço seja mantida integralmente [13].

A eficiência de reforçamento mecânico obtido depende, entre outros fatores, da escolha do elemento de reforço. De forma geral, as fibras de vidro (FV), carbono (FC) e aramida (Kevlar – FK) apresentam desempenho superior em compósitos poliméricos em relação a outras cargas como os carbonatos de cálcio natural e precipitado, caulim e sílica. Isto porque a maioria dos materiais é mais resistente e mais rígida na forma de fibras do que em qualquer outra forma [14].

De forma geral, as principais vantagens da utilização de fibras e cargas reforçantes em termoplásticos podem ser resumidas da seguinte maneira [12]:

- ✓ aumento substancial no módulo de elasticidade / rigidez do compósito;
- ✓ aumento expressivo na resistência mecânica (tração, flexão ou compressão) e nas propriedades de tenacidade / resistência ao impacto do compósito, dependendo do tipo de carga e matriz polimérica em questão;
- ✓ melhoria substancial na resistência à fluência (isto é, deformação lenta), alterando às vezes levemente as características viscoelásticas da matriz polimérica;
- ✓ melhoria na resistência mecânica a longo prazo (durabilidade e resistência à fadiga), dependendo do tipo de reforço e da natureza das interações na interface polímero-reforço;
- ✓ aumento expressivo na temperatura de termo-distorção (HDT);
- ✓ aumento na estabilidade dimensional, redução da expansão térmica e do encolhimento de moldados;
- ✓ modificação nas características reológicas, elétricas e de permeabilidade dos compósitos.

Porém, a real influência de um reforço ou carga em um termoplástico deve ser analisada individualmente, caso a caso, uma vez que as propriedades finais de um compósito polimérico dependem essencialmente de [15]:

- ✓ Propriedades características individuais dos seus componentes (forma, tamanho, distribuição de tamanhos, razão de aspecto, propriedades mecânicas, etc);
- ✓ Concentração relativa dos seus componentes;
- ✓ Natureza da interface polímero-reforço ou polímero-carga e da região interfacial (interfase);
- ✓ Eficiência e condições do processo de composição (“compostagem”; ex. extrusão) e de conformação (ex: injeção), assegurando a melhor morfologia desejada no compósito final (dispersão e distribuição das cargas e reforços, molhabilidade, tensões residuais, orientação, linha de solda, etc).

2.1.1 A Matriz Polimérica: Polipropileno

O polipropileno (PP) pode se apresentar sua estrutura molecular em três diferentes formas quanto à taticidade: isotático, sindiotático e atático. Na estrutura isotática, que é a forma comercial mais comum do PP e também a utilizada neste trabalho, os grupos metila dispõem-se do mesmo lado da cadeia principal estendida.

O polipropileno isotático (PP_i) é o termoplástico olefínico estereorregular mais importante no mercado, substituindo diversos materiais em diversas aplicações, e esta situação deve se estender no futuro pelas seguintes razões [16]:

- ✓ Baixo custo relativo do produto, devido ao baixo custo do monômero e eficiente tecnologia de polimerização, quando comparada com outros termoplásticos em geral;
- ✓ Pode ser modificado para a utilização em uma grande variedade de aplicações através da copolimerização, orientação molecular, tenacificação com elastômeros olefínicos ou preparação de compósitos com reforços ou cargas reforçantes;

- ✓ Sua processabilidade permite seu uso na maioria das técnicas comerciais de fabricação.

Possui um excelente balanço de propriedades físicas quando comparado a outros termoplásticos de baixo custo, possuindo excelentes e desejáveis propriedades físicas, mecânicas e térmicas. É relativamente rígido, tem alto ponto de fusão e baixa densidade [1].

O módulo do PP semicristalino é dependente principalmente do grau de cristalinidade entre a temperatura de transição vítrea T_g (transição termodinâmica de segunda ordem) e a temperatura de fusão cristalina T_m (transição termodinâmica de primeira ordem). Abaixo da T_g , a fase amorfa também se torna rígida e o polímero apresenta um comportamento tipicamente frágil (vítreo). O intervalo da temperatura de trabalho é limitado entre suas temperaturas T_g , que varia entre -10 e 10°C , função da influência da taticidade, massa molar e das técnicas experimentais utilizadas (ex. DMTA, DSC, etc.), e a T_m do PP puramente isotático e isotermicamente cristalizado é de $\sim 187^\circ\text{C}$, sendo 23 a 28°C maior que o determinado nos PP's comerciais [17].

O PP homopolímero é um sistema de duas fases, pois contém tanto regiões cristalinas como não-cristalinas. Nas regiões não-cristalinas, ou amorfas, o PP isotático (PP_i) é cristalizável e poderá cristalizar ao longo do tempo até um limite que o emaranhado de cadeias permita, gerando diferentes teores de isotaticidade [17].

Polipropilenos comerciais geralmente têm 0,95% ou mais de índice de isotaticidade. Isto contribui para uma alta cristalização do polímero e propriedades mecânicas muito melhores. Aumenta-se, por exemplo, os valores de resistência a tração, módulo elástico, dureza e resistência ao impacto [17].

O PP_i pode cristalizar em três diferentes formas polimórficas: α , β e γ . A ocorrência dessas formas depende de muitos fatores, dentre os quais os mais importantes são o tratamento térmico das amostras, assim como a massa molar e o grau de isotaticidade [17].

A principal forma isotática é a forma α , onde a estrutura é monoclinica e as cadeias assumem a conformação helicoidal. A forma β geralmente é

formada em uma mistura com a forma α através do resfriamento rápido do fundido a temperaturas entre 100 e 120°C. Nestas condições, a quantidade relativa entre as formas α e β são dependentes da eficiência nas condições do resfriamento rápido e da taticidade ou da massa molar da amostra. A célula unitária dessa forma polimórfica é hexagonal. Já a terceira modificação cristalina do PP, a forma γ , é obtida livre da forma α , através da cristalização a partir do estado fundido sob condições de alta pressão. A célula unitária mais comum da forma γ é a triclínica.

Para o PP, a tensão no escoamento e a dureza aumentam linearmente com o aumento do grau de cristalinidade, mas praticamente não são afetados pela variação da massa molecular. Por outro lado, aumentam a deformação na ruptura e a resistência ao impacto com o aumento da massa molecular [18]. A fração de menor massa molar ou alto índice de fluidez (MI) proporciona uma boa processabilidade e, em compósitos de PP reforçados com FV, também propicia uma melhor molhabilidade das fibras além de possibilitar que o torque não atinja altos níveis quando da incorporação do reforço durante a mistura. Já a fração de alta massa molar, ou baixo MI, contribui para as propriedades mecânicas finais do compósito. Assim, a mistura destas duas frações, tanto de alto quanto de baixo MI, é desejável para se alcançar melhorias na performance final do compósito.

Este polímero, devido ao seu bom balanço de propriedades, tem encontrado uma utilidade interessante na indústria automotiva. A penetração do PP neste mercado deve-se primeiramente à sua fácil coloração para aplicações no interior de veículos, e é um material de baixo custo. O PP pode também ser modificado com vários aditivos, como as fibras de vidro para melhora na resistência mecânica, negro de fumo e partículas/fibras de aço, para melhora nas propriedades de condução térmica e elétrica e com carbonato de cálcio, talco e mica para melhoras na rigidez e outros aditivos para produção de outros efeitos no composto [19].

2.1.2 O Reforço Fibroso: Fibra de Vidro

As fibras de vidro (FV) são fabricadas a partir da fiação de uma composição de óxidos, sendo a sílica o óxido predominante (50-65% de SiO_2). O tipo de vidro obtido depende da composição da mistura dos diversos óxidos e a qualidade desejada do material formado é alcançada pelo controle da temperatura e da taxa de resfriamento. As matérias-primas para a fabricação das fibras de vidro podem ser a areia, argila ou vidro recuperado. No processo de fabricação, utiliza-se o óxido de sódio (Na_2O) para se conseguir a fusão da sílica a temperaturas mais baixas. Já a adição de óxido de cálcio (CaO) estabiliza a fragilidade do material à corrosão e minimiza a propagação de microtrincas, mas sujeita o vidro à devitrificação. Pequenas quantidades de alumina (Al_2O_3) evitam esta devitrificação, porém causam um aumento na viscosidade de trabalho do material. O vidro do tipo E, cal-alumina-borosilicato, é muito utilizado para fabricação de fibras e é um bom isolante elétrico. Sua composição química aproximada está exibida na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição química aproximada de alguns tipos de fibra de vidro [20].

Constituintes	Tipo E	Tipo S	Tipo C
SiO_2	55,2	65,0	65,0
Al_2O_3	8,0	25,0	4,0
CaO	18,7	--	14,0
MgO	4,6	10	3,0
Na_2O	0,3	0,3	8,5
K_2O	0,2	--	--
B_2O_3	7,3	--	5,0

O vidro do tipo S tem elevado módulo e resistência sob tração (minoritárias impurezas), além de resistência a altas temperaturas, devido ao

maior teor de sílica. Porém, a FV ainda apresenta baixo módulo de elasticidade, quando comparada com as fibras de carbono e de boro.

O vidro tem uma estrutura amorfa, isto é, não existe ordem a longa distância para o posicionamento espacial de seus átomos. A fibra de vidro é um material perfeitamente elástico, com 100% de recuperação elástica à temperatura ambiente.

A uma temperatura de 1.260°C, o vidro fundido e viscoso passa por uma fieira com placa de platina e rádio, com uma quantidade de furos de 400 a 2000, com diâmetros que variam de 0,8 a 3,2 mm. As fibras são então estiradas rapidamente, ficando com um diâmetro de 3 a 20 microns. No resfriamento, lança-se um jato de água sobre o feixe de filamentos, fazendo com que o vidro não tenha tempo de cristalizar. Uma camada protetora (*size*) é então aplicada a cada filamento individualmente, antes deles serem agrupados em um fio (*strand*) que é enrolado em um carretel. O *sizing*, como é chamada a aplicação desta proteção, tem a função de proteger a fibra da umidade e da abrasão, além de funcionar como um promotor de adesão e proteger os filamentos durante o processamento e permitir uma boa molhabilidade da fibra pela resina.

A camada de proteção é uma mistura de lubrificantes (que previnem a abrasão entre os filamentos), agentes anti-estáticos (que reduzem o atrito estático entre os filamentos) e um ligante, *binder*, que facilita a junção dos filamentos para a formação do fio "*strand*". O *size* pode conter pequenas porcentagens de um agente de acoplagem, que promova a adesão entre as fibras produzidas e a matriz específica para a qual essas fibras estão sendo fabricadas [12].

Os principais parâmetros materiais que influenciam em maior ou menor grau a eficiência de reforço mecânico dos termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas (TPRFV) estão resumidos na Figura 2.1.

Como apresentado, a resistência mecânica do compósito está relacionada a parâmetros como: comprimento, orientação e concentração da FV bem como adesão interfacial polímero-reforço.

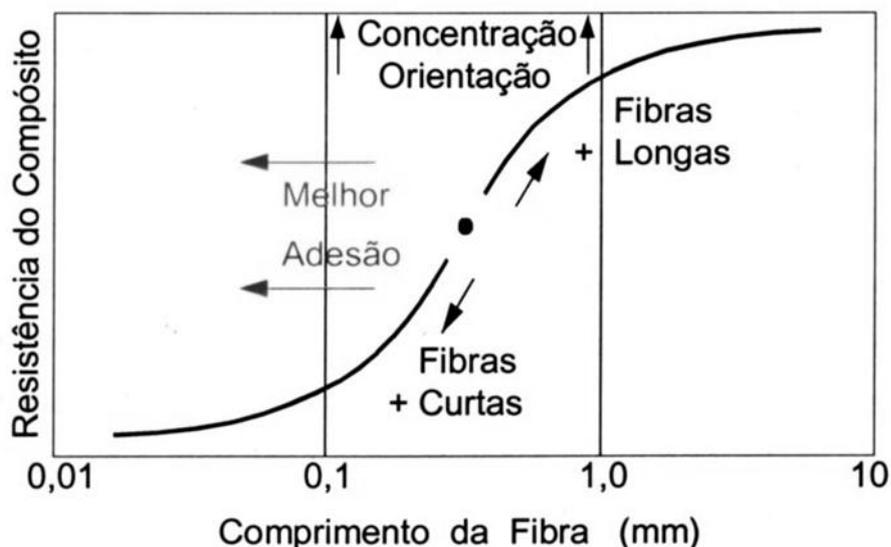


Figura 2.1 - Principais fatores que afetam a resistência mecânica dos compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro [12].

É possível verificar no gráfico que a resistência do compósito desloca-se ao longo da curva sigmoide, através do ponto de referência na curva em “S” para valores maiores ou menores em função do comprimento das fibras (fibras curtas ou longas). Maiores teores de fibra ou uma maior orientação levam ao deslocamento da curva para cima, fornecendo uma maior resistência mecânica para um mesmo comprimento da fibra. Já uma melhor adesão possibilita alcançar um mesmo valor de resistência com a utilização de fibras mais curtas, deslocando a curva para a esquerda, conforme será visto mais adiante pela equação de Kelly-Tyson (2.20). Portanto, é importante ressaltar a influência marcante do processo de compatibilização interfacial fibra-polímero através do uso de agentes de acoplamento interfacial para aumentar a eficiência de reforçamento de termoplásticos reforçados.

Para um determinado grau de adesão interfacial alcançado no compósito, o comprimento médio (\bar{l}_f) da fibra no compósito deve ser maior que o seu comprimento mínimo crítico (l_c) necessário para uma eficiente transferência de tensão da matriz para as fibras de reforço, segundo a equação de Kelly e Tyson descrita na literatura [12]:

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad (2.1)$$

sendo σ_f a resistência máxima da fibra; τ a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-polímero ou a resistência ao cisalhamento da matriz, qualquer uma das duas que for alcançada primeiro, e d o diâmetro da fibra. Pela equação, quanto maior for o valor de τ obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica (l_{crit}/d) da fibra necessária para um reforçamento eficiente do compósito, deslocando a curva em S da figura para valores de l_f menores da fibra.

As condições de mistura necessárias para assegurar uma boa incorporação da FV curta na matriz polimérica durante o processo de composição (“compostagem”) numa extrusora requerem alimentação da FV num estágio avançado da extrusora, com o polímero devidamente fundido, assim como suficiente trabalho de mistura dispersiva e distributiva visando: causar um debulhamento dos fios (*rovings*) picotados da FV em filamentos de fibras individuais; promover a molhabilidade efetiva da superfície da FV pelo polímero para assegurar boa adesão interfacial; induzir a distribuição homogênea da FV na matriz e propiciar interações interfaciais em função da afinidade polímero-reforço resultante do tratamento superficial da FV com agentes de acoplagem (ex. silano), sem, entretanto, ocasionar a quebra excessiva no comprimento da fibra.

A resina de PP tem que molhar e encapsular as fibras de vidro. PP é um material apolar e orgânico, enquanto que o vidro é inorgânico. Esses dois materiais são naturalmente incompatíveis e não formam interações estáveis. Um agente de acoplagem é necessário para que haja boa interação entre os dois componentes.

2.1.2.1 Tratamento Superficial da FV com Silanos

O principal agente de acoplamento utilizado em fibras de vidro é o agente silano. Esses agentes de acoplamento são compostos organometálicos que contêm grupos reativos em suas duas extremidades. Estes compostos têm a característica de poderem reagir com um composto inorgânico (fibra de vidro) e um composto orgânico (polímero) simultaneamente. Logo, são compostos bifuncionais de fórmula estrutural geral $R-Si(X)_3$, sendo X um grupo funcional hidrolisável, que propicia interação com a superfície do vidro, tais como grupos alcóxis ou clorados. E os grupos organofuncionais R não são hidrolisáveis, como amina e epóxi.

O tipo de grupos organofuncionais utilizado depende da estrutura química do polímero. Para polímeros com grupos funcionais de alta reatividade presentes em suas cadeias é fácil selecionar um agente silano com grupo organofuncional específico para interagir com o polímero. No entanto o PP não possui esses grupos funcionais, de modo que a interação com o agente silano na superfície da fibra, com real melhora da adesão, tende a ocorrer de maneira mais efetiva quando o PP é previamente funcionalizado com grupos que reagem com o siloxano na superfície da FV como, por exemplo, o anidrido maleico.

O agente silano é incorporado durante a fiação e além de atuar como agente de acoplamento protege a superfície da FV contra o manuseio e a ação da água, que pode fragilizar as fibras não protegidas, degradando suas propriedades mecânicas. Basicamente, o agente silano hidrolisa na presença de água formando o correspondente silanol: $R-Si(OH)_3$. Estes grupos silanol podem então condensar com outros grupos silanol que ocorrem naturalmente na superfície da fibra de vidro, formando uma ligação siloxano entre a fibra e o agente de acoplamento silano. O resultado é uma superfície funcionalizada, onde o grupo organofuncional pode então reagir com a matriz polimérica, caso a funcionalização escolhida seja reativa com os grupos funcionais do polímero [21]. A Figura 2.2 ilustra o mecanismo de funcionalização com agente de acoplamento alcoóxisilano.

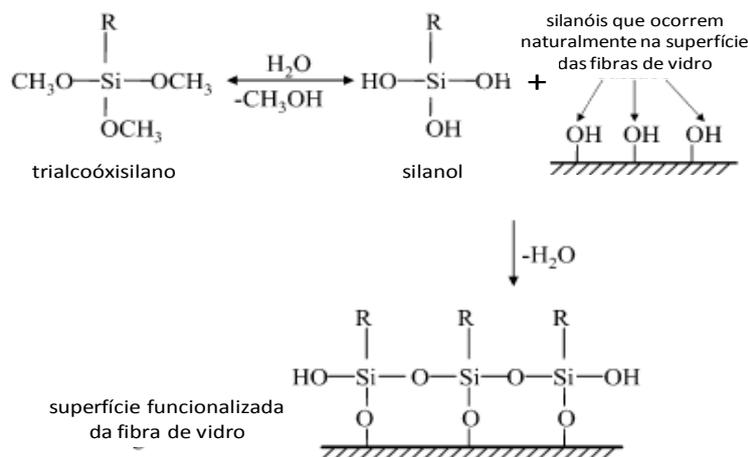


Figura 2.2 - Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcoxissilano [21].

A reação entre a superfície funcionalizada da fibra de vidro com o polímero resulta na formação de uma região entre esses componentes, chamada de interface ou interfase.

2.1.3 Interface/ Interfase

A interface é comumente definida como uma superfície matematicamente bidimensional, dividindo duas fases ou componentes distintos em um compósito. A interface é caracterizada por uma mudança abrupta nas propriedades e, freqüentemente, na composição química. Esta superfície bidimensional não possui nenhuma propriedade sozinha. Para propósitos de pesquisa, pode-se considerar que a transferência de tensão acontece na interface, que é então caracterizada por uma única propriedade que é a resistência ao cisalhamento interfacial. Esta aproximação é freqüentemente usada quando há uma ênfase na ligação química entre os constituintes como um parâmetro de controle da resposta mecânica do compósito [22].

Já a interfase é uma camada tridimensional na vizinhança imediata da superfície da fibra, possuindo propriedades físicas diferentes das duas fases principais em um compósito. Geralmente este termo é limitado a camadas introduzidas intencionalmente de uma maneira controlada, realizando uma engenharia das camadas de interfase. Nestas camadas, também pode existir um gradiente de composição química e de propriedades físicas. Uma das principais dificuldades é a definição e a avaliação da espessura da interfase e suas propriedades, principalmente rigidez e resistência à fratura [22].

A adesão reforço-matriz é provavelmente um dos fatores que mais fortemente influenciam as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos, uma vez que a região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do produto final.

Como já visto anteriormente, o polipropileno possui natureza apolar, sendo necessário o uso de agentes de acoplagem. Estes proporcionam boas ligações químicas ou físicas entre as superfícies do reforço e da matriz polimérica e têm sido usados para melhorar a interação interfacial.

Essa interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e as forças coesivas (adesividade) nessa região [23]. Quanto menor a tensão superficial do líquido molhante, melhor a molhabilidade sobre o sólido e melhor seu espalhamento. O aumento da temperatura favorece essa diminuição. A tensão superficial do sólido depende das forças interatômicas ou intermoleculares na sua superfície. Essas forças podem ser modificadas através de tratamentos superficiais como oxidação, recobrimento, reação química, etc.

Para que ocorra molhamento a tensão superficial da matriz deve ser menor que a do reforço. O líquido se espalha sobre a superfície sólida até que um balanço de forças seja atingido, como mostrado na Figura 2.3. Ou seja [1]:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv}$$

(2.2)

sendo:

- γ a energia específica superficial na interface do sólido com o líquido (γ_{sl}), do líquido com o ar (γ_{lv}) ou do sólido com o ar (γ_{sv});

- θ o ângulo de contato da gota do líquido com a superfície sólida. Se esse ângulo é 180° , a gota assume uma forma esférica e não existe molhamento algum. Se é 0° , o molhamento é perfeito. Se está entre 0 e 90° , tem-se molhamento parcial. Quanto menor esse ângulo melhor a molhabilidade (rugosidade superficial diminui esse ângulo).

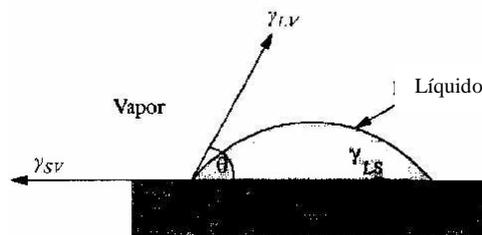


Figura 2.3 - Equilíbrio das forças em sistema consistindo de uma gota sobre substrato sólido [1].

Hipoteticamente, ocorrendo adesão perfeita na interface a falha catastrófica não acontecerá na região interfacial, mas sim no constituinte que possuir menor força interatômica ou intermolecular. Na prática, essa adesão nunca é perfeita e a falha do polímero reforçado ocorre por cisalhamento na região interfacial, devido à debilidade das ligações atômicas ou intermoleculares entre a superfície da matriz e do reforço.

Um dos fatores que favorece a interação interfacial é o fenômeno de contração térmica diferencial que a matriz polimérica sofre durante a sua cura ou solidificação, proporcionando um estado de pressão quase isostática sobre o reforço. Esse estado induz a aproximação do reforço com a matriz e aumenta a interação intermolecular ou interatômica. O ancoramento mecânico é o único processo de interação presente se não houver a formação de ligações intermoleculares fortes ou interatômicas, mas ele por si só não é suficiente pois tem baixa resistência. Em temperaturas mais elevadas ou sob carga, as diferenças de expansão entre a fibra ou a carga e a matriz podem aliviar esse

ancoramento. A penetração da matriz nas cavitações/ rugosidades da superfície do reforço, por fluxo viscoso ou difusão a alta temperatura, leva ao ancoramento mecânico também. A matriz deve preencher os poros e as rugosidades do reforço; caso contrário, ela deixará vazios interfaciais que atuarão como concentradores de tensão.

Outro tipo de ancoramento que pode ocorrer é o ancoramento físico, que é definido como qualquer ancoramento envolvendo forças fracas, secundárias, de van der Waals, interações dipolares e pontes de hidrogênio [1].

No caso do ancoramento químico, ou seja, com ligação química (metálica, iônica ou covalente), pode ocorrer a formação de uma solução sólida ou de um composto na interface, resultando numa zona interfacial. Existe uma reação interfacial entre reforço e matriz com difusão atômica ou molecular.

2.1.4 Micromecânica de Reforçamento de Polímeros com Fibras de Alto Módulo

Quando uma solicitação mecânica é aplicada a um compósito de matriz polimérica reforçada com fibras, tanto a matriz como o reforço vão compartilhar a carga aplicada. As propriedades mecânicas do compósito irão depender das propriedades da fibra e da matriz; do tipo, geometria e orientação das fibras e das condições de adesão na interface fibra-matriz.

A princípio, podemos avaliar as propriedades mecânicas de um compósito unidirecional, ou seja, aquele que apresenta fibras contínuas, todas alinhadas na mesma direção, como ilustra a figura 2.4. assumindo-se que as secções planas deste compósito permaneçam planas após a deformação.

Aplicando-se uma força P_c na direção da fibra (Figura 2.4 a) e assumindo-se que os dois componentes estão aderidos perfeitamente e que eles possuem a mesma razão de Poisson (razão entre a deformação transversal e a longitudinal), cada componente sofrerá o mesmo deslocamento longitudinal Δl .

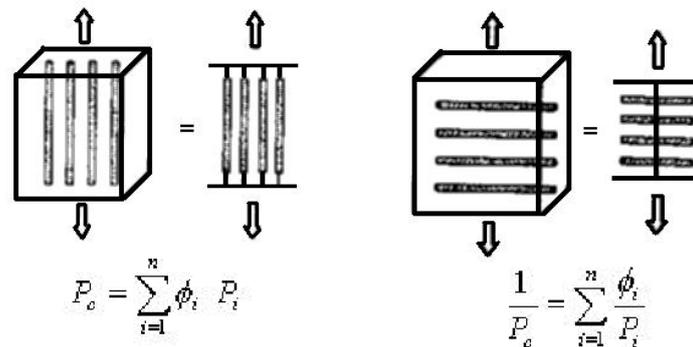


Figura 2.4 - Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss) [1].

Assim, a deformação em cada componente será igual:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_{cl} = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.3)$$

onde ε_{cl} é a deformação no compósito na direção longitudinal.

Esta situação é chamada de estado de isodeformação ou Critério de Voigt, de onde se obtém o valor limite superior do módulo elástico do compósito na direção paralela à direção das fibras, conforme será visto adiante.

2.1.4.1 Módulo Elástico de Compósitos Unidirecionais

Uma das propriedades mais importantes na caracterização do comportamento mecânico de um material é o seu módulo de elasticidade. Este é caracterizado pela intensidade da resistência mecânica que o material oferece ao se deformar elasticamente sob alguma solicitação mecânica, que pode vir a ser de tração, compressão ou cisalhamento, considerando que deformação elástica é uma deformação totalmente recuperável. A incorporação de partículas sólidas de alto módulo e resistência em matrizes poliméricas, em geral, restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e a deformação sob tensão aplicada, o que eleva o módulo elástico, mas é necessária uma

avaliação específica por tipo de compósito. Esse grau de restrição aumenta em função do aumento da fração volumétrica da carga ou reforço, considerando as outras variáveis constantes. É possível explicar esse fenômeno pelo fato de que, tendo-se uma menor quantidade de matriz polimérica livre para deformar, é necessário um maior esforço para causar uma deformação e, conseqüentemente, um módulo elástico mais elevado é obtido. A forma da partícula também influencia o módulo final. Reforços com razão de aspecto maior que 1 (um), tendem a se orientar na direção do fluxo, dando maior valor de módulo elástico paralelo à sua orientação [24].

O módulo de compósitos pode ser estimado através dos seguintes modelos definidos por:

I) Takayanagi: prevê o comportamento dos compósitos desde que as partículas presentes no mesmo estejam orientadas na mesma direção do compósito, possuam o comprimento do compósito moldado, estejam distribuídas uniformemente e possuam uma boa adesão com a matriz polimérica. São apresentadas duas situações distintas [25]:

- ✓ A primeira situação ocorre para uma tensão aplicada em paralelo aos componentes, de modo que todos tenham a mesma deformação. Esse modelo é chamado de combinação de efeitos em “paralelo” e representa o limite superior do módulo do compósito:

$$E_c = E_f \phi_f + E_m (1 - \phi_f) \quad (2.4)$$

sendo:

- E_c o módulo elástico sob tração do compósito, E_m o módulo elástico sob tração da matriz polimérica e E_f o módulo elástico sob tração do reforço;
- $\phi_f \rightarrow$ a fração volumétrica do reforço.

De agora em diante os sufixos c , m e f dirão respeito a propriedades do compósito, da matriz e do reforço, respectivamente.

Quando $E_f \gg E_m$ e ϕ_f é alto, a contribuição da matriz para o módulo longitudinal pode ser insignificante. A fração volumétrica da matriz será $\phi_m = 1 -$

ϕ quando o nível de porosidade apresentado pelo compósito for praticamente nulo.

Uma expressão similar poderia ser obtida para a resistência à tração longitudinal do compósito (σ_{cl}) de mesmo comprimento (em isodeformação):

$$\sigma_{cl} = \sigma_f \cdot \phi_f + \sigma_m \cdot \phi_m \quad (2.5)$$

- ✓ A segunda situação assume que as tensões aplicadas são iguais em qualquer componente (em série) e as deformações se somam, representando o limite inferior do modelo de Takayanagi:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - \phi_f}{E_m} + \frac{\phi_f}{E_f} \quad (2.6)$$

Para as propriedades na direção transversal, pode-se representar um compósito unidirecional como o da Figura 2.4 b. Aplicando-se ao compósito uma força na direção transversal à direção das fibras tem-se a condição em que as tensões são iguais, tanto na fibra quanto na matriz, representando o chamado estado de isotensão ou Critério de Reuss.

Assim:

$$\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m \quad \text{e} \quad \varepsilon_{ct} = \varepsilon_m + \varepsilon_f \quad (2.7)$$

onde σ_{ct} e ε_{ct} são respectivamente a resistência e deformação do compósito na direção transversal. Considerando que os componentes (polímero e reforço fibroso), no comportamento linear tensão-deformação são elásticos e que $\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m$:

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{\phi_m}{E_m} \quad (2.8)$$

ou

$$E_{ct} = \frac{E_f E_m}{E_m \phi_f + E_f (1 - \phi_f)} \quad (2.9)$$

A Figura 2.5 mostra as curvas para os dois modelos, sendo o modelo de Voigt representado pela curva de E_L e o modelo de Reuss representado pela curva de E_T . Estes são respectivamente, os valores máximo e mínimo de rigidez do compósito a uma dada concentração de fibras. Se o valor do módulo do compósito se encontrar abaixo da curva de E_T pode-se dizer que este compósito não apresenta uma boa adesão interfacial ¹. Deve-se lembrar que estas relações são obtidas a partir de aproximações simplificadas.

Embora matriz e fibra sejam constituídos por materiais isotrópicos, o compósito resultante é anisotrópico, isto é, as propriedades, no caso exemplificado os módulos elásticos, dependerão da direção considerada.

Observa-se que com 50% em volume de fibras, consegue-se elevar o módulo longitudinal do compósito para mais de 5 vezes o da matriz. Teoricamente, o módulo transversal do compósito também poderia ser elevado de 5 vezes, mas isso a custa de uma concentração volumétrica de fibras de 90%, o que não é tecnicamente viável. Assim, observa-se que as fibras não contribuem muito para o módulo transversal do compósito, a menos que a sua concentração volumétrica seja muito alta [12].

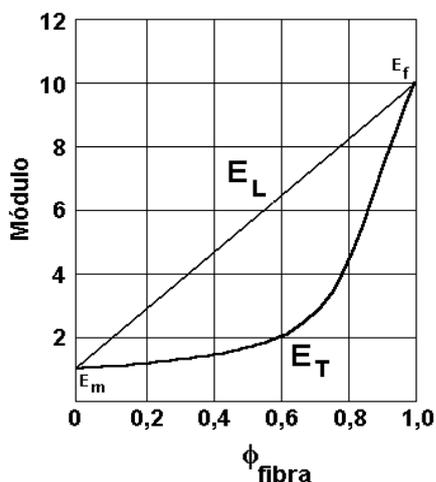


Figura 2.5 - Módulos elásticos longitudinal E_L (modelo em paralelo) e transversal E_T (modelo em série) de compósito unidirecional segundo equações de Takayanagi, em função da concentração em volume de fibras (ϕ_{fibras}).

Para compósitos reais nas situações referidas anteriormente, os valores dos módulos se situam entre esses limites, amplos demais, de modo que

surgiram outros modelos, apresentadas na seqüência, que predizem com maior precisão o módulo elástico de compósitos poliméricos.

II) Kerner [26]:

$$\frac{G_c}{G_m} = \frac{\frac{G_f \phi_f}{(7-5\nu)G_m + (8-10\nu)G_f} + \frac{1-\phi_f}{15(1-\nu)}}{\frac{G_m \phi_f}{(7-5\nu)G_m + (8-10\nu)G_f} + \frac{1-\phi_f}{15(1-\nu)}} \quad (2.10)$$

onde, ν é o coeficiente de Poisson da matriz e G é o módulo elástico sob cisalhamento.

A razão do módulo de cisalhamento ($G_c/G_m = G_r$) pode ser relacionada com a razão do módulo elástico ($E_c/E_m = E_r$) através da relação:

$$E_r = 2G_r(1+\nu) \quad (2.11)$$

III) Halpin e Tsai: desenvolveram equações empíricas que dão resultados satisfatórios, e que poderiam generalizar essa equação de Kerner [26]:

$$E_r = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (2.12)$$

sendo:

- ξ um fator empírico que depende da razão de aspecto e da distribuição do reforço, das condições de carregamento e do coeficiente de Poisson da matriz → para o módulo longitudinal pode-se estimar $\xi = 2 (l / d)$, sendo l/d a razão de aspecto do reforço;

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \quad (2.13)$$

Quanto maior o valor do módulo do reforço, maior será η e maior o módulo do compósito.

IV) Lewis e Nielsen: com o conceito da fração de empacotamento máximo (ϕ_{fmax}), generalizaram ainda mais a equação de Kerner, obtendo [25, 26]:

$$E_r = \frac{1 + AB\phi_f}{1 - B\psi\phi_f} \quad (2.14)$$

sendo:

$$B = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + A} \quad (2.15)$$

onde A é uma constante relacionada ao coeficiente de Einstein (K_E).

O fator empírico ψ depende da fração de empacotamento máximo da carga (ϕ_{fmax}) e pode ser dado por:

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{fmax}}{\phi_{fmax}^2} \right) \phi_f \quad (2.16)$$

2.1.4.2 Comportamento de Resistência

Grande parte das cargas apresentam uma curva de resistência à tração relativa *versus* concentração da carga decaindo, intermediária a duas curvas limites que também decaem, sendo uma com derivada decrescente e outra com derivada crescente, como mostrado na figura 2.6 [26].

Tem sido demonstrado também que para ocorrer um reforçamento mecânico eficiente dos materiais poliméricos, os reforços têm que possuir uma maior razão de aspecto para que possa existir uma transferência efetiva da

carga aplicada sob a forma de deformações em cisalhamento na matriz, junto à interface matriz-reforço.

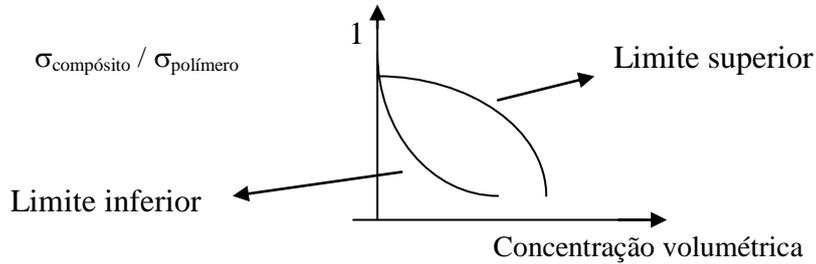


Figura 2.6 - Curvas típicas de resistência à tração relativa *versus* concentração da carga, mostrando os limites superior e inferior.

A distribuição de tensões ao longo de uma fibra pode ser compreendida considerando o equilíbrio de forças em um pequeno elemento volumétrico da fibra com comprimento infinitesimal dz , conforme esquematizado na figura 2.7.

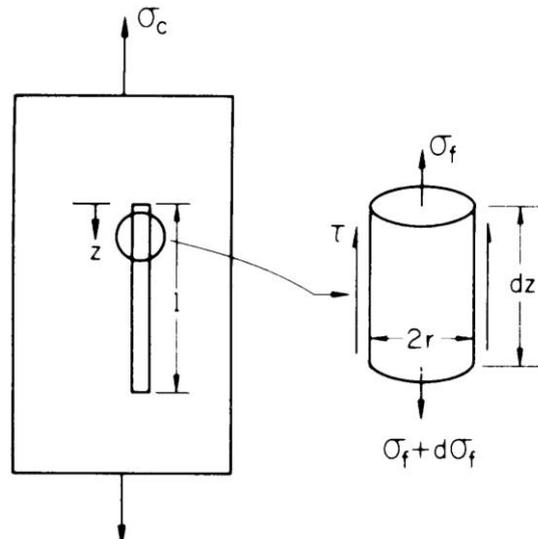


Figura 2.7 - Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada [27].

Fazendo o equilíbrio das forças envolvidas, é obtido:

$$(\pi.r^2)\sigma_f + (2\pi.r.dz).\tau = (\pi.r^2)(\sigma_f + d\sigma_f)$$

(2.17)

ou

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r}$$

(2.18)

sendo:

- σ_f = resistência à tração da carga ou reforço;
- τ = tensão cisalhante interfacial entre o polímero e o reforço;
- r = dimensão sob a qual atua a carga (raio da fibra, para este caso);
- dx = distância infinitesimal da extremidade da partícula.

A transferência da tensão aplicada da matriz para o reforço se dá através de deformações em cisalhamento na matriz, ao longo da interface. A tensão cisalhante interfacial é um fator determinante na resistência final do compósito. Quando seu valor é superior à resistência de um dos componentes ou da interface, ocorre a falha mecânica do sistema.

A Equação 2.18 acima é resolvida para diversos modelos de matrizes e reforços (em relação ao comportamento elasto-plástico de cada componente). Para o caso de uma matriz com deformação plástica e reforço com deformação elástica tem-se:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y \cdot y}{r}$$

(2.19)

Sendo necessário um comprimento crítico mínimo (l_c) para qual se possa atingir uma transferência máxima de carga da matriz ao reforço, com valores que se aproximem da tensão de ruptura do reforço.

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau}$$

(2.20)

Para se obter um reforço e não um enchimento, a razão de aspecto mínima $(l/d)_{crit}$ deve ser elevada a um nível onde as partículas participem do carregamento do compósito sob tensão mecânica, de modo que a tensão seja efetivamente transferida da matriz para as partículas.

A tensão no reforço irá crescer linearmente até atingir o valor máximo ao centro do comprimento do reforço, se ele for suficientemente longo será possível carregar até a sua tensão de ruptura (σ_f^*).

A distribuição de tensões tracionais (tensão na fibra e tensão de cisalhamento interfacial) em fibras com diferentes comprimentos está mostrada na Figura 2.8 para uma dada tensão no compósito. A Figura 2.8c mostra a variação da tensão na fibra para uma tensão no compósito crescente, para um comprimento de fibra maior que o comprimento crítico. É possível observar que para comprimentos pequenos, a extremidade da fibra é tracionada com uma tensão menor que a máxima tensão na fibra. Isto afeta a resistência e o módulo elástico do compósito. Quando a fibra possui um comprimento muito maior que o comprimento de transferência de tensão, o comportamento do compósito se aproxima do comportamento de compósitos reforçados com fibras contínuas [14].

Examinando a Figura 2.8 nota-se que a tensão de cisalhamento é máxima nas extremidades da fibra, assim a falha interfacial é mais provável de ocorrer nestas extremidades [14].

Nesta figura, nota-se que mesmo para $(l_f/d_f) > (l_f/d_f)_c$, a tensão média na fibra ($\sigma_{f\text{ média}}$) será menor que a tensão máxima para a qual a fibra é carregada em sua região central (σ_f):

$$\sigma_{f\text{ média}} = \frac{1}{l_f} \cdot [\sigma_f \cdot l_f - l_c (\sigma_f - \beta \cdot \sigma_f)] \quad (2.21)$$

Ou,

$$\sigma_{f\text{ média}} = \sigma_f \cdot \left(1 - \frac{1 - \beta}{l_f / l_c} \right) \quad (2.22)$$

Onde $\beta \cdot \sigma_f$ é a $\sigma_{f\text{ média}}$ sobre uma porção $l_{crit}/2$ do comprimento da fibra em ambas as extremidades e β o fator de transferência de tensão, sendo que este assume o valor 0,5 para um material idealmente plástico, ou seja, o aumento da tensão na fibra ao longo da porção $l_{crit}/2$ será linear.

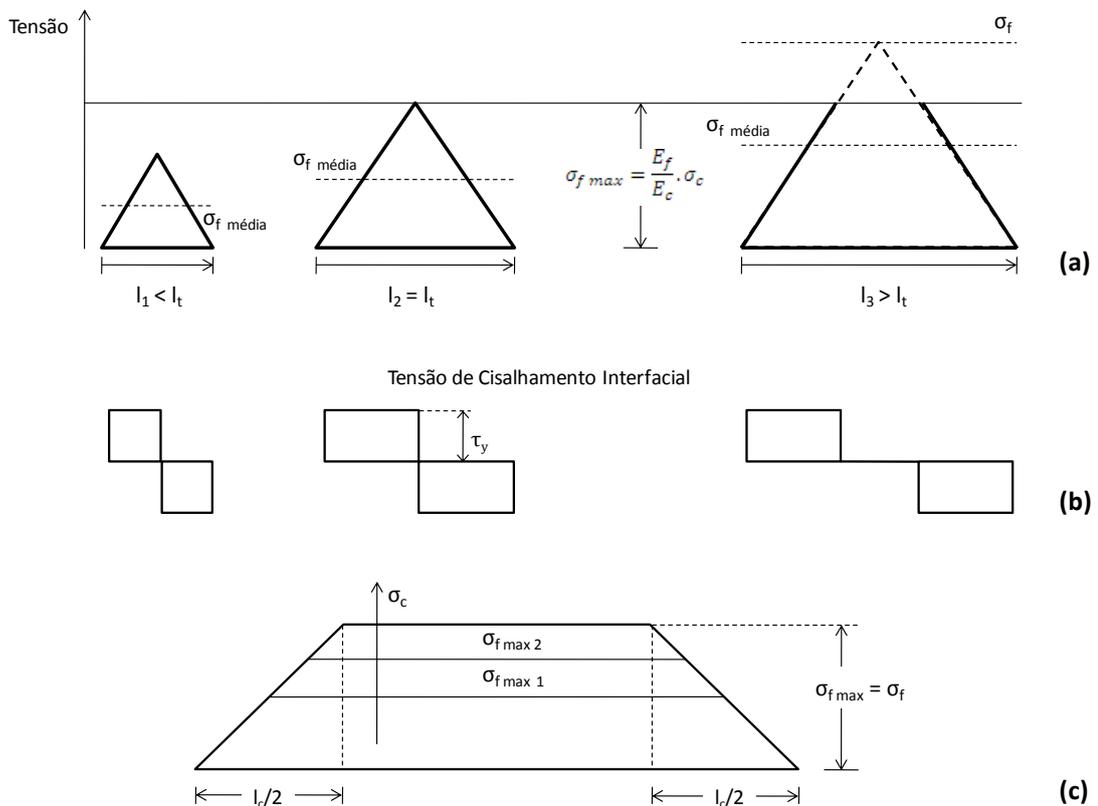


Figura 2.8 – (a) e (b) Variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibras com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) Influência da mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico [28].

Assim, para a resistência de um compósito com fibras curtas, a partir da regra de misturas, pode-se escrever:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{1 - \beta}{l_f / l_c} \right) + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.23)$$

Se β (fator de transferência de tensão) for 0,5:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2 l_f} \right) + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.24)$$

Onde σ'_m é a tensão máxima da matriz na tensão considerada [1].

A hipótese de que todas as fibras se encontram orientadas na mesma direção não é a situação mais comum em compósitos com fibras descontínuas;

a orientação das fibras varia de uma para outra e, portanto, tem-se uma distribuição de orientação de fibras no compósito. A estimativa, nesse caso, é muito mais complicada. Numa análise mais simplificada desta situação, pode-se chegar a uma equação como a 2.25 para calcular a resistência longitudinal de um compósito reforçado com fibras curtas, em função de um parâmetro de orientação das fibras (K). Para uma orientação aleatória no plano longitudinal tem-se, por exemplo, $K = 0,33$; para uma orientação aleatória tridimensional, o valor é de 0,18.

$$\sigma_c = K \cdot \sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{l_f}\right) \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.25)$$

As equações 2.24 e 2.25 fornecem estimativas para a resistência à tração longitudinal do compósito com fibras descontínuas, controlada pela ruptura das fibras, desde que a fração volumétrica de fibras seja maior do que um valor crítico, definido de modo análogo àquele usado no caso de fibras contínuas. Assim sendo, no caso de fibras curtas a fração volumétrica mínima e crítica assumirão os valores dados pelas equações 2.26 e 2.27:

$$\phi_{fc} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) + \sigma_m - \sigma'_m} \quad (2.26)$$

$$\phi_{fc} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) - \sigma'_m} \quad (2.27)$$

Nessas equações, σ_f e σ_m representam respectivamente as resistências à tração da fibra e da matriz e σ'_m é a tensão na matriz na tensão de ruptura da fibra. Fica evidente que os valores das frações volumétricas mínima e crítica, para um mesmo sistema polímero-fibra, são ligeiramente maiores para um compósito de fibras curtas em comparação com o de fibras contínuas; à medida que o comprimento da fibra (l_f) aumenta, ou seja, à medida que a relação (l_c/l_f) tende para zero, esses valores se aproximam. No caso de

compósitos com comprimento de fibras menor do que o valor crítico, evidentemente, a falha do compósito não será mais controlada pela ruptura das fibras, pois a tensão máxima na fibra será sempre menor do que sua tensão de ruptura. Nesse caso, há duas possibilidades de falha no compósito: (a) falha na ligação interfacial entre a fibra e a matriz, com correspondente arrancamento (“pull-out”) da fibra da matriz, ou (b) falha da matriz em tração. Na primeira alternativa, a resistência à tração longitudinal do compósito será dada pela equação 2.28; na segunda situação, pela equação 2.29.

$$\sigma_{cl} = \left(\frac{\tau \cdot l_f}{d_f} \right) \cdot \phi_f + \sigma_m'' \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.28)$$

$$\sigma_{cl} = \left(\frac{\tau_y \cdot l_f}{d_f} \right) \cdot \phi_f + \sigma_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.29)$$

Onde τ é a resistência ou tensão de cisalhamento na interface fibra-matriz, σ_m'' é a tensão na matriz no desacoplamento da fibra, τ_y é a tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz e σ_m é a resistência à tração da matriz.

As propriedades mecânicas dos compósitos serão dadas pela soma das contribuições das fibras curtas nas duas situações de $l_f \geq l_c$ e $l_f < l_c$, visto que existirão estas condições após a sua fabricação no processo de composição/compostagem, associadas às características resultantes da interface.

2.1.4.3 Comportamento Deformacional

Cargas minerais e reforços fibrosos de alto módulo normalmente aumentam o módulo elástico do compósito para pequenas deformações. Mas causam também uma diminuição drástica na deformação de ruptura, devido à restrição da movimentação da matriz, ocasionada pela presença das partículas.

A teoria para o comportamento deformacional do compósito sob carregamento mecânico é bastante complexa, sendo que os resultados esperados dependem do mecanismo exato de fratura. Entretanto, modelos simples fornecem resultados qualitativos e, freqüentemente, um conhecimento semi-quantitativo dos resultados experimentais [26]. A Equação 2.30 de Nielsen [25] é uma boa aproximação para sistemas onde existe uma boa adesão interfacial:

$$\varepsilon_c \approx \varepsilon_m (1 - \phi_f^{1/3}) \quad (2.30)$$

sendo ε a deformação na ruptura.

Na figura 2.9 a seguir, observa-se comparativamente duas as curvas teóricas de deformação relativa na ruptura, considerando-se em um caso a condição de adesão perfeita e, no outro, sem adesão.

O tamanho das partículas também influencia na deformação dos compósitos. Para baixas concentrações de carga, mantendo constante a adesão interfacial, é observado que partículas menores contribuem para uma maior alongamento até a fratura, por possuírem uma inércia menor que partículas maiores e poderem se movimentar junto com a matriz polimérica à medida que esta se deforma plasticamente [25].

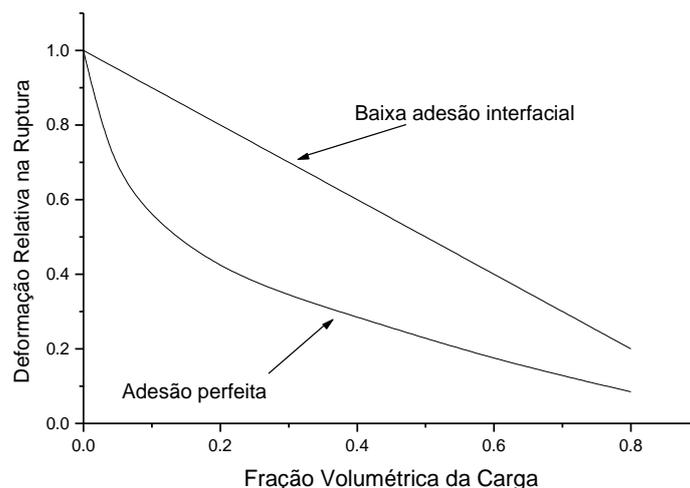


Figura 2.9 - Curvas teóricas para a deformação relativa na ruptura de polímeros carregados em função da concentração de carga, para a condição de adesão perfeita e sem adesão [25].

2.2 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são compósitos de matriz polimérica reforçados pela adição de cargas inorgânicas, as quais possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Nanocompósito é um material onde pelo menos uma dimensão de um dos componentes está numa faixa de 1-100nm [29 - 31].

Dentre todas as cargas inorgânicas com uso potencial na produção de nanocompósitos, argilas lamelares (ou com estrutura em camadas) são as mais estudadas, devido principalmente a grande quantidade e facilidade de obtenção.

Dependendo da forma como é processado e modificado, o polipropileno (PP) pode ser utilizado tanto como embalagem, fio têxtil, filme, pára-choque de automóvel, etc. A procura de melhores propriedades num mesmo polímero utilizando a estruturação através do processamento tem permitido o surgimento de dois novos tipos de materiais poliméricos nanoestruturados: os nanocompósitos e as nanoblendas. Estes materiais são chamados de nanoestruturados porque a sua estruturação ocorre em dimensões nanométricas.

A adição de uma carga nanométrica a uma matriz polimérica leva normalmente a um aumento nas propriedades mecânicas e térmicas mesmo com uma quantidade pequena desta carga. Isto é devido à área de contato maior entre o polímero e a carga nanométrica de reforço quando comparado aos compósitos tradicionais. Quanto maior a razão de aspecto da carga inorgânica, maior será a área superficial de contato com a matriz polimérica e, caso as interações interfaciais sejam positivas, maior será o reforço proporcionado, uma vez que será mais efetiva a transferência de tensões da matriz para a carga. Dessa forma, o uso de cargas com dimensões nanométricas, possuindo altíssima razão de aspecto e maior dureza numa matriz polimérica, pode levar a performances mecânicas ainda melhores. Silicatos como a montmorilonita, hectorita, e saponita têm recebido uma grande atenção recentemente como materiais reforçantes para polímeros, devido seu

alto fator de forma e características únicas de intercalação/esfoliação. Tais argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente ~ 1nm de espessura, que se propriamente esfoliada pode conduzir a partículas dispersas (aproximadamente 1 μ m de dimensões laterais) na matriz polimérica.

A Figura 2.10 mostra uma representação da estrutura dessas argilas, formadas por várias camadas empilhadas de espessura nanométrica, separadas por forças de van der Waals.

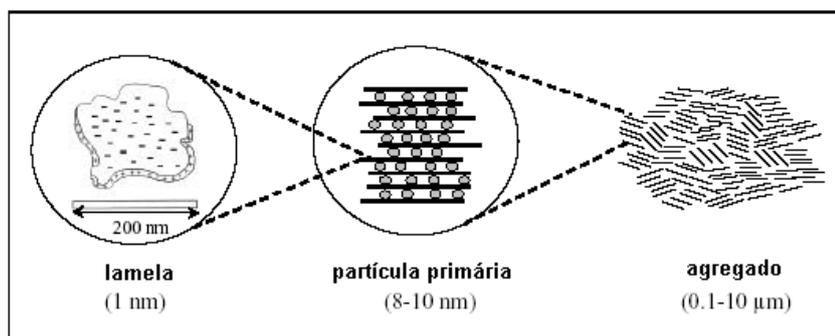


Figura 2.10 Representação da estrutura de argilas lamelares [30].

De acordo com a natureza dos componentes utilizados (argila, agente surfactante e matriz polimérica) e com o método de preparação e dispersão ou mistura, três diferentes estruturas que podem ser formadas quando uma argila lamelar é associada a um polímero, como ilustrado na Figura 2.11. Quando o polímero não é capaz de se intercalar entre as lamelas de argila, a estrutura obtida será semelhante à de um compósito convencional (Figura 2.11a) e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades do material [32]. A segunda estrutura possível resulta quando uma única ou poucas cadeias poliméricas se intercalam entre as lamelas da argila aumentando a separação interlamelar das mesmas, porém sem destruir o empilhamento natural da argila mantido por ligações van der Waals fracas. Esse sistema, com estrutura em camadas intercaladas de polímero e argila, é conhecido como nanocompósito intercalado (Figura 2.11b). A terceira estrutura ocorre quando a quantidade de cadeias intercaladas nas galerias é suficiente para aumentar a distância interlamelar a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. As lamelas são completamente e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua

e sistema não apresenta mais nenhum ordenamento, sendo então chamado de nanocompósito esfoliado ou delaminado (Figura 2.11c).

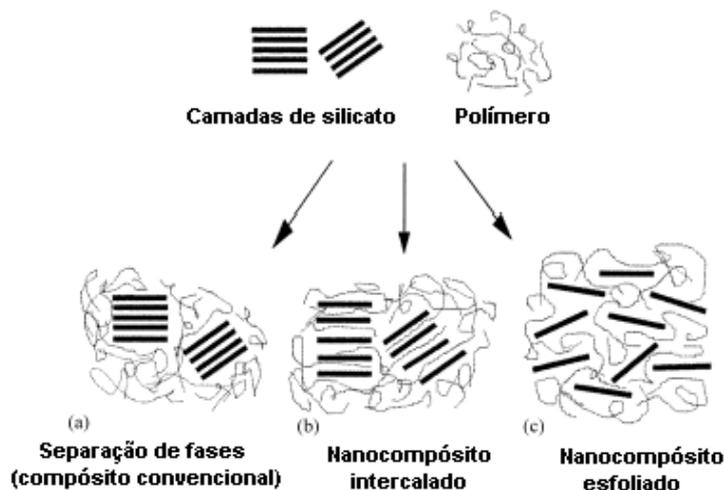


Figura 2.11 - Possíveis estruturas de serem obtidas após a produção dos (nano) compósitos [32].

O comportamento mecânico de compósitos polímero-argila lamelar está diretamente relacionado à sua microestrutura, sendo, dessa forma, controlado por vários parâmetros, como as propriedades intrínsecas da matriz, propriedades e distribuição da carga, ligações interfaciais e pelos métodos de síntese ou processamento. A interface afeta a efetividade da transferência de tensões da matriz polimérica para a carga. Assim, a modificação superficial das nanocargas é necessária para promover sua dispersão e aumentar a adesão interfacial entre a matriz e a carga [33].

O tratamento superficial das camadas da argila com surfactantes orgânicos modifica o caráter hidrofílico do material, tornando-a mais organofílica, o que gera uma maior interação com materiais poliméricos. O uso de compatibilizantes se faz necessário quando a interação gerada pelo tratamento orgânico da argila ainda não é suficiente para que o processo de intercalação das cadeias poliméricas ocorra, o que é geralmente observado em nanocompósitos baseados em polímeros apolares.

O reforço promovido pela argila está sedimentado na eficiência da compatibilização e na mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato

com as lamelas da argila. A melhora em resistência à tração, compressão e o aumento do módulo elástico têm sido relacionados com a dispersão, o grau de delaminação e o fator de forma da argila, a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero-argila. Para o caso de sistemas híbridos, como no nosso sistema onde coexistem FV's e MMT em uma matriz de PP, pode-se dizer que a resistência mecânica destes compósitos será ditada principalmente pelo desempenho das FV's. Isto porque pequenas concentrações da FV já contribuem para a iniciação de trincas, em relação à matriz pura ou mesmo ao nanocompósito, não oferecendo significativa resistência à propagação destas.

Já a permeabilidade dos nanocompósitos esfoliados, considerando-se uma interface perfeita, sofre reduções substanciais em relação à matriz pura, devido principalmente a dois fatores: o elevada razão de aspecto das camadas da argila, que aumentam a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material, e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas da argila.

Além disso, os nanocompósitos possuem uma maior estabilidade térmica, menores coeficientes de expansão térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros podendo apresentar também caráter auto-extinguível [8].

2.2.1 A Carga Mineral: Montmorilonita Organofilizada (O-MMT)

Os minerais constituintes essenciais das argilas são denominados de argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais constituírem as argilas, geralmente, outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podem constituir minerais não-cristalinos ou amorfos [34].

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camada (lamelar). A grande maioria se enquadra no segundo caso e são,

por este motivo, chamados de filossilicatos. Cada camada é composta por uma ou mais lamelas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio (ou outro metal).

A quantidade de lamelas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camada 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma lamela tetraedral ligada a uma lamela octaedral) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas lamelas tetraedrais envolvendo uma lamela octaedral). Assim, a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo a que pertence o argilomineral [35].

De acordo com Santos 34, os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscóita, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas lamelas de silicato tetraédricas, com uma lamela central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às lamelas, como ilustrado na figura 2.12.

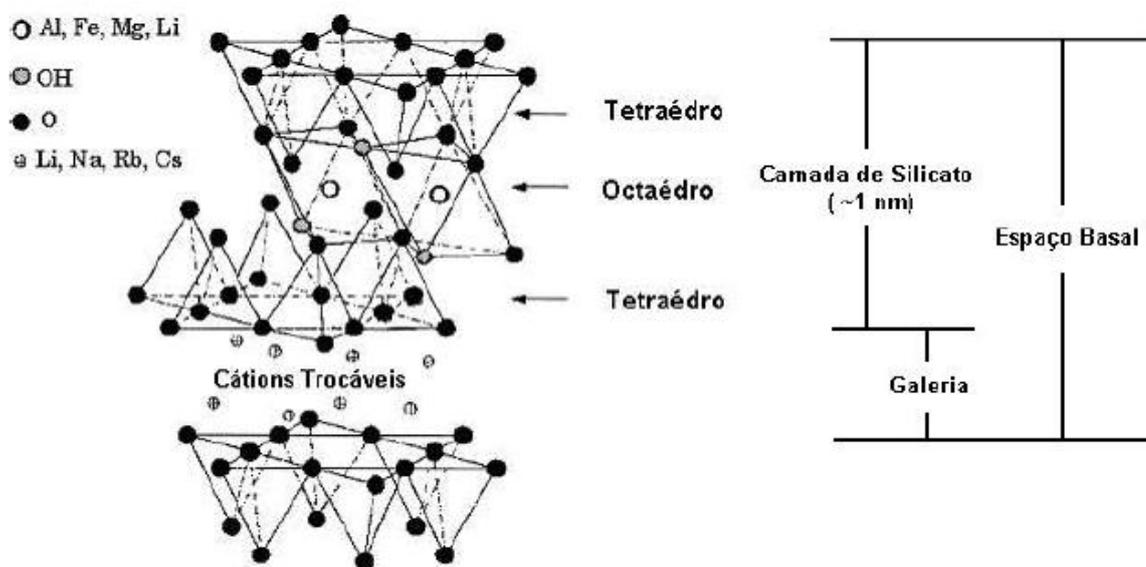


Figura 2.12 - Estrutura dos filossilicatos 2:1 [32].

Em geral, a superfície da argila é modificada com compostos orgânicos para torná-la mais compatível com a matriz polimérica. Quando os cátions hidratados são trocados por cátions orgânicos, como íons alquil-amônio volumosos, aumenta-se a distância entre as camadas. A capacidade de troca

de cátions (CTC), expressa em meq/100g de argila, é usada para caracterizar o grau de substituição isomórfica [32, 33].

A montmorilonita sódica (Na-MMT) é hidrofílica e expande seus espaços entre camadas rapidamente quando imersa em água. A superfície da argila pode ser convertida de hidrofílica para organofílica através da troca de íons Na^+ com íons alquil-amônio, incluindo íons alquil-amônio primários, secundários, terciários e quaternários sob condições apropriadas. O espaço gerado entre as camadas de silicato depende do comprimento das cadeias alquila e da razão da área transversal pela área disponível por cátion; quanto mais volumosa for a molécula, maior será o espaçamento gerado. A conversão de argila inorgânica hidrofílica para organoargila hidrofóbica também aumenta com o tipo de surfactante possuindo duas caudas alquila longas pode levar a formação de nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas que àqueles onde a argila utilizada foi modificada com surfactante que possui apenas uma cauda alquila longa, devido a uma maior dispersão da fase inorgânica. Tendência oposta é observada em nanocompósitos baseados em poliamidas [36].

2.2.2 Métodos de Obtenção de Nanocompósitos Poliméricos

Para matrizes termoplásticas, nanocompósitos polímero–argila podem ser preparados por três métodos principais [32, 33]:

- ✓ **Polimerização *In Situ***: a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero líquido adequado (ou uma solução do monômero), e este é inserido nas galerias da argila, seguido pelo processo de polimerização. A força motriz para a intercalação, nesse caso, está relacionada com a polaridade do monômero, com o tratamento superficial da argila organofílica e com a temperatura. O silicato em camada é “inchado” com o monômero líquido de forma que a formação do polímero pode ocorrer entre as camadas intercaladas, como pode ser observado na Figura

2.13. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, por difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através de troca catiônica.

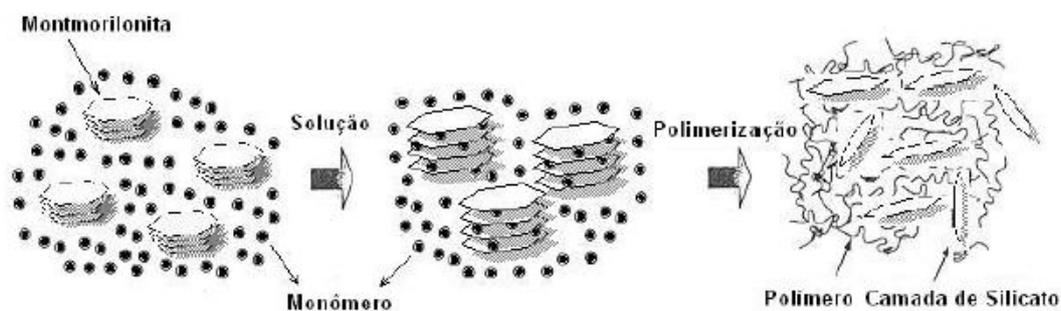


Figura 2.13 - Formação do nanocompósito por polimerização *in situ* [30].

- ✓ **Intercalação do Polímero por Solução:** a argila modificada organicamente e o polímero são dispersos em um solvente orgânico polar. Os silicatos em camadas podem ser facilmente dispersos em solvente adequado. Uma vez que o polímero é dissolvido no solvente, este adsorve as camadas do silicato expandidas. Quando o solvente é evaporado, as camadas se reagrupam, formando uma estrutura intercalada, como pode ser observado na Figura 2.14. A seleção de um solvente adequado é um critério primário para se obter o nível desejado de esfoliação da argila organofílica [31].

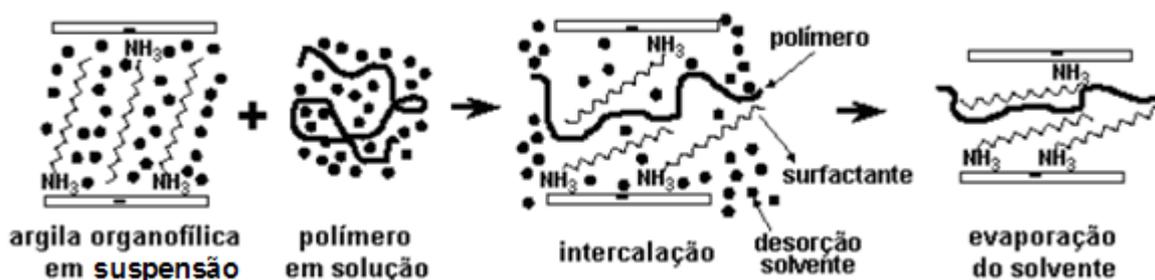


Figura 2.14 - Intercalação do polímero em solução [31].

Esse método mostra-se ser uma técnica viável na obtenção de nanocompósitos a partir de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade, mas paralelamente apresenta a desvantagem de utilizar quantidades elevadas de

solvente. Sendo assim, não é uma forma efetiva de se preparar nanocompósitos comercialmente, já que os solventes são de alto custo e podem ser tóxicos. Além disso, nem sempre existe um solvente compatível tanto com o polímero quanto com a argila [31].

- ✓ **Intercalação no Estado Fundido:** apresenta grandes vantagens com relação às demais técnicas, devido ao baixo custo, alta produtividade, ausência de solventes e compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos. Neste método a argila organofílica é diretamente dispersa no polímero fundido. Devido à elevada queda de entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas, a força motriz desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila durante o processamento. O nível de tensões (τ) que o polímero fundido exerce sobre a argila, durante a mistura, vai depender da sua massa molar. Altos níveis de tensão de cisalhamento auxiliam na destruição dos aglomerados de argila, ajudando também no processo de esfoliação. Dessa forma, inicialmente, ocorreria a quebra das partículas maiores, formando pilhas (tactóides) que se dispersariam pela matriz, como pode ser observado na Figura 2.15.a. Após, a transferência de tensões do polímero para esses tactóides levariam a um maior cisalhamento, quebrando esses tactóides em pilhas menores (Figura 2.15.b). Finalmente, as camadas individuais seriam separadas por uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas galerias; esta etapa depende fundamentalmente do tempo e da afinidade química entre o polímero e argila (Figura 2.15.c) [37].

Para polímeros apolares, a intercalação direta com as lamelas da argila é difícil, sendo necessário o uso de compatibilizantes para que ocorra a intercalação.

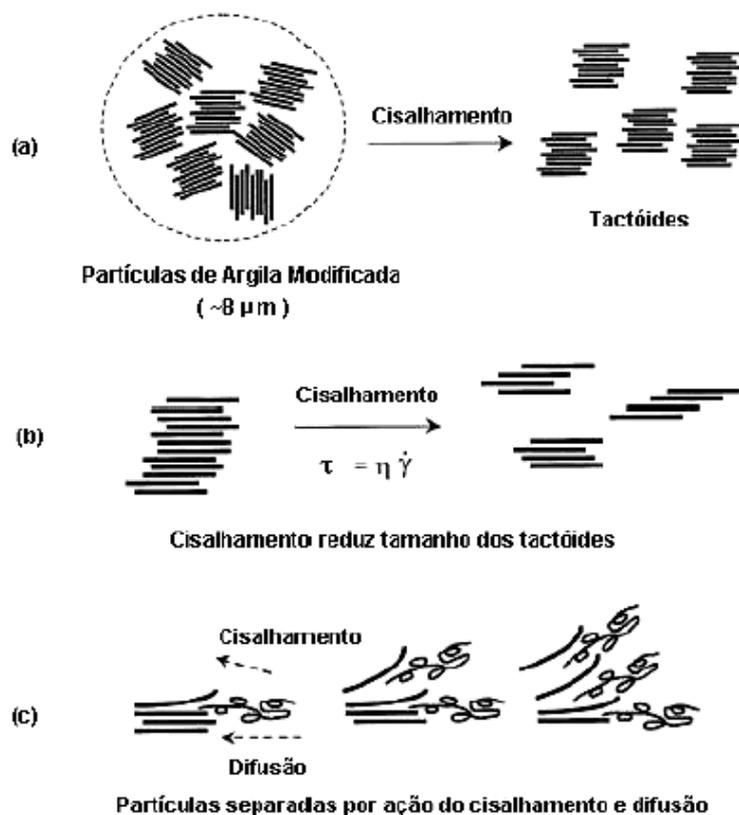


Figura 2.15 - Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido [37].

É importante ressaltar que tanto o tratamento superficial como a adição do compatibilizante são duas etapas distintas e independentes, porém complementares, que são adotadas para solucionar o problema da baixa interação entre poliolefinas e argila. Essas incompatibilidades são de natureza termodinâmica e física. O empilhamento das camadas na montmorilonita é tão estável que o estado deformado necessário para a formação do nanocompósito é muito difícil de ser alcançado. Além disso, as poliolefinas são apolares, possuindo pouca afinidade com as lamelas de argila, mesmo quando tratadas organicamente.

Os nanocompósitos a serem utilizados neste trabalho foram obtidos através de intercalação no estado fundido, devido às vantagens descritas anteriormente. Tal etapa foi realizada com o uso de uma extrusora de rosca dupla corrotacional.

2.2.3 Propriedades dos Nanocompósitos

2.2.3.1 Comportamento Mecânico

A produção de nanocompósitos poliméricos tem atraído grande interesse na comunidade científica e também de indústrias, pela possibilidade de se obter aumentos significativos nas propriedades mecânicas, através da adição de pequenos teores de carga.

Conforme já mencionou-se anteriormente, as teorias utilizadas para se explicar o comportamento micromecânico de compósitos tradicionais mostram uma grande dependência das propriedades mecânicas com as características intrínsecas da matriz e da carga, da fração volumétrica dos constituintes, forma e dispersão da carga e da interface entre os dois materiais. Entretanto, uma observação importante reside no fato de que compósitos com inclusões em nanoescala, independentemente do seu formato (esferoidal, lamelar ou fibroso), geralmente apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas com as dos compósitos tradicionais (microcompósitos) com inclusões de tamanho maior. Apesar das razões específicas para este comportamento mecânico distinto entre nanocompósitos e microcompósitos ainda não serem bem entendidos, várias teorias tem sido apresentadas para explicar o comportamento mecânico associado à morfologia verificada do material na presença do reforço nanométrico. Porém, também é importante salientar que estas teorias foram desenvolvidas para explicar resultados específicos alcançados em determinados nanocompósitos e, portanto, não são necessariamente válidos para uma ampla variedade de sistemas nanocompósitos poliméricos.

De modo geral, as propriedades dos nanocompósitos são altamente dependentes de suas microestruturas. Zhang e colaboradores ³⁸ estudaram nanocompósitos de PP com argilas lamelares e observaram que o aumento na rigidez e nas propriedades térmicas. Os autores mostraram que a presença de uma boa dispersão da argila na matriz polimérica foi refletida em uma melhoria

no comportamento mecânico do nanocompósito, mesmo com a presença de uma estrutura esfoliada/intercalada. Isto pode ser parcialmente explicado em função da maior área de interação interfacial polímero-reforço conforme reduz o tamanho das partículas de reforço, em relação a microcompósitos.

Jordan et al. [39] avaliaram diversos trabalhos publicados onde o foco principal era o comportamento mecânico de nanocompósitos e mostraram a existência de algumas tendências, baseadas na natureza da matriz polimérica (semicristalina ou amorfa) e nas interações entre a matriz e a carga nanométrica. Em todos os casos, observou-se que o módulo elástico aumenta com a presença de uma maior fração volumétrica da carga. Em alguns sistemas, há uma fração volumétrica crítica na qual se verifica aglomeração da carga, e conseqüentemente, queda no valor do módulo. Há também uma tendência no aumento do módulo com a diminuição do tamanho das partículas de carga. Para polímeros altamente cristalizáveis, o aumento no módulo com a diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa é mais pronunciado em sistemas com baixa interação entre a carga e a matriz. Porém, de maneira geral, o módulo elástico não é muito afetado pela natureza da matriz ou pelas interações entre ela e a fase dispersa. Com relação às tensões de escoamento e na ruptura, notou-se uma maior dependência com a morfologia; verifica-se um aumento desses parâmetros (comparados aos valores observados na matriz polimérica pura) quando o sistema apresenta boa interação entre a carga e a matriz polimérica.

2.2.3.2 Permeabilidade

A permeação é o processo pelo qual moléculas de um penetrante atravessam uma amostra de um dado material. O transporte de um penetrante através de uma membrana homogênea, sem a presença de defeitos como trincas ou poros no polímero, ocorre normalmente pelos processos de solubilização do gás nas camadas superficiais, difusão para o interior do material pela presença de um gradiente de concentração e posterior migração

para a superfície oposta. Portanto, a permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos envolve processos distintos, ou seja, a sorção, a difusão e a desorção do penetrante. As propriedades de transporte de um gás, vapor ou líquido em um material polimérico são governadas por vários fatores, alguns dependentes das propriedades das espécies permeantes e das propriedades dos polímeros e outros dependentes do grau de interação entre o polímero e o gás e das condições ambientais [40 - 42]. Entre os fatores que influenciam nas propriedades de transporte, destacam-se:

- ✓ Natureza química do polímero e do penetrante: a permeabilidade de moléculas de gás é uma função direta da difusão e da solubilidade, que são fatores influenciados pela natureza química do polímero e do penetrante. Atrações intermoleculares, mobilidade das cadeias e o tamanho do penetrante afetam a difusividade. A condensabilidade do gás, interações gás-polímero e o volume livre na matriz afetam o coeficiente de solubilidade. Para a maioria dos polímeros vítreos, mudanças na difusividade podem resultar em mudanças na permeabilidade. Polímeros com propriedades de barreira tipicamente apresentam em sua estrutura grupos polares que possibilitam fortes interações entre as cadeias, restringindo seus movimentos e, com isso, dificultando a difusão através da matriz polimérica [40, 41].
- ✓ Morfologia do polímero: altos graus de cristalinidade e orientação reduzem a difusividade do penetrante no polímero, melhorando significativamente as propriedades de barreira do material. Os coeficientes de permeabilidade, difusão e solubilidade, em geral, apresentam decréscimo acentuado com o aumento da cristalinidade. A região cristalina é considerada impermeável ao penetrante, em relação à fase amorfa. Dessa forma, em polímeros semicristalinos, a fase cristalina leva a uma redução no volume da fase amorfa e a um aumento na tortuosidade do caminho de difusão do penetrante. O empacotamento mais denso de cadeias nos polímeros semicristalinos reduz a fração de volume livre, reduzindo as propriedades de sorção/difusão do penetrante através do polímero [40, 41].

A permeabilidade de penetrantes através de membranas poliméricas é caracterizada pelo coeficiente de permeabilidade (P), geralmente definido por um fluxo (N) normalizado pela diferença de pressão parcial e pela espessura da membrana [41 - 43].

$$P = \frac{N}{\left[\frac{(p_2 - p_1)}{l} \right]} \quad (2.31)$$

onde p_1 e p_2 são as pressões parciais do penetrante nas regiões anterior e posterior a uma membrana, respectivamente, e l é a espessura.

Matematicamente, o coeficiente de permeabilidade (P) de um gás através de um polímero pode ser descrito em função de dois parâmetros, os coeficientes de solubilidade (S) e de difusão (D) [41 - 43]:

$$P = D \times S \quad (2.32)$$

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

A permeabilidade nos nanocompósitos pode sofrer reduções substanciais em relação ao polímero puro devido principalmente a dois fatores: ao elevado fator de forma (superfície interfacial) das camadas da argila (aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material) e a restrição imposta à mobilidade das cadeias pelas lamelas de argila (as camadas de argila afetam diretamente a difusão dos permeantes na matriz polimérica) [41].

O efeito da tortuosidade na permeabilidade de compósitos, desenvolvido por Nielsen 44 vem sendo aplicado para nanocompósitos, sendo expresso por:

$$P_r = \frac{P_{NC}}{P_p} = \frac{1 - \phi_{NC}}{\tau} \quad (2.33)$$

onde P_r , P_{NC} e P_P são as permeabilidades relativas, do nanocompósito e do polímero puro, respectivamente, ϕ_{NC} é a fração volumétrica de carga e τ é o fator de tortuosidade, dado por:

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_{NC} \quad (2.34)$$

onde d e d' são a distância a ser percorrida pelo penetrante sem e com a presença da carga, respectivamente, L é o comprimento e W a espessura das camadas de argila. Portanto, cargas com elevado fator de forma (L/W) representam um elevado fator de tortuosidade e, conseqüentemente, a permeabilidade do nanocompósito deverá ser menor que a do polímero puro. A Figura 2.16 ilustra o modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito.

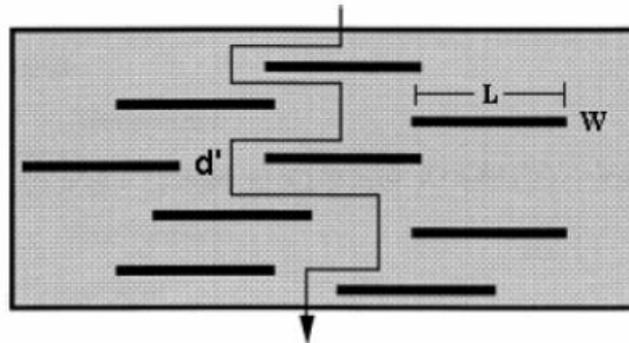


Figura 2.16 - Modelo do caminho difusional de um penetrante através do nanocompósito [41].

O modelo proposto por Nielsen apresenta algumas limitações, já que foi formulado assumindo-se que as camadas de argila se encontram perfeitamente orientadas, apresentam o mesmo tamanho, a difusividade da matriz não muda pela presença da argila e que não ocorre transporte preferencial nas interfaces polímero/argila. Outros modelos foram propostos a fim de complementar o modelo de Nielsen [44] e adequá-lo melhor à interpretação de nanocompósitos. Bharadwaj [45] propõe um modelo com uma nova interpretação ao modelo do caminho difusional, incluindo os efeitos do tamanho das camadas de argila, concentração, orientação e grau de esfoliação da argila.

2.3 Aspectos Gerais sobre Envelhecimento Higrotérmico

2.3.1 Definição e Características

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos podem mudar consideravelmente de acordo com variações nas condições ambientais as quais se encontram expostos durante sua utilização. Variações na temperatura e na umidade são mudanças ambientais nas quais estes materiais estão freqüentemente sujeitos quando em serviço. Envelhecimento higrotérmico é o processo de deterioração da integridade química e física de materiais compósitos, provocando principalmente queda no desempenho mecânico pelo efeito combinado da ação de calor e umidade [46, 47].

A previsão do desempenho de compósitos poliméricos após a exposição a altas temperaturas e ambientes com elevada umidade é de interesse para que se possa utilizar todo o potencial destes materiais. Dessa forma, tem-se procurado entender o efeito do envelhecimento higrotérmico no desempenho térmico e mecânico de compósitos poliméricos. Ao penetrar no sistema, a água pode provocar a falha de ligações secundárias que asseguram a integridade da interface fibra/matriz sobre a qual, muitas propriedades do compósito dependem.

O envelhecimento acelerado normalmente é realizado para esclarecer a performance a longo prazo do material sem que seja necessário realizar-se um teste de longa duração. A temperatura é a chave que leva ao envelhecimento acelerado no processo de difusão de água e degradação termo-hidrolítica. O teste acelerado é justificável se o parâmetro de aceleração não causa uma mudança no mecanismo de envelhecimento [47].

Para entender os efeitos negativos da água nas propriedades mecânicas do compósito, é necessário estudar seu efeito nos constituintes deste compósito, a matriz, a fibra, e a região de interface fibra/matriz [46].

É possível encontrar na literatura os fundamentos teóricos envolvidos no processo de envelhecimento higrotérmico em compósitos poliméricos [5, 47]. Entretanto, ressalta-se que esses fundamentos teóricos relatam situações com

compósitos poliméricos baseados em matrizes termorrígidas, as quais apresentam maiores resistências em ambientes corrosivos.

Sabe-se que água penetra tanto na matriz polimérica como na região de interface fibra–matriz por uma variedade de rotas, onde as mais comuns são por difusão através da matriz, por penetração através dos defeitos superficiais nos compósitos e por condução ao longo de fibras expostas na superfície do compósito. Além disso, tem-se que as mudanças que ocorrem nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos devido ao envelhecimento higrotérmico podem ser reversíveis, irreversíveis, ou mesmo uma combinação dos dois, dependendo do tempo de exposição e da temperatura. Pode-se dizer que acima de um limiar definido para uma determinada temperatura e um determinado tempo de envelhecimento higrotérmico, outros mecanismos além de simples difusão podem ocorrer dentro do material, tais como (i) hidrólise de cadeias macromoleculares, o que leva à formação e migração de cadeias de baixa massa molar; (ii) hidrofilição, que tende a aumentar a captação de água através do desenvolvimento de inchamento local e/ou global e plastificação (ou amolecimento) da matriz, e (iii) desacoplamento interfacial, o que induz a uma degradação dos compósitos [48].

Para cada um desses mecanismos descritos, pode-se analisar seus efeitos em um compósito polimérico individualmente na matriz, fibra e interface.

2.3.1.1 Envelhecimento Higrotérmico na Matriz

Os efeitos de alta temperatura e umidade podem afetar a matriz polimérica em um compósito, tanto fisicamente como quimicamente. Mudanças físicas causadas pela plastificação e inchamento da matriz geralmente são mudanças reversíveis pela retirada da umidade absorvida pelo material [5]. A plastificação da matriz está relacionado ao seu aumento de volume livre e às reduções de suas propriedades mecânicas e temperatura de transição vítrea (T_g). Já as mudanças químicas causadas pela hidrólise de cadeias macromoleculares são mudanças que alteram permanentemente as

propriedades dos compósitos, ou seja, são irreversíveis. Estas mudanças químicas resultam das interações entre moléculas de água e constituintes da matriz [48].

Moléculas de água podem hidrolisar algumas ligações poliméricas ocasionando a formação e migração de moléculas de baixa massa molar, solúveis em água, e que podem reagir com macromoléculas poliméricas podendo causar degradação. Uma vez que compósitos poliméricos podem ser feitos por uma variedade de fibras e matrizes, o grau de interação química do compósito com a umidade depende da composição química e física dos seus constituintes. No caso do polipropileno, por ser um polímero de estrutura química apolar, não apresenta afinidade com moléculas de água, não ocorrendo assim plastificação e/ou hidrólise. Mesmo com o uso do compatibilizante interfacial PP-g-MAH utilizado para contribuir na interação interfacial polímero-reforço, apesar da natureza polar dos grupos MAH presentes em sua estrutura, o compatibilizante encontra-se em frações volumétricas baixas no compósito para influenciar na plastificação da matriz. Não foram encontrados estudos relatando o processo de hidrólise dos materiais PP/PP-g-MAH.

2.3.1.2 Envelhecimento Higrotérmico nas Fibras de Vidro

Fibras de vidro são materiais propensos a ataques de umidade e de soluções aquosas. A presença de água, soluções ácidas, alcalinas e salinas, degrada as fibras de vidro, sendo que a mais severa degradação ocorre na presença de soluções alcalinas [48]. Caso ocorra desacoplamento interfacial fibra-polímero nos compósitos em estudo, a água penetrará rapidamente por efeito de capilaridade, entrando em contato com a fibra de vidro.

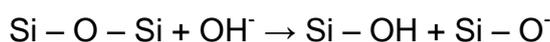
A interação da superfície da fibra de vidro com a água pode ser explicada por quatro reações químicas. A primeira e mais importante reação é a difusão de íons alcalino para fora da estrutura da fibra, na qual é completamente dependente da temperatura [48].



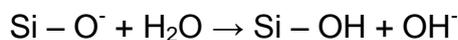
Como pode ser visto na equação acima, a ligação oxigênio-sódio próxima da interface é quebrada, e o átomo de oxigênio remanescente captura um íon hidrogênio H^+ . Isso causa tensões adicionais na superfície da fibra de vidro porque íons H^+ têm esfera de hidratação maior que os íons Na^+ . Trincas são formadas devido a estas tensões adicionais, especialmente sobre o efeito de forças de tração. Estas trincas podem aumentar e propagar para o interior da fibra, resultando em falha. Comportamento similar ao que ocorre com o íon Na^+ também pode ser observado pela reação de troca iônica envolvendo a substituição dos íons K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} por próton [48]. Fibras de vidro, que têm mais destes íons em sua constituição química, são mais suscetíveis à degradação.

O hidróxido de silício (SiOH), um dos subprodutos da reação, forma a interfase entre o vidro e a água. Esta camada de gel é menos denso do que a estrutura original do vidro e transporta água e íons alcalinos mais facilmente, acelerando assim o processo de degradação [48].

O outro subproduto da reação, o íon hidroxila (OH^-), merece uma atenção especial, uma vez que provoca o segundo passo mais importante para o processo de dissolução, o processo no qual o íon hidroxila rompe a ligação entre os átomos de silício e oxigênio no Si-O-Si , como mostrado a seguir.



Um dos subprodutos desta reação, $\text{Si} - \text{O}^-$, pode dissociar outra molécula de água através da mistura na solução conforme será mostrado na reação abaixo [48].



Como pode ser observado nestas reações acima, um excesso de íons hidroxila se forma na dissolução da fibra, aumento assim o pH da solução. Estes íons atacam a superfície da fibra, resultando em significativa redução da resistência, podendo resultar em fratura prematura das fibras.

O processo de degradação das fibras de vidro é um processo dependente da temperatura, de maneira que os efeitos deletérios são maiores com o aumento da temperatura. Isso pode ser explicado pelo fato de que a

taxa de penetração da solução para o interior dos compósitos é acelerada pelo aumento da temperatura, devido a grande parte dos processos de difusão serem de natureza Fickiana [48]. É importante ressaltar que para o caso deste projeto, como a matriz de PP que envolve as fibras de vidro (FV's) é de natureza apolar, a degradação das FV's só ocorrerá caso não haja uma boa adesão interfacial, de forma que a água penetre pela região de desacoplamento da interface, ricamente composta de grupamentos MAH polares.

2.3.1.3 Envelhecimento Higrotérmico na Interface

A exposição de compósitos poliméricos em ambientes secos e com temperatura moderada, não tem necessariamente um efeito negativo sobre as interações interfaciais entre fibra e matriz. No entanto, a exposição destes compósitos a ambientes úmidos ou aquosos pode acarretar na redução da resistência de adesão interfacial, provocando até em alguns casos desacoplamento interfacial, o que por sua vez induz a degradação do compósito [48]. Em compósitos poliméricos, pode-se dizer que a interface exerce um papel crítico no desempenho mecânico destes, uma vez que é ela a responsável pela transferência de tensões da matriz para o reforço, e a sua deterioração leva mais rapidamente à falha.

É muito complicado obter um modelo físico para a região interfacial, isso devido principalmente ao "sizing" aplicado sobre a superfície das fibras. Assim, a maior parte das pesquisas realizadas tem-se concentrado no agente de acoplamento presente nos "sizing", uma vez que as ligações químicas formadas entre os agentes de acoplamento e as fibras mostram serem ligações susceptíveis a degradação e que influenciam de forma significativa as propriedades da interface [48].

Já é bastante conhecido que a utilização de agente de acoplamento silano na superfície da fibra aumenta a adesão interfacial fibra-matriz e conseqüentemente a resistência mecânica em compósitos poliméricos, a partir

de formação de fortes ligações químicas do agente de acoplagem com a superfície da fibra e com a matriz polimérica. Entretanto estas ligações formadas são ligações altamente suscetíveis à hidrólise em grupos silanóis (SiOH), o que traz como consequência o desacoplamento interfacial, [47, 48] Em compósitos reforçados com fibras, foi observado que o desacoplamento interfacial é um dos principais fatores responsáveis pelo aumento da penetração de água para interior destes compósitos [48].

Estudos recentes têm sido realizados na tentativa de desenvolver modelos quantitativos para a degradação das propriedades mecânicas em compósitos poliméricos como resultado da sua exposição a diversos ambientes, em especial sob condições higrotérmicas, combinando moderadamente elevadas temperaturas e diferentes umidades. Muitos desses modelos são baseados no modelo de difusão de Fick [46, 50, 51]. No entanto, tem-se que em muitos casos a absorção de umidade em compósitos poliméricos não segue o previsto pelo modelo de difusão de Fick, uma vez que deixa de ocorrer em nível molecular pois na ausência de perfeita adesão interfacial fibra-polímero, ocorre rápida entrada do penetrante por capilaridade. Observa-se assim que a cinética de degradação é altamente dependente do material específico sob investigação e também da natureza do ambiente de corrosão. Por conseguinte, a aplicabilidade desses modelos mecânicos é, em geral, limitada a determinadas combinações de materiais e ambiente.

2.3.2 Absorção de Umidade em Compósitos Poliméricos

Compósitos poliméricos expostos à umidade passam por uma variedade de mudanças físico-químicas. Durante o processo de envelhecimentos higrotérmico, a plastificação e a hidrólise são as duas causas principais da degradação de matrizes e compósitos poliméricos. É importante entender a cinética dos processos transporte e difusão de umidade em compósitos poliméricos. Moléculas de água são absorvidas na superfície do polímero e difundem para o interior devido à força do gradiente de concentração. Difusão é

o processo no qual a matéria é transportada de uma região a outra como resultado da movimentação molecular randômica. Comportamentos de difusão clássicos em matrizes poliméricas podem ser classificados da seguinte maneira [5]:

- I) Caso I ou Difusão Fickiana: a taxa de difusão é muito menor que a mobilidade de segmentos da cadeia polimérica.
- II) Caso II: a taxa de difusão é muito maior que a mobilidade de segmentos de cadeia e é fortemente dependente da cinética de inchamento/absorção.
- III) Difusão Anômala ou Não-Fickiana: taxa de difusão e a mobilidade de segmentos de cadeia são comparáveis. Este comportamento anômalo pode ser considerado intermediário entre os casos I e II.

2.3.2.1 Difusão com Base na Lei de Fick

A cinética de sorção de água nos materiais compósitos pode ser descrita pela lei de Fick, podendo, no entanto existir materiais poliméricos que apresentem cinética de sorção de água mais complexa, onde outro modelo pode ser mais eficiente. A lei de Fick (ou Segunda lei de Fick) pode ser usada para expressar a quantidade de água absorvida. O transporte da fase penetrante é descrito pela equação (2.35), considerando que a absorção se dá até o nível de saturação [5].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.35)$$

Onde M_t é a quantidade de fluido que difundiu em um tempo t ; M_∞ é o valor da absorção do fluido no início da saturação; l a espessura da amostra e D o coeficiente de difusão.

A difusão de água em polímeros e materiais compósitos é um processo que sofre influência da temperatura e pode ser associada à lei de Arrhenius, de acordo com a equação (2.36) a seguir:

$$D(T) = D_0 \exp(-E_A / RT) \quad (2.36)$$

Onde D é o coeficiente de difusão (cm^2/s); E_A a energia de ativação para a difusão (kJ/mol); R a constante dos gases ideais (J/mol K); D_0 uma função constante do material associada ao tipo de líquido usado no envelhecimento; T a temperatura absoluta (K).

A Figura 2.17 mostra um gráfico característico da curva de absorção que segue o modelo de difusão de Fick.

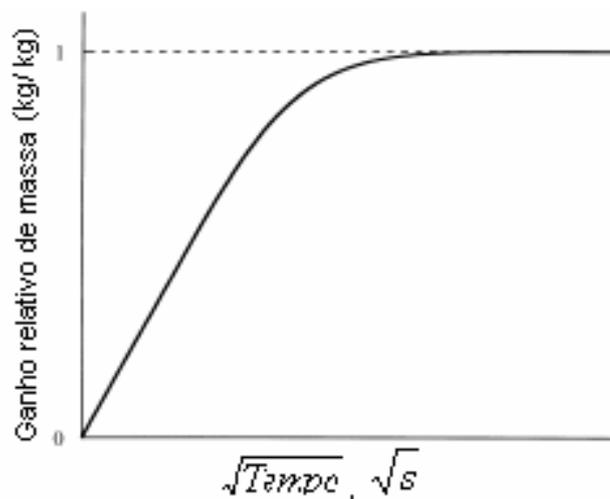


Figura 2.17 - Gráfico típico da sorção Fickiana [5].

A curva apresenta as seguintes características: inicialmente o gráfico apresenta uma região linear, gradativamente crescente. Com o aumento do tempo a curva alcança, suavemente, o nível de saturação M_∞ , que se mantém constante no decorrer do tempo.

2.3.2.2 Difusão Anômala

Inúmeros modelos foram propostos para descrever a distribuição anômala em compósitos poliméricos, mas ainda há falta de uma teoria geral para este tipo de difusão.

A absorção de umidade em materiais poliméricos é classificada como não Fickiana (anômala) quando gráficos anômalos são obtidos sob condições experimentais semelhantes às condições descritas para a absorção Fickiana, ou seja, gráficos nos quais o nível de saturação pode mudar com o tempo [5].

O Modelo de Difusão de Langmuir, que normalmente é usado para descrever o comportamento não-Fickiano, é um modelo de difusão em modo duplo no qual assume-se que as moléculas do penetrante são divididas em duas populações, a primeira é dissolvida na matriz polimérica e apta a difundir, e é representada pela Lei de Henry. A outra é adsorvida em volumes livres da matriz polimérica e é representada por uma isoterma do tipo Langmuir, como consequência do estado vítreo do polímero, onde os volumes livres existentes servem como locais para sorção.

3 ESTADO DA ARTE

Os bancos de dados utilizados na pesquisa bibliográfica sobre o “estado da arte” em envelhecimento higrotérmico e compósitos poliméricos, bem como nanocompósitos, foram: Science Direct (www.sciencedirect.com), Periódicos CAPES (www.periodicos.capes.gov.br), Chemical Abstracts (www.cas.org) e Engineering Village (www.engineeringvillage.com)

3.1 Envelhecimento Higrotérmico em Compósitos

Quando em serviço, falhas em compósitos termoplásticos reforçados com fibras de vidro são normalmente atribuídas ao envelhecimento dos materiais no seu ambiente particular, causado através de uma combinação dos efeitos de calor, luz, água e tensões mecânicas sobre o material. Vários estudos têm demonstrado a influência do efeito combinado de absorção de água (umidade) e da temperatura durante ensaios de envelhecimento higrotérmico, nas propriedades físicas e mecânicas de materiais compósitos [49].

Em compósitos de PP/PP-g-MAH/FV, apesar da natureza apolar da matriz, a integridade da interface fibra-polímero poderá ser comprometida pela introdução de polaridade através do compatibilizante que possui grupamentos MAH polares. O ataque à interface fibra-polímero pode levar ao desacoplamento interfacial e, conseqüentemente, à rápida deterioração das propriedades mecânicas do compósito na presença de umidade.

Em nosso grupo de pesquisa, M. C. A. Cruz e colaboradores [3] estudaram as influências da concentração do compatibilizante de PP-g-MAH, na integridade da interface fibra-polímero em compósitos de PP/PP-g-MAH/FV sujeitos a ensaio de envelhecimento higrotérmico. Foram realizados ensaios de resistência à tração (RT) e ao impacto (RI).

Com o aumento no teor do compatibilizante aumentou-se a RT dos compósitos até uma concentração mínima crítica de compatibilizante, acima da

qual esta propriedade tende a se nivelar. Acima da concentração ótima do compatibilizante, a curva para os dois compósitos nivelam em valores praticamente iguais.

Isolando-se as influências dos efeitos de cristalização e degradação térmica da matriz nas propriedades do compósito, através da propriedade relativa de RT do compósito em relação à da matriz, observou-se que o envelhecimento higrotérmico contribuiu para a deterioração nas propriedades de RT do compósito. Esta deterioração, aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento. Para tempos de envelhecimento longos, a mínima deterioração na resistência à tração relativa ocorreu na concentração ótima do compatibilizante, acima da qual existe uma leve redução na resistência à tração que possivelmente se deve a formação de uma interfase espessa do copolímero de PP-g-siloxano essencialmente polar, propenso à degradação hidrolítica e contribuindo assim para degradação das propriedades mecânicas em longos períodos de envelhecimento. Em concentrações inferiores à ótima, foi observada uma queda mais acentuada na resistência, a qual pode ser atribuída à deterioração da interfase fibra-polímero pela ação de água difundida por capilaridade. Comportamentos semelhantes foram verificados para os resultados de resistência ao impacto (RI) para os compósitos não envelhecidos e envelhecidos.

A. Bergeret e colaboradores [49] estudaram a influência do envelhecimento higrotérmico por imersão em água, a diferentes temperaturas, nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos reforçados com fibras de vidro. Utilizaram-se três matrizes termoplásticas higroscópicas: a Poliamida 66 (PA66), Poli(tereftalato de etileno) (PET) e Poli(tereftalato de butileno) (PBT). Os resultados forneceram informações sobre a forma segundo a qual a temperatura de envelhecimento, o tipo de matriz e o tratamento superficial da fibra de vidro influenciam na taxa de absorção de água e nas propriedades de resistência a tração e ao impacto.

Analisando a influência da temperatura de envelhecimento, foi observado que a taxa de absorção de água aumenta com o aumento do tempo de exposição, tendendo para um valor assintótico que aumenta com o aumento

da temperatura de envelhecimento. Segundo os autores, isso pode ser explicado pela mais fácil difusividade da água dentro do material conforme se aumenta a temperatura. Para as propriedades mecânicas testadas após o envelhecimento, os resultados mostraram uma drástica diminuição nas propriedades de resistência à tração e ao impacto, de acordo com a natureza da matriz, ocasionadas pela inserção de moléculas de água. No geral, a taxa com que ocorre a diminuição nas propriedades aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Para a influência do tipo de matriz, observou-se que a cristalinidade da matriz é o principal fator para explicar a diferença na taxa de absorção de água, uma vez que água difunde por regiões amorfas do polímero. Comparativamente, as matrizes com menor cristalinidade apresentam uma maior taxa de absorção de água, independentemente do nível de carregamento em fibras de vidro. Para as propriedades mecânicas, os resultados mostraram que dependendo da natureza da matriz os mecanismos de envelhecimento parecem ser diferentes, sendo que os efeitos do envelhecimento químico, sofrido pela matriz ao longo do tempo, são responsáveis pela drástica queda nas propriedades.

Para a influência do tratamento superficial da fibra, foi observado que a taxa de absorção de água diminuiu quando na utilização da fibra tratada. Para as propriedades mecânicas, os resultados mostraram que a melhora da adesão interfacial observada para os compósitos com a fibra tratada, tem como resultado uma menor queda nas propriedades com o tempo de envelhecimento em relação aos compósitos com a fibra sem um tratamento específico.

M. M. Thwe & K. Liao [46] estudaram a influência da absorção de umidade e da temperatura nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com fibras de bambu (BFRP) e compósitos híbridos de polipropileno reforçado com fibras de vidro e de bambu (BGRP) sujeitos ao envelhecimento higrotérmico.

As propriedades mecânicas foram caracterizadas pela resistência e módulo elástico de tração, onde se observou em ambos os casos e para os dois tipos de compósitos (BFRP e BGRP) uma diminuição após

envelhecimento em água tanto a 25°C, quanto a 75°C, sendo que a taxa com que ocorre esta redução depende do tempo e da temperatura de envelhecimento. Observou-se também que envelhecimento higrotérmico não tem um efeito notável nas propriedades de tração das amostras de PP matriz (puro, i.é., sem a presença do compatibilizante PP-g-MAH), dentro da variação de temperatura e do tempo de envelhecimento deste estudo, possivelmente relacionado à natureza hidrofóbica do polímero.

Além disso, observou-se que os compósitos híbridos de BGRP apresentam melhor resistência ao envelhecimento higrotérmico do que os compósitos de BFRP, de acordo com os valores encontrados para resistência à tração e módulo elástico. A introdução do compatibilizante interfacial ao sistema resultou numa melhora da adesão interfacial entre fibra e matriz, reduzindo a absorção de umidade e conseqüentemente aumentando as propriedades de resistência à tração e módulo elástico dos compósitos.

Q. LIN e colaboradores [50] estudaram a influência da absorção de umidade e temperatura nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno carregados com pó de madeira, submetidos ao envelhecimento higrotérmico por imersão em água a três diferentes temperaturas.

Devido à presença de hidróxido e outros grupos polares nos constituintes do pó de madeira, torna-se necessário um tratamento superficial para melhorar a compatibilidade entre o pó de madeira hidrofílico e o polipropileno hidrofóbico. O estudo envolveu tanto a utilização do pó de madeira tratado, como também o não tratado, na constituição dos compósitos.

Os resultados para a absorção de umidade mostraram que existe uma dependência entre a taxa de absorção de umidade, o tratamento interfacial do pó de madeira e a temperatura de imersão para o ensaio de envelhecimento. A taxa de absorção diminui com uma melhora da adesão interfacial, ou seja, o uso de adequados agentes de acoplagem, ou de compatibilização interfacial neste sistema, favorece a formação de ligações interfaciais, diminuindo as lacunas e falhas na interface fibra-polímero e, conseqüentemente, diminuindo a absorção de umidade. Em qualquer um dos tempos de envelhecimento utilizados, pôde-se observar que a taxa de absorção de umidade é fortemente

influenciada pela temperatura de imersão, aumentando com o aumento da temperatura.

A análise das propriedades mecânicas indicou que a resistência à tração de todos os compósitos estudados aumentou em diferentes intensidades com o tempo de imersão em água nas variadas temperaturas. Isso foi explicado pelo recozimento sofrido pela matriz e pela melhora da resistência do pó de madeira após imersão. Para a resistência à flexão e o módulo elástico quando medidos após imersão em água à temperatura ambiente, os resultados seguiram um comportamento similar à resistência à tração. Entretanto, quando imersos em temperaturas de 60 e 100 °C foi observado um comportamento inverso, ou seja, a propriedade diminui com o aumento do tempo de imersão. Por fim, para a resistência ao impacto, observou-se um aumento após imersão em água para as três temperaturas em estudo, sendo que maiores valores foram obtidos para menores temperaturas.

D. J. Lee & I. S. Lee [51] estudaram os efeitos da absorção de umidade e temperatura nas propriedades mecânicas de compósitos de Nylon reforçado com fibras de vidro curtas sujeitos ao envelhecimento higrotérmico em solução aquosa de NaCl. Os resultados fornecem informações sobre a forma segundo a qual a temperatura de envelhecimento, concentração de fibra no compósito e concentração de NaCl na solução influenciam na taxa de absorção de umidade e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas.

A análise dos resultados relatados nos trabalhos citados acima mostra que a utilização de um sistema de compatibilização polar, tal como o que será utilizado, em matrizes apolares como o caso do PP, traz como conseqüência a absorção de umidade pelo compósito. Há um consenso entre os trabalhos no sentido de que a difusão de água em compósitos poliméricos é maior quanto maior for a temperatura, e tem como principal conseqüência a redução no desempenho mecânico do material.

Estas propriedades mecânicas, as quais refletem diretamente no desempenho final do compósito, podem ser melhoradas através da introdução de uma carga mineral de barreira. Perspectivas bastante promissoras giram em torno da utilização de nanoargilas como a Montmorilonita. Entretanto, para que

se obtenha uma efetiva melhora propriedades de barreira, é importante que se alcance certo grau de intercalação/esfoliação.

3.2 Processamento e Propriedades de Curta Duração de Nanocompósitos

A viabilização da síntese de nanocompósitos poliolefínicos vem sendo reportada desde 1996, porém a incompatibilidade existente entre os grupos polares da argila e as poliolefinas (apolares) exige a utilização eficiente de compatibilizantes interfaciais em condições de processamento otimizadas na fabricação destes nanocompósitos.

De modo geral, os principais artigos revisados mostram que o processamento de nanocompósitos foi feito em extrusora dupla-rosca por ter maior eficiência de mistura que extrusora mono-rosca e misturadores internos [52-54]. A obtenção de um alto grau de intercalação/esfoliação da nanoargila no polímero depende da configuração da rosca, tempo de residência na extrusora e temperatura de processamento. Longos tempos de processamento favorecem uma boa dispersão das nanopartículas e em alguns casos, ter uma elevada viscosidade na fusão é bom para alcançar boa dispersão devido à alta tensão cisalhante imposta a nanoargila [55], entretanto isso não é universalmente observado. Independentemente da otimização das condições de processamento na composição de nanocompósitos poliméricos, fica claro que não será possível alcançar completa esfoliação a não ser que haja uma boa afinidade termodinâmica entre a nanoargila e a matriz polimérica. Essa afinidade pode ser afetada significativamente pelo uso de compatibilizantes. Este componente deve ser polimérico, polar e com estrutura química da cadeia principal igual à do polímero usado como matriz. No caso do polipropileno, o mais usual é o polímero matriz enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH).

Na fabricação dos nanocompósitos por extrusão deve-se usar um perfil de rosca com um alto grau de mistura dispersiva das partículas de carga nas duas primeiras zonas de malaxagem, alterando para uma mistura distributiva

na terceira zona. Na mistura dos compatibilizantes e nanoargila no estado fundido, a capacidade de intercalação do PP-g-MAH já é bem conhecida devido à polaridade do MAH. Além da polaridade, sabe-se que a sua massa molar (que é determinada pela viscosidade de cisalhamento do PP-g-MAH) é vital na quebra dos aglomerados de argila.

A capacidade de intercalação do compatibilizante nas lamelas da nanoargila e a concentração do compatibilizante no compósito PP/argila são fatores muito importantes para ajudar na esfoliação e distribuição homogênea da argila no PP.

Quanto às propriedades mecânicas do nanocompósito pode-se observar claramente que estas dependem fortemente da dispersão do nanoreforço na matriz polimérica e, conseqüentemente, das condições de processamento dos nanocompósitos. A presença de aglomerados de O-MMT que não foram adequadamente dispersos na extrusão do material agirão como defeitos concentradores de tensão e levarão a falha prematura do corpo de prova nos ensaios mecânicos.

Na seqüência estão relatadas as principais conclusões e discussões da bibliografia revisada:

Wang et al [56] prepararam nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/argila usando uma argila MMT, Nanomer I.30 P modificada com octadecilamina. Como compatibilizante usou-se diversos tipos de PP-g-MAH (PB3000, PB3150, PB3200 e E43) com ampla variedade de MAH e PM, e variou-se o seu teor de 0,5 a 4% em peso de PP-g-MAH. Graus similares de dispersão são obtidos independentemente do tipo de PP-g-MAH, quando sua concentração com relação à argila é de até 3:1, com exceção do E43 que tem a maior quantidade de MAH e a menor massa molar. A instabilidade térmica e a elevada taxa de fusão podem ter sido os responsáveis pela modificação ineficaz do E43.

Paiva, L.B. [58] e colaboradores estudaram propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica comercial Cloisite 20A. Primeiramente foi preparado um masterbatch contendo 75% de polipropileno graftizado com anidrido maleico e 25% de montmorilonita para facilitar a ação de intercalação da argila pela polaridade do anidrido maleico. O

masterbatch foi diluído em polipropileno de maneira que as seguintes concentrações de argila fossem obtidas nas amostras de nanocompósitos: 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% de argila, identificadas respectivamente, por N2,5, N5, N7,5 e N10. Além disso, foram processados, sob as mesmas condições, o polipropileno controle e duas formulações contendo polipropileno com 15,0% e 30,0% de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP, P15 e P30), respectivamente, concentrações que correspondem às composições contendo 5,0% e 10,0% de argila, a fim de verificar a influência da adição de PP-g-MAH sobre as propriedades da matriz.

O maior espaçamento basal (3,77 nm) foi observado para a composição contendo 2,5% de montmorilonita. As composições com maiores porcentagens de montmorilonita apresentaram menores espaçamentos basais e isso mostra que aumentando a concentração de argila o processo de intercalação ou esfoliação na matriz polimérica torna-se mais difícil sob as condições de processamento empregadas na preparação dos materiais.

Os valores dos módulos de elasticidade do PP não foram alterados pela adição de PP-g-MAH em P15 e P30, mas aumentaram ligeiramente nos nanocompósitos em função do aumento da concentração de montmorilonita. A dispersão das camadas de argila na matriz leva à melhoria no módulo de elasticidade e resistência à tração, o que pode ser atribuído à tenacidade das camadas de silicato que contribuem na formação de fases poliméricas imobilizadas ou parcialmente imobilizadas.

A tensão de ruptura para os nanocompósitos foi semelhante considerando os erros experimentais, porém aumentou com relação a PP, P15 e P30. O alongamento diminuiu com o aumento da concentração de argila nos nanocompósitos, mostrando que a incorporação de argila em PP tornou o material mais frágil o que pode ser atribuído presença de uma fase parcialmente dispersa e descontínua na estrutura promovendo uma ruptura prematura do corpo-de-prova.

Entre os nanocompósitos, N5 apresentou resistência ao impacto ligeiramente melhor, seguido de N2,5. Entretanto, as composições N7,5 e N10 apresentaram queda na resistência ao impacto, devido a maiores

concentrações de argila. Alguns autores relatam que a presença de agente compatibilizante e argila organofílica aumentam a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz.

Dennis e colaboradores [54] estudaram a influência das condições de processamento na estrutura obtida de nanocompósitos. Os resultados obtidos foram discutidos em termos do tempo de residência e da intensidade de cisalhamento sofrido. Os autores sugerem que a melhor delaminação da argila é conseguida quando se alia um certo grau de ação de mistura cisalhante inicial, para a quebra dos agregados de argila, com um tempo de residência relativamente longo sob baixo ou médio cisalhamento para que o polímero possa se inserir entre as galerias de argila e por fim separá-las efetivamente em camadas isoladas.

Sharma et al. [55], estudaram os efeitos da argila modificada organicamente nas propriedades física, mecânica, térmica e morfológica dos nanocompósitos de PP. Estes foram preparados por intercalação no estado fundido em extrusora dupla rosca seguido por extrusão de sopro de filme. Os resultados mostraram melhoria de 95% na resistência à tração e 152% de aumento de módulo. Os ensaios dinâmicos-mecânicos mostraram melhoria no módulo de armazenamento de 9.76×10^3 para 1.12×10^4 MPa com a incorporação de argila organicamente modificada.

Três diferentes composições foram preparadas com argila modificada e não modificada, e com porcentagens de nanoargila variando de 3, 5 e 7% em peso sem compatibilizante. Depois da otimização do teor de nanoargila com a maior eficiência de reforço nas propriedades mecânicas dos compósitos, diferentes porcentagens de compatibilizante foram usadas: 5, 10, 15 e 20% em peso e as propriedades investigadas. Foram usados dois tipos diferentes de surfactantes: OMMT-I (Na-MMT modificada usando ácido p-aminobenzóico) e OMMT-II (Na-MMT modificada usando octadecilamina). O reforço O-MMT-I exibiu propriedades mecânicas e térmicas superiores por causa da melhor interface argila/matriz.

Para otimizar parâmetros do processo, foram testadas três velocidades diferentes de rosca (100rpm, 150rpm e 200rpm) e a de menor rpm exibiu

melhores propriedades devido a baixa rotação e maior tempo de residência dentro da extrusora, dando maior tempo para cisalhamento das galerias entre as lamelas da argila e o polímero assim tem tempo suficiente para penetrar por entre essas galerias. A elevada rpm, o tempo de residência dentro da extrusora é reduzido e o cisalhamento não é mantido por longos períodos, reduzindo as propriedades. A condição de processamento com rotação de 100 rpm e temperatura de 220 °C foi a que resultou na melhor dispersão de nanoargila dentro da matriz. As porcentagens de nanoargila e PP-g-MAH também foram otimizadas e foi observado um aumento de 20% na resistência a tração e 31% no módulo elástico para nanocompósitos com 3% de argila. Vinte por cento de PP-g-MAH exibiu melhoria de 90% nas propriedades.

Gianelli et al [56] estudaram o efeito da estrutura do PP nas propriedades do nanocompósito. Em particular, o efeito da massa molar nos materiais preparados via fusão tanto para homopolímeros como para heteropolímeros de PP na presença de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como compatibilizante. Para a preparação do concentrado, fez-se a dispersão prévia da argila (Cloisite 20A) em PP-g-MAH (Polybond 3200 contendo 1% de MAH grafitizado). Este concentrado foi diluído nos dois tipos de PP matrizes para formar o nanocompósito. A proporção final dos componentes no compósito final de 88% em peso de PP, 5% em peso de argila e 7% em peso de PP-g-MAH. Obteve-se um aumento das propriedades mecânicas para os dois tipos de PP usados, mas o efeito foi menor para a matriz de PP heterofásico. Outro efeito observado foi que a delaminação da argila durante o processamento no estado fundido é facilitada para PP com alto MFI em contraste ao comportamento típico para matrizes polares de nylons onde uma maior massa molar facilita a delaminação. Os autores sugerem que o ambiente organofílico gerado entre as galerias da argila pela reação com o PP-g-MAH leva o processo de delaminação a ser principalmente controlado pela difusão térmica reduzindo a importância da contribuição mecânica.

Chinellato A.C. [42], preparou e estudou nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica utilizando polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) como agente compatibilizante. Usou-se concentrações

de 1% e 5% em massa de argila organofílica. Foram usados dois tipos de compatibilizantes que diferem entre si somente em relação à massa molar propileno base. A relação compatibilizante/argila utilizada foi de 1:1, 2:1 e 5:1. O espaçamento intercamadas da argila foi mais pronunciado nas amostras preparadas com maior proporção de compatibilizante. As amostras compatibilizadas mostraram um aumento médio de 30% no módulo elástico e uma redução de até 37% nos valores de resistência ao impacto com o aumento da quantidade de argila organofílica e da relação compatibilizante/argila em comparação com os valores apresentados pelo PP controle. Utilizou-se a análise de DMTA para caracterizar nanocompósitos de polipropileno com 1% em massa de argila organofílica e diferentes concentrações de polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA). Concluiu-se que a diminuição na Tg observada por DMTA indica que tanto o compatibilizante quanto a argila organofílica podem estar atuando como plastificante da matriz de PP, fato que colaborou com os resultados da análise reológica feito neste mesmo trabalho.

De maneira geral pode-se concluir que o PP-g-AA atuou de maneira satisfatória na compatibilização dos nanocompósitos, sendo que as melhores propriedades foram obtidas para as amostras preparadas na proporção 5:1 compatibilizante/argila organofílica para ambos os compatibilizantes utilizados.

3.3 Envelhecimento Higrotérmico e a Montmorilonita

Poucos estudos relatam a influência da presença de O-MMT no envelhecimento higrotérmico de compósitos termoplásticos.

W. S. Chow e colaboradores [59] investigaram o envelhecimento higrotérmico e a permeação de água em compósitos de poliamida 6/polipropileno reforçados com montmorilonita, com e sem PP-g-MAH, a três diferentes temperaturas (30, 60 e 90°C).

O tratamento matemático utilizado na análise dos dados foi o modelo no qual se assume a difusão Fickiana e se utiliza a Segunda lei de Fick. Uma relação linear entre o teor de absorção de umidade (M_m) e a raiz quadrada do

tempo de imersão ($t^{1/2}$) foi observada em cada caso, seguida pela saturação, indicando comportamento Fickiano. Tanto os valores de coeficiente de difusão (D) quanto os de M_m reduziram consideravelmente na presença de PP-g-MAH, sendo inclusive menores que os valores encontrados para as blendas de PA6/PP puras. O que indica claramente que a resistência à absorção de umidade aumentou por compatibilização interfacial. Já o aumento da concentração de MMT reduz ambos os valores de M_m e D, conforme apresentado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Efeito da temperatura de imersão na difusividade (D) e na concentração de equilíbrio de umidade (M_m) para os nanocompósitos de PA6/PP/MMT.

Material	Temperatura de Imersão					
	30°C		60°C		90°C	
	$M_m(\%)$	$D(.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	$M_m(\%)$	$D(.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	$M_m(\%)$	$D(.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$
PA6/PP	7,28	0,9	6,82	1,7	6,75	11
PA6/PP/2MMT	10,3	3,2	8,53	3,4	8,48	13,9
PA6/PP/4MMT	10,17	2,7	8,25	2,9	8,1	13,7
PA6/PP/6MMT	9,84	1,9	8,01	2,7	7,64	10,9
PA6/PP/8MMT	8,52	1,2	7,57	2,2	7,25	10,8
PA6/PP/10MMT	8,14	0,8	7,07	1,9	6,85	10,7
PA6/PP/5MAH/4MMT	5,6	0,5	5,6	1,6	5,55	10,2
PA6/PP/10MAH/4MMT	5,37	0,3	5,34	1,1	5,31	8,59

Além disso, quanto às propriedades mecânicas, observou-se que, após o envelhecimento higrotérmico dos nanocompósitos PA 6/PP reforçados com MMT, tanto o módulo como a resistência à tração caíram. Estes resultados foram atribuídos ao efeito combinado da plastificação da fase PA 6 na matriz PA6/PP, evidenciado pelo aumento dos valores para a deformação na ruptura, assim como a degradação da interface polímero-reforço. Conforme aumenta a temperatura de imersão, o ataque da interface pela água se torna significativo,

reduzindo a eficiência na transferência de tensão e resultando na redução de forma geral em resistência e rigidez observadas.

Entretanto, aparentemente ainda não existem estudos em torno da influência de cargas nanométricas na durabilidade de compósitos de matrizes apolares reforçados com FV, envolvendo envelhecimento higrotérmico.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno (PP)

Foram dois *grades* diferentes de polipropileno homopolímero isotático na forma de *pellet*, fabricados pela Quattor Poliolefinas (mais recentemente, Braskem). A matriz é obtida pela mistura de dois grades: HP 648S (baixa massa molar) e HP 550K (alta massa molar), na proporção 3:1, obtendo-se características consideradas adequadas para a compostagem com FV e nanoargila (detalhado mais adiante no item 4.2.1). O grade HP 648S é homopolímero de altíssima fluidez (40g/10min), com elevada rigidez, nucleado e com distribuição estreita de massa molar e o HP 550K é homopolímero de baixa fluidez (3,5g/10min), com elevada rigidez e boa resistência ao impacto [60]. Vale ressaltar que a princípio utilizou-se um grade similar ao HP550K, tendo que ser substituído devido à descontinuidade de sua produção pela empresa fabricante da resina. Este grade é o HP 501K e foi utilizado somente nos testes preliminares das resinas. As propriedades de cada tipo de PP, HP 648S e HP 550K (de mesmas propriedades do HP 501K), estão descritas no Apêndice A (tabelas 7.1 e 7.2). Estes polímeros estão sujeitos à degradação oxidativa em temperaturas elevadas de processamento, mas a adição de pequenas quantidades de antioxidantes pode estabilizá-lo.

4.1.2. Estabilizantes e Antioxidantes

Foi utilizada uma mistura de estabilizantes térmicos e antioxidantes, produtos que previnem a cisão de cadeias do PP, e, também, devido a resíduos de catálise, as oxidações no carbono terciário do PP nas altas tensões de cisalhamento, e à alta temperatura de processamento, evitando a degradação do PP durante o processamento. A proporção utilizada entre os estabilizantes Irganox 1010 (à base de fenóis que atuam como antioxidantes

primários, interrompendo a reação de propagação em cadeia) e Irgafos 168 (à base de fosfitos, que agem como estabilizantes secundários, reagindo com hidroperóxidos por mecanismo iônico, formando produtos não-radicaís) foi de 1:2, respectivamente (relação especificada por fornecedor como sendo a ideal). As principais propriedades do estabilizante e do oxidante estão descritas no Apêndice A (tabelas 9.1.3 e 9.1.4).

4.1.3 Compatibilizante interfacial PP-g-MAH

Neste trabalho o agente compatibilizante que será utilizado é o Polybond PB 3200, uma vez que é mais utilizado tanto para microcompósitos de FV's como para nanocompósitos de O-MMT. Alguns dados de interesse sobre esse material são: MI= 115g/10min; % MAH_{nominal} = 1,0; Mn = 51,5.10³g/mol e Mw = 124.10³g/mol, fornecido pela Uniroyal Química (Crompton) com denominação de "Polybond Modified Polyolefin", indicado para aplicações de PP reforçado e em blendas poliméricas. Recomenda-se, caso haja exposição à umidade atmosférica, a secagem do material em estufa a 105°C por 3 horas 61. As propriedades deste compatibilizante estão descritas no Apêndice A (Tabela 9.1.5).

4.1.4 Nanoargila

A **Cloisite® 20A** (C20A) é uma montmorilonita natural modificada organicamente. O sal de amônio quaternário utilizado no tratamento possui grupamentos N⁺, como pode ser visto na Figura 4.1. Entretanto, possui baixa polaridade quando comparada à Cloisite 30B, sendo mais adequada para o uso em poliolefinas. A carga desse cátion é contrabalanceada pela presença de ânions cloreto. T é um grupo alquila longo, de constituição ~ 65% C₁₈, ~ 30% C₁₆ e ~ 5% C₁₄.

A concentração do modificador utilizada no tratamento é de 95 meq/100g de argila. O material possui umidade menor que 2%, com perda de massa durante queima de 38% (por eliminação de água e material orgânico).

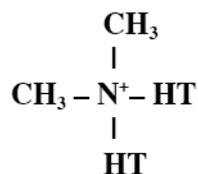


Figura 4.1 - Estrutura química do modificador orgânico da Cloisite® 20A [62].

A densidade aparente é de aproximadamente $1,77 \text{ g/cm}^3$, com espaçamento basal inicial (d_{001}) de $24,2 \text{ \AA}$ [62].

4.1.5 Fibra de Vidro (FV)

A fibra de vidro utilizada neste trabalho é do tipo E, fabricada pela Saint Gobain – Divisão Vetrotex do Brasil. A designação é EC 13 4,5 968, onde E é o tipo de vidro, C significa processo contínuo, 13 é a dimensão em microns do diâmetro nominal do filamento básico, 4,5 é o comprimento nominal das fibras em milímetros e 968 é o tipo de sizing específico da Vetrotex para tratamento superficial de cada FV.

Esta fibra recebe um tratamento químico especialmente desenvolvido para obter ótimos resultados para uso em matrizes de PP. Na formulação do “sizing,” além dos lubrificantes e ligantes, supostamente é utilizado um agente de acoplagem aminosilânico e também um teor desconhecido de compatibilizante de PP-g-MAH.

4.2 Preparação das Composições

4.2.1 Preparação e escolha da matriz polimérica

A composição da matriz polimérica foi definida após ensaios no reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 600p, utilizando rotores do tipo *roller*.

Polipropileno de alta massa molar (HP 550K) e polipropileno de baixa massa molar (HP 648S) foram misturados no HAAKE, a 75rpm, nas seguintes proporções:

Tabela 4.1: Proporções das misturas de PP homopolímero

HP 648S	HP 550K
3	1
2	1
1	1

Essas misturas, bem como os PP's puros foram ensaiados a 180°C, 200°C e 220°C.

Foram medidos também os MFI's das resinas puras e destas composições preparadas no HAAKE. Pelos resultados obtidos, a composição de 3(HP648S):1(HP550K) é a melhor para a compostagem com fibras de vidro e nanoargila, pois é a qual o índice de fluidez mais se aproxima do valor recomendado pela empresa fornecedora da resina (Lyondell Basell), gerando características mecânicas superiores para aplicações técnicas de engenharia do PP. Estes resultados preliminares em torno da investigação do comportamento da matriz se encontram no apêndice A (tabela 9.1.7).

4.2.2 Preparação dos Compósitos Binários de PP/PP-g-MAH/FV

A mistura dos microcompósitos foi realizada em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, interpenetrante, modelo ZSK-30, da Werner-Pfleiderer (D = 30 mm e L/D = 35), com um perfil de alto cisalhamento para mistura, transformando o material em forma de grânulos (*pellets*) para posterior injeção dos corpos de prova. O barril desta extrusora possui onze segmentos, sendo que no último acopla-se o cabeçote, e neste encaixa-se a matriz para fiação. No barril existem seis zonas de aquecimento por resistência elétrica.

Houve uma mistura prévia dos *pellets* de PP, na proporção 3:1 em massa, com grânulos de estabilizantes térmicos e antioxidantes, gerando um concentrado na proporção em massa PP/estabilizantes de 3:1. Este

concentrado foi posteriormente utilizado na estabilização de todas as composições seguintes do trabalho, sendo utilizados 0,5% de estabilizantes em peso sobre os compósitos (ou 2% em peso de concentrado), misturado manualmente com estes materiais, antes de colocados no sistema de alimentação da extrusora. Para todas as extrusões houve um controle rigoroso das concentrações em peso dos componentes das misturas.

A alimentação dos componentes é feita através de dosadores com vazão controlada, sendo que os *pellets* do polipropileno matriz (PPm), já pré-misturados mecanicamente na proporção 3:1 em massa juntamente com os pellets do concentrado de aditivos e do PP-g-MAH, são alimentados gravimetricamente no primeiro funil (funil de alimentação principal), enquanto que a FV é alimentada lateralmente, de modo forçado, no oitavo barril. Para posterior base comparativa, processou-se também apenas a matriz (PPm), utilizando-se a mesma rosca e os mesmos parâmetros de processamento.

A rosca dupla da extrusora possui vários elementos que são empregados em diversas funções (como a mistura e a condução do fundido polimérico), sendo que as dimensões destes podem ser variadas, ou posicionados de acordo com as características finais de mistura desejadas do extrudado. O perfil de rosca utilizado é o mesmo que o projetado para a extrusão dos microcompósitos de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT (figura 4.2, que será visto adiante no item 4.2.4). O perfil de temperaturas, bem como os demais parâmetros de processamento, encontram-se no apêndice B.

Antes da extrusão, os materiais PP e os dois tipos de FV foram secos a 90 °C durante 2 horas e o PP-g-MAH foi submetido a uma temperatura de 120 °C por 3 horas [29].

Após a extrusão, uma análise do teor de cinzas de diversas formulações foi realizada para se verificar e confirmar as porcentagens de cada componente nestas formulações, utilizando-se um forno de microondas.

4.2.3 Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados na mesma extrusora rosca dupla utilizada para os microcompósitos. O perfil de rosca utilizado, altamente cisalhante, foi projetado e é apresentado na figura abaixo:

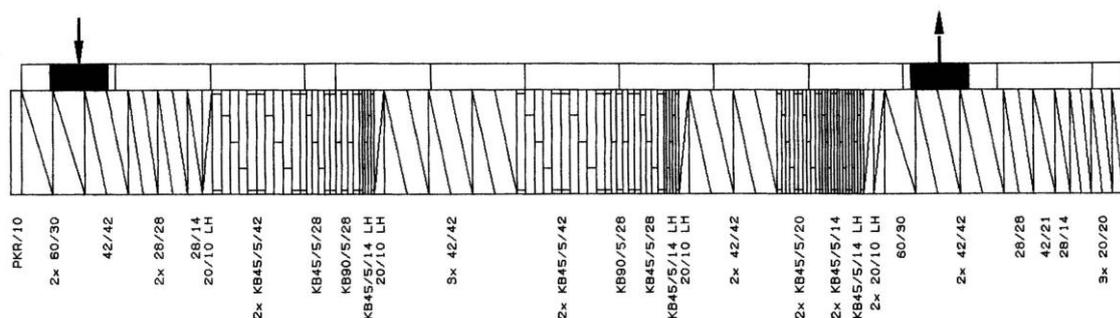


Figura 4.2: Perfil de rosca projetado para a extrusão do concentrado de nanoargila e dos nanocompósitos.

Primeiramente foi preparado um concentrado, a partir da mistura de HS550K, Nanoargila C20A e PB 3200, na proporção de 3:1 (PP-g-MAH+HP550K:Nanoargila). Esse concentrado consiste em uma parte de O-MMT; duas partes de PB 3200 e uma parte de HS550K. Para garantir uma boa homogeneidade da mistura, crio-pulverizou-se os *pellets* de PP-g-MAH e PP (HP550K), sendo posteriormente misturados mecanicamente com a nanoargila. A resina HP550K já pulverizada foi levada para secar em estufa a 60°C, por uma noite, e o PB3200 bem como a nanoargila foram aquecidos em estufa a 120°C, por 3 horas. Só então esta mistura de pós foi levada à extrusora, garantindo-se uma alimentação exclusivamente por pós no funil de alimentação 3. A escolha pela resina de mais alto massa molar deve-se ao fato de que a tensão cisalhamento alcançada por esta é maior que para que para a resina HP648S, podendo auxiliar no processo de esfoliação da C20A.

A partir dos concentrados, iniciou-se a diluição para chegar nas formulações com 0,5; 1; 2 e 5% em massa de O-MMT. O mesmo perfil de rosca (figura 4.1) foi utilizado. Os *pellets* do concentrado foram pré-misturados mecanicamente com os *pellets* do PPM para só então serem levados ao funil

de alimentação principal para a extrusão dos compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT.

Entretanto, os resultados de ensaios mecânicos de curta duração (tração e impacto) e de permeação alcançados não foram satisfatórios (Apêndice A - tabela 9.1.6 e seção 5.5). Realizou-se então um novo processamento dos compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT, utilizando-se o mesmo procedimento experimental, porém desta vez substituindo-se no concentrado a resina HP550K pela resina HP648S. Além disso, utilizou-se um lote novo destas duas resinas. A escolha pela resina de mais baixa massa molar deve-se ao fato de que cadeias menores poderão penetrar mais facilmente entre as lamelas da O-MMT, contribuindo para se alcançar uma estrutura intercalada/esfoliada.

4.2.4 Preparação dos compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT

A mesma extrusora dupla rosca também foi utilizada na preparação dos compósitos de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT, porém com um perfil de rosca um pouco diferente do utilizado para a extrusão dos nanocompósitos, pois agora há a necessidade de alimentar-se lateralmente a FV no oitavo barril. Para tanto, utilizou-se o mesmo perfil de rosca de trabalhos anteriores em nosso grupo de pesquisa [4], conforme ilustrado na figura 4.3 a seguir.

Os pellets da matriz e do concentrado de nanoargila foram misturados manualmente e a seguir alimentados no funil de alimentação principal.

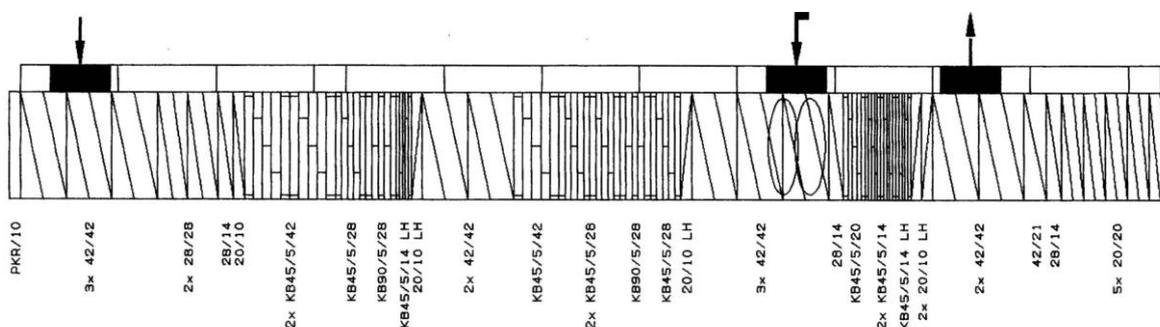


Figura 4.3: Perfil de rosca para a extrusão dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV/O-MMT [4].

4.2.5 Monitoramento *in line*

O monitoramento óptico, utilizando o detector ótico *in-line* foi realizado no modo estacionário. Através dessa técnica, foi possível acompanhar o processamento dos nanocompósitos em tempo real e verificar a qualidade de mistura do PP com O-MMT.

A presença de nanoargila provoca o espalhamento da luz gerando sua extinção (turbidez) e um aspecto leitoso ao compósito fundido. Como a concentração de argila e seu tipo foram mantidos constantes a cada processamento, a turbidez será função exclusivamente do tamanho de partícula. Sabe-se que efeito de interação com a luz desaparece quando o tamanho de partícula fica pequeno com relação ao comprimento de luz da radiação usada. Utilizando luz visível, partículas abaixo de 200 nm não espalham luz e conseqüentemente não contribuem para com a turbidez. Ou seja, toda O-MMT intercalada/esfoliada não contribui para a turbidez. Com o aumento do grau de intercalação/esfoliação, tem-se uma redução da turbidez, levando o nanocompósito fundido a apresentar um aspecto cada vez mais transparente. Isso foi medido em tempo real pelo detector e mostrado em tela.

O fluxo foi composto por PP matriz e pelo concentrado de nanoargila, variando-se a concentração de O-MMT em 0.5%, 1% e 3.1% em peso no compósito. Foi feita a mistura prévia dos pellets de PP e concentrado de O-MMT mecanicamente. A seguir, essa mistura foi adicionada ao alimentador principal e o extrudado foi resfriado e pelletizado (processo chamado de “passagem 1”). Este composto foi re-extrudado, ou seja, os pellets resultantes da primeira passagem foram extrudados uma segunda vez para melhorar a dispersão (processo chamado de “passagem 2”) e novamente repetiu-se o processo para verificar se poder-se-ia obter maior estabilidade da curva (processo chamado “passagem 3”). Em todos os casos, realizou-se primeiramente as medidas da linha base (matriz de PP puro) para só depois realizar as medidas dos nanocompósitos.

O perfil de temperatura estabelecido foi o mesmo usado na preparação dos nanocompósitos, assim como a rotação. A vazão mássica foi de 2 kg/h e

os valores de torque ficaram no intervalo de 50 a 60%, tanto na diluição do concentrado com os pellets virgens de PP, como no reprocessamento referente à segunda e terceira passagens. O transdutor de pressão acoplado ao 8º barril mediu pressões entre 140 e 1034214Pa (ou 150psi) e as temperaturas de massa variaram entre 181 a 190°C

4.2.6 Preparação dos Corpos-de-Prova

Após serem extrudados e picotados, os compósitos foram previamente secos em uma estufa (90°C durante 2 ou 3 horas) antes de serem alimentados na injetora. A máquina utilizada na preparação dos corpos-de-prova (CP's) de tração (tipo 1) e impacto Izod foi a injetora Arburg, modelo 270V 300-120, do tipo rosca recíproca, com diâmetro de rosca de 25 mm.

4.3 Ensaio de Envelhecimento Higrotérmico

Para a realização do envelhecimento higrotérmico, os materiais então processados (compósitos binários, ternários, nanocompósitos e matriz referência), serão colocados em uma banheira especialmente confeccionada para a realização deste ensaio. O equipamento consiste de um banho-maria com circulação de água realizada por um motor de agitação para proporcionar uniformidade de temperatura, com câmara interna em aço inox 304.

Foi utilizada água destilada a 80°C em um nível suficiente para submergir completamente os corpos-de-prova de tração, os quais foram fixados em “aletas”, sendo presos em uma das duas extremidades, deixando a outra livre de forma a permitir dilatação sem que haja uma pré-deformação destes CP's. Também foi realizado o borbulhamento de nitrogênio nesta água, na tentativa de eliminar traços de oxigênio que possivelmente podem influenciar no envelhecimento higrotérmico das formulações. Estes CP's, então submersos, foram expostos a diferentes tempos de envelhecimento (240, 480 e

720h), sendo posteriormente secos e condicionados em um dessecador por 48h para posteriores ensaios mecânicos.

4.4 Ensaios Mecânicos de Curta Duração

4.4.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração constituem a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de curta duração, com solicitações estáticas dos compósitos poliméricos. Realizou-se os ensaios de tração em uma Máquina Universal Instrumentada de Ensaios Instron, modelo 5569, com uma célula de carga de 50 kN (capacidade de carregamento máxima da máquina), acoplada a um computador contendo o *software* Merlin série IX, seguindo a ASTM D 638M-96. A velocidade do ensaio foi 5 mm/min e utilizou-se o extensômetro de 25 mm. Para alguns materiais de PP/PP-g-MAH e PP/PP-g-MAH/O-MMT sem envelhecimento higrotérmico, utilizou-se a velocidade de 5 mm/min somente até a estabilização da curva após o escoamento, para então aumentar a velocidade do ensaio para 50 mm/min. Realizou-se este último procedimento em 8 corpos de prova (CP's) no total de 10 CP's ensaiados para cada composição.

Este tipo de ensaio fornece como resultado curvas de tensão versus deformação de onde são extraídas diversas informações a respeito da resistência mecânica do material. Testou-se 8 corpos de prova para cada composição e os valores obtidos foram tratados estatisticamente com os desvios padrões, garantindo uma dispersão confiável de resultados.

4.4.2 Ensaio de Impacto

O teste de impacto Izod mede a energia necessária para a propagação de uma pré-trinca (entalhe) sob condições de carregamento rápido. Os testes de impacto são uma das formas para se avaliar a tenacidade do material, isto

é, a sua capacidade de absorver energia até a fratura. Assim, neste ensaio, a resistência ao impacto é quantificada em termos da energia absorvida por unidade de área ou de espessura na secção do plano à frente do entalhe para os corpos de prova entalhados.

O ensaio de Impacto Izod foi realizado em uma máquina CEAST, modelo 6545, segundo a norma ASTM D 256-93 (método A) utilizando-se um martelo de 2,0 Joules. As amostras foram precisamente entalhadas (com desvio de $\pm 0,05$ mm) numa entalhadeira rotativa, sendo verificados por micrômetro apropriado e previamente calibrado. Embora a realização dos ensaios de impacto seja relativamente simples, os resultados obtidos sofrem influencia devido a vários fatores. Este pode vir a minimizar a deformação plástica a frete da trinca induzida, se não for obedecido o valor máximo normalizado do raio e ângulo do entalhe.

Foram utilizados pelo menos dez corpos-de-prova para cada composição e os valores finais da resistência ao impacto Izod de cada amostra obedeceram o mesmo tratamento estatístico dado para obtenção dos valores finais das propriedades de tração.

4.5 Caracterização dos Materiais

4.5.1 Reometria de Torque (HAAKE)

Neste equipamento em que há possibilidade de avaliar a processabilidade de um determinado polímero, blenda ou compósito. Nele a amostra é inserida em uma câmara com temperatura controlada e dois rotores se movem a uma velocidade pré-determinada. O torque gerado se relaciona com a viscosidade do material devido a sua resistência ao fluxo.

Foram realizadas medidas de reometria de torque, utilizando um equipamento HAAKE, modelo Rheomix 600p, com rotores do tipo *roller rotors*, a 180°C. O tempo de mistura utilizado foi de 10 a 15 minutos, dependendo da estabilização do torque médio, a uma rotação de 75rpm.

Os compósitos de PP/O-MMT foram analisados em relação à sua respectiva matriz (PP/PP-g-MAH) para investigação do possível aumento no torque médio da matriz com a introdução da O-MMT.

4.5.2 Índice de Fluidez (MFI)

O índice de fluidez (MFI) é um ensaio cuja medida fornece um indicativo do comportamento dos materiais sob condições de fluxo cisalhante (obviamente a uma taxa de cisalhamento bem menor do que ocorre na reometria capilar). Este ensaio é padronizado pela norma ASTM D1238. O MFI foi realizado a 230°C e o corte da amostra foi feito a cada 50s. Realizou-se de 3 a 5 pesagens por amostra.

4.5.3 Permeabilidade

Filmes prensados dos *pellets* dos nanocompósitos, microcompósitos e das matrizes dos microcompósitos foram caracterizados quanto à propriedade de permeabilidade ao vapor d'água.

As medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E96-90 [63]. Foram utilizados recipientes de vidro, água deionizada e um adesivo impermeável (resina epóxi).

Deixou-se a cola secar a temperatura ambiente por um período de 6 horas. Após esse período os recipientes foram pesados e mantidos em um dessecador. O acompanhamento gravimétrico foi feito utilizando-se uma balança eletrônica Metler-Toledo, modelo AG-245. A temperatura foi controlada pela climatização da sala, onde houve um valor médio de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Os valores de permeabilidade foram obtidos pelas equações:

$$P = \frac{WVT.e}{S(R_1 - R_2)} \quad (4.1)$$

$$WVT = \frac{G}{t.A_p}$$

(4.2)

Onde: G= variação de massa (g), T=tempo (h), A_p =área de permeação (m^2), WVT=taxa de transmissão de vapor de água ($g/m^2.h$), e= espessura do filme (m), S=pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (mmHg), R_1 e R_2 = unidades relativas do ar dentro e fora dos discos.

O valor de S foi calculado a partir de dados da literatura [64] e o valor utilizado foi de 2815.06Pa. Os valores de R_1 e R_2 foram respectivamente 1 e 0,22.

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho a fim de se obter informações de algumas formulações sem envelhecimento higrotérmico, para investigar a possível presença de aglomerados de O-MMT e a influência desta nanoargila na superfície de fratura bem com na deterioração das propriedades mecânicas dos compósitos híbridos. A análise microestrutural foi realizada no microscópio eletrônico de varredura da Zeiss, modelo DSM 940^A - FEG, sendo que as amostras foram previamente criofaturadas (imersas em nitrogênio líquido a aproximadamente $-165^{\circ}C$ durante 1 hora, secas e fraturadas no entalhe no equipamento de impacto Izod, garantindo a não deformabilidade da matriz na criofatura bem abaixo da sua T_g) para depois serem observadas no MEV. Apenas para a amostra do polímero base de PP, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da Philips modelo XL 30 – TMP, uma vez que não havia a necessidade de aumentos maiores, que podem ser obtidos em melhor resolução no FEG, já que não há presença de particulados.

Através da análise de imagens (fotomicrografias) obtidas de superfícies crioquebradas, pôde-se observar a morfologia gerada na superfície de fratura da matriz, bem como da interface fibra-polímero, e assim correlacionar estas informações com os resultados obtidos por outras caracterizações e ensaios.

4.5.5 Análise Dinâmico Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada neste trabalho como uma técnica complementar aos resultados obtidos de propriedades mecânicas (RT e RI), somente para algumas formulações consideradas críticas pelo objetivo traçado, a fim de verificar as características da interface fibra-matriz, bem como da introdução de O-MMT, e também analisar aspectos referentes à intercalação/esfoliação de algumas das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT. Através dos resultados de DMTA, verificou-se a forma com que $\tan \delta$ (propriedade que reflete o grau de adesão reforço-polímero) varia com a introdução de 2% de O-MMT no compósito de PP/2%PP-g-MAH/40FV, o qual possui teor ótimo de compatibilizante. Observou-se a posição e a intensidade dos picos de Tg, a fim de se investigar o impedimento da movimentação molecular, pela introdução de 2 e 5 % de O-MMT na matriz de PP/PP-g-MAH.

As análises foram realizadas em corpos de prova injetados de flexão, por um analisador dinâmico-mecânico da TA Instruments, modelo DMA 800, na faixa de temperatura de -30 a 100°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A solicitação foi realizada por flexão em geometria biengastada (garra dual cantilever), com frequência de 1 Hz. A amostra usada para a varredura de deformação foi a PP/PP-g-MAH/2%O-MMT, e apresentou região de viscoelasticidade linear entre 40 e 60 μm . Utilizou-se portanto 60 μm de deformação, que ainda se encontra na região onde a tensão é diretamente proporcional à deformação, fornecendo assim um valor de módulo elástico ($E = \sigma / \epsilon$) constante. O torque utilizado para prender as amostras na garra foi de 10Lb/pol.

Para verificação da confiabilidade do equipamento, repetiu-se o ensaio para a amostra de PP puro apresentou uma baixa variação de sinais ($\pm 0,2^\circ\text{C}$ na T_g observada na curva de $\tan \delta$, $\pm 0,001\text{MPa}$ de intensidade de $\tan \delta$ e $\pm 10\text{MPa}$ de E'' (módulo de perda).

4.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A utilização da análise térmica por calorimetria exploratória diferencial visou determinar o grau de cristalinidade nas matrizes de PP/PP-g-MAH, uma vez que de acordo com o teor de PP-g-MAH é possível ocorrer alterações na cristalinidade. Além disso, a introdução da MMT no compósito poderá também alterar o grau de cristalinidade caso ela atue como agente nucleante. Entretanto, os compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT não puderam ser ensaiados devido à possibilidade de danificar o equipamento por resíduos da degradação do sal de amônio quaternário presente na O-MMT.

Esta análise é importante uma vez que a presença de cristalitos diminui o volume disponível para a sorção e também aumenta o livre caminho médio de difusão que o permeante tem que percorrer para atravessar o material.

Medidas de DSC foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura TA Instruments modelo Q 100, tendo sido utilizado nitrogênio líquido com vazão de 50ml/min como gás de purga. As amostras analisadas foram as matrizes de PP referências contendo 0; 1 e 2 % de PP-g-MAH, sendo que o resultado foi obtido por uma média de três amostras analisadas para cada material.

O grau de cristalinidade para cada amostra foi calculado através da inclusão do valor de calor de fusão hipotético do polipropileno 100% cristalino (209 J/g) 17 no software acoplado ao DSC, utilizando-se para isso a Equação 4.5.6.1 a seguir:

$$\%W = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f (100\% \text{ cristalino})} \right) \cdot 100$$

(4.3)

A Tabela 4.2 a seguir apresenta as condições utilizadas nas análises de DSC em todas as amostras verificadas.

Tabela 4.2 – Condições experimentais da análise térmica por DSC

Tipo de Ciclo	Aquecimento
Temperatura inicial	50 °C
Taxa	10 °C/min
Temperatura final	230 °C
Tempo de Isotherma	10 min

4.5.7 Teor de Cinzas

A avaliação da eficiência da mistura foi realizada pela análise do teor de cinzas a fim de se determinar a concentração real de fibra e/ou MMT em uma composição. Pequenas amostras de em média 1g, retiradas da região central de corpos de prova injetados de flexão, foram queimadas em um forno de alta temperatura, marca CEM e modelo AW7000, revestido internamente com refratário cerâmico, em atmosfera controlada com aquecimento por microondas programável. A pesagem das amostras foi realizada em uma balança com precisão de 1/1000 gramas. Foram realizadas aproximadamente cinco queimas para cada material e a média dos resultados forneceu a porcentagem em peso da carga nos compósitos de polipropileno.

Durante a exposição do compósito a temperatura do ensaio, a parte orgânica composta pela matriz termoplástica e pelo tratamento superficial do “sizing” (encimagem) das fibras se decompõe, restando apenas a parte inorgânica, referente às fibras de vidro e/ou MMT. Para se obter a concentração real de fibra de vidro no compósito, utilizou-se o seguinte procedimento:

- 1) Secagem dos cadinhos em estufa à temperatura de 120°C por 2 horas, para total desumidificação;
- 2) Descanso por 30 minutos no dessecador;
- 3) Pesagem dos cadinhos e das amostras antes da queima;

- 4) Queima a 650°C por 25 minutos;
- 5) Descanso por 30 minutos no dessecador;
- 6) Pesagem do cadinho mais a amostra após queima.

Vale ressaltar que a análise para determinação da concentração em peso do tratamento superficial da fibra de vidro foi realizada seguindo-se os mesmos procedimentos, porém queimando-se apenas fibras não processadas.

Assim, o cálculo da concentração real de fibra de vidro foi realizado conforme as Equações (4.5.7.1) e (4.5.7.2) dadas a seguir:

$$\%umidade + trat.sup. = 100 - \left(\frac{Peso_{(cadinho+fibra)f} - Peso_{(cadinho)}}{P_{(cadinho+fibra)i} - Peso_{(cadinho)}} \right) 100 \quad (4.4)$$

$$\%fibra_{(corrigida)} = \left(\frac{(Peso_{(cadinho+compósito)f} - Peso_{(cadinho)}) \left(1 + \frac{\%umid + trat.}{100} \right)}{Peso_{(cadinho+compósito)i} - Peso_{(cadinho)}} \right) \quad (4.5)$$

Onde, os subscritos “i” e “f” indicam inicial e final, respectivamente.

A fração volumétrica (ϕ_f) dos reforços foi calculada como mostra a equação (4.5.7.3) [99], com base na fração mássica e na densidade desses reforços, representados na equação pelo subscrito (f), e pela fração mássica e densidade da matriz polimérica, representada na equação pelo subscrito (m).

$$\phi_f = \frac{\frac{W_f}{\rho_f}}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (4.6)$$

A fração volumétrica dos compósitos híbridos foi calculada através da equação 4.5.7.4, onde W_c representa a fração mássica total do reforço híbrido determinada experimentalmente por perda ao fogo e $\%W_f$ ou $\%W_t$ é a proporção parcial de cada um dos reforços (FV ou O-MMT) em relação ao total de reforço presente, ou seja, em um compósito com 40% de FV e 2% de O-MMT (42% em peso de reforço no compósito) os valores de W_f e W_t serão de 0,95 e 0,05 respectivamente.

$$\phi_f = \frac{(W_c/\rho_f) \times (\%W_f) + (W_c/\rho_t) \times (\%W_t)}{(W_c/\rho_f) \times (\%W_f) + (W_c/\rho_t) \times (\%W_t) + (1 - W_c)/\rho_{PP}} \quad (4.7)$$

4.5.8 Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro nos Compósitos

A determinação das curvas de distribuição de comprimentos das fibras de vidro dos compósitos foi realizada a partir das amostras queimadas, conforme procedimento descrito anteriormente para a determinação do teor de cinzas. Para a medição de comprimentos das fibras foi utilizado um microscópio ótico de luz transmitida da LEICA acoplado a um analisador de imagens (software Image J). Este analisador de imagens foi calibrado com escala graduada para dimensões (em décimos e centésimos de milímetro) na faixa de comprimentos de fibras esperada na amostra (foi realizada uma calibração para cada aumento utilizado no microscópio). Colocou-se a lâmina no microscópio e ajustou-se o foco e o aumento da lente com o objetivo de captar tanto fibras curtas e longas. Capturou-se a imagem da amostra de fibras no analisador de imagens e mediram-se os comprimentos das fibras com ajuda do cursor do analisador de imagens. Estabeleceu-se o critério de medir um número mínimo de 500 fibras.

Durante este procedimento evitou-se medir fibras que estavam sobrepostas uma ao lado da outra na mesma direção ou de fibras cujo comprimento estivesse interrompido na borda da imagem da amostra.

As medidas dos comprimentos das FV foram salvos e os dados foram transferidos para um programa de PC (Excel) para se calcular os valores de comprimento médio numérico (L_n) e ponderal (ou volumétrico - L_w) e a dispersão de comprimentos ($\frac{L_w - L_n}{L_n}$) e também para que fossem plotados os histogramas de distribuição de comprimentos da FV.

O cálculo dos comprimentos médios L_n e L_w e sua dispersão são dados por:

$$L_n = \frac{\sum l_i \cdot n_i}{\sum n_i} ; \quad L_w = \frac{\sum l_i^2 \cdot n_i}{\sum l_i \cdot n_i} \quad \text{e} \quad \text{Dispersão} = \frac{L_w - L_n}{L_n} \quad (4.8)$$

Onde, n_i é o número de fibras com um determinado comprimento l_i (isto é, dentro de um especificado intervalo de comprimentos próximos a l_i). O valor de comprimento médio numérico (L_n) é sempre menor que o comprimento médio ponderal (L_w). O comprimento médio das fibras baseado no valor de L_w é de maior relevância, visto que o mesmo reflete a proporção do teor total de fibras de um dado comprimento.

4.5.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da argila bem como o percentual de carga dos compósitos com O-MMT foi verificada através de análise termogravimétrica (TGA). Os ensaios foram realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 600°C, sob atmosfera de N_2 .

Antes de ser analisada, a amostra de montmorilonita foi seca em uma estufa a vácuo por 3 horas, a 120 °C, e a seguir condicionada em dessecador por 5 dias. Os pellets das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT foram secos a 90 °C por 2 horas e mantidos em dessecador por 5 dias para posterior análise. A pesagem das amostras foi realizada em uma balança com precisão de 1/1000 gramas.

Os dados foram tratados através do software de análises térmicas Universal Analysis 2000, TA Instruments, V.4.2E. As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) foram plotadas em função da temperatura. A derivada DTG é calculada através da primeira derivada da curva de TG.

4.5.10 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)

Esta técnica, monitorando a posição e o formato das reflexões basais (picos) das lamelas do silicato, nos dá indícios sobre a estrutura do nanocompósito. Para o cálculo das distâncias interplanares ou intercamadas d_b utiliza-se a equação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$ onde λ é o comprimento de onda da radiação X e θ o ângulo difratado. Por exemplo, quando a nanocarga é intercalada, a reflexão basal (pico) se desloca para menores ângulos; ou seja, se θ diminuiu, $\sin\theta$ também diminuiu e d aumentou. Isto indica que, embora tenha havido um aumento na distância entre as camadas ou galeria do silicato, este aumento não afetou a organização cristalina do silicato. Já quando a nanocarga é esfoliada, toda difração de raios X desaparece, já que as camadas se encontram tão separadas entre si que não possuem nenhuma organização cristalina entre elas (halo amorfo) [31].

Os nanocompósitos foram avaliados através de medidas de WAXD para verificação da ocorrência de processos de intercalação e/ou esfoliação. Para isso, amostras foram retiradas da região central de corpos de prova de impacto, e *pellets* do concentrado foram primeiramente prensados a fim de se obter um filme espesso. No caso da O-MMT, o pó foi prensado em um porta amostras. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5458 \text{ \AA}$). Realizou-se a varredura na faixa de 2θ entre $1,6$ e 10° , a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$.

Embora este método seja conveniente para determinar o espaçamento interlamelar dos silicatos em si e em nanocompósitos intercalados (entre 1 a 4 nm), pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das lamelas de silicato

ou qualquer não-homogeneidade estrutural em nanocompósitos (a existência de aglomerados ou agregados de nanocarga, por exemplo). Adicionalmente, algumas lamelas de silicato inicialmente não exibem reflexões basais bem definidas. Dessa forma, o alargamento e diminuição da intensidade do pico são muito difíceis de se estudar sistematicamente e podem levar a interpretações erradas. Por outro lado, MET permite o entendimento qualitativo da estrutura interna, distribuição espacial de várias fases e vista de defeitos da estrutura por visualização direta. Assim, torna-se necessário fazer medidas de MET para estudar a distribuição espacial e homogeneidade do nanocompósito. Logo, ambas técnicas são complementares [31].

4.5.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras analisadas por MET foram retiradas da região central de corpos de prova de tração, com e sem pré-deformação. Em seguida essas amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas (cryoultramicrotoming), ou seja, cortadas em seções ultrafinas de 50nm de espessura, com faca de diamante, em um crio-ultra-micrótomo (modelo Reichert-Jung Ultracut FC4, marca Leica), tomando-se cuidado para que a secção transversal da amostra seja representativa, em torno de -60°C. Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas.

A seguir, as amostras foram observadas por MET (modelo CM 120, fabricado pela Philips e operado a uma voltagem de aceleração de 120kV). Esta análise qualitativa permite verificar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas e para avaliar a dispersão da argila organofílica na matriz polimérica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Concentração Real de FV nos Compósitos (Teor de Cinzas)

Conforme procedimento descrito no tópico 4.5.8, foi realizado a queima de amostras de corpos de prova das formulações envolvidas no trabalho para avaliar o teor real de fibras de vidro presentes nos compósitos, bem como os maiores teores dentre as formulações de PP/PPg-MAH/O-MMT. Os resultados estão apresentados na tabela 5.1 a seguir.

Tabela 5.1 Teores médios de carga medidos após a injeção dos CPs.

Materiais*	Teor nominal de carga(s) no compósito (%)	Teor real de carga(s) no compósito após injeção (%)	Desvio Padrão
PP/0%PP-g-MAH/40%FV	40	40,13	0,21
PP/0,9%PP-g-MAH/40%FV	40	40,48	0,17
PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV	40	41,11	0,19
PP/3,5%PP-g-MAH/40%FV/0,5%O-MMT	40,5	40,21	0,04
PP/5%PP-g-MAH/40%FV/1%O-MMT	41	40,74	0,12
PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT	42	41,52	0,24
PP / 6%PP-g-MAH / 2%O-MMT	2	2,06	0,05
PP / 15%PP-g-MAH / 5%O-MMT	5	4,63	0,08

*Teores reais do compatibilizante de PP-g-MAH

Nota-se que todos os valores médios apresentados na Tabela 5.1 encontram-se próximos dos valores nominais ajustados nos alimentadores (40% em peso no compósito) durante o processo de compostagem por extrusão dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40FV. Mesmo para os compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT, onde a variação entre os teores de O-MMT são baixos, os resultados foram coerentes com os valores ajustados,

aumentando de acordo com a introdução de O-MMT. Embora os valores da queima não sejam exatamente precisos quando comparados aos teores nominais, ainda assim, para o teor total de carga (FV e O-MMT), essa diferença pode ser considerada pequena.

Nas formulações dos compósitos ternários nota-se que, quanto mais baixo o teor de O-MMT, maior é a diferença em relação ao valor nominal. Por este fato, as medidas para as formulações dos compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT foram tomadas apenas para os mais altos teores de O-MMT (2 e 5%). Observa-se que os teores reais encontram-se bastante próximos dos nominais, indicando a adequada proporção de O-MMT em relação à matriz.

As pequenas variações em torno dos teores nominais em algumas formulações podem ser principalmente devido a certa instabilidade do alimentador gravimétrico da extrusora.

5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Realizou-se a análise de acordo com o procedimento experimental descrito no item 4.5.9. A estabilidade térmica da argila organofílica Cloisite 20A foi avaliada durante o aquecimento por TGA. A decomposição térmica de argilas organicamente modificadas pode ser dividida em quatro regiões distintas 65.

- ✓ Região I: evaporação de água absorvida e produtos gasosos abaixo de 180°C;
- ✓ Região II: evaporação de substâncias orgânicas entre 200 e 500°C;
- ✓ Região III: de-hidroxilação do alumino-silicato entre 500 e 700°C;
- ✓ Região IV: evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos residuais entre 700 e 1000°C.

Utilizou-se uma amostra de argila organofílica C20A com 16,677mg para este ensaio. A Fig 5.1 apresenta os resultados obtidos para a C20A.

Observa-se que logo após o aquecimento até 150°C, ocorreu uma perda de quase 0,6% da massa da amostra, pela saída principalmente de água

absorvida (perda de umidade). Associado a esse fenômeno, nota-se que o pico de perda de massa, referente ao máximo de degradação térmica do material (DTG), está próximo a 350°C.

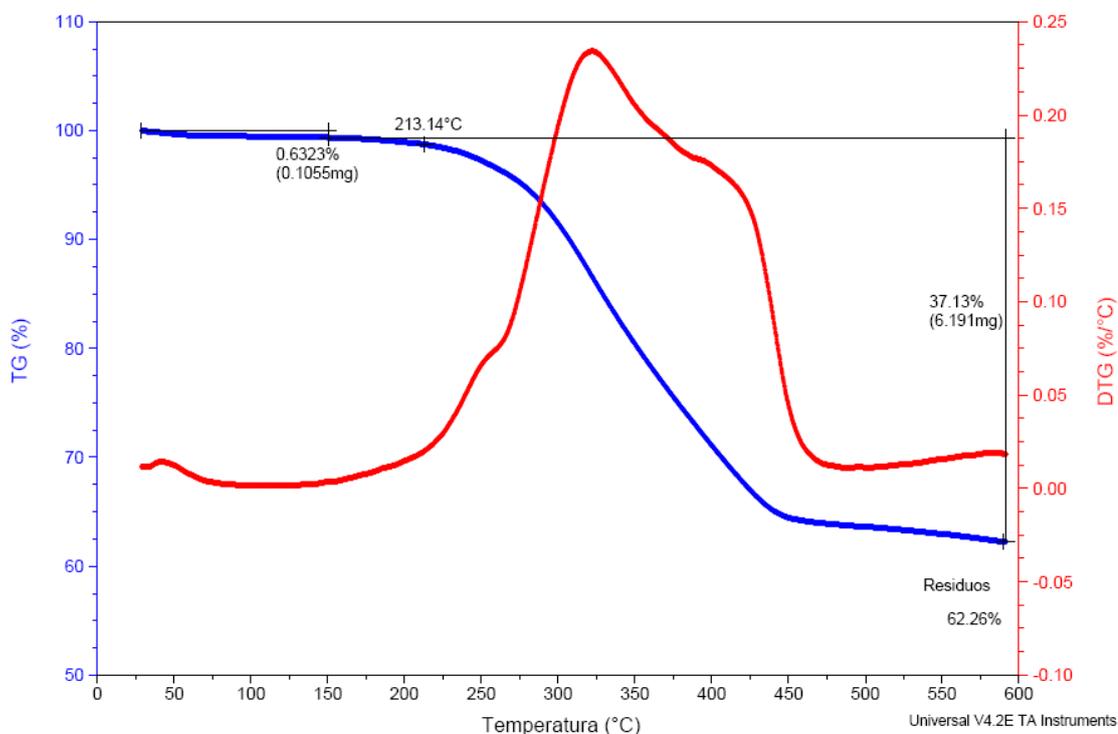


Figura 5.1 Curvas de TG e DTG para a argila organofílica C20A.

A partir de aproximadamente 215°C inicia-se um processo intensivo de perda de massa, relacionado com a decomposição do surfactante de tratamento da argila e também de outras substâncias orgânicas, como impurezas que possam estar presentes. Os dois ombros (aproximadamente 250 e 390°) no maior pico observado (próximo a 325°C) podem estar relacionados ao fato de que o surfactante contém cadeias carbônicas com diferentes tamanhos, como também à presença de impurezas. De acordo com o fabricante desta argila, modificador orgânico utilizado é formado por ~65% de cadeias C_{18} , ~30% de cadeias C_{16} e aproximadamente ~5% de cadeias C_{14} .

A temperatura de processamento dos compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT foi menor que 215 °C, de forma a evitar a degradação de seu modificador orgânico e garantir a compatibilidade argila organofílica-polímero.

O valor de perda de umidade está de acordo com aquele especificado (menor que 2%) pelo fabricante 62; A quantidade de substâncias orgânicas

eliminadas durante o ensaio de TGA, pouco mais que 37%, é bastante próxima aos 38% indicados na ficha técnica do produto. Este valor foi considerado para os cálculos dos teores nominais das formulações envolvendo a O-MMT, sendo devidamente utilizado portanto nas pesagens para o processamento de cada formulação .

Seguiu-se com este ensaio para a resina virgem HP648S e para as formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT com 0,5; 1 e 2% de C20A com o propósito de se obter a devida confirmação destes teores após extrusão. Os gráficos encontram-se em anexo no Apêndice D. Comparativamente, as curvas de DTG para os compósitos com e 0,5; 1 e 2% em massa de O-MMT não apresentaram diferenças consideráveis entre si. Já em relação à resina HP648S, pode-se notar que a simples presença da argila já atua na estabilidade térmica dos materiais em análise, de forma que a adição de 1% em massa de O-MMT reduziu em aproximadamente 20°C a máxima temperatura de degradação térmica do material, e a adição de 0,5 e 2 % reduziram em quase 15°C.

A tabela 5.2 abaixo apresenta o percentual de substâncias orgânicas eliminadas durante o ensaio destes compósitos.

Tabela 5.2 Valores reais e nominais de O-MMT presente nos compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT.

Teor nominal de O-MMT(%)	Perda de substâncias orgânicas (%)	Teor real (lamelas) de O-MMT(%)
0,5	99,24	0,76
1	98,84	1,16
2	97,81	2,19

Nota-se pelos dados apresentados que os teores reais de O-MMT encontram-se bastante próximos dos nominais de 1 e 2%, corroborando com a análise anterior do teor de cinzas (item 5.1), realizado para os teores de 2 e 5% de O-MMT. No entanto, para o valor nominal de 0,5%, a técnica indicou um aumento de 50% no teor real, enquanto que na análise do teor de cinzas, considerando-se que as dosagens de FV foram adequadas uma vez que os

valores reais dos compósitos binários PP/PP-g-MAH/FV foram bem próximos dos valores nominais, para o compósito ternário com 0,5% de O-MMT ocorreu uma redução de 50% em relação ao valor nominal. Isto possivelmente se deve a não homogeneidade de mistura da O-MMT durante o processamento, que é mais crítica para incorporação de teores menores de carga. Isto motivou o monitoramento *in line* das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT com os menores teores de O-MMT.

5.3 Monitoramento do grau de dispersão da nanoargila

O monitoramento ótico, utilizando o detector ótico *in-line* foi realizado no modo estacionário. Através dessa técnica, foi possível acompanhar o processamento dos nanocompósitos em tempo real e verificar a qualidade de mistura do PP com a nanoargila O-MMT.

O fluxo foi composto por PP matriz e pelo concentrado de nanoargila, variando-se a concentração de O-MMT em 0,5%; 1% e 3,1% em peso no compósito. Foi feita a mistura mecânica em saco plástico de *pellets* de PP e concentrado de O-MMT. Esta mistura foi posteriormente adicionada ao alimentador principal da extrusora e a este processo de diluição foi denominado “passagem 1”. Este composto foi re-extrudado uma segunda vez para melhorar na tentativa de se melhorar a dispersão, processo chamado de “passagem 2” e novamente repetiu-se o processo para verificar se maior estabilidade da curva de turbidez era obtida, processo chamado de “passagem 3”. Em todos os casos, foi obtida primeiramente a linha base (matriz de PP controle) para posterior adição dos nanocompósitos.

Nos gráficos 5.2 e 5.3, podemos observar que inicialmente foi processada a matriz pura e depois de estabilizada a linha base foram processados os nanocompósitos de PP com 0,5% e 1% em peso de argila respectivamente. Primeiramente foram monitorados as composições da mistura de resina virgem (matriz de PP) com os grânulos do concentrado de O-MMT (com 20% em peso da nanoargila) e pode-se observar que houve uma variação do sinal de

turbidez em ambos os casos. Essa variação, entretanto, é insignificante já que o sinal de turbidez obtido pela “passagem 1” está próximo dos valores de voltagem normalizada alcançado pelas outras curvas de passagem 2 e 3.

As passagens 2 e 3 apresentaram uma linha mais estável dos nanocompósitos, porém não foi observada uma diferença significativa na intensidade da voltagem normalizada. O valor obtido de intensidade do PP com 0,5% e 1% de O-MMT foi aproximadamente de 0,005 e 0,013V respectivamente.

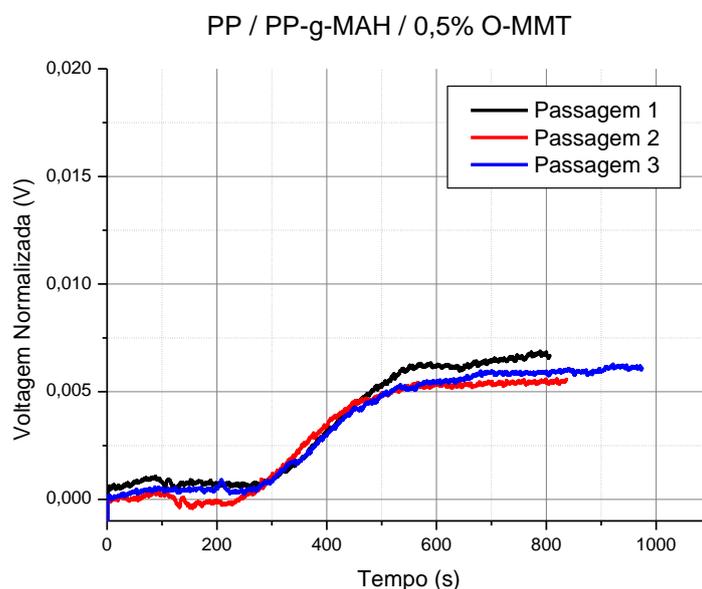


Figura 5.2: Intensidade (V) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão do nanocompósito de PP/0,5MMT.

Durante a passagem 2 foi realizada a re-extrusão de mais uma composição de 3,1% em peso de argila no compósito e foi obtida uma curva estável de voltagem versus tempo mostrada na Fig. 5.4. A intensidade medida foi em torno de 0,035V, sendo coerente com os valores dos outros nanocompósitos testados, uma vez que com teores crescentes de O-MMT, maior é a intensidade do sinal de turbidez medida pelo detector ótico.

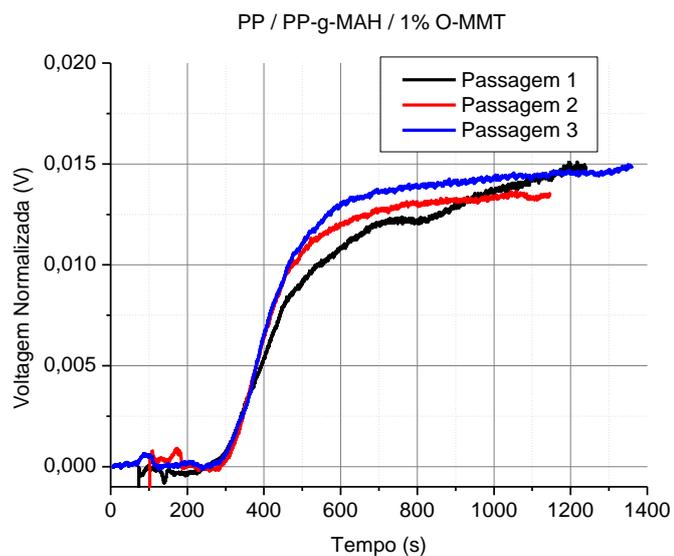


Figura 5.3: Intensidade em (mV) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão do nanocompósito de PP/1MMT.

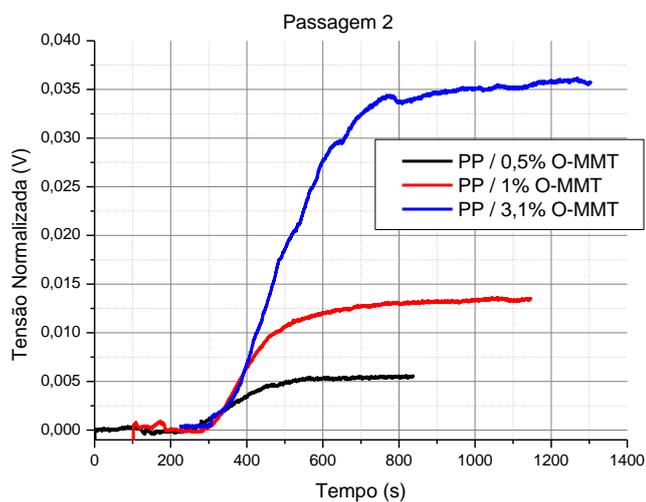


Figura 5.4: Intensidade (V) em função do tempo medida pelo detector ótico in-line durante extrusão dos nanocompósitos de PP/0,5MMT, PP/1MMT e PP/3,1MMT.

Com base nesses resultados, optou-se por processar os nanocompósitos misturando a resina virgem com os grânulos do concentrado de O-MMT já que a variação na intensidade do sinal de turbidez captado pelo detector ótico in line foi insignificante. Além disso, ao passar os materiais somente uma vez pela extrusora, evita-se que o polímero sofra degradação térmica severa.

5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para avaliar a influência da adição de PP-g-MAH na matriz, foram realizadas análises de calorimetria diferencial por varredura (DSC).

Segundo a literatura [1, 19], a presença de grupos MAH pode diminuir a fração cristalina do PP, aumentando a sua parte amorfa. Entretanto, esse comportamento não é observado nas matrizes utilizadas neste trabalho, conforme segue a tabela 5.3 abaixo:

Tabela 5.3 Grau de cristalinidade das matrizes de PP/PP-g-MAH

matrizes	0%PP-g-MAH	1%PP-g-MAH	2%PP-g-MAH
%C	37,8	41,5	39,3

Observa-se que para as concentrações de PP-g-MAH utilizadas neste trabalho, o grau de cristalinidade não sofreu alterações significativas. Portanto, a adição de 1% e 2% de PP-g-MAH não influenciou significativamente no grau de cristalinidade da matriz.

5.5 Permeação ao Vapor de Água

A figura 5.5 mostra a curva de permeação ao vapor de água das matrizes de PP com 0, 1 e 2 % de PP-g-MAH.

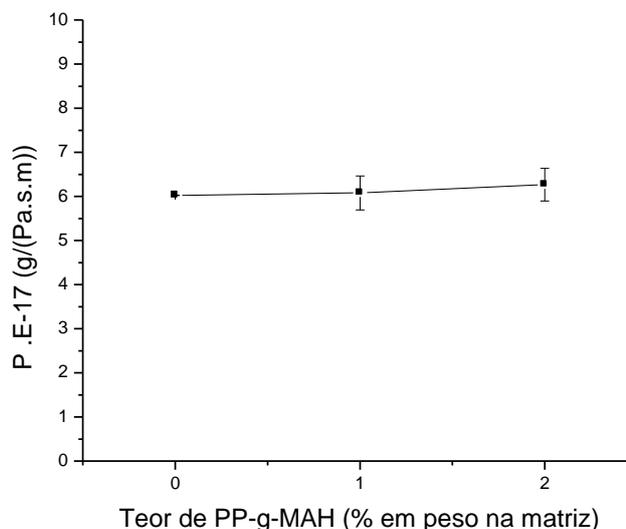


Figura 5.5: Permeação ao vapor de água do PP controle nas diferentes concentrações de PP-g-MAH.

Apesar da introdução de polaridade através dos grupos MAH polares, observa-se que a adição de 1 e 2% de PP-g-MAH pouco altera a permeabilidade ao vapor de água do PP controle. No entanto, nota-se que a curva não tende a se nivelar, mostrando uma suave inclinação, com um pequeno aumento de 3% na propriedade do PP/2%PP-g-MAH em relação ao PP/1%PP-g-MAH. Quando comparado ao PP controle, o PP/2%PP-g-MAH apresenta 5% de aumento na permeação.

Na Fig 5.6, são apresentadas curvas de permeação ao vapor de água dos compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT para os lotes novo e antigo da resina, comparando-os ao PP controle.

As formulações do lote antigo foram processadas diferentemente das do lote novo. Em ambos os casos, processou-se concentrados de O-MMT antes da diluição, na tentativa de se obter uma boa distribuição e dispersão das partículas de O-MMT. Porém, nas formulações do lote antigo utilizou-se no concentrado a resina HP550K (de mais alta massa molecular e baixo índice de fluidez) tendo em mente que o cisalhamento intermolecular ajudaria no processo de intercalação e possível esfoliação das lamelas de O-MMT.

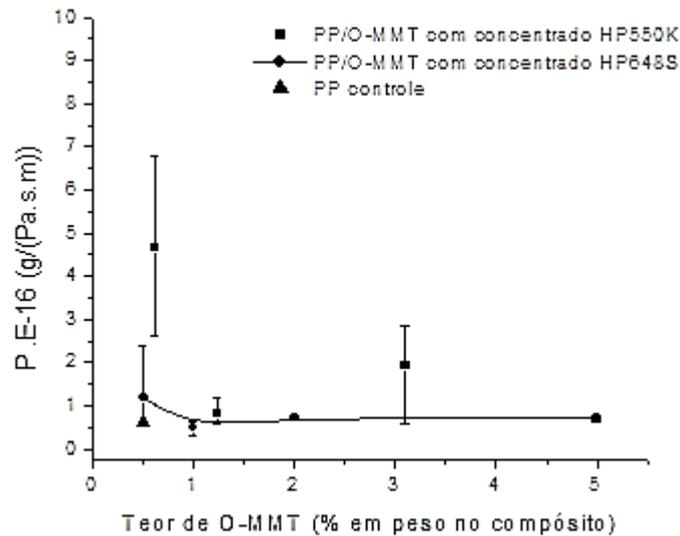


Figura 5.6: Curvas de permeação ao vapor de água para os compósitos de PP/O-MMT em relação ao PP controle do lote novo.

Já no concentrado do lote novo utilizou a resina HP648S (de mais baixa massa molecular e alto índice de fluidez), uma vez que cadeias menores possuem maior mobilidade e possivelmente uma maior facilidade em penetrar por entre as lamelas da O-MMT.

Os resultados de permeação mostram que as formulações do lote novo possuem maior barreira ao vapor d'água que as do lote antigo. Isto se deve principalmente ao baixo grau de intercalação/esfoliação atingido, o que também pode ser comprovado pelos ensaios mecânicos realizados. Isto demonstra melhor eficiência no processamento utilizando a resina HP648S na preparação do concentrado de O-MMT, melhorando as propriedades mecânicas e de barreira.

Nota-se, que em relação ao PP controle, apenas a formulação do lote novo com 1% em peso de O-MMT alcançou pequenas melhoras nas propriedades de barreira, mas considerando-se a dispersão da barra de erros, 2 e 5% de O-MMT também mostraram propriedades próximas ao do PP controle. Apesar da introdução de interfaces polímero-reforço, as formulações a partir do concentrado com HP 648S ainda apresentam propriedades de barreira próximas ao do PP controle.

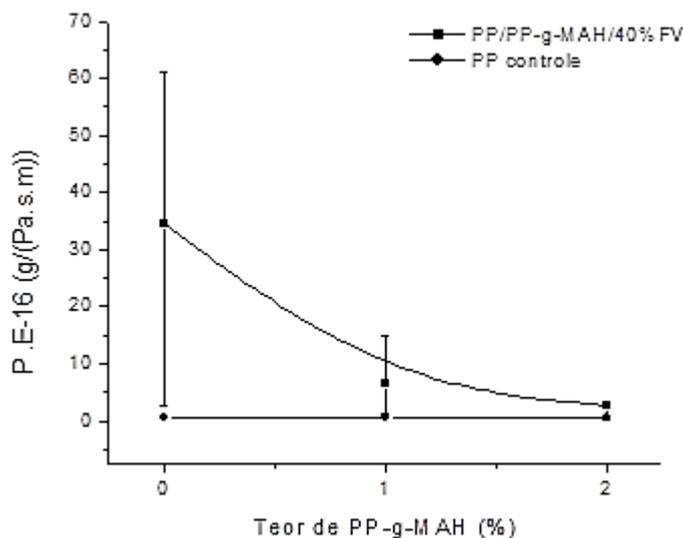


Figura 5.7: Curvas de permeação ao vapor de água das matrizes e dos microcompósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV para diversos teores de PP-g-MAH.

De forma geral, a permeabilidade ao vapor d'água é menor na matriz que nos microcompósitos. Isto já era esperado uma vez que a água penetra mais rapidamente pela interface fibra-polímero que pela matriz, conforme fundamentos teóricos já apresentados neste trabalho. Isto fica bem evidenciado pela grande diferença entre os valores de permeação da formulação PP/40%FV, sem compatibilizante interfacial, e da formulação na qual se introduziu apenas 1% em peso de PP-g-MAH na matriz. A introdução de apenas 1% de PP-g-MAH na matriz reduz em quase 80% o valor médio de permeação ao vapor de água devido à melhora na adesão interfacial fibra-polímero.

Nota-se que introdução de polaridade na matriz com o aumento do teor de PP-g-MAH no microcompósito influi muito pouco no sentido de aumentar a permeabilidade ao vapor de água, o que corrobora com os resultados de permeação obtidos para os diversos sistemas PP/PP-g-MAH da Fig 5.5 desta mesma seção. Entretanto, a introdução do agente de acoplamento no compósito reforçado com FV aumenta o grau de adesão interfacial, ajudando a "blindar" a interface e reduzindo assim sensivelmente a permeabilidade neste. Observa-se também que, em relação aos valores obtidos para a permeação do nanocompósitos no gráfico 5.6 anterior, a introdução da FV no sistema

aumenta não somente os valores nesta propriedade, como também a dispersão dos resultados. A partir disto, pode-se inferir que a introdução de 40% de FV aumenta a quantidade de interfaces polímero-reforço, as quais podem ser mais críticas para a permeação ao vapor d'água que as interfaces geradas pela interação polímero-argila, nos teores de O-MMT utilizados neste trabalho. Entretanto, nota-se que conforme introduz-se o agente compatibilizante, reduz-se esta dispersão dos dados, uma vez que reduz-se as interfaces polímero-reforço, que constituem caminho preferencial da água durante a permeação.

5.6 Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)

Na caracterização de nanocompósitos, os picos de interesse na difração de raios-X a altos ângulos são os que aparecem em regiões entre 2° a 3° , escala em 2θ . Isto porque a ocorrência do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas do silicato pode ser observada através do deslocamento do pico de difração (001) característico da argila (em $2\theta = 2,7^\circ$) para ângulos menores, já que a intercalação leva a um aumento da distância basal da argila. A esfoliação é caracterizada pela perda de regularidade estrutural da argila, com suas camadas individuais dispersas aleatoriamente pela matriz polimérica. Neste caso, a ausência do pico de difração característico da argila seria um indicativo da presença de uma morfologia esfoliada [31].

A Fig. 5.8 a seguir mostra os difratogramas para as diversas formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT, comparadas ao concentrado de HP648S/PP-g-MAH/O-MMT e à O-MMT na forma de pó.

Nota-se a presença de três picos bem definidos em todos os difratogramas das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT. O primeiro, mais intenso, está relacionado ao plano (001) da argila e seu deslocamento para ângulos de difração menores corresponde à variação da distância basal devido

à intercalação das cadeias poliméricas de PP/PP-g-MAH entre as camadas do silicato.

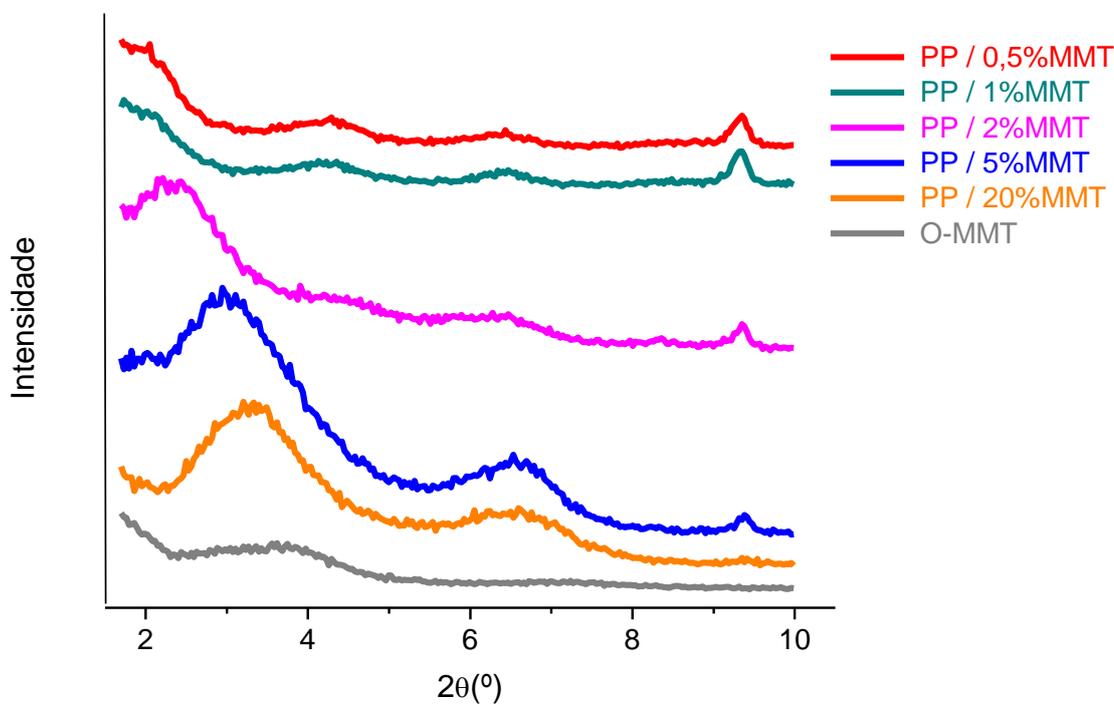


Figura 5.8 Difratomogramas de raios-X da argila C20A, do seu concentrado e das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT com teores variados de nanoargila.

O segundo pico e o terceiro, presentes na região entre 5 a 10°, possuem valores que são múltiplos daquele verificado para o primeiro pico, estando, portanto, relacionado à mesma família de planos paralelos {001}. A distância entre as camadas de argila (distância basal) pode ser calculada através da Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}_{hkl} \theta \quad (5.1)$$

A montmorilonita Cloisite 20A apresentou um pico de difração a 3,74° que corresponde ao espaçamento basal de 2,36 nm. Após o processamento do concentrado o pico da argila sofreram um deslocamento para 3,31° com

espaçamento basal de 2,68 nm, mostrando que ocorreu a intercalação do polipropileno graftizado com anidrido maleico entre as camadas de argila.

Para o nanocompósito contendo 5% de O-MMT o pico observado ocorre a $3,0^\circ$, com espaçamento basal de 2,94 nm, enquanto para o concentrado contendo 2% de argila o pico situa-se a $2,26^\circ$ com espaçamento basal de 3,92 nm. As estruturas obtidas nas composições de 5% e 20% de argila são estruturas intercaladas, porém na formulação com 5% de O-MMT o pico sofreu um pequeno deslocamento para $3,0^\circ$, enquanto que no concentrado estava a $3,36^\circ$, o que pode ser atribuído à influência do processamento na diluição do concentrado.

No entanto, a influência do processamento parece ter melhorado ainda mais a intercalação/esfoliação para a amostra de PP/PP-g-MAH/ 2%O-MMT, na qual o pico de interesse foi observado a $2,2^\circ$, com espaçamento basal de aproximadamente 4,0 nm. Por esta razão, pode-se inferir que o maior grau de intercalação dentre as formulações em análise esteja presente na de 2%O-MMT. Com o nanocompósito de 0,5% e 1% de montmorilonita, ocorreu o desaparecimento do primeiro pico de difração, mas o segundo pico foi observado a $6,42^\circ$ com espaçamento de 1,38 nm.

Este comportamento sugere que ocorreu um grau de esfoliação maior ainda da nanoargila. Alguns autores também observaram o desaparecimento do pico primário, bem como a presença de picos secundários em nanocompósitos de polipropileno com nanoargila, atribuindo tal fato ao baixo teor de nanoargila presente [58].

Cabe aqui ressaltar que a esta análise por difração de raios-x a altos ângulos (WAXD) possui uma limitação da própria técnica uma vez que não são possíveis medidas abaixo de $1,6^\circ$ na escala 2θ . Neste caso, não foi possível dispor em tempo hábil de um refratômetro para a análise em baixos ângulos uqe poderia elucidar melhor o processo de intercalação da nanoargila.

Entretanto, esta análise pode ainda ser complementada através da análise de micrografias obtidas por MEV e MET na seção 5.7 e 5.8 a seguir.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Nanocompósitos

Com o objetivo de se investigar a superfície de fratura dos nanocompósitos e em torno da possível presença de aglomerados, as formulações com 2 e 5% de O-MMT foram investigadas comparativamente ao polímero base de PP (PP controle). As amostras foram retiradas de corpos de prova de flexão criofraturados conforme procedimento descrito anteriormente na seção 4.5.4.

As micrografias das formulações de PP/PP-g-MAH/2%O-MMT, realizadas em FEG, são apresentadas em diversos aumentos comparativamente ao polímero base de PP, em único aumento e analisado por TMP, como pode ser visto a seguir na Fig 5.9.

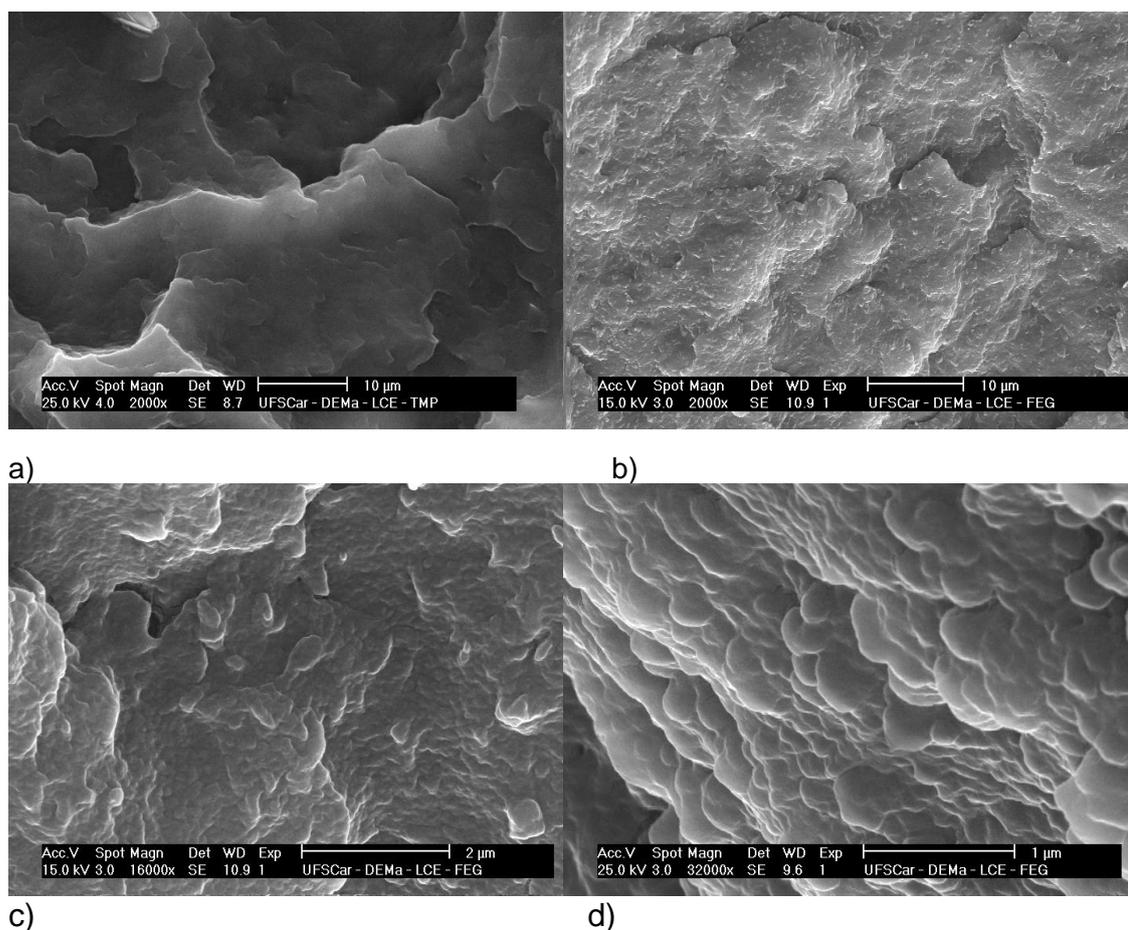


Figura 5.9 Micrografias de MEV para PP matriz em a) com 2000x de aumento e para PP/PP-g-MAH/2%O-MMT em: b)2000x, c)16000x e d) 32000x de aumento.

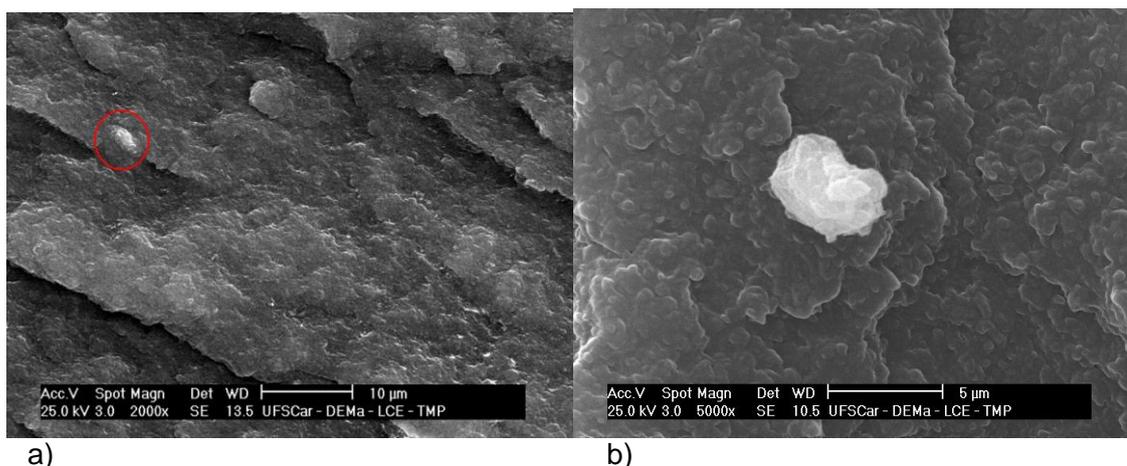
A princípio, observando-se as micrografias com aumento de 2000x, Fig 5.7.1 a) e b), nota-se que a introdução de apenas 2% de O-MMT na matriz de PP já modifica bastante a superfície de fratura. Aparentemente, a presença de pequenos pontos claros dispersos por toda a matriz do PP/PP-g-MAH/2%O-MMT parecem indicar a existência de aglomerados. Entretanto, ampliando-se o aumento para 16000x, Fig 5.9 c), nota-se nitidamente que esses pontos claros são na verdade efeitos de borda devido ao carregamento da amostra polimérica.

Esse fenômeno ocorre basicamente porque os elétrons tendem a sair por regiões mais finas da amostra, iluminando-as. E neste caso, a morfologia em escamas apresentada pela amostra acaba por facilitar a ocorrência desse fenômeno. Esta morfologia pode ser mais bem visualizada no aumento de 32000x na Fig 5.9 d), na qual a amostra foi inclinada, evidenciando as “escamas”.

Por ser o MEV uma análise qualitativa e localizada em determinada região da amostra, vale salientar que as micrografias apresentadas foram cuidadosamente selecionadas de um total de 5 micrografias, no mesmo aumento porém em regiões diferentes da mesma amostra, de forma que a micrografia mais representativa de todas as regiões analisadas da mesma amostra e no mesmo aumento foi escolhida para ser aqui apresentada, inferindo-se os comentários em relação ao todo observado na amostra.

Para a formulação de PP/PP-g-MAH/ 5%O-MMT, esses pequenos pontos claros também puderam ser observados, devido à superfície de fratura exibir a mesma morfologia em escamas. Entretanto, a presença de uma estrutura sólida mais clara e distinta de toda a matriz da ordem de 5 μ m puderam ser observadas em algumas regiões da amostra, já no aumento de 2000x, como pode ser observado na região circulada em vermelho da Fig.5.10 a).

Com o aumento de 5000x, Fig.5.10 b), pode-se observar que a partícula apresenta uma estrutura em camadas e fica evidente de que se trata de um aglomerado.



a) b)
 Figura 5.10 Micrografia de MEV por TMP com aumentos de: a) 2000x e b) 5000x, para a amostra de PP/PP-g-MAH/5%O-MMT.

Uma microanálise de raios-X, por espectrômetro EDS, gerada de uma determinada região na superfície deste sólido detectou elementos presentes na composição da O-MMT como: O, Al e Fe; conforme pode ser observado no espectro apresentado na figura 5.11 a seguir.

Vale ressaltar que elementos leves como carbono e oxigênio, que possuem inerentes dificuldades para a absorção e geração de raios-X, seriam melhor analisadas por espectrômetro WDS. Mesmo assim, é possível observar um pico para o oxigênio logo no começo do espectro por EDS. Os picos do elemento ouro (Au) majoritariamente presentes no espectro são devido ao recobrimento da amostra.

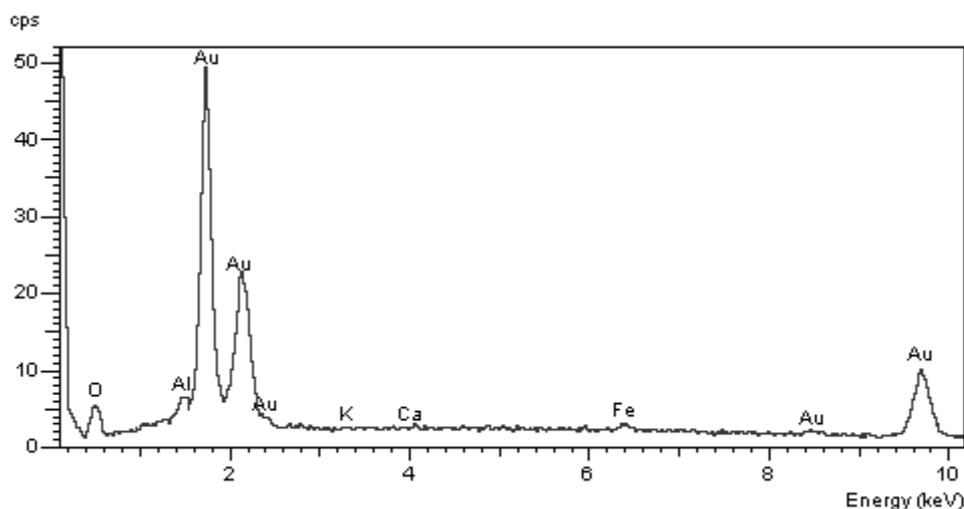


Figura 5.11 Microanálise de raios-X, por espectrômetro EDS, para uma região da partícula presente em PP/PP-g-MAH/5%O-MMT.

5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Buscando-se avaliar a morfologia e o estado de dispersão da argila nos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT, para as concentrações de 0,5; 2 e 5% em peso no compósito, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET), nos aumentos de 31000x e 66000x. Todas as micrografias aqui apresentadas foram retiradas de CP's de tração pré-deformados a 70% da tensão de escoamento.

Vale salientar que as micrografias aqui apresentadas foram selecionadas de um total de 5 micrografias no mesmo aumento e em regiões diferentes da mesma amostra, de forma que a micrografia mais representativa de todas as regiões analisadas da mesma amostra e no mesmo aumento foi escolhida para ser aqui apresentada, inferindo-se os comentários em relação ao todo observado.

De maneira geral, as micrografias no menor aumento (31000x) mostram que a argila organofílica C20A encontra-se bem dispersa.

As micrografias apresentadas a seguir nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14 confirmam os comportamentos apresentados pelos nanocompósitos nos espectros de WAXD, em função da variação da concentração de argila.

Para a formulação de PP/PP-g-MAH/0,5%O-MMT, as micrografias são apresentadas a seguir na Fig 5.12. Para o menor aumento, Fig 5.12 a), observa-se que as partículas de O-MMT encontram-se bem dispersas, porém observa-se majoritariamente a presença de tactóides e pouca estrutura intercalada é evidenciada no maior aumento (66000x), Fig 5.12 b).

As micrografias para a formulação PP/PP-g-MAH/2%O-MMT são apresentadas a seguir na Fig.5.13.

Na Fig.5.13 a), observa-se maior orientação das partículas de argila em relação à formulação de menor concentração de O-MMT (0,5%), lembrando que todas as amostras foram retiradas do centro de corpos de prova de tração, na região do miolo.

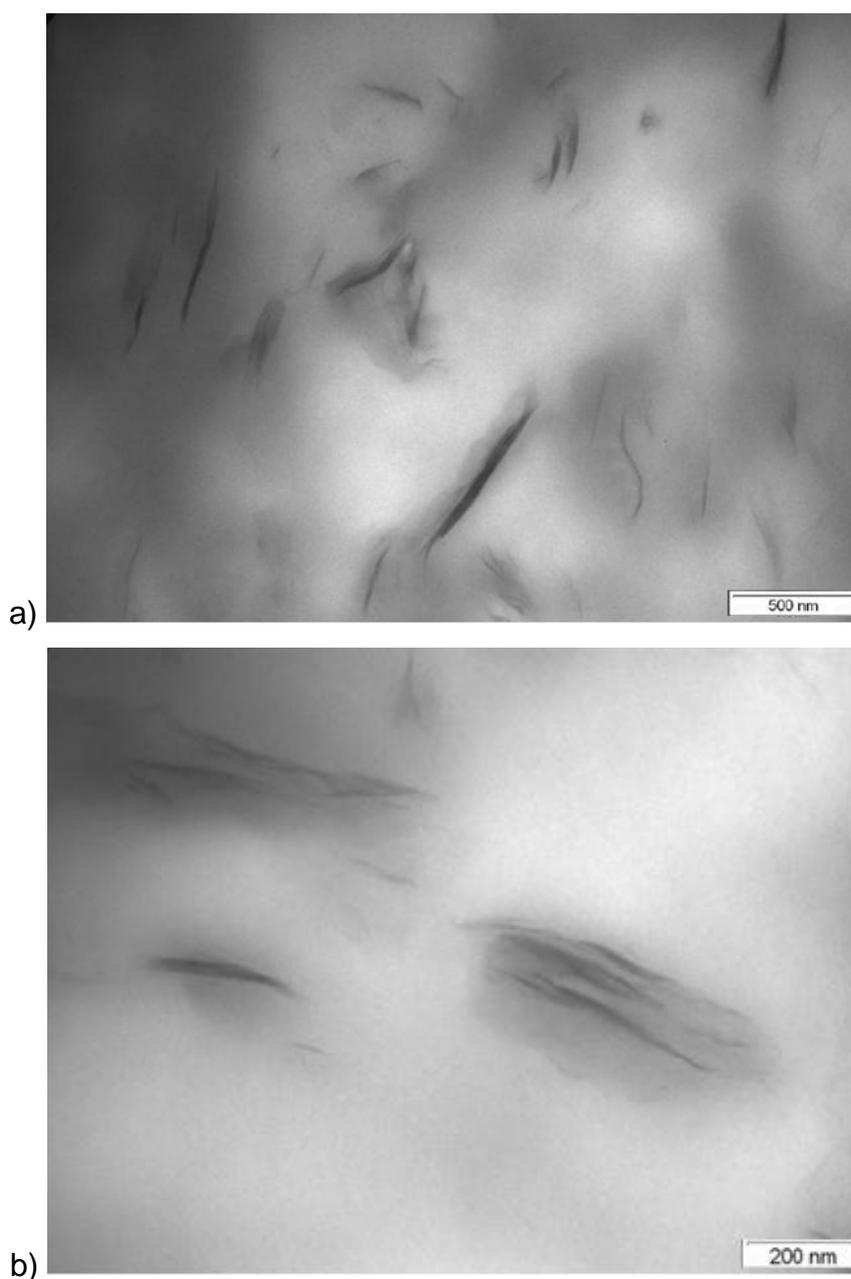


Figura 5.12 Micrografias de MET para a formulação PP/PP-g-MAH/ 0,5%O-MMT nos aumentos de: a)31000x e b) 66000x.

As micrografias da Fig 5.13 mostram tanto tactóides de argila quanto estruturas intercaladas e esfoliadas (estas em menor quantidade). Também é possível notar que esses tactóides encontram-se em menor quantidade nesta composição quando comparada à PP/PP-g-MAH/0,5%O-MMT.

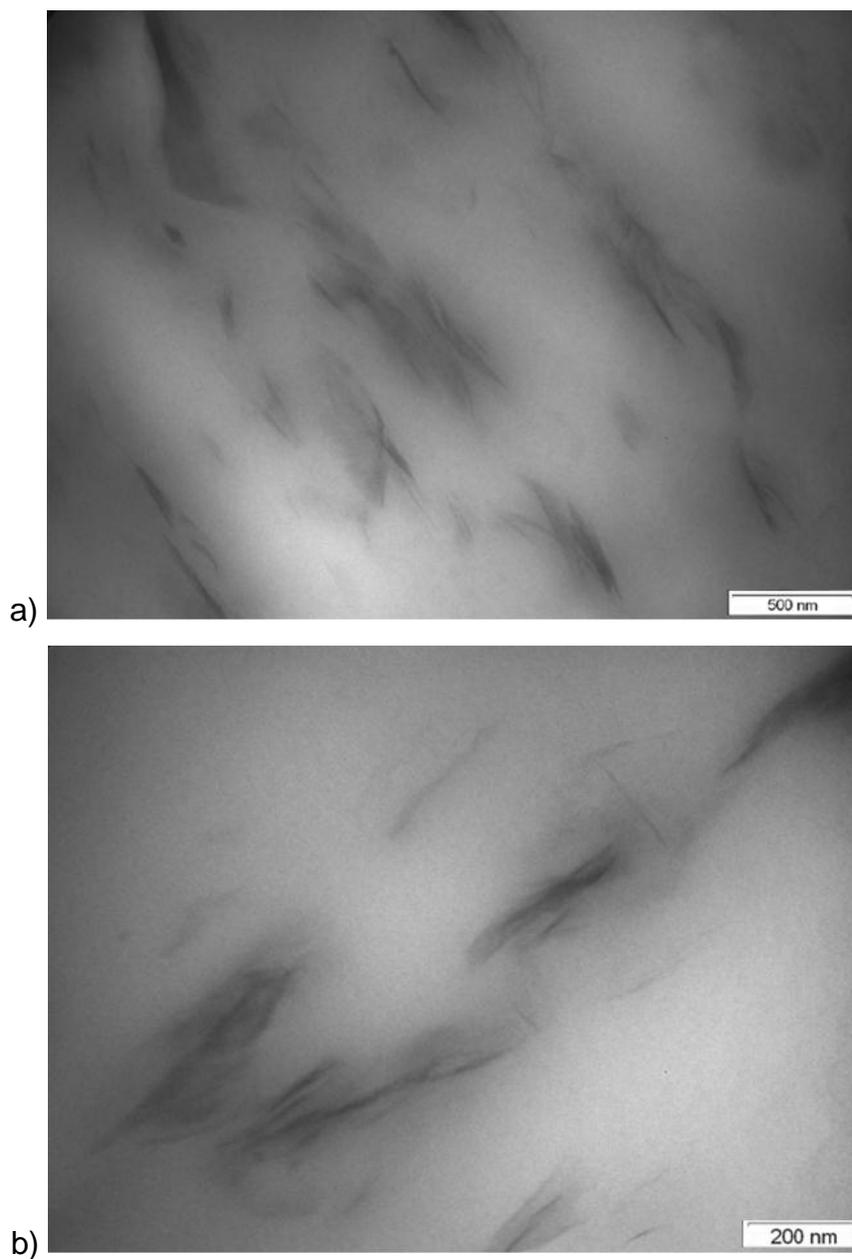


Figura 5.13 Micrografias de MET para a formulação PP/PP-g-MAH/ 2%O-MMT nos aumentos de: a)31000x e b) 66000x.

A seguir, na Fig 5.14 são apresentadas as micrografias para PP/PP-g-MAH/5%O-MMT, nos mesmos aumentos utilizados para as formulações analisadas anteriormente.

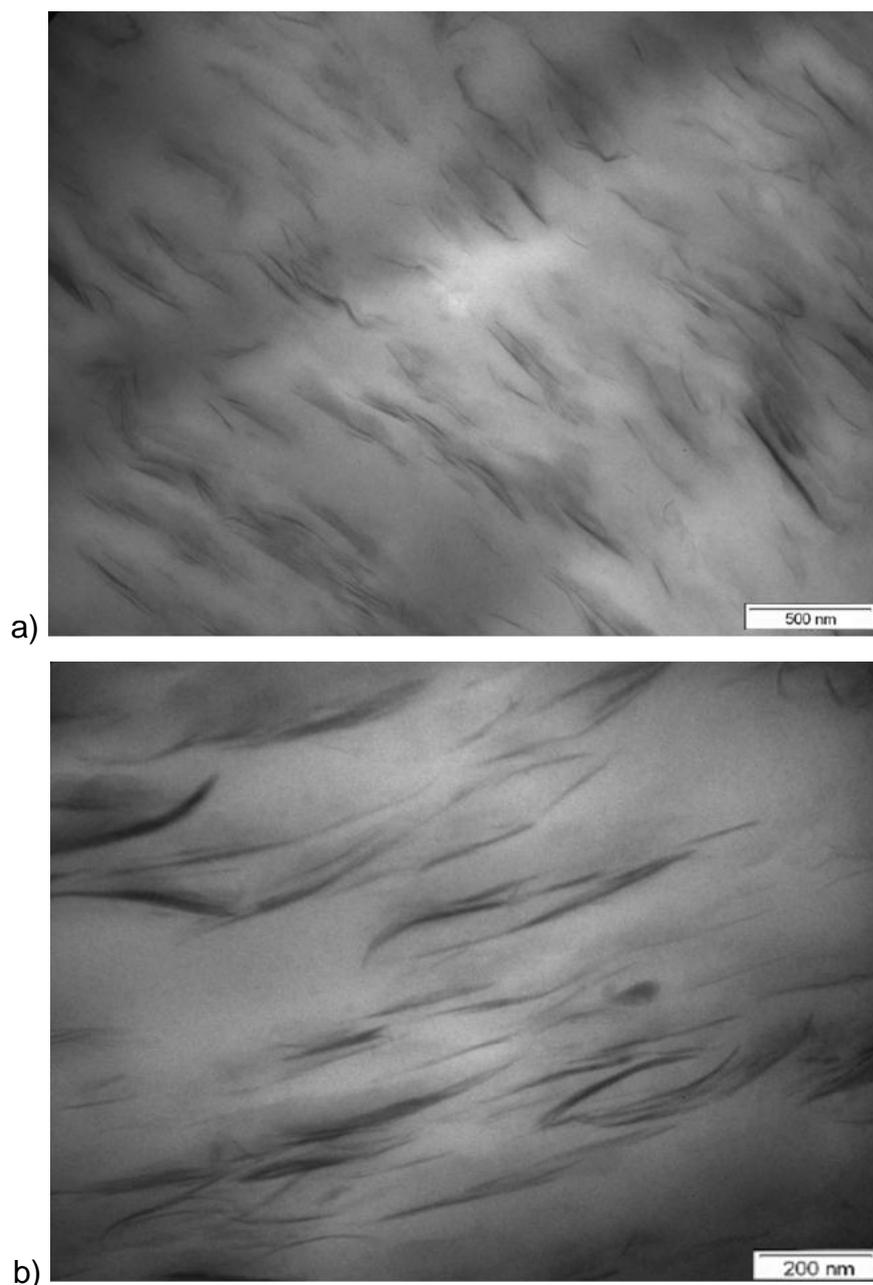


Figura 5.14 Micrografias de MET para a formulação PP/PP-g-MAH/ 5%O-MMT, nos aumentos de: a)31000x e b) 66000x.

Na Fig 5.14 a) pode-se observar uma maior orientação das partículas de argila em relação às demais formulações avaliadas anteriormente. Isto provavelmente se deve à maior viscosidade da mistura durante o processamento desta composição. As micrografias para esta formulação de PP/PP-g-MAH/5%O-MMT também mostram tanto tactóides de argila quanto estruturas intercaladas e esfoliadas (estas em menor quantidade, mas ainda

assim, presentes). Também é possível notar, no maior aumento (66000x) que essa esfoliação é menor que a apresentada pela formulação PP/PP-g-MAH/2%O-MMT, corroborando com os resultados de DRX e MEV apresentados anteriormente nas seções 5.6 e 5.7.

5.9 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos de PP/O-MMT

Nesta seção 5.9, serão abordadas as propriedades mecânicas dos nanocompósitos utilizando-se nos gráficos as frações volumétricas de O-MMT (ϕ_f), calculadas de acordo com o descrito no procedimento do item 4.5.7. Isto porque as propriedades mecânicas são melhor representadas graficamente quando relacionadas ao volume dos seus constituintes, como já visto em fundamentos teóricos, seção 2.1.4. Apesar disso, no texto serão sempre citados os teores mássicos de O-MMT, mantendo-se a forma padrão adotada na escrita deste trabalho, de maneira mais prática para o leitor já familiarizado com estes teores de nanorgila anteriormente citados e facilitando assim as explicações.

Na tabela 5.4 são mostrados os valores das principais propriedades mecânicas dos nanocompósitos utilizados neste trabalho.

Tabela 5.4 Propriedades mecânicas para os corpos de prova não envelhecidos do PP controle e nanocompósitos.

Material*	ϕ_f	RT (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	ϵ_{rupt} (%)	ϵ_{rupt}^1 (%)	RI (J/m)	
						Com Ental.	Sem Ental.
PPcontrole	0	32,2±0,5	1,8±0,2	> 393	> 393	26,8 ± 4,9	1187 ±130
PP/1,5PP-g-MAH/0,5MMT	0,004	31,7±0,2	1,9±0,1	> 393	95 ±10	30,0 ± 4,9	711 ±102
PP/3PP-g-MAH/1%MMT	0,006	32,4±0,5	1,9±0,1	> 393	97 ±12	30,7 ± 4,5	761 ±76
PP/6PP-g-MAH/2MMT	0,011	32,3±0,3	2,0±0,2	> 393	92±8	32,6 ± 3,4	688 ±103
PP/15PP-g-MAH/5MMT	0,024	34,5±0,6	2,5±0,2	10,7 ±0,7	-	25,4 ± 2,3	427 ±25

*Teores de PP-g-MAH corrigidos (valores reais), ¹ ensaios realizados inicialmente à velocidade de 5 mm/min e após estabilização da curva, aumento para 50 mm/min.

5.9.1 Resistência ao Impacto Izod

Na tabela 5.4, apresentada no item anterior, são apresentados os resultados do teste de resistência ao impacto pendular com geometria Izod de corpos de prova (CP's) sem e com entalhe padrão (raio do cume = 0,25 mm) realizado para as diferentes composições de PP/PP-g-MAH/O-MMT. Foram testados corpos de prova sem entalhe a fim de se identificar a influência da sensibilidade ao entalhe no comportamento de impacto do material. Os CP's não entalhados exibiram a resistência ao impacto (RI) bem superior ao material entalhado, assim como uma maior variação de resultados.

A Fig 5.15 apresenta a curva de resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos sem entalhe para as diferentes frações volumétricas de O-MMT em relação ao PP controle. Essas frações volumétricas correspondem à porcentagem mássica de 0,5; 1; 2 e 5% de O-MMT. Como indicado nos fundamentos teóricos, as diversas propriedades físicas e mecânicas de materiais compósitos são relacionadas à fração volumétrica dos seus constituintes.

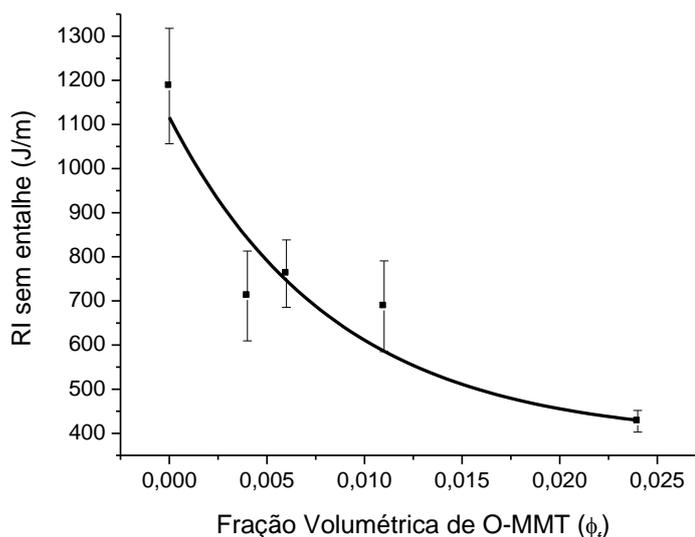


Figura 5.15: Resistência ao Impacto (RI) sem entalhe em função da fração volumétrica de O-MMT.

No ensaio de impacto realizado nos materiais sem entalhe, podemos observar que a RI do PP não modificado (controle) foi bem superior, quando comparada aos demais nanocompósitos de O-MMT, por este não apresentar nenhum reforço que agisse como defeito concentrador de tensão. Na ausência do entalhe, grande parte da energia de impacto é usada para iniciação das trincas e apenas uma pequena parcela da energia é consumida para a propagação e subsequente ruptura do material [25].

Com a presença de nanopartículas em pequenos teores de até 2%, podemos perceber que a RI cai de 1200 J/m no PP não modificado para aproximadamente a metade deste valor (700 J/m) nesses nanocompósitos, devido ao fato das partículas da nanoargila enrijecerem a pele do CP, impedindo a deformação plástica da matriz no processo de iniciação da trinca, tal como no caso do PP não reforçado. Resultados similares foram encontrados nos compósitos de PP carregado com talco, onde segundo Morelli, C.L. et al., este defeito se deve a alteração da estrutura “casca-miolo” do PP injetado pela presença das partículas da carga [13]. A queda mais acentuada da RI na concentração de 5% de O-MMT pode ser devido à presença de aglomerados maiores de nanopartículas, já evidenciados anteriormente por MEV e MET, agirem como concentradores de tensão mais severos e, portanto, contribuirão para menor energia de iniciação da trinca.

Na Fig. 5.16 a seguir apresenta-se a resistência ao impacto (RI) Izod com entalhe dos nanocompósitos de PP com diversas frações volumétricas de O-MMT.

Podemos observar que a propriedade de resistência ao impacto em função da fração volumétrica crescente de nanoargila não segue mais o mesmo comportamento observado para os CP's não entalhados. Neste caso, verifica-se uma pequena variação nos valores de RI no intervalo de 25 a 32 J/m, conforme se vai do PP não modificado para o nanocompósito de PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT, onde aparentemente foi evidenciada uma máxima na curva de RI com o teor de nanoargila. Considerando que a energia para a propagação da trinca tanto do PP não modificado quanto dos nanocompósitos pouco variou com o teor de O-MMT, torna-se difícil explicar

esta máxima na concentração de 2% de O-MMT, porém a queda mais acentuada a 5% de nanoargila pode estar associada à presença de aglomerados.

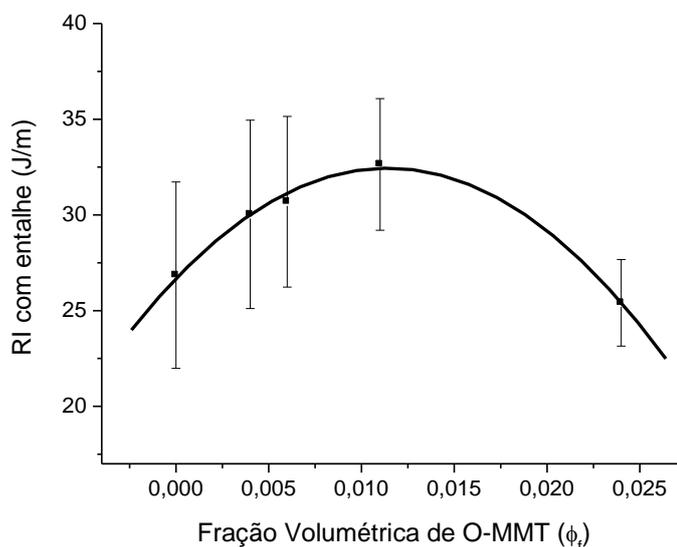


Figura 5.16: Resistência ao impacto (RI) Izod com entalhe dos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT, em função do teor em volume de O-MMT.

5.9.2 Propriedades de Tração

Em nanocompósitos poliméricos reforçados com nanoargila que apresentam estrutura esfoliada, as propriedades mecânicas apresentadas são superiores, especialmente no módulo elástico (medido a baixas deformações), em relação aos nanocompósitos intercalados. Mesmo nos sistemas intercalados, quanto maior o grau de intercalação polimérica na estrutura interna da nanoargila maiores serão as propriedades mecânicas dos nanocompósitos [8,36, 41, 42, 58].

A figura 5.17 a seguir apresenta a curva de resistência à tração (RT) para os os nanocompósitos, em função da fração volumétrica de O-MMT. Podemos observar por esta figura, que no gráfico de RT em função da fração volumétrica de O-MMT, a propriedade analisada praticamente se mantém

inalterada, em relação à matriz, nos nanocompósitos com até 2% de nanoargila, para depois apresentar um pequeno ganho (~10%) para o nanocompósito com 5% de O-MMT.

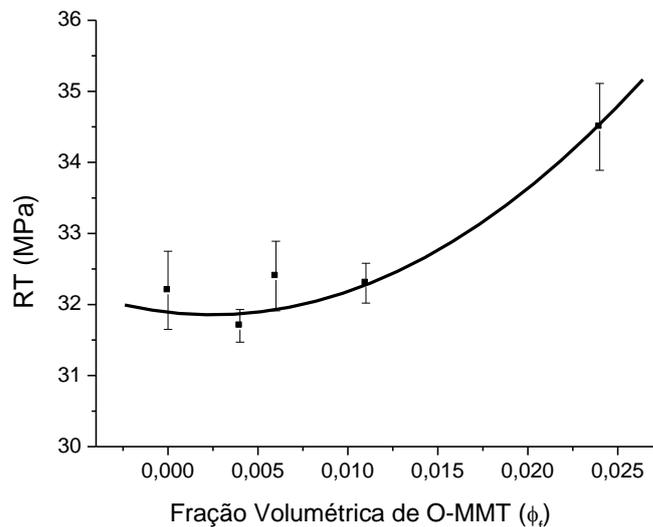


Figura 5.17: Resistência à tração dos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT em função da fração volumétrica de O-MMT.

Essa baixa eficiência de reforço mecânico, de dimensões supostamente nanométricas, é um claro indicativo do baixo grau de intercalação/esfoliação e compatibilização interfacial da nanoargila com a matriz apolar de PP e, portanto, os parâmetros materiais do reforço tais como alta razão de aspecto e grande área superficial para interação com a matriz não contribuem para elevar o desempenho mecânico a níveis elevados, tais como verificados em nanocompósitos de matrizes polares de poliamidas e poliésteres [31, 35, 37].

De uma forma geral, o módulo elástico de nanocompósitos poliméricos tende a aumentar com a fração volumétrica do reforço, independentemente do grau de interação interfacial polímero-reforço, visto que as tensões térmicas interfaciais advindas do diferencial dos coeficientes de contração térmica da matriz e do reforço à temperatura ambiente, contribuem para suficiente transferência de tensão da matriz para o reforço a baixos níveis de tensão/deformação em que é medida a propriedade do módulo elástico. O módulo elástico dos compósitos também reduz conforme se aumenta o

tamanho e/ ou a razão de aspecto das partículas de reforço pela maior área de interação interfacial polímero-reforço. Em alguns compósitos poliméricos, existe uma fração volumétrica crítica na qual ocorre o fenômeno de aglomeração das partículas de reforço e o módulo tende a cair [8,42]. Assim, na figura 5.18 são apresentados os valores médios do módulo de elasticidade em tração dos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT, em função do teor em volume da nanoargila.

Pode-se observar que o módulo elástico dos nanocompósitos praticamente não se altera a baixos teores de 0,5; 1 e 2% de O-MMT. Entretanto, a 5% de O-MMT já existe um ganho de aproximadamente 40% desta propriedade em relação à matriz de PP. Este ganho no módulo elástico do PP/5%O-MMT é bem mais significativo que o registrado para a RT do mesmo nanocompósito. Porém, o ganho no módulo elástico destes nanocompósitos de PP/O-MMT é significativamente inferior em relação ao divulgado na literatura para nanocompósitos de matrizes poliméricas polares [31, 35, 37], possivelmente devido à formação de uma estrutura parcialmente intercalada/esfoliada da O-MMT nesta matriz apolar de PP, conforme análise de WAXD (seção 5.6), embora já tenha sido evidenciado a existência aglomerados nesta formulação (seções 5.7 e 5.8).

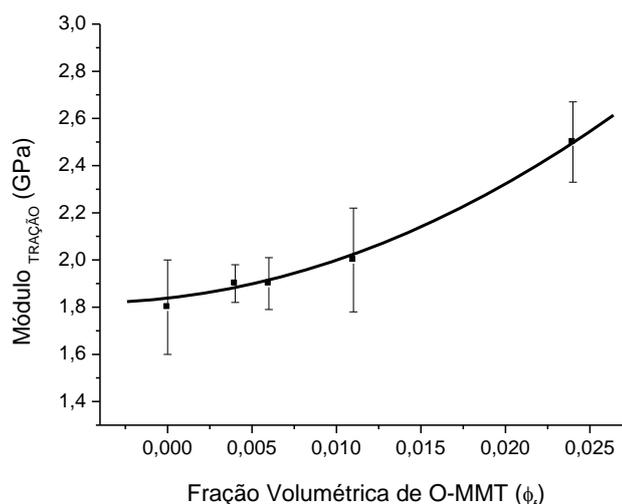


Figura 5.18: Módulo de elasticidade em tração ($E_{\text{TRAÇÃO}}$) das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT em função da fração volumétrica de O-MMT.

Cabe salientar que no nanocompósito de PP/5%O-MMT, o ganho mais expressivo no módulo elástico em relação à RT indica que os aglomerados de nanopartículas agem como concentradores de tensão de maneira mais crítica na propriedade de resistência mecânica, medida a maiores níveis de tensão/deformação que os utilizados na determinação do módulo elástico. Assim, quando o grau de adesão interfacial polímero-reforço é baixo no nanocompósito, a presença de aglomerados concentradores de tensão contribui para o desacoplamento interfacial que leva à rápida formação de microtrincas, reduzindo substancialmente a RT e deformação na ruptura do material. Este efeito pode ser claramente verificado nas propriedades de deformação na ruptura dos nanocompósitos de PP/O-MMT tal como reportados na tabela [primeira tabela de propriedade mecânicas]. Neste caso, a baixos teores de 0,5; 1 e 2% O-MMT, a deformação desses nanocompósitos supera o limite da travessa da máquina de ensaios universal mecânicos ($\epsilon_{rupt} > 390\%$) tal como registrado para a matriz de PP controle, indicando ausência de aglomerados de tactóides de O-MMT. Já a 5% de nanoargila, verifica-se uma queda abrupta na deformação de ruptura ($\epsilon_{rupt} \sim 12\%$) associado ao efeito concentrador de tensão dos aglomerados de nanoargila acima explicado.

Podemos inferir que, devido ao incremento significativo no módulo e nítida redução na deformação na ruptura (Tabela 5.4), este nanocompósito com 5% de O-MMT possui um comportamento tipicamente frágil, o que será refletido na sua curva tensão-deformação apresentada somente no próximo item 5.10.

5.10 Propriedades Mecânicas dos Compósitos de PP com FV/O-MMT

Nesta seção 5.10, serão abordadas as propriedades mecânicas dos compósitos de PP reforçados com FV e/ou O-MMT. Da mesma forma que na seção 5.9 anterior, utilizou-se a fração volumétrica de reforço (ϕ_f) para melhor

representar graficamente as propriedades mecânicas, mantendo-se a utilização das concentrações mássicas no decorrer do texto.

Na tabela 5.3 são mostradas as principais propriedades mecânicas dos compósitos de PP reforçados com FV nos diversos teores de compatibilizante interfacial PP-g-MAH, bem como suas matrizes, e também a compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/40%FV/O-MMT nos diversos teores de O-MMT.

Para a análise comparativa de todos os sistemas envolvidos neste trabalho, serão mostradas primeiramente as curvas de tensão-deformação, as quais ilustram o comportamento de tração na sua totalidade.

Tabela 5.5 Propriedades mecânicas para os corpos de prova não envelhecidos das matrizes e dos compósitos PP com FV/O-MMT.

Composição*	ϕ_f	RT (MPa)	E Elástico (GPa)	ϵ rupt. (%)	RI _{entalhado} (J/m)
PP	-	32,7±	1,83±0,2	> 393	31,4±3,9
PP/1%PP-g-MAH	-	31,6±	1,79±0,1	> 393	32,5±3,3
PP/2%PP-g-MAH	-	32,2±	1,85±0,2	> 393	31,9±2,6
PP/0%PP-g-MAH / 40%FV	0,188	78,4±2	8,7±4,4	1,7±0,1	69,3±0,8
PP/0,8%PP-g-MAH/ 40% FV	0,188	111,1±1,5	9,6±0,1	3,2±0,1	123,1±2,0
PP/1,7%PP-g-MAH/ 40%FV	0,188	113,8±0,3	10,0±0,2	3,1±0,1	125,5±5,1
PP/3,5%PP-g-MAH/ 40%FV/0,5%MMT	0,193	86,1±0,5	9,1±0,1	2,1±0,1	98,6±1,1
PP/5%PP-g-MAH/ 40%FV/1%MMT	0,196	79,2±1,3	9,6±0,4	1,7±0,1	88,4±2,8
PP/8%PP-g-MAH/ 40%FV/ 2%MMT	0,205	57,6±1,5	7,0±0,2	1,0±0,1	70,3±1,3

*Teores reais de compatibilizante e reforço

5.10.1 Propriedades de Tração

As curvas de tensão-deformação no ensaio de tração de corpos de prova moldados por injeção, dos compósitos binários e nanocompósitos, estão apresentadas na Figura 5.19.

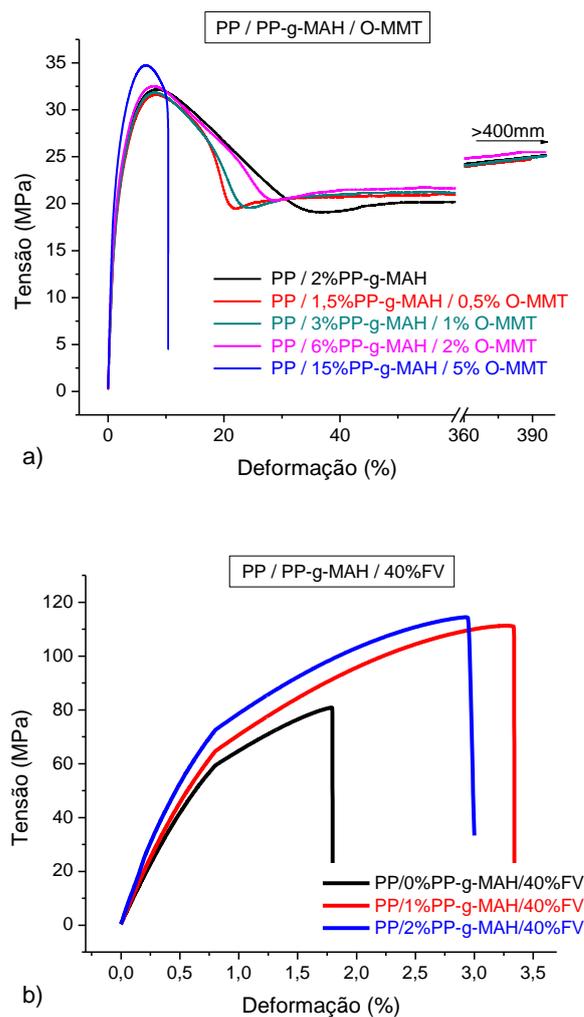


Figura 5.19: Curvas tensão-deformação sob tração dos compósitos de: a) PP com O-MMT, variando-se as concentrações de O-MMT, e b). PP com 40% de FV, variando-se as concentrações de PP-g-MAH.

É possível constatar a elevada ductilidade do PP_m sem reforço, cuja deformação alcança o limite da travessa da máquina de tração sem que ocorra

a ruptura do corpo de prova ($\epsilon_{rupt} > 400\%$). Nota-se também o fenômeno de enrijecimento do material durante o estiramento a frio ao qual o material é submetido no ensaio de tração, que promove a orientação das cadeias poliméricas na direção de tracionamento. Esse fenômeno é identificado quando, após atingir a tensão máxima e ocorrer uma queda subsequente até um valor de tensão inferior (σ_i), a tensão ainda é mantida por longas deformações sem que haja a ruptura do corpo de prova. Observa-se que ocorreu, inclusive, um aumento sutil e gradativo dessa tensão σ_i até o final do teste de tração (limite do equipamento).

Comparando-se os compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV com os nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT, nota-se que a presença da fibra de vidro reduz drasticamente a ductilidade do PP_m, porém aumenta significativamente a resistência à tração (RT) e o módulo elástico. Já a introdução da Montmorilonita organofilizada (O-MMT), em concentrações até 2% em peso no compósito, pouco contribui para alterar significativamente as propriedades de módulo, RT e ductilidade do PP_m, como já discutido no item 5.9.

Observa-se na Fig.5.19-(a) que a introdução de 5% de O-MMT fragiliza a matriz, reduzindo a deformação na ruptura. Assim, acima de 2%, como já observado anteriormente em análises de MEV, MET e ensaio de resistência ao impacto, aglomerados de tactóides de O-MMT contribuíram para fragilizar a matriz dúctil de PP. Nos demais nanocompósitos analisados, os comportamentos apresentados são similares ao da matriz dúctil.

Para os compósitos de PP/PP-g-MAH/FV na Fig 5.19-(b), nota-se um pequeno desvio nas curvas a 0,8% de deformação, justamente quando o extensômetro era retirado dos corpos de prova durante o ensaio de tração. Isto também será observado para os compósito ternários na Fig 5.20. já era esperado aumentos de RT com a introdução de PP-g-MAH, responsável pela compatibilização interfacial fibra-polímero. Este comportamento pode ser melhor analisado através da resistência à tração do compósito binário relativizada pela a de sua respectiva matriz ($RT_{REL} = RT_c/RT_m$), isolando-se assim os efeitos da matriz.

A Figura 5.20 a seguir apresenta as propriedades de RT dos compósitos dividido pela RT das matrizes de PP referências nos teores de PP-g-MAH.

Nota-se que esta propriedade tende a se nivelar, como já foi observado em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [14]. Estes trabalhos mostraram que a 2% de PP-g-MAH, ocorre uma máxima na RT onde se tem a saturação da interface fibra-polímero a uma concentração ótima de compatibilizante, acima da qual a propriedade cai levemente e tende a se nivelar. Abaixo dessa concentração ótima, a propriedade cai de forma mais acentuada.

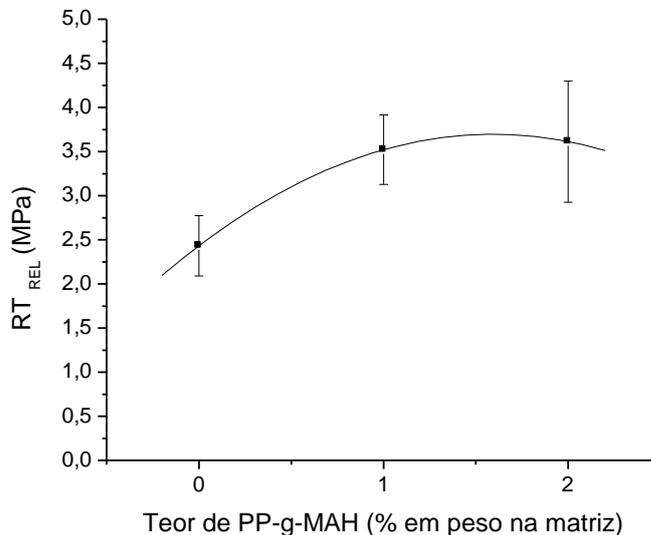


Figura 5.20: Resistência à tração relativa dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV em função do teor do compatibilizante de PP-g-MAH.

Na condição de boa adesão interfacial, um maior volume de fibras subcríticas se tornam maiores que o seu comprimento mínimo crítico (l_c) necessário para uma eficiente transferência de tensão da matriz para as fibras de reforço, como mostra a equação de Kelly e Tyson (2.1) descrita na nos fundamentos teóricos (seção 2.1.2):

$$\left(\frac{l_c}{d}\right) = \left(\frac{\sigma_f}{2\tau}\right)$$

(2.1)

sendo σ_f a resistência máxima da fibra; τ a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-polímero ou a resistência ao cisalhamento da matriz, qualquer uma das duas que for alcançada primeiro, e d o diâmetro da fibra. Segundo Karian, o nivelamento da curva de RT destes compósitos ocorre porque se atingiu o limite de escoamento da matriz [1]. Pela equação, quanto maior for o valor de τ obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica l/d da fibra necessária para um reforçamento eficiente do compósito.

Com base nos resultados apresentados até o presente momento, na tentativa de se obter um balanço adequado das propriedades mecânicas de resistência ao impacto e módulo elástico em tração do nanocompósito com 2% de O-MMT, introduziu-se este teor no compósito de PP/PP-g-MAH/FV com o teor ótimo de PP-g-MAH necessário para compatibilizar a FV, ou seja, 2% em peso na matriz do compósito. As concentrações de 0,5 e 1% de O-MMT (no compósito) também foram introduzidas a fim de obter dados comparativos em torno da influência da O-MMT introduzida no sistema até o teor de 2%.

A seguir, na figura 5.21, são apresentadas as curvas de tensão-deformação sob tração dos compósitos ternários híbridos de PP/PP-g-MAH/40%FV, contendo teor fixo de FV em 40% em peso e concentrações de 0,5; 1 e 2% em peso de O-MMT, comparativamente ao compósito binário de PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV, sem O-MMT.

Observa-se, de maneira inesperada, que a introdução de O-MMT reduz sensivelmente tanto a resistência à tração como também a deformação na ruptura dos compósitos ternários, mesmo com teores de compatibilizante interfacial de PP-g-MAH suficientes para compatibilizar a FV e a O-MMT, seguindo para este último caso a proporção 3:1 (PP-g-MAH:O-MMT) recomendada por diversos autores em trabalhos com PP e O-MMT [8, 38, 56, 58].

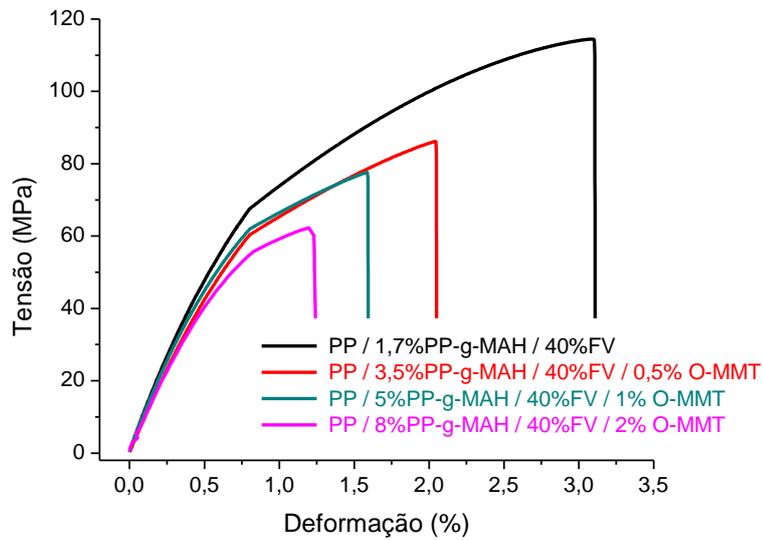


Figura 5.21: Curvas tensão-deformação de compósitos de PP reforçados com FV, variando-se as concentrações de O-MMT.

Uma análise mais detalhada da queda na RT comparativamente às formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT pode ser obtida através da Fig 5.22 apresentada a seguir.

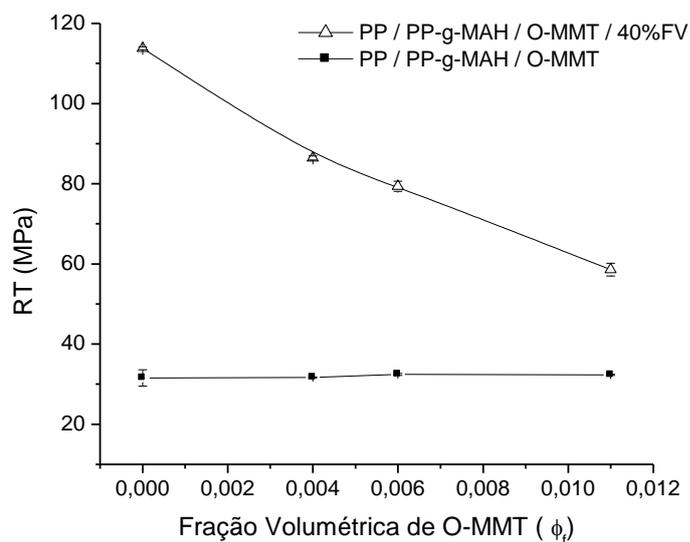


Fig 5.22: Resistência à tração (RT) dos compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/40%FV/O-MMT e nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT em função do teor de O-MMT.

Nota-se que a introdução de O-MMT na matriz de PP pouco altera a RT em relação ao PP controle, com um leve aumento na propriedade em direção as maiores concentrações, de maneira que a curva de RT para os nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT é praticamente paralela à abscissa.

Entretanto, a introdução da nanoargila no sistema reforçado com FV leva a uma queda inesperada na RT de aproximadamente 50% em relação ao compósito binário, sem O-MMT. De alguma forma, a tensão aplicada no material durante o ensaio, não está sendo passada da matriz para o reforço fibroso devido a presença da O-MMT.

A Fig 5.23 a seguir apresenta os dados do módulo elástico das diversas formulações de nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT e compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/O-MMT/40%FV, em função do teor de O-MMT.

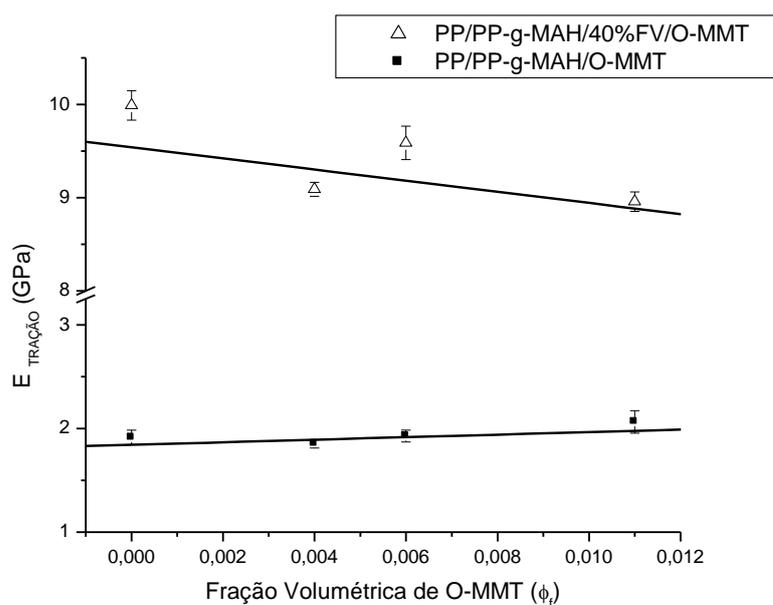


Fig 5.23: Módulo elástico em tração ($E_{\text{TRAÇÃO}}$) dos compósitos ternários e nanocompósitos variando-se o teor de O-MMT.

Como já havia sido observado anteriormente, o módulo elástico dos nanocompósitos aumenta com a introdução de O-MMT na matriz de PP/PP-g-MAH. No entanto, existe uma leve tendência de queda (>1%) nesta propriedade para os compósitos híbridos ternários conforme aumenta-se o teor de O-MMT. Tal comportamento, assim como o de RT, também não era

esperado. Aparentemente, a introdução de O-MMT no sistema reforçado com FV parece fragilizar não somente a matriz, como também a interface fibra-polímero.

5.10.2 Resistência ao Impacto

O teste de resistência ao impacto pendular foi realizado com geometria Izod de corpos de prova injetados com entalhe padrão (raio do cume = 0,25 mm). Na Figura 5.24 observa-se o resultado do teste realizado para as composições de PP/PP-g-MAH/40%FV e suas respectivas matrizes, variando-se o teor de compatibilizante.

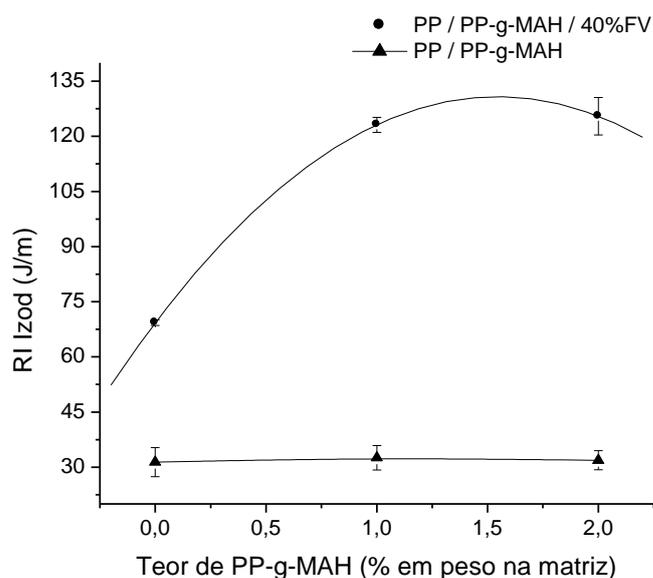


Figura 5.24: Resistência ao impacto Izod (RI) com entalhe dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV e suas respectivas matrizes, variando-se o teor de PP-g-MAH.

A introdução do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH leva a nenhuma alteração significativa da RI Izod com entalhe do PP controle. No entanto, nota-se claramente que o aumento no teor de PP-g-MAH leva à

melhoria substancial nas propriedades de RI dos compósitos reforçados com FV. Esse bom desempenho apresentado é resultado da compatibilidade existente entre a fibra utilizada e a matriz polimérica. A boa interação fibra-matriz, gera uma forte interface/interfase sendo necessária uma maior energia no trabalho de desacoplamento e arrancamento das FV's da matriz de PP [71].

A Fig 5.25 a seguir mostra valores médios obtidos na resistência ao impacto dos compósitos ternários e suas respectivas matrizes, ou seja, nanocompósitos no mesmos teores de O-MMT.

Pode-se observar que a introdução de O-MMT em teores crescentes no sistema PP/PP-g-MAH/40%FV leva a uma depreciação de aproximadamente 45% nas propriedades de resistência ao impacto. Esta queda não era esperada, uma vez que se observa nas Figuras 5.24 e 5.25 que as propriedades de RI tanto para PP/PP-g-MAH/FV como para PP/PP-g-MAH/O-MMT aumentam com a introdução das cargas, O-MMT e FV, em separado. Porém, quando em conjunto, o efeito antagônico é obtido para esta propriedade mecânica, assim como foi observado também para a propriedade de resistência à tração e módulo elástico em tração já citado no item 5.9.3.

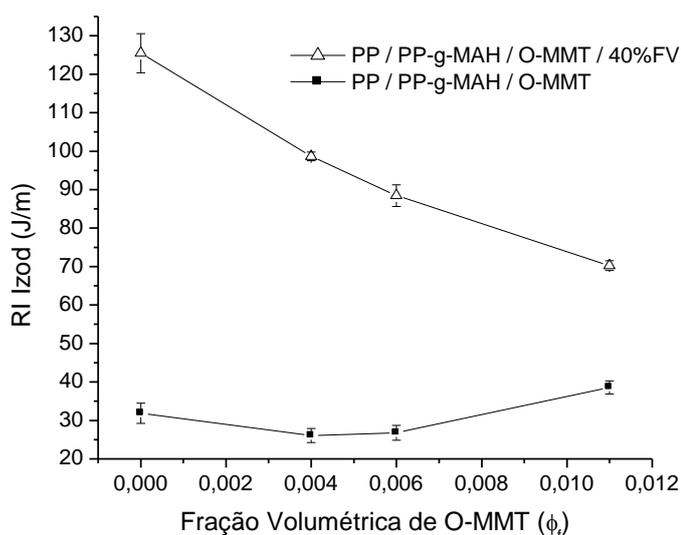


Figura 5.25: Resistência ao impacto Izod com entalhe das formulações de PP/PP-g-MAH/40%FV/ O-MMT e suas respectivas matrizes em função do teor de O-MMT.

5.11 Propriedades Dinâmico-Mecânicas (DMTA) dos Compósitos

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada neste trabalho como uma técnica complementar aos resultados obtidos de propriedades mecânicas de resistência à tração (RT) e resistência ao impacto (RI), apresentadas nos tópicos 5.9 e 5.10, para verificar as características da interface reforço-matriz. A seguir são apresentados e discutidos os resultados desta análise, conduzida de acordo com o procedimento experimental descrito no item 4.5.5.

Em compósitos poliméricos, a tendência geral evidenciada na literatura é a de que o módulo elástico, determinado a partir dos ensaios mecânicos de curta duração (tração, flexão, etc..) à temperatura ambiente, não se altera de forma significativa em função do grau de interações interfaciais existentes entre as partículas de reforço e a matriz polimérica. Isto se deve ao fato do módulo elástico ser determinado à temperatura ambiente e em níveis de deformação muito pequenas ($< 0,25\%$). Nestas condições existem suficientes tensões térmicas interfaciais, advindas do diferencial de coeficientes de contração térmica entre a matriz e o reforço durante o ciclo de resfriamento ou cura do polímero, para assegurar a efetiva transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço, independentemente de existir ou não boa interação na interface polímero-reforço do compósito.

Sabe-se que durante a moldagem por injeção de materiais compósitos poliméricos reforçados com reforços fibrosos (FV) ou particulados (cargas minerais), na etapa de resfriamento, tem-se uma contração térmica diferencial inerente entre a matriz e as fibras ou partículas de carga, que conduz a um intertravamento mecânico das partículas de reforço pela matriz devido às tensões térmicas interfaciais, mesmo não havendo interações químicas na interface reforço-polímero [67]. Entretanto, quando o módulo elástico é determinado a temperaturas mais elevadas nas quais os efeitos das tensões térmicas interfaciais se tornam nulas no compósito, acima da faixa de 40 a 60 °C no caso neste trabalho, é possível observar de forma mais significativa as contribuições das interações polímero-reforço [3, 4, 68].

5.11.1 Módulo de armazenamento (E')

O módulo de armazenamento dinâmico (E') indica a rigidez ou módulo elástico de engenharia de um material sob condições de solitação dinâmica, e está relacionado à energia elástica armazenada.

Na existência de fortes interações polímero-reforço nanométrico, o módulo de armazenamento elástico E' de nanocompósitos poliméricos, determinado por DMTA, aumenta com aumentos no teor de incorporação e com a redução no tamanho das partículas de reforço nanométrico, podendo-se inclusive correlacionar esta propriedade com o grau de intercalação/esfoliação alcançado no processo de fabricação desta formulação [42].

No caso das interações polímero-reforço fibroso de compósitos de PP/PP-g-MAH/FV, têm-se relatado que acima de 60 °C, após relaxação das tensões térmicas interfaciais, E' mantém-se quase que inalterado em relação ao compósito de PP/30%FV sem compatibilizante [14]. Assim, acima da temperatura de transição vítrea da matriz polimérica, a influência da compatibilização interfacial torna-se nula no módulo de armazenamento E' dos compósitos de PP.

Na figura 5.26 são apresentadas as curvas de E' em função da temperatura varrida no intervalo de -30 a 100°C, com amplitude de deformação e frequência constantes, para o nanocompósito de PP/15%PP-g-MAH/5%O-MMT, o compósito binário de PP/2%PP-g-MAH/40%FV e sua matriz PP/2%PP-g-MAH, assim como para o compósito ternário de PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT e sua matriz PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT.

Observa-se explicitamente uma queda no módulo de armazenamento com aumento da temperatura, sendo que o ponto de inflexão na região de queda mais acentuada ocorre em torno de 0 a 10°C, próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa da matriz polimérica de PP homopolímero.

Nas composições reforçadas com FV é marcante o efeito da adição da fibra no módulo de armazenamento, provocando aumentos médios quase duas vezes superiores em relação ao módulo das suas respectivas matrizes, evidenciando o efeito reforçativo das fibras de vidro nestes compósitos. Nota-

se que o comportamento da curva E' do compósito ternário é próximo ao da curva do compósito binário até a temperatura de 40°C , divergindo desta para valores maiores conforme aumenta a temperatura.

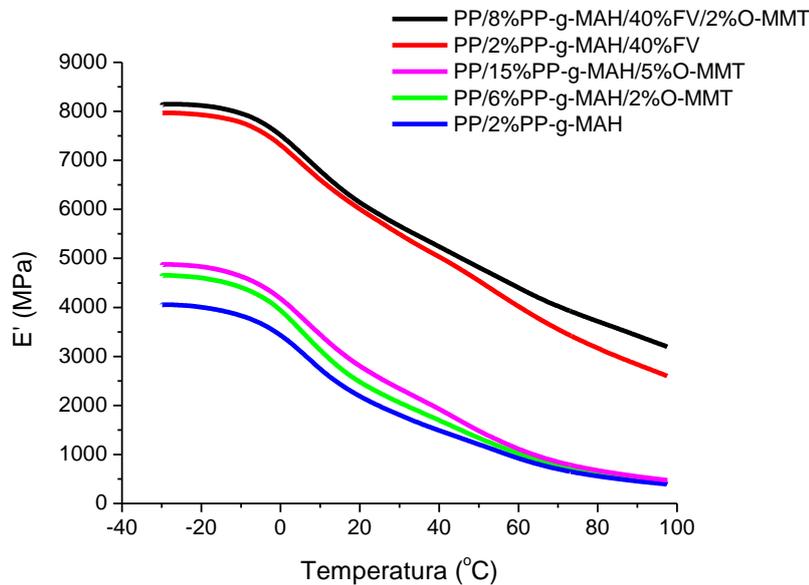


Figura 5.26: Módulo de armazenamento (E') dos diversos compósitos de PP e suas respectivas matrizes, em função da temperatura no intervalo de -30 a 100°C .

E a partir de 60°C , onde as tensões térmicas interfaciais são anuladas, o compósito ternário (com O-MMT) chega a apresentar um aumento de quase 25% em relação ao binário (sem O-MMT). Esse comportamento distinto provavelmente deve-se ao enrijecimento da matriz de PP deste compósito ternário com introdução de 2% de O-MMT. Esta afirmação pode ser conferida analisando-se a curva de E' desta matriz constituída do nanocompósito de PP/PP-g-MAH/2%O-MMT, conforme apresentado na subsequente Fig.5.27.

Analisando-se os nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT, embora as curvas de E' possuam uma leve tendência a se convergir com aumento da temperatura, pode-se observar de uma maneira geral que os valores de E' para 5% de O-MMT no compósito são sempre maiores que os valores de E' obtidos para a curva com 2% de O-MMT, que por sua vez apresenta valores desta propriedade sempre maiores que para o polímero base. Esta sequência de

curvas pode ser conferida mesmo na região de convergência destas, nas temperaturas acima de 60 °C (após alívio das tensões térmicas interfaciais), ampliando-se esta região para explicitar de forma mais clara esta variação de E' , conforme demonstrado na Figura 5.27.

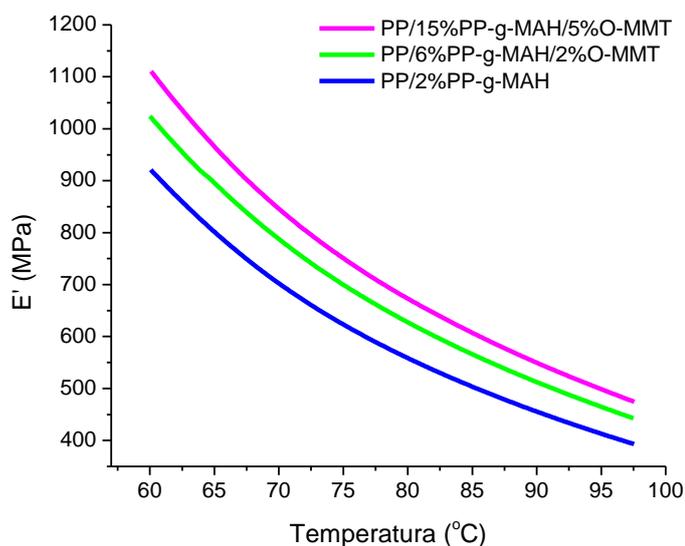


Figura 5.27: Módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, onde as tensões térmicas interfaciais são nulas.

Observa-se que quanto maior o teor de O-MMT, maior é o efeito reforçativo da matriz, de forma que E' aumenta significativamente para os nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT em relação ao polímero base não-reforçado, indicando que a incorporação de 2% e 5% em peso da O-MMT no compósito tem um efeito de reforço da matriz. Entretanto, este aumento na propriedade não é proporcional ao teor de O-MMT, pois com a introdução de 2% da nanoargila, têm-se um aumento médio de 12% no E' , enquanto que se mais que dobrarmos esse teor de O-MMT com a introdução de 5%, a propriedade não chega a dobrar o seu valor, de forma que E' aumenta em média apenas 20,6%, para esta faixa de temperaturas entre 60 e 100 °C.

Vale lembrar que os nanocompósitos, como incluem teores do compatibilizante na proporção 3:1 de O-MMT, estão com efeito depreciativo de reforço efetivo nas suas curvas de E' em função do teor crescente de PP-g-MAH de menor PM. Basta observar na própria legenda desta mesma Fig.

5.11.2 que em relação ao polímero base não reforçado (com 2% de PP-g-MAH), o triplo de compatibilizante está presente nanocompósito com 2% de O-MMT enquanto que para 5% de nanoargila o teor de compatibilizante é 7,5 vezes maior.

5.11.2 Módulo de perda (E'')

O módulo de perda está associado à dissipação de energia na forma de calor quando os materiais são deformados.

As interações interfaciais ocorridas nos compósitos em investigação também podem ser estudadas pelo módulo de perda mecânica (E''), ou seja, a energia dissipada da componente viscosa no ciclo (fora de fase) à sollicitação por deformação em flexão do compósito. As curvas de E'' estão apresentados na Fig 5.28, através dos espectros de relaxação (inelásticos) obtidos pela movimentação molecular durante a deformação dos compósitos com aumento da temperatura.

De maneira geral, o comportamento dos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT são similares entre si e se aproximam do comportamento do polímero base, assim como os compósitos com FV também possuem comportamentos semelhantes entre si.

Observa-se que para temperaturas acima de 40°C, o compósito binário PP/PP-g-MA/40%FV, no teor ótimo de 2% de PP-g-MAH, apresenta valores de E'' menores que quando da introdução de 2% de O-MMT nesse sistema. Esse resultado pode ser relacionado à menor restrição à movimentação molecular das cadeias da matriz e da interface a maiores temperaturas, indicando que a adesão interfacial é prejudicada com a introdução de O-MMT nesse sistema, pois os valores dos fatores de perda mecânica (E'') aumentam com o aumento da temperatura quando essa interação fibra-polímero não é suficiente para contribuir na imobilização das cadeias na região da interface.

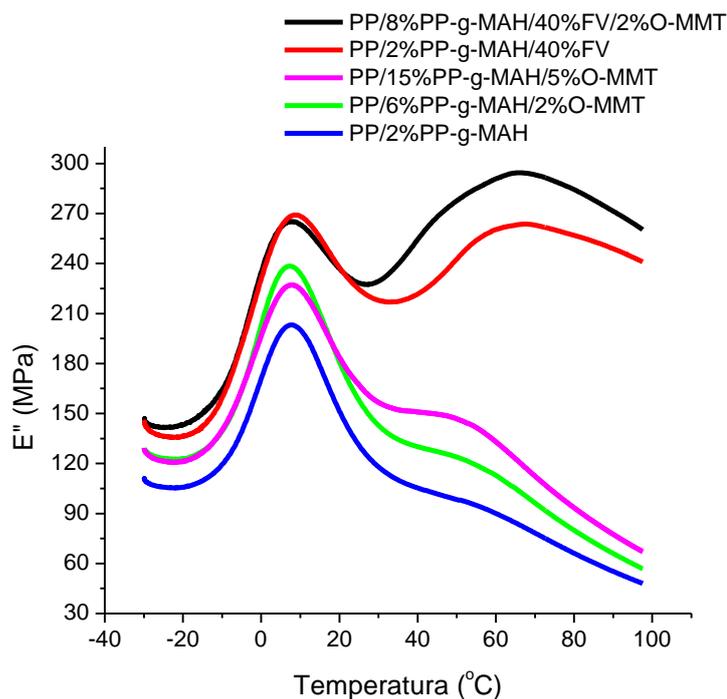


Figura 5.28: Módulo de perda (E'') para os compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT e PP/2%PP-g-MAH, em função da temperatura no intervalo de -30 a 100°C.

Ainda nas curvas apresentadas para os compósitos com FV, em função da alta sensibilidade desta técnica, foi possível a detecção de um ombro em temperaturas entre 40 e 100 °C, inferiores à T_m , que é associada à transição alfa linha, que corresponde à presença de cadeias de PP de mais alto PM e que, conseqüentemente, contribuem para as moléculas de interligação (“tie-molecules”) entre os domínios cristalinos.

5.11.3 Tangente de Perda ($\text{Tan } \delta$)

Tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) é também chamado de amortecimento mecânico e é a razão da energia dissipada por ciclo pela máxima energia potencial armazenada durante o ciclo. É uma característica do material relacionado à sua movimentação e relaxação molecular, indicando quão longe

está do estado elástico ideal, o comportamento do material polimérico. A T_g do polímero é melhor definida pela temperatura no pico da curva de $\tan \delta$, pois elimina possíveis erros de instrumentação e de operador, por apresentar um valor normalizado de E''/E' .

Em compósito poliméricos, as interações na interface podem levar a uma região de interfase próxima à superfície das partículas de carga, com propriedades diferentes daquelas da matriz polimérica. De uma forma simplista, o fator de perda mecânica do compósito $\tan \delta$ pode ser definido pela equação 5.1 [68]:

$$\tan \delta_c = \phi_f \tan \delta_r + \phi_i \tan \delta_i + \phi_m \tan \delta_m \quad (5.1)$$

Onde os índices c, r, i e m representam o compósito, reforço, interface e a matriz polimérica respectivamente e ϕ corresponde a fração volumétrica dos constituintes. Esta equação não fornece uma predição detalhada da perda mecânica do compósito, visto que o $\tan \delta_c$ envolve uma combinação dos comportamentos elásticos e viscoelásticos em “série” e em “paralelo” dos constituintes do compósito. Contudo, a equação acima é útil para comparar a influência de diferentes tratamentos superficiais no grau de adesão interfacial entre as fases envolvidas [68]. Segundo J. Kubat et al., a equação 5.1 estima o valor de amortecimento mecânico do compósito ($\tan \delta_c$) como sendo uma somatória das contribuições dos amortecimentos mecânicos dos constituintes do compósito ponderada em volume de cada um deles. Portanto, considerando que o elemento de reforço (perfeitamente elástico) não possui perda mecânica, então sua contribuição é nula e a contribuição da interface também será nula quando da perfeita adesão interfacial, já que o volume da interface será praticamente insignificante perto do volume dos principais constituintes (matriz e reforço). Nesta situação, o $\tan \delta_c$ reduz proporcionalmente à fração volumétrica crescente do reforço. Entretanto, na condição de baixa adesão interfacial, a contribuição do termo da interface aumentará na medida do grau de interação interfacial e, portanto, resultando em grande dissipação viscosa devido ao atrito interfacial. Com isso, o aumento do $\tan \delta$ do compósito, principalmente no intervalo de temperaturas em que as tensões térmicas

interfaciais são nulas, é um claro indicativo da redução no grau da interação interfacial polímero-reforço.

Assim na Fig. 5.29, através dos valores de $\text{Tan } \delta$ do compósito pode-se monitorar comparativamente o grau de adesão interfacial no compósito binário de PP/2%PP-g-MAH/40%FV com teor ótimo de compatibilizante, já identificado anteriormente em RT, bem como quando da introdução de O-MMT no compósito ternário de PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT e na matriz de PP (2 e 5 %O-MMT).

De maneira geral, os picos de $\text{Tan } \delta$ localizam-se todos próximos a 10°C, ou seja, próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica de PP homopolímero.

Analisando primeiro as curvas dos nanocompósitos de PP com 2 e 5% de O-MMT no amplo intervalo de temperaturas entre 60 a 100 °C, observa-se que ambas as curvas se encontram acima da curva do PP não reforçado, claramente indicando um baixo grau de adesão interfacial apesar de possuírem compatibilizante interfacial na proporção 3:1 (PP-g-MAH:O-MMT).

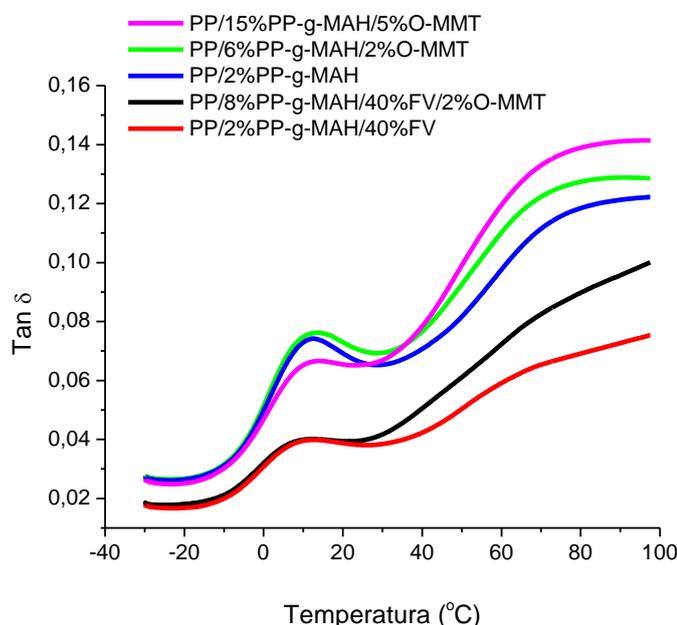


Figura 5.29: Tangente de perda ($\text{Tan } \delta_c$) para os compósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT e PP/2%PP-g-MAH, em função da temperatura no intervalo de -30 a 100 °C.

Este efeito do baixo grau de adesão interfacial explica a convergência das curvas de módulo de armazenamento elástico (E) dos nanocompósitos para com a da sua matriz de PP conforme as tensões térmicas interfaciais se tornam nulas com aumento de temperatura, já apresentado anteriormente na Fig 5.27.

Analisando a curva de $\text{Tan } \delta_c$ dos compósitos binários e ternários no mesmo intervalo de temperaturas entre 60 a 100 °C, pode-se observar claramente o efeito da substituição de parte da matriz (com propriedades viscoelásticas) por um material considerado como perfeitamente elástico apresentando $\text{Tan } \delta_r$ igual à zero, como é o caso da fibra de vidro. Este fato está explicitamente apresentado pela diferença nos valores de $\text{Tan } \delta_c$ da amostra de PP/2%PP-g-MAH e do compósito de PP/2%PP-g-MAH/40%FV. Nota-se claramente a diminuição na perda mecânica do compósito com a introdução de 40% de fibra de vidro no compósito, em relação ao $\text{Tan } \delta$ da matriz.

Finalmente, analisando o comportamento de $\text{Tan } \delta_c$ com a introdução de 2% de O-MMT no compósito de PP/2%PP-g-MAH/40%FV, na mesma Figura 5.29, pode-se verificar que a curva de $\text{Tan } \delta$ do compósito ternário de PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT apresenta-se bem acima da curva do compósito binário e, com o aumento da temperatura, se afasta bastante do compósito binário de superior resistência à tração (seção 5.) mesmo compatibilizado com PP-g-MAH no teor ótimo.

Este aumento progressivo no $\text{Tan } \delta_c$ advém da alta dissipação de energia viscosa devido ao atrito na interface fibra-polímero do compósito com a movimentação das cadeias moleculares, por não possuir boa compatibilização interfacial neste compósito de PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT, mesmo com a presença do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH em teores 4 vezes superior ao do compósito binário. Em literatura anteriormente publicada do mesmo grupo de pesquisa deste trabalho, testou-se uma FV não compatível com o PP matriz e, na ausência de compatibilizante interfacial, foi observado que a baixa adesão interfacial neste compósito de PP/FV levava a aumento nos valores de $\text{Tan } \delta$ uma vez que o termo " $\phi_i \text{ tan } \delta_i$ ", da equação 5.1, que

descreve a componente referente à interface, acaba por aumentar seu valor de $\tan \delta_i$, uma vez que ocorre alta dissipação de energia viscosa por atrito interfacial [72].

Com base nestes resultados até agora apresentados, a formulação de nanocompósito que apresentou o melhor balanço das propriedades analisadas (propriedades mecânicas, MEV, WAXD, MET, DMTA) foi a composição de PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT. Por este motivo, foi escolhida como matriz para compor a formulação do compósito ternário híbrido empregado para analisar a influência de nanoargila no envelhecimento higrotérmico do compósito ternário de PP/8PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT.

A queda nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com FV devido à introdução da O-MMT nesses compósitos levou a suspeitar de duas possíveis causas para tal efeito deletério:

- 1) Aumento da viscosidade do fundido devido à presença de O-MMT podendo levar a uma maior quebra no comprimento das FV's durante o processamento;
- 2) Ação das partículas de O-MMT sobre a superfície das FV's retirando-se o *sizing* de recobrimento.

Em função disso, partiu-se para a análise de reometria de torque, distribuição do comprimento das FV's e MEV da superfície de fratura dos compósitos híbridos.

5.12 Reometria de Torque (Haake)

Em baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade dos nanocompósitos é geralmente maior que a da matriz, devido ao grande número de interações partícula-partícula (efeito de percolação) que ocorre quando se tem uma morfologia esfoliada. Entretanto, ao se aumentar a taxa de cisalhamento as partículas de argila tendem a se orientar no sentido do fluxo, o que diminui consideravelmente as interações partícula-partícula e conseqüentemente, a resistência a este fluxo, de modo que observa-se um comportamento altamente pseudoplástico com significativo decréscimo da viscosidade a taxas de

cisalhamento crescentes [69, 70]. Quanto maior o nível de esfoliação, maior será a sensibilidade da viscosidade à taxa de cisalhamento, pois é mais fácil orientar as partículas nanométricas de alto fator de forma do que tactóides ou aglomerados de tactóides. Deste modo, observa-se que, em baixas taxas de cisalhamento a viscosidade dos nanocompósitos esfoliados geralmente é maior que a da matriz, e em taxas maiores as viscosidades destes geralmente é igual ou mesmo inferior à do da matriz. Vale salientar que estas diferenças nas taxas de cisalhamento ou nas viscosidades das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT poderiam ser mais bem analisadas pelo uso do reômetro capilar.

Assim, partindo-se do princípio que baixas taxas de cisalhamento são mais críticas para analisar o comportamento dos nanocompósitos, foi escolhida uma rotação relativamente baixa. Considerando-se que a taxa de cisalhamento no reômetro é pequena para a rotação utilizada (75 rpm), pode-se assumir que esta taxa não seja capaz de orientar significativamente as placas ou tactóides da argila, de modo que se esperaria então um aumento do torque com a incorporação da argila, em comparação com o PP matriz.

A Fig 5.30 a seguir mostra o comportamento dos nanocompósitos em comparação às suas respectivas matrizes, com o teor corrigido de PP-g-MAH em peso na matriz.

Nas figuras 5.30-(a) e b) nota-se que não há diferenças relevantes entre o torque médio dos nanocompósitos e suas respectivas matrizes, para o tempo utilizado no ensaio. Entretanto, na a Fig.5.30-(c), observa-se uma queda no torque médio da matriz correspondente à formulação de PP/PP-g-MAH/2%O-MMT. Isto provavelmente se deve ao maior teor de PP-g-MAH nesta matriz (6,4%) quando comparada às demais matrizes já analisadas anteriormente, uma vez que o compatibilizante utilizado neste trabalho (Polybond 3200) apresenta elevadíssimo índice de fluidez (115g/10min, segundo dados fornecidos pelo fabricante, vide apêndice A – tabela 9.5).

Na Fig.5.30-(d), nota-se que os valores para torque médio de todas as formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT são próximos e em torno de 4,5Nm, não sendo observado nenhum aumento significativo no torque com a incorporação

da O-MMT. Para os sistemas analisados, o grau de esfoliação não é o suficiente para notar diferenças no torque.

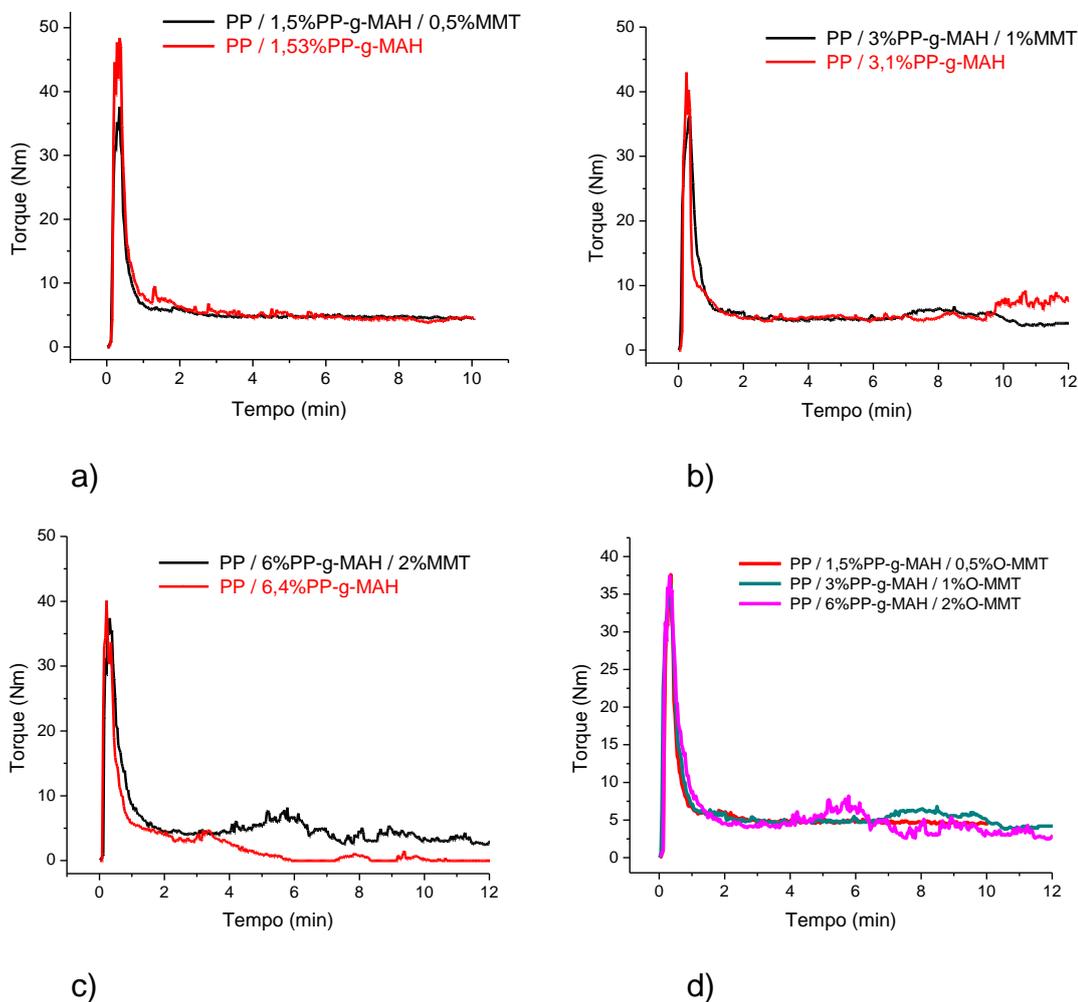


Figura 5.30: Torque versus tempo em relação às respectivas matrizes para: a) PP/PP-g-MAH/0,5%O-MMT, b) PP/PP-g-MAH/ 1%O-MMT, c) PP/PP-g-MAH/2%O-MMT e curvas comparativas entre todas as formulações em d).

Percebe-se apenas uma maior instabilidade da curva a partir de 4 minutos para o nanocompósito com 2% de O-MMT. Dessa forma, pode-se inferir que se a baixas rotações não há diferenças no torque, em altas rotações aplicadas durante o processamento não ocorre aumento da viscosidade da mistura.

5.13 Comprimento das Fibras de Vidro nos Compósitos

A fim de verificar a influência da presença da O-MMT na adesão da FV com a matriz e na manutenção do comprimento das FV nos compósitos de PP/PP-g-MAH/FV após moldagem por injeção, dados de comprimento médio numérico (L_n), comprimento médio ponderal (L_w), dispersão, diâmetros (d) e razão de aspecto (R_{aspec}) das fibras de vidro do compósito de PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV e dos três compósitos ternários foram analisados de acordo com o procedimento descrito no tópico 4.5.9. As curvas de distribuição do comprimento das fibras no compósito, bem como os resultados obtidos são mostradas no Apêndice D e na tabela 5.4, respectivamente.

Primeiramente, observa-se que a introdução da O-MMT no sistema não altera significativamente a razão de aspecto. Dessa forma, descarta-se a hipótese de que a O-MMT possa influenciar na quebra das fibras de vidro durante o processamento, uma vez que não são relevantes as diferenças entre as razões de aspecto do compósito no teor ótimo sem a presença de O-MMT e dos compósitos nos quais a O-MMT está presente.

Tabela 5.6 Comprimento médio numérico (L_n), ponderal (L_w), dispersão (Disp), diâmetro (d) e razão de aspecto (R_{aspec}) das fibras de vidro nos compósitos.

Material Compósito	L_n (μm)	L_w (μm)	Disp	d (μm)	R_{aspec}^{*1}
PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV	460	497	0,08	13,54	36,71
PP/3,5%PP-g-MAH/ 40%FV/0,5%O-MMT	507	561	0,11	13,54	41,43
PP/5%PP-g-MAH/ 40%FV/1%MMT	490	535	0,09	13,54	39,51
PP/8%PP-g-MAH/ 40%FV/2%O-MMT	511	563	0,10	13,54	41,58

*1 Para um diâmetro médio de 13,54

Tais resultados corroboram com as análises realizadas no HAAKE, onde o torque médio das matrizes de PP/PP-g-MAH não sofreu alterações quando da adição de O-MMT. Assim, os baixos teores de O-MMT nos compósitos analisados não aumentam a viscosidade do fundido a ponto de induzir à quebra das fibras de vidro durante o processamento.

5.14 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Para se investigar a causa do efeito deletério da introdução da O-MMT nas propriedades mecânicas dos compósitos ternários híbridos, neste tópico são apresentadas análises morfológicas de superfície criofaturadas, observando-se a interface gerada, conforme procedimento descrito no tópico 4.5.4. Para esta análise se dará ênfase à morfologia da interface gerada.

A Fig 5.31 mostra a morfologia das superfícies criofaturadas de PP/2%PP-g-MAH/40%FV, no teor ótimo de compatibilizante, e PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT, nos aumentos de 2000x e 4000x.

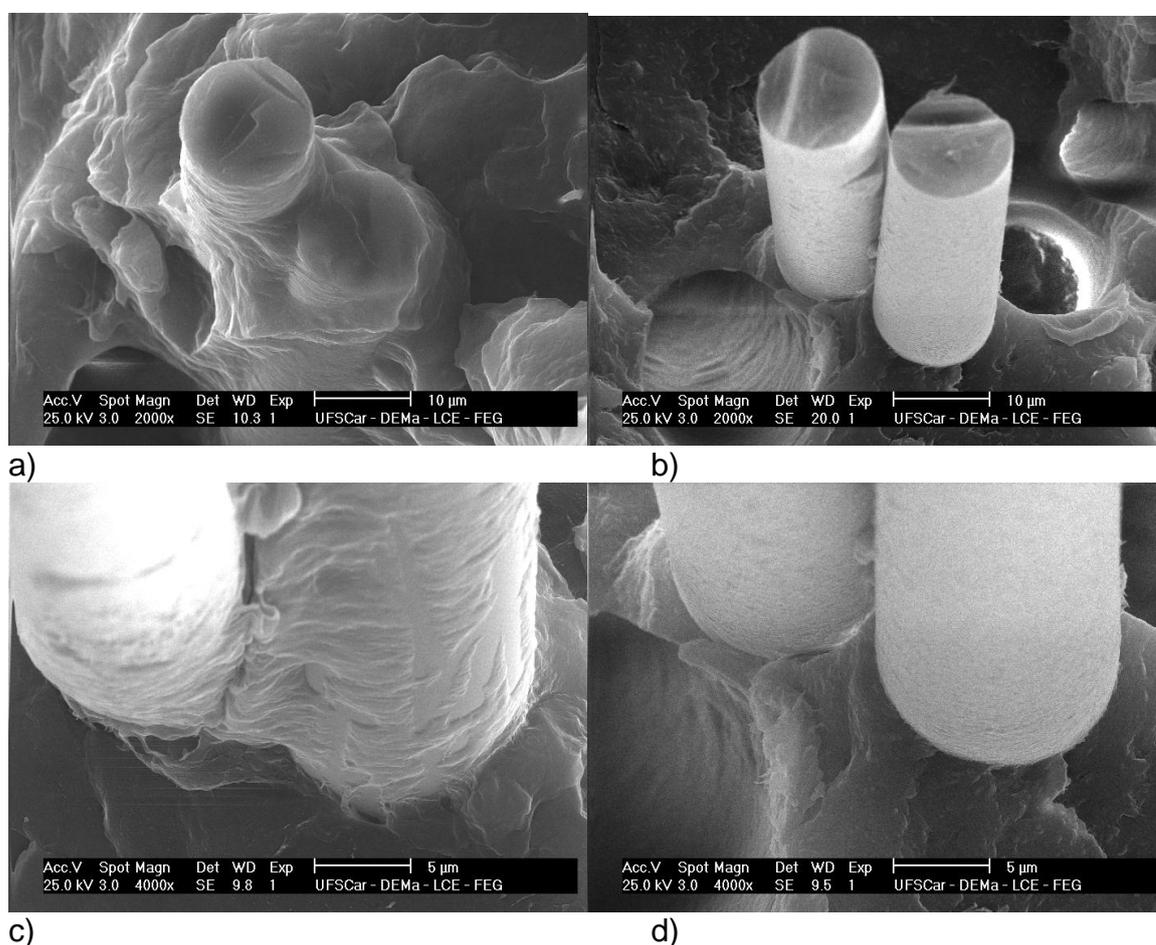


Figura 5.31: Micrografias de MEV com aumento de 2000x e 4000x para os compósitos de PP/2%PP-g-MAH/40%FV em a) e c), e PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT em b) e d).

Estas micrografias oferecem claras evidências qualitativas em torno da adesão interfacial fibra-polímero. Comparando-se as micrografias da esquerda para PP/2%PP-g-MAH/40%FV com as micrografias da direita para PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT, percebe-se nitidamente que a superfície da FV na composição da direita, na qual introduziu-se a O-MMT, encontra-se sem material polimérico da matriz aderido a ela, ou seja, existe uma pobre adesão interfacial. Além disso, na região da base da fibra na matriz, pode-se notar que a matriz praticamente descreve um plano do qual as FV's se projetam para fora. Já quando se observa as micrografias da esquerda, fica evidente a presença de material polimérico aderido à superfície das fibras e na região da base destas, a matriz se projeta na mesma direção das FV's, envolvendo-as.

5.15 Envelhecimento Higrotérmico dos Compósitos

Apesar da queda inesperada nas propriedades mecânicas dos compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/40%FV/O-MMT, deu-se continuidade ao trabalho de envelhecimento higrotérmico a fim de se confirmar a causa deste efeito deletério pela introdução de O-MMT. Isto porque, como já visto no item 2.3 sobre fundamentos teóricos, o envelhecimento higrotérmico é sensível às características da interface fibra-polímero já que a água ataca preferencialmente a interface, e na ausência de boa adesão interfacial polímero-reforço, penetra por capilaridade levando à rápida queda nas propriedades mecânicas. Neste ponto, o ensaio de permeação (seção 5.5) mostrou claramente que a simples presença da FV nos filmes já leva a uma grande dispersão dos resultados e que esta dispersão tende a diminuir substancialmente com a introdução do compatibilizante interfacial.

Selecionou-se algumas formulações que apresentaram as melhores propriedades mecânicas de curta duração (tração, impacto), segundo dados já apresentados anteriormente nos itens 5.10 e 5.11. Foram escolhidas as seguintes formulações:

- 1) Compósito binário de PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV, compósito referência com teor ótimo de PP-g-MAH;
- 2) Compósito ternário de PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT, formulação com o teor de O-MMT que apresentou melhor balanço de propriedades;
- 3) Nanocompósito de PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT, matriz deste compósito ternário híbrido e por fim,
- 4) PP/2%PP-g-MAH, matriz do compósito binário referência.

As tabelas 5.7 e 5.8 a seguir apresentam os valores de módulo elástico (E), resistência à tração (RT) e deformação na ruptura (ϵ_{rupt}) para os materiais acima referidos.

Tabela 5.7 Principais propriedades mecânicas sob tração de corpos de prova envelhecidos higrotermicamente do nanocompósito e matriz do compósito binário referência.

PP/2%PP-g-MAH			
Tempo de Envelhecimento (h)	E (GPa)	RT (MPa)	ϵ_{rupt} (%)
0	1,8±0,1	32,2±0,3	> 393
240	1,7±0,1	31,7±0,3	> 393
480	1,6±0,1	31,3±0,2	> 393
720	1,7±0,0	32,0±0,1	> 393
PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT			
Tempo de Envelhecimento (h)	E (GPa)	RT (MPa)	ϵ_{rupt} (%)
0	2,5±0,1	32,3±0,1	> 393
240	1,9±0,1	32,3±0,2	> 393
480	1,8±0,1	31,7±0,3	> 393
720	1,9±0,0	32,4±0,2	± 393*

*Deformação na ruptura de alguns CP's foi próximo ao limite da travessa da máquina de tração.

Tabela 5.8 Principais propriedades mecânicas sob tração de corpos de prova envelhecidos higrotermicamente do compósito ternário e compósito binário referência.

PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV			
Tempo de Envelhecimento (h)	E (GPa)	RT (MPa)	ϵ_{rupt} (%)
0	10,0±0,2	113,9±0,3	3,1±0,0
240	9,2±0,2	100,0±2,6	2,5±0,1
480	8,6±0,1	99,7±0,4	2,6±0,0
720	9,2±0,1	98,7±0,8	2,4±0,1
PP / PP-g-MAH / 40%FV / 2%O-MMT			
Tempo de Envelhecimento (h)	E (GPa)	RT (MPa)	ϵ_{rupt} (%)
0	9,0±0,1	58,6±1,6	1,0±0,1
240	8,1±0,2	50,9±0,6	1,0±0,0
480	7,9±0,1	49,8±0,4	1,0±0,0
720	8,6±0,1	48,5±0,5	0,8±0,0

As curvas tensão-deformação sob tração destes materiais envelhecidos estão apresentadas na Fig 5.32, em função do tempo de envelhecimento.

De maneira geral, observa-se que os compósitos de PP com FV, na Fig 5.32 (a) e (b) apresentam comportamento similar, porém, quando da introdução de O-MMT há uma redução notável nos valores da deformação na ruptura. Além disso, nota-se que quanto maiores os tempos de envelhecimento, menores são os níveis atingidos de deformação na ruptura. Entretanto, para as matrizes de PP/PP-g-MAH e nanocompósito na Fig 5.32 (c) e (d), os corpos de prova chegam ao limite da travessa durante o ensaio, de forma que a influência dos tempos d envelhecimento não pode ser observada para estas curvas, que seguem comportamentos muito próximos.

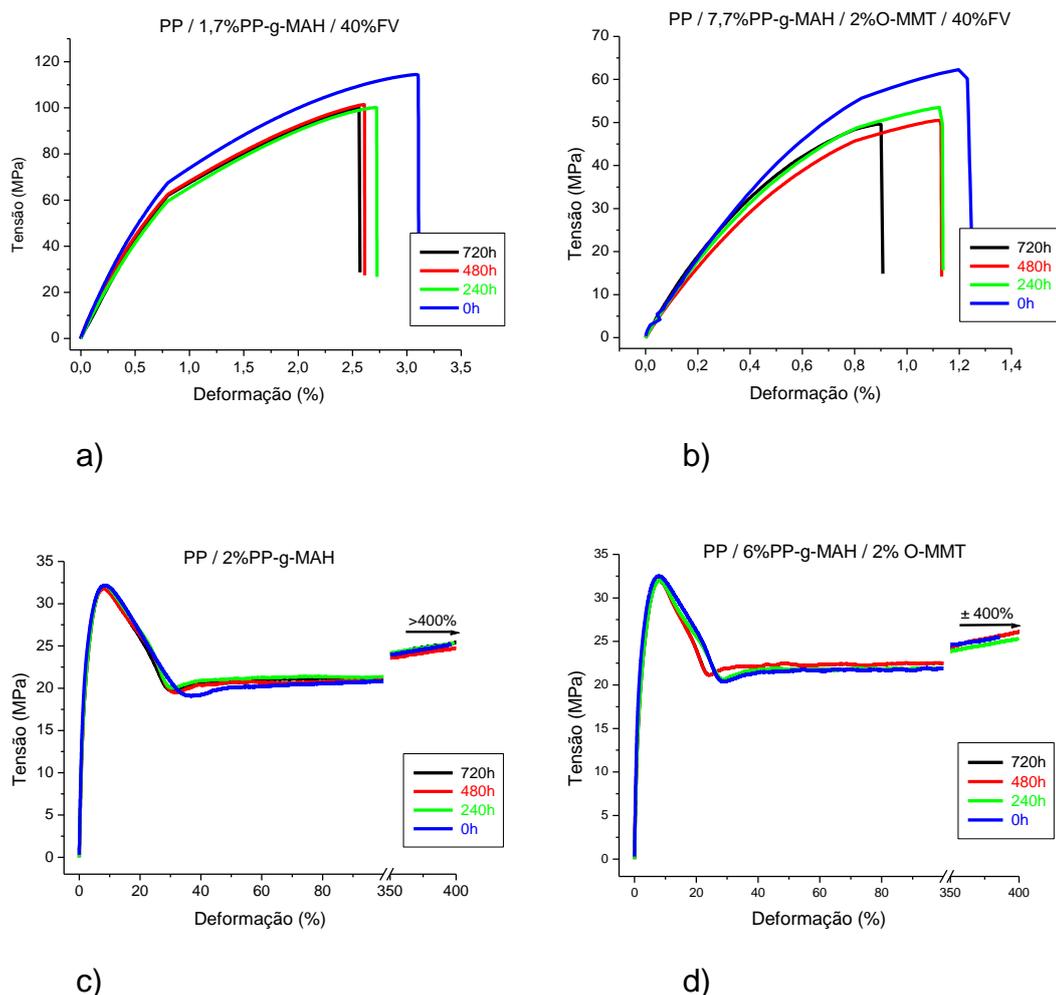


Figura 5.32: Curvas tensão-deformação para todas as formulações envelhecidas: a) PP/1,7%PP-g-MAH/40%FV, b) PP/7,7%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT, c) PP/2%PP-g-MAH e d) PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT; variando-se o tempo de envelhecimento.

O comportamento de resistência à tração (RT) sob envelhecimento higrotérmico, dos compósitos binário e ternário é apresentado na Fig 5.33, em função dos tempos de envelhecimento.

Esta Fig 5.33 mostra que o efeito do envelhecimento higrotérmico não afeta de maneira significativa a matriz de PP e nem o nanocompósito de PP/PP-g-MAH/2%O-MMT, ambos mostrando o mesmo valor inicial de RT das amostras não envelhecidas. A partir desta observação, pode-se inferir que a

presença de O-MMT aparentemente leva a uma deterioração insignificante da matriz polimérica no tempo de envelhecimento de até 720h.

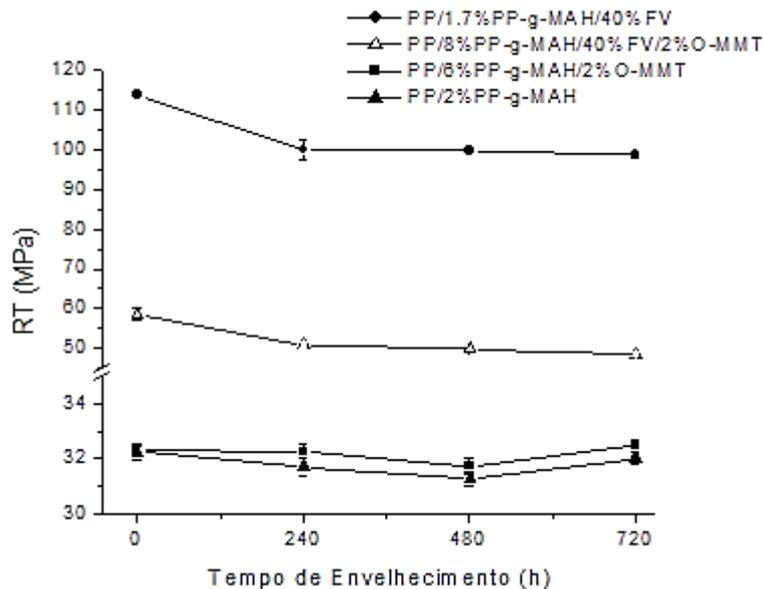


Fig 5.33: Resistência à tração dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV e suas matrizes, com e sem O-MMT, em função do tempo de envelhecimento higrotérmico.

Nesta mesma a Fig 5.33, verifica-se uma queda significativa na RT tanto do compósito binário como ternário com o tempo de envelhecimento. Esta queda de RT em 240 h de envelhecimento do compósito ternário parece ser influenciada na mesma proporção do compósito binário, para então mostrar uma tendência de nivelamento da curva de RT para maiores tempos de envelhecimento. Dessa forma, os comportamentos de RT dos compósitos binário e ternário envelhecidos parecem ser muito semelhantes, porém em intensidades diferentes, o que já era de se esperar pelos resultados de RT destes mesmos compósitos não-envelhecidos. Entretanto, para melhor se observar a influência do envelhecimento higrotérmico na deterioração da interface fibra-polímero, deve-se relativizar a RT do material envelhecido pela a do material não envelhecido ($RT_{env.}/RT_{n-env.}$). Assim, a resistência à tração relativa (RT_{REL}) dos materiais é apresentada na Fig 5.34, em função do tempo de envelhecimento.

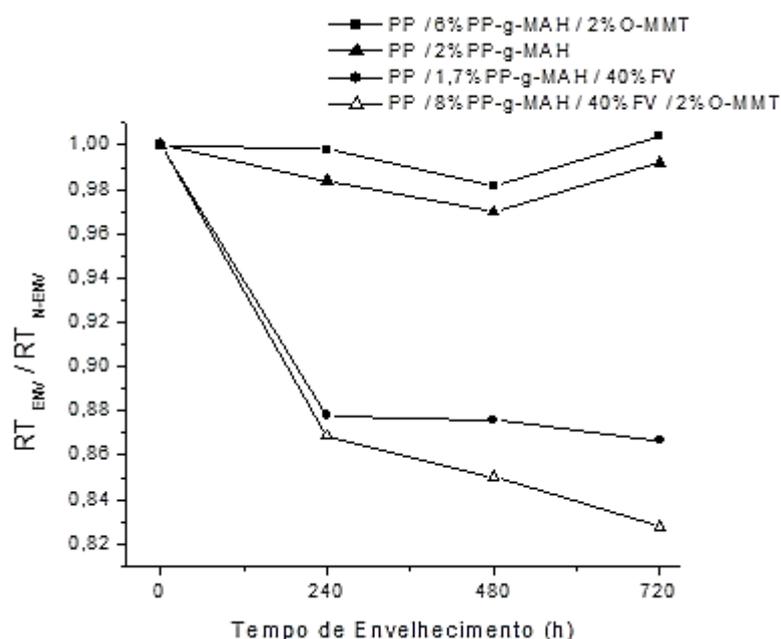


Fig 5.34: Resistência à tração relativa (RT_{REL}) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV e suas matrizes, com e sem O-MMT, em função dos tempos de envelhecimento higrotérmico.

Pode-se verificar aqui que após o tempo de 240h, a RT_{REL} do compósito ternário apresenta maior taxa de deterioração, em relação ao compósito binário, ficando evidenciado claramente que o efeito deletério da ação abrasiva de partículas de O-MMT na superfície da FV tratada, tal como detectado na análise por MEV de superfícies criofaturadas, se torna significativo em tempos maiores de envelhecimento e, conseqüentemente, a ação combinada de calor e umidade deteriora a interface fibra polímero, levando à maior queda na propriedade de RT. Esta afirmação se embasa no fato de que a presença de nanoargila não teve efeito deletério nas propriedades da própria matriz do compósito ternário tal como evidenciado nesta mesma Fig.5.34, o que corrobora com os dados de permeação dos nanocompósitos, os quais pouco se alteram em relação à matriz de PP controle.

Por fim, da análise geral dos resultados da caracterização mecânica de curta (tração e impacto) e de longa duração por envelhecimento higrotérmico dos compósitos ternários de PP/PP-g-MAH/40%FV/O-MMT, pode-se afirmar que o objetivo inicial de uso da nanoargila para aumentar a durabilidade

mecânica destes compósitos não se concretizou, devido à ação abrasiva das partículas de O-MMT durante o processamento dos compósitos ter comprometido a eficiência de compatibilização interfacial do PP-g-MAH na interação interfacial fibra-polímero. Esta constatação é confirmada pelos resultados da análise DMTA e microestrutural por MEV do compósito ternário de PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT, em relação ao compósito binário referência sem O-MMT de PP/2%PP-g-MAH/40%FV.

6 CONCLUSÕES

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a influência da introdução de nanoargila organofílica de O-MMT na durabilidade mecânica sob envelhecimento higrotérmico acelerado de compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV. Assim, as principais conclusões deste estudo são:

(i) De forma geral, foi verificado um grau adequado de dispersão da nanoargila nos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT durante o processo de preparação dos compósitos numa extrusora dupla-rosca. Através do monitoramento da dispersão da nanoargila por microscopia MEV, verificou-se a presença de aglomerados de O-MMT apenas no nanocompósito com 5% de O-MMT. Através das técnicas de caracterização por permeação a vapor de água em filmes finos, difração de Raios-X e análise microestrutural por MET, pode-se observar um grau de intercalação/esfoliação apenas parcial da nanoargila na matriz de PP. Portanto, através da caracterização mecânica por ensaios de tração e resistência ao impacto dos nanocompósitos de PP com teores variados de nanoargila e também pelas técnicas de caracterização acima citadas, foi possível definir o nanocompósito de PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT como sendo o mais indicado para constituir a matriz do compósito ternário de PP/8%PP-g-MAH/40%FV/2%O-MMT a ser submetido ao estudo de envelhecimento higrotérmico.

(ii) A adição da nanoargila de O-MMT deteriora substancialmente as propriedades mecânicas de resistência à tração e ao impacto dos compósitos de PP/PP-g-MAH/40%FV, sendo esta deterioração crescente com aumento no teor da carga. Curvas de amortecimento mecânico ($Tan\delta$) do compósito ternário, quando monitoradas no intervalo de temperaturas em que as tensões térmicas interfaciais dos compósitos são nulas, apresentaram valores maiores relação as do compósito binário de PP/1,7PP-g-MAH/40%FV (sem nanoargila), demonstrando assim o efeito deletério da O-MMT no grau de adesão interfacial. A análise por MEV de superfícies criofaturadas dos mesmos compósitos foi decisiva para mostrar de forma visual a ação abrasiva das partículas de O-MMT no recobrimento ("sizing"/encimagem) da superfície das

FV's, induzida durante o processamento dos compósitos, contribui para a redução da adesão interfacial e desempenho mecânico do compósito ternário.

(iii) O efeito do envelhecimento higrotérmico não afetou significativamente as propriedades de resistência à tração (RT) da matriz de PP e nem a do nanocompósito de PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT, indicando aparentemente que a presença da O-MMT não resulta em deterioração significativa da matriz polimérica sob envelhecimento higrotérmico. Entretanto, a sensível queda na RT dos compósitos sob envelhecimento higrotérmico, relativizada ao do material não envelhecido ($RT_{env.}/RT_{n-env.}$), indicou que a presença da nanoargila no compósito ternário contribuiu para um grau maior de deterioração desta propriedade, em relação ao compósito binário, devido à ação abrasiva das partículas de O-MMT acima citada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao trabalho aqui desenvolvido sobre envelhecimento higrotérmico em compósitos de polipropileno reforçados com FV e com nanoargila, sugere-se:

- 1) Aprimorar o processamento dos nanocompósitos de PP/PP-g-MAH/O-MMT afim de melhorar a intercalação/esfoliação e, por consequência, obter melhores propriedades de barreira bem como propriedades mecânicas de curta duração.
- 2) Investigar um maior número de formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT, varrendo-se teores de 0 a 5% em peso de O-MMT no compósito, principalmente em teores próximos a faixa entre 1 e 2%, ou seja, em torno dos teores onde acredita-se que possa se encontrar a fração volumétrica crítica de O-MMT na qual ocorre o fenômeno de aglomeração das partículas de reforço e o módulo tende a cair.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KARIAN, H.G. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- 2 Xanthos, M., **Functional Fillers for Plastics**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, Weinheim, 2005.
- 3 CRUZ M. C. A., MOTEZUKI J.E., LOPES P. E., SOUSA J. A. – **Influence of Maletead Polypropylene on Hygrothermal ageing of Polypropylene/PP-g-MAH/Glass Fiber Composites**, Polymer Processing Society Annual Meeting, 24th, Salerno – Italy, June 2008.
- 4 Lopes, P. E. - **Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (2003).
- 5 RUSSELL H. JONES, - **Environmental Effects on Engineered Materials**, Ed. Marcel Dekker, N. Y., 2001.
- 6 SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.– **Polymer Nanocomposites**, Chapter. 11: Barrier Properties of Polymer/Clay Nanocomposites, Edited by MAI, Y.-W.; Yu Z.-Z.. WP & CRC Press LLC, N.Y., 2006.
- 7 Jayraman, K. & Kumar, S. - **Polymer Nanocomposites**. Chapter 4: Polypropylene Layred Silicate Nanocomposites, Edited by MAI, Y.-W.; Yu Z.-Z.. WP & CRC Press LLC, N.Y., 2006
- 8 PAUL, D.R.; ROBESON, L.M. **Polymer Nanotechnology: Nanocomposites**. Polymer, v.49, p.3187-3204, 2008.
- 9 CHAWLA, K. K. – **Composite Materials – Science and Engineering**, Ed. Springer – Verlag, N. Y., 1998.
- 10 SCHWARTZ, M. M. – **Composite Materials Handbook**, 2^a Edição, N. Y.: Mc Graw Hill, 1992.

- 11 KATZ, H.S.; MILEWSKI, J.V. **Handbook of Fillers for Plastics**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.
- 12 SOUSA, J.A.; CINTRA, J.S. – **Compósitos de Termoplásticos**. Apostila do curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos, Universidade Federal de São Carlos, p. 2-3, 2004.
- 13 MORELLI, C. L. – **Resistência de Linhas de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro, Talco e Reforço Híbrido de FV/ Talco - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais** - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2006.
- 14 Cruz, M.C.A. – **Correlações entre Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Durabilidade sob Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno/Polipropileno Maleificado/Fibra de Vidro** - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2006.
- 15 SOUSA, J.A. **CrITÉrios TéCNicos para Seleção de Fibras de Reforço**. Anais de Seminário da ABPol sobre Plásticos Carregados e Reforçados. São Paulo, p. 11-14, 1990.
- 16 **Encyclopedia of Polymer Science**, John Wiley & Son INC, v.13, 1990.
- 17 Vittoria, V. - **Handbook of Polymer Science and Technology** - Performance of Plastic and Elastomers - Properties of Isotatic Polypropylene. Marcel Dekker, N. Y, 1989.
- 18 CANEVAROLO Jr, S. V. – **Ciência dos Polímeros** – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros – Ed. Artliber, São Paulo, 2004.
- 19 Constable R. C. – **Chapter: Chemical Coupling Agents for Filled and Glass-Reinforced Polypropylene Composites** - **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. Edited by Karian H. G.. Marcel Dekker, Inc, NY, 1999.
- 20 Catálogo de produtos, fornecido pela Vetrotex, 2002.

- 21 Laura, D.M., Keskkula, H., Barlow, J.W., Paul, D.R. – “Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6” – **Polymer** v.43, pg. 4673-4687, 2002.
- 22 Jancar, J. – **Chapter: Engineered Interphases in Polypropylene Composites -- Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites.** Edited by Karian H. G.. Marcel Dekker, Inc, NY, 1999.
- 23 Hage Júnior, E. - **Compósitos e Blendas Poliméricas.** Apostila do Curso do Instituto Latino Americano de Tecnologia, Campinas, 1989.
- 24 PAPATHANASIOU, T. D.; GUELL, D. C. **Flow-induced Alignment in Composite Materials.** Woodhead publishing limited, 1997
- 25 NIELSEN, L. E. **Mechanical Properties of Polymers and Composites.** Marcel Dekker, v. 2, ,1974.
- 26 BIGG, D.M. **Mechanical Properties of Particulate Filled Polymers.** Polymer Composites. v.8, 1987.
- 27 OSWALD, T., A.; MENGES, G. **Materials science of polymer for engineers.** Hanser Publishers, 1996.
- 28 Agarwal, B. D. & Broutman, L. J. – **Analysis and Performance of Fiber Composites.** John Wiley & Sons, INC (1990).
- 29 ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behaviors of nylon 6 and nylon 6 / montmorillonite nanocomposite. **Elsevier Science, Materials Letters**, 2003.
- 30 PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer – clay nanocomposites.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- 31 RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539 – 1641, 2003.
- 32 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1 – 63, 2000.
- 33 TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73 – 197, 2006.

- 34 SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas: Fundamentos**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher, Vol.1, 1989.
- 35 BOESEL, L.F. **Nanocompósitos de Poli (Tereftalato de Etileno) e Argila**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- 36 HOTTA, S.; PAUL, D. R. **Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays**. *Polymer*, v. 45, p. 7639 – 7654, 2004.
- 37 FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, v. 42, p. 9929 – 9940, 2001.
- 38 ZHANG, Y. Q.; LEE, J. H.; JANG, H. J.; NAH, C. W. **Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent**. *Composites: Part B – Engineering*, v. 35, p. 133 – 138, 2004.
- 39 JORDAN, J.; JACOB, L. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. **Experimental trends in polymer nanocomposites – a review**. *Materials Science and Engineering A*, v. 393, p. 1 – 11, 2005.
- 40 KOROS, W. J.; MOADDEB, M. **Gas barrier polymer**. In: Salamone, J. C. *Polymeric materials encyclopedia*. New York: CRC Press, 1996.
- 41 VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2005.
- 42 CHINELLATO, A. C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2005.
- 43 CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. New York: Oxford, 1992.
- 44 NIELSEN, L. E. Models for the permeability of filled polymers. *Journal of Macromolecular Science*, v. 5, p. 929 – 942, 1967.
- 45 Bharadwaj, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, v. 34, p. 9189-9192, 2001.

- 46 MOE MOE THWEA & KIN LIAO - Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, **Composites Science and Technology**, V. 63, p. 375–387, 2003.
- 47 CAROL L. SCHUTTE, - Environmental Durability of Glass-Fiber Composites, **Materials Science and Engineering**, R13, p. 265-324, 1994.
- 48 Marom G., “The Role of Water Transport in Composite Materials”, **Polymer Permeability**, Comyn J, Ed. Elsevier, New York, 1975, pp. 341-374.
- 49 A. BERGERET, I. PIRES, M.P. FOULC, B. ABADIE, L. FERRY, A. CRESPIY. - The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: A prediction of the composite lifetime, **Polymer Testing**, V.20, p. 753–763, 2001.
- 50 Q. LIN, X. ZHOU, G. DAI - Effect of Hydrothermal Environment on Moisture Absorption and Mechanical Properties of Wood Flour–Filled Polypropylene Composites, **Journal of Applied Polymer Science**, V. 85, p. 2824–2832, 2002.
- 51 D.J. LEE & I.S. LEE. - The Hygrothermal Degradation on Mechanical Properties of Short-fiber Reinforced Nylon, **Key Engineering Materials**, V. 261-263, p.1427-1432, 2004.
- 52 Alexandre, M.D., P. , *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. **Materials Science and Engineering**, 28: p. 1-63, 2000.
- 53 Bikiaris D.N.; Vassiliou A., P.E.K.G.P., *Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing*. **European Polymer Journal**, 41: p. 1965-78, 2005.
- 54 Dennis, H.R.e.a., *Effect of melt processing conditions on the extend of exfoliation in organo clay based nanocompósitos*. **Polymer**, 42: p. 9513-9522, 2001.
- 55 Sharma S.K., N.S.K., *Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties*. **Polymer Degradation and Stability**, 94. p. 132-138, 2009.

- 56 W. Gianelli, G.F., G. Camino, G. Pellegatti, J. Rosenthal, R.C. Trombini., *Effect Of Matrix Features On Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites*. **Polymer**, 46, p. 7037-7046, 2005.
- 57 Yeh Wang, Feng-B. Chen, Yann-C. Li, Kai-C. Wu, Melt Processing Of Polypropylene/Clay Nanocomposites Modified With Maleated Polypropylene Compatibilizers, **Composites: Part B**, 35, p. 111–124, 2004.
- 58 Paiva, L.B; Morales. A.R; Guimarães T.R – Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.
- 59 W. S. CHOW, A. ABU BAKAR, Z. A. MOHD ISHAK – Water Absorption and Hydrothermal Aging Study on Organomontmorillonite Reinforced Polyamide 6/ Polypropylene Nanocompósitos, **Journal of Applied Polymer Science**, V.98, p. 780–790, 2005.
- 60 www.quattor.com.br (acesso em 12 fev. 10)
- 61 www.chemtura.com (acesso em 12 fev. 10)
- 62 www.nanoclay.com (acesso em 12 fev. 10)
- 63 American Society for Testing and Materials. **ASTM E96-90**: standart test methods for water vapor transmission of materials, 1990.
- 64 PERRY, R.H.; GREEN D. **Perry's chemical engeneer's handbook**. New York: McGraw-Hill, 1997.
- 65 XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979 – 2990, 2001.
- 66 HONG-QUAN XIE, S.Z., DONG XIE, *An Efficient Way to Improve the Mechanical Properties of Polypropylene/Short Glass Fiber Composites*. *Journal of Applied Polymer Science*. v. **96**: p. 1414–1420, 2005.
- 67 WU S., *Polymer Interface and Adhesion*, ed. M. Dekker. N.Y, 1982
- 68 Kubát, J., Rigdhal, M. & Welander, M. - **Characterization of Interfacial Interactions in High Density Polyethylene Filled with Glass Spheres Using Dynamic – Mechanical Analysis**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, p. 1527-1539 (1990).

- 69 SOLOMON, M.J.; ALMUSALLAM, A.S.; SEEFELDT, K.F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARADAN, P. Rheology of polypropylene / Clay Hybrid Materials. **Macromolecules** **32**, p. 1864-1872, 2001.
- 70 WAGENER, R.; REISINGER, T.J.G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer** **44**, p. 7513-7518, 2003.
- 71 MORELLI, C.A.. Influence Of Hybridization of Glass-Fibre and Talc on The Mechanical Performance of Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, p.1-32 (2008).
- 72 Dias, M. M. - **Envelhecimento Higrotérmico De Compósitos De Polipropileno/Polipropileno Maleado(Pp-G-Mah)/Fibra De Vidro**, dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2009.

Apêndice A – Características dos materiais utilizados

Tabela A.1 Propriedades do PP HP 648S

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (230°C /2,16 Kg)	40	g/10 mim	ASTM D-1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm ³	ASTM D-792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	155	°C	ASTM D-1525
Módulo de Flexão (1,3mm/min)	1450	MPa	ASTM D-790
Alongamento no Escoamento (50mm/min)	9	%	ASTM D-638
Resistência à Tração no Escoamento (50mm/min)	34	MPa	ASTM D-638
Resistência ao Impacto Izod (23 °C)	25	J/m	ASTM D-256
Dureza Shore D (1s)	73	-	ASTM D-2240
HDT (0,45 MPa)	102	°C	ASTM D-648

Tabela A.2 Propriedades do PP HS 550K

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (230°C /2,16 Kg)	3,5	g/10 mim	ASTM D-1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm ³	ASTM D-792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	155	°C	ASTM D-1525
Módulo de Flexão (1,3mm/min)	1550	MPa	ASTM D-790
Alongamento no Escoamento (50mm/min)	9	%	ASTM D-638
Resistência à Tração no Escoamento (50mm/min)	36	MPa	ASTM D-638
Resistência ao Impacto Izod (23 °C)	45	J/m	ASTM D-256
Dureza Shore D (1s)	73	-	ASTM D-2240
HDT (0,45 MPa)	91	°C	ASTM D-648

Tabela A.3 Propriedades do Irganox 1010

Caraterística	Valor	Unidade
Massa Molar	1178	g/mol
Temperatura de Fusão	110-125	°C
Densidade (20°C)	1,15	g/cm ³

Tabela A.4 Propriedades do Irgafos 168

Caraterística	Valor	Unidade
Massa Molar	646,9	g/mol
Temperatura de Fusão	183-186	°C
Densidade (20°C)	1,03	g/cm ³

Tabela A.5 Propriedades do PP-g-MAH (Polybond 3200)

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (190°C /2,16 Kg)	115	g/10 mim	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,91	g/cm ³	ISO 1183
Temperatura de Fusão	160-170	°C	DSC
Teor de Anidrido Maleico	1,0	% em peso	

Tabela A.6 Principais propriedades mecânicas obtidas para os nanocompósitos com concentrado HP 550K

Material	RT (MPa)	ϵ escoam. (%)	E (GPa)	RI (J/m)
PP controle	32,1±1,7	8,7±0,2	1,7±0,1	26,67
PP/1%O-MMT	33,0±1,4	7,9±0,2	2,0±0,2	27,08
PP/2%O-MMT	32,8±0,7	7,5±0,1	2,2±0,1	28,54
PP/5%O-MMT	31,5±0,31	7,1±0,1	2,2±0,1	20,42

Tabela A.7 MFI das resinas virgens e das misturas de resinas virgens

Resina	MFI (g/10min)	Obs
HP648S	36,87	Material virgem
HP550K	3,76	Material virgem
1:1	24,60	Misturas realizadas no HAAKE
2:1	25,21	Misturas realizadas no HAAKE
3:1	26,05	Misturas realizadas no HAAKE

Apêndice B – Condições de processamento

Tabela B.1 Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão para as formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT, inclusive para o concentrado de O-MMT.

Zonas	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote
Temperatura (°C)	195	185	185	185	180	180

Rotação da rosca: 150 rpm, vazão Mássica: 10kg/h (PP/PP-g-MAH/O-MMT)

Rotação da rosca: 150 rpm; Vazão Mássica: 5 kg/h (concentrado de O-MMT)

Tabela B.2 Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento dos concentrados de estabilizantes e de O-MMT, bem como das formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT.

Material	Temperatura das Zonas da Extrusora (°C)						T _{massa} (°C)	Torque (%)
	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Cabeçote		
PP + Est. (Concentrado)	197	227	250	261	259	250	253	70-80
HP648S/60%PP-g-MAH/20%O-MMT (conc.)	191	185	183	182	172	177	184	60-65
PP/1,5%PP-g-MAH/0,5%O-MMT	194	185	185	185	180	185	190	55-60
PP/3%PP-g-MAH/1%O-MMT	195	185	180	184	179	180	188	50-60
PP/6%PP-g-MAH/2%O-MMT	190	185	185	185	181	185	174	65-70
PP/15%PP-g-MAH/5%O-MMT	192	184	185	185	181	185	173	60-65

Tabela B.3 Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão para as formulações com FV e matrizes (PP_m).

Zonas	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote
Temperatura (°C)	210	235	265	260	260	250

Rotação: 200rpm, Vazão mássica: 10Kg/h

Tabela B.4 Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento das formulações de PP/PP-g-MAH/FV e PP/PP-g-MAH/FV/O-MMT.

Material	Temperatura das Zonas da Extrusora (°C)						T _{massa} (°C)	Torque (%)
	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Cabeçote		
PP/0%PP-g-MAH	201	222	249	259	260	251	249	70-75
PP/1%PP-g-MAH	209	230	250	260	260	250	251	70-80
PP/2%PP-g-MAH	200	228	250	260	260	250	252	70-80
PP/0%PP-g-MAH/ 40%FV	199	234	264	258	261	251	260	50-55
PP/1%PP-g-MAH/ 40%FV	204	234	265	260	262	251	261	50-55
PP/2%PP-g-MAH/ 40%FV	202	235	265	257	262	250	260	50-55
PP/3,5%PP-g-MAH/ 40%FV/0,5%O-MMT	224	240	265	260	260	250	235	50-55
PP/5%PP-g-MAH/ 40%FV/1%O-MMT	224	240	250	260	261	251	234	49-56
PP/8%PP-g-MAH/ 40%FV/2%O-MMT	225	240	249	262	260	251	234	53-57

Apêndice C – Distribuição das fibras de vidro

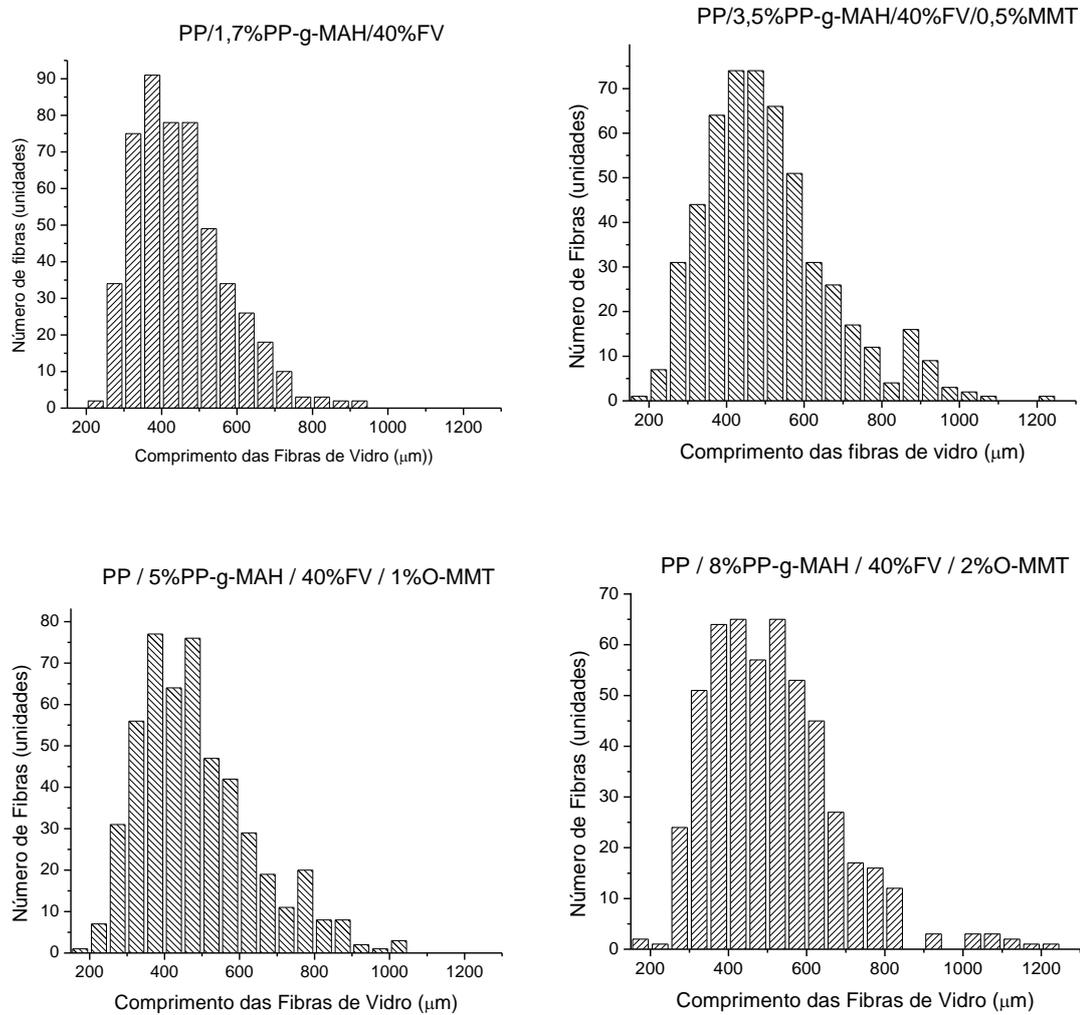


Figura C.1: Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro nos compósitos.

Apêndice D – Curvas de TGA para as formulações de PP/PP-g-MAH/O-MMT

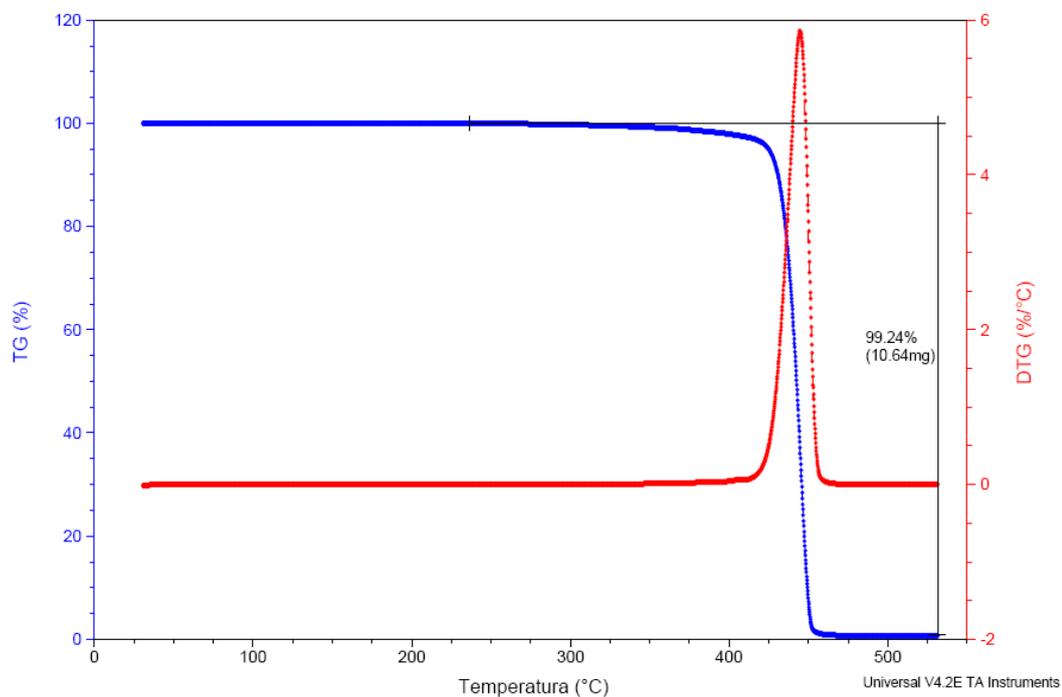


Figura D.1: Curvas TG e DTG para PP/PP-g-MAH/0,5%O-MMT.

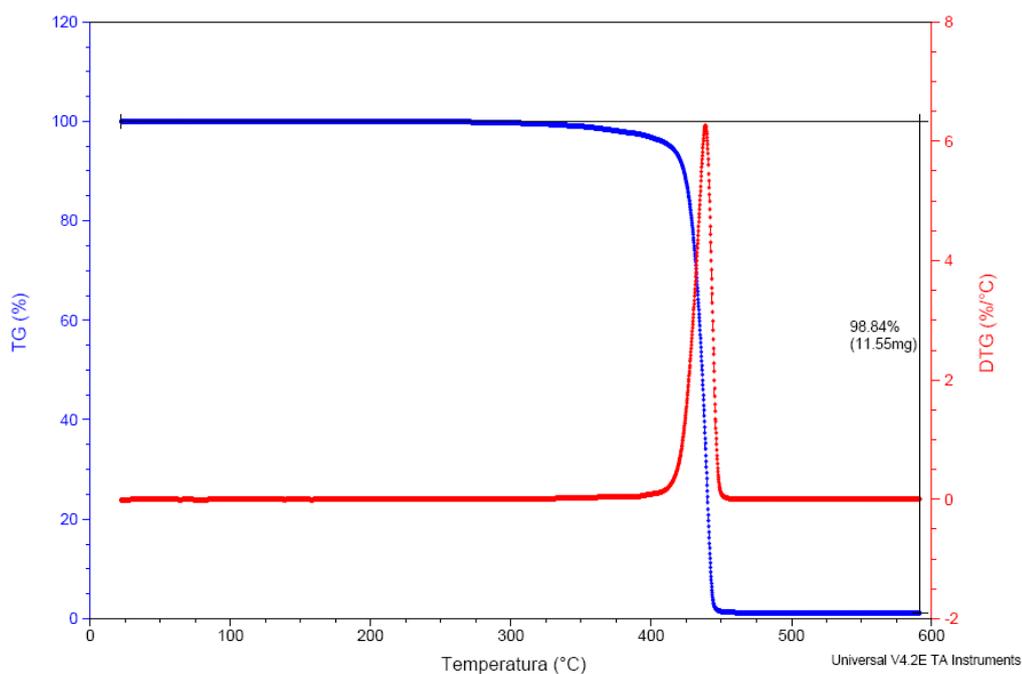


Figura D.2: Curvas TG e DTG para PP/PP-g-MAH/1%O-MMT.

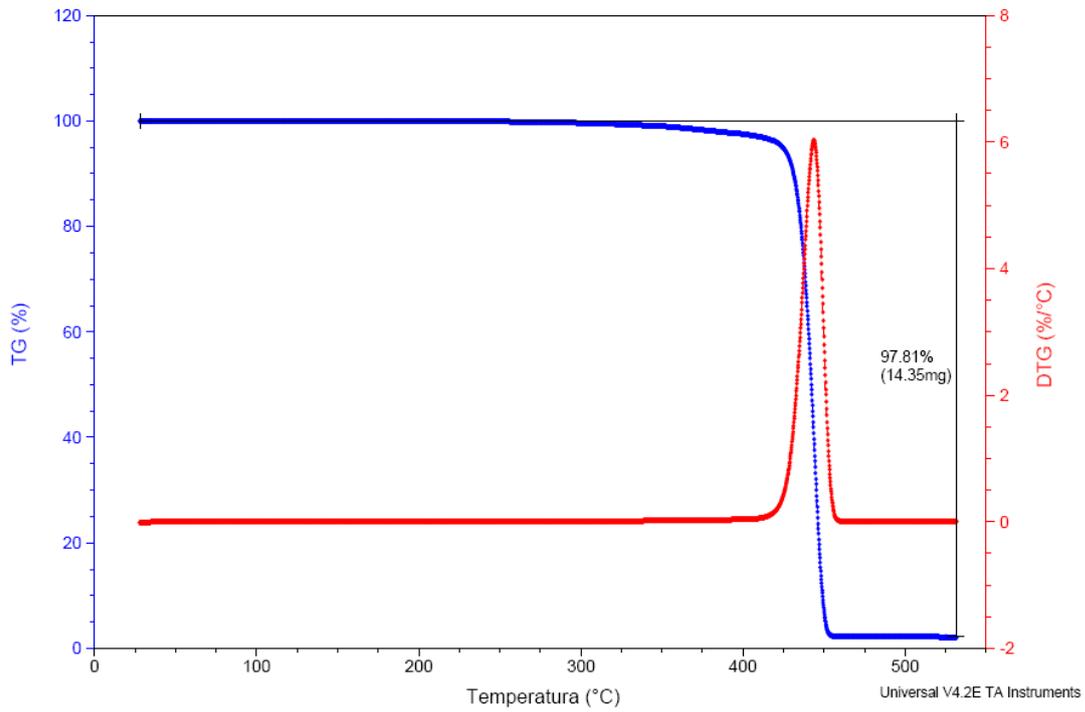


Figura D.3: Curvas TG e DTG para PP/PP-g-MAH/2%O-MMT.

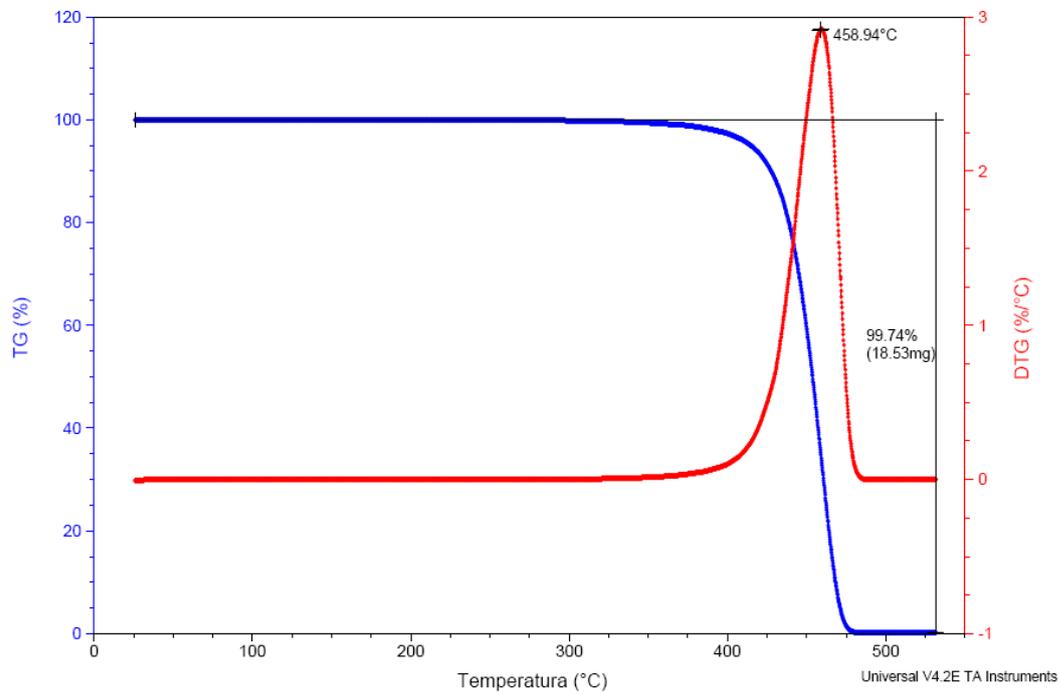


Figura D.4: Curvas TG e DTG para a resina virgem HP648S.

Apêndice E – Curvas de DSC para o PP controle e matrizes de PP/PP-g-MAH

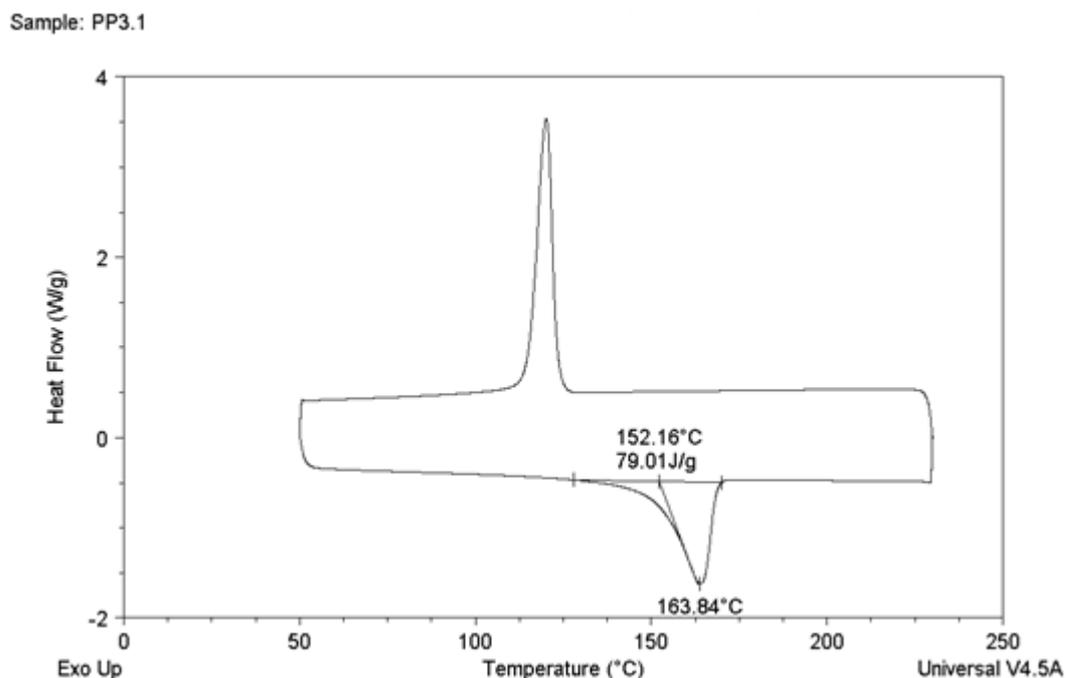


Figura E.1: Curva de DSC para o PP matriz sem o compatibilizante de PP-g-MAH.

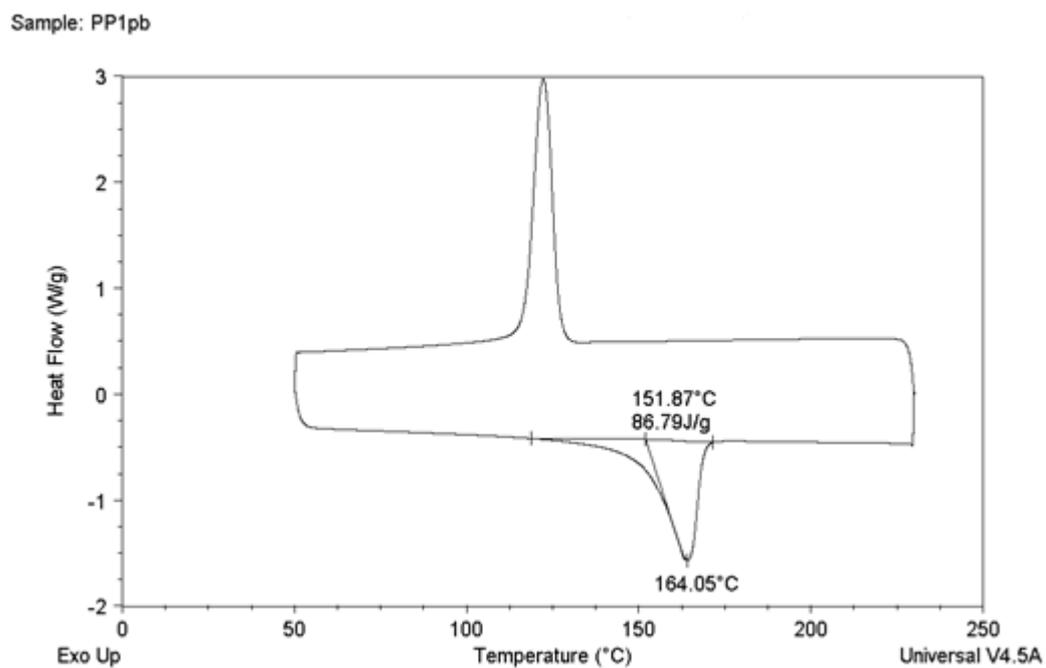


Figura E.2: Curva de DSC para o PP matriz com 1% em peso de compatibilizante de PP-g-MAH.

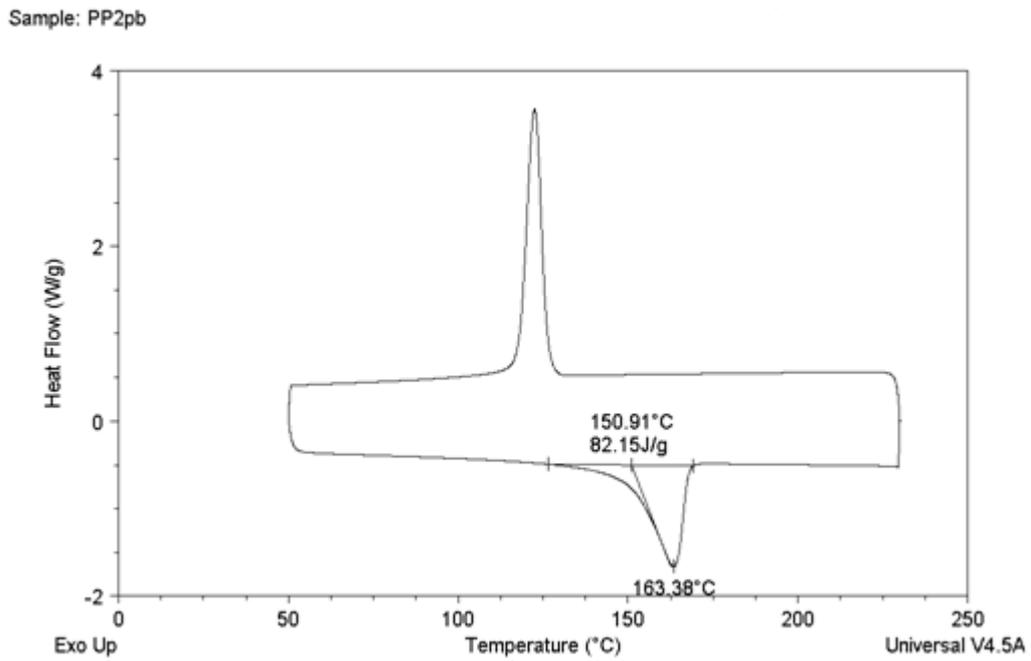


Figura E.3: Curva de DSC para o PP matriz com 2% em peso do compatibilizante de PP-g-MAH.